

提高高锰酸盐指数仪的分析稳定性

李 超 朱正妮 王锦丽 顾文璇 王 斌
塔河炼化质量计量检验中心 新疆 库车 842000

摘 要：在水质监测领域，高锰酸盐指数是衡量水体中有机物及还原性无机物污染程度的重要指标，而APA500全自动高锰酸盐分析仪作为检测该指标的关键设备，其分析稳定性直接影响监测结果的准确性和可靠性。然而，当前该仪器在运行过程中存在滴定超时导致分析失败、空白偏高导致分析失败、标液偏差大导致分析不准确等问题，严重制约了监测工作的高效开展。因此，深入分析这些问题产生的原因，并采取针对性的解决措施，对于提高高锰酸盐指数仪的分析稳定性具有重要意义。

关键词：高锰酸盐指数；滴定超时；空白偏高；标液偏差大

前言

高锰酸盐指数是反映水体中还原性物质污染程度的重要指标，其分析原理基于氧化还原滴定反应，利用高锰酸钾在酸性（或碱性）条件下的强氧化性，氧化水中的还原性物质（主要是有机物和部分无机还原性物质），通过消耗的高锰酸钾量计算水体中还原性物质的总量^[1]。APA500全自动高锰酸盐分析仪是基于高锰酸盐指数的化学分析原理，通过自动化装置实现样品前处理、反应控制、滴定分析及数据计算的一体化设备。其工作原理可分为核心反应机制和自动化运行流程两部分，核心是模拟人工滴定的氧化还原反应过程，同时通过机械结构和电子控制系统实现自动化操作，提高分析效率和重复性。

1 APA500 全自动高锰酸盐分析仪的优点

- 1.1 自动化程度高：无需人工取样、加试剂、计时和滴定，减少人为操作误差。
- 1.2 重复性好：机械部件的精准控制（如移液体积、加热时间）使平行样相对标准偏差（RSD）≤ 2%（手动

方法通常 ≥ 5%）。

- 1.3 效率提升：单样品分析时间约40-60分钟，可批量处理样品（如APA500可连续测定多个样品），适合实验室批量检测。
- 1.4 终点判断客观：光电传感器避免了人工目视判断终点的主观差异（如对“微红色”的理解不同）。

2 APA500 全自动高锰酸盐分析仪目前存在的分析实验问题

存在滴定超时导致分析失败、空白偏高导致分析失败、标液偏差大导致分析不准确等问题，严重制约了监测工作的高效开展。因此，深入分析这些问题产生的原因，并采取针对性的解决措施，对于提高高锰酸盐指数仪的分析稳定性具有重要意义^[1]。

2.1 滴定超时问题的成因及解决措施

滴定超时是APA500全自动高锰酸盐分析仪常见的故障之一，当仪器在规定的时间内无法完成滴定过程时，会直接导致分析失败，不仅影响工作效率，还可能造成样品的浪费，如图1。

样品编号/名称	样品位置	测定方法	稀释倍数	滴定消耗样品体积 V3(ml)	高锰酸钾用量(ml)	高锰酸盐指数 (MnO ₂ /L)
空白	A1 [10ml]	酸性法(空白)	1.0	-	1.04 10.07	-
1#产水	A2 [10ml]	酸性法	1.0	-	0.41	nan
2#产水	A3 [10ml]	酸性法	1.0	-	1.34	nan
中水	A4 [10ml]	酸性法	1.0	-	1.19	nan
中间水箱	A5 [10ml]	酸性法	1.0	-	2.46	nan
标液	A6 [10ml]	酸性法	1.0	-	1.93	nan

图1 滴定超时

2.1.1 滴定超时的成因

管路堵塞：仪器在长期使用过程中，样品中的杂质、沉淀以及试剂中的结晶物等可能会附着在滴定管路内壁，导致管路内径变小，液体流通受阻，从而使滴定速度减慢，引发滴定超时。例如，当分析含有大量悬浮

颗粒物的污水样品时，这些颗粒物可能会随着液体进入管路，逐渐积累形成堵塞。

滴定泵故障：滴定泵是控制滴定液流速的核心部件，如果泵的电机出现故障、活塞磨损或者密封件老化，会导致泵的输出压力不稳定，滴定液的流速忽快忽

慢,甚至出现断流现象,进而造成滴定超时。

终点判断系统异常:仪器通过光电比色等方式判断滴定终点,如果比色池被污染、光源强度不足或者光电传感器灵敏度下降,会导致终点判断不准确,使仪器在到达实际终点后仍继续滴定,从而超出规定的滴定时间。

2.1.2 解决滴定超时的措施

定期清洗管路:制定完善的管路清洗计划,根据样品的性质和仪器的使用频率,定期使用合适的清洗液(如稀盐酸、蒸馏水等)对滴定管路进行冲洗。对于堵塞较为严重的管路,可以将其拆卸下来,用细钢丝或者专用的管路清洗工具进行疏通,确保管路畅通无阻。

维护和检修滴定泵:定期对滴定泵进行检查和维护,查看电机的运行状态、活塞的磨损程度以及密封件

的完好性。如果发现泵的性能下降,应及时更换磨损的部件,必要时更换整个滴定泵,以保证滴定液能够按照设定的流速稳定输出。**校准终点判断系统:**定期对终点判断系统进行校准,清洁比色池,更换老化的光源和灵敏度下降的光电传感器。同时,通过标准样品进行测试,调整终点判断的参数,确保仪器能够准确、及时地判断滴定终点。

2.2 空白偏高问题的成因及解决措施

空白试验是分析过程中不可或缺的环节,空白值的高低直接影响分析结果的准确性。当空白值偏高时,会导致样品的测定结果出现正偏差,甚至可能使原本合格的样品被误判为不合格,给水质评价带来错误的依据,如图2。

样品名称/名称	样品位置	测定方法	稀释倍数	测定时消耗体积 V(ml)	消耗标准液量(mL)	消耗标准液浓度 (mg/L)
空白	A1 (E100)	酸性法(空白)	1.0	-	2.53	11.00
标准3.36	A2 (E100)	酸性法	1.0	-	6.38	-
空白1	A3 (E100)	酸性法(空白)	1.0	-	0.04	9.98
标准3.36	A4 (E100)	酸性法	1.0	-	3.37	2.85
标准3.36	A5 (E100)	酸性法	1.0	-	3.07	2.70
空白2	A6 (E100)	酸性法(空白)	1.0	-	0.54	9.89
3.36标准	A8 (E100)	酸性法	1.0	-	4.77	4.09
100%水	A10 (E100)	酸性法	1.0	-	0.47	0.57
空白样	A11 (E100)	酸性法(空白)	1.0	-	0.41	9.64
1.68标准	A12 (E100)	酸性法	1.0	-	2.44	2.19

图2 空白偏高

2.2.1 空白偏高的成因

实验用水纯度不够:空白试验中所使用的水如果含有还原性物质(如有机物、亚硝酸盐等),会与高锰酸钾发生反应,导致消耗的高锰酸钾量增加,从而使空白值偏高。例如,当使用未经处理的自来水作为实验用水时,水中的余氯、有机物等杂质会对空白值产生显著影响。

试剂纯度不足:所使用的高锰酸钾、草酸钠等试剂如果纯度不够,含有少量的还原性杂质,这些杂质会在空白试验中参与反应,导致空白值升高。此外,试剂在储存过程中如果发生变质,也可能引入杂质,影响空白值。

器皿污染:用于空白试验的容量瓶、烧杯、比色管等器皿如果清洗不彻底,残留有之前分析样品中的还原性物质或者其他杂质,会污染空白溶液,导致空白值偏高。例如,当器皿曾用于分析高浓度的有机物样品后,若未彻底清洗干净,残留的有机物会使空白值升高。

2.2.2 解决空白偏高的措施

提高实验用水质量:采用高纯度的实验用水,如超纯水。在实验前,对所使用的水进行检验,确保其还原性物质的含量符合实验要求。同时,定期维护纯水制备设备,更换滤芯和树脂,保证出水水质的稳定性。

选用高纯度试剂:在购买试剂时,选择纯度符合国家标准和分析纯或优级纯试剂,并检查试剂的生产日期和保质期,避免使用变质的试剂。对于容易吸潮或氧化的试剂,应妥善储存,如密封保存在干燥器中。

严格清洗器皿:实验器皿在使用前必须经过彻底清洗,先用自来水冲洗,再用蒸馏水浸泡,最后用超纯水冲洗干净。对于有特殊要求的器皿,可以采用酸洗(如用硝酸浸泡)等方式去除残留的杂质,确保器皿洁净无污染。

1:3的硫酸配制完成后趁热加入数滴高锰酸钾,使溶液成微红色,去除试剂中的还原性物质,可显著降低空白值,如图3。

样品名称/名称	样品位置	测定方法	稀释倍数	测定时消耗体积 V(ml)	消耗标准液量(mL)	消耗标准液浓度 (mg/L)
空白	A1 (E100)	酸性法(空白)	1.0	-	0.07	9.64
标准3.36	A2 (E100)	酸性法	1.0	-	0.07	9.69
空白1	A3 (E100)	酸性法(空白)	1.0	-	0.12	9.68
标准3.36	A4 (E100)	酸性法	1.0	-	0.12	9.68
空白2	A6 (E100)	酸性法(空白)	1.0	-	0.01	9.64

图3 优化后空白

2.3 标液偏差大问题的成因及解决措施

标准溶液是校准仪器、保证分析结果准确性的基准，标液偏差大意味着仪器的校准不准确，会导致样品的测定结果出现较大的误差，使分析数据失去参考价值。

2.3.1 标液偏差大的成因

标液配制不当：在配制标准溶液时，如果称量的基准物质质量不准确、溶解不完全或者定容操作不规范，会导致标液的实际浓度与理论浓度存在偏差。例如，当称量草酸钠基准物质时，如果天平精度不够或者称量过程中出现洒落，会使配制的标液浓度偏低。

标液储存不当：标准溶液在储存过程中，如果受到光照、温度变化、微生物污染等因素的影响，可能会发生分解、氧化或者挥发等化学反应，导致浓度发生变化。比如，高锰酸钾标准溶液在光照条件下容易分解，使浓度降低。

仪器校准不规范：如果仪器的校准周期过长、校准方法不正确或者使用的校准物质不符合要求，会导致仪器的测量系统出现偏差，从而使标液的测定结果不准确。例如，当校准仪器时所使用的标准样品本身存在浓度偏差，会直接影响仪器的校准效果。

2.3.2 解决标液偏差大的措施

规范标液配制过程：在配制标准溶液时，严格按照国家标准方法进行操作，使用精度符合要求的天平进行称量，确保基准物质的质量准确无误。将基准物质完全溶解后，在容量瓶中进行定容，定容时视线应与刻度线保持水平，避免出现仰视或俯视的情况。同时，对配制好的标液进行标定，验证其浓度是否符合要求。

正确储存标液：根据标液的性质选择合适的储存容器和储存条件。对于易挥发、易分解的标液，应存放在棕色试剂瓶中，并置于阴凉、干燥、避光的环境中。同时，注明标液的配制日期和有效期，定期对储存的标液进行浓度核查，对于超过有效期或浓度发生变化的标液，及时进行重新配制。

定期规范校准仪器：按照仪器的使用说明书和相关的标准规范，制定合理的仪器校准计划，定期对仪器进行校准。校准过程中，使用经国家认可的标准物质，并严格按照校准步骤进行操作。校准完成后，对校准结果进行记录和评估，如果发现仪器存在偏差，及时进行调整和维修。

3 综合保障措施

除了针对上述三个主要问题采取相应的解决措施

外，还需要从仪器的日常管理、操作人员的培训等方面入手，制定综合保障措施，以全面提高高锰酸盐指数仪的分析稳定性。

3.1 建立完善的仪器管理制度

制定详细的仪器操作规程，明确仪器的开机、关机、样品分析、维护保养等操作步骤，确保操作人员能够按照规范进行操作。同时，建立仪器使用记录台账，记录仪器的使用时间、分析样品的数量和类型、出现的故障及处理情况等信息，为仪器的维护和检修提供依据。

3.2 加强操作人员的培训

定期对操作人员进行专业技能培训，使其熟悉仪器的工作原理、结构组成、操作方法以及常见故障的判断和处理技巧。培训内容可以包括理论知识学习和实际操作演练，通过考核确保操作人员具备相应的操作能力。同时，培养操作人员的责任心和严谨的工作态度，提高其对分析质量的重视程度。

3.3 定期进行仪器性能验证

定期使用标准样品对仪器的性能进行验证，检查仪器的精密度、准确度、检出限等指标是否符合要求。如果发现仪器的性能指标超出允许范围，应及时查找原因并采取调整措施进行调整，确保仪器始终处于良好的工作状态。

3.4 环境控制

仪器的运行环境对其稳定性也有一定的影响，应将仪器安装在温度、湿度相对稳定的实验室中，避免阳光直射、剧烈震动和腐蚀性气体的侵蚀。同时，定期对实验室的环境条件进行监测和记录，确保环境参数符合仪器的使用要求。

总结

通过对APA500全自动高锰酸盐分析仪在运行过程中出现的滴定超时、空白偏高、标液偏差大等问题进行深入分析，并采取针对性的解决措施，同时辅以完善的仪器管理制度、操作人员培训和环境控制等综合保障措施，可以显著提高仪器的分析稳定性，确保水质监测结果的准确性和可靠性，为水资源保护和管理提供科学有效的数据支持。在实际工作中，还需要根据仪器的具体情况和使用情况出现的新问题，不断总结经验，持续改进和优化解决措施，以适应不同的监测需求。

参考文献

[1]GB/11892-89水质高锰酸盐指数的测定,氧化还原滴定法[S]。