

智能机器人分析系统（高锰酸盐指数）的方法研究

唐 蕾 尹文波 刀永华 寸特升

云南省生态环境厅驻德宏州生态环境监测站 云南 德宏州 678400

摘要：通过使用顺昕1600型智能机器人分析系统（高锰酸盐指数），采用酸性法，将不同浓度样品的高锰酸盐指数测试结果与国标测定法（人工法）进行了比对，检出限、精密度、正确度结果均有较好表现。智能机器人分析系统的使用可以降低人工成本，且在保证检测结果准确性的同时大大提高了工作效率。

关键词：智能机器人分析系统（高锰酸盐指数）；高锰酸盐指数；分析方法；比对

引言

高锰酸盐指数是指在一定条件下，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。是反映水体中有机及无机可氧化物质污染的常用指标。国标方法为《水质高锰酸盐指数的测定》（GB/T 11892-1989）^[1]。

国标法使用手动加试剂，沸水浴加热等方式进行，操作步骤繁琐，测定时间长，容易产生误差。在现有监测任务情况和采测分离的监测模式背景下，仅靠人工操作测试水样的压力较大，对于实验室自动仪器分析技术代替纯手工操作方法的需求愈加迫切^[2]。本实验在水的沸点为98℃时，采用酸性法，用国标滴定方法和智能机器人分析系统分别测定水样中高锰酸盐指数，对样品进行检出限、精密度、正确度分析，对两种方法进行比对和研究。

为方便讨论以下智能机器人分析系统（高锰酸盐指数）简称为仪器法。

1 实验

1.1 原理

1.1.1 国标法实验原理

水样加入硫酸使呈酸性后，加入一定量的高锰酸钾溶液，并在沸水浴中加热反应一定的时间。剩余的高锰酸钾，用草酸钠溶液还原并加入过量，再用高锰酸钾溶液回滴过量的草酸钠，通过计算求出高锰酸盐指数值^[3]。

1.1.2 仪器法工作原理

顺昕1600型智能机器人分析系统（高锰酸盐指数）以GB/T 11892-1989国标法原理为基础，待测水样放入高锰酸盐指数分析仪后，仪器自动添加试剂、加热控温和滴定，颜色传感器识别到终点以后，自动停止滴定，并记录滴定液的用量，计算出高锰酸盐指数值^[4]。

1.2 仪器与试剂

（1）仪器：HH.S21-8S电热恒温水浴锅；顺昕1600型

智能机器人分析系统（高锰酸盐指数）

（2）试剂：草酸钠（基准试剂）浓度0.01mol/L，硫酸（分析纯）1+3，高锰酸钾（分析纯）浓度0.01mol/L，高锰酸盐指数标准样品。

1.3 实验步骤

1.3.1 国标法实验步骤

量取100 mL均匀水样于250mL锥形瓶中，加入5 mL硫酸溶液，10 mL高锰酸钾标准溶液，摇匀后迅速放入水浴锅中，沸水浴加热32 min(根据实验，水的沸点为98℃时此时间最佳)^[6]，取下锥形瓶，趁热加入10.00mL草酸钠标准溶液，摇匀后溶液变为无色。立即用高锰酸钾溶液滴定至显微红色，并保持30s不褪色。空白试验，用100mL蒸馏水代替样品，同上述步骤。标定高锰酸钾溶液浓度，将上述已滴定完毕的溶液加热至约70℃，加入10.00mL草酸钠标准溶液，再用高锰酸钾溶液滴定至显微红色。通过公式计算高锰酸盐指数值^[5]。

1.3.2 仪器法实验步骤

取100ml均匀样品，置于样品杯中，加入一个磁力搅拌子，放入样品盘中，仪器自动加入5ml硫酸溶液和10ml高锰酸钾溶液，自动放入沸水浴加热32min，加热完成后自动滴定，滴定结束后将样品杯放回原位^[4]。系统自动计算出高锰酸盐指数值。

2 结果与讨论

2.1 检出限

根据《HJ168-2010环境监测分析方法标准制订技术导则》，按照样品分析的全部步骤，重复n(≥7)次空白试验，计算n次平行测定的标准偏差，按公式计算仪器的方法检出限：

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times S \quad (1)$$

式中：MDL为方法检出限；

n为样品的平行测定次数，本次实验为10；

t表示自由度为 n-1，置信度为 99% 时的t分布，查表

得2.821;

测试结果如表1所示。

S表示 n次平行测定的标准偏差^[7]。

表1 检测下限试验结果

平行号	国标法	仪器法
测定结果 (mg/L)	1	0.35
	2	0.27
	3	0.38
	4	0.37
	5	0.36
	6	0.35
	7	0.32
	8	0.35
	9	0.32
	10	0.30
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.34	0.18
标准偏差S (单位)	0.034	0.025
t值	2.821	2.821
计算的方法检出限	0.096	0.071
测定下限	0.38	0.28

根据表1试验数据,按式(1)计算出仪器法高锰酸盐指数的检出限为0.28mg/L,明显低于国标方法的检出限0.38mg/L。符合GB/T 11892-1989国标法中的规定,方法检出限为0.5mg/L。

2.2 精密度比较

实验根据对高、中、低三种高锰酸盐含量的实际样品分别做6次平行实验(高、中、低三种浓度的水样分别采用河流A、湖库B、管网C),分别计算各浓度的相对标准偏差。以此来验证国标法和仪器法的精密度,测试结果如表2所示。

表2 精密度测试数据

平行号	实际水样						
	河流A		湖库B		管网C		
	国标法	仪器法	国标法	仪器法	国标法	仪器法	
测定结果 (mg/L)	1	3.32	3.43	1.27	1.26	0.93	0.86
	2	3.83	3.37	1.44	1.23	0.86	0.79
	3	3.43	3.46	1.38	1.25	0.94	0.85
	4	3.76	3.42	1.36	1.23	0.90	0.87
	5	3.42	3.43	1.27	1.31	0.87	0.75
	6	3.64	3.40	1.42	1.25	0.73	0.79
平均值 \bar{x}_i (单位)	3.57	3.42	1.36	1.26	0.87	0.82	
标准偏差 S_i (单位)	0.21	0.031	0.073	0.029	0.076	0.048	
相对标准偏差RSD $_i$ (%)	5.9	0.91	5.4	2.3	8.7	5.9	

从表2可以看出,采用仪器法和手工法对同一实际水样分别进行对比测试时,手工法与仪器法测定结果的相对偏差均在 $\pm 20\%$ 范围内^[8],满足实验室间的质量控制要求,且仪器法测试的相对标准偏差要优于手工法。

2.3 正确度比较

实验采用高、中、低三个不同浓度的有证标准物质,按照全程序每个样品测定6次,分别计算各浓度的相对误差。以此来验证国标法和仪器法的正确度,测试结果如表3所示。

表3 有证标准物质测试数据

平行号		有证标准物质					
		2031105		2031114		203179	
		国标法	仪器法	国标法	仪器法	国标法	仪器法
测定结果 (mg/L)	1	2.61	2.32	4.76	4.60	8.19	7.82
	2	2.60	2.47	4.55	4.66	8.15	7.63
	3	2.56	2.36	4.67	4.83	7.92	7.91
	4	2.63	2.36	4.62	4.83	8.03	7.88
	5	2.64	2.48	4.58	4.76	7.96	7.78
	6	2.58	2.43	4.67	4.76	8.12	7.97
平均值xi (单位)		2.60	2.40	4.64	4.74	8.06	7.83
有证标准物质浓度mg/L		2.48 ± 0.21		4.83 ± 0.44		7.76 ± 0.62	
相对误差REi (%)		4.8	-3.2	-3.9	-1.9	3.9	0.9

从表3可以看出,采用手工法和仪器法对同一质控样品分别进行对比测试时,样品的测试结果均在质控范围之内,但是仪器法测试的相对误差要小于手工法。

3 结论

采用智能机器人分析系统(高锰酸盐指数)测试自动化程度高,节约人力物力,在样品前处理及检测各阶段均优于传统的手工滴定法,由于采用高速注射方式有效避免挂滴现象,使得测定结果更加精确;分析仪模拟人眼机器视觉识别终点,将溶液颜色的变化转化为精确的数字量输出,颜色识别的灵敏度比人眼更好;因此仪器法提高了实验结果的正确度和精密度,提高了检测的准确性和工作效率。

智能机器人分析方法适用于各行业中饮用水、地表水、水源水的高锰酸盐指数项目的全自动分析检测。

参考文献

[1] GB/T 11892-1989,水质高锰酸盐指数的测定[S].北京:中国标准出版社,1991.

[2] 王晓东,王磊,陈文娟,等.高锰酸盐指数水质分析仪自动测定水样的优势[J].中国环保产业,2019,11:70-72.

[3] 水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2014.

[4] 凌永平,人工智能全自动测定水中高锰酸盐指数的方法研究.

[5] 魏复盛,齐文启等.水和废水监测分析方法(第四版增补版)[M].北京:中国环境科学出版社,2009.99-101.

[6] 杨立伦.酸性法测定高锰酸盐指数的影响因素分析探讨[J].农家参谋,2018(1):153.

[7] HJ168-2010环境监测分析方法标准制订技术导则,生态环境部发布

[8] 中国环境监测总站国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)[M].2017版.北京:中国环境出版集团,2017:1-5.