

## 饮用水中高锰酸盐指数(COD<sub>Mn</sub>)测定综合实验设计

潘仲彬<sup>1</sup>, 黄世杰<sup>2</sup>, 罗云杰<sup>1,\*</sup>, 谢洪珍<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211

<sup>2</sup> 宁波海关技术中心, 浙江 宁波 315048

**摘要:** 在氧化还原滴定和分光光度法验证性实验的基础上, 设计并实施了饮用水中高锰酸盐指数(COD<sub>Mn</sub>)测定的综合创新型实验。实验过程以“学生为中心”, 通过两种方法的对比, 提高学生的实践创新能力; 通过理论与实验相结合、教学与科研相结合, 突出传统方法与新方法、验证实验与创新实验、模拟样品与实际样品的区别, 体现实验课程的“两性一度”; 通过实验中思政元素的挖掘, 落实立德树人的根本任务; 通过构建过程性评价体系, 实现对实验全面、系统的评价, 对整个实验教学过程起到了有力的推动作用。本综合创新型实验的开设为分析化学实验教学改革提供了有益的经验探索。

**关键词:** 高锰酸盐指数; 氧化还原滴定法; 分光光度法; 实验教学

**中图分类号:** G64; O6

## Design of a Comprehensive Experiment for Determining Permanganate Index (COD<sub>Mn</sub>) in Drinking Water

Zhongbin Pan<sup>1</sup>, Shijie Huang<sup>2</sup>, Yunjie Luo<sup>1,\*</sup>, Hongzhen Xie<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang Province, China.

<sup>2</sup> Ningbo Customs District Technology Center, Ningbo 315048, Zhejiang Province, China.

**Abstract:** Building upon foundational experiments in redox titration and spectrophotometry, this study outlines the design and execution of an innovative, comprehensive experiment framework for determining permanganate index (COD<sub>Mn</sub>) in drinking water. Central to this approach is a student-focused methodology that enhances practical and inventive skills through comparative analysis of two distinct techniques. This process not only bridges gap between theoretical knowledge and experimental practice, but also integrates teaching with research to underscore the distinctions between conventional and novel methods, verified and innovative experiments, and between simulated and actual samples, showing the high order, innovation and challenge of experimental course. By emphasizing the dual nature and degree of experimental coursework and incorporating ideological and political elements, the experiment fulfills the fundamental mission of moral education. Additionally, the establishment of a procedural evaluation system enables a thorough and systematic assessment of the experimental activities, significantly contributing to the pedagogical process. This innovative experiment offers valuable insights in the reform of experimental teaching within the field of analytical chemistry.

**Key Words:** Permanganate index; Redox titration; Spectrophotometry; Experimental teaching

收稿: 2023-11-12; 录用: 2024-02-29; 网络发表: 2024-03-13

\*通讯作者, Emails: luoyunjie@nbu.edu.cn (罗云杰); xiehongzhen@nbu.edu.cn (谢洪珍)

基金资助: 浙江省课程思政教学研究项目; 浙江省“十四五”研究生教育改革项目; 宁波大学教研项目(JYXM2024071, JYXM20244073); 宁波大学线上线下混合式课程

全世界在自然水体中检测到超2000种的有机污染物。这些有机物很大部分对人体具有毒性，且有机物的存在会消耗水中大量的氧，导致水体腐败变臭，水生生物大量死亡<sup>[1-2]</sup>。因此，重视水质中有机物含量的变化，加强水质监管对生态环境和人类身体健康都具有重要意义。化学耗氧量(COD)是衡量水体受有机物和还原物质污染的综合指标，通过氧化剂如重铬酸盐、高锰酸盐对有机物进行氧化，由消耗的氧化剂量计算耗氧当量来表征<sup>[3]</sup>。较清洁的生活饮用水、水源水和地表地下水，主要是用高锰酸盐指数(COD<sub>Mn</sub>)来表征。2023年3月国家市场监督管理总局(国家标准化管理委员会)批准发布了GB/T 5750-2023《生活饮用水标准检验方法》系列标准<sup>[4]</sup>，并于2023年10月1日起正式实施。新标准GB/T 5750.7有机物综合指标中的高锰酸盐指数的检测，采用了氧化还原滴定法，也就是酸性高锰酸钾法和碱性高锰酸钾法，同时还新增了分光光度法。分析化学实验教学中测定生活饮用水的COD<sub>Mn</sub>主要采用酸性高锰酸钾法，该方法耗时长，工作强度大，易引入主观误差和造成二次污染，还难于实现同时测定多个样品COD<sub>Mn</sub>的要求，但其相对误差较小。分光光度法相对于氧化还原滴定法具有分析速度快、省时节能、能测定批量样品等优点，但其相对误差较大。同时，近年来文献中也提出了一些新型COD<sub>Mn</sub>的测定方法，例如电化学法、化学发光法、生物法等<sup>[5-10]</sup>，这些方法往往具有试剂用量少、操作简单、容易实现自动化检测等特点。

本实验所涉及理论知识对应于分析化学中的教学内容，分别是氧化还原滴定、分光光度法、分析化学中的误差及数据处理和样品采集及处理等章节内容，大部分分析化学实验教学中都安排了对应于上述教学内容的验证性实验，例如氧化还原滴定法测定钙盐中钙的含量；吸光光度法测定铁的含量。上述验证性实验往往存在以下几个问题<sup>[11-13]</sup>：(1) 实验过程中，学生通常按照实验参考书和实验讲义的步骤，采用“照方抓药”的方式完成实验，学生对实验的整个过程参与度不够。(2) 教学实验过程中通常省略了样品的前处理步骤，测定的样品一般是人工模拟样品，实验缺乏难度、深度和挑战度，学生用理论知识解决实际问题的能力得不到培养。(3) 实验教学过程中缺乏课程思政元素的深入挖掘和融入，思想政治教育与实验教学融合不够。(4) 考核评价方式比较单一，通常是“重结果，看数据”的考核方式，教师往往根据实验结果和实验报告评分，导致学生对实验过程敷衍了事，成绩区分度不够、不能体现实验考核的过程性。

饮用水中COD<sub>Mn</sub>测定是针对上述问题，参考国家标准检验方法和文献检测方法，结合本校实验室条件设计的综合创新型实验，实验过程分别采用氧化还原滴定法(酸性高锰酸钾法)和分光光度法对比测定饮用水中的COD<sub>Mn</sub>，并根据实验结果对两种不同分析方法进行比对和评价。

## 1 实验教学设计及创新

### 1.1 贯彻以“学生为中心”的理念，培养学生的实践创新能力

整个实验教学过程从实验分组、实验方案设计、实验前期准备和实验条件优化、实验过程到结果的计算、实验数据的科学评价等各环节都贯彻以“学生为中心”的理念，充分体现实验过程中以教师为主导、学生为主体。针对两种不同的实验方法，教师设置实验各个环节需要解决的问题(表1和表2)，学生以理论知识和前期验证性实验为基础，通过团队协作分工，完成查阅文献→设计实验方案→前期试验条件优化→请教教师→解决问题→确定实验方案→执行实验方案→得出实验结果→实验结果科学评价的整个实验过程。

### 1.2 提升实验内容的深度和广度，体现实验课程的“两性一度”

本综合创新型实验的设计注重实验与理论知识相结合、教学与科研相结合，突出传统方法与新方法、验证实验与创新实验、模拟样品与实际样品的区别，体现实验课程的高阶性、创新性和挑战度(两性一度)(图1)。

化学本身是一门实验性学科，理论知识要在实验中验证和应用。本实验内容与理论教学中氧化还原滴定法、吸光光度法、分析试样的采集与处理和化学分析中误差与数据处理等章节内容密切结合，巩固理论知识的同时，锻炼学生利用理论知识解决实际问题的能力。本实验分光光度法中各种

表1 酸性高锰酸钾法COD<sub>Mn</sub>实验各环节教师设置问题

实验环节	教师设置问题	实验环节	教师设置问题
实验分组	四位同学一组，自主选择测定方法	实验过程	实验前为什么要对锥形瓶进行预处理？ 水样消解的时间一定要准确吗？ 滴定过程中温度如何控制？ 为什么最后要确定校正系数？
实验方案的使用范围	酸性高锰酸钾法适用于分析哪些种类的水样？ 其他水样用什么方法检测？ 本方法测定的浓度范围是多少？ 设定范围的原因是什么？	结果计算	耗氧量(COD <sub>Mn</sub> )的计算公式是如何推导的？
实验原理	请用化学反应方程式表示测定原理	数据评价	同组同学的分析结果如何评价？ 不同组的分析结果如何评价？ 不同分析方法所得结果又如何评价？
实验试剂	硫酸溶液的配制过程需要注意什么？ 硫酸溶液中为什么要加KMnO <sub>4</sub> 至微红色？ 为什么要校正KMnO <sub>4</sub> 的浓度？		

表2 分光光度法测定COD<sub>Mn</sub>实验各环节教师设置问题

实验环节	教师设置问题	实验环节	教师设置问题
实验分组	四个同学一组，自主选择测定方法	实验过程	如何选择测定波长？ 如何优化硫酸的用量？ 如何优化消解温度和时间？ 如何优化KMnO <sub>4</sub> 浓度和用量？
实验方案可行性分析	分析分光光度法和酸性高锰酸钾法各自的优势和劣势	结果计算	如何绘制吸收曲线和标准曲线？ 如何计算样品的高锰酸指数？
实验原理	分光光度法测定COD <sub>Mn</sub> 的原理是什么？	数据评价	同组同学的分析结果如何评价？ 不同组的分析结果如何评价？ 不同分析方法所得结果如何评价？
实验试剂	硫酸溶液的配制过程需要注意什么？ 硫酸溶液中为什么要加KMnO <sub>4</sub> 至微红色？ 为什么选择葡萄糖作为标准溶液？ 标准溶液的浓度范围如何选择？		



图1 “两性一度”在本实验教学中的体现

实验条件的优化和最佳实验条件的选择,贯彻了科学研究的思想,增加了实验的难度、深度和挑战性。本实验采用酸性高锰酸钾法和分光光度法对比测定 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ,让学生认识到测定同一目标样品可以采用不同的实验方法,并对分析结果进行比较和评价,分析不同方法的优势和劣势。不同方法的提出也启发了学生后续进一步探索测定水体中 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的其他前沿新方法。在实验过程中贯彻以“学生为中心”的理念,学生参与从实验方案设计、实验准备、实验过程到实验结果评价的整个过程,让学生切实体会到传统“照方抓药”式的验证实验和综合创新型实验的差别。实验过程中测定对象由传统实验中的模拟样品,变成了实际样品。由于实际样品中干扰物质的差别,增加了实验结果的不确定性,也增加了实验的难度和挑战性。

### 1.3 挖掘实验中的思政育人元素,落实立德树人的根本任务

#### 1.3.1 增强学生的生态环保理念

通过分析各类水体中有机物的来源及危害,引导学生深入了解化学学科与环境保护之间的关系,同时也能激发学生学习化学知识的兴趣和热情,从而增强其生态环保意识。从案例和数据让学生深刻理解习总书记“绿水青山就是金山银山”的生态环保理念。落实在学生自身实际行动中,就是要遵循实验室“三废”的回收、排放等各项标准。日常生活中做到合理利用、节约资源,减少污染物的排放量,保护生态环境,促进人与自然和谐共生,使学生形成绿色发展的观念。

#### 1.3.2 培养学生精益求精、一丝不苟的科学精神和科研精神

分析化学实验教学目标中最重要的项是树立学生严格的“量”的概念。例如本实验酸性高锰酸钾法中各个实验环节,从实验试剂的配制、实验仪器的准备、实验过程、结果的计算都严格体现了精准“量”的概念。分光光度法中通过各种实验条件的优化,提升分析方法的灵敏度和精确度。精准是一种追求极致的求真思想,需要严谨、实事求是的态度,也是实验科研过程中精益求精的科学精神。

#### 1.3.3 提升学生求真务实、学以致用科学素养

本实验通过对比两种实验方法测定同一水样。从检验目的和态度、数据的取舍等角度引导学生达成对可靠性检验态度的共识。通过对饮用水实际样品的分析和分析工作者的角色体验,提升学生的专业自豪感、学以致用和求真务实的科学素养。

#### 1.3.4 构建过程性评价体系

传统实验“重结果,看数据”的考核方式,使得学生对于实验过程敷衍了事。因此强调过程的、重视提升程度的考核评价方式,对于分析化学实验教学的实施十分重要。基于此,为保证过程考核有效实施,根据实验内容设置合理的过程性评价指标尤为重要。本实验设置的过程性评价指标、评价细则及占比如表3所示。该过程性评价体系对实验的全过程进行全面的、系统的评价,让学生成为学习的主体,学生为自己的学习负责,对整个实验教学过程起到了有力的推动作用。

表3 过程性评价体系细则

过程性评价指标	评价细则	成绩占比
实验方案设计	实验方案设计是否合理、详尽	20%
教师设置问题完成度	通过课前提问、实验过程和实验报告了解问题完成度	5%
实验准备和前期实验条件优化	实验试剂、仪器准备是否完整、符合规范,实验条件优化过程是否合理	15%
实验过程	实验操作是否规范、过程是否合理、“三废”处理情况、 实验室卫生打扫情况等	25%
分析结果及评价	考查分析结果的准确度、精密度,评价同组成员和不同分析方法数据的 显著性差异	25%
实验报告和反思	实验报告书写是否完整、合理,反思是否体现实验成功和待改进之处	10%

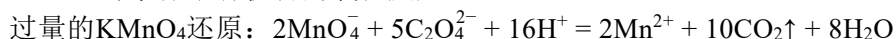
## 2 实验过程及结果评价

全班32名同学分成8组,其中4组同学采用酸性高锰酸钾法,另外4组同学采用分光光度法分别测定教学楼中饮用水的 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 。实验结束后采用同样方法的4组同学经过讨论,总结相应方法的实验流程、实验条件的优化,并对该方法的分析结果进行科学评价,得出实验结论。

### 2.1 实验原理和实验流程

#### 2.1.1 酸性高锰酸钾法

酸性高锰酸钾法属于氧化还原滴定法。其原理是 $\text{KMnO}_4$ 在酸性溶液中将还原性物质氧化,过量的高锰酸钾用草酸还原。反应方程式如下:



具体的操作流程是准备采集的水体样本、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{NaC}_2\text{O}_4$ 等材料,向水样中加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和定量的 $\text{KMnO}_4$ ,放入沸水中加热30 min。还原剩余的 $\text{KMnO}_4$ 时加入过量的 $\text{NaC}_2\text{O}_4$ ,然后用标准溶液 $\text{KMnO}_4$ 回滴剩余的未参加反应的 $\text{NaC}_2\text{O}_4$ ,据 $\text{KMnO}_4$ 消耗量表示耗氧量(以 $\text{O}_2$ 计 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),计算出水样的 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ,具体实验流程如图2所示。

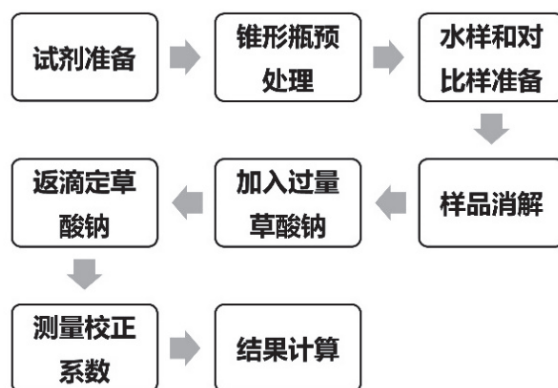


图2 酸性高锰酸钾法测定 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 实验流程

#### 2.1.2 分光光度法

分光光度法测定 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 是基于 $\text{KMnO}_4$ 为对可见光有选择性吸收的原理而建立的仪器分析方法。饮用水水样与加入的过量酸性 $\text{KMnO}_4$ 发生化学反应,由于 $\text{KMnO}_4$ 为紫红色,对波长为525 nm的可见光有最大吸收,根据其吸光度值,对未反应的 $\text{KMnO}_4$ 进行测定,最后根据建立的标准曲线,测定计算水样中的 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 。

根据参考文献<sup>[14-16]</sup>并结合教师科研成果,分光光度法测定生活饮用水中 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的具体操作流程是:(1) 配制 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、系列葡萄糖标准使用液和葡萄糖对比样,准备水样;(2) 标准使用液、对比液和水样的消解;(3) 实验条件的优化和选择,包括测定波长、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 用量、消解温度和时间等条件;(4) 系列标准溶液吸光度的测定及标准曲线的建立;(5) 对比样和水样吸光度的测定,计算结果,具体实验流程如图3所示。

## 2.2 实验条件的优化

### 2.2.1 酸性高锰酸钾法

酸性高锰酸钾法测定饮用水的 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 以下几个地方需要重点关注:(1)  $\text{KMnO}_4$ 溶液的配制要用不含还原性物质的实验室用水煮沸2 h,并于暗处静置过夜后用G-3玻璃砂芯漏斗过滤,以除去其中含有的少量二氧化锰等杂质,降低或避免高锰酸钾的分解;(2) 高锰酸钾标准溶液的浓度在 $0.0098\text{--}0.0100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间能较好地确保测定结果的准确性;(3) 水样的加热时间和加热温度是非常关键的

影响因素,要严格控制;(4)加入草酸钠溶液和高锰酸钾返滴定过程的温度宜保持在70–80 °C,这样既可保证氧化反应快速完成,又可最大程度地降低草酸钠分解导致的数据偏低的现象。

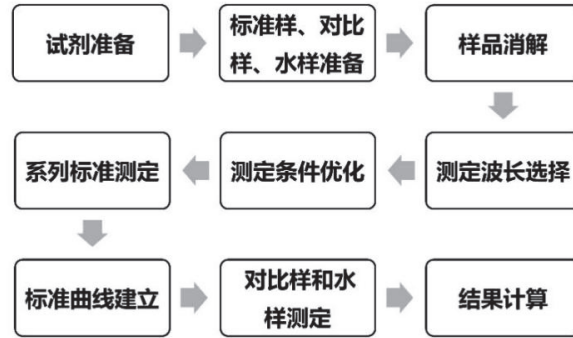


图3 分光光度法测定COD<sub>Mn</sub>实验流程

### 2.2.2 分光光度法

实验前期采用分光光度法的各组同学对实验条件进行摸索和优化,对测定波长、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的用量、加热温度和时间等条件进行优化和选择,其结果如图4所示。最终确定最优的实验条件是:测定波长为525 nm, 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的用量为5 mL, 加热温度为100 °C, 加热时间为5.00 mL。最后在最优实验条件下,建立该方法的标准曲线。

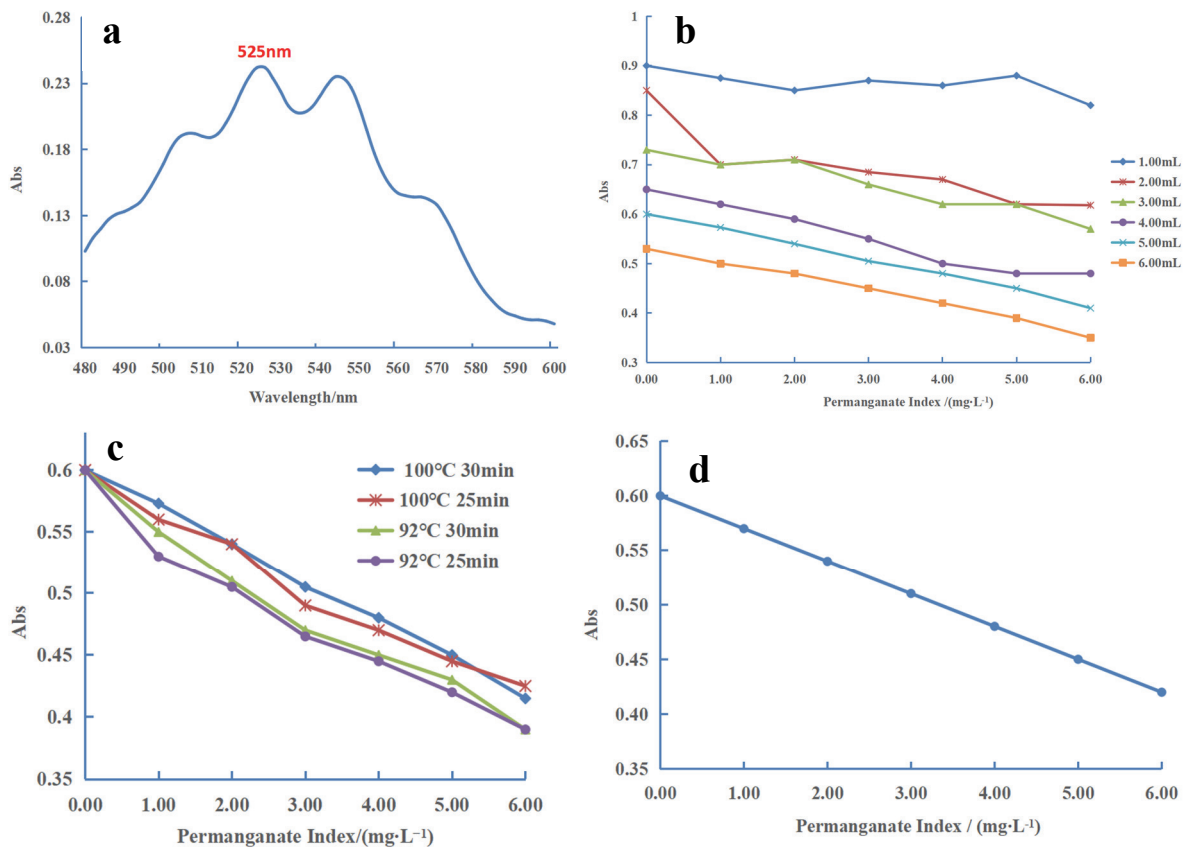


图4 分光光度法实验条件的优化和选择

a. 测定波长的选择; b. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>用量; c. 加热温度和时间选择; d. 标准曲线

### 2.3 实验结果对比与评价

采用两种方法的4组同学, 分别对 $1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的葡萄糖标准溶液进行测定, 得到了表4的结果。从表中的结果可以看出, 分光光度法与酸性高锰酸钾法测定的两种标准溶液 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的相对误差都比较小, 并且分光光度法与酸性高锰酸钾法的数据吻合度比较好。从相对标准偏差(RSD)和相对误差(RE)数据可以看出, 分光光度法的精密度和准确度都比酸性高锰酸钾法稍差一些, 但是都在误差允许范围内<sup>[15]</sup>。同时, 采用两种方法的同学用F检验法检验了两种分析方法没有显著性的差异。

表4 酸性高锰酸钾法与分光光度法对比实验结果

理论浓度	使用方法	第一组	第二组	第三组	第四组	平均值	RSD/%	RE/%
$1.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	酸性高锰酸钾法	1.25	1.20	1.24	1.18	1.22	2.25	1.67
	分光光度法	1.14	1.18	1.21	1.16	1.17	2.35	-2.50
$2.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	酸性高锰酸钾法	2.42	2.47	2.36	2.43	2.43	1.23	1.25
	分光光度法	2.35	2.31	2.42	2.33	2.35	2.45	-2.08

最后8组同学分别对教学楼中的饮用水进行了 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的测定, 酸性高锰酸钾法测定 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的平均值是 $2.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 分光光度法测定 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的平均值是 $2.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 3 结语

本实验利用酸性高锰酸钾法和分光光度法对比测定了饮用水中的 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ , 实验结果表明相对于分光光度法, 酸性高锰酸钾法相对误差较小。但是分光光度法也有其自身优势, 表现在实验过程中建立了工作曲线, 能实现同时测定多个样品的 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ , 分析速度相对较快, 同时其准确度和精密度也在误差允许范围内。实验过程锻炼了学生用理论知识解决实际问题的能力和实践创新能力、培养了学生的科研精神、提高了学生的生态环保意识, 有助于培养具有扎实专业基础和创新精神的高素质专门人才。

### 参 考 文 献

- [1] 吴丹, 王昆, 周剑锋. *化学工程*, **2023**, 51 (1), 1.
- [2] Ma, J. *Trends Environ. Anal. Chem.* **2017**, 14, 37.
- [3] Zhang, R.; Li, Y. S.; Luo, Y. X.; Luo, Y. X.; Zhang, X. Y.; Wen, R.; Gao, X. F. *Microchem. J.* **2023**, 187, 108445.
- [4] 国家市场监督管理总局(国家标准化管理委员会). GB/T 5750-2023 生活饮用水标准检验方法. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [5] Zhang, S. Q.; Li, L. H.; Zhao, H. J.; Li, G. Y. *Sens. Actuators B Chem.* **2009**, 141 (2), 634.
- [6] Yao, H.; Wu, B.; Qu, H. B.; Chen, Y. Y. *Anal. Chim. Acta* **2009**, 633 (1), 76.
- [7] Ankita Sinha, D.; Zhao, H. M.; Chen, J. P.; Mugo, S. M. *Encyclopedia of Analytical Science*, 3rd ed.; Elsevier: Amsterdam, the Netherlands, 2019; p. 258.
- [8] Wang, F.; Zhang, P. P.; Yan, W. J.; Jia, M. R.; Su, X. K.; Wang, J. N.; Tian, S. Y. *J. Hydrol.* **2023**, 620, 129544.
- [9] 冯亚君, 常淼, 周健楠, 沈秀娥. *干旱环境监测*, **2023**, 37 (1), 5.
- [10] 孟庆庆. *黑龙江环境通报*, **2019**, 43 (4), 65.
- [11] 刘红云, 邵娜, 欧阳津, 那娜. *化学教育(中英文)*, **2022**, 43 (16), 16.
- [12] 党雪平, 叶勇, 文为, 陈怀侠, 王凯. *化学教育(中英文)*, **2022**, 43 (10), 74.
- [13] 柳玉英, 王平, 王粤博, 刘青, 蔺红桃, 张天, 范慧清. *实验室研究与探索*, **2018**, 37 (4), 217.
- [14] 杨朝坤, 蔡极伦. *广州化工*, **2022**, 50 (19), 15.
- [15] 蒋绍阶, 石芙蓉, 郑怀礼. *光谱学与光谱分析*, **2009**, No. 29, 2227.
- [16] 吴丹, 王昆, 周剑锋. *化学与工程*, **2023**, 51 (1), 1.