

高锰酸盐指数标准样品测定结果 修正方法的探讨

张 勤

1 问题的发现

近年来做高锰酸盐指数标准样品时,尽管严格按照国标 GB11892—89 操作和计算,测定高锰酸盐指数标准样品结果仍然偏高,甚至超出不确定度范围。经过多次实验,反复查找分析,发现由于标准样品稀释时带入大量的蒸馏水,如果象日常做水样时直接套用国标中的公式就忽略了稀释用蒸馏水的空白响应值对结果的影响。2010 年 3 月,笔者参加了江苏省水环境监测中心计量认证换证评审的盲样考核,内容是做高锰酸盐指数的人员对比试验,取得了合格成绩。以此次高锰酸盐指数人员对比试验为例,结合平时实验来说明高锰酸盐指数标准样品测定结果修正的方法,其论述经其空白修正后,考核样品和质控样品均合格。

2 测定原理

样品中加入已知量的高锰酸钾和硫酸在沸水浴热 30 min,高锰酸钾将样品中的某些有机物和无机还原物质氧化,化学反应后加入过量的草酸钠还原剩余的高锰酸钾,再用高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸钠。通过计算得到样品中的高锰酸盐指数。

3 影响因素分析

高锰酸盐指数是水质常规监测中较难得到准确测定结果的指标之一。实验时必须把握好以下关键因素,才能保证测定结果的准确性。

(1)实验用水:严格按照标准分析方法规定的实验条件和操作步骤,制备不含还原性物质的水,空白和样品的测定必须使用同一批水。

(2)实验用玻璃器皿:应严格用酸性高锰酸钾溶液荡洗,再依次用自

来水和蒸馏水清洗干净备用,以确保不含还原性物质。

(3)高锰酸钾标准溶液浓度:高锰酸钾标准溶液浓度的高低对空白值及样品值的影响较大。虽然国标中高锰酸钾标准溶液的浓度有待标定,但理论上应尽量准确调节至 0.0100 mol/L 。切忌使用新配的高锰酸钾溶液,该溶液应放置较长一段时间后才能使用。

(4)加热时间:酸性高锰酸钾法测定高锰酸盐指数,只是测定规定时间内高锰酸钾所氧化样品中的还原性物质的量,并不是样品中所有还原性物质的总量,反应时间将直接影响最终测定结果。因此,对样品进行加热时,一定要在水浴完全沸腾后再将样品放入,并且沸水面要高于锥形瓶中的液面。等水浴再次沸腾时立刻计时,并严格控制时间为 30 min。

(5)反应温度:取下样品加 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 时温度不能高于 90°C ,在滴定全过程中,温度须保持在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 范围内。因此,做此项目时环境温度不宜过高和过低。

(6)滴定速度:在测定过程中初始速度和结束速度应该稍慢,中间速度应稍快些。注意在滴定过程中溶液应呈珠串状往下滴,而不宜呈直线状。样品应在 2 min 内滴完,时间不宜过长,否则温度下降,测定结果偏高。

(7)滴定终点:滴定终点应保持微粉红色 30 s 不退,且具有一致性。由于滴定终点刚出现微粉红色不易察觉,可在滴定台上垫一张白色滤纸以方便观察。

4 标准样品的测定

水利部换证评审发放一只考核样,编号为考②,另取一只已知标准样品 10801 做质控,两组人员做对比试验;另外,平时实验曾做过的已知标准样品,编号为 10604。把安瓿分别从冰箱中取出,冷却至室温后,用移液管移取 10.00 mL 至 1000 mL 干净的容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀备用。稀释后的样品即为待测样,测定报出结果为稀释 100 倍后的指数值。每个样品做三个平行,按国标 GB11892—89 方法测定,见表 1。

表 1 标准样品信息

编号	稀释倍数	稀 释 方 法	标样稀释后浓度范围 (mg/L)
考②	100 倍	用 10 mL 移液管从安瓿中准确移取 10.00 mL 浓样于 1000 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容。	4.42~4.98
10801	100 倍	用 10 mL 移液管从安瓿中准确移取 10.00 mL 浓样于 1000 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容。	3.71~4.19
10604	100 倍	用 10 mL 移液管从安瓿中准确移取 10.00 mL 浓样于 1000 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容。	2.80~3.22

5 测定数据

两组比对人员所测数据见表 2；
平行实验所测数据见表 3。

6 计算结果修正

根据实验数据,采用两种方法计算。

6.1 第一种计算方法

把稀释后的标样当成待测样看待,按 GB11892—89 中的公式带入计算。GB11892—89 中规定待测样未经稀释不考虑空白的影响,即 $f=0$ (f 为稀释的水样中含水的比值)。计算公式如下:

$$I_m(\text{mg/L}) = \frac{[(10+V_1)^n V_{T-10}] - [(10+V_0)^n V_{T-10}] \times f}{V} \times C \times 8000$$

式中:
 V_1 —样品滴定时,消耗高锰酸钾溶液体积,mL;
 V_0 —空白试验时,消耗高锰酸钾溶液体积,mL;
 V_2 —标定时,消耗高锰酸钾溶液体积,mL;
 V —测定时所取样品体积,mL。

据上式采用的第一种计算方法,两组人员比对结果和 I0604 标准样品测试结果分别见表 4、表 5。

在实验室内,不同分析人员对同一样品进行测试,若不同人员的测试结果一致或相近,在允许误差范围内,表示工作质量可靠。

从表 4 可看出,A、B 两组人员对考②和 I0801 测试结果相近,相对偏差分别为 0.2%和 0.1%,精密度符合《水环境监测规范》(SL219-98)要求。尽管如此,考核结果仍偏高,超出不确定度范围。

从表 5 可看出,I0604 测定的三个平行样接近,相对偏差仅为 1.0%,精密度较高,但考核结果仍超出不确定度范围。

6.2 第二种计算方法

把稀释前的标样原样当成待测样看待,标样是用 10 mL 移液管从安瓿中移取 10.00 mL 原样于 1000 mL 容量瓶中定容。在 100.0 mL 稀释样中含原样 1 mL,含水 99 mL,带入稀释公式计算时,取样体积 $V=1\text{ mL}$, $f=0.99$ 。这样计算出来的是原样的高锰酸盐指数值,而实验需要的结果是稀释 100 倍后的指数值,再除以稀释倍数 100 即可。

表 2 两组人员比对试验的测定数据

		A 组人员	B 组人员(笔者)
空白 $V_0(\text{mL})$		0.33	0.38
标定 $V_2(\text{mL})$		9.88	9.89
高锰酸钾消耗量 $V_1(\text{mL})$	考②	6.18	6.17
		6.17	6.16
		6.18	6.17
	I0801	5.28	5.25
		5.26	5.27
		5.25	5.28

表 3 I0604 标准样品的测定数据

空白 $V_0(\text{mL})$	0.36
标定 $V_2(\text{mL})$	9.90
高锰酸钾消耗量 $V_1(\text{mL})$	4.17
	4.10
	4.21

表 4 第一种方法计算两组人员比对结果

标样编号	标样理论值浓度范围(mg/L)	浓度值(mg/L)				相对偏差	平均值	比对结果	考核结果
考②	4.42~4.98	A 组	5.10	5.09	5.10	0.1%	5.10	0.2%	偏高
		B 组	5.08	5.07	5.08	0.1%	5.08		偏高
I0801	3.71~4.19	A 组	4.37	4.36	4.35	0.2%	4.36	0.1%	偏高
		B 组	4.34	4.35	4.36	0.2%	4.35		偏高

表 5 第一种方法计算 I0604 标准样品测试结果

标样编号	标样理论值浓度范围(mg/L)	浓度值(mg/L)			相对偏差	平均值	考核结果
I0604	2.80~3.22	3.45	3.39	3.48	1.0%	3.44	偏高

采用第二种计算方法,两组人员 7 结论与建议
比对结果和 I0604 标准样品测试结果 从实验结果看,测定高锰酸盐指数标准样品时除严格按照国标

表 6 第二种方法计算两组人员比对结果

标样编号	标样理论值浓度范围(mg/L)	浓度值(mg/L)				相对偏差	平均值	比对结果	考核结果
考②	4.42~4.98	A 组	4.74	4.73	4.74	0.1%	4.74	0.5%	合格
		B 组	4.69	4.68	4.69	0.1%	4.69		合格
I0801	3.71~4.19	A 组	4.01	4.00	3.99	0.2%	4.00	0.5%	合格
		B 组	3.94	3.96	3.97	0.3%	3.96		合格

表 7 第二种方法计算 I0604 标准样品测试结果

标样编号	标样理论值浓度范围(mg/L)	浓度值(mg/L)			相对偏差	平均值	考核结果
I0604	2.80~3.22	3.08	3.02	3.12	1.2%	3.07	合格

从表 6、表 7 可以看出,用第二种方法计算修正后,两组人员比对试验和 I0604 标准样品测试结果均合格。 GB11892—89 操作外,在计算结果时还应考虑由于标准样品稀释时带入了大量的蒸馏水,(下转第 41 页)

根据企业给水管网图,摸清由总给水位置至各用水管网、口径、走向等,确定分级水表安装位置,整理企业现状给水管网图。同时调查企业各部门主要用水点的基本情况,按生产和生活用水分开的原则,弄清水的来源、用途及去向。在水平衡测试前,对整个企业进行一次跑冒滴漏大检查,对各级水表进行试验检查,确保无跑冒滴漏现象以及计量仪器的合格、完好,为水平衡实测打好基础。

2.2 实测阶段

水平衡测试的方法主要有两种:一次平衡法和逐级平衡法。

(1) 一次平衡法

一次平衡法是在每天同一时段内,对全厂所有的生产用水设备、辅助生产设备、附属生产设施及全厂生活设施的供水、复用水、排水、耗水等情况进行测试。其优点是:总表和分表及各种设备水量之间比较容易平衡,时间短,人力集中,便于组织领导。作为瞬时测试,精度较高,是比较理想的测试方法。缺点是:对生产周期大于24 h的不均匀用水设备其误差较大,不能反映这类设备的实际用水情况。同时由于全部测试任务集中在24 h内完成,需要组成庞大的测试队伍,一般适用于中小企业或用水比较简单的企业。若企业大、测点多、分布范围广,测试可分组进行。

(2) 逐级平衡法

逐级平衡法是在生产情况稳定的条件下,先进行设备水平衡测试,再做车间的水平衡测试,最后是全厂水平衡测试。其优点是:能比较好的反映出各个不同用水设施的用水情况,特别是一些生产周期长、用水量不均匀的设备或设施更为适用。由于逐级平衡法是在若干天内完成的,参加测试的人员可以大大减少,测试组织工作比较好做。其缺点是:测试时

间拉得较长,在设备运行工况不稳定以及企业职工流动性较大情况下,企业内的各种水量之间难以平衡,这一点在实际测试时不可疏忽。

2.3 汇总分析阶段

在取得各项用水数据的基础上,进行各种水量之间的平衡,摸清水在各个使用环节中的流向与使用的综合性分析。在项目水平衡分析的基础上进行用水指标评价。常用的用水考核指标有:间接冷却水循环率、工艺水回用率、锅炉蒸汽冷凝水回用率、重复利用率、万元产值取水量、单位产品取水量、企业职工生活人均日取水量等。通过比较,能如实反映工业用水情况,从不同角度说明企业用水水平。

节水潜力分析主要从用水指标比较分析、用水设备和用水工艺分析、冷却用水分析以及节水潜力估算部分着手,找出建设项目用水方案中用水浪费的环节和原因,确定节水潜力大小,最终根据建设项目实际情况提出合理可行的节水技术和措施。

3 水平衡测试的应用

南京东爵有机硅有限公司主要产品为胶,用水水源为深水井,分为生产用水及生活用水,生产用水主要为循环冷却水及锅炉用水。由于企业生产工艺设施落后、厂房管网老化等原因,单位产品用水量较高。为摸清企业用水现状,挖掘节水潜力,创建节水型企业,对企业开展水平衡测试工作,用水测试分准备、实测、汇总分析三阶段进行。

准备阶段主要是对企业近几年用水情况和设备进行详细调查,绘制供排水管网图,安装完善计量设备,提出测试的具体方案和要求,同时组织相关人员进行技术培训。

实测阶段首先通过一次平衡法对全厂用水进行水平衡测试,发现漏

点等问题,再进行管网改造填漏等措施,确保无漏点。再采用逐级平衡法,在正常生产条件下,从设备工段—车间—全厂的水平衡测试依序进行。对生产车间内部的支管采用便携式超声波流量计测试,对于间断性用水采用容积法或估算法进行测试。下水道、排水沟出流通过流速法进行测量,结合工艺流程进行。在此基础上,对冷却循环工艺进行用水平衡测试,再进行车间用水平衡测试,最后进行全厂水平衡测试。

汇总分析阶段利用实测数据、分析材料及调查情况进行汇总、分析,找出用水管理上存在的问题及薄弱环节,明确今后节水整改方向。企业用水重复利用率为95.9%,间接冷却水循环率95.8%,主要单位产品用水量 $2.9 \text{ m}^3/\text{t}$ (按年产量4.5万t计),厂内职工人均生活日用水量 $0.166 \text{ m}^3/(\text{人}\cdot\text{d})$ 。通过节水技术改造,采用冷却循环塔节约用水,大大节约了公司生产中必须的冷却水新补充水量,其间接冷却水的循环量为 $8400 \text{ m}^3/\text{d}$,间接冷却水的新补充水量为 $127 \text{ m}^3/\text{d}$,企业间接冷却水的循环率已达95.8%,冷却水新补充水量仅占公司总用水量的1.4%。

4 结语

全面节约用水作为解决水资源短缺问题的重要措施,开展水平衡测试工作是搞好节约用水工作的基础。企业把水平衡测试当作一项长期性的工作来抓,完善用水计量设施,加强用水管理,建立完备的用水管理制度、用水档案和台账,制订各部门用水考核目标,并与经济效益挂钩,提高企业与广大职工节约用水的积极性,最终提高整个企业的经济效益,为建立节水型企业打好坚实的基础。

(作者单位:南京市浦口区水利局 211800)

(上接第39页)并由此带来的空白响应值对标准样品浓度结果的影响。

建议在计算时将稀释前的标准样品原样当成待测样看待,计算出100 mL稀释样中含原样的体积 V 和

f 的值,带入国标GB11892—89中的稀释公式计算。这样计算出来的是原样的高锰酸盐指数值,而实验需要的结果是稀释后的指数值,故再除以稀释倍数即可(稀释倍数可由标准样品

的稀释方法计算得出)。

(作者单位:江苏省水文水资源勘测局镇江分局 212003)