

紫外-可见光谱法测定高锰酸盐指数的研究

蒋绍阶, 石芙蓉, 郑怀礼

重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045

摘要 高锰酸盐指数(COD_{Mn})是反映饮用水水源受到有机污染的一项重要指标,现行的国标测定法为滴定法。本文探索研究了紫外可见光谱法测定地表水中高锰酸盐指数的新方法。内容包括:测定波长的选择、H₂SO₄用量的影响、KMnO₄浓度和用量的影响、加热温度和时间的影响、方法的线性关系以及与滴定法的对比试验。通过研究,得到方法的优化测定条件:测定波长为525 nm, 25% H₂SO₄的用量为5.00 mL, 0.012 50 mol·L⁻¹ KMnO₄标准使用液的用量为2.00 mL, 加热温度为100 °C, 加热时间为30 min。方法用于嘉陵江、长江水中高锰酸盐指数的实际分析,获得了满意的结果。研究结果表明与国标法相比,本法具有快速、易操作、灵敏度高、精密度好、试样量少,成本低、易实现水质在线监测等特点,是一种环境友好的监测分析新方法。

关键词 高锰酸盐指数; 紫外-可见光谱法; 地表水; 水质监测

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)08-2227-05

引言

近百年来,水污染和水资源缺乏一直是世界最重大的环境问题之一,也是当今人类面临的最严重的挑战之一^[1]。高锰酸盐指数(COD_{Mn})作为城市及其附近河流的主要污染指标之一,可综合反映水体中还原性物质(主要是有机物)污染程度,在日本、德国等国的水质监测项目中,高锰酸盐指数均是必须监测的水质指标^[2,3]。在我国2006年颁布的《生活饮用水卫生标准》中,也将高锰酸盐指数提升为常规监测项目^[4]。现行国家标准测定高锰酸盐指数采用滴定法^[5],但该滴定法存在耗时、耗物、操作不便、分析人员的劳动强度大等缺点,而且极易引入人为误差,造成测试数据的重现率降低,各种试剂的大量加入,又易造成环境的二次污染。此外,用滴定法测定COD_{Mn}难以实现在线、远程分析,而目前为应对各种水污染突发事件的发生,须建立和寻找各种有利于实现水质在线、远程监测的新方法。

由于紫外-可见光谱法具有快速简便、灵敏度高、试剂试样量少,易实现远程、在线分析等特点,被广泛用于生命科学、材料科学以及环境科学等领域^[6,7]。本文采用紫外-可见光谱法测定水质COD_{Mn}的新方法,研究结果表明,该新方法具有快速简便、灵敏度高、精密度好、试剂试样量少,成本低等优点,而且有利于实现在线、远程监测,是一种对环境

友好的监测分析方法。该研究既可为COD_{Mn}的测定提供新的方法,又可为紫外-可见光谱法拓展新的应用领域。该方法已用于嘉陵江、长江水中COD_{Mn}的实际分析,获得了满意的结果。

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

DR5000型紫外-可见分光光度计(美国Hach公司),SZ-93型自动双重纯水蒸馏器(上海亚荣生化仪器厂),DK-98-1型六孔水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司)。

KMnO₄标准贮备液:浓度为0.125 0 mol·L⁻¹。KMnO₄标准使用液:0.012 50 mol·L⁻¹。25%的H₂SO₄:在3份体积的水中,徐徐加入比重为1.84的浓硫酸一份,并趁热滴加KMnO₄溶液至呈微红色。葡萄糖贮备液:称取适量葡萄糖,于110 °C下烘干,冷却后称取0.158 4 g,然后用水溶解并定容于1 L的容量瓶中,配制成COD_{Mn}为100.0 mg·L⁻¹的溶液。葡萄糖标准使用液:吸取上述葡萄糖贮备液2.50, 5.00, 7.50, 10.00, 12.50, 15.00 mL,移入250 mL容量瓶中,用水稀释至标线,配制成理论COD_{Mn}值为1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00 mg·L⁻¹的葡萄糖标准使用液。其他试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

1.2 试验原理

收稿日期: 2008-09-22, 修订日期: 2008-12-26

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAJ08B08)和国家自然科学基金项目(20777095)资助

作者简介: 蒋绍阶, 1956年生, 重庆大学城市建设与环境工程学院教授 e-mail: szhjzx@126.com

该试验方法是在酸性条件下,用过量的 KMnO_4 氧化水体中的还原物质^[5],由于 KMnO_4 特有的紫红色,在波长 525 nm 处有最大吸收峰,研究采用分光光度法测定剩余的 KMnO_4 的量,建立高锰酸盐指数和吸光度的标准曲线,通过曲线计算出水样的高锰酸盐指数。

1.3 试验方法

移取理论 COD_{Mn} 值为 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖标准液各 20.00 mL, 分别置于 6 个 50 mL 的具塞比色管中,加 25% 的 H_2SO_4 5.00 mL 和 KMnO_4 标准使用液 2.00 mL, 摇匀,迅速置于已沸的水浴锅中,加热消解 30 min; 消解完毕后,用自来水迅速冷却至室温,以二次蒸馏水为参比,用 10 mm 比色皿,在 525 nm 处比色。

2 结果与讨论

2.1 测定波长的选择

取 COD_{Mn} 理论值为 4.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖标准溶液 20.00 mL 于 50.00 mL 比色管中,加 25% H_2SO_4 5.00 mL 和 KMnO_4 标准使用液 2.00 mL, 后续步骤按照试验方法进行。在 DR5000 紫外可见分光光度计上,在 480~600 nm 内进行波长扫描,扫描光谱图见图 1。图中最大峰值出现在 524~525 nm 范围之间,本研究选择 525 nm 为测定波长。

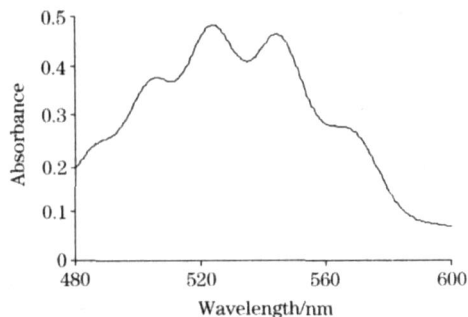


Fig 1 Absorption spectrum

2.2 25% 的 H_2SO_4 用量的影响

酸度在本研究中有重要的影响和作用,它的强弱不仅决定 KMnO_4 的氧化能力,而且直接影响标准曲线能否成功建立。在强酸介质中, KMnO_4 被还原为 $\text{Mn}(\text{II})$, 而 $\text{Mn}(\text{II})$ 在溶液中多以淡红色水合离子 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 与 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的形态存在,在酸性介质中前者不稳定,容易歧化生成黑色沉淀 MnO_2 和 $\text{Mn}(\text{II})$ ^[7]。而絮状物 MnO_2 会对吸光度做出贡献,导致吸光度值增加。 MnO_2 在酸性介质中,发生以下自身的氧化还原反应



增加反应物 H_2SO_4 的量可以加速推动该反应向生成 $\text{Mn}(\text{II})$ 的方向进行,促使 MnO_2 逐渐转化为可溶的、无色的 $\text{Mn}(\text{II})$ 。

按照试验方法,调节 25% H_2SO_4 的用量,在 480~600 nm 的波长范围内,测定吸收光谱,见图 2; 并在 $\lambda = 525$ nm 时,建立不同酸度下吸光度与高锰酸盐指数的关系曲线,如

图 3 所示。

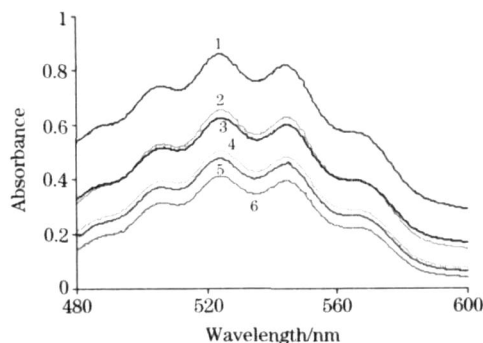


Fig. 2 Effect of acidity on absorbance

1: 1.00 mL; 2: 2.00 mL; 3: 3.00 mL;
4: 4.00 mL; 5: 5.00 mL; 6: 6.00 mL

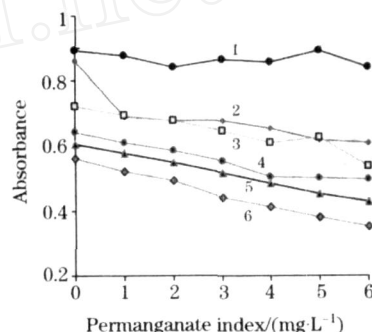


Fig. 3 Effect of acidity on absorbance ($\lambda = 525$ nm)

1: 1.00 mL; 2: 2.00 mL; 3: 3.00 mL;
4: 4.00 mL; 5: 5.00 mL; 6: 6.00 mL

从图 2 知,随着 H_2SO_4 用量的增加,试样的吸收曲线的波峰依次降低;从图 3 知, COD_{Mn} 和吸光度的线性关系,随 H_2SO_4 用量的增加,逐渐得到改善。当 25% H_2SO_4 的量小于 5.00 mL 时,线性关系较差;当 25% H_2SO_4 的量大于 5.00 mL 时,线性关系良好。分析原因,是因为随着 H_2SO_4 量的增加、酸度的增强, KMnO_4 的氧化能力逐渐增大, KMnO_4 氧化反应的中间产物 MnO_2 的量不断减少直至析出,对吸光度的贡献量也逐渐减小直至消除,反应液也由混浊逐渐变为澄清透明。当 25% H_2SO_4 的用量达到 5.00 mL 时,反应液完全透明;当 25% H_2SO_4 的用量为 5.00 mL 时, COD_{Mn} 和吸光度线性曲线的相关系数 R^2 达到 0.998 8,为节省试剂,本文选定 25% H_2SO_4 的优化用量为 5.00 mL。

2.3 加热温度和时间的影响

2.3.1 加热温度的影响

按照试验方法,改变加热温度,进行试验。研究显示,当温度在 92 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,反应液是混浊的;当温度高于 92 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应液澄清透明。在 480~600 nm 的波长范围测定吸收光谱,测定结果见图 4 和图 5,其中图 5 为图 4 中虚线框的放大图。

由于温度容易控制调节,因此本研究的优化加热温度为 92~100 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3.2 加热时间的影响

按试验方法,以5 min为间隔,将加热时间由10 min延长至40 min,在480~600 nm内测定吸收光谱,结果如图6和图7所示,其中图7为图6中虚线框的放大图。

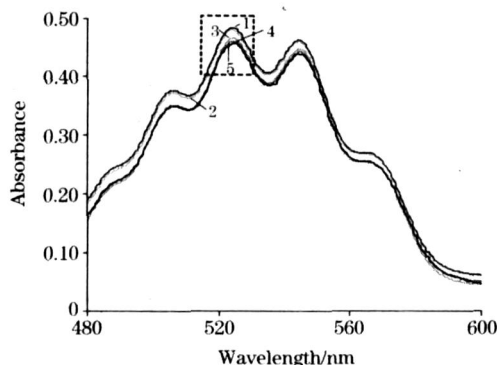


Fig. 4 Effect of heating temperature on absorbance

1: 100 °C; 2: 96 °C; 3: 88 °C;
4: 85 °C; 5: 92 °C; Heating time: 30 min

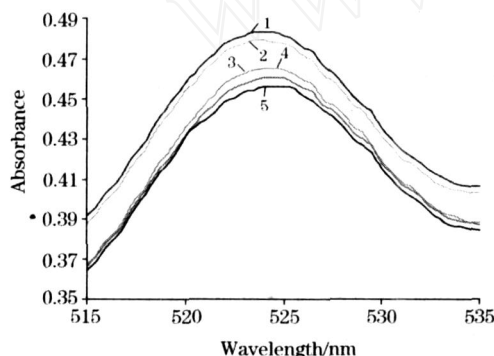


Fig. 5 Effect of heating temperature on absorbance (enlarged view)

1: 100 °C; 2: 96 °C; 3: 88 °C;
4: 85 °C; 5: 92 °C; Heating time: 30 min

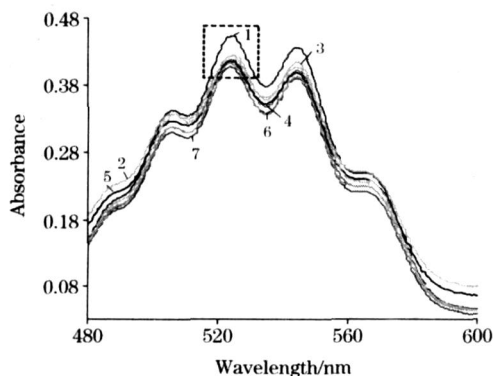


Fig. 6 Effect of heating time on absorbance

1: 100 min; 2: 15 min; 3: 40 min; 4: 20 min;
5: 35 min; 6: 30 min; 7: 25 min; Heating temperature: 100 °C

由图6和图7可以看出,当加热时间为25~35 min时,吸光度值达到最小,此时MnO₂对吸光度的贡献最小,因此

选定优化加热时间为25~35 min。

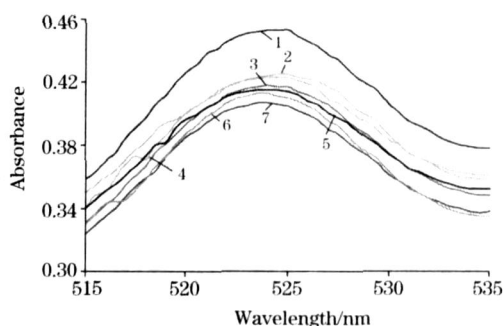


Fig. 7 Effect of heating time on absorbance (enlarged view)

1: 100 min; 2: 15 min; 3: 40 min; 4: 20 min;
5: 35 min; 6: 30 min; 7: 25 min; Heating temperature: 100 °C

2.3.3 加热温度及加热时间的综合比较

为了获取较高的灵敏度,参考标准方法^[5],综合考虑加热时间25和30 min,加热温度92和100 °C,进行双因素交叉分组分析试验。试验结果如图8所示。

从图8知,当加热温度为100 °C、加热时间为30 min时,标准曲线的相关系数 $|r| = 0.9989$,相关性优于92 °C和25 min时曲线的相关系数($|r| = 0.9954$),因此选择最优加热温度、加热时间分别为100 °C和30 min。

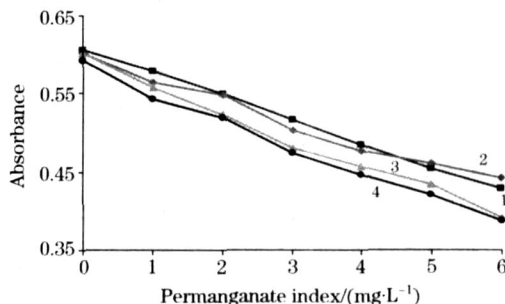


Fig. 8 Effect of heating temperature and time on absorbance

1: 100 °C 30 min; 2: 100 °C 25 min;
3: 92 °C 30 min; 4: 92 °C 25 min

2.4 KMnO₄ 的浓度和用量的影响

在滴定法^[5]中,反应液中KMnO₄的浓度为 $8.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;本法中,反应体系的KMnO₄浓度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。两反应体系中,根据KMnO₄的浓度计算,活度系数近似为1,根据Nernst方程计算,上述两溶液的氧化电势电位之差为0.01,说明两反应体系中KMnO₄的氧化率几无差异。

2.5 方法的线性关系

将配制好的浓度不同的葡萄糖标准使用液,在试验条件下,测定吸光度值,吸光度与高锰酸盐指数的关系曲线如图9所示。

由图9可知,紫外可见光谱法具有良好的线性关系,线性方程 $A = -0.0306 \text{ COD}_{\text{Mn}} + 0.6083$,相关系数 $|r| = 0.9993 > 0.9990$,符合要求,说明该方法可用于水质高锰酸盐指数的分析测试。

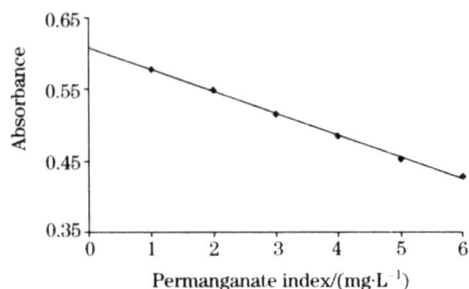


Fig 9 Linear relationship of the method

2.6 方法的精密度和准确度

吸取 100.0 mg·L⁻¹葡萄糖贮备液 8.00, 12.00, 16.00 mL, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 配制成理论 COD_{Mn} 分别为 3.20, 4.80, 6.40 mg·L⁻¹的水样, 按试验方法, 对这 3 个水样进行测定, 结果见表 1。

Table 1 Precision and accuracy of the method

理论 COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	测定值 /(mg·L ⁻¹)	RSD/ %	RE/ %
3.20	3.18	1.2	0.6
4.80	4.81	1.3	-1.3
6.40	6.41	1.1	-0.5

注: 以上测定结果均为 6 次平行测定的平均值

由表 1 可知, 3 个水样的相对标准偏差均小于 2%, 相对误差较小, 在 0.5%~1.3% 之间, 说明该方法具有较高的精密度与准确度, 均满足环境监测标准的要求。

2.7 与滴定法的对比试验

分别用滴定法^[5]和本试验方法对理论 COD_{Mn} 为 4.00 mg·L⁻¹的葡萄糖标准液进行对照测定, 结果见表 2。

Table 2 Comparative experiment by UV-Vis spectrometry method and titration method

方法	理论 COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	测定值 /(mg·L ⁻¹)	RSD/ %	RE/ %
滴定法	4.00	3.92	1.0	2.1
试验法	4.00	3.99	0.9	0.3

注: 以上测定结果均为 6 次平行测定的平均值

从表 2 可知, 两种方法测定的高锰酸盐指数的相对误差较小, 在置信度 0.95 下, 将测定结果进行 *t* 检验, 得 *t* = 2.00, 符合要求 (*t* < 2.23 即符合要求)^[8], 说明两种方法没有显著性差异。

2.8 实际水样分析

为了检验试验方法在实际监测中的应用, 选取长江水(重庆段)、嘉陵江水以及自己配制水样 1 (理论 COD_{Mn} = 2.50 mg·L⁻¹)、自制水样 2 (理论 COD_{Mn} = 15.00 mg·L⁻¹) 四种水样, 分别用紫外可见光谱法和滴定法^[5]进行测定, 结果见表 3。

Table 3 Analytical results of actual water samples

水样	试验法测定值 /(mg·L ⁻¹)	RSD/ %	滴定法测定值 /(mg·L ⁻¹)	RE/ %
配制水样 1	2.50	1.1	2.46	-1.6
嘉陵江水	8.73	1.2	8.65	-0.9
长江水	5.12	1.4	5.01	-2.2
配制水样 2	15.00	0.9	14.88	-0.8

注: 以上测定结果均为 6 次平行测定的平均值

表 3 中的数据表明, 紫外可见光谱法对实际水样中的高锰酸盐指数比较可靠, 与国标中的滴定法测定数据比较吻合, 可用于 I~V 类地表水中 COD_{Mn} 的测定。

3 结 论

(1) 通过研究, 获得了紫外可见光谱法测定 COD_{Mn} 的优化测定条件: 测定波长为 525 nm, 25% H₂SO₄ 的用量为 5.00 mL, 0.012 50 mol·L⁻¹ KMnO₄ 标准使用液的用量为 2.00 mL, 加热温度为 100 °C, 加热时间为 30 min。

(2) 在优化条件下, 本研究方法的线性关系良好, 线性相关系数为 -0.999 3; 测试结果的相对标准偏差小于 2%, 相对误差在 0.5%~1.3% 之间, 表明方法具有良好的精密度与准确度; 与滴定法进行了对比试验, *t* 值检验结果符合要求, 说明紫外-可见光谱法与滴定法不存在显著性差异; 本方法用于长江水、嘉陵江水实际水样的分析, 获得了满意的结果。本方法适用于 I~V 类地表水中 COD_{Mn} 的测定。

(3) 方法具有快速简便、灵敏度高、精密度好、试剂试样量少、成本低、易实现水质在线监测等特点, 是一种对环境友好的监测分析方法。

参 考 文 献

- [1] Carlsen E, Gweroman A, Keiding N, et al. British Medical Journal, 1992, 305: 609.
- [2] Ministry of Health, Labour and Welfare. Guidelines for Japanese Drinking Water Quality (Health Ministry Ordinance 101). Tokyo: Tokyo Act Press, 2004.
- [3] German Ministry of Health. Regulation on the Quality of Water for Human Consumption (BGBI I 2001, 959). Hamburg: Felix Meiner Press, 2001.
- [4] Ministry of Health of the People's Republic of China(中华人民共和国卫生部编). Drinking Water Health Standards (生活饮用水卫生标准)(GB5749—2006). Beijing: China Knowledge Press(北京: 中国知识出版社), 2005.
- [5] State Environmental Protection Administration(国家环保总局编). Monitoring and Analysis Method for Water and Wastewater(水和废水

- 监测分析方法). Beijing: Chinese Environmental Science Press(北京: 中国环境科学出版社), 2002.
- [6] WANG Zhi-gang, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, et al(王志刚, 刘文清, 张玉钧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(12): 2514.
- [7] Dalian University of Technology, Inorganic Chemistry Department(大连理工大学无机化学教研室编). Inorganic Chemistry(无机化学). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2001. 569.
- [8] TIAN Sheng-yuan, XIAO Yue-rong(田胜元, 萧曰嵘). Experimental Design and Data Processing(实验设计与数据处理). Beijing: China Building Industry Press(北京: 中国建筑工业出版社), 2000.

Study on the Determination of Permanganate Index by UV-Vis Spectrometry

JIANG Shao-jie, SHI Fu-rong, ZHENG Hua-li

Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Chongqing University, Chongqing 400045, China

Abstract Permanganate index is an important parameter to evaluate the organic pollution for water sources, and the current national standard method is titration analysis which needs large sample and is complicated. A new analytical method of measuring permanganate index in surface water using UV-Vis spectrometry has thus been studied. In the laboratory work, analytical wavelength of UV-Vis spectrometry was chosen. The effect of sulfuric acid dosage, concentration and dosage of KMnO_4 together with heating temperature and time was identified. In order to evaluate this new method, the linear relationship of this method was tested and the analysis results were compared with those by titration method. The selected optimum analysis parameters were: 525 nm wavelength, 25 % H_2SO_4 dosage of 5.00 mL, $0.012\ 50\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 dosage of 2.00 mL, 30 min heating time at the temperature of 100 °C. This UV-Vis spectrometry method was successfully applied to measuring the permanganate index of the samples collected from the Jialing River and the Yangtze River. Compared with the current national standard method, this method is time and cost efficient, sensitive and precise, with low reagent usage; and is also easy to be manipulated and can be employed for online monitor, thus making it an environmental friendly analysing method.

Keywords Permanganate index; UV-Vis spectrometry method; Surface water; Water quality monitoring

(Received Sep. 22, 2008; accepted Dec. 26, 2008)