

电位滴定法与酸性高锰酸钾滴定法测定 饮用水中耗氧量的比较分析

裴赛峰, 蔡萍, 张昀

上海市疾病预防控制中心环境与职业检测实验室, 上海 200336

DOI 10.13213/j.cnki.jeom.2019.19395

摘要:

[背景] 电位滴定法在测定耗氧量的过程中依据电位突跃确定滴定终点, 相对酸性高锰酸钾滴定法依据目视比色原理判定终点更具客观性。

[目的] 比较电位滴定法与酸性高锰酸钾滴定法测定饮用水中耗氧量的主要差异。

[方法] 采用与酸性高锰酸钾滴定法相同的前处理方法, 从滴定过程中的加液体积、滴定速度、滴定温度及实际样品测定结果等方面比较两种方法的差异。

[结果] 电位滴定法最小加液体积更小, 滴定速度可控, 终点判定依据客观, 检测灵敏度、精密度及重现性更高。当样品加标浓度分别为 1.40、2.79 mg/L 时, 电位滴定法的加标回收率为分别为 95.1%~107.9%、99.5%~101.0%, 相对标准偏差分别为 0.9%~3.7%、0.8%~1.2%。耗氧量浓度在 5.5 mg/L 以内可得到较为准确的检测。

[结论] 电位滴定法适用于测定饮用水中的耗氧量。

关键词: 电位滴定; 耗氧量; 酸性高锰酸钾滴定法

作者简介

裴赛峰 (1981—), 女, 硕士, 主管技师;
E-mail: peisai Feng@scdc.sh.cn

通信作者

张昀, E-mail: zhangyun@scdc.sh.cn

利益冲突 无申报

收稿日期 2019-06-06

录用日期 2019-10-28

文章编号 2095-9982(2019)12-1156-05

中图分类号 R123.1

文献标志码 A

引用

裴赛峰, 蔡萍, 张昀. 电位滴定法与酸性高锰酸钾滴定法测定饮用水中耗氧量的比较分析 [J]. 环境与职业医学, 2019, 36 (12): 1156-1160.

本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19395

Correspondence to

ZHANG Yun, E-mail: zhangyun@scdc.sh.cn

Competing interests None declared

Received 2019-06-06

Accepted 2019-10-28

To cite

PEI Sai-feng, CAI Ping, ZHANG Yun. Comparison of potentiometric titration method and acidic potassium permanganate method for determination of oxygen consumption in drinking water[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2019, 36(12): 1156-1160.

Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19395

Comparison of potentiometric titration method and acidic potassium permanganate method for determination of oxygen consumption in drinking water PEI Sai-feng, CAI Ping, ZHANG Yun (Environmental and Occupational Testing Lab, Shanghai Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 200336, China)

Abstract:

[Background] Using the jump in potential, potentiometric titration method is theoretically more objective in predicting the end points of titrations than acidic potassium permanganate method which is based on visual colorimetry.

[Objective] This study compares the main differences between potentiometric titration method and acidic potassium permanganate method in determination of oxygen consumption in drinking water.

[Methods] Using the same pretreatment as the acidic potassium permanganate method did, the differences between the two methods were investigated from selected aspects of liquid adding volume, titration speed, titration temperature, and determination results of practical samples.

[Results] With smaller liquid adding volume, controllable titration speed, and objective judgment of titration end point, potentiometric titration method had higher sensitivity, precision and reproducibility. When the samples were spiked with standard solution at 1.40 and 2.79 mg/L respectively, the recoveries of the potentiometric titration method were 95.1%-107.9% and 99.5%-101.0% respectively, and the relative standard deviations were 0.9%-3.7% and 0.8%-1.2% respectively. The oxygen consumption were accurately determined within the concentration of 5.5 mg/L.

[Conclusion] Potentiometric titration method is suitable for determination of oxygen consumption in drinking water.

Keywords: potentiometric titration; oxygen consumption; acidic potassium permanganate method

耗氧量是我国《生活饮用水卫生标准》GB 5749—2006 中一项重要的常规检测指标, 用来表征饮用水和较洁净水中可被高锰酸钾 (酸性或碱性条件下) 氧化的还原性物质所消耗的氧量, 可反映水体受有机物污染的程度。《生活饮用水标准检验方法》GB/T 5750.7—2006 规定采用酸性高锰酸钾滴定法 (氯化物浓度低

于 300 mg/L) 或碱性高锰酸钾滴定法 (氯化物浓度高于 300 mg/L) 对耗氧量进行测定^[1], 该标准检验方法与《水质高锰酸盐指数的测定》GB 11892—1989 检测原理及过程相同, 但检测指标表示名称不同, 分别表示为耗氧量与高锰酸盐指数。由于大多数饮用水中的氯化物浓度低于 300 mg/L, 因此本文仅针对酸性高锰酸钾滴定法 (以下简称: 国标法)。该方法是测定耗氧量的经典方法, 具有操作简便易行的优势, 在饮用水检测领域广为应用, 但存在环境条件影响大, 实验测定条件难以重现, 滴定终点判定受个人经验影响, 检测人员劳动强度大和缺乏自动化等问题^[2-5]。电位滴定技术是根据滴定曲线的电位突跃确定滴定终点, 判定标准具有客观性, 加液体积、滴定速度可控制的优点, 有利于实现仪器自动化操作, 便于样品大批量检测^[6-7]。电位滴定作为一种传统的滴定技术, 在水质、食品等领域中广泛应用, 目前已纳入相关国家标准检测方法, 如食品中酸度测定 (GB 5009.239—2016)、过氧化值测定 (GB 5009.227—2016)、氯化物测定 (GB 5009.44—2016), 水质检测中钡离子测定 (GB/T 14671—1993)、阴离子洗涤剂测定 (GB 13199—1991) 等。此外, 电位滴定也应用于其他项目或领域的检测与研究中^[8-10]。

本研究拟将与国标法相同的前处理方式跟氧化还原滴定原理相结合, 探讨电位滴定主要参数, 包括滴定模式、滴定速度及滴定温度对耗氧量测定的影响, 尤其是利用电位滴定法自动滴定的优势, 较为细致地探讨滴定温度对测定时间与测定结果的影响, 并将电位滴定法与国标法的测定结果进行比较分析。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 电位滴定仪 (Metrohm, 瑞士); 数显式电热恒温水浴锅 (上海跃进医疗器械厂, 中国); 超纯水仪 (Millipore, 美国)。

1.1.2 主要试剂 草酸钠和高锰酸钾滴定溶液标准物质 [$C(\frac{1}{2} Na_2C_2O_4) = 0.1020 \text{ mol/L}$, $C(\frac{1}{5} KMnO_4) = 0.09978 \text{ mol/L}$, 上海市计量测试技术研究院, 中国]; 浓硫酸 (永华化学科技, 中国); 高锰酸盐指数标准物质 (GSB07-3162-2014, 2.79 mg/L, 环境保护部标准样品研究所, 中国)。

1.2 方法

1.2.1 标准滴定溶液配制 取 500 mL 容量瓶, 精确吸取

50.0 mL 草酸钠滴定溶液标准物质 (0.1020 mol/L) 及 50 mL 高锰酸钾滴定溶液标准物质 (0.09978 mol/L), 用纯水定容, 分别配制成 0.01020 mol/L 与 0.009978 mol/L 的标准使用溶液。

1.2.2 质控样配制 取 500 mL 容量瓶, 精确吸取 20.0 mL 高锰酸盐指数标准物质 (GSB07-3162-2014), 用纯水定容, 配制成加标浓度为 (2.79±0.22) mg/L 的质控样品。

1.2.3 仪器参数动态滴定模式 加液体积 0.010~0.050 mL; 信号漂移值: 60 mV/min; 前处理结束后加入草酸钠标准滴定溶液混匀并暂停 30 s 再开始滴定。

1.2.4 样品检测过程 本试验的前处理方法及样品的高锰酸盐指数的计算公式均采用国标法, 滴定过程采用电位滴定仪滴定, 并记录电位滴定曲线, 通过对电位滴定曲线求导得到滴定终点。

2 结果

2.1 加液体积的影响

电位滴定仪具有等体积滴定 (monotonic equivalence point titration, MET) 和动态滴定 (dynamic equivalence point titration, DET) 两种模式, 因此分别对两种模式下的加液体积进行讨论。

2.1.1 MET 模式 MET 模式为等体积滴定, 加液方式类似于国标法, 分别设置加液体积 0.010~0.200 mL, 考察对样品测定的影响。结果如表 1 所示。当加液体积较大时, 如 0.070~0.200 mL, 较低浓度样品可能出现结果无效或测定值偏大; 当加液体积较小时, 如 0.010~0.030 mL, 较高浓度样品的滴定时间较长, 因此 MET 模式测定实际样品较为合适的加液体积为 0.050 mL。

表 1 MET 模式加液体积对测定结果的影响

序 号	加液体积 (mL)	管网水		空白水	
		测定值 (mg/L)	测定时间 (min)	测定值 (mg/L)	测定时间 (min)
1	0.010	1.29	8.3	0.20	2.0
2	0.030	1.30	3.4	0.22	1.4
3	0.050	1.32	2.4	0.23	1.1
4	0.070	1.28	2.0	0.30	1.5
5	0.100	1.28	1.8	/	/
6	0.120	1.28	1.7	/	/
7	0.150	1.24	1.4	/	/
8	0.200	1.39	1.4	/	/

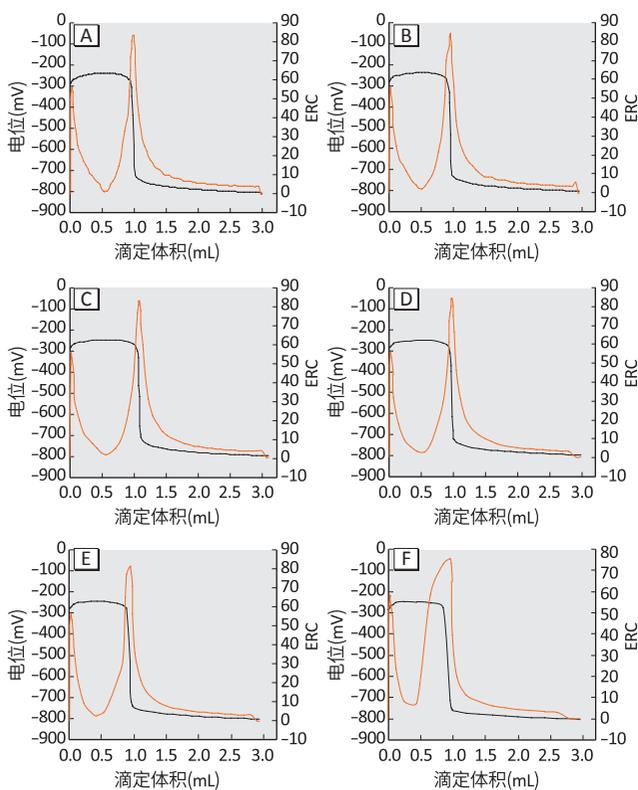
[注] / : 空白水测定过程中, 加液体积大于 0.100 mL 时, 滴定过量, 未得到滴定终点。

2.1.2 DET 模式 DET 模式滴定过程的加液体积先小后大, 当接近滴定终点时又减小加液体积。分别设置加

液体积 0.010~0.030 mL 到 0.010~0.200 mL, 以空白水和管网水为试验对象, 考察加液体积对不同浓度样品测定的影响。结果如表 2 及图 1 所示。从测定值的重现性考虑, 采用单样本均值 t 检验方法, 结果显示在加液体积 0.010~0.030 mL 至 0.010~0.150 mL 范围内, 管网水与空白水的双侧检验概率均为 $P=1.000 > \alpha=0.05$ ($n=5$), 表明样品测定值差异无统计学意义; 从滴定时间考虑, 当最大加液体积较小时, 如加液体积为 0.010~0.030 mL, 较高浓度样品的滴定时间较长, 影响检测效率; 从电位突跃灵敏度考虑, 图 1 显示最大加液体积越大, 滴定突跃峰越钝 (不尖锐), 根据 ERC 峰值来确定滴定终点时, 终点判定越不灵敏, 电位突跃灵敏度越差, 因此, DET 模式下最大加液体积不宜过

表 2 DET 模式加液体积对测定结果的影响

序号	加液体积 (mL)	管网水		空白水	
		测定值 (mg/L)	测定时间 (min)	测定值 (mg/L)	测定时间 (min)
1	0.010~0.030	1.36	4.7	0.20	1.7
2	0.010~0.050	1.32	3.8	0.23	1.7
3	0.010~0.070	1.35	3.4	0.23	1.3
4	0.010~0.100	1.34	2.9	0.24	1.5
5	0.010~0.150	1.31	3.3	0.22	1.3
6	0.010~0.200	1.34	2.4	0.27	1.5



[注] A: DET 0.010~0.030 mL; B: DET 0.010~0.050 mL; C: DET 0.010~0.070 mL; D: DET 0.010~0.100 mL; E: DET 0.010~0.150 mL; F: DET 0.010~0.200 mL。—: ERC (等当点识别标准); —: 电位。

图 1 加液体积对电位突跃灵敏度的影响

大。因此, DET 模式测定实际样品较为合适的加液体积为 0.010~0.050 mL 至 0.010~0.150 mL。在此条件下电位滴定法的最小加液体积为 10 μ L, 检测灵敏度较高。

2.2 滴定速度的影响

电位滴定方法的滴定速度主要决定于信号漂移值, 滴定过程中当电位变化率达到设定值时即开始滴加下 1 滴试剂。分别以空白水 (纯水)、管网水及水源水为试验对象, 考察信号漂移值对不同浓度样品测定值的重现性及滴定时间的影响, 结果如表 3 所示。当信号漂移值在 20~100 mV/min 范围内, 水源水与管网水的测定值的双侧概率 $P=1.000$ ($n=6$), 空白水测定值的双侧概率 $P=0.982$ ($n=6$), 表明各浓度的水样测定值差异无统计学意义; 当信号漂移值较大时, 如 60~100 mV/min, 滴定时间较短; 而当信号漂移值较小时, 如小于 50 mV/min, 滴定时间较长, 影响滴定工作效率, 因此, 电位滴定法的信号漂移值设定在 60~100 mV/min 较为合适。

表 3 信号漂移值对测定结果的影响

序号	信号漂移值 (mV/min)	水源水		管网水		空白水	
		测定值 (mg/L)	滴定时间 (min)	测定值 (mg/L)	滴定时间 (min)	测定值 (mg/L)	滴定时间 (min)
1	20	2.56	10.2	1.44	4.9	0.22	2.2
2	40	2.59	5.5	1.42	3.9	0.28	2.4
3	50	2.58	5.4	1.42	4.1	0.23	1.7
4	60	2.57	4.4	1.43	3.2	0.20	1.2
5	80	2.56	4.3	1.41	3.1	0.22	1.4
6	100	2.53	3.8	1.43	2.7	0.28	1.2

2.3 滴定温度的影响

为考察滴定温度对测定结果的影响, 本试验利用电位滴定法测定质控样, 且滴定过程中分别将样品瓶置于不同温度的水浴中以调节滴定温度。结果如图 2 所示。一方面, 当滴定终点温度在 40~83 $^{\circ}$ C 范围内, 质控样测定值偏差 <5%, 滴定终点温度基本不影响测定结果, 而当温度过低时, 如低于 20 $^{\circ}$ C, 则电位滴定曲线易突然出现噪声, 影响滴定终点的判定, 导致测定结果不准确; 另一方面, 随着滴定温度的升高, 滴定时间缩短, 但当滴定温度高于 65 $^{\circ}$ C 时, 滴定时间基本不变。为保证工作效率, 滴定终点温度宜控制在 65 $^{\circ}$ C 以上。此外, 试验中发现消解后的样品在滴定前加入草酸钠标准滴定溶液混匀时, 样品溶液的温度立刻降至 83 $^{\circ}$ C 左右。

2.4 电位滴定法的回收率、精密度及检出限

分别对空白水、水源水与管网水进行加标回收

试验,加标浓度分别为 2.79 mg/L 与 1.40 mg/L,平行测试 6 次。结果如表 4 所示。加标浓度为 2.79 mg/L 时,回收率范围为 99.5%~101.0%,相对标准偏差范围为 0.8%~1.2%;加标浓度为 1.40 mg/L 时,回收率范围为 95.1%~107.9%,相对标准偏差范围为 0.9%~3.7%。耗氧量浓度在 5.5 mg/L 以内均可得到较为准确的测定结果。本实验采用 DET 模式且设定滴定管最小加液体积 0.010 mL,因此方法检出限为 0.008 mg/L。

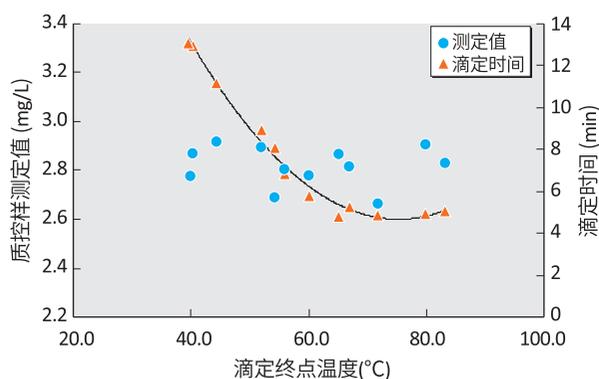


图 2 滴定终点温度对测定值及滴定时间的影响

表 4 耗氧量电位滴定法的加标回收率及相对标准偏差试验结果

样品	本底浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	6 次平行测试测定值 (mg/L)						回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6		
空白水	0.20	2.79	3.00	2.99	3.06	2.98	3.04	3.04	101.0	1.1
管网水	1.27	2.79	4.12	4.08	4.04	4.04	4.04	4.09	100.5	0.8
水源水	2.72	2.79	5.49	5.44	5.55	5.48	5.60	5.42	99.5	1.2
空白水	0.20	1.40	1.51	1.57	1.57	1.47	1.47	1.60	95.1	3.7
管网水	1.27	1.40	2.72	2.73	2.80	2.83	2.76	2.78	107.9	1.5
水源水	2.72	1.40	4.19	4.11	4.19	4.12	4.13	4.18	103.1	0.9

2.5 电位滴定法与国标法比较

2.5.1 两种方法对实际水样的比对测试 对直饮水、管网水、水源水实际水样,分别采用电位滴定法与国标法进行比对。结果如表 5 所示。可见,电位滴定法的耗氧量测定浓度普遍低于国标法,且样品浓度越低,两种方法测定值的相对偏差越大,与文献报道类似^[6]。

表 5 国标法与电位滴定法对实际水样的比对测试结果

序号	低浓度样品测定值 ^a (mg/L)			中浓度样品测定值 ^b (mg/L)			较高浓度样品测定值 ^c (mg/L)		
	国标方法	电位滴定法	相对偏差 (%)	国标方法	电位滴定法	相对偏差 (%)	国标方法	电位滴定法	相对偏差 (%)
1	0.39	0.24	23.8	1.41	1.26	5.62	2.17	2.00	4.08
2	0.49	0.36	15.3	1.48	1.39	3.14	3.31	3.16	2.32
3	0.73	0.56	13.2	1.59	1.43	5.30	2.86	2.70	2.88
4	0.80	0.64	11.1	1.20	1.08	5.26	2.22	2.12	2.30
5	0.84	0.69	9.80	1.08	1.00	3.85	3.58	3.40	2.58

[注] a: 直饮水; b: 管网水; c: 水源水。

2.5.2 两种方法对质控样的比对测试 分别采用电位滴定法与国标法对质控样进行测定,各平行测定 3 次。结果如表 6 所示。国标法的本底测定值以及配制的质控样测定值均高于电位滴定法,但是扣除本底值后,两种方法对质控样的计算值与理论值 (2.79±0.22) mg/L 的相对偏差均小于 3%。

表 6 国标法与电位滴定法对质控样品的比对测试

样品	国标法 (mg/L)			电位滴定法 (mg/L)		
	本底值	加标后测定值	质控样计算值	本底值	加标后测定值	质控样计算值
1	0.35	3.15	2.80	0.20	3.00	2.80
2	0.37	3.16	2.79	0.21	2.99	2.78
3	0.38	3.23	2.85	0.21	3.03	2.82

3 讨论

滴定过程中的最小加液体积决定了滴定的精度,影响滴定时间。若加液体积过小,则滴定时间过长;若加液体积过大,则滴定精度较差,滴定结果的精密度较差。国标法的滴定管加液体积一般为 50 μL/滴。电位滴定法的 MET 模式优化后的加液体积为 50 μL,因此 MET 模式滴定精度与国标法基本相同;而 DET 模式通过设定适宜的每滴加液体积的动态范围,既可使滴定终点附近的滴定精度较高,又可使滴定终点到达之前的加液体积较大,兼顾了灵敏度与滴定效率,因此电位滴定法 DET 模式比国标法的检测灵敏度更高,测量精密度更高。

国标法的滴定速度取决于检测人员的操作经验及习惯,不同操作人员的重现性可能较差。若滴定速度过快,易导致过量滴定;若滴定速度过慢,影响检测效率。电位滴定方法的滴定速度取决于信号漂移值,若信号漂移值设定的较大,则滴定过程中的电位变化率在较短时间内即可达到设定值,加液速度较快,滴定时间较短,但反应可能不完全;反之,加液速度较慢,滴定时间较长。由于在国标法滴定过程中,当样品中高锰酸钾滴定液的红色消退时一般马上滴加下一滴滴定液;而在电位滴定法滴定过程中,当红色褪却瞬间,信号漂移值往往仍未达到设定值,因此,一般情况下电位滴定法滴定速度较慢,滴定时间较长。总体而言,电位滴定法相对国标方法滴定速度可控,重现性相对较好,但滴定时间较长。

文献报道滴定温度影响滴定结果,当滴定温度低于 55°C 时,实验结果可能会产生偏差,推荐样品滴定温度在 65~85°C 范围内^[3]。国标法中仅规定了 K 值测

定时的滴定温度为70~80℃,而未规定样品滴定温度。本研究表明滴定终点温度在40~83℃范围内不影响测定结果,但是当滴定终点温度低于65℃时,滴定时间开始显著增加,原因是当温度较低时,高锰酸钾与草酸的氧化还原反应速度较慢,反应时间较长。在实际样品测定过程中,在室温20~25℃条件下,当国标法或电位滴定法在5 min内完成滴定时,样品溶液终点温度一般可在65℃以上。

根据电位滴定法测定耗氧量的精密度试验结果,对比多年来国标法的测定经验,电位滴定法具有更好的精密度,且由于最小加液体积小于国标法,因此,灵敏度也更高。

国标法与电位滴定法对终点的判定依据不同,国标法根据滴定过程中样品溶液呈微红色且半分钟内不褪色判定终点,电位滴定法依据电位突跃曲线求得终点。滴定过程中发现当电位滴定曲线指示已达滴定终点时,样品溶液仍呈无色,继续滴加滴定液至样品溶液呈微红色时的计算值,比电位滴定仪判定终点的测定值约高0.10~0.15 mg/L,这与实际比对结果基本一致,表明两种方法之间的偏差主要来源于滴定终点判定依据的不同。因此,实际样品测定中电位滴定法的测定值可能低于国标法。另一方面,由于水样加热消解过程中因环境条件差异、加热温度差异及加热时间控制差异等引入的误差可能大于两种方法在滴定过程引入的差异,因此,不排除两种方法在对同一样品的测定过程中,可能存在测定结果相对偏差较小的现象。

本文初步探讨了电位滴定法主要参数对饮用水中的耗氧量测定的影响,首次通过绘制滴定终点温度对测定值及滴定时间影响的曲线,确定了滴定终点温度宜控制在65℃以上。与国标法相比,电位滴定法灵敏度、精密度及重现性更好,适用于实际水样中耗氧量的测定。

参考文献

- [1] 生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标:GB/T 5750.7—2006 [S].北京:中国标准出版社,2007.
- [2] 李琰,仓书华,杨胜琴,等.关于生活饮用水耗氧量测定影响因素的几点讨论[J].中国卫生检验杂志,2013,23(6):1609-1610.
- [3] 古昕玲.测定高锰酸盐指数影响因素的探讨[J].水利科技与经济,2007,13(5):324,360.
- [4] 陈丽琼,茹婉红,胡勇,等.高锰酸盐指数测定方法的现状及研究动态[J].环境科学导刊,2013,32(2):125-128.
- [5] 朱欢,张飞,季晔鑫.环境水样中高锰酸盐指数测定方法研究进展[J].环境与发展,2014,26(4):76-78.
- [6] 陈云南,黄菲,赵红,等.电位滴定法测定水中高锰酸盐指数[J].四川环境,2012,31(1):42-45.
- [7] 蒋黎娜,魏建荣,赵竹.电位仪在线滴定饮用水中耗氧量方法的研究[J].中国卫生检验杂志,2004,14(5):538-539.
- [8] QUINTAR SE, SANTAGATA JP, CORTINEZ VA. Determination of vanadium (V) by direct automatic potentiometric titration with EDTA using a chemically modified electrode as a potentiometric sensor [J]. Talanta, 2005, 67(4):843-847.
- [9] SONSA-ARD T, NACAPRICHA D, KANETA T. Miniaturized potentiometric titration for improving portability and accuracy in the determination of total acid in squeezed fruit juice [J]. J Food Sci, 2019, 84(8):2165-2170.
- [10] HAMIDI-ASL E, DAEMS D, DE WAEL K, et al. Concentration-related response potentiometric titrations to study the interaction of small molecules with large biomolecules [J]. Anal Chem, 2014, 86(24):12243-12249.

(英文编辑:汪源;编辑:韩凤婵,汪源;校对:丁瑾瑜)