

测定高锰酸盐指数仪器法和手工滴定法比对

李美秀 杨震龙 张旭 苏培成 王乐毅 孙杰娟 韩超

(西安市环境监测站 陕西 西安 710119)

摘要: 利用高锰酸盐指数全自动分析仪仪器法和传统手工滴定法对国家标准物质和实际水样进行分析,从检出限、准确度、精密度方面做比对,结果表明:高锰酸盐指数仪器法的检出限为 0.28 mg/L,测定标准物质样品的相对误差-0.22%~0.14%;手工滴定法相对误差-4.88%~-4.05%。测定实际样品,仪器法和手工滴定法相对标准偏差分别为 0.56%~1.44%,1.10%~3.22%。从显著性检验分析,全自动仪器法和手工滴定法样品测定结果有相同的精密度,但是两种方法测试结果的差异非常显著和较显著。仪器法测定结果精密度更高、准确度更好。

关键词: 手工滴定;自动分析;高锰酸盐指数;比对

中图分类号: O657; X853

文献标识码: A

文章编号: 1008-021X(2023)05-0164-03

DOI:10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2023.05.041

Comparison Between Instrumental Method and Manual Titration Method for Determination of Permanganate Index

Li Meixiu, Yang Zhenlong, Zhang Xu, Su Peicheng, Wang Leyi, Sun Jiejuan, Han Chao

(Environmental Monitoring Station of Xi'an, Xi'an 710119, China)

Abstract: The national standard material and actual water samples were analyzed by the permanganate index automatic analyzer instrument method and the traditional manual titration method, and the detection limit, accuracy and precision were compared. The results show that the detection limit of permanganate index instrument method is 0.28 mg/L, the relative error of determination standard material sample is -0.22%~0.14%; the relative error of manual titration method is between -4.88%~-4.05%. The relative standard deviations of the instrument method and manual titration method were 0.56%~1.44% and 1.10%~3.22%, respectively for the actual samples. From the analysis of significance test, the test results of the automatic instrument method and manual titration method have the same precision, but the difference between the test results of the two methods is very significant and more significant. The instrumental method has higher precision and better accuracy.

Key words: manual titration; automatic analysis; permanganate index; comparison

高锰酸盐指数被作为地表水体受有机物和还原性无机物质污染程度的综合指标,即在一定条件下,以高锰酸钾为氧化剂,处理水样时所消耗的量,以氧的 mg/L 来表示。我国规定了环境水质高锰酸盐指数的标准^[1-3],主要用于反映地表水及饮用水受污染程度。目前我国手工方法 COD_{Mn}采用传统滴定法,该方法操作繁琐、耗时长,进行大批量样品分析时,分析人员工作强度大、效率低,而且操作过程中很容易引入主观误差,消解过程中产生的有毒有害酸雾对操作者身体会造成损害,带来二次环境污染。高锰酸盐指数是一个相对的条件性指标,其测定结果与高锰酸钾溶液的配制及浓度、硫酸的纯度和酸度、空白值、水浴的温度和加热时间、滴定期间温度的控制、滴定终点的准确判断等有关。因此,手工滴定时对检测人员的操作技能、安全防护有较高的要求,才能确保结果的可比性、准确度^[4-6]。

随着检测技术的快速发展,当前,高锰酸盐指数的测定出现多种自动化程度较高的检测方法,常见的有全自动点位滴定法、分光光度法、全自动光学滴定法、在线监测分析法等^[7]。光度滴定法常用于在线自动监测仪器中,此方法受水体浊度影响较低,操作简单^[8]。饶焕友^[9]利用分光光度法测定水中高锰酸盐指数,测定波长为 525 nm,该方法具有较好的灵敏度及精密度。孙婧妍等^[10]利用气相分子吸收光谱法监测水中高锰酸盐指数,用亚硝酸盐替代草酸钠,对手工方法进行了改进,该方法重复性好、灵敏度高、自动化程度强。

针对目前传统手工滴定水质中高锰酸盐指数分析处理样

品量小、人眼滴定误差、重现性较差、操作繁琐、检测效率低等不足,探寻便捷高效的水质中高锰酸盐指数自动监测方法迫切需要。本文提出了采用全自动高锰酸盐指数分析仪 APA-500 测定水质中高锰酸盐指数的方法,与传统手工滴定法进行了比较,该方法原理主要是遵循传统的手工滴定 GB 11892—89 的操作步骤设计的,可根据样品种类选择酸性法或碱性法(氯离子高于 300 mg/L)进行自动测定,滴定终点判定采用的是光学感应方式模拟视觉颜色判断,按照实验步骤,自动完成加液、水浴加热、滴定、自动判定终点、自动回滴,整个操作由电脑控制,“一键启动检测”,可消除人员等因素带来的系统误差的影响。仪器法与手工相比,其测定结果更准确、稳定、重现性好,操作既简便又快捷、批量处理样品量大,检测高效,同时减小了消解过程中产生的有毒有害酸雾对操作者身体损害及二次污染等优点,仪器法适用于环境监测分析工作,具有很强的应用价值。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

高锰酸钾标准溶液 [(0.100 0±0.002) mol/L],北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司;硫酸(GR),国药集团试剂有限公司;草酸钠标准溶液 [(0.100 0±0.000 2) mol/L],北京坛墨质检科技有限公司;高锰酸盐指数标准物质(批号 180320),水利部水环境监测评价研究中心;高锰酸盐指数环境标准样品(批号 203178、203189),环境保护部标准样品研究所;(1+3)硫酸配

收稿日期: 2022-09-12

作者简介: 李美秀,女,硕士研究生,工程师,主要从事水质、土壤与沉积物等环境监测与分析。

置时趁热滴加高锰酸钾溶液至呈微红色;高锰酸钾标准使用液(1/5KMnO₄=0.010 1 mol/L):准确移取 100.00 mL 高锰酸钾标准溶液于 1 000 mL 棕色容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;草酸钠标准使用液(1/2Na₂C₂O₄=0.010 1 mol/L):准确移取 100.00 mL 草酸钠标准溶液于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

1.1.2 主要仪器

全自动高锰酸盐指数分析仪(APA-500),上海安杰环保科技有限公司;DK-98-II A 型数显恒温水浴锅;棕色酸式滴定管(25 mL),天波;所用带刻度的玻璃容器均经计量检定。

1.2 实验方法

1.2.1 水样的采集与保存

水样采集后,应加入硫酸使 pH 值调至<2,以抑制微生物活动。样品应尽快分析,并在 48 h 内测定^[1]。

1.2.2 手工滴定法的测定

依据 GB 11892—89 分析步骤进行操作,分别量取空白试样、水样 100 mL(若质量浓度大于 4.5 mg/L,减少取样量,并稀释至 100 mL),分别置于 250 mL 锥形瓶中,加入(1+3)硫酸 5 mL,混匀,用滴定管准确加入 10.00 mL 高锰酸钾标准使用液,摇匀,立即放入水浴锅中加热 30 min(从水浴重新沸腾起计时),沸水浴液面要高于反应溶液液面。取出锥形瓶后,立即准确加入 10.00 mL 草酸钠标准使用液,摇匀至样品溶液褪色(水浴加热完毕后,溶液应保持淡红色,若变浅或全部褪色,应减少取样量,稀释后再测定)。立即趁热用高锰酸钾标准使用液滴定至刚出现微红色(滴定温度应保持在 70~80 ℃,温度过低适当加热,且滴定最好在 2 min 内完成),记录高锰酸钾标准使用液消耗量。结果计算前还应进行高锰酸钾标准使用液浓度的标定,将上述已滴定完毕的空白试样加热至约 70 ℃,准确加入 10.00 mL 草酸钠标准使用液,再用高锰酸钾标准使用液滴定至刚显微红色,记录高锰酸钾标准使用液消耗量 V,按 $K=10.00/V$ 求得高锰酸钾标准使用液的校正系数(K),按照公式求出高锰酸盐指数结果。

1.2.3 高锰酸盐指数自动分析仪器法测定

高锰酸盐指数自动分析法依据 GB 11892—89 和 GB/T 5750.7—2006 耗氧量测定要求利用软件控制系统代替人工进行自动加试剂、消解、滴定、自动计算结果等操作过程。操作步骤:取空白试样、质控样、样品 100 mL(若浓度大于 4.5 mg/L,减少取样量,并稀释至 100 mL)分别放入样品杯中,

加入搅拌子,按样品序号放入样品盘。再依次打开仪器电源、待约 1 min 后打开电脑电源、双击桌面 APAStation 软件,按照顺序编辑空白样品、质控样品、实际样品。将草酸钠、高锰酸钾、硫酸溶液试剂管分别插入对应的足量的试剂瓶中,点击软件“管路润洗”2~3 遍,清洗结束后,再点击“检测”进行测定,仪器自动计算出样品结果(质量浓度高于 4.5 mg/L 取样量小于 100 mL 的样品,软件会自动按照 GB 11892—89 计算公式扣除空白滴定量计算),浓度过高的,稀释至合适倍数后重新测定,样品滴定间隔约 5 min,所有样品分析完成后,点击保存、打印。

1.3 数据统计分析方法

依据《数据处理与分析质量控制》(GB 17378—2007),对高锰酸盐指数分析仪器法和手工滴定法测得的数据利用两组数据差异的 F 检验法和 t 检验法进行统计分析。

2 实验结果与讨论

2.1 检出限

依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2010)^[11]要求,滴定法检测时,依据所用滴定管产生的最小液滴体积来计算方法检出限,计算公式见下:

$$MDL = k\lambda \frac{\rho V_0 M_1}{M_0 V_1}$$

式中:k—当为一次滴定时 k=1;当反滴定或间接滴定时,k=2;λ—被测组分与滴定溶液摩尔比;ρ—滴定溶液的质量浓度,g/mL;V₀—滴定管产生的最小液滴的体积,mL;V₁—被测组分取样体积,mL;M₀—滴定溶液的摩尔质量,g/mol;M₁—被测项目的摩尔质量,g/mol。

将各参数值代入公式,得出仪器法检出限 MDL=0.28 mg/L。全自动高锰酸盐指数分析仪的检出限低于国标手工滴定法的检出限 0.5 mg/L。

2.2 准确度

对三份高锰酸盐指数标准物质样品 180320、203178、203189 分别采用滴定法和仪器法进行测定,每个样品平行测定 6 次,计算其平均值、相对误差、相对标准偏差,结果见表 1。由表 1 可知,仪器法和滴定法测量结果均在标准物质的保证值范围内,其相对误差分别在-0.22%~0.14%与-4.88%~-4.44%,相对标准偏差在 0.75%~1.15%与 1.70%~2.15%,仪器法测试结果均比滴定法稳定性强、精密度更好、准确度更高。

表 1 平均值、相对误差与相对标准偏差计算结果

标准物质	标准值/ (mg·L ⁻¹)	方法	测定值/(mg·L ⁻¹)						平均值/ (mg·L ⁻¹)	相对 误差/%	相对标 准偏差/%
180320	1.80±0.12	手工滴定法	1.69	1.70	1.74	1.71	1.77	1.72	1.72	-4.44	1.70
		全自动仪器法	1.78	1.78	1.81	1.81	1.82	1.77	1.80	0	1.16
203178	4.51±0.43	手工滴定法	4.23	4.30	4.20	4.35	4.26	4.40	4.29	-4.88	1.76
		全自动仪器法	4.50	4.50	4.47	4.55	4.54	4.47	4.50	-0.22	0.75
203189	6.91±0.53	手工滴定法	6.52	6.47	6.70	6.68	6.59	6.80	6.63	-4.05	1.85
		全自动仪器法	6.88	6.90	6.90	6.88	7.02	6.96	6.92	0.14	0.81

2.3 实际样品精密度

选取我市三个采样断面不同浓度的水样进行测定,每个样品分别采用手工滴定法和仪器法各进行 6 次平行测定,其结果见表 2。由表 2 可见:仪器法和手工滴定法样品结果相对标准

偏差分别在 0.56%~1.45%与 1.10%~5.25%,相比手工滴定法,三个不同浓度样品分析结果,仪器法的相对标准偏差较小、波动性较小、精密度更高。仪器法的视觉颜色判定系统优于人眼辨色能力,减小了主观人为误差,消除系统误差。

表 2 平均值与相对标准偏差计算结果

样品编码	取样体积/mL	方法	测定值/(mg·L ⁻¹)						平均值/ (mg·L ⁻¹)	相对标准偏差/%
S-1	100.00	手工滴定法	1.16	1.16	1.13	1.24	1.17	1.15	1.17	3.22
		全自动仪器法	1.18	1.22	1.21	1.23	1.22	1.22	1.21	1.44
S-2	50.00	手工滴定法	5.43	5.32	5.38	5.54	5.47	5.50	5.44	1.48
		全自动仪器法	5.51	5.55	5.48	5.60	5.63	5.48	5.54	1.14
S-3	20.00	手工滴定法	9.62	9.59	9.70	9.88	9.64	9.75	9.70	1.10
		全自动仪器法	9.98	9.90	9.90	9.94	9.82	9.95	9.92	0.56

2.4 比对数据差异的显著性检验分析

对高锰酸盐指数标准物质样品和实际样品分别采用 F 检验法和 t 检验法进行统计分析。每个样品分别采用手工滴定法和全自动仪器法各进行 6 次平行测定,共获取 6 组 72 个数据。

(1) F 检验法。依据所测得的 6 组测试数据分别进行两种方法的结果均值 $\bar{x}$ 计算,再根据以下公式计算各自样本方差

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$
 分别计算 S_1 、 S_2 。则 $F = \frac{S_{\max}^2}{S_{\min}^2}$,其中两种方法的

方差自由度均为 $\gamma = n - 1 = 5$,再查 F 值表 $F_{0.05(5,5)} = 5.05$,然后分别进行判断,当计算出的 F 值 $> F_{0.05(5,5)}$,可知两种分析方法的测得结果的精密不相等,两种方法测试结果不可比,无需进一步做 t 检验。当计算出的 F 值 $< F_{0.05(5,5)}$,得知两种分析方法的测得结果的精密相等, S_1 和 S_2 在一定程度上是一致的,两种方法测试结果不存在显著性差异。对于经检验不存在显著性差异的两个

样本,还需合并使用两组数据,再进行 t 检验,判断两组测定结果有无显著差异。

(2) t 检验法。根据以下公式计算样本合并方差 $S_c = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2}}$,则 $t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_c} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$,按自由度 $f = n_1 + n_2 - 2 = 10$,查 t 值表 $P(2)$ $t_{0.05(10)} = 2.228$ $t_{0.01(10)} = 3.169$ 然后分别进行判断, t 检验法的判定准则如下:当计算出的 $t < t_{0.05(10)}$,两种分析方法的测试结果差别不显著;当计算出的 $t_{0.05(10)} < t < t_{0.01(10)}$,测试结果差别较显著;当计算出的 $t > t_{0.01(10)}$,差别很显著。

统计分析结果见表 3,由表 3 可知:全自动仪器法和手工滴定法样品测定结果有相同的精密度。对于标准物质样品两种方法测试结果的差异非常显著,但是仪器法的精密度和准确度更高,更接近真值。实际样品两种方法测试结果的差异非常显著和较显著,存在系统误差,仪器法的精密度和准确度也更高。

表 3 数据差异性 F 检验法和 t 检验法统计分析

样品编码	取样体积/mL	方法	F 检验法		t 检验法	
180320	100.00	手工滴定法	$F = 1.99$	精度无显著差异	$t = 5.008$	两组测定结果差异非常显著
		全自动仪器法	$F < F_{0.05(5,5)}$		$t > t_{0.01(10)}$	
203178	100.00	手工滴定法	$F = 4.94$	精度无显著差异	$t = 6.372$	两组测定结果差异非常显著
		全自动仪器法	$F < F_{0.05(5,5)}$		$t > t_{0.01(10)}$	
203189	50.00	手工滴定法	$F = 4.86$	精度无显著差异	$t = 5.384$	两组测定结果差异非常显著
		全自动仪器法	$F < F_{0.05(5,5)}$		$t > t_{0.01(10)}$	
S-1	100.00	手工滴定法	$F = 4.62$	精度无显著差异	$t = 2.655$	两组测定结果差异较显著
		全自动仪器法	$F < F_{0.05(5,5)}$		$t_{0.05(10)} < t < t_{0.01(10)}$	
S-2	50.00	手工滴定法	$F = 1.64$	精度无显著差异	$t = 2.431$	两组测定结果差异较显著
		全自动仪器法	$F < F_{0.05(5,5)}$		$t_{0.05(10)} < t < t_{0.01(10)}$	
S-3	20.00	手工滴定法	$F = 3.66$	精度无显著差异	$t = 4.442$	两组测定结果差异非常显著
		全自动仪器法	$F < F_{0.05(5,5)}$		$t > t_{0.01(10)}$	

3 注意事项及结论

(1) 全自动高锰酸盐指数分析仪仪器法测样前确保试剂充足,样品测毕后,清洗试剂管路,搅拌子必须用塑料镊子取放。

(2) 全自动高锰酸盐指数分析仪法测定高锰酸盐指数的检出限为 0.28 mg/L,测定标准物质样品的相对标准偏差 0.75%~1.16%,相对误差 -0.22%~0.14%;手工滴定法相对标准偏差 1.70%~1.85%,相对误差 -4.88%~-4.05%。测定实际样品,仪器法和手工滴定法相对标准偏差分别为 0.56%~1.44%,1.10%~3.22%。从显著性检验分析可知,全自动仪器法和手工滴定法样品测定结果有相同的精密度,但是两种方法测试结果的差异非常显著和较显著,存在系统误差。对比实验结果可知,仪器法测定样品结果精密度更高、准确度更好。

(3) 手工滴定操作步骤繁琐、干扰因素多,全自动高锰酸盐

指数分析法除了具有检出限低、精密度高、准确度高、重现性好、操作简单等优势之外,仪器法在应用过程中,视觉颜色判定系统优于人眼辨色能力,减小了滴定终点人为判断误差、消除系统误差、减少试剂二次污染及人体伤害。样品独立测定,不同浓度样品间不存在相互干扰。实现无人值守、自动完成加液、加热、样品移取、滴定、自动化程度高,且可以实现大批量样品连续分析,降低了分析员的劳动强度,大大提高了检测效率,适用于环境监测分析,对实际应用有重要意义,建议推广应用到日常环境水质监测当中。

参考文献

[1] 国家环境保护总局.水质高锰酸盐指数的测定:GB 11892—89[S].北京:中国环境科学出版社,2002.

(下转第 169 页)

99.8% ,故溶液在 51 h 内稳定。

4.5 进样精密度和重复性试验

采用不同人、不同天测试同一批供试品和 3.75×10^{-6} 水平加标供试品 ,平行配制 6 份 ,按照检测方法检测。6 份供试品中均未检出塞来昔布甲基过氧化物; 3.75×10^{-6} 水平加标供试品塞来昔布甲基过氧化物回收率分别为 98.2% ,94.6% ,99.8% ,100.3% ,100.9% ,98.8% ,平均回收率为 98.8% ,RSD 为 2.3%; 累计 12 份加标供试品回收率分别为 98.2% ,94.6% ,99.8% ,100.3% ,100.9% ,98.8% ,100.1% ,100.6% ,100.0% ,101.3% ,99.9% 和 101.8% ,RSD 为 1.9%。试验结果表明 ,该方法的精密度高 ,可以满足测试塞来昔布甲基过氧化物的测试。

4.6 准确度(回收率) 试验

精密称取本品约 0.4 g ,置 10 mL 量瓶中 ,共 12 份 ,分别加入塞来昔布甲基过氧化物贮备液 0.25 ,0.8 ,1.0 ,1.2 mL 配成含

塞来昔布甲基过氧化物 0.04 $\mu\text{g/mL}$ (3 份) 、0.12 $\mu\text{g/mL}$ (3 份) 、0.15 $\mu\text{g/mL}$ (3 份) 、0.18 $\mu\text{g/mL}$ (3 份) 的溶液 ,按照检测方法检测 ,得出的回收率分别为 98.2% ,102.3% ,103.4% ,96.6% ,95.2% ,101.9% ,98.2% ,94.6% ,99.8% ,96.6% ,96.7% 和 97.9% ,平均回收率为 98.2% ,RSD 为 2.9% ,实验结果表明 ,该方法准确度高 ,可以满足测试塞来昔布甲基过氧化物的测试。

4.7 耐用性试验

分别使用正常条件 ,改变柱温、波长、流速的条件 ,每次只改变一个参数 ,待仪器系统稳定后测试空白溶液、对照品溶液和加标供试品溶液(3.75×10^{-6}) ,比较不同条件下塞来昔布甲基过氧化物的测定结果的回收率 ,考察方法的耐用性 ,塞来昔布甲基过氧化物峰的理论塔板数均大于 10 000。耐用性实验结果见表 1 ,表明该检验方法的色谱条件在一定范围内变动对检测结果无明显影响。

表 1 耐用性试验结果

组分	样品测定结果 / $\times 10^{-6}$							RSD/%
	正常条件	柱温 / $^{\circ}\text{C}$		波长 /nm		流速/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)		
		39	31	248	252	0.9	1.1	
塞来昔布甲基过氧化物	100.4	106.4	105.8	101.5	103.8	100.2	100.3	2.6

5 塞来昔布甲基过氧化物含量的检测

采用已经建立的分析方法 ,对多批次的塞来昔布样品(批号为 190801、190802 和 190803) 中的塞来昔布甲基过氧化物进行检测 ,结果表明 3 批样品中的塞来昔布甲基过氧化物均未检出。

6 讨论

6.1 测定波长的选择

采用二极管阵列检测器对塞来昔布甲基过氧化物对照品溶液进行 UV 全波长扫描 ,塞来昔布甲基过氧化物的最大吸收波长为 250 nm ,故选择 250 nm 作为检测波长。

6.2 流动相的选择

尝试以 0.1% 磷酸水溶液 : 乙腈、0.1% 磷酸水溶液 : 甲醇等几种不同比例的流动相梯度洗脱 ,塞来昔布中的其他杂质对塞来昔布甲基过氧化物有干扰 ,因此以 0.1% 磷酸水溶液为流动相 A ,以甲醇-乙腈(70 : 30 ,体积比) 为流动相 B ,梯度洗脱 ,塞来昔布中的其他杂质对塞来昔布甲基过氧化物无干扰 ,可以较好地实现塞来昔布甲基过氧化物的检测。

6.3 定量方法

采用杂质外标法来测定塞来昔布原料药中的塞来昔布甲基过氧化物 ,准确可靠。

7 结论

采用液相色谱检测技术 ,建立了塞来昔布原料药中测定塞来昔布甲基过氧化物的检验方法。经分析方法验证 ,塞来昔布甲基过氧化物在一定的浓度范围内(0.04~0.18 $\mu\text{g/mL}$) 呈现良好线性 ,相关系数在 0.99 以上; 方法检测限为 0.3×10^{-6} ,定量限为 1×10^{-6} ; 不同浓度水平的平均回收率在 98.2% ,RSD 为 2.9% ,表明方法准确度和精密度高; 方法耐用性良好 ,耐用性测试条件下的回收率在 90%~110% ; 加标供试品溶液在常温下放置 51 h 稳定。本方法具有较高的检测灵敏度 ,专属性强 ,可以用于塞来昔布原料药中塞来昔布甲基过氧化物杂质的检测。

参考文献

[1] 姚世宁 ,徐畅 ,张青青 ,等.塞来昔布的合成、药理作用和临床应用研究进展 [J].中国医药指南 ,2013 ,11(28) : 51-55.
[2] 董亚琳 ,罗秦英 ,姚鸿萍 ,等.塞来昔布的药理作用、药代动力学及临床评价 [J].中国医院用药评价与分析 ,2002 (5) : 274-276.

(本文文献格式: 徐青艳 ,陆超 ,赵玲 ,等.HPLC 法测定塞来昔布原料药中塞来昔布甲基过氧化物杂质 [J].山东化工 ,2023 ,52 (5) : 167-169.)

~~~~~

( 上接第 166 页)

[2] 杨颖.高锰酸盐指数三种测定方法的比较 [J].广州化学 ,2018 ,41( 6) : 34-37.  
[3] 刘秀 ,周宇峰 ,郭志宇 ,等.浅析准确测定高锰酸盐指数的影响因素 [J].中国水利 ,2016( 1) : 55-56.  
[4] 周艳凤 ,翁燕波 ,肖国起.高锰酸盐指数测定条件控制 [J].中国环境监测 ,1994( 2) : 36-37.  
[5] 蒋绍阶 ,石芙蓉 ,郑怀礼 ,等.紫外-可见光谱法测定高锰酸盐指数的研究 [J].光谱学与光谱分析 ,2009 ,29( 8) : 2227-2231.  
[6] 原晖.高锰酸盐指数分析仪在水环境监测中的应用 [J].水资源开发与管理 ,2019( 9) : 9-11+20.  
[7] 邓冬莉 ,张天 ,廖丹.湖水中高锰酸盐指数测定及其条件

探讨 [J].广州化学 ,2015 ,43( 24) : 137-138.  
[8] 刘伟 ,翟崇治 ,刘萍 ,等.两种高锰酸盐指数水质自动监测仪器的性能及维护对比 [J].四川环境 ,2007( 5) : 37-38+44.  
[9] 饶焕友.分光光度法测定地表水中高锰酸盐指数 [J].科技论文与案例交流 ,2015( 7) : 48.  
[10] 孙婧妍 ,吕宝阔 ,李长宏.水环境高锰酸盐指数监测研究 [J].东北水利水电 ,2018 ,36( 1) : 35-37.  
[11] 环境保护部.环境监测分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010 [S].北京: 中国环境科学出版社 ,2010.

( 本文文献格式: 李美秀 ,杨震龙 ,张旭 ,等.测定高锰酸盐指数仪器法和手工滴定法比对 [J].山东化工 ,2023 ,52( 5) : 164-166.)