

SAN++连续流动分析仪测定地表水中高锰酸盐指数的介绍

高迪

水利部海委漳卫南运河管理局

DOI:10.32629/hwr.v4i9.3323

[摘要] 采用连续流动分析仪测定水中 COD_{Mn} ,标准曲线的相关系数达到0.999以上,相对标准偏差处于1.23%~2.25%,环境样品测定结果与国标法相对偏差均在7%以内,能实现大批量水样的快速测定。

[关键词] 连续流动分析仪; 测定; COD_{Mn}

中图分类号: TH83 **文献标识码:** A

高锰酸盐指数(COD_{Mn})是指在一定条件下,以高锰酸钾为氧化剂处理水样时所消耗的氧化剂量。它是反映水中有机污染物含量的综合指标,数值的大小与水中所含有机污染物的多少呈正相关关系,数值越大说明污染越严重。

测定水中 COD_{Mn} 一般采用的是国家标准法《水质高锰酸盐指数的测定》(GB 11892-1989),此方法操作繁琐、分析时间长、效率低、易出现人为误差。连续流动分析仪测定水中 COD_{Mn} 可以弥补传统方法测定中的短板,实现大批量水样的快速测定,对水质监测工作具有十分重要的推广价值。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

1.1.1 水样采集

本研究中所采集水样为漳卫南运河流域的地表水。测定 COD_{Mn} 的水样采集后,加入硫酸,使 $pH \leq 2$,可以抑制微生物的活动。

1.1.2 主要仪器

荷兰SAN++连续流动分析仪。

1.1.3 主要试剂

0.02mol/L的高锰酸钾储备液:将3.16g的高锰酸钾溶于950ml的蒸馏水中,然后定溶于1L的容量瓶中。

酸性试剂:将5ml上述0.02mol/L高锰酸钾储备液稀释于800mL的蒸馏水中,搅拌均匀,然后加入20ml硫酸,将溶液煮沸1分钟,冷却后定容于1L容量瓶中。

1.2 实验方法

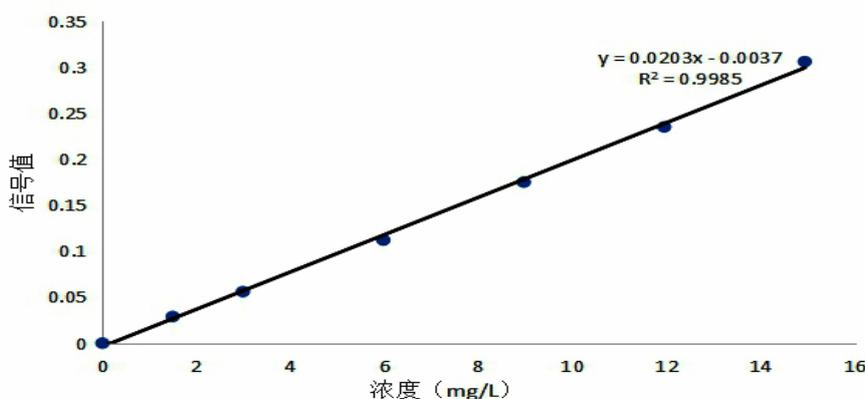


图1 COD_{Mn} 的校准曲线

1.2.1 方法原理

在蠕动泵的推动作用让水样和试剂进入化学反应模块。在95℃的加热条件下,水样与酸性的高锰酸钾溶液发生氧化反应,其消耗所余高锰酸钾流经比色池,在520nm波长下测量水样和标准系列的吸光度,通过相关计算得出相应的 COD_{Mn} 数值^[1]。

1.2.2 测定步骤

将试剂管路插入对应的试剂瓶中,将进样器清洗管放入蒸馏水中;放下空气拉环;打开主机;打开信号转换器;打开自动进样器,压好蠕动泵;打开电脑软件;打开循环冷却水,打开加热器;打开分析程序,开启基线;编制样品表格,并按表格顺序将样品摆放好;待基线走稳后开始分析,最后打印成果数据^[2]。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线

选取浓度为298mg/L的 COD_{Mn} 标准溶液,

分别取0、0.5、1、2、3、4、5mL标准溶液用蒸馏水定容到100mL的容量瓶中,得到的 COD_{Mn} 浓度分别是0、1.49、2.98、5.97、8.95、11.94、14.92mg/L。以 COD_{Mn} 浓度为横坐标,以仪器的测定信号值为纵坐标,绘制校准曲线。线性方程为 $y=0.0203x-0.0037$,相关系数为0.9992,大于0.999,证明线性关系良好。见图1。

2.2 方法检出限

取空白样品,连续测定11次。 $MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S^{[3]}$,公式中:MDL为方法检出限;n为样品的平行测定次数;t为自由度为n-1,置信区间为99%时的f分布(单侧);S为n次平行测定的标准偏差。其中,自由度为n-1,置信区间为99%时的t值可通过t分布分位数表查得, $t_{(10,0.99)}=2.764$ 。由上述公式计算得出,检出限为0.0351mg/L,小于 COD_{Mn} 国标滴定法的检出限0.5mg/L,符合地表水检测的条件。结果见表1。

表1 方法检出限测试数据表

平行空白 样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
测定值 (mg/L)	0.04	0.05	0.06	0.03	0.04	0.07	0.05	0.06	0.05	0.04	0.03
平均值 (mg/L)	0.047										
标准偏差	0.0127										
t 值	2.764										
检出限 (mg/L)	0.0351										

表2 精密度测定结果表

COD _{Mn} 标准值 (mg/L)	1.81±0.13		2.22±0.16		3.88±0.28	
COD _{Mn} 测定值 (mg/L)	1.75	1.82	2.18	2.15	3.79	3.80
	1.78	1.8	2.16	2.17	3.88	3.85
	1.76	1.77	2.25	2.28	3.93	3.94
COD _{Mn} 测定平均值 (mg/L)	1.80		2.20		3.88	
相对标准偏差	2.25%		2.24%		1.23%	
相对误差	4.00%		4.93%		4.76%	

2.3 精密度实验

选取3种不同浓度的有证标准物质,分别重复测定6次。由结果可知,相对误差分别为4.00%、4.93%和4.76%,准确度高;相对标准偏差分别为2.25%、2.24%和1.23%,方法精密度高。结果见表2。

2.4 方法比对

对同一批环境下的6个地表水水样的COD_{Mn}指标进行测定,分别采用连续流动分析法和国标滴定法进行比对。2种方法测定出来的相对偏差都在7%以内,没有显著性差异,符合水质分析的标准。结果见表3。

果见表3。

表3 连续流动分析法和滴定法测定结果对比表

样品 编号	连续流动分 析法(mg/L)	滴定法 (mg/L)	相对偏 差(%)
1	1.5	1.6	6.5
2	5.0	5.2	3.9
3	4.3	4.5	4.5
4	6.9	7.3	5.6
5	5.5	5.6	1.8
6	9.0	9.4	4.3

3 结论

(1)使用连续流动分析法测定水中COD_{Mn},检出限低、准确度高、精密度好。跟国标滴定法比较,对于实际水样的测定,两种方法的测定结果偏差较小,符合质量控制要求。

(2)连续流动分析仪用模块化的设计方法代替了繁琐的手工操作,降低了人为主观因素对测定结果的影响,分析速度快、试剂消耗量低、操作简便、节省了人力、对环境友好,可以进行大量的水样测定。该方法实现了水质监测工作的自动化,具有较高的推广使用价值。

[参考文献]

- [1]何雨曦.连续流动分析法测定水中高锰酸盐指数研究[J].东北水利水电,2017,(6):26-27.
- [2]高园园,杨苗苗.连续流动分析仪测定水中COD_{Cr}的方法介绍[J].海河水利,2019,(6):52-53.
- [3]张星星.流动注射法测定地表水中高锰酸盐指数的研究[C]//中国环境科学学会学术年会论文集,2016.