



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□-202□

水质 高锰酸盐指数的测定 碘化钾还原碱性滴定法

Water quality — Determination of permanganate index —
potassium iodide reduction alkaline titration method

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	3
8 样品	4
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	4
11 准确度	5
12 质量保证和质量控制	5
13 废物处置	6
附录 A(资料性附录) 不同海拔高度所对应的沸点温度和加热时间	7
附录 B(资料性附录) 氯离子浓度的粗判方法	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中高锰酸盐指数的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水和地下水中高锰酸盐指数的碱性-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法。

本标准的附录A和附录B均为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：天津市生态环境监测中心、中国环境科学研究院、中国环境监测总站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、河北省秦皇岛生态环境监测中心、青海省生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心、西藏自治区生态环境监测中心和辽宁省大连生态环境监测中心。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 高锰酸盐指数的测定 碘化钾还原碱性滴定法

警告：实验中所使用的硫酸有较强的腐蚀性；试剂配制应在通风橱内进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中高锰酸盐指数的碱性-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法。

本标准适用于地表水和地下水中氯离子浓度大于 3000 mg/L 的高锰酸盐指数(以 O₂ 计)的测定。

本方法的检出限为 0.4 mg/L,测定下限为 1.6 mg/L。在样品未稀释的情况下,测定上限为 4.5 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准,仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的,新文件适用于本标准。

GB 11896	水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法
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 (I_{Mn}) Permanganate Index

在本标准规定的条件下,能被高锰酸钾氧化或部分氧化的水样中有机物及无机还原性物质,由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧的质量浓度。

注:高锰酸盐指数不能作为理论需氧量或总有机物含量的指标,因为在规定的条件下,许多有机物只能部分被氧化,易挥发的有机物也不包含在测定值之内。

4 方法原理

样品中加入已知量的高锰酸钾和氢氧化钠,在沸点温度下中加热一定时间,高锰酸钾氧化或部分氧化样品中的有机物和无机还原性物质。反应后加入硫酸,用碘化钾还原过量的高锰酸钾,释放出的游离碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定,通过计算得到样品的高锰酸盐指数。

5 干扰和消除

5.1 当水样中 NO_3^- -N 浓度大于 70 mg/L、 Cl^- 的浓度大于 40 g/L，对测定有正干扰；当水样中 Cr^{6+} 浓度大于 0.5 mg/L，对测定有负干扰，可采用稀释方法消除干扰。

5.2 当水样中的 Fe^{3+} 浓度大于 10 mg/L，滴定终点呈棕黄色，对终点的判断产生干扰，可采用稀释方法消除。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为纯水。

6.1 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ ， $w\in[95\%, 98\%]$ 。

6.2 氢氧化钠 (NaOH)。

6.3 高锰酸钾 (KMnO_4)：优级纯。

6.4 碘酸钾 (KIO_3)：优级纯。

使用前应于 $105^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 烘 2 h，置于干燥器内冷却至室温，备用。

6.5 碘化钾 (KI)。

6.6 五水合硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

6.7 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。

6.8 可溶性淀粉 $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n]$ 。

6.9 硫酸溶液 (1+3)。

在不断搅拌下，将 100 ml 硫酸 (6.1) 缓慢加入到 300 ml 水中，冷却后贮存于玻璃瓶中，常温密封可保存 6 个月。

6.10 氢氧化钠溶液： $\rho=500 \text{ g/L}$ 。

称取 50 g 氢氧化钠 (6.2) 溶解于适量水并稀释至 100 ml，冷却后于聚乙烯瓶中，常温密封可保存 6 个月。

6.11 高锰酸钾标准贮备液： $c(\text{KMnO}_4)\approx 20 \text{ mmol/L}$ 。

称取 3.2 g 高锰酸钾 (6.3) 于烧杯中，溶解于适量水并稀释至约 1 000 ml，在 $90^\circ\text{C}\sim 95^\circ\text{C}$ 水浴中加热 2 h。加盖存放两天后，倾出上清液或用滤纸过滤，再用水稀释至 1 000 ml，贮于棕色玻璃瓶中，常温密封可保存 2 个月。亦可购买市售商品化试剂。

6.12 高锰酸钾标准溶液： $c(\text{KMnO}_4)\approx 2.0 \text{ mmol/L}$ 。

准确量取 100 ml 高锰酸钾标准贮备液 (6.11) 于 1 000 ml 容量瓶中，用水定容，摇匀。此溶液贮于棕色玻璃瓶中，常温密封可保存 2 个月。

6.13 碘酸钾标准溶液： $c(\text{KIO}_3) = 8.334 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 1.7835 g 碘酸钾 (6.4)，溶解于适量水，转移至 1 000 ml 容量瓶中，用水定容，摇匀。贮于棕色玻璃瓶中，常温可保存 2 个月。当溶液出现浑浊、沉淀、颜色变化等现象时，应重新配制。亦可购买市售有证标准物质。

6.14 碘化钾溶液： $\rho=100 \text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 碘化钾 (6.5) 溶解于适量水并稀释至 100 ml，贮于棕色瓶中，临用现配。

6.15 硫代硫酸钠标准贮备液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\approx 50 \text{ mmol/L}$ 。

称取 12.5 g 五水合硫代硫酸钠（6.6）和 0.10 g 无水碳酸钠（6.7），用新煮沸并加盖冷却的水溶解后，定容至 1 000 ml，摇匀，贮于棕色玻璃瓶中。若溶液呈现浑浊，应过滤后使用。亦可购买市售有证标准溶液。常温密封可保存 2 个月，当溶液出现浑浊、沉淀、颜色变化等现象时，应重新配制。

标定方法：准确吸取 10.00 ml 碘酸钾标准溶液（6.13），置于 250 ml 碘量瓶中，加入 90.0 ml 新煮沸并已冷却的水，加入 5 ml 碘化钾溶液（6.14），摇匀后，再加入 5 ml 硫酸溶液（6.9），立即盖好瓶塞，轻轻混匀。在暗处放置 5 min 后，用待标定的硫代硫酸钠标准贮备液（6.15）滴定至淡黄色，加 1 ml 淀粉溶液，继续用待标定的硫代硫酸钠标准贮备液（6.15）滴定至蓝色刚好消失为终点。记录硫代硫酸钠标准贮备液的滴定体积 V_1 。

硫代硫酸钠标准贮备液浓度由公式（1）计算：

$$c = \frac{10.00 \times 8.334}{V_1} \times 6 \quad (1)$$

式中： c ——硫代硫酸钠标准贮备液浓度，mmol/L；

10.00——碘酸钾标准溶液的使用量，ml；

8.334——碘酸钾标准溶液的浓度，mmol/L；

V_1 ——滴定碘酸钾标准溶液所消耗硫代硫酸钠标准贮备液的体积，ml；

6——化学反应中，硫代硫酸钠和碘酸钾的化学计量比。

注：硫代硫酸钠标准贮备液（6.15）标定结果的有效期为 2 个月。

6.16 硫代硫酸钠标准溶液： $c_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 10 \text{ mmol/L}$ 。

准确移取 20.00 ml 已标定的硫代硫酸钠标准贮备液（6.15），于 100 ml 棕色容量瓶中，用新煮沸并加盖冷却至室温的水定容。临用现配。

6.17 淀粉溶液： $\rho = 10 \text{ g/L}$ 。

称取 1 g 可溶性淀粉（6.8），用少量水调成糊状，在搅拌下，缓慢加入 100 ml 沸水，继续煮沸至溶液澄清，冷却后贮存于试剂瓶中，常温密封可保存 7 d。。

7 仪器和设备

7.1 采样瓶：棕色硬质玻璃瓶，容积不小于 500 ml。

7.2 电热恒温水浴锅：温度范围（室温+5℃~100℃）；沸点温度下，温度波动度和均匀度均不超过±2.0℃。

7.3 具塞锥形瓶：250 ml。

7.4 棕色酸式滴定管：25 ml，A 级。也可使用自动滴定装置。

7.5 碘量瓶：250 ml。

7.6 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集与保存

按照HJ 91.2和HJ 164等相关规定采集样品。采集的水样贮存于采样瓶（7.1）中，6 h内完成分析。若样品不能立即分析，应加入硫酸溶液（6.9）至 $\text{pH} \leq 2$ ，4℃以下冷藏保存，48 h内测定。

8.2 试样制备

取充分混匀的适量水样，用氢氧化钠溶液（6.10）调节 pH 值至6~9，待测。

注：如水样未加硫酸（6.1）固定，并且水样 pH 值为 6~9，则可直接测定。

9 分析步骤

9.1 氯离子浓度判定

取混匀的试样（8.2），按照附录 B 的方法粗判氯离子浓度，也可采用 GB 11896 测定氯离子浓度。

9.2 试样的测定

准确量取混匀的试样（8.2）100 ml，置于 250 ml 锥形瓶（7.3）中，加入 0.5 ml 氢氧化钠溶液（6.10），准确加入 10.00 ml 高锰酸钾标准溶液（6.12），摇匀。将锥形瓶置于电热恒温水浴锅（7.2）保持 $30 \text{ min} \pm 2 \text{ min}$ （水浴沸腾或达到沸点温度开始计时）。

取出后用冷水冷却至室温后，加入 5 ml 硫酸溶液（6.9），再加入 5 ml 碘化钾溶液（6.14），立即加塞密闭，轻轻摇匀，在暗处放置 5 min，用已标定的硫代硫酸钠标准溶液（6.16）滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液（6.17），继续用硫代硫酸钠标准溶液（6.16）滴定至蓝色刚好消失为终点，记下消耗的硫代硫酸钠标准溶液（6.16）体积 V_2 。

注 1：沸水浴的水面要高于锥形瓶内的液面。

注 2：取样量以硫代硫酸钠标准溶液（6.16）滴定体积不小于 4.0 ml 为宜；加热时，如溶液红色褪去，说明高锰酸钾量不够，须酌量减少取样体积，并用水稀释至 100 ml 后测定。

注 3：不同海拔高度地区的加热温度和时间按照附录 A 中表 A.1 执行。

注 4：消解后样品应冷却至室温，滴定时应避免剧烈摇动，同时避免阳光直射。

9.3 空白试验

用实验用水代替样品，按照与试样的测定（9.2）相同的步骤进行空白试验。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品高锰酸盐指数（ I_{Mn} ）以每升水样消耗氧的质量表示，按公式（2）计算：

$$I_{\text{Mn}} = \frac{c_1 \times (V_0 - V_2)}{V} \times 32 \times \frac{1}{4} \quad (2)$$

式中： I_{Mn} ——样品高锰酸盐指数（以 O_2 计）， mg/L ；

c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度， mmol/L ；

V_2 ——滴定试样所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积， ml ；

V_0 ——滴定空白试样所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积， ml ；

V ——所取水样的体积， ml 。

32——氧（ O_2 ）的摩尔质量， g/mol ；

1/4——硫代硫酸钠和氧的化学计量比。

10.2 结果表示

测定结果小数位数与检出限一致，最多保留三位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6 个实验室分别对高锰酸盐指数为 1.50 mg/L 、3.50 mg/L 和 5.50 mg/L 的统一标准样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~10%、0%~5.3%、0.88%~4.8%；实验室间相对标准偏差分别为 4.6%、2.1%、7.8%；重复性限分别为 0.2 mg/L 、0.3 mg/L 、0.4 mg/L ；再现性限分别为 0.3 mg/L 、0.3 mg/L 、1.3 mg/L 。

6 个实验室分别对高锰酸盐指数为 2.1 mg/L 、5.8 mg/L 和 14.5 mg/L 的地表水统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~8.6%、1.3%~7.2%、0.83%~6.0%；实验室间相对标准偏差分别为 15%、4.5%、12%；重复性限分别为 0.3 mg/L 、0.7 mg/L 、1.4 mg/L ；再现性限分别为 0.9 mg/L 、1.0 mg/L 、5.3 mg/L 。

6 个实验室分别对高锰酸盐指数为 2.1 mg/L 、7.6 mg/L 和 14.4 mg/L 的地下水统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~5.5%、1.3%~7.8%、1.1%~7.2%；实验室间相对标准偏差分别为 12%、14%、14%；重复性限分别为 0.2 mg/L 、0.7 mg/L 、1.5 mg/L ；再现性限分别为 0.7 mg/L 、3.2 mg/L 、5.7 mg/L 。

11.2 正确度

6 个实验室对高锰酸盐指数为 1.50 mg/L 、3.50 mg/L 和 5.50 mg/L 的标准样品重复测定 6 次：测定结果的相对误差范围为 -7.3%~4.7%、-2.3%~2.9%和 -5.8%~12%，实验室间相对误差最终值分别为 -2.2%±9.0%、0.5%±4.2%和 3.0%±16%。

注：高锰酸盐指数高于 4.5 mg/L 的样品经稀释后测定。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品应至少进行 1 次空白试验，滴定体积应大于 8.0 ml 。

12.2 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

12.3 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个有证标准样品，其测定结果应在其给出的不确定度范围内。

13 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，依法处置。

附 录 A
(资料性附录)

不同海拔高度所对应的沸点温度和加热时间

不同海拔高度所对应的沸点温度和加热时间见表A.1。

表 A. 1 不同海拔高度所对应的沸点温度和加热时间

海拔高度 (m)	水的沸点温度 (°C)	加热时间 (min)
0~500	100±2	30±2
500~1500	96±2	35±2
1500~2000	94±2	39±2
2000~3000	91±2	41±2
3000~4000	88±2	45±2
4000~5000	85±2	50±2

附 录 B
(资料性附录)
氯离子浓度的粗判方法

氯离子浓度粗判的目的是用简便快速的方法估算出样品中氯离子浓度，再根据氯离子浓度选择适当的高锰酸盐指数测定方法。

B.1 试剂配制

B.1.1 硝酸银 (AgNO_3)。

B.1.2 铬酸钾 (K_2CrO_4)：优级纯。

B.1.3 硝酸银溶液： $c(\text{AgNO}_3)=0.141\text{ mol/L}$

称取 2.395 g 硝酸银 (B.1.1)，溶于 100 ml 容量瓶中，贮于棕色滴瓶中，于室温下可保存 2 个月。

B.1.4 铬酸钾溶液： $\rho(\text{K}_2\text{CrO}_4)=50\text{ g/L}$

称取 5 g 铬酸钾 (B.1.2) 溶于少量水中，滴加硝酸银溶液至有红色沉淀生成。摇匀，静置 12 h，然后过滤并用水稀释至 100 ml。

B.2 方法步骤

取混匀的试样 (8.2) 2 ml 于锥形瓶中，加入 1 滴铬酸钾溶液 (B.1.4)，再用滴管滴加硝酸银溶液 (B.1.3)，并不断摇匀，直至出现砖红色沉淀，记录滴数。若滴数大于 15 滴，应将试样 (8.2) 稀释 10 倍或 50 倍后，重新取样 2 ml，加入 1 滴铬酸钾溶液，再用滴管滴加硝酸银溶液，并不断摇匀，直至出现砖红色沉淀，记录滴数。根据滴数按照表 B.1 粗判试样中氯离子浓度。

表 B.1 氯离子浓度与滴数的粗略换算表

稀释情况	取样量/ml	氯离子粗判浓度值/ (mg/L)			
		滴数：3	滴数：6	滴数：12	滴数：15
——	2	300	600	1200	1500
10倍	2	3000	6000	12000	15000
50倍	2	15000	30000	60000	75000