

高锰酸盐指数水质自动分析仪抗浊度干扰技术研究

戈燕红 郭德音

(广东盈峰科技有限公司, 广东 佛山 528322)

摘要: 针对高锰酸盐指数水质自动分析仪测定浑浊水体出现吸光度偏高的问题, 通过增加一路 880 nm 光路比色系统进行浊度补偿, 解决了高锰酸盐指数标液测定结果随浊度升高而不断增高的问题。通过实际水样实验室比对, 示值误差保持在±10%以内, 加标回收率满足 90%~110%, 符合技术要求。

关键词: 高锰酸盐指数; 水质自动分析仪; 浊度

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1674-2605(2021)04-0013-04

DOI: 10.3969/j.issn.1674-2605.2021.04.013

0 引言

受春季解冻和夏季汛期等影响, 水质监测断面水质浊度明显增高, 给水质高锰酸盐指数监测带来较大干扰^[1-2]。测定水质高锰酸盐指数的标准方法主要依据 GB11892—1989《水质 高锰酸盐指数的测定》^[3], 构建高锰酸盐指数水质自动分析仪一般采用比色法或电极法。其中比色法成本较低, 是众多水站的首选, 但水质浊度严重影响比色法的应用。目前水质浊度处理方法主要有离心法和微孔径滤膜过滤法, 操作繁琐, 且离心机性能和操作方法影响测定结果, 难以简单运用于高锰酸盐指数水质自动分析仪。

本文在不改变原有高锰酸盐指数水质自动分析仪硬件的基础上, 增加一路 880 nm 光路比色系统, 实现高锰酸盐指数水质自动分析仪测试高浊度水样的补偿。

1 试剂和仪器

1.1 主要试剂

D(+)-葡萄糖(分析纯)、高锰酸钾(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、浓盐酸($\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、高岭土($0.5157 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 相当于 1000 NTU 的浊度, 分析纯, 99%, 纯品白色); 其他试剂均为分析纯; 实验室用水为蒸馏水。

1.2 主要仪器

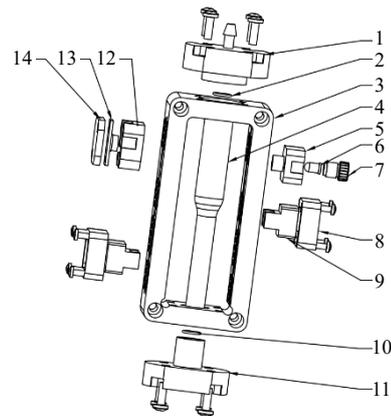
YX-COD_{mn} 型高锰酸盐指数水质自动分析仪、

ZKW-S-6 电热恒温水浴锅。

1.3 仪器改造

1.3.1 硬件

在原有高锰酸盐指数水质自动分析仪上新增一路 880 nm 光路比色系统, 即在仪器计量组件两侧安装一路 880 nm 光源(图 1 中 5、6 和 7)和光源接收器(图 1 中 12、13 和 14), 具体结构如图 1 所示。其中 880 nm 光源、计量管、硅光电池构建一套光路比色系统, 可对计量管内的水样进行光学信号采集, 并计算出 880 nm 处的吸光度。



1. 上端盖; 2. 上密封圈; 3. 计量基座; 4. 计量管; 5. LED 灯固定块; 6. LED 灯; 7. 灯压帽; 8. 光电开关固定座; 9. 光电开关; 10. 下密封圈; 11. 下端盖; 12. 硅光电池固定块; 13. 硅光电池; 14. 硅光电池盖。

图 1 高锰酸盐指数水质自动分析仪改造示意图

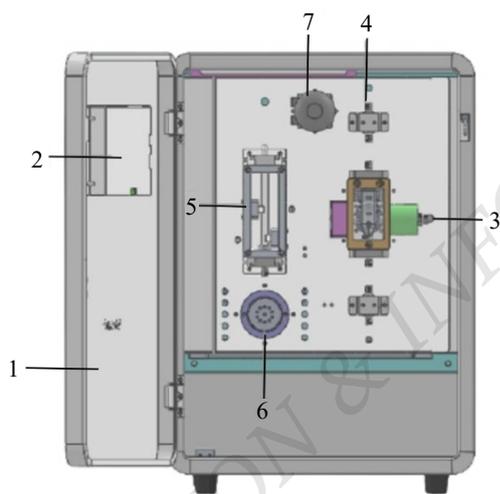
1.3.2 软件流程

高锰酸盐指数水质自动分析仪结构图如图 2 所示,

其软件流程改进如下：1) 水样加碱液和高锰酸钾溶液后，在 95℃ 下消解 15 min 得到消解液，先通过高锰酸盐指数水质自动分析仪的消解比色装置采集 420 nm 的消解信号，再将消解比色装置中的消解液抽到计量模块，采集 880 nm 处的消解信号（浊度吸收）；2) 排掉计量模块中的消解液后用蒸馏水清洗消解比色装置；3) 吸取蒸馏水到消解比色装置，采集蒸馏水在 420 nm 处的参比信号，再将蒸馏水抽到计量模块，采集 880 nm 处的参比信号；4) 分别计算消解液在 420 nm 处的吸光度 $A_{420\text{ nm (总)}}$ 和 880 nm 处的吸光度 $A_{880\text{ nm}}$ ；5) 利用式(1)计算 $A_{420\text{ nm}}$ 。

$$A_{420\text{ nm}} = A_{420\text{ nm (总)}} - K \times A_{880\text{ nm}} \quad (1)$$

式中， $A_{420\text{ nm}}$ 为校正吸光度； $A_{420\text{ nm (总)}}$ 为消解液在 420 nm 处吸光度； $A_{880\text{ nm}}$ 为消解液在 880 nm 处吸光度； K 为浊度补偿系数。



1. 机箱外壳；2. 触摸屏；3. 消解比色装置；4. 止液阀；5. 计量模块；6. 多项阀；7. 蠕动泵。

图 2 高锰酸盐指数水质自动分析仪结构图

2 实验方案

2.1 浊度补偿系数 K

浊度补偿系数 K 通过测试不同浓度的浊度液计算得出，具体步骤如下：1) 用高岭土配制 $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高锰酸盐指数标液（以葡萄糖溶液配制）在浊度分别为 0 NTU, 50 NTU, 100 NTU, 200 NTU, 500 NTU

下的标液；2) 用高锰酸盐指数水质自动分析仪分别测试不同浊度的高锰酸盐指数标液，并分别计算 420 nm 和 880 nm 处的吸光度；3) 用浊度标液吸光度与无浊度标液吸光度的差值和浊度标液在 880 nm 处的吸光度进行线性拟合，即可得到补偿系数 K 。

2.2 浊度补偿验证

配制高锰酸盐指数标液（以葡萄糖溶液配制）分别为 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $4.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，浊度分别为 0 NTU, 50 NTU, 100 NTU, 200 NTU, 500 NTU（高岭土配制）的浊度标液，分别在无浊度补偿和有浊度补偿的高锰酸盐指数水质自动分析仪进行测试。

在 4 个近海口站点采集水样，在有浊度补偿的高锰酸盐指数水质自动分析仪上进行测试，并同步进行实验室手工测试（按照 GB11892—1989《水质 高锰酸盐指数的测定》测试）。

3 实验结果分析

3.1 浊度补偿系数 K 测试结果

通过对 $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高锰酸盐指数标液（以葡萄糖溶液配制）的不同浊度标液进行测试，得到不同浊度下高锰酸盐指数的 420 nm 处吸光度和 880 nm 处的吸光度，在扣除 $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高锰酸盐指数标液（零浊度）420 nm 吸光度后，得到不同浊度标液吸光度与无浊度标液吸光度的绝对误差，具体数据如表 1 所示。

表 1 不同浊度同一浓度高锰酸盐指数标液 420 nm 吸光度与 880 nm 补偿吸光度对比表

$C_{\text{葡萄糖}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	浊度 / NTU	$A_{420\text{ nm (总)}} / \text{Abs}$	与无浊度标液吸光度的差值 / Abs	$A_{880\text{ nm}} / \text{Abs}$
2.0	0	0.252	0.000	0.008
	50	0.276	0.024	0.015
	100	0.320	0.068	0.025
	200	0.397	0.145	0.044
	500	0.628	0.376	0.105

将不同浊度高锰酸盐指数标液吸光度与无浊度高锰酸盐指数标液吸光度的绝对误差对 880 nm 处的吸光度进行线性拟合（如图 3 所示），拟合方程为

$$y = 3.8879x - 0.0306 \quad (R^2 = 0.9996) \quad (2)$$

按保留一位小数计算得 $K = 3.9$ ，即校正吸光度

$$A_{420\text{ nm}} = A_{420\text{ nm}}(\text{总}) - 3.9 \times A_{880\text{ nm}}$$

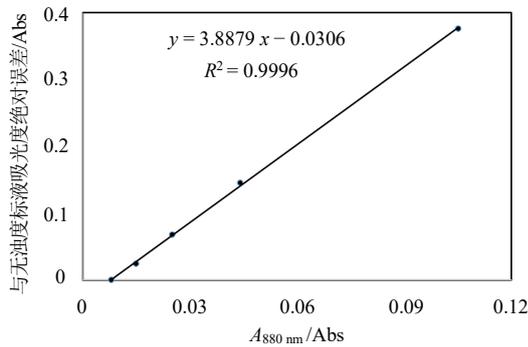


图3 高锰酸盐指数不同浊度标液吸光度的差值与 $A_{880\text{ nm}}$ 的线性关系

3.2 不同浊度标液比对测试结果

用高锰酸盐指数水质自动分析仪测定不同浊度下的高锰酸盐指数标液，在无浊度补偿时，随着浊度的不断增加测试结果逐渐偏高，测试数据如表2所示。

表2 不同浊度高锰酸盐指数标液在补偿前后的测试数据表

标液浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	浊度 /NTU	浊度补偿前结果 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	相对误差/%	浊度补偿后结果 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	相对误差/%
1.0	0	1.02	2.0	0.98	-2.0
	50	1.43	43.0	1.06	6.0
	100	1.80	80.0	1.03	3.0
	200	2.49	149.0	1.03	3.0
	500	4.55	355.0	1.07	7.0
2.0	0	2.03	1.5	2.00	0.0
	50	2.23	11.5	1.99	-0.5
	100	2.61	30.5	2.06	3.0
	200	3.26	63.0	2.04	2.0
	500	5.22	161.0	2.06	3.0
4.0	0	4.08	2.0	4.00	-0.1
	50	4.66	16.5	3.95	-1.3
	100	4.84	21.0	4.09	2.3
	200	5.57	39.3	4.04	1.0
	500	7.69	92.3	3.98	-0.5

由表2可知：无浊度补偿的高锰酸盐指数水质自

动分析仪测试结果合格率仅有10%（参考HJ/T100—2003《高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求》^[4]）；增加浊度补偿功能高锰酸盐指数水质自动分析仪测试结果合格率达到100%。因此，增加浊度补偿功能基本可以解决浊度对高锰酸盐指数测试结果的影响，使高锰酸盐指数测量值更接近真实值。

3.3 实际水样测试数据

实验室比对测试4组水样，实验数据如表3所示。

表3 高锰酸盐指数实际水样比对数据表

水样名称	手工测试值 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	有浊度补偿功能高锰酸盐指数水质自动分析仪测试值 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	相对误差/%
深圳双界河	2.32	2.46	6.0
深圳桂湾渠	3.61	3.47	-3.9
深圳前湾	2.97	3.18	7.1
天津大神堂	4.53	4.62	2.0

由表3可知：高锰酸盐指数实际水样比对相对误差保持在±10%以内，水样加标回收率满足90%~110%，符合《地表水水质自动监测站运行维护技术要求》。

4 结语

本文提出在高锰酸盐指数水质自动分析仪的计量组件上增加一路880 nm光路比色的浊度补偿方式，在不改变原有在线仪器比色单元结构的情况下，实现对水质高锰酸盐指数测定中的浊度补偿，为水质高锰酸盐指数监测中存在的浊度干扰问题提供解决方案。

参考文献

- [1] 刘萍, 翟崇治, 余家燕, 等. 地表水浊度对高锰酸盐指数的影响[J]. 三峡环境与生态, 2010, 32(6): 30-31, 44.
- [2] 侯顺婷. 地表水中浊度与高锰酸盐指数的相关性分析[J]. 中国资源综合利用, 2017, 35(6): 103-107.
- [3] 国家环境保护局. GB11892—1989 水质 高锰酸盐指数的测定[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [4] 国家环境保护总局科技标准司. HJ/T100—2003 高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求[S]. 北京: 中国环境科学出版

Study on Anti-Turbidity Interference Technology of Permanganate Index Water Quality Automatic Analyzer

Ge Yanhong Guo Deyin

(Guangdong Infore Technology Co., Ltd. Foshan 528322, China)

Abstract: Aiming at the problem of high absorbance in the determination of turbid water body by permanganate index water quality automatic analyzer, a 880 nm optical path colorimetric system is added for turbidity compensation, which solves the problem that the determination result of permanganate index standard solution increases with the increase of turbidity. Through the laboratory comparison of actual water samples, the indication error is kept within $\pm 10\%$, and the recovery rate of standard addition meets 90% ~ 110%, meeting the technical requirements.

Key words: permanganate index; water quality automatic analyzer; turbidity

作者简介:

戈燕红, 女, 1979 年生, 博士在读, 主要研究方向: 精密仪器研发与管理。E-mail: 66156371@qq.com

郭德音, 男, 1985 年生, 硕士研究生, 主要研究方向: 在线监测仪器开发与改进。E-mail: acbd85@163.com

~~~~~

(上接第 53 页)

[9] 张天明.太阳能发电+氢能蓄能引领新一轮产业革命[J].上海经济,2013(7):63-64.

[11] 刘晓天,尹永利,郑尧,等.水电解制氢在电力储能系统中的应用模式[J].电力电子技术,2020,54(12):37-40,51.

[10] 汪义旺,张波,吴思奎,等.光伏-氢发电联合演示实验装置设计[J].实验技术与管理,2016,33(5):97-98,104.

[12] 李意.太阳能/空气源热泵热水系统的监控 APP 研究[D].武汉:华中科技大学,2017.

## Research on Solar-Hydrogen Power Generation Technology Based on Internet of Things Platform

He Jianpeng Yao Ping Bai Lu Chen Meiyi

(Guangdong Polytechnic Normal University, Guangzhou 510665, China)

**Abstract:** Based on the Internet of things technology, a solar-hydrogen power generation technology is studied. Converting sunlight into electric energy through photoelectric effect; Hydrogen is produced by the combination of solar current and electrolytic water hydrogen production technology; Hydrogen reacts electrochemically with fuel cells to produce electric energy. The experimental results show that the solar-hydrogen power generation platform operates stably, and realizes the functions of automatic tracking of maximum power generation efficiency, remote networked control, real-time display of current and voltage information, which provides a reference for the development and utilization of heterogeneous energy.

**Key words:** photovoltaic power generation; the maximum power generation efficiency; hydrogen power; internet of things

### 作者简介:

何剑朋, 男, 1998 年生, 硕士研究生, 主要研究方向: 自动控制等。

姚屏(通信作者), 女, 1978 年生, 教授, 博士, 主要研究方向: 工业机器人及智能控制等。E-mail: ypsunny@163.com