

• 研究报告 •

水体中高锰酸盐指数的流动注射分析方法

洪陵成, 程书萍

(河海大学环境水利科学研究所, 江苏 南京 210098)

摘 要: 研究了用流动注射分析技术测定水体中高锰酸盐指数。使用新发明的耐腐蚀恒流泵、低记忆高效混合器、不存留气泡流通池等部件, 通过高温高压, 缩短消解时间, 从而建立了一种可用于无人值守的自动在线快速监测水体中高锰酸盐指数的分析方法。

关键词: 高锰酸盐指数; 流动注射; 分析方法; 在线监测

中图分类号: X 830. 2 文献标识码: A 文章编号: 1006- 2009(2001)01- 0020- 04

Mobile-injection Method to Analyze Permanganate Index

HONG Ling-cheng, CHENG Shu-ping

(*Environmental Hydraulic College, Hohai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China*)

Abstract: The mobile-injection method to analyze permanganate index was researched. A new analysis method to determine permanganate index which can be used for the fast and automatic on-line monitoring was established with newly-developed appliance of the corrosion-resistant constant flow pump, low-memory high-effect mixer and currency pool in which bubble was kept out, and through high temperature and high pressure and short-time digesting time.

Key words: Permanganate index; Mobile injection; Analysis Method; On-line monitoring

用流动注射分析法(以下简称 FIA 法)测定高锰酸盐指数, 伊永隆史^[1]已进行了许多研究工作, 并且已有实验室的高锰酸盐指数 FIA 仪器。但使其实现无人值守全自动在线连续测定, 必须解决缺乏能长期稳定运行的耐腐蚀恒流泵和不存留气泡流通池等问题。现利用已经研制成功的全自动 COD 在线监测系统硬件^[2], 以及新发明的低记忆高效混合器, 建立了在高温高压条件下, 可长期稳定地连续快速测定高锰酸盐指数的方法。该法可使全自动在线快速测定高锰酸盐指数的仪器较易实现。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

HsP- 20 型耐腐蚀高压恒流泵(南京博能新应用技术研究所);

6通自动采样阀(南京博能新应用技术研究所);

新型低记忆高效微型混合器(南京博能新应用技术研究所);

高精度恒温加热器(南京博能新应用技术研究所);

耐高压不存留气泡流通池(南京博能新应用技术研究所);

台式自动平衡记录仪(上海大华仪器厂);

7230 型分光光度计(上海分析仪器厂, 博能所改装)。

1.1.2 试剂

KMnO₄ 溶液: 称 3.16 g 高锰酸钾, 溶于 1 L 水中煮沸, 消耗 200 mL 水, 加 200 mL 水再煮 10 min 过滤, 量取上清液 500 mL 于棕色瓶中备用, 其浓度约 0.02 mol/L。

H₂SO₄ 溶液: 根据需要配制, 并使溶液内含

收稿日期: 2001- 01- 02

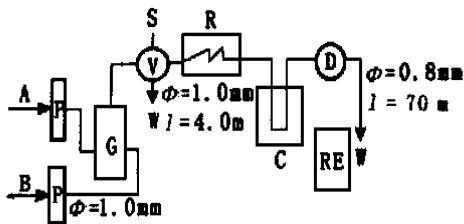
第一作者简介: 洪陵成: (1957-), 男, 江苏泰兴人, 博士, 大学, 已发表论文 14 篇。

0.1 mol/L (NH₄)₂SO₄。

葡萄糖标准液: 称 0.468 6 g 葡萄糖溶于 500 mL 水中, 其理论耗氧量为 1 000 mg/L。配制的标准系列, 用国家环保总局制定的标准方法^[3]进行标定, 以其值作为 COD 标准值(约为其理论耗氧量的 50%^[4,5])。

1.2 实验流程

自行组装的 FIA 装置流程如图 1 所示, H₂SO₄ 溶液和 KMnO₄ 溶液分别由两个恒流泵泵入混合器, 充分混合, 待记录仪基线平滑后, 注入样品, 混合液在反应管中经恒温加热器加热, 再经冷却室冷却后进入流通池, 测定 Mn⁶⁺ 被减少而引起的负峰值, 记录。



A—KMnO₄; B—H₂SO₄+ (NH₄)₂SO₄; P—耐腐蚀高压恒流泵; G—新型低记忆高效混合器(沟深 0.5mm, 沟宽 0.5mm, 沟间隔 1mm, 掩盖有机玻璃, 密封); V—自动六通采样阀; S—样品; R—恒温加热器; C—冷却器; D—分光光度计; RE—记录仪; W—废液

图 1 实验流程

2 工作条件选择

实验中影响因素虽很多, 但主要是硫酸浓度、高锰酸钾浓度、加热温度、反应管长、管径和流速等等。为使测定结果具有较高的精确度和准确性, 必须选择合适的测定条件。

2.1 反应温度

在实验中为了缩短反应时间, 同时又要达到与标准方法几乎相同的氧化率, 经大量试验选用了高温(120℃) 高压(607.95 kPa) 的反应条件。

2.2 硫酸的浓度

试验时选择硫酸浓度的工作条件为: H₂SO₄/KMnO₄= 1/1; 反应温度 120℃; 反应管直径 1 mm; 反应管长 4 m; 流量 1.4 mL/min; 进样体积 30 μL。

配制硫酸: 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%。COD 标准液: 40 mg/L, 100 mg/L。

经分组实验, 当硫酸浓度为 15% 时为最佳浓度值, 见图 2。

2.3 KMnO₄ 溶液浓度和波长选择

工作条件:

15% 硫酸, 内含 0.1 mol/L (NH₄)₂SO₄。

在选择波长前, 先在 λ= 525 nm 处用不同浓度的 KMnO₄ 溶液对其进行粗选, 以确定大致浓度范围。

其他条件同 2.2。

实验结果见表 1。

表 1 不同浓度 KMnO₄ 测定的峰高

浓度 c/(mmol·L ⁻¹)	10	8	3	1	0.6
峰高 h/mm	45.0	60.5	65.0	52.5	40.0

在表 1 中 KMnO₄ 浓度为 3 mmol/L 最佳。考虑到水样中可能有更高浓度的 COD, 故将测定量程选择 6 mmol/L 和 5 mmol/L, 在不同的波长下进行测定, 测得结果见图 3。

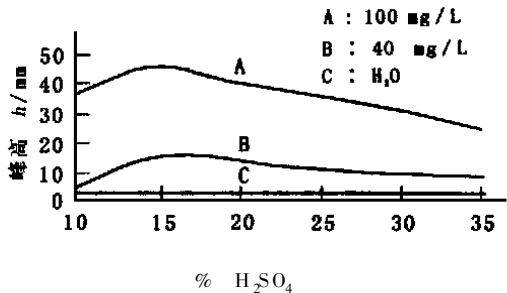


图 2 不同硫酸浓度下测得的峰值

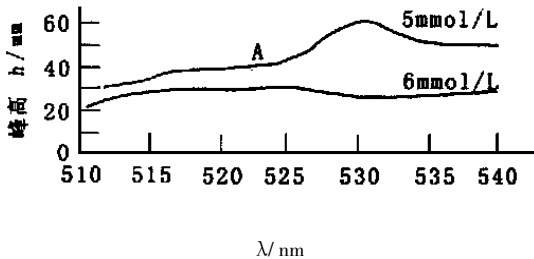


图 3 在不同 KMnO₄ 浓度和不同波长下测得的峰值

实验时选 KMnO₄ 浓度为 5 mmol/L; 测定波长 λ= 530 nm。

2.4 反应管长、进样体积、载流流量

采用正交试验法, 选定 4 个因素 l (管长), V (进样体积), qv (流量), d (管径), 设每个因素有 3 个水平, 见表 2。选定 L₉(3⁴) 正交试验表, 见表 3。

表 2 因素与水平

因素	管长 l/m	进样体积 V/ μ L	流量 $q_v/(mL \cdot min^{-1})$	管径 d/mm
水平	2.0	20	1.0	0.5
	4.0	40	1.4	0.8
	6.0	60	1.8	1.0

表 3 $L_9(3^4)$ 正交试验

试验号	列号			
	1(l)	2(V)	3(q_v)	4(r)
1	1(2.00)	1(20)	3(1.8)	2(0.8)
2	2(4.00)	1(20)	1(1.0)	1(1.0)
3	3(6.00)	1(20)	2(1.4)	3(0.5)
4	1(2.00)	2(40)	2(1.4)	1(1.0)
5	2(4.00)	2(40)	3(1.8)	3(0.5)
6	3(6.00)	2(40)	1(1.0)	2(0.8)
7	1(2.00)	3(60)	1(1.0)	3(0.5)
8	2(4.00)	3(60)	2(1.4)	2(0.8)
9	3(6.00)	3(60)	3(1.8)	1(1.0)

工作条件: $KMnO_4$ 浓度为 5 mmol/L, 测定波长 $\lambda = 530$ nm, COD: A= 160 mg/L, B= 80 mg/L。正交试验结果如图 4 所示。

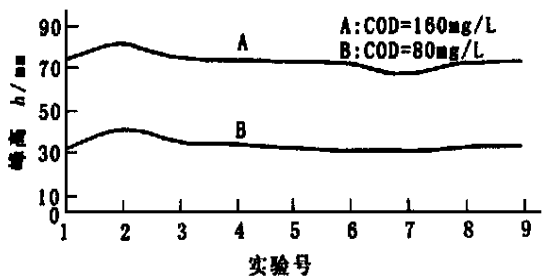


图 4 正交试验结果

根据以上试验结果, COD 最高峰值为试验 2

表 6 精密度试验结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
峰高 h/mm	86.0	86.2	86.7	87.5	87.0	86.0	86.3	86.8	86.1	86.3
峰高平均值 h/mm	86.4									

3.2 用流动注射分析法和标准方法实测废水样表 7 是用 FIA 法和标准法实测的某纺织厂、

号, 故最终试验条件确定为:

H_2SO_4 : 15% [内含 0.1 mol/L $(NH_4)_2SO_4$];
 $KMnO_4$: 5mmol/L;
 管径: 1.0 mm; $KMnO_4/H_2SO_4 = 1:1$;
 流量: 1.0 mL/min; 温度: 120 $^{\circ}C$;
 反应管长: 4 m; 采样环体积: 20 μ L;
 波长: 530 nm。

3 结果和讨论

3.1 方法的准确度、精密度和重现性试验

在实测水样的同时, 用国家环境监测总站发放的质控样品进行测试, 以判断该方法的准确性。

1[#] COD 值为(124.4 \pm 6.2) mg/L, 2[#] COD 值为(44.4 \pm 2.7) mg/L。

试验数据见表 4, 结果表明该方法的氧化率与标准方法有很好的 consistency。

表 4 质控样实测数据

质控样	1 [#]			2 [#]		
峰高 h/mm	59.0	60.0	60.5	22.5	22.5	23.0
COD 测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	126.3	128.6	129.7	43.8	43.8	44.9
COD 平均值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	128.2			44.2		

重现性试验结果如表 5 所示, 其变异系数为 0.74%。

表 5 重现性试验结果

序号	1	2	3	4
峰高 h/mm	56.0	56.7	56.5	57.0
峰高平均值 h/mm	56.6			

精密度试验结果如表 6 所示, 其变异系数为 0.39%。

某食品厂、某化工厂排水口水样数据。

表 7 高锰酸盐指数 FIA 法和标准方法实测的废水样品对比分析

水样 编号	峰高 h/mm			FIA 法				标准方法				
				测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$		平均值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$		测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$		平均值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$		
纺织 厂	1	38.0	38.5	38.5	78.8	80.0	80.0	79.6	75.1	76.7	78.5	76.8
	2	51.5	51.5	52.0	109.4	109.4	110.5	110.0	90.4	94.3	97.0	93.9
	3	56.0	56.5	56.5	119.5	120.6	120.6	120.2	110.1	115.3	107.7	110.0
食品 厂	1	27.0	27.5	27.0	54.0	54.0	55.1	54.4	49.7	50.5	54.3	51.5
	2	64.5	65.0	65.0	138.8	140.0	140.0	139.5	130.5	127.7	120.3	126.2
化工 厂	1	36.0	36.5	36.5	74.3	75.5	75.5	75.1	70.3	73.7	72.1	72.0
	2	47.0	47.5	48.0	99.2	100.3	100.3	100.0	93.8	94.7	90.4	93.0
	3	69.0	69.5	69.5	149.0	150.0	150.0	149.7	142.8	147.5	152.9	147.7

4 结束语

由于使用了 COD 全自动在线监测仪成熟的硬件和软件技术,使得实验装置在恒流、恒温、混合测定方面都有很好的精度和重现性。高锰酸盐指数是一相对条件下的测量值,该文的主要工作是寻找与标准测定方法相同氧化率的工作条件。和 COD 全自动在线监测仪具有驯化功能一样,高锰酸盐指数的 FIA 法测定也同样可以通过改变恒温室的温度来驯化仪器,使测定的值和标准方法测定的值一致。

通过试验表明,用 FIA 法来实现高锰酸盐指数的全自动在线监测是可行的,其准确度、精密度和重现性都符合要求,分析速度为 30 次/h,测量范围为 0 mg/L~200 mg/L。

[参考文献]

- [1] Takashi korenaga and Hisayozhi lkalsu. Continuous- flow Injection analysis of aqueous environmental samples for chemical oxygen demand [J]. Analyst, 1981, 106: 653~ 662.
- [2] 洪陵成. 全自动连续速测仪中的流动注射分析技术和装置 [J]. 分析测试仪器通讯, 1997, 7(1): 24.
- [3] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编写组. 水和废水监测分析方法 [M]. 第 3 版, 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 359~ 361.
- [4] 《水和废水监测分析方法》编写组. 水和废水监测分析方法指南 [M]. 上册, 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 225.
- [5] 朱文, 汪小梅, 沈叔平. 葡萄糖溶液用作测定水体高锰酸盐指数的质量探讨 [J]. 环境监测管理与技术, 1997, 9(4): 38~ 39.

• 简讯 •

南京市出台噪声污染防治新法规

重新修订的《南京市环境噪声污染防治条例》日前分别通过南京市第十二届人大常委会第二十次会议和江苏省第九届人大常委会第二十次会议的审议,将于 2001 年 4 月 1 日起实施。该条例的出台标志着南京市在依法治噪方面有了适应时代发展的“尚方宝剑”。

《南京市环境噪声污染防治条例》针对南京市环境噪声管理的实际情况,以《环境噪声污染防治法》为依据,分 8 章 42 条,具有以下几个特点:

一是增加了对具体行为措施的认定和处罚力度,如在建筑施工噪声管理上,明确对夜间使用规定的大型机具的行为认定,便于现场快速处理、及时查处;二是对涉及建筑施工、社会生活等群众反映强烈的噪声扰民活动的内容进行了大幅修订,增加了一些禁止性条款和法律责任;三是对具体的细节作了明确规定,如对在噪声敏感建筑物集中区域内的装潢活动限定了时间,对车修、五金、木材加工等活动作了禁止性规定;四是普遍设立了处罚的下限,并对环保行政机关的自由裁量权作了限定,如在限期治理规定的期限内未完成治理任务的,由环保部门处以 1 万元以上 10 万元以下的罚款;五是强化了其他环境监督管理机关的职责,如公安机关对交通噪声和非经营性的社会生活噪声负有管理职责,工商行政管理机关在审批饮食服务单位的营业执照时,有责任对可能产生噪声污染的情况进行事前把关,文化行政部门在对营业性文化娱乐场所核发文化经营许可证时,必须以环保前置审批为前提;六是将成熟的管理经验以法规的形式固定下来,如规定在中考、高考期间等特定时期进行施工作业,必须审批等。

李刚,李文青