ICS 编号
CCS 编号

团 体 标 准

T/CHES XXX—20XX

水质 高锰酸盐指数的测定 自动氧化还原滴定法

Water quality - Determination of permanganate index - automatic redox titration

（报批稿）

20XX-XX-XX 发布　　20XX-XX-XX 实施

中国水利学会　发 布

目　　次

前言 III
1 范围 1
2 规范性引用文件 1
3 术语和定义 1
4 方法原理 1
5 试剂和材料 2
6 仪器和设备 2
7 样品 3
7.1 样品采集 3
7.2 样品保存 3
8 分析步骤 3
8.1 仪器预热运行 3
8.2 待测样品准备 3
8.3 样品测定 3
8.4 数据保存 3
8.5 空白试验 4
9 结果计算 4
10 精密度和正确度 4
10.1 精密度 4
10.2 正确度 4
11 质量保证和质量控制 5
11.1 质量保证 5
11.2 质量控制 5
12 废液处理 5
附录 A（规范性）方法检出限和测定下限 6
附录 B（资料性）方法的精密度和正确度 7
参考文献 8

前　　言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则　第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》和 T/CHES 53—2021《水质监测分析方法标准编制技术导则》的规定起草。

本文件共分为 11 章和 2 个附录，主要技术内容包括方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算、精密度和正确度、质量保证和质量控制等。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国水利学会归口。执行过程中如有意见或建议，请寄送至中国水利学会（地址：北京市西城区白广路二条 16 号，邮编 100053），以便今后修订时参考。

本文件主编单位：中国水利水电科学研究院、上海安杰智创科技股份有限公司。

本文件验证单位：湖北省荆门市水文水资源勘测局、广东省肇庆生态环境监测站、广州市穗泉水质检测有限公司、浙江中一检测研究院股份有限公司、山东瑞创环境科技有限公司、浙江多谱检测科技有限公司。

本文件参编单位：中国环境监测总站、北京市水文总站、上海市水文总站、长江水利委员会水文局、浙江省生态环境监测中心、江西省生态环境监测中心、四川省水文水资源勘测中心、海南省生态环境监测中心、湖南省生态环境监测中心、长江水利委员会水文局汉江水文水资源勘测局、黄河宁蒙水环境监测中心、黄河水利委员会中游水文水资源局、湖南省湘潭生态环境监测中心、四川省凉山水文水资源勘测局、中检集团理化检测有限公司、广东粤港供水有限公司、海口皓源检测技术有限公司、华测检测认证集团股份有限公司、上海国齐检测技术有限公司、吉林省水文水资源局（吉林省水环境监测中心）。

本文件主要起草人：

水质 高锰酸盐指数的测定 自动氧化还原滴定法

警示——本标准使用的强酸、强碱具有腐蚀性，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。若溅到身上应立即用大量水冲洗，严重时应立即就医。

1 范围

本文件规定了测定水中高锰酸盐指数的自动氧化还原滴定法。

本文件适用于地表水、地下水、饮用水中高锰酸盐指数的测定。

本文件规定的检出限为 0.13 mg/L，测定范围为 0.5 mg/L ~4.5 mg/L，见附录 A 表 A.1。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 第 2 部分：水样的采集与保存

SL 219 水环境监测规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

高锰酸盐指数 permanganate index

反映水体中有机及无机可氧化物质污染的常用指标。

注：在一定条件下，用高锰酸钾氧化水样中的某些有机与无机还原性物质，由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量。

3.2

自动氧化还原滴定法 automatic redox titration

以氧化还原反应为基础的自动滴定分析方法，并利用试剂添加滴定模块自动滴定，通过仪器颜色检测模块获取的数据自动判断滴定终点。

4 方法原理

待测样品中加入已知量的高锰酸钾，用硫酸进行酸化，经水浴定时 30 min 消解后，使得样品中有机与无机还原性物质氧化，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滴定过量的草酸钠，利用颜色检测装置判断滴定颜色终点，根据所消耗的高锰酸钾溶液体积，计算得到样品中高锰酸盐指数。

5 试剂和材料

5.1 除非另有说明，分析时应使用分析纯试剂，实验用水为蒸馏水或同等纯度的水。

5.2 不含还原性物质的水：将 1 L 蒸馏水置于全玻璃蒸馏器中，用移液管加入 10 mL 硫酸（5.3）和少量高锰酸钾溶液（5.8），蒸馏。弃去 100 mL 初馏液，余下馏出液贮于具玻璃塞的细口瓶中备用。

5.3 硫酸（H_2SO_4）：ρ=1.84 g/mL。

5.4 硫酸溶液（1+3）：在玻璃棒不断搅拌下，用量筒称取 100 mL 硫酸（H_2SO_4）（5.3），沿杯壁缓慢加入到 300 mL 水中。立即滴入高锰酸钾标准溶液（5.8），直至溶液出现粉红色。

5.5 草酸钠（$Na_2C_2O_4$）：分析纯。

5.6 草酸钠标准贮备液：c（1/2$Na_2C_2O_4$）=0.1 mol/L，宜为有证标准溶液或自行配制。配制方法如下：用分析天平称量经 120 □烘干 2 h 并放置至室温的草酸钠（$Na_2C_2O_4$）0.6705 g 溶解于盛有水的烧杯中，然后移入 100 mL 容量瓶，用水稀释至容量瓶标线，混匀，置 4 □保存。

5.7 草酸钠标准溶液：c（1/2$Na_2C_2O_4$）=0.01 mol/L。用移液管吸取 50 mL 草酸钠贮备液（5.5）于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至容量瓶标线，混匀，使用时标定其浓度。

5.8 高锰酸钾标准贮备液：c（1/5$KMnO_4$）=0.1 mol/L。宜为有证标准溶液或自行配制，配制方法如下：用分析天平称量 3.2 g 高锰酸钾溶解于盛有水的烧杯中，并稀释至 1000 mL，将烧杯放置于 90 ℃~95 □水浴中加热 2 h，冷却。存放 2 d 后倾出上清液贮于棕色瓶中。

5.9 高锰酸钾标准溶液：c（1/5$KMnO_4$）=0.01 mol/L。用移液管吸取 100 mL 高锰酸钾标准贮备液（5.7）于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至容量瓶标线，混匀，使用时用高锰酸盐指数水质自动分析仪自动标定其浓度。

6 仪器和设备

6.1 高锰酸盐指数水质自动分析仪：包括样品杯、样品搬移模块、水浴消解模块、试剂添加滴定模块、颜色检测模块和数据处理系统模块等。

6.2 分析天平：分度值为 0.1 mg。

6.3 一般实验室常用仪器，如水浴锅、移液管、全玻璃蒸馏器、具玻璃塞的细口瓶、玻璃棒、量筒、烧杯、容量瓶、棕色瓶等。

7 样品

7.1 样品采集

地表水样品的采集按照 SL 219 和 HJ 91.2 的相关规定执行；地下水样品的采集按照 SL 219 和 HJ 164 的相关规定执行；饮用水样品的采集按照 GB/T 5750.2 的相关规定执行。

7.2 样品保存

采样后要向样品中加入硫酸溶液（5.4），调节样品的 pH 值至 1~2 之间，并尽快分析。如保存时间超过 6 h，则需置于暗处，0~5 □下保存，不得超过 2 d。

8 分析步骤

8.1 仪器预热运行

接通仪器电源后，按规定的预热时间进行高锰酸盐指数水质自动分析仪的预热运行，以使各部分功能及显示记录单元稳定。测定前将试剂管路置于对应的试剂容器中，并用硫酸溶液（1+3）（5.4）、草酸钠标准溶液（5.7）、高锰酸钾标准溶液（5.9）润洗管路 2~3 次。

8.2 待测样品准备

量取样品 100 mL 放入样品杯中，将样品杯放置到仪器样品盘上等待测定。对于超出测量范围的样品，需要稀释取样，使稀释后样品的高锰酸盐指数在本文件规定的测定范围内。如，样品需稀释两倍时，取 50 mL 水样于 100 mL 量筒中，加水稀释至 100 mL 即可。

8.3 样品测定

在仪器软件上设置需要测定的样品信息，设置完成后点击开始测量按钮，仪器将自动执行如下测量步骤：

水浴消解模块将水浴温度升高到 100 □，样品搬移模块将样品杯移入加液位，试剂添加滴定模块自动添加 5 mL 硫酸溶液（5.4）和 10 mL 高锰酸钾标准溶液（5.8）于样品杯中，随后将样品杯置入水浴消解模块沸水浴内（30±2）min，待样品消解完成后，将样品杯移入滴定位，试剂添加滴定模块自动加 10 mL 草酸钠标准溶液（5.6）于样品杯里，搅拌均匀。试剂添加滴定模块用高锰酸钾标准溶液（5.8）进行自动滴定，利用颜色检测模块判断滴定终点，样品杯中溶液颜色变为粉红色自动停止滴定，最终通过数据处理系统模块获得测定所消耗的高锰酸钾标准溶液体积。

8.4 数据保存

测量完成后仪器自动计算测量结果，并进行数据保存。

8.5 空白试验

取 100 mL 实验用水代替样品，按照 8.3 条进行空白测定，记录滴定所消耗的高锰酸钾标准溶液体积。空白试验宜与样品同批测定。

9 结果计算

高锰酸盐指数（I_{Mn}）以每升样品消耗毫克氧数来表示（O_2，mg/L），按公式（1）计算，数据结果保留两位小数；如样品经稀释后测定，按公式（2）计算：

$$I_{Mn}=\frac{[(10+V_1)\frac{10}{V_2}-10]\times C\times 8\times 1000}{100} \quad \cdots\cdots \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

$$I_{Mn}=\frac{\{[(10+V_1)\frac{10}{V_2}-10]-[(10+V_0)\frac{10}{V_2}-10]\times f\}\times C\times 8\times 1000}{V_3} \quad \cdots \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

公式中：

V_1——样品滴定时，消耗高锰酸钾标准溶液的体积，mL；

V_2——标定时，所消耗高锰酸钾标准溶液的体积，mL；

C——草酸钠标准溶液（5.7）的浓度，0.01 mol/L；

V_0——空白试验时，消耗高锰酸钾标准溶液的体积，mL；

V_3——测定时，所取样品的体积，mL；

f——稀释样品时，蒸馏水在 100 mL 测定用体积内所占比例。

10 精密度和正确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对高锰酸盐指数浓度为 1.72 mg/L、2.29 mg/L 和 4.51 mg/L 的统一有证标准样品进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为 2.02 %~3.69 %、0.96 %~2.48 %、0.60 %~1.16 %；

实验室间相对标准偏差分别为 1.77 %、1.60 %和 3.79 %；

重复性限分别为 0.05 mg/L、0.05 mg/L 和 0.03 mg/L；

再现性限分别为 0.05 mg/L、0.05 mg/L 和 0.03 mg/L。

精密度测试结果数据见附录 B 表 B.1。

10.2 正确度

6 家实验室分别对高锰酸盐指数浓度为(1.72±0.20) mg/L、(2.29±0.31) mg/L 和(4.51±0.39) mg/L 的有证标准样品进行了 6 次重复测定：

相对误差分别为 0.58 %~5.81 %、-3.06 %~1.31 %和-6.65 %~3.77 %；

相对误差最终值分别为 2.62 %±3.20 %、-0.44 %±2.80 %、0.85 %±7.02 %。

正确度数据见附录 B 表 B.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 质量保证

采用现场空白及实验室样品空白控制实验过程中的污染，消除试剂、玻璃器皿和仪器中残留的干扰待测物测定的污染物。

11.2 质量控制

每批样品测定不少于 2 个实验室样品空白和 1 个现场空白，空白试验测定值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的污染，应查明污染源并进行消除，重新进行空白试验，直至合格之后才能测定样品。

每批样品应至少测定 5 %的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行双样。测定结果以平行双样的平均值报出。

12 废液处理

实验过程中产生的废液应集中收集和保管，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
（规范性）
方法检出限和测定下限

表 A.1 给出了本方法中高锰酸盐指数的方法检出限和测定下限。

表 A.1 高锰酸盐指数的方法检出限和测定下限

实验室号	检出限（mg/L）	测定下限（mg/L）
1	0.12	0.48
2	0.13	0.52
3	0.12	0.48
4	0.13	0.52
5	0.13	0.52
6	0.13	0.52

附录 B
（资料性）
方法的精密度和正确度

B.1 表 B.1 给出了本方法中高锰酸盐指数有证标准样品的方法精密度。

表 B.1 方法精密度数据汇总表

实验室号	(1.72±0.20) mg/L			(2.29±0.31) mg/L			(4.51±0.39) mg/L		
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	S_i （mg/L）	RSD_i （%）	$\bar{x}_i$ (mg/L)	S_i （mg/L）	RSD_i （%）	$\bar{x}_i$ (mg/L)	S_i （mg/L）	RSD_i （%）
1	1.76	0.04	2.36	2.22	0.05	2.11	4.21	0.03	0.77
2	1.73	0.03	2.02	2.28	0.05	2.09	4.68	0.03	0.69
3	1.77	0.05	3.02	2.27	0.02	0.96	4.59	0.03	0.71
4	1.76	0.06	3.51	2.31	0.04	1.75	4.59	0.04	0.86
5	1.75	0.06	3.69	2.32	0.05	2.17	4.55	0.03	0.60
6	1.82	0.06	3.03	2.28	0.06	2.48	4.67	0.05	1.16
$\bar{\bar{x}}$(mg/L)	1.76			2.28			4.55		
S'(mg/L)	0.03			0.04			0.17		
RSD'(%)	1.77			1.60			3.79		
重复性限 r(mg/L)	0.05			0.05			0.03		
再现性限 R(mg/L)	0.05			0.05			0.03		

B.2 表 B.2 给出了本方法中高锰酸盐指数有证标准样品的方法正确度。

表 B.2 方法正确度数据汇总表

实验室号	(1.72±0.20) mg/L		(2.29±0.31) mg/L		(4.51±0.39) mg/L	
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	RE_i （%）	$\bar{x}_i$ (mg/L)	RE_i （%）	$\bar{x}_i$ (mg/L)	RE_i （%）
1	1.76	2.33	2.22	-3.06	4.21	-6.65
2	1.73	0.58	2.28	-0.44	4.68	3.77
3	1.77	2.91	2.27	-0.87	4.59	1.77
4	1.76	2.33	2.31	0.87	4.59	1.77
5	1.75	1.74	2.32	1.31	4.55	0.89
6	1.82	5.81	2.28	-0.44	4.67	3.55
$\overline{RE}$(%)	2.62		-0.44		0.85	
$S_{\overline{RE}}$(%)	1.60		1.40		3.51	
$\overline{RE}\pm 2S_{\overline{RE}}$	2.62 %±3.20 %		-0.44 %±2.80 %		0.85 %±7.02 %	

参考文献

[1] GB 11892 水质 高锰酸盐指数的测定

[2] GB/T 5750.7 生活饮用水标准检验方法 第 7 部分：有机物综合指标