



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 草酸钠还原 酸性滴定法

Water quality — Determination of permanganate index —
Sodium oxalate reduction acidic 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	2
8 样品	3
9 分析步骤	3
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	5
14 注意事项	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
附录 C （资料性附录） 方法准确度	9

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草酸钠还原酸性滴定法。

本标准的附录A、附录B和附录C均为资料性附录。

本标准与《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）相比，主要差异如下：

- 将该方法分成酸性滴定法和碱性滴定法两个方法，此方法为酸性滴定法，名称修改为《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原酸性滴定法》；
- 修改了方法的适用范围和海拔高度影响的处理方法；
- 明确了方法的检出限；
- 完善了试剂配制和保存的要求；
- 细化了操作步骤和实验条件控制要求；
- 修正了计算公式；
- 补充了样品的采集、氯离子浓度判定的方法、质量保证和质量控制以及注意事项等条款。
- 增加实验室半自动/全自动高锰酸盐指数测定仪的要求。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1989年12月25日发布的《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）在相应的生态环境标准实施中停止执行。

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、辽宁省大连生态环境监测中心、西藏自治区生态环境监测中心、无锡市生态环境监测监控中心惠山分中心、广西壮族自治区玉林生态环境监测中心和江西省南昌生态环境监测中心。

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 草酸钠还原酸性滴定法

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草酸钠还原酸性滴定法。

本标准适用于地表水和地下水中氯离子浓度小于等于 300 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	地表水环境监测技术规范
HJ 164	地下水环境监测技术规范
JJF 2173	高锰酸盐指数分析仪校准规范

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硫酸，在沸点温度下加热一定时间，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，通过计算得到样品的高锰酸盐指数。

5 干扰和消除

5.1 Cl⁻对测定结果有正干扰，可采用稀释方法消除干扰。

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（H₂SO₄）： $\rho=1.84\text{ g/ml}$ ， $w\in[95\%, 98\%]$ 。

6.2 氢氧化钠（NaOH）。

6.3 草酸钠（Na₂C₂O₄）：基准试剂。

使用前应于120℃干燥2 h，置于干燥器内冷却至室温，备用。

6.4 高锰酸钾（KMnO₄）：优级纯。

6.5 硫酸溶液。

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。

6.6 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。

6.7 草酸钠标准贮备液： $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=50.0\text{ mmol/L}$ 。

准确称取0.6705 g草酸钠（6.3），溶解于少量水，转移至100 ml容量瓶中，用水定容，摇匀。此溶液于4℃以下密封可保存2个月。亦可购买市售有证标准物质。

6.8 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（6.4）于烧杯中，溶解于适量水并稀释至约1 000 ml，在90℃~95℃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。

6.9 草酸钠标准溶液： $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=5.00\text{ mmol/L}$ 。

准确移取10.00 ml草酸钠标准贮备液（6.7）于100 ml容量瓶中，用水定容，摇匀，临用现配。

6.10 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（6.8）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，常温保存，使用当天标定其浓度。

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 电热恒温水浴锅或电加热装置：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 棕色酸式滴定管：25 ml，A级。也可使用自动滴定装置。

7.4 实验室半自动/全自动高锰酸盐指数测定仪：主要由加液系统、消解系统、滴定系统、检测系统和数据处理系统 5 个部分组成。测定原理、测定过程和结果计算过程与本标准规定相同，加热方式采用水浴或电加热均可，计量特性满足 JJF 2173 表 1 的要求。

7.5 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 的相关规定采集和保存样品。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（6.5）至 pH 值 ≤ 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（6.6）调节 pH 值至 6~9，待测。

注：如水样未加硫酸（6.5）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

准确量取充分混匀的试样（8.2）100 ml 置于 250 ml 锥形瓶中，加入 5 ml 硫酸溶液（6.5），准确加入 10.00 ml 高锰酸钾标准溶液（6.10），摇匀。将锥形瓶置于电热恒温水浴锅或电加热装置（7.2）中保持 $30 \text{ min} \pm 2 \text{ min}$ （水浴沸腾或达到沸点温度开始计时）。

取出后立即准确加入 10.00 ml 草酸钠标准溶液（6.9），再趁热用高锰酸钾标准溶液（6.10）滴定至刚出现粉红色，并保持 30 s 不褪色。记录消耗的高锰酸钾标准溶液（6.10）体积。

注 1：沸水浴的水面要高于锥形瓶内的液面。

注 2：取样体积以高锰酸钾标准溶液（6.10）滴定体积小于 6 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，稀释后的样品，高锰酸钾标准溶液（6.10）滴定体积应大于 3 ml。

注 3：加热结束后滴定溶液温度应不低于 60℃，否则需加热至 80℃ 左右再滴定。

注 4：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 5：亦可采用实验室半自动/全自动高锰酸盐指数测定仪（7.4）进行测定，应严格按照说明书操作。

9.3 空白试验

用实验用水代替样品，按照与试样测定（9.2）相同的步骤进行空白试验。

9.4 高锰酸钾标准溶液（6.10）的标定

空白试验（9.3）滴定后，立即准确加入 10.00 ml 草酸钠标准溶液（6.9），用高锰酸钾标准溶液（6.10）滴定至刚出现粉红色，并保持 30 s 不褪色。记录消耗的高锰酸钾标准溶液（6.10）体积 V_1 。高锰酸钾标准溶液（6.10）的浓度按照公式（1）计算。

注：标定时，高锰酸钾标准溶液（6.10）滴定体积 V_1 应保持在 9.80 ml~10.40 ml 之间，否则应重新配制高锰酸钾标准溶液（6.10）。

$$c_1 = \frac{10.00 \times 5.0}{V_1} \times \frac{2}{5} \quad (1)$$

式中： c_1 ——高锰酸钾标准溶液浓度，mmol/L；

10.00——草酸钠标准溶液的体积，ml；

5.0——草酸钠标准溶液的浓度，mmol/L；

V_1 ——标定中所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积，ml；

2/5——标定化学反应式中，高锰酸钾和草酸钠的化学计量比。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

10.1.1 空白样品结果计算

空白样品测定结果，按照公式（2）计算：

$$I_{Mn0} = c_1 \times \frac{V_0}{V} \times 32 \times \frac{5}{4} \quad (2)$$

式中： I_{Mn0} ——空白样品测定结果（以 O_2 计），mg/L；

c_1 ——高锰酸钾标准溶液的浓度，mmol/L；

V_0 ——滴定空白样品时所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积，ml；

V ——空白样品的取样体积，ml；

32——氧（ O_2 ）的摩尔质量，g/mol；

5/4——高锰酸钾和氧的化学计量比。

10.1.2 样品结果计算

样品高锰酸盐指数（ I_{Mn} ）以每升水样消耗氧的质量表示，按照公式（3）计算：

$$I_{Mn} = c_1 \times \frac{(V_2 - V_0)}{V} \times 32 \times \frac{5}{4} \quad (3)$$

式中： I_{Mn} ——样品高锰酸盐指数（以 O_2 计），mg/L；

c_1 ——高锰酸钾标准溶液的浓度，mmol/L；

V_2 ——滴定样品时所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积，ml；

V_0 ——滴定空白样品时所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积，ml；

V ——样品的取样体积，ml；

32——氧（ O_2 ）的摩尔质量，g/mol；

5/4——高锰酸钾和氧的化学计量比。

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

9 家实验室采用手工法或仪器自动法分别对高锰酸盐指数为 1.21 mg/L、1.98 mg/L 和 4.38 mg/L 的统一有证标准样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.84%~7.5%、1.1%~9.0%、0.47%~5.8%；实验室间相对标准偏差范围为 2.7%~8.1%；重复性限范围为 0.1 mg/L~0.4 mg/L；再现性限范围为 0.3 mg/L~0.5 mg/L。

9 家实验室采用手工法或仪器自动法分别对高锰酸盐指数为 2.2 mg/L，4.4 mg/L 和 10.0 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 2.0%~6.1%、0.89%~4.8%、0.52%~10%；实验室间相对标准偏差范围分别为 3.5%~4.5%、9.6%~11%、14%~18%；重复性限范围为 0.2 mg/L~1.5 mg/L；再现性限范围为 0.3 mg/L~5.1 mg/L。

9 家实验室采用手工法或仪器自动法分别对高锰酸盐指数为 1.8 mg/L，7.0 mg/L 和 9.2 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%~7.3%、0.83%~6.2%、1.2%~4.3 %；实验室间相对标准偏差范围分别为 9.4%~14%、11%~12%、7.0%~9.1%；重复性限范围为 0.2 mg/L~0.8 mg/L；再现性限范围为 0.5 mg/L~2.4 mg/L。

方法精密度测定结果详见附录 C 中的表 C.1、C.2 和 C.3。

11.2 正确度

9 家实验室采用手工法或仪器自动法分别对高锰酸盐指数为 1.21 mg/L、1.98 mg/L 和 4.38 mg/L 的统一有证标准样品重复测定 6 次：测定结果的相对误差范围分别为-18%~5.0%、-16%~7.6%和-5.5%~4.3%。

方法正确度测定结果详见附录 C 中的表 C.4。

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，测定结果应小于方法检出限。

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±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。

14 注意事项

14.1 为了减少人员直接的偏差，空白试验、高锰酸钾标准溶液（6.10）标定和样品滴定过程应由同一名实验人员完成并保持滴定终点颜色深浅的一致。

14.2 电热恒温水浴锅中应添加纯水至合理水位，请勿添加自来水，否则会导致受热不均。

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 (AgNO₃)。

B.1.2 铬酸钾 (K₂CrO₄)：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

附 录 C
(资料性附录)
方法准确度

9 家实验室测定的精密度数据汇总见表 C.1、C.2 和 C.3，正确度数据汇总见表 C.4。

表 C.1 方法精密度（有证标准样品）

测定方式	保证值范围 (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
手工法	1.21±0.18	2.7~7.4	8.1	0.2	0.3
	1.98±0.25	2.8~9.0	7.4	0.3	0.5
	4.38±0.42	0.79~5.8	3.0	0.4	0.5
仪器 自动法	1.21±0.18	0.84~7.5	8.1	0.1	0.3
	1.98±0.25	1.1~5.0	6.2	0.2	0.4
	4.38±0.42	0.47~4.5	2.7	0.3	0.4

表 C.2 方法精密度（地表水统一样品）

测定方式	样品浓度 (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
手工法	2.2	2.4~6.1	4.5	0.3	0.4
	4.4	1.2~4.3	11	0.4	1.4
	10.0	0.75~10	18	1.5	5.1
仪器 自动法	2.2	2.0~4.8	3.5	0.2	0.3
	4.4	0.89~4.8	9.6	0.4	1.2
	10.0	0.52~4.8	14	0.5	4.0

表 C.3 方法精密度（地下水统一样品）

测定方式	样品浓度 (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
手工法	1.8	3.4~7.3	14	0.3	0.7
	7.0	1.8~6.2	12	0.7	2.4
	9.2	1.9~4.3	7.0	0.8	2.0
仪器 自动法	1.8	0~5.6	9.4	0.2	0.5
	7.0	0.83~2.8	11	0.4	2.2
	9.2	1.2~3.3	9.1	0.6	2.4

表 C.4 方法正确度（有证标准样品）

测定方式	保证值范围 (mg/L)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
手工法	1.21±0.18	-18~2.5	-6.0±15
	1.98±0.25	-16~5.1	-4.3±15
	4.38±0.42	-5.5~2.7	-1.0±6.0
仪器自动法	1.21±0.18	-17~5.0	-5.8±15
	1.98±0.25	-8.1~7.6	-2.5±12
	4.38±0.42	-3.0~4.3	0.87±5.4