



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113514601 A

(43)申请公布日 2021. 10. 19

(21)申请号 202010272723.2

(22)申请日 2020.04.09

(71)申请人 山东东润仪表科技股份有限公司
地址 264003 山东省烟台市莱山区秀林路1号

(72)发明人 马正 赵静勇 王春杏 周铭华
柯伟 王悦 姚素珍

(51)Int.Cl.
G01N 31/16(2006.01)

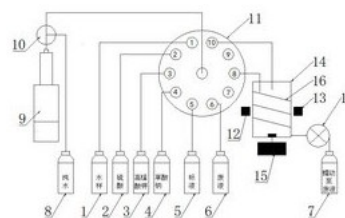
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种高锰酸盐指数在线检测方法及系统

(57)摘要

本发明涉及一种高锰酸盐指数在线检测方法及系统,所述检测方法包括如下步骤:步骤一、清洗整个装置中公共管路,进行检测装置中滴定管的试剂更换和消解池的清洗;步骤二、依次向检测装置内定量输入待测水样、硫酸药剂、高锰酸钾药剂;步骤三、对检测装置中的混合液进行加热消解,消解完毕后,向检测装置内定量输入草酸钠药剂;步骤四、再向检测装置内持续微小量滴入高锰酸钾药剂,滴定终点根据HSV颜色空间模型中饱和度S导数值来动态判定。根据高锰酸钾的滴定体积计算高锰酸盐指数。本发明具有操作简单、成本低、准确度高、滴定终点判定不受水体干扰因素影响和能够实现在线检测的优势。



1. 一种高锰酸盐指数在线检测方法及系统,其特征在于,含有以下步骤:

清洗整个装置中公共管路,进行检测装置中滴定管的试剂更换和消解池的清洗;依次向检测装置内定量输入待测水样、硫酸药剂、高锰酸钾药剂;对检测装置中的混合液进行加热消解,消解完毕后,向检测装置内定量输入草酸钠药剂;再向检测装置内持续微小量滴入高锰酸钾药剂,滴定终点根据HSV颜色空间模型中饱和度S导数值来动态判定,根据高锰酸钾的滴定体积来计算高锰酸盐指数。

2. 根据权利要求1所述的一种高锰酸盐指数在线检测方法及系统,其特征在于,每次检测前,在向所述检测装置中注入纯水,清洗检测装置完成后,排放纯水。

3. 根据权利要求1所述的一种高锰酸盐指数在线检测方法及系统,其特征在于,依次向检测装置内定量输入待测水样、硫酸药剂、高锰酸钾药剂后,还应采用磁力搅拌子搅拌的方式对混合液进行搅拌混合。

4. 根据权利要求1所述的一种高锰酸盐指数在线检测方法及系统,其特征在于,所述的加热消解时间范围为15-35分钟,检测装置的温度范围为90°C-100°C;向检测装置内定量输入草酸钠药剂和不间断滴加高锰酸钾药剂时,检测装置的温度范围均为70°C-80°C。

5. 根据权利要求1所述的一种高锰酸盐指数在线检测方法及系统,其特征在于,所述颜色传感器判定滴定终点的建立方法为:向检测装置内定量输入草酸钠药剂和持续不间断滴加高锰酸钾药剂时,采用磁力搅拌子持续不间断搅拌的方式对混合液进行搅拌混合;通过颜色传感器实时记录检测装置中混合液的颜色变化的RGB三原色值,并转化为HSV颜色空间模型,通过大量数据筛选比对,发现HSV模型中的饱和度值S导数值随着滴数的增加呈现连续增大趋势时即动态判定为滴定终点,上述判定方法可以克服传统光度法在实际水样测量过程中,受水体颜色、浊度、颗粒物等因素干扰,准确度较低的弊端,上述所得高锰酸钾的滴定体积与化学计量点基本一致,而此时肉眼却无法识别溶液有颜色的变化,从而减小了滴定误差。

6. 根据权利要求1所述的一种高锰酸盐指数在线检测方法及系统,其特征在于,计算高锰酸盐指数的方法包括:计算检测过程中高锰酸钾的滴定体积;将所述的高锰酸钾的滴定体积与已建立的高锰酸钾滴定体积-高锰酸盐指数曲线相对照,查找所述滴定体积相对应的高锰酸盐指数。

7. 根据权利要求1所述的一种高锰酸盐指数在线检测方法及系统,其特征在于,所述检测体系包括注射泵部分、多通道选向阀部分、试剂瓶部分、检测装置部分;所述注射器部分包括注射泵和三通阀,用于待测水样、硫酸药剂、高锰酸钾药剂、草酸钠药剂的定量添加和高锰酸钾药剂的滴定添加;所述多通道选向阀部分用于不同试剂的切换取样;所述试剂瓶部分包括水样瓶、硫酸药剂瓶、高锰酸钾药剂瓶、草酸钠药剂瓶和纯水瓶、标液瓶、废液瓶和蠕动泵废液瓶;所述检测装置部分包括带加热丝的消解池、光源发射器、颜色传感器、蠕动泵、带磁力搅拌子的磁力搅拌装置;所述检测装置部分的两侧分别设有光源发射器和颜色传感器,发射端发射白光信号透过消解池装置以供颜色传感器接收光信号值后进行颜色变化的判断。

8. 根据权利要求1所述的一种高锰酸盐指数在线检测方法及系统,其特征在于,所述检测体系中的连接方式包括所述试剂瓶部分分别通过多通道选向阀部分与注射泵部分、检测装置部分连接;所述注射泵部分的注射泵通过三通阀与多通道选向阀部分将各瓶中的试剂

分别定量抽送至所述检测装置的消解池中,并且所述注射泵部分通过多通道选向阀将高锰酸钾药剂按一定速度滴加至所述检测装置的消解池内;检测装置部分消解池的废液通过蠕动泵抽送至蠕动泵废液瓶中;所述纯净水瓶与注射泵部分的三通阀连接;所述标液瓶是已知高锰酸盐指数的标液,用于定期校正高锰酸钾滴定体积-高锰酸盐指数标准曲线。

9. 根据权利要求1所述的一种高锰酸盐指数在线检测方法及系统,其特征在于,所述注射泵部分、多通道选向阀部分、检测装置部分的加热丝部分、磁力搅拌部分、蠕动泵部分和光源发射器、颜色传感器部分分别与控制单元连接。

一种高锰酸盐指数在线检测方法及系统

技术领域

[0001] 本发明属于水质检测技术领域,具体地说,涉及一种高锰酸盐指数在线检测方法及系统。

背景技术

[0002] 高锰酸盐指数是判断饮用水、水源水和地面水资源污染的重要指标,可以反映水体中有机及无机可氧化物质的污染程度。目前,国家对水体中高锰酸盐指数的测定十分重视,在《生活饮用水卫生标准》中,高锰酸盐指数已属于常规监测项目。

[0003] 现阶段国家标准实验室测定高锰酸盐指数采用目视滴定法,但该方法存在操作复杂、实验时间过长、人为误差较大、无法实现在线监测等问题。目前高锰酸盐指数在线监测的方法一般为分光光度比色法和氧化还原电位滴定法。但传统分光光度法在实际水样测量过程中,受水体颜色、浊度、颗粒物等因素干扰,准确度较低;氧化还原电位滴定法成本较高、试剂用量较大、并且电极长期使用后电位发生老化、漂移问题,需定期进行校准,后期维护量较大。因此目前需建立新的在线监测方法以更好的实现高锰酸盐指数的在线远程监测。

发明内容

[0004] 高锰酸盐指数是判断饮用水、水源水和地面水资源污染的重要指标,可以反映水体中有机及无机可氧化物质的污染程度。目前,国家对水体中高锰酸盐指数的测定十分重视,在《生活饮用水卫生标准》中,高锰酸盐指数已属于常规监测项目。

[0005] 现阶段国家标准实验室测定高锰酸盐指数采用目视滴定法,但该方法存在操作复杂、实验时间过长、人为误差较大、无法实现在线监测等问题。目前高锰酸盐指数在线监测的方法一般为分光光度比色法和氧化还原电位滴定法。但传统分光光度法在实际水样测量过程中,受水体颜色、浊度、颗粒物等因素干扰,准确度较低;氧化还原电位滴定法成本较高、试剂用量较大、并且电极长期使用后电位发生老化、漂移问题,需定期进行校准,后期维护量较大。因此目前需建立新的在线监测方法以更好的实现高锰酸盐指数的在线远程监测。

[0006] 步骤一、清洗整个装置中公共管路,进行检测装置中滴定管的试剂更换和消解池的清洗;

步骤二、依次向检测装置内定量输入待测水样、硫酸药剂、高锰酸钾药剂;

步骤三、对检测装置中的混合液进行加热消解,消解完毕后,向检测装置内定量输入草酸钠药剂;

步骤四、再向检测装置内持续微小量滴入高锰酸钾药剂,滴定终点根据HSV颜色空间模型中饱和度S导数值来动态判定。根据高锰酸钾的滴定体积计算高锰酸盐指数。

[0007] 优选的,每次检测前,通过在向公共管路中注入纯水,完成装置中公共管路的清洗。通过滴定管再向消解池中注入高锰酸钾药剂,之后排放消解池废液,完成检测装置中滴

定管的试剂更换;之后向所述检测装置中注入纯水,完成检测装置消解池的清洗后,排放纯水。

[0008] 优选的,依次向检测装置内定量输入待测水样、硫酸药剂、高锰酸钾药剂后,还应采用磁力搅拌子搅拌的方式对混合液进行搅拌混合。

[0009] 优选的,所述的加热消解时间范围为15-35分钟,检测装置的温度范围为90℃-100℃;向检测装置内定量输入草酸钠药剂和不断滴加高锰酸钾药剂时,检测装置的温度范围均为70℃-80℃。

[0010] 优选的,所述颜色传感器判定滴定终点的建立方法为:向检测装置内定量输入草酸钠药剂和不断滴加高锰酸钾药剂时,采用磁力搅拌子持续不间断搅拌的方式对混合液进行搅拌混合;通过颜色传感器实时记录检测装置中混合液的颜色变化的RGB三原色值,并转化为HSV颜色空间模型,通过大量数据筛选比对,发现HSV模型中的饱和度值S及其导数值有图2所示的变化趋势,即饱和度S导数值随着滴数的增加呈现连续增大趋势时即动态判定为滴定终点。此判定方法可以克服传统分光光度法在实际水样测量过程中,受水体颜色、浊度、颗粒物等因素干扰,准确度较低的弊端。所得高锰酸钾的滴定体积与化学计量点基本一致,而此时肉眼却无法识别溶液有颜色的变化,从而减小了滴定误差。

[0011] 优选的,计算高锰酸盐指数的方法包括:

- 1) 计算检测过程中高锰酸钾的滴定体积;
- 2) 将所述的高锰酸钾的滴定体积与已建立的高锰酸钾滴定体积-高锰酸盐指数曲线相对照,查找所述滴定体积相对应的高锰酸盐指数。

[0012] 优选的,所述检测体系包括注射泵部分、多通道选向阀部分、试剂瓶部分、检测装置部分;

所述注射器部分用于待测水样、硫酸药剂、高锰酸钾药剂、草酸钠药剂的定量添加和高锰酸钾药剂的滴定添加;

所述多通道选向阀部分用于不同试剂的切换取样;

所述试剂瓶部分包括水样瓶、硫酸药剂瓶、高锰酸钾药剂瓶、草酸钠药剂瓶和纯水瓶、标液瓶、废液瓶和蠕动泵废液瓶;

所述检测装置部分包括带加热丝的消解池、光源发射器、颜色传感器、蠕动泵、带磁力搅拌子的磁力搅拌装置;所述检测装置部分的两侧分别设有光源发射器和颜色传感器,发射器发射白光信号透过消解池装置以供颜色传感器接收光信号值后进行颜色变化的判断。

[0013] 优选的,所述检测体系中的连接方式包括所述试剂瓶部分分别通过多通道选向阀部分与注射泵部分、检测装置部分连接;所述注射泵部分的注射泵通过三通阀与多通道选向阀部分将各瓶中的试剂分别定量抽送至所述检测装置的消解池中,并且所述注射泵部分通过多通道选向阀将高锰酸钾药剂按一定速度滴加至所述检测装置的消解池内;检测装置部分消解池的废液通过蠕动泵抽送至蠕动泵废液瓶中;所述纯水瓶与注射泵部分的三通阀连接;所述标液瓶是已知高锰酸盐指数的标液,用于定期校正高锰酸钾滴定体积-高锰酸盐指数标准曲线。

[0014] 优选的,所述注射泵部分、多通道选向阀部分、检测装置部分的加热丝部分、磁力搅拌部分、蠕动泵部分和光源检测器、颜色传感器部分分别与控制单元连接,控制单元控制各部件的运行或关闭。

[0015] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

1、本方法结合高锰酸钾的滴定体积与标准曲线作比较从而得出高锰酸盐指数,其中滴定终点根据HSV颜色空间模型中饱和度S导数值呈现连续增大趋势时来动态判定。此方式相比于肉眼识别更加灵敏准确,且测定过程不受水体干扰因素的影响。并且在远离终点时加速滴定,靠近终点时缓慢滴定,极大的提高了检测速度、灵敏度和结果准确度;

2、本发明采用光学原理检测终点,整体装置结构简单,试剂试样量少,检测成本低,基本达到免维护的状态;

3、本发明涉及的注射泵部分、多通道选向阀部分、检测装置部分都分别与控制单元连接,使得自动化程度高,实现了高锰酸盐指数的远程在线监测。

附图说明

[0016] 图1为本发明具体实施方式高锰酸盐指数在线检测方法的装置示意图。

[0017] 图中,1、水样瓶,2、硫酸药剂瓶,3、高锰酸钾药剂瓶,4、草酸钠药剂瓶,5、标液瓶,6、废液瓶,7、蠕动泵废液瓶,8、纯水瓶,9、注射泵,10、三通阀,11、多通道选向阀,12、光源发射器,13、颜色传感器,14、消解池,15、磁力搅拌部分,16、加热丝,17、蠕动泵。

[0018] 图2为高锰酸盐指数水质分析仪终点判定过程中的滴定曲线图。

具体实施方式

[0019] 为了更充分的理解本发明的技术内容,下面将结合附图以及具体实施方式,进一步阐述本发明。

[0020] 在酸性条件下,用过量高锰酸钾氧化水样中某些有机物及无机还原性物质,反应后加入过量草酸钠还原上述反应剩余的高锰酸钾,最后用高锰酸钾回滴过量的草酸钠,由于高锰酸钾特有的紫红色颜色反应,滴定终点根据HSV颜色空间模型中饱和度S导数值呈现连续增大趋势时来动态判定,建立高锰酸盐指数和滴定体积的标准曲线,通过曲线计算出水样中的高锰酸盐指数。

[0021] 如图1所示,测定高锰酸盐指数的流程如下:

步骤1、清洗整个装置中公共管路,进行检测装置中滴定管的试剂更换和消解池14的清洗,包括以下步骤:

步骤1-1、打开三通阀10的纯水端口,注射泵9的运动活塞到最高位置归零,然后运动活塞下拉至最低位置,即下行100%的行程,实现注射泵9一次100%行程的抽取纯水瓶8中纯水的动作;打开三通阀10的多通道选向阀端口,同时多通道选向阀11的阀口移至⑤阀口,注射泵9的运动活塞上至最高位置,即上行100%的行程,实现注射泵9一次100%行程的排出纯水的动作,并将注射泵9内的纯水经公共管路后排入废液瓶6中;再次重复上述步骤后,注射泵9与多通道选向阀11之间的公共管路均充满纯水,并可以保证后续的步骤中公共管路一直充满纯水。

[0022] 步骤1-2、检测装置中滴定管的试剂更换包括:打开三通阀10的多通道选向阀端口,同时多通道选向阀11的阀口移至③阀口,注射泵9实现一次100%行程的抽取高锰酸钾药剂瓶3中高锰酸钾药剂的动作;将多通道选向阀11的阀口移至⑩阀口,注射泵9实现一次

100%行程的排出高锰酸钾试剂的动作,并将高锰酸钾试剂途径滴定管排入消解池14内部,然后打开蠕动泵17,排出消解池14内的全部溶液至蠕动泵废液瓶7中;上述步骤后,多通道选向阀11连接的滴定管充满高锰酸钾试剂,并可以保证后续的步骤中该管路一直充满高锰酸钾试剂。

[0023] 步骤1-3、检测装置中消解池14的清洗包括:打开三通阀10的纯水端口,注射泵9实现一次100%行程的抽取纯水的动作;打开三通阀10的多通道选向阀端口,同时多通道选向阀11的阀口移至⑧阀口,注射泵9实现一次100%行程的排出纯水的动作,并将纯水经公共管路后排入消解池14内;再次重复上述步骤三次后,打开磁力搅拌装置15,清洗消解池14内部,清洗完成后打开蠕动泵17,排出消解池14内的全部溶液至蠕动泵废液瓶7中,同时关闭磁力搅拌装置15。

[0024] 步骤2、依次向检测装置内定量输入待测水样、硫酸药剂、高锰酸钾药剂,包括以下步骤:

步骤2-1、打开三通阀10的多通道选向阀端口,同时多通道选向阀11的阀口移至①阀口,注射泵9实现一次100%行程的抽取水样瓶1中水样的动作;将多通道选向阀11的阀口移至⑧阀口,注射泵9实现一次100%行程的排出水样的动作,并将全部水样排入消解池14中;

步骤2-2、再次重复步骤2-1,实现注射泵9一次100%行程的抽取和排出水样的动作,并将全部水样排入消解池14中,然后打开磁力搅拌装置15,对消解池14内溶液进行搅拌混合后,关闭磁力搅拌装置15;

步骤2-3、再次重复步骤2-1,分别实现注射泵9一次特定百分比行程的抽取和排出试剂的动作,并将定量的试剂排入消解池14中,即分别定量输送硫酸试剂和高锰酸钾试剂进入消解池14中,然后打开磁力搅拌装置15,对消解池14内溶液进行搅拌混合后,关闭磁力搅拌装置15;

步骤3、对检测装置中的混合液进行加热消解,消解完毕后,向检测装置内定量输入草酸钠药剂,包括以下步骤:

步骤3-1、通过消解池14上加热丝16对消解池14内混合溶液进行加热并恒温至90℃-100℃,进行恒温消解15-35分钟,消解完毕后,降温至70℃-80℃,通过加热丝16的加热和装置自然冷却的交替作用,维持消解管温度在70-80℃范围内;

步骤3-2、再一次重复步骤2-1,实现注射泵9一次特定百分比行程的抽取和排出草酸钠试剂的动作,并将定量的草酸钠试剂排入消解池14中,然后打开磁力搅拌装置15,对消解池14内溶液进行搅拌混合后,关闭磁力搅拌装置15;

步骤4、再向检测装置内持续微小量滴入高锰酸钾药剂,通过颜色传感器实时记录检测装置中混合液的颜色变化,确定高锰酸钾滴定终点,根据高锰酸钾的滴定体积计算高锰酸盐指数。包括以下步骤:

步骤4-1、打开三通阀10的多通道选向阀端口,同时多通道选向阀11的阀口移至③阀口,注射泵9实现一次100%行程的抽取高锰酸钾药剂瓶3中高锰酸钾药剂的动作;将多通道选向阀11的阀口移至⑩阀口,注射泵9的运动活塞按照特定的百分比缓慢进行上拉运动,即将高锰酸钾试剂滴入消解池14中,并且打开磁力搅拌装置15,对消解池14内溶液进行搅拌混合,同时光源发射器12发射白光信号透过消解池装置以供颜色传感器13接收光信号值,

然后颜色传感器13进行消解池14内混合液的颜色变化的判断；

步骤4-2、颜色传感器13实时记录混合液的颜色变化，当到达滴定终点时，注射泵9的运动活塞停止上拉运动，即高锰酸钾的滴定停止，颜色传感器13记录高锰酸钾的滴定体积；

步骤4-3、将多通道选向阀11的阀口移至③阀口，注射泵9的运动活塞由当前位置上拉至最高位置，即将剩余的未参与滴定的高锰酸钾试剂排入废液瓶6中；

步骤4-4、根据高锰酸钾的滴定体积计算高锰酸盐指数，包括根据高锰酸钾的滴定体积与已建立的高锰酸钾滴定体积-高锰酸盐指数曲线相对照，查找所述滴定体积相对应的高锰酸盐指数。

[0025] 上述公开的技术内容和实施具体方式仅用来解释本发明，并不是对本发明进行限制，所有在本发明精神和权利要求保护范围内作出的改变均被本发明包含。

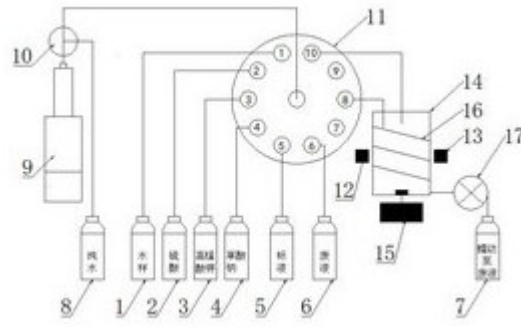


图1

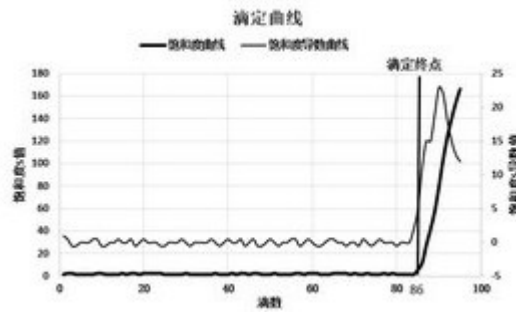


图2