

连续流动注射-高锰酸钾法测定水中耗氧量

郑倩倩, 黄莹偲, 朱晓晴

中山市疾病预防控制中心理化检验所, 广东 中山 528400

摘要: **目的** 建立测定水中耗氧量的连续流动注射-高锰酸钾法。**方法** 采用连续流动气泡间隔技术, 混合水样和酸性高锰酸钾使用液, 97 °C在线加热反应, 在最大吸收波长520 nm处检测高锰酸钾的电信号峰高。根据电信号峰高优化标准物质、硫酸浓度和高锰酸钾浓度。绘制标准曲线, 测定方法的检出限、定量限和加标回收率。分别采用酸性高锰酸钾滴定法和连续流动注射-高锰酸钾法测定40份饮用水中COD_{Mn}, 并采用配对 t 检验比较。**结果** 选择葡萄糖为标准物质, 17.5%硫酸和3.2 mmol/L的高锰酸钾混合溶液为使用液。COD_{Mn}在0~6.00 mg/L范围内线性关系良好, 相关系数 ≥ 0.999 , 方法检出限为0.013 mg/L, 定量限为0.043 mg/L。40份饮用水的加标回收率为90.00%~105.00%, 相对标准偏差为0.12%~1.36%。2种高锰酸盐指数标准物质的测定结果均在标准值范围内。连续流动注射-高锰酸钾法和酸性高锰酸钾滴定法测定COD_{Mn}的相对误差为1.55%~9.26%, 差异无统计学意义($t=2.023$, $P=0.185$)。**结论** 本研究建立的连续流动注射-高锰酸钾法可用于水中耗氧量的批量检测。

关键词: 连续流动注射; 高锰酸钾; 水; 耗氧量

中图分类号: R123.1

文献标识码: A

文章编号: 2096-5087 (2023) 04-0365-04

Determination of oxygen consumption in water by continuous flow injection analysis using potassium permanganate

ZHENG Qianqing, HUANG Yingsi, ZHU Xiaoqing

Physical and Chemical Laboratory, Zhongshan Center for Disease Control and Prevention, Zhongshan, Guangdong 528400, China

Abstract: Objective To establish a continuous flow injection analysis with potassium permanganate for determination of oxygen consumption in water. **Methods** The water samples and acid potassium permanganate working solutions were mixed using the continuous flow bubble spacing, and subjected to online heating reaction at 97 °C. The peak height of the electrical signal of potassium permanganate was measured at the maximum absorption wavelength of 520 nm, and the standard substance, sulfuric acid concentration and potassium permanganate concentration were optimized according to the peak height of the electrical signal. The standard curve was plotted to measure the limit of detection, the limit of quantification, and spiked recovery rate of the method. The COD_{Mn} concentration was determined in 40 drinking water samples using acid potassium permanganate titration and continuous flow injection analysis using potassium permanganate, and the determination results of the two methods were compared with paired t -test. **Results** Glucose was selected as the standard substance, and the mixture of 17.5% sulfuric acid and 3.2 mmol/L potassium permanganate was selected as the working solution. COD_{Mn} had a good linear relationship at concentrations of 0 to 6.00 mg/L, with a correlation coefficient of 0.999 and higher, a detection limit of 0.013 mg/L and a quantitation limit of 0.043 mg/L, respectively. The spiked recovery rates were 90.00% to 105.00% in 40 drinking water samples, with relative standard deviations of 0.12% to 1.36%. The determination results of two permanganate index standard substances were all within the range of standard values. The relative errors of COD_{Mn} concentration were 1.55% to 9.26% between the continuous flow injection analysis using potassium permanganate and acid potassium permanganate titration, and there was no significant difference ($t=2.023$, $P=0.185$). **Conclusion** The established continuous flow injection analysis with potassium permanganate

is feasible for batch determination of oxygen consumption in water.

Keywords: continuous flow injection; potassium permanganate; water; oxygen consumption

化学耗氧量 (chemical oxygen demand, COD) 是在一定条件下采用强氧化剂处理水样时所消耗的氧化剂的量^[1]。水中 COD 越大提示水体受有机物污染越严重。在水质分析中,测定 COD 的方法有高锰酸钾法和重铬酸钾法,前者以高锰酸钾为氧化剂,COD 表示为 COD_{Mn},适用于测定地下水、出厂水等清洁水源;后者以重铬酸钾为氧化剂,COD 表示为 COD_{Cr},适用于测定工业废水及生活污水^[2-3]。GB/T 5750.7—2006《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》^[4]采用高锰酸钾滴定法测定 COD_{Mn},存在样品处理操作复杂、消耗时间长、受人员操作影响较大等问题,自动化检测替代传统手工操作的化学方法成为趋势。连续流动分析利用气泡间隔技术,通过在线加热,实现加热、反应、比色自动化,减少操作误差,具有灵敏度高、重现性好、试剂消耗量少和分析速度快等优点,已广泛应用于医学、环境、化工及食品领域^[5-6]。本研究拟通过优化实验标准物质、反应试剂和仪器条件,建立连续流动注射-高锰酸钾法测定水中 COD_{Mn}。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 AA100 连续流动注射仪 (德国 SEAL 公司); Milli-Q Element 超纯水系统 (法国 Millipore); 超声波清洗机 (BL22-600B, 无锡比朗实验仪器制造有限公司); 电子天平 (AL-204, 上海梅特勒公司)。硫酸、草酸 (分析纯, 广州化学试剂厂); 高锰酸钾滴定溶液标准物质 (1/5 KMnO₄) [GBW (E) 081237, 0.101 0 mol/L, 上海市计量测试技术研究院]; 葡萄糖纯度标准物质 (GBW10062, 99.6%, 中国计量科学研究院); 高锰酸盐指数标准物质 [GBW (E) 080201, 2.14 mg/L, 水利部水环境监测评价研究中心]; 水质高锰酸盐指数标准物质 (GSB 07-3162-2014, 1.29 mg/L, 生态环境部标准样品研究所); 实验用水为一级水。

1.2 方法

1.2.1 样品采集 生活饮用水采集于当地水厂和居民生活区; 包装饮用水为当地超市在售品牌。水样采集于清洁玻璃瓶内并注满容器, 每升水样加入浓硫酸 0.8 mL, 0~4 °C 保存。

1.2.2 标准物质优化 比较苯酚、苯胺、可溶性淀粉、柠檬酸、酒石酸、酒石酸钾钠、柠檬酸钠、葡萄糖和草酸钠的性质、反应条件和出峰效果, 选择合适的标准物质。

1.2.3 标准储备液配制 标准储备液 (COD_{Mn} 为 1 000 mg/L): 称取 1.959 3 g 葡萄糖纯度标准物质, 加水溶解并定容至 1 000 mL。酸性高锰酸钾溶液: 量取 8 mL 0.101 0 mol/L 高锰酸钾滴定溶液标准物质 (1/5 KMnO₄) 和 175 mL 25% 硫酸溶液, 加水定容至 250 mL。

1.2.4 反应试剂优化 硫酸浓度优化: 0.101 0 mol/L 高锰酸钾滴定溶液标准物质 (1/5 KMnO₄) 加入量固定为 8 mL, 分别移取不同体积的 25% 硫酸溶液, 加水定容至 250 mL, 配制得到硫酸浓度分别为 12.5%、15.0%、17.5%、20.0%、22.5%, 高锰酸钾浓度为 3.2 mmol/L 的混合液。在相同条件下, 测定并比较 4.00 mg/L COD_{Mn} 溶液在不同硫酸浓度下的电信号峰高。

高锰酸钾浓度优化: 固定高锰酸钾使用液中硫酸的浓度, 分别取 0.101 0 mol/L 高锰酸钾滴定溶液标准物质 4、6、8、10、12 mL 与 175 mL 25% 硫酸溶液充分混合, 加水定容至 250 mL, 配制成高锰酸钾浓度为 1.6、2.4、3.2、4.0、4.8 mmol/L 的混合液。在相同增益条件下, 测定并比较 4.00 mg/L COD_{Mn} 溶液在不同高锰酸钾浓度下的电信号峰高。

1.2.5 仪器条件 样品液流速 0.65 mL/min, 并联一条 0.50 mL/min 的进样管同时连接进样器和废液桶; 优化后的酸性高锰酸钾溶液流速 0.37 mL/min; 空气管流速 0.37 mL/min; 废液管流速 0.65 mL/min; 进样速度 30 个/h; 进样时间 80 s; 冲洗时间 40 s; 加热池温度 97 °C; 在检测器前增加一个去气泡装置。采用草酸作为管路清洁剂。

1.2.6 标准曲线绘制 准确吸取 10 mL 标准储备液 (1 000 mg/L) 于 100 mL 容量瓶中, 采用去离子水逐级稀释, 配制得到 COD_{Mn} 为 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00 mg/L 的标准系列溶液。在波长 520 nm 处定量检测未反应的高锰酸钾的电信号峰高, 以标准系列溶液 COD_{Mn} 为横坐标, 电信号峰高为纵坐标, 绘制标准曲线。

1.2.7 方法的检出限 对空白样品连续进样 20 次, 计算检测标准偏差, 根据国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC)^[7] 对分析方法的检出限的规定, 采用公式 $LOD=k' \times Sb/K$ (LOD 为检出限, $k'=3$, Sb 为标准偏差, K 为校准曲线的斜率) 计算检出限。

1.2.8 方法的精密度、加标回收率和准确度试验 取 3 种不同水样, 分别添加 COD_{Mn} 为 0.20、3.00、

5.00 mg/L 的标准系列溶液，每个浓度平行测定 6 次，计算加标回收率和相对标准偏差 (RSD)。采用高锰酸盐指数标准物质 GBW (E) 080201 和水质高锰酸盐指数标准物质 GSB 07-3162-2014 进行 6 次平行试验，计算 COD_{Mn} 平均值。

1.2.9 实际水样检测 取 40 份不同类型的生活饮用水和包装饮用水，分别采用 GB/T 5750.7—2006 《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》酸性高锰酸钾滴定法和连续流动注射-高锰酸钾法测定水样中 COD_{Mn}，并采用配对 *t* 检验比较两种方法测定结果的差异，检验水准 $\alpha=0.05$ 。采用 SPSS 25.0

软件统计分析。

2 结果

2.1 反应试剂优化结果 选择葡萄糖作为 COD_{Mn} 的标准物质。随着硫酸浓度升高，COD_{Mn} 溶液峰高逐渐升高；当硫酸浓度>17.5% 时，峰高趋于平稳，选择硫酸浓度为 17.5% 为最优浓度，见图 1。当高锰酸钾使用液浓度<3.2 mmol/L 时，浓度越大，溶液 COD_{Mn} 峰高越高；当浓度在 3.2~4.0 mmol/L 时，峰高进入平台期，见图 2。为保证反应充分又不造成试剂浪费，高锰酸钾使用液浓度选择 3.2 mmol/L。

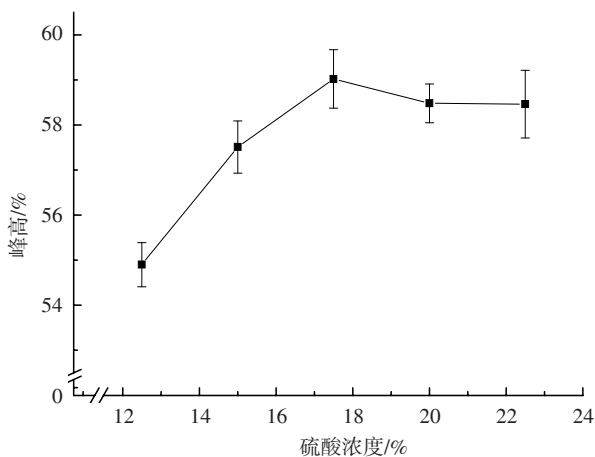


图 1 不同硫酸浓度下 COD_{Mn} 溶液电信号峰高的检测结果
Figure 1 Effect of sulfuric acid concentration on the peak weight of electronic signal of COD_{Mn} concentration

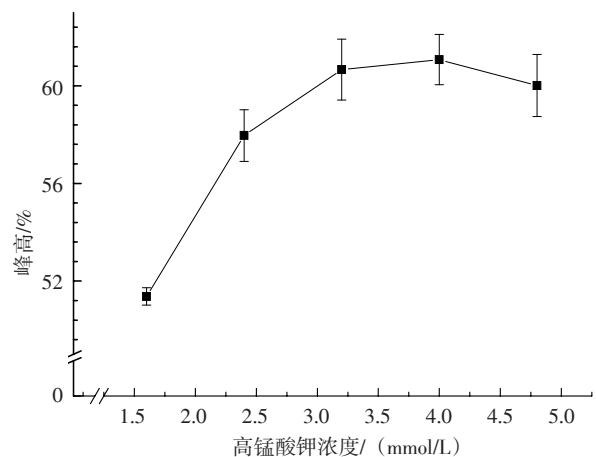


图 2 不同高锰酸钾浓度下 COD_{Mn} 溶液电信号峰高的检测结果
Figure 2 Effect of potassium permanganate concentration on the peak weight of electronic signal of COD_{Mn} concentration

表 1 3 种水样的加标回收试验结果 (n=6)

Table 1 COD_{Mn} concentrations, spiked recovery rate and relative standard deviation in three water samples (n=6)

样品	本底值/(mg/L)	加标量/(mg/L)	测定平均值/(mg/L)	加标回收率/%	RSD/%
矿泉水	0.20	0.20	0.38	90.00	1.36
		3.00	3.07	95.67	0.25
		5.00	5.07	97.40	0.38
末梢水	0.41	0.20	0.62	105.00	0.88
		3.00	3.45	101.33	0.22
		5.00	5.47	101.20	0.12
水源水	1.04	0.20	1.24	100.00	0.51
		3.00	4.18	104.67	0.29
		5.00	5.74	94.00	0.14

2.2 方法学验证结果 当 COD_{Mn} 在 0~6.00 mg/L 时，回归方程 $y=8\ 264.93x+5\ 877.62$ ，相关系数>0.999，线性关系良好。检出限为 0.013 mg/L，定量

限为 0.043 mg/L。矿泉水、末梢水和水源水的加标回收率为 90.00%~105.00%，RSD 为 0.12%~1.36%，见表 1。高锰酸盐指数标准物质 GBW (E) 080201 和水质高锰酸盐指数标准物质 GSB 07-3162-2014 的平均测定值分别为 (2.07±0.03) 和 (1.37±0.01) mg/L，均在标准值范围内。

2.3 连续流动注射-高锰酸钾法和酸性高锰酸钾滴定法检测结果比较 2 种方法测定 COD_{Mn} 的相对误差为 1.55%~9.26%，相关性较好。2 种方法测定的 COD_{Mn} 差异无统计学意义 ($t=2.023$, $P=0.185$)。见表 2。

3 讨论

本研究采用连续流动注射-高锰酸钾法测定水中 COD_{Mn}，并联一条 0.50 mL/min 的进样管，提高样品流速，有效避免样品出峰的重叠。连续流动分析中气泡的进入容易对基线造成影响，本研究通过优化管路设置，增加去气泡装置，解决了基线不稳的问题。

表 2 2 种方法测定 40 份饮用水 COD_{Mn} 比较
Table 2 Comparison of COD_{Mn} concentrations in 40 drinking water samples using two methods

样品	连续流动 注射-高锰酸钾 法/ (mg/L)	酸性高锰 酸钾滴定 法/ (mg/L)	相对 误差/%
末梢水 1	0.587	0.574	2.26
末梢水 2	0.652	0.614	6.19
末梢水 3	0.098	0.108	9.26
末梢水 4	0.606	0.626	3.19
末梢水 5	0.691	0.642	7.63
末梢水 6	0.574	0.554	3.61
末梢水 7	0.539	0.554	2.71
末梢水 8	0.416	0.403	3.23
末梢水 9	0.408	0.399	2.26
末梢水 10	0.640	0.666	3.90
水源水 1	0.864	0.814	6.14
水源水 2	1.039	1.005	3.38
水源水 3	0.762	0.774	1.55
水源水 4	0.931	0.885	5.20
水源水 5	1.079	1.025	5.27
水源水 6	0.837	0.873	4.12
水源水 7	0.918	0.885	3.73
水源水 8	1.038	1.085	4.33
水源水 9	0.864	0.818	5.62
水源水 10	0.707	0.734	3.68
出厂水 1	0.759	0.786	3.44
出厂水 2	0.716	0.746	4.02
出厂水 3	0.672	0.634	5.99
出厂水 4	0.738	0.706	4.53
出厂水 5	0.448	0.427	4.92
出厂水 6	0.691	0.706	2.12
出厂水 7	0.390	0.375	4.00
出厂水 8	0.796	0.774	2.84
出厂水 9	0.410	0.435	5.75
出厂水 10	0.490	0.506	3.16
包装水 1	0.266	0.275	3.27
包装水 2	0.214	0.223	4.04
包装水 3	0.162	0.167	2.99
包装水 4	0.335	0.327	2.45
包装水 5	0.098	0.104	5.77
包装水 6	0.191	0.183	4.37
包装水 7	0.076	0.080	5.00
包装水 8	0.190	0.199	4.52
包装水 9	0.360	0.367	1.91
包装水 10	0.376	0.367	2.45

COD_{Mn} 的标准物质需要有合适的氧化效率，易溶于水，且能产生合适的 COD_{Mn} 测定值。既往研究常采用草酸钠、柠檬酸钠、酒石酸钾钠和葡萄糖等作为 COD_{Mn} 的标准物质^[8-9]。葡萄糖的氧化率约为 60%^[10]，中性，稳定性好，无毒性，其水溶液与水样基体较接近，标准物质易于购买，故选择葡萄糖作为 COD_{Mn} 测定的标准物质。草酸易于保存，且水溶液呈酸性，利于高锰酸钾反应，故选择草酸为管路清洗剂。

氧化还原反应过程中，若酸度过低，高锰酸钾易被还原成二氧化锰，导致氧化性降低，对某些还原性物质氧化不完全，造成结果偏低。当高锰酸钾使用液浓度偏低，反应速度减慢，容易造成反应不完全；高锰酸钾浓度偏高，样品测定偏差较大。本研究选择 17.5% 硫酸和 3.2 mmol/L 的高锰酸钾混合液作为使用液，在保障反应完全的前提下减少试剂用量，氧化效果良好。

与 GB/T 5750.7—2006 《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》检测方法相比，连续流动注射-高锰酸钾法检出限低，试剂消耗量少，可自动化连续快速测定，可为水质监测、评估居民用水质量提供技术支持。

参考文献

[1] 刘乾甫, 赖子尼, 李跃飞, 等. 2017—2018 年西江干流水体高锰酸盐指数的变化特征及环境质量评价 [J]. 中国水产科学, 2019, 26 (6): 1194-1204.

[2] LI J, TONG Y, GUAN L, et al. A turbidity compensation method for COD measurements by UV-vis spectroscopy [J]. Optik, 2019, 186: 129-136.

[3] 陈丽华. 连续流动分析法在测定地表水水质中高锰酸盐指数的应用 [J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2 (3): 70-73.

[4] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标: GB/T 5750.7—2006 [S]. 2006.

[5] 吴雪静, 陈杰, 陈志. 连续流动分析法测定饮用水中耗氧量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32 (1): 36-38, 45.

[6] 张佩, 殷世芳, 韩枫, 等. 连续流动分析法测定水中高锰酸盐指数的研究 [J]. 河南科技, 2020, 39 (25): 117-120.

[7] 龚一歌, 周子琪, 牛卫芬. 流动注射—化学发光法测定百草枯的含量 [J]. 理化检验化学分册, 2023, 59 (1): 88-92.

[8] 肖新峰, 渠美云, 邵恬恬, 等. 流动注射光度法快速测定海水中的 COD_{Mn} [J]. 化学研究与应用, 2014, 26 (6): 933-937.

[9] 张文改, 黄丽, 肖湖, 等. 连续流动分析测定水质中耗氧量的方法研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23 (18): 3498-3500.

[10] 张立辉, 滕小沛. 水质处理器化学耗氧量加标试验中标准物质的选择 [J]. 江苏预防医学, 2017, 28 (6): 719-721.

收稿日期: 2022-11-04 修回日期: 2023-02-12 本文编辑: 田田