

仪器法在高锰酸盐指数测量中的应用

王永强 蓝建为

(广东省肇庆生态环境监测站, 肇庆 526040)

摘要:高锰酸盐指数是我国环境水样检测中的常规指标,传统手工方法操作繁琐、耗材长、人为影响因素大。本文探讨了全自动高锰酸盐指数分析仪在测量环境水样中的高锰酸盐指数的性能指标,通过实验得出:仪器法的检出限为 0.1 mg/L,测量下限为 0.4 mg/L,测定低、中、高 3 个浓度的有证标准物质,相对误差为 1.4~3.1%,准确度满足要求。重复测定相对标准偏差范围在 0.9~3.0% 之间,精密度良好。经过 t 检验和 F 检验,仪器法和手工法分析结果具有相同的精密度,两种方法的测定结果之间无显著性差异。

关键词:高锰酸盐指数 全自动高锰酸盐指数分析仪 性能指标

DOI:10.3969/j.issn.1001-232x.2021.04.016

Application of instrumental method in permanganate index measurement. Wang Yongqiang, Lan Jianwei (Zhaoqing Environmental Protection Monitoring Station, Zhaoqing 526040, China)

Abstract: The performance of full-automatic COD_{Mn} analyzer in determining COD_{Mn} in environmental water were discussed. The results showed that the LOD of the instrumental method was 0.1 mg/L while the LOQ was 0.4 mg/L. The relative errors of three kinds of certificated reference materials (CRMs) with 3 different COD_{Mn} concentrations were within 1.4%—3.1%. The precision was satisfied, the RSD values of repeated determination were in the range of 0.9%—3.0%. The results of t-test and F-test show that manual method and the instrumental method have same precision, and there is no remarkable distinction between the two methods.

Key words: COD_{Mn}; Full-automatic COD_{Mn} analyzer; Performance parameter

高锰酸盐指数定义是指在一定条件下,用高锰酸钾氧化水样中的某些有机物及无机还原性物质,由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量,是反映水体中有机和无机可氧化物质污染的常用指标,综合地反映了水体受到耗氧有机物污染的程度。目前高锰酸盐指数采用的标准分析方法是《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892—89)^[1],传统的高锰酸盐指数法技术成熟,结果可靠,但测定耗时长,操作繁琐,人为影响因素较大^[2],不适合大批量水样分析测定。

马敏娟等探索研究了采用分光光度法和密封消解法测定地表水 COD_(Mn) 的两种新方法^[3],丁萌萌等研究了测定高锰酸盐指数的新方法—流动注射分光光度法^[4]。由于分光法和电位滴定法目前缺少国家标准或者行业标准支持,无法在环境检测中推广使用。全自动高锰酸盐指数分析仪操作完全依照国家标准《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892—1989)中规定的操作步骤进行设计,把

复杂的人工操作过程自动化、智能化,测量全过程完全符合标准方法要求。本文系统考察了全自动高锰酸盐指数分析仪在测定地表水高锰酸盐指数的检出限、精密度和准确度,并和传统手工法进行了比对,以期对环境水质检测领域高锰酸盐指数的仪器分析技术提供技术支持。

1 实验部分

1.1 手工法

主要设备:数显恒温水浴锅(型号:HH-6,编号:130722)。

试验安排:采集不同区域地表水、水源水、饮用水、稀释污水,每个水样重复测定 6 次,计算平均值、标准偏差,相对标准偏差。

1.2 仪器法

主要设备:全自动高锰酸盐指数分析仪(型号:APA-500,编号:05-14)。

试验安排:

(1)对浓度为估计方法检出限 2 至 5 倍的样品进行 7 次平行测定,根据平行测定的标准偏差,计算检出限和测定下限。

(2)选择高、中、低 3 个不同浓度或含量的标准物质,连续测定 6 次,计算平均值和相对误差。

(3)采集不同区域地表水、水源水、饮用水、稀释污水,每个水样重复测定 6 次,计算平均值、标准偏差,相对标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 仪器法检出限和测量下限

利用全自动高锰酸盐指数分析仪,对浓度为估计方法检出限 2 至 5 倍的样品进行 7 次平行测定,测定结果见表 1。

表 1 仪器法检出限、测定下限测定结果

平行样品编号	测定结果 (mg/L)
1	2.21
2	2.25
3	2.21
4	2.25
5	2.29
6	2.25
7	2.29
平均值(mg/L)	2.25
标准偏差 S(mg/L)	0.03
t 值	3.146
检出限	0.1
测定下限(mg/L)	0.4

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168—2020), $MDL = t(n-1, 0.99) \times S$, 下以 4 倍检出限作为测定下限。计算出仪器法的检出限为 0.1mg/L, 测量下限为 0.4mg/L, 满足国标《GB 11892-1989 水质 高锰酸盐指数的测定》中测定范围 0.5~4.5mg/L 的要求。

2.2 仪器法准确度

利用全自动高锰酸盐指数分析仪,测定低、中、高 3 种浓度的有证标准样品,计算平均值和相对误差等数据,判断结果属于落在证书定值范围内。通过测定低、中、高 3 个浓度的有证标准物质,相对误差为 1.4~3.1%, 平均值均在证书定值范围内,准确度满足要求(表 2)。

表 2 仪器法准确度测定结果

测定结果 (mg/L)	有证标准物质		
	203182	203178	203179
1	1.64	4.56	7.61
2	1.68	4.64	7.77
3	1.60	4.56	7.69
4	1.64	4.64	7.61
5	1.64	4.56	7.69
6	1.68	4.6	7.53
平均值 $\bar{X}_i$	1.65	4.59	7.65
证书值(mg/L)	1.60±0.21	4.51±0.43	7.76±0.62
相对误差(%)	3.1	1.8	1.4

2.3 仪器法精密度

采集不同区域地表水、水源水、饮用水、稀释污水,利用全自动高锰酸盐指数分析仪,每个水样重复测定 6 次,计算平均值、标准偏差,相对标准偏差。测量结果见表 3。

表 3 仪器法精密度测定结果

高锰酸盐指数水样	测定结果(mg/L)						平均值	标准偏差	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	$\bar{x}_1$ (mg/L)	S_1 (mg/L)	RSD_1 (%)
饮用水	0.80	0.84	0.76	0.76	0.8	0.76	0.79	0.02	3.0
水源水	1.00	1.00	1.00	1.00	1.04	1.00	1.01	0.02	2.8
地表水 1#	3.32	3.36	3.32	3.36	3.4	3.36	3.35	0.03	0.9

续表 3

高锰酸盐指数水样	测定结果(mg/L)						平均值	标准偏差	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	$\overline{x}_1$ (mg/L)	S_1 (mg/L)	RSD_1 (%)
地表水 2#	3.18	3.18	3.1	3.1	3.26	3.10	3.15	0.07	2.1
地表水 3#	5.33	5.33	5.41	5.33	5.33	5.25	5.33	0.05	0.9
地表水 4#	0.92	0.92	0.92	0.96	0.96	0.92	0.93	0.02	2.2
地表水 5#	0.92	0.92	0.96	0.96	0.92	0.96	0.94	0.02	2.3
稀释污水	1.91	1.91	1.95	1.95	1.91	1.91	1.92	0.02	1.1

备注:1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。

利用全自动高锰酸盐指数分析仪测定饮用水、水源水、不同区域地表水、稀释污水,重复测定相对标准偏差范围在 0.9~3.0%之间,精密度良好。

2.4 仪器法与手工法对比

利用仪器法和手工法对不同地表水、水源水、饮用水、稀释污水进行测定,每个水样重复测定 6

次,为保证样品的一致性,两者测定方法的水样均来源于同一样品瓶。仪器法测定结果见表 2、表 3,手工法测定结果见表 4。为了验证仪器法和手工法分析结果的差异性,对两者的分析结果进行 t 检验和 F 检验^[5]。

表 4 手工法测定结果

高锰酸盐指数水样	测定结果(mg/L)						平均值	标准偏差	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	$\overline{x}_1$ (mg/L)	S_1 (mg/L)	RSD_1 (%)
饮用水	0.79	0.84	0.84	0.84	0.79	0.81	0.82	0.02	3.0
水源水	0.89	0.87	0.84	0.89	0.89	0.84	0.87	0.02	2.8
地表水 1#	3.27	3.27	3.22	3.33	3.25	3.19	3.26	0.05	1.5
地表水 2#	2.95	3.11	3.17	3.11	3.24	3.24	3.14	0.11	1.9
地表水 3#	5.49	5.4	5.49	5.62	5.4	5.33	5.46	0.10	4.4
地表水 4#	0.97	0.92	0.97	1.00	0.92	0.89	0.95	0.04	4.0
地表水 5#	0.95	0.89	0.97	0.89	0.92	0.97	0.93	0.04	2.8
稀释污水	2.00	2.06	2.08	2.00	1.95	1.98	2.01	0.05	2.4

备注:1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。

对 8 种实际水样分别采用仪器法和手工法进行分析,对分析结果进行配对 t 检验,结果见表 5。假设两种方法的测定结果无显著性差异,两种方法测定结果的平均值差值 d_0 应为 0,即 $d_0=0$,但实际上不为 0,说明存在系统误差。两种方法测定结果是否有显著性差异,可采用配对 t 检验判断,若 $t_{计} < t_{表}$,则两种方法的测定结果之间无显著性差异。经过计算,差值的标准偏差 $Sd = 0.088$, $\overline{d} =$

$-0.0025, n = 8$, 则 $t_{计} = (|\overline{d}| - d_0) \times \sqrt{n} / Sd = 0.08$. 查 t 分布临界值表,当自由度 $f = 8 - 1 = 7$,显著水平 $\alpha = 0.05$ 时, $t_{表} = 2.365, t_{计} < t_{表}$,说明两种方法的测定结果之间无显著性差异。

从为验证两者方法的精密度,采集 5 份不同区域的地表水,同一样品采用两者方法重复测定 6 次,分析结果见表 3、表 4。对两组数据进行 F 检验,结果见表 6。

表 5 仪器法和手工法结果比较

样品	仪器法 (mg/L)	手工法 (mg/L)	差值 d (mg/L)
饮用水	0.79	0.82	-0.03
水源水	1.01	0.87	0.14
地表水 1#	3.35	3.26	0.09
地表水 2#	3.15	3.14	0.01
地表水 3#	5.33	5.46	-0.13
地表水 4#	0.93	0.95	-0.02
地表水 5#	0.94	0.93	0.01
稀释污水	1.92	2.01	-0.09

表 6 仪器法和手工法重复性测定结果统计表

样品	仪器法标准 偏差 S	手工法标准 偏差 S	$F_{\text{计}}$
地表水 1#	0.03	0.05	2.78
地表水 2#	0.07	0.11	2.47
地表水 3#	0.05	0.10	4.00
地表水 4#	0.02	0.04	4.00
地表水 5#	0.02	0.04	4.00

其中 $F_{\text{计}} = S^2_{\text{max}}/S^2_{\text{min}}$, 查 F 分布临界值表, 当自由度 $n_1=5, n_2=5$, 显著水平 $\alpha=0.05$ 时, $F_{\text{表}}=10.97, F_{\text{计}} < F_{\text{表}}$, 说明不同区域的地表水使用仪器法和手工法分析结果具有相同的精密度。

3 结论

现代化科学仪器的发展方向是向高质量、多功

能、集成化、自动化、系统化和智能化的方面发展, 要求仪器人性化、易操作、易维护。全自动高锰酸盐指数分析仪操作完全依照国家标准《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892-1989)中规定的操作步骤进行设计, 把复杂的人工操作过程自动化、智能化, 测量全过程完全符合标准方法要求。经过本文验证, 仪器法的检出限、测定下限、精密度、准确度均符合要求, 仪器法和手工法分析结果具有相同的精密度, 两种方法的测定结果之间无显著性差异, 可以用于大批量环境水样中高锰酸盐指数的分析。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局. 水质高锰酸盐指数的测定: GB11892-89[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
- [2] 杨颖. 高锰酸盐指数三种测定方法的比较[J]. 广州化学, 2016, 12(6): 34-37.
- [3] 马敏娟. 基于分光光度法与电化学法测定水体中的高锰酸盐指数[D]. 厦门: 厦门大学, 2018: 11-12.
- [4] 丁萌萌, 孙磊, 陈圆圆, 刘保献, 丁萌萌, 孙磊, 陈圆圆, 等. 流动注射——分光光度法测定环境水样中的高锰酸盐指数[C]. 2013 中国环境科学学会学术年会论文集(第四卷).
- [5] 李镒冲, 李晓松. 两种测量方法定量测量结果的一致性评价[J]. 现代预防医学, 2007, (34): 3263-3266.

收稿日期: 2021-03-24