

《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原
酸性/碱性滴定法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原
酸性/碱性滴定法》标准编制组
二〇二五年四月

项目名称：水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原

酸性/碱性滴定法

项目统一编号：971

项目承担单位：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

编制组主要成员：

《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原酸性滴定法》：王 琳、

余若祯、李文攀、周小红、郭晶晶、许秀艳、刘丽

颖、刘 跃、李 静、王 欣

《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原碱性滴定法》：王 琳、

郭晶晶、李文攀、余若祯、周小红、刘 跃、李 静、

林 冬、许秀艳、刘丽颖

国家海洋环境监测中心技术管理负责人：赵仕兰

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准修订的必要性分析	3
2.1 高锰酸盐指数对环境的影响	3
2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要	4
2.3 现行国标方法存在的主要问题	4
3 国内外相关分析方法研究	5
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	7
3.2 国内相关分析方法研究	9
3.3 文献资料研究	9
3.4 与本标准的关系	10
4 标准制订的基本原则和标准适用范围	12
4.1 标准修订的基本原则	12
4.2 标准的适用范围和主要技术内容	12
5 方法研究报告	13
5.1 增删条款及说明	13
5.2 方法研究的思路和目标	14
5.3 方法原理	15
5.4 干扰和消除	15
5.5 试剂和材料	26
5.6 仪器和设备	28
5.7 样品	28
5.8 分析步骤	31
5.9 实验室自动检测仪器适用性研究	42
5.10 实验室内方法性能指标确认	45
5.11 结果计算与表示	53
5.12 质量保证与质量控制	55
6 方法比对	56
7 方法验证	57
7.1 方法验证方案	57
7.2 方法验证过程及结论	60
8 与开题报告的差异说明	64
9 专家文审修改意见说明	65
10 参考文献	67

《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原酸性/碱性滴定法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008 年，原国家环境保护总局下达《水质 高锰酸盐指数的测定 容量法（修订 GB 11892-89）》任务，项目统一编号为 971，原承担单位为中国船舶重工集团公司第七一八研究所。2021 年 2 月，生态环境部生态环境监测司发布了《关于开展〈空气和废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法〉等 13 项生态环境监测标准制修订工作的通知》（监测函〔2021〕13 号），向天津市生态环境监测中心、中国环境科学研究院、中国环境监测总站下达了编制《水质 高锰酸盐指数的测定 容量法（修订 GB 11892-89）》的项目计划，项目统一编号为 971。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2021 年 4 月任务下达后，天津市生态环境监测中心、中国环境科学研究院、中国环境监测总站立即成立标准编制组，专门承担此项标准的研究修订工作，并完成了任务书和合同书的填报。编制组成员包括多名精通水质分析工作的同志。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2021 年 4 月～10 月，根据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4 号）的相关规定，编制组检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，对目前水质高锰酸盐指数的分析方法、研究进展以及存在问题进行归纳和总结。在整理借鉴的基础上，对方法中样品的处理条件和分析步骤等主要内容进行了初步的研究和探讨，拟定标准方法修订的基本原则和技术路线。

1.2.3 编写开题论证报告和标准草案

2021 年 11 月～2023 年 5 月，标准编制组根据拟定的技术路线，开展了氯离子干扰，温度影响， K 值影响（高锰酸钾标准溶液在标定时滴定体积的影响），终点控制等条件参数优化相关实验研究，并在此基础上编写了开题论证报告及标准草案。

1.2.4 召开开题论证会

2023 年 11 月 3 日，由生态环境部生态环境监测司组织专家召开了线上开题论证会。专家委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，专家委员会通过了本项目的开题论证，并提出以下修改意见：

（1）标准建议拆分为碱性容量法、酸性容量法和碱性-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法 3 种方法；

(2) 编制说明中进一步细化样品的稀释要求、测定上限、实验用水、样品保存和海拔高度对测定结果的影响；

(3) 将实验室自动检测技术纳入本方法中；

(4) 进一步完善验证方案，选择典型区域代表性水样开展验证；

(5) 通过实验室间验证实验结果确定质量控制与质量保证指标。

会后，标准编制组根据意见进一步完善了工作方案和技术路线。

1.2.5 补充完善实验研究、组织方法验证

标准编制组按照开题论证专家意见，进一步补充完善样品保存等相关实验。2024 年 1 月~2024 年 2 月组织了 6 家实验室进行手工法方法验证工作，7 家实验室进行仪器自动法验证工作。2024 年 3 月，标准编组进行了各实验室数据的汇总和整理工作，并编写完成了方法验证报告。

1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2024 年 4 月~7 月，标准编制组根据方法验证的结果编制完成征求意见稿标准文本和编制说明。

1.2.7 标准征求意见稿技术审查会前审查与函审

2024 年 8 月，编制单位将标准征求意见稿提交生态环境部环境标准研究所审查。

2024 年 11 月，生态环境部环境标准研究所开展标准征求意见稿专家函审。

2024 年 11 月~2024 年 12 月，编制单位针对专家函审意见，修改完善标准征求意见稿及编制说明。

1.2.8 召开征求意见稿技术审查会

2025 年 1 月 10 日，生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿技术审查会（视频会），标准编制组提交了标准征求意见稿和编制说明。专家组听取了标准编制单位所做的标准征求意见稿及编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整。

二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研。

三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

(1) 建议 3 个方法标准名称确定为《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原酸性滴定法》《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原碱性滴定法》、《水质 高锰酸盐指数的测定 碘化钾还原碱性滴定法》；

(2) 《水质 高锰酸盐指数的测定 碘化钾还原碱性滴定法》标准文本中完善干扰消除的表述，附录 B 中增加氯离子范围；

(3) 编制说明中补充高氯样品稀释后的草酸钠还原碱性滴定法的比对数据；

(4) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准

编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，标准编制组根据征求意见稿技术审查会意见，进一步修改完善了标准征求意见稿和编制说明。

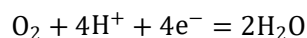
2 标准修订的必要性分析

2.1 高锰酸盐指数对环境的影响

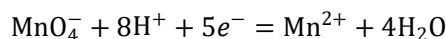
2.1.1 高锰酸盐指数的定义

高锰酸盐指数是反映清洁和较清洁水体中有机和无机可氧化物质污染的常用指标，水中部分有机物（如酚、氰、醇酯和抗菌素等）及无机还原性物质（如 NO_2^- 、 S^{2-} 和 Fe^{2+} 等）均可消耗高锰酸钾，因此高锰酸盐指数常被作为地表水受有机污染物和还原性无机物污染程度的综合指标。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地被氧化，易挥发的有机物也不包含在测定值之内（根据 ISO 8467:1993^[1]指“不包括加入高锰酸盐前挥发的挥发物”）。因此，用高锰酸盐指数这一术语作为水质的一项指标，以有别于重铬酸钾法的化学需氧量（应用于工业废水），更符合于客观实际。与化学需氧量相比较，两者氧化效率不同，高锰酸盐指数表征的是较清洁水体中的有机物和可氧化无机物污染程度。化学需氧量表征的是受还原性物质污染的程度，几乎可以代表废水中有机物质的总量，更多应用于废水监测。高锰酸钾氧化反应原理如下：

氧的氧化反应：

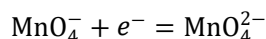


酸性条件下，高锰酸钾的氧化反应：

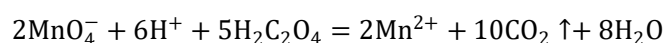


则 1 mol 高锰酸钾氧化能力相当于 5/4 mol（1.25 mol）氧的氧化能力。

碱性条件下，高锰酸钾的氧化反应：



高锰酸钾和草酸在酸性条件下的反应：



2.1.2 高锰酸盐指数对环境的影响

高锰酸盐指数的自然来源是河流和湖沼等水域落叶和藻类等。水中的有机物被水中的好氧性微生物分解（自然净化作用），有机物浓度增高，微生物的氧消耗量会增加，从而减少水中的溶解氧量，对水生生物产生影响^[2]。

高锰酸盐指数的人类活动来源主要来自于农业生产、纺织行业、造纸行业、制药行业等。当有机物排放到环境水体时，以毒性和使水中溶解氧减少的形式对生态系统及环境造成危害，尤其是挥发性有机物以及难降解有机物等。

水中存在的有机物种类多种多样，很难分别测量各个物质的浓度。因此，高锰酸盐指数可作为表示有机物引起的水质污染的代表性指标^[3]。高锰酸盐指数也是与主要污染物总量减排约束性指标之一的化学需氧量相关联的环境质量指标^[4]，分析高锰酸盐指数的时空变化规

律，有助于判断总量减排对地表水环境质量的影响^[5]。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

由于水质高锰酸盐指数可在一定程度上反映饮用水源水和地表水的水质污染状况，因此对于环境管理部门掌握区域河流污染、饮用水源水水质质量、保障区域人民用水安全以及调整区域宏观政策具有重要意义。高锰酸盐指数作为《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）的基本项目，是当前地表水国考断面的主要指标之一。地表水、海水、地下水环境质量和饮用水标准^[6-11]均规定了高锰酸盐指数的限值要求，具体见表 1。

表 1 高锰酸盐指数的控制标准

标准类别	标准名称	高锰酸盐指数的规定限值（mg/L）
主要环境 质量标准	地表水环境质量标准 GB 3838-2002	I 类：≤2，II 类：≤4，III 类：≤6， IV 类：≤10，V 类：≤15
	海水水质标准 GB 3097-1997	I 类：≤2，II 类：≤3 III 类：≤4，IV 类：≤5
	地下水质量标准 GB 14848-2017	I 类：≤1.0，II 类：≤2.0，III 类：≤3.0， IV 类：≤10.0，V 类：>10.0
饮用水标 准	饮用天然矿泉水 GB 8537-2018	2.0
	生活饮用水卫生标准 GB 5749-2022	3
	食品安全国家标准 包装饮用水 GB 19298-2014	≤2.0
注：《地下水质量标准》（GB 14848-2017）中耗氧量指标相当于高锰酸盐指数。		

由上表可知，地表水环境质量标准中高锰酸盐指数规定限值为 I 类：≤2 mg/L，II 类：≤4 mg/L，III 类：≤6 mg/L，IV 类：≤10 mg/L，V 类：≤15 mg/L；海水水质标准中化学需氧量（高锰酸盐氧化法）规定限值为 I 类：≤2 mg/L，II 类：≤3 mg/L，III 类：≤4 mg/L，IV 类：≤5 mg/L；地下水质量标准对高锰酸盐指数的限值要求是：I 类：≤1.0 mg/L，II 类：≤2.0 mg/L，III 类：≤3.0 mg/L，IV 类：≤10.0 mg/L，V 类：>10.0 mg/L。最低限值为 1.0 mg/L。

2.3 现行国标方法存在的主要问题

现行水质高锰酸盐指数的测定方法为《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892 -89），该方法是由 ISO 8467:1986 方法转化而来。适用于饮用水、水源水和地面水的测定，不适用于工业废水（重铬酸钾法常应用于工业废水的分析），测定范围为 0.5 mg/L~4.5 mg/L，当样品中高锰酸盐指数的含量超过 4.5 mg/L 时，需酌情分取少量试样，用稀释水样进行测定。同时，按照溶液介质酸碱性的不同，该法分为酸性高锰酸钾法和碱性高锰酸钾法。碱性条件下高锰酸盐的氧化能力较酸性条件下的氧化能力稍弱，不能氧化水中的氯离子。酸性法适用于氯离子浓度不超过 300 mg/L 的水样，碱性法适用于氯离子浓度高于 300 mg/L 的水样^[12]。该方法在实际应用中存在问题：

（1）方法的适用范围不明确

原标准中规定，对于氯离子浓度大于 300 mg/L 的水样，采用碱性高锰酸钾法测定，但是没有规定氯离子浓度的上限。根据本单位的实际经验和相关文献报道，氯离子浓度达到一

定浓度时,采用碱性高锰酸钾法也难以消除高浓度氯离子对水质高锰酸盐指数测定结果的影响^[13-16],而且滴定终点粉红色极易褪色,导致滴定终点难以判断。特别是目前入海排口地表水断面,氯离子浓度达到几千甚至上万,原方法无法适用。

实际水样的成分复杂,我国沿海地区入海河口由于与海水交汇,是一类较特殊的水体,它兼有地表水和海水的特点,污染物成分复杂且浓度较高、干扰离子多,主要是氯离子浓度大,其高锰酸盐指数的测定只能用碱性高锰酸钾法。然而,由于碱性高锰酸钾法的测定会受到氯离子浓度的影响,其高锰酸盐指数的测定结果无法反应水体实际污染状况,这给高锰酸盐指数的测定以及评价带来很多困难。例如“十三五”国家地表水环境监测网共设置 230 个入海控制断面,但在测定这些高盐水体的高锰酸盐指数时经常遇到氯离子的干扰问题。同时,我国部分湖泊盐分很高,而且由于地质结构的影响,其含盐的成分十分复杂,大多含有还原性物质,可与高锰酸钾反应,造成高锰酸盐指数的测定结果与实际水质状况不一致。

(2) 定义不准确

由于高锰酸盐指数是一个条件指标,其量值结果与测定的条件有关,原标准中的定义对其描述不准确,未明确给出高锰酸盐指数的具体测定条件。

(3) 分析条件不明确

实际工作中发现高锰酸钾溶液的浓度(K 值)对测定的准确度有较大影响,一般在 0.95~1.05 之间准确度较高,但是原方法中没有对此进行规定。滴定过程中温度与时间对测定结果有很大影响,但在原标准中没有给出控制的范围。对于含量较高的样品取样体积对测定结果有较大影响,但原方法中的描述不明确,实际可操作性较差。滴定终点颜色突变后微弱色彩的分辨对人眼识别的要求较高,如果辨别不准确继续进行滴定,会造成数据不准确。

(4) 对海拔影响考虑不周

原方法中对于高原地区,由于海拔影响,沸点降低,仅采取注明沸点的方式。这会造成由于区域不同存在差异,测定条件改变,数据缺乏可比性,也无法统一开展能力验证考核、定值、实验室间比对等工作。

(5) 方法的性能指标不全面

原标准中缺少方法的检出限、精密度和准确度等方法性能指标的表述。

(6) 质量保证和质量控制不够完善

原标准中只提到了精密度的控制,但不详细,对于准确度控制没有规定。目前酸性高锰酸钾法和碱性高锰酸钾法的质控样品已经商品化,可以根据工作需要直接购买使用。

综上所述,为满足环境管理和水质污染防治的需求,给环境管理提供更为精细化的数据支撑,从而助力深入打好水污染防治攻坚战,修订水质高锰酸盐指数的测定方法迫在眉睫。

3 国内外相关分析方法研究

目前,国内外测定高锰酸盐指数的方法主要包括容量法^[17-18]、连续流动分析法^[19-20]、紫外分光光度法^[21-22]、气相分子吸收光谱法^[23-24]和微波消解法^[25-26]。

容量法,是测定水中高锰酸盐指数最广泛使用的方法,原理是样品中加入已知量的高锰酸钾和硫酸,在沸水浴中加热 30 min,高锰酸钾将样品中的某些有机物和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回滴过量的草酸

钠。通过计算得到样品中的高锰酸盐指数。此方法样品具有适用范围广、成熟等优点，并且能够以碱性法消除一定量的氯离子干扰。

连续流动分析法，原理是样品与酸性的高锰酸钾溶液混合后，在 95℃ 下加热，二次进样后在流动检测池于波长 520 nm 处测量吸光度降低值，该值与样品所含的氧化性物质相关。此方法具有样品分析速度快、准确度高、干扰少，适合大批量样品分析的优点。

紫外分光光度法，原理是在酸性加热条件下用过量的高锰酸钾氧化水中还原性物质，高锰酸钾呈紫红色，在波长 525 nm 处有最大吸收，可用分光光度计测定吸光度，建立高锰酸盐指数和吸光度的校准曲线，通过曲线直接计算得出高锰酸盐指数浓度。此方法具有样品和试剂用量小、分析耗时短、适用于批量分析等优点，但缺点是容易受色度、浊度、悬浮物等因素的干扰，且是只适用于氯离子浓度低的清洁水样。

气相分子吸收光谱法，原理是在待测水样中加入硫酸和一定量的高锰酸钾溶液后于沸水浴中加热反应 30 min，未反应掉的高锰酸钾用过量的亚硝酸钠还原，再加入盐酸—乙醇溶液，过量的亚硝酸钠在该条件下迅速分解，生成二氧化氮气体，用空气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，测定该气体在 213.9 nm 波长处产生的吸光强度，以标准曲线法直接测得水样中亚硝酸盐氮的含量，再通过公式计算求出高锰酸盐指数。此方法具有分析速度快、自动化程度高、系统误差小的优点，但是只适用于氯离子浓度低的清洁水样。

微波消解法是利用微波加热技术，在微波消解装置内对样品和一定量的高锰酸钾溶液进行加热处理，使用耐酸、耐碱、耐高温的聚四氟乙烯容器，样品和试剂通过对微波能的吸收，在交变磁场的作用下，分子发生极化，加快其反应速度，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，通过计算得到样品中的高锰酸盐指数。此方法具有样品分析速度快、准确度高、干扰少，适合大批量样品分析的优点，但是存在较大安全隐患且存在热点效应影响结果重复性的情况。

各个方法的特点比较见表 2。

表 2 高锰酸盐指数分析方法的比较

方法	适用范围	方法原理	方法特点
容量法	地表水、地下水、饮用水	样品中加入已知量的高锰酸钾和硫酸，在沸水浴中加热 30 min，高锰酸钾将样品中的某些有机物和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，再用高锰酸钾溶液回滴过量的草酸钠。	适用范围广、技术成熟、对硬件要求不高。
连续流动分析法	氯离子浓度低的水样	样品与酸性高锰酸钾溶液混合后，在 95℃ 下加热，二次进样后在流动检测池于波长 520 nm 处测量吸光度降低值，该值与样品所含的氧化性物质相关。	样品分析速度快、准确度高，干扰少，适合大批量样品分析，只适用于氯离子浓度低的水样。
紫外分光光度法	地表水、地下水、饮用水等净水	在酸性加热条件下用过量的高锰酸钾氧化水中的还原物质，由于高锰酸钾呈紫红色，在波长 525 nm 处有最大吸收，再用分光光度计测定剩余高锰酸钾的量，建立高锰酸盐指数和吸光度的校准曲线，通过曲线直接计算得出高锰酸盐指数浓度。	样品和试剂用量小、分析耗时短，精密准确度高、适用于批量分析，只适用于氯离子浓度低的清洁水样，容易受色度、浊度、悬浮物等因素干扰。
气相分子吸收光谱法	氯离子浓度低的水样	待测水样中加入硫酸和一定量的高锰酸钾溶液后在沸水浴中加热反应 30 min，未反应掉的高锰酸钾用过量的亚硝酸钠还原，再加入盐酸-乙醇溶液，过量的亚硝酸钠在该条件下迅速分解，生成二氧化氮气体，通过测定该气体在 213.9 nm 波长产生的吸光强度，计算得到高锰酸盐指数值。	分析速度快，自动化程度高，系统误差小，只适用于氯离子浓度低的清洁水样。
微波消解法	地表水、地下水、饮用水	利用微波加热技术，在微波消解装置内对样品和一定量的高锰酸钾溶液进行加热处理，使用耐酸、耐碱、耐高温的聚四氟乙烯容器，样品和试剂通过对微波能的吸收，在交变磁场的作用下，分子发生极化，加快其反应速度，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，通过计算得到样品中的高锰酸盐指数。	省时、省力、经济，不污染环境、便于普及推广，宜于批量分析，但是存在较大安全隐患且存在热点效应影响结果重复性的情况。

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

经查阅，美国不采用高锰酸盐指数这项指标评价水质，而是采用化学需氧量和总有机碳这两个指标来评价水质。其他国家地区关于高锰酸盐指数的标准分析方法见表 3。

表 3 国外高锰酸盐指数测定的标准分析方法^[1、27-29]

国别	标准名称	标准号/来源	适用范围	测定范围 (mg/L)	检出限 (mg/L)
欧盟	水质 高锰酸盐指数的测定	ISO 8467:1993	氯离子浓度低于 300 mg/L (以 Cl ⁻ 计) 的饮用水和水源水 (井水和地表水)	0.5~10	0.5
日本	水质 酸性高锰酸盐指数的测定	JIS K 0102.17-2013	工业废水	0.5~11	—
日本	水质 碱性高锰酸盐指数的测定	JIS K 0102.19-2013	工业废水	0.5~11	—
韩国	水质 碱性高锰酸盐指数法	海水基准方法	高级净水工业和海苔养殖海水	—	—

《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892-89) 是参照 ISO 8467-1986《水质 高锰酸盐指数的测定》编制的，目前现行有效的版本是 ISO 8467-1993，二者的区别见表 4。

表4 《ISO 8467:1986》和《ISO 8467:1993》的主要区别

内容	ISO 8467-1986	ISO 8467-1993
取样体积	100 ml	25 ml
硫酸浓度	1+3 (体积比)	2 mol/L, 约 1+9 (体积比)
水浴前高锰酸钾溶液的加入体积	10 ml	5 ml
加热时长	30 min	10 min
草酸钠溶液的加入体积	10 ml	5 ml
标定高锰酸钾溶液浓度时, 草酸钠溶液的加入体积	10 ml	5 ml
计算公式	根据样品是否稀释, 分两种情况: $I_{Mn} = \frac{\left[(10 + V_1) \frac{10}{V_2} - 10 \right] \times C \times 8 \times 1000}{100}$ $I_{Mn} = \frac{\left\{ \left[(10 + V_1) \frac{10}{V_2} - 10 \right] - \left[(10 + V_0) \frac{10}{V_2} - 10 \right] \times f \right\} \times C \times 8 \times 1000}{V_3}$	$I_{Mn} = \frac{V_1 - V_0}{V_2} \bullet f$ $f = \frac{V_4 \bullet c(Na_2C_2O_4) M_O \bullet 1000}{1000 \bullet V_5}$

由上表可知, 相较于 ISO 8467-1986, ISO 8467-1993 在取样体积和消解条件方面发生了改变, 由于高锰酸盐指数是一个条件指标, 当测定条件改变时, 必然影响测定结果, 会导致历史数据将不再具有可比性。

JIS K 0102.17-2013 (水质 酸性高锰酸盐指数的测定) 和 JIS K 0102.19-2013 (水质 碱性高锰酸盐指数的测定) 的异同点见表 5。

表5 《JIS K 0102.17-2013》和《JIS K 0102.19-2013》的主要区别

内容	JIS K 0102.17-2013 (酸性法)	JIS K 0102.19-2013 (碱性法)
适用范围	工业废水	工业废水
氯离子干扰消除方法	银盐沉淀法	—
取样体积	100 ml	50 ml
反应体系	硫酸浓度和加入量 1+2 (体积比), 10 ml	氢氧化钠浓度和加入量 100 g/L, 1 ml
高锰酸钾溶液浓度和加入量	5 mmol/L, 10 ml	2 mmol/L, 10 ml
加热时长	30 min	20 min
还原物质	草酸钠溶液浓度和加入量 12.5 mmol/L, 10 ml	加入 1 ml 碘化钾 (100 g/L) 和 0.5ml 硫酸溶液 (1+2, 体积比), 5 min 后用 10 mmol/L 硫代硫酸钠滴定。
计算公式	$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{25}{250} \times \frac{1}{x \times 0.001675}$ $COD_{Mn} = (a - b) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2$	$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.003567}$ $COD_{OH} = (b - a) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.08$

3.2 国内相关分析方法研究

我国高锰酸盐指数分析方法见表 6。

表 6 国内高锰酸盐指数测定的标准分析方法^[12、30-33]

标准号	标准名称	适用范围	测定范围 (mg/L)	检出限 (mg/L)
GB 11892-89	水质 高锰酸盐指数的测定	饮用水、水源水、地面水	0.5~4.5	0.5
GB 17378.4- 2007	海洋监测规范 第 4 部分：海水分析 (32 化学需氧量 碱性高锰酸钾法)	大洋和近岸海水 及河口水	—	0.15
GB/T 5750.7- 2023	生活饮用水标准检验方法 第 7 部分 有机物综合指标 (4.1 高锰酸盐指数 酸性高锰酸钾滴定法)	氯离子浓度低于 300 mg/L (以 Cl ⁻ 计) 的生活饮用水 及其水源水	0.05~5.0	0.05
GB/T 5750.7- 2023	生活饮用水标准检验方法 第 7 部分 有机物综合指标 (4.2 高锰酸盐指数 碱性高锰酸钾滴定法)	氯离子浓度高于 300 mg/L (以 Cl ⁻ 计) 的生活饮用水 及其水源水	0.05~5.0	0.05
GB/T 5750.7- 2023	生活饮用水标准检验方法 第 7 部分 有机物综合指标 (4.3 高锰酸盐指数 分光光度法)	水样中余氯浓度小于 3.5 mg/L 的生活饮用水及其水 源水	0.5~5.0	0.5
DZ/T 0064.68- 2021	地下水水质分析方法 第 68 部分：耗氧量的测定 酸性高锰酸钾滴定法	未被污染或轻微污染、氯离 子质量浓度小于 300 mg/L 的地下水	0.4~4.0	0.4
DZ/T 0064.69- 2021	地下水水质分析方法 第 69 部分：耗氧量的测定 碱性高锰酸钾滴定法	氯离子质量浓度大于 300 mg/L 地下水	0.4~4.0	0.4

3.3 文献资料研究

3.3.1 国外文献中相关分析方法研究

国外文献中测定高锰酸盐指数的方法见表 7。

表 7 国外文献中不同方法测定高锰酸盐指数文献汇总^[34-36]

作者	文献名称	研究内容
Chin-Ping Goh , Poh-Eng Lim 吴金平和林保 英 马来西亚大学 化学科学学院	Potassium Permanganate as Oxidant in the Cod Test for Saline Water Samples 用高锰酸钾作为氧化 剂测定盐水样品的 COD	1、重铬酸盐法不适用测定 COD 值低于 20 mg/L 的样品，因为精密度差（RSD 大于 10%）。 2、用碱性高锰酸钾法（COD _{OH} ）测定分别存在氯离子、溴离子或两种离子都存在的葡萄糖标准溶液。结果表明，在一定的氯离子浓度范围内，碱性高锰酸钾法（COD _{OH} ）测定误差在±5%内。这说明（COD _{OH} ）法是一种适于测定河口、近岸等高盐度水样 COD 的方法。 3、对河流、河口和沿海水样进行了 COD 测试。结果表明，（COD _{OH} ）法与（COD _{Cr} ）法具有良好的相关性（R ² 大于 0.98）。（COD _{OH} ）法可用于确定河口和近岸水域的污染趋势。
TaeKeun Rho, Sang-Hwa Choi 等 韩国海洋环境 研究中心	Optimization of Chemical Oxygen Demand Determination in Seawater Samples Using the Alkaline Potassium Permanganate Method 碱性高锰酸钾法测定	考察了实验各个环节（反应容器、取样体积、水浴温度、试剂加入量、高锰酸钾浓度、硫代硫酸钠浓度、氮化合物存在情况下）对测定结果的影响，并进行了不确定度的评定。

作者	文献名称	研究内容
	海水化学需氧量方法改进	
Keiichi FUJIMORI, Weilian MA 等 大阪府立大学	Chemiluminescence Method with Potassium Permanganate for the Determination of Organic Pollutants in Seawater 高锰酸钾化学发光法测定海水中有有机污染物	用高锰酸钾化学发光法测定海水中的有机污染物。在相同浓度的海水中,流动化学发光法由于氯离子与高锰酸盐氧化产生二氧化锰而受到氯离子的干扰。为了减少氯离子的干扰,优化了流动注射法的实验条件(包括高锰酸钾和硫酸的浓度、样品取样体积)。在添加人工海盐的淡水和海水样品中,化学发光法与化学需氧量法具有良好的相关性。用化学发光法对天然海水进行了分析,并与碱性条件下化学需氧量法和总有机碳法进行了比较。与传统的化学需氧量和总有机碳法相比,化学发光法具有更高的灵敏度和重现性。

3.3.2 国内文献中相关分析方法研究

文献资料大部分围绕高锰酸盐指数测定过程的实验条件优化、海拔影响等问题展开。

周艳凤等人^[37-38]研究影响高锰酸盐指数的因素:氯离子的浓度大于 300 mg/L 必须采用碱法,加硫酸(体积比 1:3)用量为 5 ml 最为科学合理,水浴加热稳定、准确。

陈周杰^[39]和李红科^[40]等人认为,对于海拔高的地区可以通过延长水浴加热的时间确保结果的准确性,可以通过确立沸点和延长加热时间的关系,保证高锰酸盐指数数据的统一^[41]。

其他文献及研究内容具体见表 8。

表 8 国内文献中不同方法测定高锰酸盐指数文献汇总

作者	文献名称	研究内容
路 帅	高含氯水样高锰酸盐指数测定新方法	利用稀释的方法,在碱性条件下用硫酸锰作催化剂,避免氯离子的干扰,但也引入了新的干扰。
林熙戎等	关于 COD _{Mn} 两种方法的相关性研究	对高锰酸盐指数测定方法 GB 11892-89 与海水化学需氧量测定方法 GB 17378.4-2007 进行了相关性研究,结论是数据之间没有显著差异,两种方法显著相关。
路连忠	碱性法测定高锰酸盐指数的探讨	提出当采用碱性高锰酸钾法测定高锰酸盐指数时,应首先把水样调至中性,测定过程中的每个环节都应严格按照标准方法进行操作。在正常情况下,如果取样体积过小,测定结果会偏高。

3.4 与本标准的关系

样品的采集和保存主要参照《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493-2009)、《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2-2022)、《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)的相关规定。

依据《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892-89)和《地下水水质分析方法 第 68、69 部分:耗氧量的测定 酸性、碱性高锰酸钾滴定法》(DZ/T 0064.68、69-2021)等标准分析方法以及文献中关于测定过程的优化改进方法,结合实验结果,确定最佳条件。具体异同见表 9。

表9 本标准与其他相关标准的异同

方法	GB 11892-89		DZ/T 0064.68-2021	DZ/T 0064.69-2021	本标准	
	酸性法	碱性法	酸性法	碱性法	酸性滴定法	碱性滴定法
适用范围	饮用水、水源水、地表水(氯离子浓度小于 300 mg/L)	饮用水、水源水、地表水(氯离子浓度大于 300 mg/L)	未被污染或轻微污染、氯离子浓度小于 300 mg/L 的地下水	氯离子质量浓度大于 300 mg/L 地下水	地表水、地下水(氯离子浓度小于 300 mg/L)	地表水、地下水(氯离子浓度在 300 mg/L~3000 mg/L)
测定范围	0.5 mg/L~4.5 mg/L		0.4 mg/L~4.0 mg/L		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	
消解方式	水浴		水浴		水浴或电加热, 增加实验室半自动/自动仪器	
氢氧化钠加入量	—	500 g/L NaOH, 0.5 ml	—	500 g/L NaOH, 0.5 ml	—	500 g/L NaOH, 0.5 ml
硫酸加入量	H ₂ SO ₄ 溶液 (1+3) 5 ml	H ₂ SO ₄ 溶液 (1+3) (10±0.5) ml	H ₂ SO ₄ 溶液 (1+3) 5 ml		H ₂ SO ₄ (1+3) 溶液 5 ml	H ₂ SO ₄ (1+3) 溶液 10 ml
加热时长	(30±2) min (水浴沸腾, 开始计时)		样品预先在电炉上煮沸后立即在沸水浴中加热 30min		根据海拔高度确定最佳加热时间	
用于还原过量的高锰酸钾和二氧化锰的物质	草酸钠溶液		草酸钠溶液		草酸钠溶液	
公式	根据水样是否稀释, 采用不同的计算公式, 公式计算繁琐。		$\rho(\text{O}_2) = \frac{c(V_1 - V_2) \times 8 \times 1000}{V}$ 式中: $\rho(\text{O}_2)$——水样高锰酸盐指数, mg/L; c——高锰酸钾溶液的浓度, 等于 0.1/V_2, mol/L; V_1——测定过程中所消耗的高锰酸钾溶液总体积, 即 10.00 ml 加上滴定所消耗的体积, ml; V_2——与 10.00 ml 草酸钠标准溶液相当的高锰酸钾溶液的体积, ml; 8——与 1.00 ml 高锰酸钾溶液[$c(1/5\text{KMnO}_4)=1.000$ mol/L]相当的以毫克表示的氧的质量; 1000——将克换算成毫克; V——所取水样的体积, ml。		$I_{\text{Mn}} = C_1 \times \frac{(V_2 - V_0)}{V} \times 32 \times \frac{5}{4}$ 式中: I_{Mn}——样品高锰酸盐指数(以 O₂ 计), mg/L; C_1——高锰酸钾标准溶液的浓度, mmol/L, 等于 $\frac{10.00 \times 5.0}{V_1} \times \frac{2}{5}$; V_1——标定中所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积, ml; V_2——滴定样品时所消耗的高锰酸钾标准溶液体积, ml; V_0——滴定空白样品时所消耗的高锰酸钾标准溶液体积, ml; V——水样的体积, ml; 32——氧(O₂)的摩尔质量, g/mol; 5/4——高锰酸钾和氧的化学计量比。	

4 标准制订的基本原则和标准适用范围

4.1 标准修订的基本原则

按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）修订本标准，确保修订后的标准重点突出、内容准确、数据真实、言简意赅、方法可操作性强。

（1）确保本方法的检出限满足相关生态环境标准和环境管理工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求进行方法测定范围和适用范围的研究。主要的环境质量标准，如地表水环境质量标准（GB 3838-2002）中规定的高锰酸盐指数 I 类限值为 ≤ 2 mg/L；地下水质量标准（GB 14848-2017）中规定的高锰酸盐指数 I 类限值为 ≤ 1.0 mg/L。生活饮用水卫生标准（GB 5749-2022）中规定的高锰酸盐指数限值为 3 mg/L，因此当方法检出限 < 0.5 mg/L 时可以满足相关标准的要求。

（2）确保本方法准确可靠，各项方法特性指标满足要求。

通过各种条件优化实验研究，选择最佳实验条件，根据本实验室和至少 6 家方法验证单位对标准样品和实际样品的测定结果，确定本方法的各项方法特性指标，精密度拟控制在相对偏差 $\pm 20\%$ 以内，正确度拟规定有证标准样品测定结果应在给定的不确定度范围内，确保方法准确可靠。

（3）确保本方法具有普遍适用性，易于推广使用。

结合国内生态环境监测机构能力现状，确保制订的测定方法简单易行，能适应我国生态环境监测技术和环境管理发展需要，并满足实验室仪器设备和技术能力的要求，具有广泛的适用性。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准编制参考了《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）、《生活饮用水标准检验方法 第 7 部分：有机物综合指标（4.1 高锰酸盐指数 酸性高锰酸钾滴定法）》（GB/T 5750.7-2023）、《生活饮用水标准检验方法 第 7 部分：有机物综合指标（4.2 高锰酸盐指数 碱性高锰酸钾滴定法）》（GB/T 5750.7-2023）、《地下水水质分析方法 第 68 部分：耗氧量的测定 酸性高锰酸钾滴定法》（DZ/T 0064.68-2021）、《地下水水质分析方法 第 69 部分：耗氧量的测定 碱性高锰酸钾滴定法》（DZ/T 0064.69-2021）以及国内外文献中关于样品干扰与去除、方法条件参数等的改进方法，建立适用于水中高锰酸盐指数测定的滴定法。本标准的主要技术内容有以下几方面：

（1）修改了方法的适用范围和海拔高度影响的处理方法；

（2）明确了方法的检出限；

（3）完善了试剂配制和保存的要求；

（4）细化了操作步骤和实验条件控制要求；

（5）修正了计算公式；

（6）增加了样品的采集、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。

技术路线见图 1。

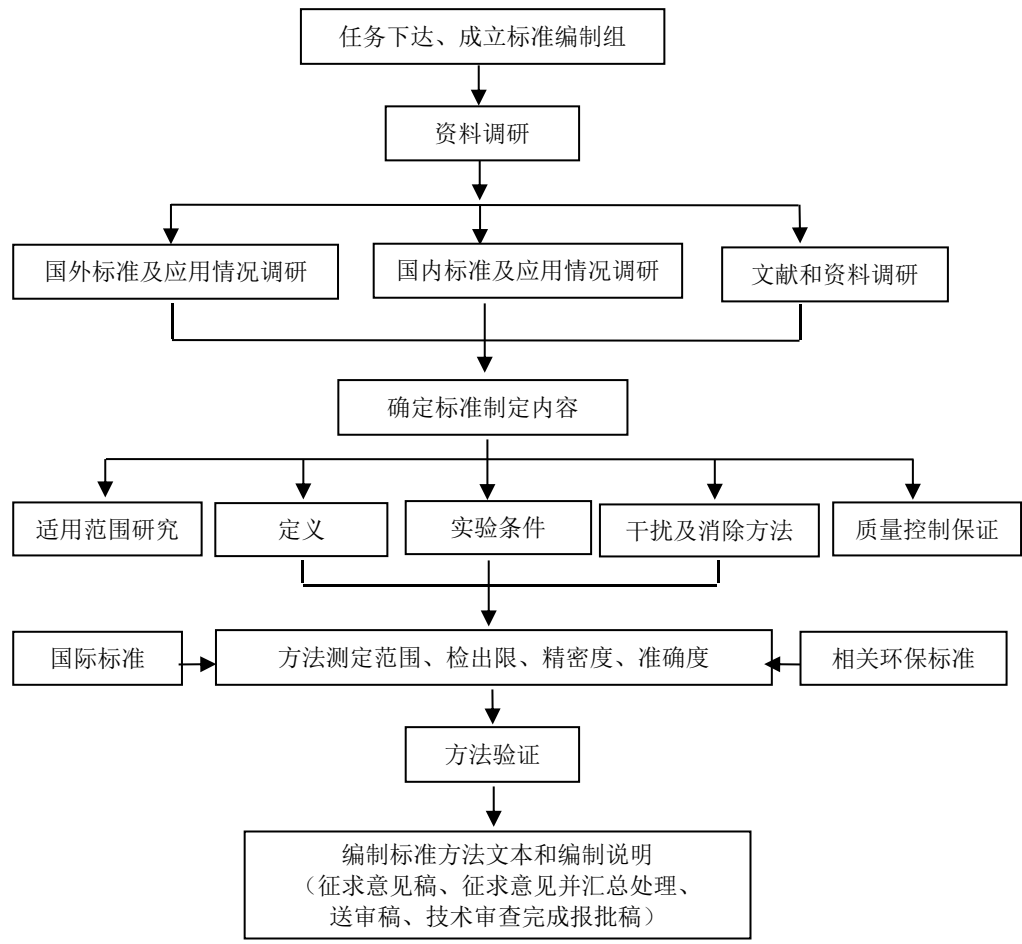


图 1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 增删条款及说明

本次标准修订增删条款及增删内容说明见表 10。

表 10 标准条款增删及内容说明

内容	类型	原标准	修订后标准	依据
1 适用范围	修订	饮用水、水源水和地面水	地表水和地下水	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，生活饮用水源于地表水或地下水，在生态环境标准中不单列。
2 规范性引用文件	新增	无	给出了规范性引用文件。	标准文本中引用了 GB 11896、GB/T 6682、HJ 91.2、HJ 164 等标准，故增加此条款。
3 术语和定义	修订	给出了“高锰酸盐指数”的定义。	在原标准的基础上改变了语序。	使定义的表述更清楚、有条理。

内容	类型	原标准	修订后标准	依据
4 方法原理	修订	条款名称为“原理”	条款名称为“方法原理”，完善了表述方式内容基本与原标准一致	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，使方法原理的表述更严谨。
5 干扰和消除	修订	无	条款名称为“干扰和消除”，增加氯离子干扰及消除方式。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，根据实验研究结果优化本条款内容。
6 试剂和材料	修订	条款名称为“试剂”	条款名称为“试剂和材料”，改变了试剂和材料的先后顺序，细化了配制过程，给出了主要试剂的保存方式和保存期。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，并按照规定调整试剂和材料的先后顺序。
7 仪器和设备	修订	条款名称为“仪器”	条款名称为“仪器和设备”，加入了自动设备，细化了水浴锅和电加热装置的具体性能要求。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，根据实际工作情况规定设备要求。
8 样品	修订	条款名称为“样品的保存”	条款名称为“样品”，增加样品采集按照“HJ 91.2、HJ 164”的相关标准执行。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，根据实验研究结果，并参考现行其他标准规定样品采集及保存时间。
9 分析步骤	修订	主要采用手工操作。	完善分析步骤的描述方式，增加自动仪器设备测定方式，明确高海拔情况下的处理方法	为了满足当前工作需要，将自动化仪器设备引入本标准。
10 结果计算与表示	修订	条款名称为“结果的表示”，计算公式根据取样体积分为两种方式	条款名称为“结果计算与表示”，按照反应原理修正计算公式，分别给出样品和空白样品测定结果的计算方法。增加结果表示。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，原标准计算公式繁琐且有错误，更改后的计算公式更便捷准确。
11 准确度	修订	条款名称为“精密度”，精密度数据不具体。	条款名称为“准确度”，根据水样类型分别给出精密度和正确度数据。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，根据有证标准物质、地表水和地下水实际样品的验证数据确定精密度和正确度。
12 质量保证和质量控制	新增	无	包括空白试验、精密度控制和正确度控制。	根据 HJ 168-2020 规定增加本条款，根据验证数据确定质控指标。
13 废物处置	新增	无	给出废物处置的要求。	与相关标准一致。
14 注意事项	新增	无	给出注意事项的要求。	与相关标准一致。

5.2 方法研究的思路和目标

5.2.1 方法研究的思路

现行高锰酸盐指数测定方法为 GB 11982-89，参考的国际标准是 ISO 8467-1986。如今，ISO 方法标准已更新为 ISO 8467-1993，其相比于 89 版本，改变了取样体积和消解条件，作为一个条件实验，即从根本上改变了高锰酸盐指数的定义。

经实验验证，采用 ISO 8467-1993 的方法测定高锰酸盐指数标准样品，与标准值的相对误差较大，新方法与原方法毫无可比性。如按 ISO 的新方法进行修订现国标，以往 30 多年的监测数据将失去意义，基于此指标的水质考核与评价体系也会发生严重偏离。同时，新方法 ISO 8467-1993 并没有解决氯离子干扰的重要问题，与 89 版本并无显著改善。

基于上述原因，为了保证高锰酸盐指数监测与评价的连贯性，历史数据的可比性，本标

准并不采用 ISO 8467-1993 的新实验条件，而继续沿用原有实验条件，并保留原标准的定义和原理。样品采集和保存参照《地表水环境监测技术规范》（HJ 91.2）、《地下水环境监测技术规范》（HJ 164）和《水质样品的保存和管理技术规范》（HJ 493）的规定执行。

本标准重点针对存在的问题，进行局部修改，主要解决氯离子影响、高海拔沸点等重点问题，最终达到既能保持数据的可比性和连续性，便于考察环境质量变化趋势的目的，也能广泛适用于绝大多数水体。

5.2.2 方法研究的目标

修订后的《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原酸性滴定法》和《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原碱性滴定法》分别适用于氯离子浓度(或稀释后)小于等于 300 mg/L、氯离子浓度(或稀释后) 300 mg/L~3000 mg/L (稀释后)的地表水和地下水中高锰酸盐指数(以 O₂ 计)的测定。

本标准的测定下限能够满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）I 类水质和《地下水质量标准》（GB 14848-2017）中 II 类水质高锰酸盐指数水平的测定要求，以及国家生态环境监测工作中其他涉及高锰酸盐指数指标的监测要求。

5.3 方法原理

5.3.1 酸性滴定法

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。

5.3.2 碱性滴定法

样品中加入已知量的高锰酸钾和氢氧化钠，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。反应后加入硫酸和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。

5.4 干扰和消除

5.4.1 概述

高锰酸钾在酸碱性介质中氧化能力不同：

- a) 在酸性介质中，KMnO₄ 的氧化能力很强，MnO₄⁻/Mn²⁺ 的标准电极电位为 1.49 V，而 Cl₂/Cl⁻ 的标准电极电位为 1.36 V，故 Cl⁻ 可被 KMnO₄ 氧化；
- b) 在碱性介质中，KMnO₄ 的氧化能力减弱，MnO₄⁻/MnO₂ 的标准电极电位为 0.588 V，小于 Cl₂/Cl⁻ 的标准电极电位 1.36 V^[42]。

因此，在碱性介质中 Cl⁻ 不能被 KMnO₄ 氧化。在测定水样高锰酸盐指数时，若样品中氯离子浓度大于 300 mg/L 仍采用酸性法，则氯离子因被高锰酸钾氧化而使测定结果偏高，形成正误差；采用碱性法时，因高锰酸钾氧化能力减弱，氯离子不能被高锰酸钾氧化，可有效消除样品中高浓度氯离子干扰。

基于上述理论依据，原标准中规定，当样品中氯离子浓度高于 300 mg/L 时，则采用在

碱性介质中，用高锰酸钾氧化样品中的某些有机物及无机还原性物质的方法进行测定。但目前方法中关于氯离子干扰问题的具体规定存在以下几个问题：

（1）原标准中仅规定对于氯离子浓度大于 300 mg/L 的水样需采用碱性高锰酸钾法测定，但是没有规定氯离子浓度的上限。根据本编制组的实际经验和相关文献报道，氯离子浓度达到一定浓度时，即使采用碱性高锰酸盐法也难以消除高浓度氯离子对水质高锰酸盐指数测定结果的影响。

（2）对于氯离子浓度很高的水样，滴定终点的粉红色极易褪色，导致滴定终点难以判断。

（3）入海排口地表水断面，容易受到潮汐的影响，氯离子浓度波动较大，最高浓度可达几千甚至上万，原方法不再适用。

（4）原标准对碱性高锰酸钾法的描述简短，没有规定详细的操作过程。

滴定终点的判断取决于实验人员肉眼的辨色能力和习惯，不同的人员对滴定终点的颜色深浅判断会存在差异，空白试验、高锰酸钾标准溶液标定和样品滴定过程应由同一名实验人员完成且保持滴定终点颜色深浅的一致。

原标准中提到的样品中无机还原性物质如 NO_2^- 、 S^{2-} 和 Fe^{2+} 等可被测定。本标准中未在干扰和消除部分特别说明，原因是这部分离子属于定义中描述的无机还原性物质，并不属于干扰物质。

5.4.2 氯离子干扰的解决思路

根据《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》（HJ 1050-2019），Ag 柱可降低水样中 Cl^- 的浓度。因此，当水样 Cl^- 浓度过高时，可使用 Ag 柱对样品进行前处理，从而降低水样中 Cl^- 的影响。

但 Ag 柱价格昂贵，一支规格为 1g 的银柱售价 80 元左右，可以去除大约 100 mg 的氯离子。假设某水样氯离子浓度为 2000 mg/L，取样体积为 100 ml，则去除氯离子的成本为 160 元；假设某水样氯离子浓度为 10000 mg/L，取样体积为 100 ml，则去除氯离子的成本高达 800 元。银柱除了价格昂贵之外，在去除氯离子过程中，会同时去除水样中的悬浮物并吸附部分有机物，而悬浮物和有机物恰是高锰酸盐指数实验所需要考察的目标物。Ag 柱吸附作用会造成结果偏低，因此无法使用此法对水样进行前处理。

将硝酸银粉末加入水样中也是消除氯离子的干扰的一种方式，但缺点是成本高，操作繁琐，氯化银沉淀的回收再利用也耗时耗力，缺乏可操作性。同时，氯化银絮状物也会吸附其中的而有机物，导致测定结果偏低。

由于氯离子不易去除，因此本标准需考察在不同的氯离子浓度区间，会对实验结果造成何种影响程度，并分别给出具有针对性的解决方案。

5.4.3 低浓度氯离子对酸性滴定法高锰酸盐指数的影响

根据《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）和《Water Quality—Determination of Permanganate》（ISO 8467-1993）的适用范围说明，酸性滴定法适用于氯离子浓度低于 300 mg/L 的水中高锰酸盐指数的测定。为考察氯离子浓度对酸性滴定法测定高锰酸盐指数的影响程度，选取 4 种高低不同浓度的高锰酸盐指数标准样品，测定它们的原液，并添加不同浓

度氯离子进行测定。

具体做法为：称取 3.293 g 氯化钠溶于 1.5 L 超纯水中，并定容至 2 L，得到氯离子浓度约为 1000 mg/L 的氯化钠溶液。用无分度移液管吸取 10.00 ml 某一浓度标样分别于 5 个 250 ml 容量瓶中，再分别添加 0 ml、12.5 ml、25.0 ml、50.0 ml、75.0 ml、125 ml、150 ml 浓度为 1000 mg/L 的氯化钠溶液，定容至 250 ml。得到氯离子浓度分别为 0 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、500 mg/L、1000 mg/L 的标准样品。其他三个浓度标准样品同上操作，测定其高锰酸盐指数，结果见表 11。

表 11 不同低浓度氯离子测定高锰酸盐指数数据（单位：mg/L）

氯离子 浓度 (mg/L)	标准样品 1 (1.42±0.19)		标准样品 2 (2.48±0.21)		标准样品 3 (3.03±0.22)		标准样品 4 (6.49±0.49)	
	测定 结果	相对误差 (%)	测定 结果	相对误差 (%)	测定 结果	相对误差 (%)	测定 结果	相对误差 (%)
0（原液）	1.39	-2.1	2.47	-0.4	3.00	-1.0	6.38	-1.7
50	1.42	0	2.49	0.4	3.00	-1.0	6.45	-0.6
100	1.50	5.6	2.50	0.8	3.11	2.6	6.57	1.2
200	1.55	9.2	2.55	2.8	3.16	4.3	6.62	2.0
300	1.58	11.3	2.61	5.2	3.22	6.3	6.70	3.2
500	1.65	16.2	2.74	10.5	3.33	9.9	7.02	8.2
1000	1.70	19.7	2.80	12.9	3.45	13.9	7.11	9.6

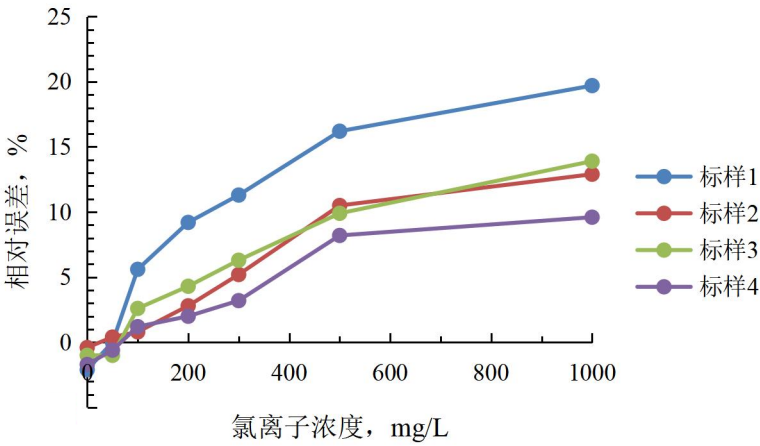


图 2 氯离子浓度对标准样品测定结果的影响

由表 11 和图 2 可知，随着氯离子浓度的增高酸性滴定法高锰酸盐指数的测定结果逐渐增大，说明氯离子参与了氧化还原反应，对结果产生正干扰。当氯离子浓度在 300 mg/L 以下时，标准样品的测定结果均在置信范围之内，其对结果影响微乎其微可以忽略，符合酸性介质下的高锰酸盐指数测定方法的适用范围。当氯离子浓度高于 300 mg/L 时，测定结果超出了保证值范围的上限，相对误差也越来越大，正确度无法保证。

5.4.4 氯离子对碱性法高锰酸盐指数的影响

5.4.4.1 氯离子对空白水样高锰酸盐指数的影响

以空白水为研究对象，探究碱性法高锰酸盐指数法中氯离子对空白水的影响规律。

表 12 不同氯离子浓度下的空白水测定值

测定结果	氯离子浓度 (mg/L)									
	0	300	1000	2000	3000	4000	5000	10000	15000	20000
空白测定值 (mg/L)	0.22	0.25	0.26	0.30	0.30	0.32	0.35	0.37	0.39	0.40

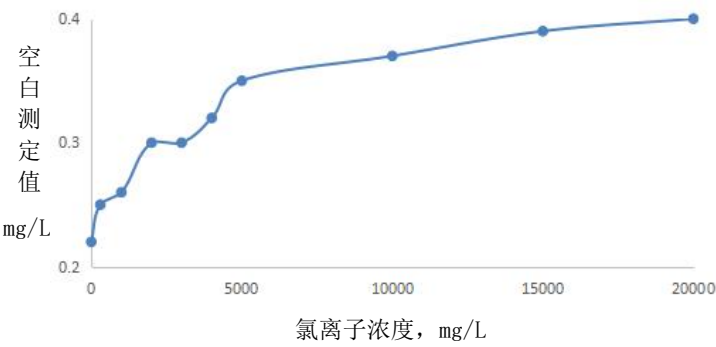


图 3 氯离子浓度对空白的影响图

由图 3 可知，氯离子对空白水高锰酸盐指数（碱性法）的测定无明显影响，空白水的测定结果均低于本方法检出限 0.4 mg/L。由此说明，对于碱性高锰酸钾法而言，在不存在其他有机物或可氧化还原物的条件下，氯离子本身不参与氧化还原反应。

5.4.4.2 氯离子对标准样品高锰酸盐指数的影响

以四个不同浓度梯度（1.42 mg/L，2.31 mg/L，3.89 mg/L，4.67 mg/L）的高锰酸盐指数酸性法有证标准样品作为研究对象，均采用碱性滴定法进行测定，探究氯离子对不同浓度高锰酸盐指数测定的影响规律。

表 13 不同氯离子浓度下的标准样品测定值

酸性法标准样品 保证值 (mg/L)	氯离子浓度 (mg/L)									
	0	300	1000	2000	3000	4000	5000	10000	15000	20000
203181 (1.42±0.19)	1.84	2.15	2.31	2.39	2.55	2.72	2.76	2.87	3.04	3.11
203183 (2.31±0.24)	2.97	3.20	3.44	3.61	3.78	3.82	3.84	4.26	4.42	4.56
203188 (3.89±0.35)	4.40	4.68	4.97	5.05	5.16	5.17	5.28	5.42	5.62	5.73
203192 (4.67±0.34)	5.28	5.52	5.66	5.75	5.79	5.84	5.96	6.02	6.09	6.12

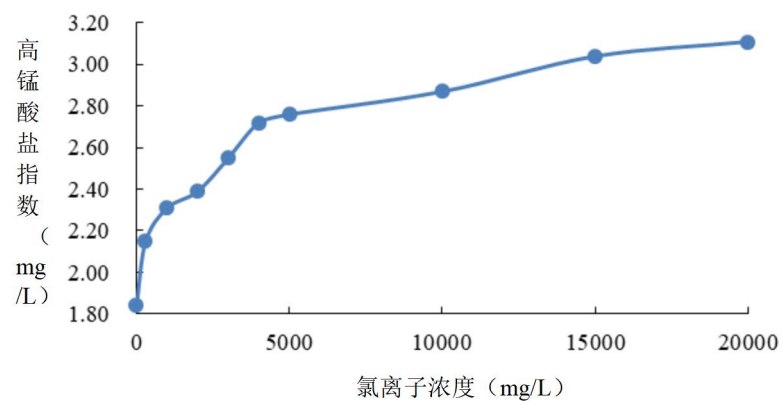


图 4 氯离子浓度对浓度为 1.42 mg/L 的酸性法有证标准样品

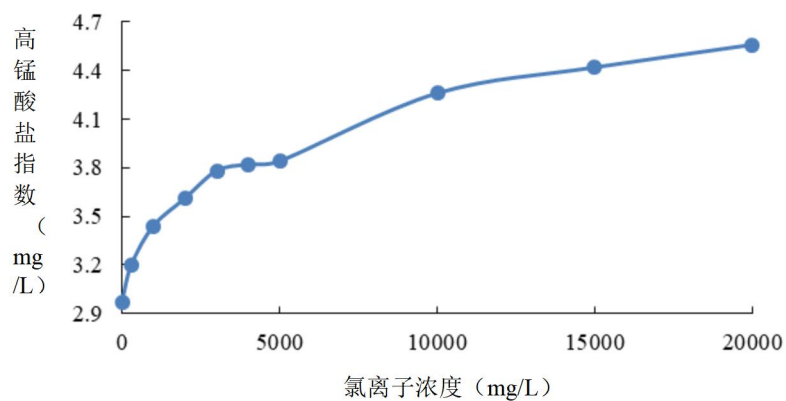


图 5 氯离子浓度对浓度为 2.31 mg/L 的酸性法有证标准样品的影响

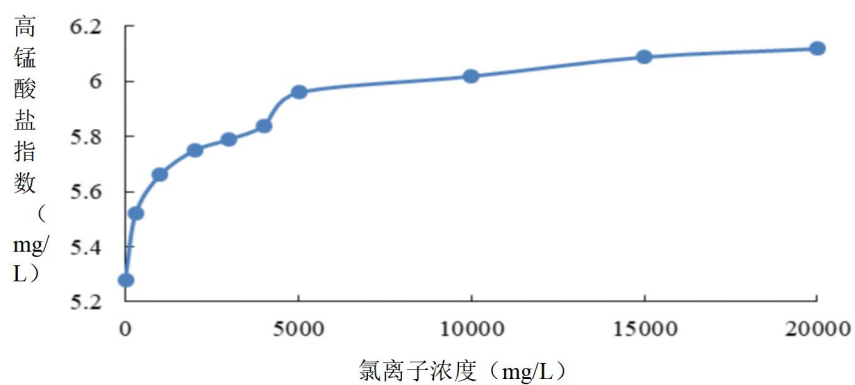


图 6 氯离子浓度对浓度为 3.89 mg/L 的酸性法有证标准样品的影响

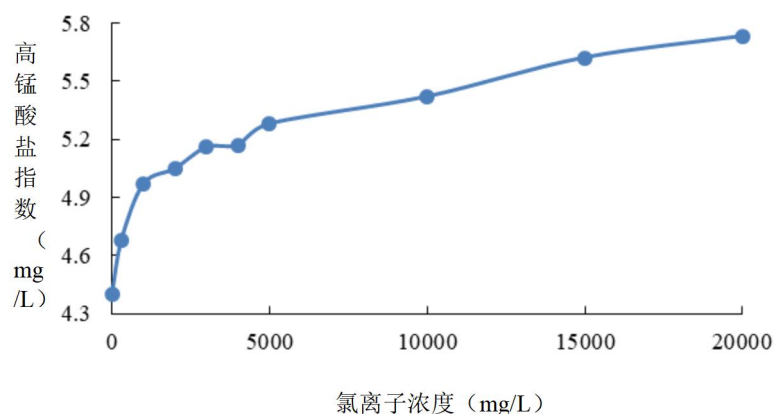


图 7 氯离子浓度对浓度为 4.67 mg/L 的有证标准样品的影响

由图 4~图 7 可知：氯离子对水中高锰酸盐指数测定的影响与水中高锰酸盐指数的浓度有关，水中高锰酸盐指数的浓度越小，氯离子对高锰酸盐指数测定的影响越大，反之亦然；随着氯离子浓度的增加，测定结果升高；采用碱性高锰酸钾法测定有证标准样品，结果不在给定的保证值范围内，且数据偏高。

5.4.4.3 氯离子对典型有机物高锰酸盐指数的影响

高锰酸盐指数与化学需氧量相比较，两者氧化效率不同，即重铬酸钾与高锰酸钾的氧化能力不同。在酸性-催化-加热条件下，重铬酸钾可将水体中绝大部分还原性物质氧化，而高锰酸钾在规定的酸度与加热时间内，只能氧化某些有机物，且其中大部分有机物氧化是不完全的^[43]。不同有机物的氧化率如表 14 所示。

表 14 不同有机物的氧化率

序号	有机物名称	氧化率 (%)	
		COD (重铬酸钾法)	COD (高锰酸钾法)
1	醇类	>88	3~52
2	乙酸	96.3	7
3	苯、甲苯、丙酮	17.3、22.7、86.0	<1
4	甲醛、乙醛	46.6、45.1	8
5	酒石酸、苹果酸	>95	70~77
6	葡萄糖、蔗糖、乳糖	>95	59~75
7	氨基酸类	>95	0~6
8	苯酚、苯胺	>99	63~108

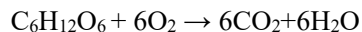
其中，酒石酸、苹果酸、葡萄糖、蔗糖与乳糖约有 2/3 可被高锰酸钾氧化。由于葡萄糖易于被生物利用、来源广泛、性质稳定，且无毒无害、含氧量高、具有还原性的特性，从理论上为高锰酸盐指数稳定样品的制备提供了可能性，因此，本实验选取葡萄糖为代表，研究不同浓度氯离子对测定结果的影响。

5.4.4.4 氯离子对葡萄糖的影响

(1) 葡萄糖溶液的配制

无水葡萄糖，属有机化合物，易溶于水，分子式 $C_6H_{12}O_6$ ，可用作还原剂，生活中常用于营养品的研发与生产。

葡萄糖完全被氧化应按下式进行：



在《高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 100-2003）^[44]中规定了葡萄糖试验液的配制方法：称取 1.676 g 葡萄糖，用水溶解后，全量转入 1000 ml 容量瓶中。加水至刻度标线。该溶液的高锰酸盐指数值为 1000 mg/L。再通过逐级稀释，得到高锰酸盐指数浓度分别为 1.50 mg/L（样品 1）、2.50 mg/L（样品 2）、3.50 mg/L（样品 3）和 4.50 mg/L（样品 4）的溶液，稀释剂选择不同浓度的氯离子溶液，以碱法来测定，研究葡萄糖表征高锰酸盐指数随氯离子浓度的变化情况，测定结果见表 15。

表 15 不同浓度葡萄糖表征高锰酸盐指数随氯离子浓度变化的实验结果

氯离子浓度 (mg/L)	样品 1 (mg/L)	相对误差 (%)	样品 2 (mg/L)	相对误差 (%)	样品 3 (mg/L)	相对误差 (%)	样品 4 (mg/L)	相对误差 (%)	滴定终点描述
300	1.64	—	2.71	—	3.62	—	4.66	—	正常出现淡粉红色
500	1.69	3.0	2.76	1.8	3.70	2.2	4.71	1.1	正常出现淡粉红色
1000	1.75	6.7	2.82	4.1	3.75	3.6	4.76	2.1	正常出现淡粉红色
2000	1.75	6.7	2.92	7.7	3.86	6.6	4.81	3.2	正常出现淡粉红色
3000	1.79	9.1	3.02	10.0	3.92	8.3	4.83	3.6	正常出现淡粉红色
4000	1.85	12.8	3.11	14.8	3.99	10.2	4.98	6.9	滴定终点不明显
5000	1.85	12.8	3.12	15.1	4.01	10.8	5.15	10.5	滴定终点不明显
10000	1.96	19.5	3.12	15.1	4.06	12.2	5.21	11.8	无法准确判断终点
15000	2.00	22.0	3.17	17.0	4.09	13.0	5.27	13.1	无法准确判断终点
20000	2.09	27.4	3.17	17.0	4.15	14.6	5.32	14.2	无法准确判断终点

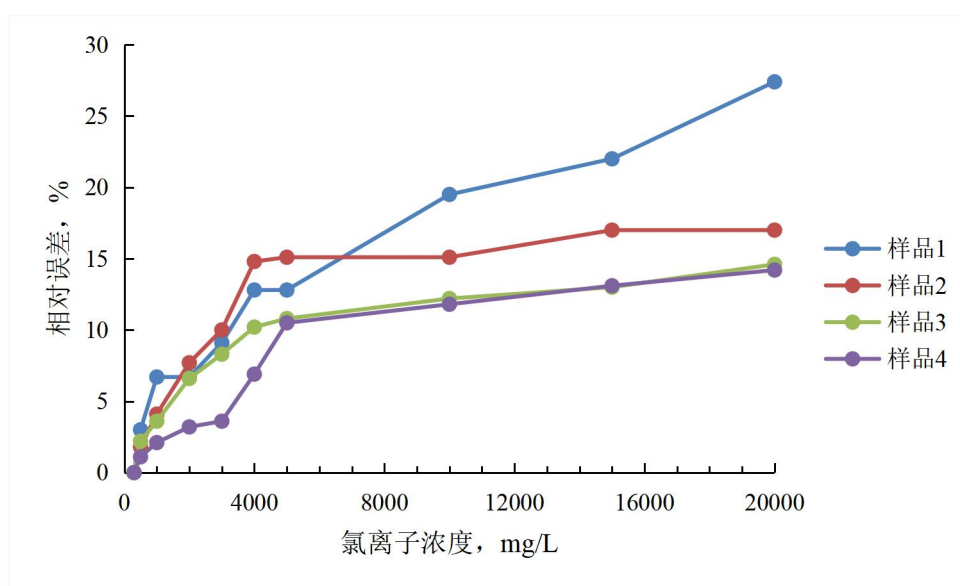


图 8 氯离子浓度对测定结果的影响



图 9 滴定终点对比图

由表 15 和图 8 可知：随着氯离子浓度的增加，测定结果升高；氯离子对水中高锰酸盐指数测定的影响与水中高锰酸盐指数的浓度有关，水中高锰酸盐指数的浓度越小，氯离子对高锰酸盐指数测定的影响越大；随着氯离子浓度的增加，对反应体系起到了催化作用，使得氧化率增加，氯离子浓度越大测定结果越大；高锰酸盐指数在 $3 \text{ mg/L} \sim 4.5 \text{ mg/L}$ （未稀释）之间时，氯离子浓度小于 3000 mg/L 的相对误差不超过 10%，其准确度在可接受范围内，碱法测定结果有效；当氯离子浓度大于 3000 mg/L ，结果的相对误差很大，碱法无法进行准确测定，且当氯离子浓度大于 10000 mg/L 时水样在滴定时，即使出现淡粉红色终点，也会逐渐褪色，呈淡黄色，滴定终点根本无法确定，图 9 中左侧样品为正常滴定终点图，右侧为淡黄色无法出现滴定终点的样品，该方法已不适用。通过表 11、表 13 和表 15 的数据，即氯离子对标准样品和对葡萄糖表征高锰酸盐指数测定的影响程度上不完全一致，说明这种影响

是依据有机物种类的不同而不同的。

5.4.4.5 氯离子对实际样品中高锰酸盐指数的影响

选择4个实际样品（原样氯离子浓度范围300 mg/L~1000 mg/L），首先测定原样的高锰酸盐指数值，然后通过人为添加氯化钠的方式使样品的氯离子浓度形成浓度梯度，再分别进行测定，探究氯离子对不同浓度高锰酸盐指数实际样品测定结果的影响规律。

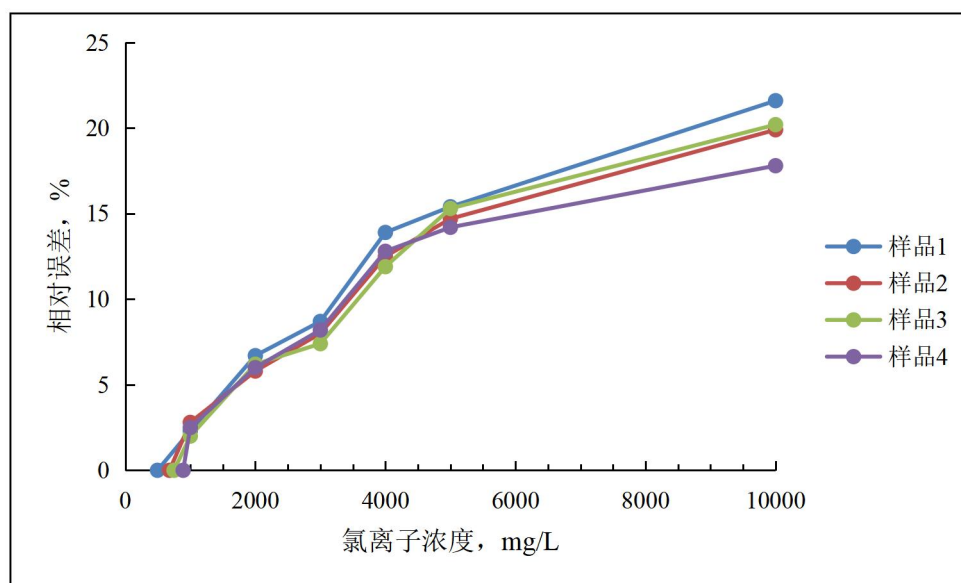


图 10 氯离子浓度对实际样品测定结果的影响

由表 16 和图 10 可知：氯离子浓度小于 3000 mg/L 时的相对误差不超过 10%，其准确度在可接受范围内，碱法测定结果有效；当氯离子浓度大于 3000mg/L，结果的相对误差很大，碱法无法进行准确测定，且当氯离子浓度大于 10000 mg/L 时水样滴定终点无法准确确定，该方法已不适用。

表 16 不同氯离子浓度下的实际样品测定值

氯离子浓度 (mg/L)	样品 1 (mg/L)	相对误差 (%)	样品 2 (mg/L)	相对误差 (%)	样品 3 (mg/L)	相对误差 (%)	样品 4 (mg/L)	相对误差 (%)	滴定终点描述
原样	4.03	—	5.54	—	6.69	—	8.22	—	正常出现淡粉红色
1000	4.12	2.3	5.69	2.8	6.82	2.0	8.42	2.5	正常出现淡粉红色
2000	4.30	6.7	5.86	5.8	7.10	6.2	8.71	6.0	正常出现淡粉红色
3000	4.38	8.7	5.98	8.0	7.18	7.4	8.89	8.2	正常出现淡粉红色
4000	4.59	13.9	6.23	12.5	7.48	11.9	9.27	12.8	滴定终点不明显
5000	4.65	15.4	6.35	14.7	7.71	15.3	9.38	14.2	滴定终点不明显
10000	4.90	21.6	6.64	19.9	8.04	20.2	9.68	17.8	无法准确判断终点
注：样品 1 的氯离子浓度为 495 mg/L；样品 2 的氯离子浓度为 680 mg/L。样品 3 的氯离子浓度为 750 mg/L；样品 4 的氯离子浓度为 890 mg/L。									

5.5 试剂和材料

5.5.1 酸性滴定法

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。

为了检验实验用水对测定结果的影响，标准编制组分别采用《分析实验室用水规格和试验方法》（GB/T 6682-2008）中规定的新制备的一级水、二级水和三级水配制试剂及标准样品，并进行空白样品的测定，实验结果见下表。

表 17 分析实验室用水规格

名称	一级	二级	三级
pH 值范围（25℃）	—	—	5.0~7.5
电导率（25℃）/（S/cm）	$\leq 0.1 \times 10^{-6}$	$\leq 1 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$

表 18 实验用水对测定结果的影响

标准样品编号	保证值范围 （mg/L）	测定结果（mg/L）		
		一级水	二级水	三级水
空白样品	小于方法检出限	0.20	0.25	0.32
203181	1.42 ± 0.19	1.40	1.42	1.50
203183	2.31 ± 0.24	2.33	2.40	2.40
203188	3.89 ± 0.35	3.95	4.00	4.11
203192	4.67 ± 0.34	4.59	4.75	4.89

由表 18 可知：尽管新制备的一级水、二级水和三级水的空白值有差异，但标准物质的测定结果都在给定的保证值范围内，对测定结果的正确度没有影响。所以规定实验用水为纯水。其他试剂配制方法如下：

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

与原标准保持一致。

（2）草酸钠（ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ）：基准试剂。

使用前应于 120°C 干燥 2 h，置于干燥器内冷却至室温，备用。与原标准基本保持一致，增加试剂纯度要求，该试剂用于配制准确定量的标准溶液，因此要求为基准试剂。

（3）高锰酸钾（ KMnO_4 ）：优级纯。

与原标准基本保持一致，增加试剂纯度要求，该试剂用于配制准确定量的标准溶液，因此要求为优级纯。

（4）硫酸溶液。

在不断搅拌下，将 100 ml 硫酸（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。浓度与原标准保持一致，是因为酸度影响反应进程中高锰酸钾的氧化效率，如果改变反应条件，那么测定结果将不再有可比性，尤其高锰酸盐指数是一个条件

指标,任何一个实验条件的改变都会对测定结果产生影响。因此本标准将沿用原标准中对反应体系中酸度的规定。根据《化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备》(GB/T 603-2023)中的一般规定“试剂和缓冲溶液在 10℃~30℃下,使用期一般为 12 个月。”为减少试剂空白的干扰,本标准规定硫酸溶液常温密封可保存 6 个月。

(5) 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(2),溶解于适量水,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。由于草酸钠属于强碱弱酸盐,久置容易与空气中二氧化碳结合而变质,因此应 4℃密封保存,根据《化学试剂 标准滴定溶液的制备》(GB/T 601-2016)^[45]中的有关规定,有效期 2 个月。与原标准基本保持一致,增加试剂的保存条件和期限。同时根据市场调研,目前有商品化的有证标准溶液,方便快捷,因此允许直接购买市售有证标准溶液,按照证书的说明进行使用。

(6) 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(3)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,常温可保存 2 个月。亦可购买商品化试剂。根据《化学试剂 标准滴定溶液的制备》(GB/T 601-2016)中的有关规定,有效期 2 个月。原标准中未提到过滤操作,在《水和废水监测分析方法(第四版)》^[46]中提到用 G-3 玻璃砂芯漏斗过滤,但是根据实际经验,玻璃砂芯漏斗易被染色,不易清理,而且用滤纸过滤更具操作性。所以与原标准基本保持一致,增加试剂的保存条件和期限。同时根据市场调研,目前有商品化试剂,方便快捷,因此允许直接购买市售商品化试剂,按照说明书进行使用。

(7) 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(5)于 100 ml 容量瓶中,用水定容,摇匀。临用现配。与原标准保持一致。

(8) 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)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。与原标准保持一致。

5.5.2 碱性滴定法

(1) 氢氧化钠(NaOH)。

(2) 氢氧化钠溶液: $\rho=500 \text{ g/L}$ 溶液。

称取 50 g 氢氧化钠(1)溶解于适量水并稀释至 100 ml,冷却后于聚乙烯瓶中。根据《化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备》(GB/T 603-2023)中的一般规定“试剂和缓冲溶液在 10℃~30℃下,使用期一般为 12 个月。”为减少试剂空白的干扰,本标准规定氢氧化钠溶液常温密封可保存 6 个月。

(3) 其余同 5.5.1

5.6 仪器和设备

5.6.1 酸性滴定法

本方法除非另有说明，分析时均使用符合国家 A 级标准的玻璃量器。

(1) 采样瓶：棕色硬质玻璃瓶，容积不小于 500 ml；

(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℃。；

原标准中的表述为“水浴或相当的加热装置：有足够的容积和功率”，存在表述不清的问题。本标准统一了设备的名称，并规定了设备的性能要求。由于高锰酸盐指数是一个条件指标，加热温度是很关键的条件参数之一，实验表明加热温度相差 4℃，加热时间相差约 5 min（实验数据详见 5.8.7），为了确保数据的可靠性，本标准规定了电热恒温水浴锅或电加热装置的波动度和均匀度要求。根据《液体恒温试验设备温度性能测试规范》（JJF 2019-2022）^[47]中表 1 规定的典型设备的温度性能要求“温度范围（-80℃~100℃）时，温度波动度为 0.5℃”，高锰酸盐指数测定是在沸水浴条件下（80℃~100℃），因此，水浴锅温度范围室温（+5℃~100℃）即可满足测量要求，不需要具有低温冷却的功能。同时考虑到实际操作中环境条件的变化以及温度变化对本实验的结果影响，适当放宽要求，因此本标准规定“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℃”；

(3) 棕色酸式滴定管：25 ml，A 级。也可使用自动滴定装置；

(4) 实验室半自动或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；

(5) 一般实验室常用仪器和设备。

5.6.2 碱性滴定法

同 5.6.1。

5.7 样品

5.7.1 样品采集

酸性滴定法和碱性滴定法的样品采集均按照现行相关技术规范中的规定执行。地表水、地下水的样品采集分别参照《地表水环境监测技术规范》HJ 91.2^[48]和《地下水环境监测技术规范》HJ 164^[49]中高锰酸盐指数的相关规定执行。

5.7.2 样品保存

现行国内外涉及高锰酸盐指数的标准中，针对样品保存的规定汇总见表 19。

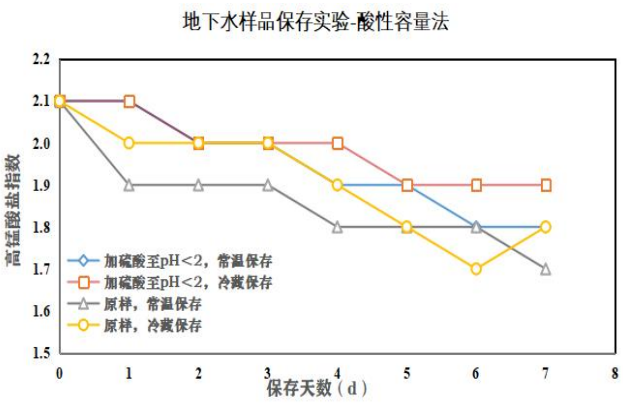
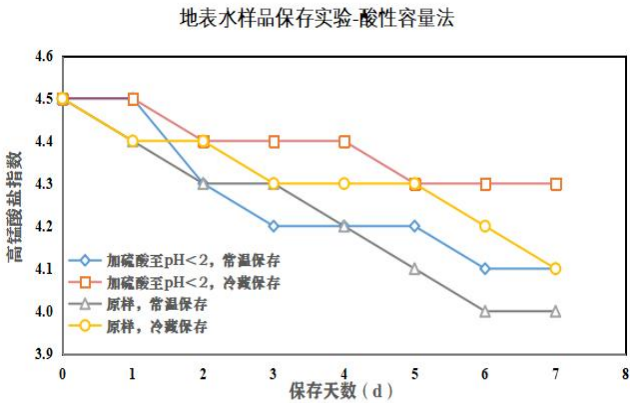
表 19 国内外相关标准中高锰酸盐指数样品保存相关规定汇总一览表

标准类别	标准号	标准名称	样品采集	样品保存
方法标准	ISO 8467:1993	Water Quality - Determination of Permanganate Index	立即向每升样品中添加 5 ml 硫酸 (7.5 mol/L)	尽快分析样品, 最迟不得超过 2 d, 如储存时间超过 6 h, 应置于 0℃~5℃ 的暗处保存, 在取出测试部分进行分析时, 摇动储存瓶, 确保其内容物充分均匀。
	JIS K 0102.17-2013	Testing methods for industrial Wastewater (Oxygen demand by potassium permanganate at 100℃)	/	0℃~10℃ 暗处保存
	GB 11892 -89	水质 高锰酸盐指数的测定	采样后加入 (1+3) 硫酸溶液使样品 pH 值 1~2	尽快分析, 如保存时间超过 6 h, 则需置于暗处, 0℃~5℃ 下保存, 不超过 2 d
	DZ/T 0064.2	地下水质分析方法 第 2 部分: 水样的采集和保存	原样, 采样后立即送实验室	开瓶后 24 h 测定完毕, 否则于 4℃ 保存 3 d
	GB/T 5750.2-2023	生活饮用水标准检验方法 第 2 部分: 水样的采集与保存	每升水样加入 0.8 ml 浓硫酸	0℃~4℃ 下冷藏, 保存时间 24 h
质量标准	GB/T 14848-2017	地下水质量标准	原样	24 h
			硫酸, pH≤2	10 d
技术规范	HJ 493-2009	水质 样品的保存和管理技术规定	/	尽快分析, 1℃~5℃ 下暗处冷藏可保存 2 d, -20℃ 冷冻可保存 1 个月
	HJ 164-2020	地下水环境监测技术规范	/	0℃~4℃ 下避光, 保存 2 d

由于高锰酸盐指数主要表征的是水体中有机及无机可氧化物质的污染程度,地表水和地下水中的有机物来源较为广泛,不同来源的有机物结构也有较大差异,常见的包括腐殖酸、富里酸等,其中部分有机物由于光稳定性较差,极易在运输和保存过程中,受太阳辐射而产生光降解,因此,ISO 8467、JIS K 0102、GB 11892、HJ 493 以及 HJ 164 等标准均提出,水样若不能立即分析,应置于暗处保存。除此,为抑制生物降解作用,部分标准要求加入硫酸溶液作为保存剂的同时,低温冷藏避光或冷冻避光,可以适当延长水样的保存时间,但是最终保存时限上不同标准的规定是有差异的。标准编制组分别采用具有代表性的地表水和地下水实际样品各两个,同时根据氯离子浓度的差异,地表水 I 和地下水 I 采用酸性滴定法,地表水 II 和地下水 II 采用碱性滴定法进行样品保存实验,实验结果见下表。

表 20 样品保存实验数据

样品类型	保存时间 (d)	加硫酸至 pH<2		不加保存剂		样品类型	保存时间 (d)	加硫酸至 pH<2		不加保存剂	
		常温	冷藏 (0℃~4℃)	常温	冷藏 (0℃~4℃)			常温	冷藏 (0℃~4℃)	常温	冷藏 (0℃~4℃)
地表水 I	0	4.5	4.5	4.5	4.5	地下水 I	0	2.1	2.1	2.1	2.1
	1	4.5	4.5	4.4	4.4		1	2.1	2.1	1.9	2.0
	2	4.3	4.4	4.3	4.4		2	2.0	2.0	1.9	2.0
	3	4.2	4.4	4.3	4.3		3	2.0	2.0	1.9	2.0
	4	4.2	4.4	4.2	4.3		4	1.9	2.0	1.8	1.9
	5	4.2	4.3	4.1	4.3		5	1.9	1.9	1.8	1.8
	6	4.1	4.3	4.0	4.2		6	1.8	1.9	1.8	1.7
	7	4.1	4.3	4.0	4.1		7	1.8	1.9	1.7	1.8
样品类型	保存时间 (d)	加硫酸至 pH<2		不加保存剂		样品类型	保存时间 (d)	加硫酸至 pH<2		不加保存剂	
		常温	冷藏 (0℃~4℃)	常温	冷藏 (0℃~4℃)			常温	冷藏 (0℃~4℃)	常温	冷藏 (0℃~4℃)
地表水 II	0	3.6	3.6	3.6	3.6	地下水 II	0	1.7	1.7	1.7	1.7
	1	3.6	3.6	3.5	3.4		1	1.6	1.7	1.6	1.6
	2	3.4	3.5	3.4	3.5		2	1.6	1.7	1.5	1.6
	3	3.3	3.4	3.4	3.3		3	1.6	1.6	1.6	1.5
	4	3.2	3.4	3.3	3.3		4	1.5	1.5	1.5	1.5
	5	3.1	3.4	3.2	3.3		5	1.4	1.5	1.5	1.5
	6	3.2	3.3	3.2	3.1		6	1.4	1.5	1.4	1.5
	7	3.2	3.3	3.1	3.1		7	1.3	1.5	1.4	1.4



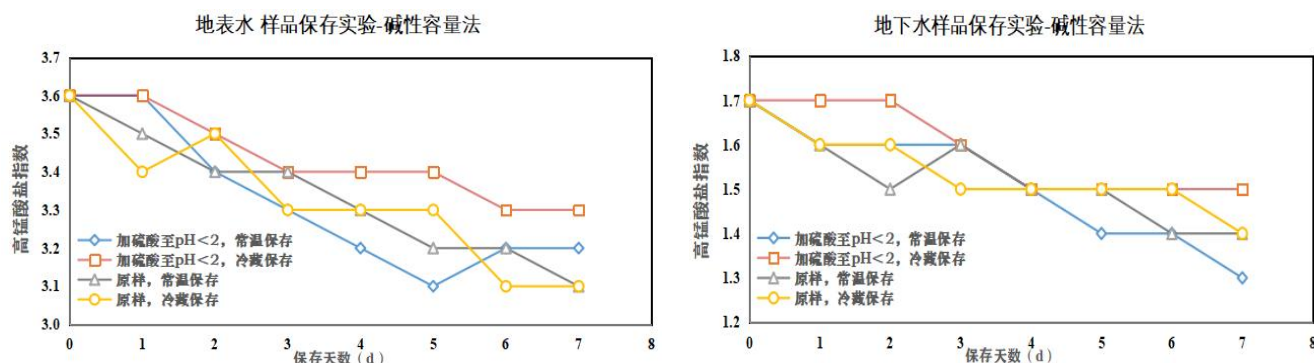


图 11 酸性滴定法和碱性滴定法样品保存实验

根据表 20 和图 11 结果可见，样品加酸后冷藏避光的保存效果要优于加酸常温保存、原样常温保存和原样冷藏保存三种方式，而且加酸冷藏避光保存在 3 d 内的测定结果偏差小于 3%，4 d 内偏差最大超过 5%。由于水样中有机成分的降解（光降解、生物降解、水解）不仅与光照、温度相关，还取决于样品本身的基质成分和微生物数量，而样品保存实验难以覆盖到各种水质类型，样品标准编制组根据以上实验数据，同时考虑现行国内外相关标准及技术规范中对高锰酸盐指数的保存规定，确定酸性滴定法和碱性滴定法测定高锰酸盐指数的保存要求为：

采集的水样贮存于棕色采样瓶中，6 h 内完成分析。若样品不能立即分析，应加入硫酸调节至 $\text{pH} \leq 2$ ，4℃ 以下冷藏保存，48 h 内测定。

5.7.3 试样的制备

由于测定高锰酸盐指数的水样，需加入硫酸作为固定剂，目前国内现行标准，除 GB/T 5750.2-2023 规定了固定剂硫酸的加入量为 0.8 ml 外，其余方法均仅规定了样品酸化固定后的 pH 值要求为 ≤ 2 。因而在样品的采集及保存过程中，固定剂往往是过量加入的，这就导致在碱性滴定法中，有可能会将加热氧化过程中加入的 0.5 ml 氢氧化钠溶液（500 g/L）部分甚至全部中和。由于分析测定过程中，加入的氢氧化钠溶液的量是固定不变的，在硫酸固定剂加入过量的情况下，就有可能导致水样仍然是在酸性条件下被高锰酸钾氧化的情况。而样品测定过程中，整个反应体系的酸度对测定结果是有影响的，因此，在样品测定前，需将样品 pH 值调节至中性，即 pH 值 6~9，从而保证样品氧化条件的一致性。

5.8 分析步骤

高锰酸盐指数是个相对的条件性指标，其测定结果与溶液的酸度、高锰酸钾浓度、加热温度和时间有关，取样体积、加热均匀性与滴定速度及温度也会对结果产生影响，因此测定时必须严格遵守操作规程，使结果具有可比性^[50-53]。

5.8.1 试剂对测定结果的影响

化学试剂（包括溶剂）在水质高锰酸盐指数测定分析中地位极其重要，不论是酸性滴定法还是碱性滴定法，影响较大的试剂都是实验用水、高锰酸钾和草酸钠，实验用水的质量直接影响测定结果（见 5.5.1），此处选择纯水作为实验用水进行实验。相关实验数据见表 21。

表 21 试剂纯度对测定结果的影响

标准样品编号	保证值范围 (mg/L)	测定结果 (mg/L)	
		高锰酸钾 (优级纯) 草酸钠 (基准试剂)	高锰酸钾 (分析纯) 草酸钠 (分析纯)
空白样品	小于方法检出限	0.33	0.53
203181	1.42±0.19	1.45	1.85
203183	2.31±0.24	2.27	2.80
203188	3.89±0.35	3.80	4.55
203192	4.67±0.34	4.72	5.20

表 22 试剂配制及保存对测定结果的影响

标准样品编号	保证值范围 (mg/L)	测定结果 (mg/L)	
		高锰酸钾贮备液 (加热、放置、过滤) 草酸钠标准溶液 (临用现配)	高锰酸钾贮备液 (未加热、放置、过滤) 草酸钠标准溶液 (非临用现配)
空白样品	小于方法检出限	0.36	0.59
203181	1.42±0.19	1.47	1.10
203183	2.31±0.24	2.33	2.63
203188	3.89±0.35	3.85	3.35
203192	4.67±0.34	4.77	4.11

由表 21 和表 22 可知:高锰酸钾试剂质量直接影响高锰酸钾使用液配制和测定结果准确性。本标准中要求所用高锰酸钾试剂级别为优级纯,使用前需水浴加热、冷却、放置和过滤过程,具体操作见 5.5.1(6);草酸钠试剂质量直接影响草酸钠标准使用液配制与测定结果的准确性。本标准中要求所用草酸钠试剂级别为基准试剂,考虑到草酸钠试剂属还原剂具吸湿性,易氧化变质和潮解失效,试剂取用完后须立即密封瓶塞并于阴暗干燥处密封保存,配制标准贮备液前需置于 120℃烘箱中烘干备用,标准使用液需临用现配。

5.8.2 高锰酸钾标准溶液的浓度对测定结果的影响

原标准中高锰酸钾标准溶液的浓度用 K 值来表征 ($K = \frac{10.00}{V_1}$, 其中 10.00 表示草酸钠标准溶液的加入量,是一个已知量; V_1 表示标定中所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积),不论是酸性滴定法还是碱性滴定法, K 值均是影响测定结果的因素之一。标准编制组配制了不同高锰酸钾标准溶液的浓度,即不同 K 值,对标准样品进行测定,实验结果见表 23。以下讨论均以 K 值表示高锰酸钾标准溶液的浓度高低。

由表 23 可知:

- 若 K 值太高 ($K \geq 1.02$, 即高锰酸钾标准溶液浓度 ≥ 2.04 mmol/L), 空白试验消耗高锰酸钾标准溶液体积偏低,样品滴定消耗高锰酸钾标准溶液体积也偏低,从而导致样品测定值偏低;从反应原理上分析,高锰酸钾标准溶液浓度的最佳值应略小于 0.0100 mol/L, 否则当高锰酸钾标准溶液浓度偏高,在进行空白滴定时,加入 10.00 ml 草酸钠溶液后,将不足以完全还原溶液中剩余的高锰酸钾,导致紫红色无法完全褪去。
- 若 K 值太低 ($K \leq 0.96$, 即高锰酸钾标准溶液浓度 ≤ 1.92 mmol/L), 空白试验消耗高锰酸钾标准溶液体积偏高,样品滴定所消耗高锰酸钾标准溶液体积也偏高,测定的重复性较差,而且滴定时间长,样品温度下降幅度增大,反应速度减慢,从而使终点到

达速度减缓导致样品测定值偏高；如果 K 值过低，说明高锰酸钾溶液浓度低，氧化能力差。

综上，标定时高锰酸钾标准溶液滴定体积 V_2 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。

5.8.3 取样体积对测定结果的影响

原标准 GB 11892-89 适用浓度范围为 0.5 mg/L~4.5 mg/L，对于污染较严重的水，需要将水样适当稀释后测定。根据标准要求“加热氧化后残留的高锰酸钾为其加入量的 1/2~1/3 为宜”，这样的表述可操作性不高。为找到合适的取样量，我们设计一组实验研究了该化学反应中，反应物浓度对测定结果的影响。选取不同浓度的有证标准样品，考察不同取样体积对测定结果的影响，实验数据见表 24。

当取样体积过小时，氧化剂高锰酸钾的量相对比较大，使结果偏高；而取样体积过大时，消耗了一定量的氧化剂高锰酸钾，使其氧化能力减弱，结果偏低。取样体积对酸性滴定法和碱性滴定法的测定结果均存在影响。

在实际测定时，对于滴定体积小于 3 ml（高锰酸钾标准溶液）的水样不可稀释，必须取 100 ml 满量。当加热时如溶液红色褪去，说明高锰酸钾量不够，须重新取样，经稀释后测定。若所取水样需稀释，则要求稀释后的水样在滴定时所消耗的高锰酸钾溶液体积在 3 ml~6 ml 为宜，过大或过小都需要重新确定稀释倍数，这样既能保证反应体系中有足够的氧化能力，又能减少滴定误差。

在水样未稀释的情况下，即取样体积为 100 ml。假设在高锰酸钾标准溶液最高允许浓度（2.04 mmol/L）条件下，空白试验的最大允许滴定体积为 0.49 ml（大于 0.49 ml 将意味着空白测定结果大于方法检出限 0.4 mg/L），假设样品滴定体积为 6.00 ml，根据计算公式（5.11.3 公式 6）可得出此样品的高锰酸盐指数测定结果为 4.5 mg/L。如果空白滴定体积为 0.04 ml（假设的极小值，50ml 滴定管一滴液体的体积），可得出此样品的高锰酸盐指数测定结果为 4.9 mg/L。

在水样未稀释的情况下，即取样体积为 100 ml。假设在高锰酸钾标准溶液最低允许浓度（1.92 mmol/L）条件下，空白试验的最大允许滴定体积为 0.52 ml（大于 0.52 ml 将意味着空白测定结果大于方法检出限 0.4 mg/L），假设样品滴定体积为 6.00 ml，根据计算公式（5.11.3 公式 6）可得出此样品的高锰酸盐指数测定结果为 4.2 mg/L。如果空白滴定体积为 0.04 ml（假设的极小值，50ml 滴定管一滴液体的体积），可得出此样品的高锰酸盐指数测定结果为 4.6 mg/L。

综上，在高锰酸钾标准溶液最高允许浓度（2.04 mmol/L）条件下，未稀释样品的最高测定浓度平均值为 4.7 mg/L；在高锰酸钾标准溶液最低允许浓度（1.92 mmol/L）条件下，未稀释样品的最高测定浓度平均值为 4.4 mg/L，同时考虑到实验人员开展试验的可操作性等因素，拟规定本方法的测定上限为 4.5 mg/L。

表 23 K 值对测定结果的影响

标准样品编号	保证值范围 (mg/L)	不同 K 值条件下高锰酸盐指数的测定结果 (mg/L)								
		$K \approx 0.95$	$K \approx 0.96$	$K \approx 0.97$	$K \approx 0.98$	$K \approx 0.99$	$K \approx 1.00$	$K \approx 1.01$	$K \approx 1.02$	$K \approx 1.03$
空白样品	小于方法检出限	0.52	0.38	0.27	0.27	0.25	0.30	0.45	无法滴定	无法滴定
203181	1.42 ± 0.19	1.72	1.60	1.44	1.40	1.38	1.46	1.33	1.24	1.10
203183	2.31 ± 0.24	2.68	2.53	2.36	2.33	2.33	2.40	2.11	2.10	2.02
203188	3.89 ± 0.35	4.36	4.20	4.06	3.90	3.93	3.99	3.65	3.56	3.50
203192	4.67 ± 0.34	5.11	4.98	4.88	4.65	4.60	4.86	4.42	——	——

表 24 取样体积对测定结果的影响

标准样品编号	保证值范围 (mg/L)	K 值: 0.9852 空白滴定体积: 0.50 ml							
		取样体积: 100 ml		取样体积: 50 ml		取样体积: 25 ml		取样体积: 20 ml	
		滴定体积 (ml)	测定结果 (mg/L)	滴定体积 (ml)	测定结果 (mg/L)	滴定体积 (ml)	测定结果 (mg/L)	滴定体积 (ml)	测定结果 (mg/L)
203181	1.42 ± 0.19	1.93	1.40	1.37	1.65	0.97	1.76	0.90	1.85
203183	2.31 ± 0.24	3.15	2.36	2.00	2.64	1.27	2.70	1.15	2.84
203188	3.89 ± 0.35	5.00	3.82	3.00	4.22	1.78	4.31	1.58	4.53
203192	4.67 ± 0.34	5.70	4.37	3.30	4.69	2.07	5.23	1.80	5.40
203197	6.97 ± 0.61	8.00	6.19	4.65	6.82	2.85	7.68	2.42	7.84
2031108	8.56 ± 0.60	9.50	7.37	5.80	8.63	3.20	8.79	2.80	9.34

5.8.4 加热温度、时间与均匀性对测定结果的影响

高锰酸盐指数是一个条件性相对指标，水浴加热时间和温度能直接影响氧化还原反应的最终效果。根据 GB 11892-89，水浴加热温度为沸水浴，时间为 30 min±2 min（水浴沸腾，开始计时）。若水浴加热时间不足，反应速度减慢，将会导致反应不充分，使测得的高锰酸盐指数偏低，产生负误差。反之，若水浴加热时间过长，将会使测得的高锰酸盐指数偏高，产生正误差^[54-55]，酸性滴定法和碱性滴定法均存在此影响。

市售水浴锅有多种规格，包括单孔、双孔、4 孔、6 孔和 8 孔等。水浴锅内的加热管多是 U 形结构，容易受热不均，离加热管较远的位置可能达不到水的沸点，且孔数越多越容易出现精密度不好的情况。应尽量选择加热均匀的水浴。在实验前需将水加到水浴锅的合适高度，防止由于蒸发损失导致的水浴液面下降，以保证加热时沸水浴液面始终要高于锥形瓶内溶液液面，从而避免加热过程中样品反应体系受热不均^[56]。

水浴锅中所加水不可直接使用自来水，因为其含有少量盐类，长期使用后会使得盐类逐渐富集在水浴锅内壁或加热管上，导致受热不均。因此水浴锅内应使用纯水并随时补充，根据实际情况亦可定期进行更换。

对多个样品同时进行测试时，需要将每个样品的加热开始时间间隔开约 5 min，这不仅是留出滴定的时间，而且因为多个样品同时在沸腾水浴中会导致整个水温快速下降，甚至出现局部沸腾的状况，会使样品受热不均，测定结果重复性差，直接影响结果的准确性。

5.8.5 滴定温度与速度对测定结果的影响

为考察滴定温度与速度对测定结果的影响。选取 4 种不同浓度的有证标准样品，在不同滴定温度下进行操作，实验数据见表 25。

表 25 滴定温度与速度对测定结果的影响

标准样品编号	保证值范围 (mg/L)	测定结果 (mg/L)		
		滴定温度低于 60℃	滴定温度在 60℃~80℃	滴定温度高于 90℃
203181	1.42±0.19	1.10	1.45	1.16
203183	2.31±0.24	1.85	2.36	1.94
203188	3.89±0.35	3.32	3.82	3.48
203192	4.67±0.34	4.11	4.55	4.20

由以上数据可知，滴定时温度应保持在 60℃~80℃之间。滴定时温度如低于 60℃，高锰酸钾与草酸钠氧化还原反应不充分，反应速度缓慢，造成结果偏低；但如果温度过高（高于 90℃），草酸钠易分解，溶液会变成茶色，造成结果偏低。因此应自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，与原标准一致。

滴定时采取慢-快-慢的滴定速度，开始滴定时因反应速度慢，滴定速度不宜过快，待加入的第一滴高锰酸钾溶液颜色完全褪尽后，由于生成物 Mn²⁺能起催化剂作用，反应速度加快，滴定速度方可加快，否则所加高锰酸钾来不及与草酸根反应，即在酸性溶液中发生分解，从而

影响结果正确度。然后加快滴定速度，临近终点时，紫红色褪去很慢，再减缓滴定速度，同时充分摇匀，最后滴加半滴 KMnO_4 溶液，在摇匀后半分钟内仍保持粉红色不褪，表明已达终点。整个滴定过程需尽量快速完成，以不超过 5 min 为宜，否则滴定过程过长会引起试样温度下降。酸性滴定法和碱性滴定法均存在此影响。

5.8.6 水浴时反应容器是否加盖对测定结果的影响

沸水浴温度很高，反应时间也较长，必然会存在样品体积由于蒸发而减少的情况，减少的量跟锥形瓶的瓶口大小及水浴锅的沸腾程度有关。选取不同浓度和不同生产厂家的有证标准样品及实际样品进行对比实验，考察是否盖盖子对测定结果的影响。具体实验结果见下表。

表 26 反应过程是否盖盖子对测定结果的影响

标准样品编号 及生产厂家	保证值范围 (mg/L)	测定结果 (mg/L)		实际样品 测定次序	测定结果 (mg/L)		
		敞口	盖盖子		敞口	盖盖子	配对差值
203181 (标样所)	1.42±0.19	1.38	1.45	1	5.9	6.1	-0.2
203188 (标样所)	3.89±0.35	3.94	4.10	2	5.7	6.0	-0.3
203196 (标样所)	5.42±0.51	5.30	5.63	3	6.0	6.0	0
203197 (标样所)	6.97±0.61	6.93	7.18	4	6.1	6.2	-0.1
2031108 (标样所)	8.56±0.60	8.42	8.83	5	5.8	5.9	-0.1
B1904111 (坛墨)	2.67±0.23	2.70	2.74	6	5.9	6.2	-0.3
B1907021 (坛墨)	6.36±0.38	6.45	6.59	7	6.0	6.1	-0.1
—				计算检验统计量： $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = -3.67 < 1.943 \quad (t_{6,0.95})$			

从上表中可以看出，样品反应过程盖盖子比敞口的结果大，但有证标准样品的测定结果均在给定的保证值范围内，实际样品的测定结果精密度符合方法要求， t 检验的结果也证明二者不存在显著性差异。水浴过程中尽管会蒸发掉少量水分，但样品中的待测物并不会随之减少，不会影响测定结果。原标准《水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)》中未对反应过程是否盖盖子进行特别说明，同时考虑到实验人员操作的便利性和操作方法的一致性，以及多年来数据的可比性，本标准不对盖盖子做出特别要求，即酸性滴定法和碱性滴定法的反应过程均敞口即可。

5.8.7 高海拔地区沸点对实验结果的影响

原标准《水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)》中规定：沸水浴温度为 98℃，如在高原地区，报出数据时，需注明水的沸点。

原方法仅注明沸点，却未说明不同沸点下高锰酸盐指数的变化情况，这会造成由于区域不同存在差异，测定条件改变，造成数据缺乏可比性，也无法进行统一的能力验证考核、定值、实验室间比对等工作。

为使高海拔地区的水体沸腾温度达到与平原地区相同，可采用加压测定、微波消解等方式。

但实验中使用硫酸、高锰酸钾等试剂，具有强烈的氧化性、腐蚀性，若在密闭条件下施加压力与高温，存在一定的安全隐患，因此该法不可取。

对于酸性滴定法，高锰酸钾在酸性条件下将样品中的有机污染物和还原性无机物质进行氧化，属于氧化还原反应。酸度主要影响该反应的进行程度，因 H^+ 是直接参加氧化还原反应的物质，从化学平衡的角度来分析，当酸度增大时会增大反应速率，同时使化学反应式向正反应方向进行，反之则向逆反应方向进行。如果酸度太低，会使高锰酸钾的氧化能力降低，氧化反应不能充分发挥，因此提高酸度可以加快反应的速度，但酸度也不宜太大，否则会导致草酸钠分解的副反应^[57]。因此，也无法通过提高酸度达到定量控制反应体系程度的目的。

温度和时间是氧化还原反应的决定性条件，出于安全与可控两方面的考量，本标准针对高海拔地区，采取延长加热时间的方式，使不同加热温度下的反应程度保持一致，以达到氧化程度一致的目的。

5.8.7.1 理论依据

阿伦尼乌斯公式（Arrhenius equation）是由瑞典的阿伦尼乌斯所创立的化学反应速率常数随温度变化关系的经验公式，见公式（1）。该定律除对所有的基元反应适用外，对于部分复杂反应也可适用。

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1)$$

式中： k ——温度 T 时的反应速度常数；

E_a ——称为实验活化能， $J \cdot mol^{-1}$ 或 $kJ \cdot mol^{-1}$ ；

T ——绝对温度，K；

R ——摩尔气体常数， $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

阿伦尼乌斯经验公式的前提假设认为，实验活化能 E_a 被视为与温度无关的常数，因此主要影响反应速度的是反应温度，可根据不同温度下反应速度常数的比推算出需要延长的时间。即当高海拔地区，沸点温度无法满足实验要求时，可通过延长水浴时间的手段达到与 $100^\circ C$ 下加热 30 min 相同的效果。酸性滴定法和碱性滴定法均适用。

5.8.7.2 实验室内实验结果

海拔越高，气压越低，沸点就越低。水的沸点温度与大气压力的高低成正比。文献中的资料显示海拔高度每升高 1000 m，沸点温度大约要下降 $3^\circ C$ ^[58]。具体见表 27。

表 27 海拔高度与水的沸点温度之间的关系

海拔高度 (m)	水的沸点温度 ($^\circ C$)	海拔高度 (m)	水的沸点温度 ($^\circ C$)
0	100	3000	91
1500	96	4000	88
2000	94	5000	85

表 28 不同温度与时间下测定高锰酸盐指数标准样品数值

加热温度 (℃)	标准样品号	203183	203192
	标准样品浓度值 (mg/L)	2.31±0.24	4.67±0.34
	加热时间 (min)	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)
96	30	1.66	4.48
	32	1.88	4.67
	33	2.17	4.77
94	30	1.32	3.52
	33	2.10	4.37
	37	2.50	4.61
91	30	0.85	1.40
	37	1.98	4.57
	40	2.13	4.86
88	30	0.69	1.65
	40	1.85	4.43
	45	2.10	4.73
85	30	0.52	1.33
	45	1.99	4.50
	50	2.14	4.65

由上表可知，在加热温度一定的情况下，测定结果随加热时长的增加而增大。要想达到 100℃ 下加热 30 min 相同的效果，加热温度越低，所需加热时间越长，对应关系见下表。

表 29 不同海拔高度所对应的沸点温度与加热时间的关系

海拔高度 (m)	水的沸点温度 (℃)	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

5.8.7.3 典型区域实验室验证结果

选取了西藏自治区生态环境监测中心和青海省生态环境监测中心两家单位开展了海拔高度对高锰酸盐指数测定结果影响的实验验证工作。通过标准样品测定结果，评估实验室所在海拔高度下最佳加热时长，测定结果见表 30 和表 31。

表 30 海拔高度对测定结果的影响（青海省实验室）

沸点温度 (°C)	标准样品号	2031124	2031130	2031131
	标准样品浓度 (mg/L)	1.21±0.18	1.98±0.25	4.38±0.42
	加热时间 (min)	测定值 (mg/L)		
89	37	0.94	1.68	3.87
	42	1.25	2.04	4.30
	47	1.41	2.18	4.53

表 31 海拔高度对测定结果的影响（西藏自治区实验室）

沸点温度 (°C)	标准样品号	2031124	2031130	2031131
	标准样品浓度 (mg/L)	1.21±0.18	1.98±0.25	4.38±0.42
	加热时间 (min)	测定值 (mg/L)		
91	38	1.12	1.34	4.00
	43	1.26	2.00	4.43
	48	1.47	2.21	4.70

由表 30 和表 31 可知,当沸点温度为 91℃时,最佳加热时长为 43 min;当沸点温度为 89℃时,最佳加热时长为 42 min。

根据本实验室的实验结果(表 28)和典型区域实验室的验证结果(表 30 和表 31),并结合文献中关于海拔高度和水的沸点温度之间的关系的资料,标准编制组拟将不同海拔高度所对应的沸点温度和加热时间以资料性附录的形式附在标准文本中。

5.8.8 方法分析步骤

5.8.8.1 氯离子浓度的判定

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。此部分内容将以资料性附录的形式附在标准文本中。

取混匀的试样,按照下列方法粗判氯离子浓度,也可采用 GB 11896 测定氯离子浓度。

(1) 试剂配制

- a. 硝酸银 (AgNO_3)。
- b. 铬酸钾 (K_2CrO_4): 优级纯。
- c. 硝酸银溶液: $c(\text{AgNO}_3)=0.141 \text{ mol/L}$

称取 2.395 g 硝酸银 (a), 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。

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

称取 5 g 铬酸钾 (b) 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。

（2）方法步骤

取混匀的试样 2 ml 于锥形瓶中，加入 1 滴铬酸钾溶液（d），再用滴管滴加硝酸银溶液（c），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 32 粗判试样中氯离子浓度。

表 32 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

5.8.8.2 试样的测定

（1）酸性滴定法

准确量取充分混匀的试样或稀释后的试样 100 ml，置于 250 ml 锥形瓶中，加入 5 ml 硫酸溶液 5.5.1（4），准确加入 10.00 ml 高锰酸钾标准溶液 5.5.1（8），摇匀。将锥形瓶置于电热恒温水浴锅或电加热装置中保持 30 min±2 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 5.5.1（7），趁热用高锰酸钾标准溶液 5.5.1（8）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 5.5.1（8）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 5.5.1（8）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 5.5.1（8）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或全自动高锰酸盐指数测定仪进行测定，应严格按照说明书操作。

（2）碱性滴定法

准确量取充分混匀的试样或稀释后的试样 100 ml，置于 250 ml 锥形瓶中，加入 0.5 ml 氢氧化钠溶液 5.5.2（2），准确加入 10.00 ml 高锰酸钾标准溶液 5.5.1（8），摇匀。将锥形瓶置于电热恒温水浴锅或电加热装置中保持 30 min±2 min（水浴沸腾或达到沸点温度开始计时）。

取出后立即加入 10 ml 硫酸溶液 5.5.1（4），再准确加入 10.00 ml 草酸钠标准溶液 5.5.1（7），趁热用高锰酸钾标准溶液 5.5.1（8）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 5.5.1（8）体积。

以上操作步骤原方法中没有具体的描述。注意事项同酸性滴定法。

5.8.8.2 空白试验

用实验用水代替样品，按照与试样测定相同的步骤进行空白试验。

空白值大小对于稀释测定的水样结果影响并不大，减去空白值基本上可以消除实验用水的影响。但是空白值大小对于未经稀释的水样结果会产生一定的影响。空白滴定体积与 K 值的大小密切相关，当 K 值接近 1、检出限为 0.5 mg/L（原标准的检出限）时，根据计算公式可以得出空白滴定体积应小于 0.60 ml。由 5.8.2 实验数据可知 K 值最佳范围为 0.96~1.02，即当检出限为 0.5 mg/L 时，空白滴定体积应分别小于 1.05 ml 和小于 0.40 ml，波动较大，易导致测定结果的重复性不佳。通过质控图的方式，汇总多个批次实验数据，来确定空白滴定体积的最佳范围。

表 33 空白滴定体积实验结果

序号	空白试验滴定体积 (ml)	序号	空白试验滴定体积 (ml)	序号	空白试验滴定体积 (ml)	序号	空白试验滴定体积 (ml)
1	0.45	11	0.55	21	0.52	31	0.45
2	0.60	12	0.65	22	0.38	32	0.45
3	0.55	13	0.43	23	0.41	33	0.66
4	0.50	14	0.36	24	0.65	34	0.60
5	0.50	15	0.48	25	0.65	35	0.62
6	0.35	16	0.48	26	0.45	36	0.58
7	0.40	17	0.52	27	0.42	37	0.28
8	0.35	18	0.29	28	0.45	38	0.35
9	0.40	19	0.44	29	0.65	39	0.46
10	0.40	20	0.40	30	0.64	40	0.45
均值：0.48 ml 标准偏差：0.11 ml							

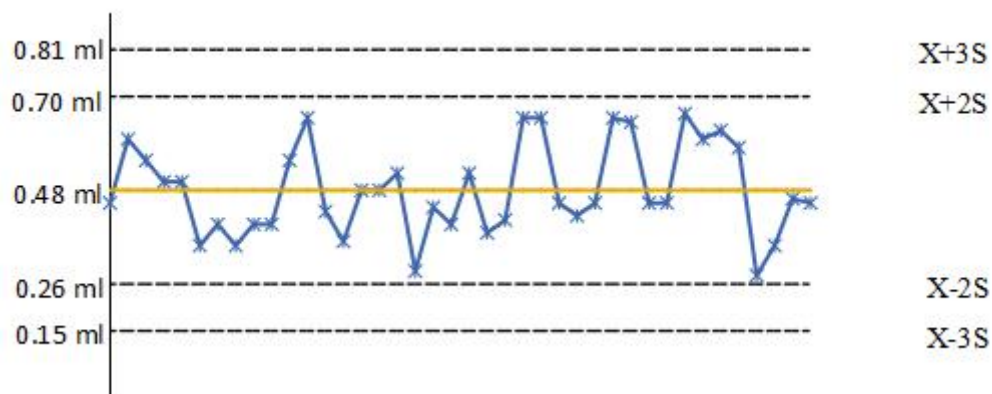


图 12 空白滴定体积的适宜范围

由表 33 和图 12 可以看出，空白滴定体积控制在小于 0.7 ml（平均值+2 倍标准偏差）为宜，前提是通过计算应小于方法检出限。计算方法见 5.11.3。本标准规定空白试验的测定结果应小于方法检出限。

5.8.8.3 高锰酸钾溶液的标定

空白试验（5.8.8.2）滴定后，立即准确加入 10.00 ml 草酸钠标准溶液 5.5.1（7）。用高锰酸钾标准溶液 5.5.1（8）继续滴定至刚出现粉红色，并保持 30 s 不褪。记录下消耗的高锰酸钾标准溶液体积 V_1 。计算方法见 5.11.3。

5.9 实验室自动检测仪器适用性研究

5.9.1 仪器调研情况

目前市场上的全自动高锰酸盐指数分析仪有很多，但所采用的分析方法原理大多为沸水浴或电加热-滴定法，方法原理与 GB 11892-89 一致，适用于我国的生态环境质量标准。在硬件配置上，主要由样品模块、消解模块、滴定模块、试剂模块、数据与控制模块和机械模块等组成，适用于水中高锰酸盐指数的全自动测定，减少劳动力，节约实验时间，提高实验速率，减少人为因素带来的误差，提高了实验结果的准确性，仪器主要性能指标情况见表 34。

表 34 全自动高锰酸盐指数分析仪主要性能指标														
仪器厂商	上海安杰	杭州谱育	济南盛泰	青岛顺昕	上海北裕	上海北裕	青岛容广	深圳碧兴	山东简易达	力合	宝德	睿科	然诺	青岛德合
仪器型号	APA-500	SUPEC 5000	ST108M1	1600	CGM201W/202W	CGM206W	RGL9100	BX-LA100-M	JYD-2600	ART700	BCOD-60	AT100	RN6020	iCR3000
检出限（mg/L）	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
精密度	≤2.0%	≤3.0%	0.66%~3.1%	≤3.0%	≤3.0%	≤2.5%	≤1.5%	≤3.0%	≤3.0%	≤3%	≤3%	≤3%	≤3%	≤3%
准确度	±3%	±5%	±3%	±1.5%	±3.0%	±3.0%	±3.0%	±5%	±3%	±3%	3.00%	3.00%	3.00%	±3%
样品盘孔位（位）	48	25/50/75	54	50	32/40	87	48	24	25	48	60	54	60	54
进样方式	手工定量移取	手工定量移取	进样器设计在主机上,可实现自动混匀定量进样（标配）,样品稀释	自动定量进样、稀释	手工定量移取	自动混匀、自动稀释、自动进样、自动氯离子判断。	手工定量移取	自动混匀、pH调节、Cl 检测、样品定量、样品稀释	手工定量移取	手工定量移取	手工定量移取	手工定量移取	可实现自动混匀定量进样,自动样品稀释	手工定量移取
消解方式	水浴	水浴	水浴	水浴	水浴	水浴	水浴可盖盖	水浴	水浴	水浴	水浴	水浴	水浴	水浴
消解位（位）	9	8	6	6	7	15	6	8	9	6	12	16	12	8
滴定位（位）	1	2	2	2	2	2	1	1	1	1	2	4	2	2
最小滴定体积（μl）	15	15	20	15	20	15	20	10	10	20	25	20	20	20
终点判定方式	基于 RGB 的颜色识别判定	基于 Si-PIN 的颜色识别判定	基于高速相机加视觉捕捉图像处理技术的颜色识别判定	基于 RGB 的颜色识别判定	基于 CCD 的颜色识别判定	基于 CCD 的颜色识别判定	RGB 颜色识别判定	基于 CCD 的颜色识别判定、ORP 电极电位滴定法、光度法	基于 RGB 的颜色识别判定	基于 RGB 的颜色识别判定	基于 RGB 颜色识别判定	基于 RGB 颜色识别判定	基于 RGB 的颜色识别判定	基于 RGB 颜色识别判定
酸碱法（模式可否自动切换）	可	可同时进行,仪器自动切换	任 务 过 程 中可自动切换、同时进行	可同时进行,仪器自动切换	可	可	可,酸碱法可穿插测试	可	可	可	可	可	可	可
质量控制	空白样测试、质控样测试、平行样测试	空白样测试、质控样测试、平行样测试	空白样测试、质控样测试、平行样测试	自动空白校准、质控样测试、平行样测试	自动空白校准、质控样测试、平行样测试	自动空白校准、质控样测试、加标回收率测试、平行样测试	自动校准、空白样测试、质控样测试、平行样测试	自动空白校准、质控样测试、加标回收率测试、平行样测试	空白样测试、质控样测试、平行样测试。	质控样测试,加标回收率测试、平行样测试	质控样测试、空白样测试、平行样测试	质控样测试,空白测试,平行样测试	质控样测试、空白样测试、平行样测试	自动空白校准、质控样测试、平行样测试
仪器模块	样品转移系统、滴定系统、水浴系统、软件工作站	样品盘模块、消解模块、滴定模块、智能试剂架模块、数据采集与控制模块	自动定量进样模块、恒温水浴模块、三维电驱动机械臂模组、视觉捕捉模块、滴定模块等	自动进样器、恒温沸水浴、恒温滴定、数据工作站、三维伺服机械模组、电驱动机器人手臂等	加液滴定模块、水浴消解模块、机械手模块、检测模块、计算和控制模块	加液滴定模块、水浴消解模块、机械手模块、检测模块、计算和控制模块	样品模块、水浴消解模块、滴定模块、试剂模块、数据与控制模块和机械模块	进样单元、测量单元和清洗单元	恒温滴定模块、自动旋转水浴消解装置、三维样品转移模块、数据控制模块。	消解模块、计量模块、滴定模块、运动控制模块	试剂添加模块。样品盘模块,消解模块,滴定模块,检测模块,自动控制模块	加液模块,消解模块,计量控制模块	自动定量进样模块、恒温水浴模块、三维电驱动机械臂模组、视觉捕捉模块、滴定模块等,数据处理模块	样品转移模块、水浴消解模块、滴定模块、试剂添加模块、数据程序控制模块

5.9.2 对仪器的要求

根据对仪器设备的调研及实验情况，全自动高锰酸盐指数分析仪可实现样品自动转移、自动加液、自动消解、自动滴定、自动终点判断、自动计算结果及数据输出，无需人工干预实验过程，适用于水中高锰酸盐指数的全自动测定。

仪器设备需满足以下要求：

（1）样品模块

样品盘孔位：根据目前市面上常见的全自动高锰酸盐指数分析仪的调研结果，仪器样品盘孔位为 28~50 位，因此规定样品模块的样品盘孔位需 ≥ 28 位。

取样量：100 ml。

（2）消解模块

加热方式：目前市面上常见的全自动高锰酸盐指数分析仪的消解加热模式有沸水浴和电加热两种方式，加热时间为 $30\text{ min} \pm 2\text{ min}$ 。

消解位：目前市面上常见的全自动高锰酸盐指数分析仪消解位为 4~6 位，因此规定消解位为 ≥ 4 位。

水位监控：具备水位监测、自动补水和缺水预警功能，可根据水浴箱液面自动补水，缺水时系统预警提示并停止沸水浴加热，以防止干烧引发的事故。

（3）滴定模块

适用介质：酸碱介质通用。

检测位： ≥ 1 个。

终点判定方式：目前市面上常见的全自动高锰酸盐指数分析仪滴定终点判定方式主要有：人眼视觉模拟判定、电位滴定加颜色滴定双终点判定等，判定方法必须具有较高的精密度、正确度和抗干扰能力，应适用于有色或浑浊样品的滴定终点判断。

最小滴定体积：根据市面上常见的全自动高锰酸盐指数分析仪的最小滴定体积调查结果，确定为最小滴定体积 $\leq 20\text{ }\mu\text{l}$ 。

滴定温度：恒温滴定设计。

（4）试剂模块

独立性：试剂管路各自独立，四通道自动进样，避免交叉污染。

试剂余量监测：实时监测试剂余量，试剂即将使用完毕的情况下系统自动报警提示。

润洗：具备润洗功能。

（5）数据与控制模块

开机自检功能：具备故障诊断能力，开机自动对水浴液位、运动系统、自动加样系统等进行运行状态核查。

实时监测状态：实时监控仪器状态、实时显示各模块温度、水位、样品测定状态、分析数据等重要参数。

全过程质控：支持数据自动存储、数据溯源查阅，数据记录每一个样品的原始数据：至少包括消解温度、滴定温度、滴定体积、草酸钠浓度、K 值、滴定视频等。

软件兼容性：具备兼容实验室 LIMS 系统扩展功能。

（6）机械臂

基本要求：三轴运动系统，能自动抓取、自动定位，夹爪能够自动判断是否抓取样品成功，防止测量过程中出现意外情况。

5.10 实验室内方法性能指标确认

5.10.1 方法检出限和测定下限

5.10.1.1 手工法

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录A中有关方法检出限的规定，按照样品分析的全部步骤，重复7次空白试验，空白样品为实验用水，计算空白样品高锰酸盐指数的公式见5.11.3公式7。

然后按公式（2）计算方法检出限，以4倍检出限作为方法测定下限，结果见表35。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times s \quad (2)$$

其中， $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值； n 为重复分析的样品数，连续分析7个样品，在99%的置信区间， $t(6,0.99)=3.143$ ； s 为7次平行测定的标准偏差。

表 35 高锰酸盐指数检出限（手工法）

序号	检出限（mg/L）	
	高锰酸盐指数—酸性滴定法	高锰酸盐指数—碱性滴定法
1	0.42	0.50
2	0.39	0.30
3	0.19	0.44
4	0.30	0.35
5	0.22	0.19
6	0.42	0.45
7	0.17	0.32
平均值（mg/L）	0.30	0.36
标准偏差（mg/L）	0.11	0.11
t 值	3.143	3.143
检出限（mg/L）	0.4	0.4
测定下限（mg/L）	1.6	1.6

由上表可知，酸性滴定法和碱性滴定法的方法检出限均为0.4 mg/L，测定下限为1.6 mg/L。

5.10.1.2 仪器法

选择了市面上6个主流品牌的全自动高锰酸盐指数分析仪进行方法检出限的测定。根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录A中有关方法检出限的规定，按照样品分析的全部步骤及仪器说明书要求，重复7次空白试验。计算方法检出限，以4倍检出限作为方法测定下限，结果见表36。

表 36 高锰酸盐指数检出限（仪器法）

品牌	上海北裕		上海安杰		青岛容广		青岛顺昕		杭州谱育		碧兴物联	
	酸性法	碱性法	酸性法	碱性法	酸性法	碱性法	酸性法	碱性法	酸性法	碱性法	酸性法	碱性法
1	0.30	0.29	0.45	0.44	0.18	0.15	0.19	0.30	0.31	0.25	0.22	0.23
2	0.28	0.30	0.44	0.35	0.21	0.21	0.27	0.28	0.34	0.29	0.22	0.19
3	0.32	0.30	0.36	0.44	0.16	0.20	0.21	0.22	0.33	0.31	0.21	0.2
4	0.32	0.32	0.43	0.49	0.18	0.18	0.22	0.20	0.37	0.27	0.23	0.2
5	0.30	0.28	0.48	0.42	0.16	0.21	0.26	0.23	0.31	0.30	0.20	0.23
6	0.30	0.29	0.49	0.46	0.16	0.22	0.31	0.25	0.34	0.27	0.21	0.18
7	0.32	0.28	0.46	0.48	0.21	0.17	0.26	0.30	0.30	0.26	0.20	0.22
平均值（mg/L）	0.31	0.29	0.44	0.44	0.18	0.19	0.25	0.25	0.33	0.28	0.21	0.21
标准偏差（mg/L）	0.015	0.014	0.043	0.047	0.022	0.025	0.041	0.040	0.024	0.022	0.011	0.020
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限（mg/L）	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
测定下限（mg/L）	0.4	0.4	0.8	0.8	0.4	0.4	0.8	0.8	0.4	0.4	0.4	0.4

由上表可知，不同生产厂家的仪器，方法检出限有差异；同一台仪器的酸性滴定法和碱性滴定法检出限一致；6个品牌的仪器方法检出限（酸性滴定法和碱性滴定法）均不大于0.2 mg/L，测定下限均不大于0.8 mg/L。

5.10.2 方法准确度

5.10.2.1 方法精密度

（1）手工法

通过重复测定高、中、低浓度实际样品中高锰酸盐指数的浓度，计算相对标准偏差来检验方法的精密度，结果见表 37。

表 37 高锰酸盐指数精密度（手工法）

平行号		酸性滴定法			碱性滴定法		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
测定结果 (mg/L)	1	1.39	4.08	10.6	2.58	5.85	7.14
	2	1.46	3.92	9.88	2.36	5.52	7.23
	3	1.41	3.84	9.70	2.47	5.31	7.66
	4	1.55	4.18	10.3	2.43	5.63	7.52
	5	1.51	4.26	10.4	2.62	5.33	7.85
	6	1.72	3.80	9.67	2.82	5.79	7.20
平均值 (mg/L)		1.51	4.01	10.1	2.54	5.57	7.43
标准偏差 (mg/L)		0.12	0.19	0.39	0.16	0.23	0.29
相对标准偏差 (%)		8.0	4.8	3.9	6.3	4.2	4.0
注：样品 1、2、3 的氯离子浓度（稀释后）均小于 300 mg/L；样品 4、5、6 的氯离子浓度（稀释后）均在 300 mg/L~3000 mg/L 之间。							

由表37可见，高、中、低浓度实际样品测定结果的相对标准偏差均小于10%。

（2）仪器法

通过重复测定高、中、低浓度实际样品中高锰酸盐指数的浓度，计算相对标准偏差来检验仪器的精密度，酸性滴定法结果见表38，碱性滴定法结果见表39。

表 38 高锰酸盐指数-酸性滴定法精密度（仪器法）

平行号		上海北裕			上海安杰			青岛容广			青岛顺听			杭州谱育			碧兴物联		
		样品 A	样品 B	样品 C	样品 A	样品 B	样品 C	样品 A	样品 B	样品 C	样品 A	样品 B	样品 C	样品 A	样品 B	样品 C	样品 A	样品 B	样品 C
测定结果 (mg/L)	1	2.5	7.8	10.5	2.9	5.6	11.1	2.8	7.4	11.2	2.6	7.7	11.8	2.8	7.1	11.0	2.4	6.9	11.3
	2	2.5	7.7	10.5	2.9	5.7	11.1	2.8	7.4	11.2	2.7	7.7	12.2	2.8	7.0	11.3	2.5	6.9	11.2
	3	2.5	7.7	10.5	2.9	5.8	11.0	2.8	7.4	11.2	2.7	7.6	12.0	2.9	7.0	11.3	2.5	7.1	11.4
	4	2.5	7.6	10.4	2.8	6.2	11.0	2.8	7.4	11.1	2.7	7.6	12.9	2.8	7.0	11.4	2.4	7.0	11.3
	5	2.5	7.7	10.3	2.8	6.1	11.3	2.7	7.4	11.4	2.7	7.7	12.1	2.9	7.0	11.3	2.4	7.0	11.0
	6	2.5	7.7	10.4	2.8	6.9	11.8	2.8	7.5	11.4	2.7	7.7	11.0	2.7	6.9	11.3	2.5	6.9	11.3
平均值 (mg/L)		2.5	7.7	10.4	2.8	6.0	11.2	2.8	7.4	11.2	2.7	7.7	12.0	2.8	7.0	11.3	2.4	7.0	11.2
标准偏差 (mg/L)		0	0.06	0.08	0.05	0.48	0.31	0.04	0.04	0.12	0.04	0.05	0.62	0.08	0.06	0.14	0.05	0.08	0.14
相对标准偏差 (%)		0	0.8	0.8	1.8	8.0	2.8	1.5	0.6	1.1	1.5	0.7	5.2	2.9	0.9	1.3	2.1	1.2	1.3
注：样品 A、B、C 的氯离子浓度（稀释后）均小于 300 mg/L。																			

表 39 高锰酸盐指数-碱性滴定法精密度（仪器法）

平行号		上海北裕			上海安杰			青岛容广			青岛顺昕			杭州谱育			碧兴物联		
		样品 D	样品 E	样品 F	样品 D	样品 E	样品 F	样品 D	样品 E	样品 F	样品 D	样品 E	样品 F	样品 D	样品 E	样品 F	样品 D	样品 E	样品 F
测定 结果 (mg/L)	1	3.0	8.5	13.6	3.1	8.4	13.3	3.3	8.1	12.9	2.8	8.6	13.2	3.3	8.2	13.3	3.0	7.9	13.1
	2	2.9	8.4	13.5	3.1	8.7	13.3	3.0	8.3	12.8	3.0	8.5	13.0	3.0	8.3	13.0	3.2	8.3	12.9
	3	2.7	8.5	13.4	2.9	8.7	13.4	3.2	8.2	13.2	2.9	8.8	13.3	3.1	8.2	13.6	3.2	8.2	13.3
	4	3.2	8.5	13.4	2.9	8.6	13.1	3.0	8.0	13.0	2.9	8.4	13.1	3.2	8.2	13.4	3.1	8.1	13.0
	5	3.5	8.7	13.5	2.8	8.5	13.7	3.1	7.9	13.1	3.2	8.3	13.0	3.2	8.1	13.4	3.0	8.3	13.2
	6	2.9	8.0	13.3	3.2	8.4	13.5	3.4	8.2	13.0	3.1	8.8	13.2	3.3	8.3	13.4	3.1	8.4	13.1
平均值 (mg/L)		3.0	8.4	13.4	3.0	8.6	13.4	3.2	8.1	13.0	3.0	8.6	13.1	3.2	8.2	13.4	3.1	8.2	13.1
标准偏差 (mg/L)		0.28	0.23	0.10	0.15	0.14	0.20	0.16	0.15	0.14	0.15	0.21	0.12	0.12	0.08	0.20	0.09	0.18	0.14
相对标准偏差 (%)		9.3	2.7	0.7	5.0	1.6	1.5	5.0	1.9	1.1	5.0	2.4	0.9	3.1	1.0	1.5	2.0	2.2	1.1
注：样品 D、E、F 的氯离子浓度（稀释后）均大于 300 mg/L。																			

由表38和表39可见，采用仪器测定氯离子浓度（稀释后）小于300 mg/L的高、中、低浓度实际样品时，测定结果的相对标准偏差为0~8.0%；采用仪器测定氯离子浓度（稀释后）大于300 mg/L的高、中、低浓度实际样品时，测定结果的相对标准偏差为0.7%~9.3%。

5.10.2.2 方法正确度

分别采用酸性滴定法有证标准样品和碱性滴定法标准样品验证方法的正确度。

（1）手工法

采用酸性滴定法和碱性滴定法，手工测定标准样品的正确度结果见表 40。

从表 40 中可以看出测定结果均在给定的保证值范围内。其中，碱性滴定法测定结果的相对误差与酸性滴定法测定结果的相对误差相比较，均小于 10%。

（2）仪器自动法

采用酸性滴定法和碱性滴定法，仪器自动测定标准样品的正确度结果见表 41~表 43。

从表41~表43可以看出，测定结果均在给定的保证值范围内。其中，碱性滴定法测定结果的相对误差与酸性滴定法测定结果的相对误差相比较，均小于10%。

表 40 高锰酸盐指数正确度（手工法）

平行号		酸性滴定法标准样品						碱性滴定法标准样品（氯离子浓度 2500 mg/L）					
		浓度 1 203190	相对误差 (%)	浓度 2 2031105	相对误差 (%)	浓度 3 2031106	相对误差 (%)	浓度 1	相对误差 (%)	浓度 2	相对误差 (%)	浓度 3	相对误差 (%)
测定 结果 (mg/L)	1	1.20	-7.0	2.55	2.9	5.44	-6.1	2.1	0	5.2	-3.8	8.2	-1.3
	2	1.23	-4.7	2.39	-3.7	5.65	-2.5	2.2	4.8	5.3	-1.9	8.1	-2.5
	3	1.23	-4.7	2.44	-1.7	5.62	-3.0	2.2	4.8	5.3	-1.9	8.3	0
	4	1.18	-8.6	2.44	-1.7	5.57	-3.8	2.3	9.6	5.2	-3.8	8.2	-1.3
	5	1.33	3.2	2.50	0.9	5.71	-1.4	2.1	0	5.3	-1.9	8.0	-3.7
	6	1.36	5.5	2.58	4.1	5.73	-1.1	2.2	4.8	5.3	-1.9	8.0	-3.7
平均值 (mg/L)		1.26	—	2.48	—	5.62	—	2.2	—	5.3	—	8.1	—
保证值范围 (mg/L)		1.29±0.15		2.48±0.21		5.79±0.42		2.1±0.3		5.4±0.5		8.3±0.5	

表41 高锰酸盐指数正确度（仪器法）-上海安杰

平行号		酸性滴定法标准样品						碱性滴定法标准样品（氯离子浓度 2500 mg/L）					
		浓度 1	相对误差 (%)	浓度 2	相对误差 (%)	浓度 3	相对误差 (%)	浓度 1	相对误差 (%)	浓度 2	相对误差 (%)	浓度 3	相对误差 (%)
测定结果 (mg/L)	1	2.28	-7.0	4.15	-1.2	9.63	-2.3	2.04	-2.9	5.52	2.3	7.90	-4.9
	2	2.29	-6.6	4.06	-3.4	10.1	2.6	2.02	-3.9	5.48	1.5	8.41	1.4
	3	2.33	-4.9	4.11	-2.2	9.77	-0.9	2.05	-2.4	5.44	0.8	8.61	3.8
	4	2.40	-2.1	4.17	-0.8	9.80	-0.6	2.02	-3.9	5.50	1.9	8.35	0.7
	5	2.25	-8.2	4.10	-2.4	10.0	1.6	2.09	-0.5	5.52	2.3	8.11	-2.3
	6	2.26	-7.8	4.12	-2.0	9.66	-2.0	2.24	6.7	5.47	1.3	8.11	-2.3
平均值 (mg/L)		2.30	—	4.12	—	9.83	—	2.08	—	5.49	—	8.25	—
保证值范围 (mg/L)		2.45±0.22		4.20±0.23		9.85±0.50		2.1±0.3		5.4±0.5		8.3±0.5	

表42 高锰酸盐指数正确度（仪器法）-上海北裕

平行号		酸性滴定法标准样品						碱性滴定法标准样品（氯离子浓度 2500 mg/L）					
		浓度 1	相对误差 (%)	浓度 2	相对误差 (%)	浓度 3	相对误差 (%)	浓度 1	相对误差 (%)	浓度 2	相对误差 (%)	浓度 3	相对误差 (%)
测定结果 (mg/L)	1	2.42	-1.3	3.86	-8.1	9.77	-0.9	2.23	6.2	5.23	-3.2	8.12	-2.2
	2	2.34	-4.5	3.94	-6.2	9.46	-4.0	2.16	2.9	5.36	-0.8	8.06	-2.9
	3	2.34	-4.5	3.86	-8.1	9.46	-4.0	2.04	-2.9	5.41	0.2	7.96	-4.1
	4	2.28	-7.0	3.94	-6.2	9.77	-0.9	2.03	-3.4	5.19	-3.9	7.94	-4.4
	5	2.34	-4.5	3.94	-6.2	9.61	-2.5	2.30	9.6	5.29	-2.1	7.90	-4.9
	6	2.42	-1.3	3.93	-6.5	9.61	-2.5	2.02	-3.9	5.30	-1.9	8.06	-2.9
平均值 (mg/L)		2.36	—	3.91	—	9.61	—	2.13	—	5.30	—	8.01	—
保证值范围 (mg/L)		2.45±0.22		4.20±0.23		9.85±0.50		2.1±0.3		5.4±0.5		8.3±0.5	

表43 高锰酸盐指数正确度（仪器法）-青岛容广

平行号		酸性滴定法标准样品						碱性滴定法标准样品（氯离子浓度 2500 mg/L）					
		浓度 1	相对误差 (%)	浓度 2	相对误差 (%)	浓度 3	相对误差 (%)	浓度 1	相对误差 (%)	浓度 2	相对误差 (%)	浓度 3	相对误差 (%)
测定结果 (mg/L)	1	2.35	-4.1	4.12	-2.0	9.48	-3.8	2.30	9.6	5.62	4.1	8.00	-3.7
	2	2.42	-1.3	4.08	-2.9	9.58	-2.8	2.17	3.4	5.62	4.1	8.14	-2.0
	3	2.35	-4.1	4.03	-4.1	9.53	-3.3	2.27	8.1	5.77	6.9	8.19	-1.4
	4	2.37	-3.3	4.08	-2.9	9.58	-2.8	2.25	7.2	5.57	3.2	7.90	-4.9
	5	2.30	-6.2	4.03	-4.1	9.53	-3.3	2.27	8.1	5.67	5.0	8.19	-1.4
	6	2.35	-4.1	4.10	-2.4	9.53	-3.3	2.30	9.6	5.67	5.0	8.24	-0.8
平均值 (mg/L)		2.36	—	4.07	—	9.54	—	2.26	—	5.65	—	8.11	—
保证值范围 (mg/L)		2.45±0.22		4.20±0.23		9.85±0.50		2.1±0.3		5.4±0.5		8.3±0.5	

5.11 结果计算与表示

5.11.1 现行公式

环境领域水质高锰酸盐指数测定方法的现行标准是 GB 11982-89，参考的国际标准是 ISO 8467-1986，现已更新为 ISO 8467-1993^[59-61]。

GB 11982-1989 计算公式有两个，一个是不经稀释直接滴定的，见下文公式（3）；另一个是稀释后再滴定的，见公式（4）。

高锰酸盐指数以每升样品消耗毫克氧数来表示（O₂，mg/L），按式（3）计算。

$$I_{Mn} = \frac{\left[(10 + V_1) \times \frac{10}{V_2} - 10 \right] \times c \times 8 \times 1000}{100} \quad (3)$$

式中： I_{Mn} ——高锰酸盐指数，以每升样品消耗毫克氧数来表示，O₂ mg/L；

V_1 ——样品滴定时，消耗高锰酸钾溶液体积，ml；

V_2 ——标定时，所消耗高锰酸钾溶液体积，ml；

10——水浴前加入样品中的高锰酸钾溶液体积，ml；

c ——草酸钠标准溶液浓度，0.0100 mol/L；

8——氧（1/2 O）摩尔质量，g/mol；

1000——g 与 mg 之间的换算系数；

100——取样体积，ml。

如样品经稀释后测定，按式（4）计算。

$$I_{Mn} = \frac{\left\{ \left[(10 + V_1) \frac{10}{V_2} - 10 \right] - \left[(10 + V_0) \frac{10}{V_2} - 10 \right] \times f \right\} \times c \times 8 \times 1000}{V_3} \quad (4)$$

式中： I_{Mn} ——高锰酸盐指数，以每升样品消耗毫克氧数来表示，O₂ mg/L；

10——水浴前加入样品中的高锰酸钾溶液体积，ml；

V_1 ——样品滴定时，消耗高锰酸钾溶液体积，ml；

V_2 ——标定时，所消耗高锰酸钾溶液体积，ml；

V_0 ——空白试验时，消耗高锰酸钾溶液体积，ml；

f ——稀释样品时，实验用水在 100 ml 测定用体积内所占比例（例如：10 ml 样品用水稀释至 100 ml，则 $f = \frac{100-10}{100} = 0.90$ ）；

8——氧（1/2 O）摩尔质量，g/mol；

1000——g 与 mg 之间的换算系数；

V_3 ——测定时所取样品体积，ml。

当测定结果 < 100 mg/L 时，保留至小数点后一位，当测定结果 ≥ 100 mg/L 时，保留 3 位有效数字。

5.11.2 现行公式的不当之处

通过对比上面两式，当空白实验的试剂空白值，仅仅是出于纯水中的还原物质消耗高锰酸钾这个唯一原因时，两公式才能成立。

实际上，在空白实验中，以下三种原因均导致空白值的存在：

- a) 纯水中存在的还原物质消耗高锰酸钾；
- b) 高锰酸钾在加热过程中的分解损耗；
- c) 实验人员观察色差。

关于原因c)，当容量实验达到理论终点时，紫红色高锰酸钾刚好与还原性草酸钠反应完全，此时溶液应是无色的，只有当继续滴定数滴才可达到肉眼可辨别的实际终点。同时，由于存在个体差异，不同实验人员的辨色能力与习惯不同，这会导致不同人员判定的实际终点与理论终点存在差异，造成空白各异。但只要同一人员对同一批样品的终点判断保持一致，此空白值即可扣除。

- d) 部分试剂溶液和标准溶液的浓度表示不符合要求

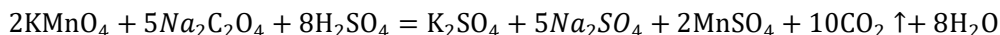
我国标准化法采用国际单位制，按照GB 3101.8-1993和HJ 565-2010的相关规定，其中未采用当量浓度。但是1989年标准采用当量浓度表示部分实际溶液和标准溶液的浓度，与现行法规、标准的要求不符，所以需要修改为以摩尔浓度表示的公式。

5.11.3 公式修正

综上所述，结合 DZ/T 0064.68-2021，将公式修正如下，此公式无论水样稀释与否均可适用。

(1) 高锰酸钾标准溶液的标定浓度计算公式

酸性条件下，草酸钠标定高锰酸钾的化学反应方程式如下：



高锰酸钾和草酸钠的化学计量比是 2 : 5。高锰酸钾标准溶液的浓度按照公式 (5) 计算。

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

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；

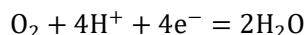
5.0——草酸钠标准溶液的浓度，mmol/L；

V_1 ——标定中所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积，ml；

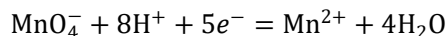
2/5——标定化学反应式中，高锰酸钾和草酸钠的化学计量比。

(2) 酸性条件下，氧化反应中，高锰酸钾和氧的化学计量比

氧的氧化反应：



高锰酸钾的氧化反应：



高锰酸钾和氧的化学计量比为 5 : 4。

(3) 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 (6) 计算：

$$I_{\text{Mn}} = c_1 \times \frac{(V_2 - V_0)}{V} \times 32 \times \frac{5}{4} \quad (6)$$

式中： I_{Mn} ——水样的高锰酸盐指数（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 ——水样的体积， 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。

（4）空白样品测定结果，按照公式（7）计算：

$$I_{\text{Mn}_0} = c_1 \times \frac{V_0}{V} \times 32 \times \frac{5}{4} \quad (7)$$

式中： I_{Mn_0} ——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。

根据修约要求，规定“测定结果小数位数与检出限一致，最多保留三位有效数字”。

5.12 质量保证与质量控制

5.12.1 实验室空白试验

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。

5.12.2 精密度控制

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。

平行样测定结果相对偏差控制要求是根据本实验室及 6 个验证实验室实际样品精密度测定统计结果确定的，由于每家实验室对每个实际样品都重复测定了 6 次，所以选取测定结果的最大值和最小值来计算相对偏差，发现实验室内实际样品的相对偏差范围为 $0\% \sim 14\%$ ，考虑到全国各级实验室的设备条件、人员水平及实际样品本身的复杂程度，标准编制组拟保守规定相对偏差应在 20% 以内。

5.12.3 正确度控制

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。

6 方法比对

修订后的标准对实验条件进行了优化，没有发生实质性的变化；计算公式发生变化，但由于修订后的方法需要对空白进行控制，空白值很小，其影响可以忽略；修订后方法的使用范围缩小，对于氯离子浓度 3000 mg/L 的水样不适用，原方法测定氯离子浓度 3000 mg/L 的水样由于终点模糊无法准确定量。方法比对测定结果见表 44 和表 45。

表 44 方法比对测定结果 1

地表水/（mg/L）				地下水/（mg/L）			
样本数量	新方法测定均值	国标方法测定均值	配对差值	样本数量	新方法测定均值	国标方法测定均值	配对差值
1	6.6	6.3	0.3	1	1.7	1.6	0.1
2	6.2	6.6	-0.4	2	1.6	1.8	-0.2
3	6.8	6.8	0	3	1.6	1.6	0
4	6.5	6.6	-0.1	4	1.8	1.6	0.2
5	6.3	6.6	-0.3	5	1.5	1.4	0.1
6	6.6	6.5	0.1	6	1.9	1.5	0.4
7	6.4	6.7	-0.3	7	1.7	1.8	-0.1
计算检验统计量： $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = -1.051 < 1.943 \quad (t_{6,0.95})$				计算检验统计量： $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = 0.956 < 1.943 \quad (t_{6,0.95})$			
注：以上实际样品的氯离子浓度（稀释后）均小于 300 mg/L，因此均采用酸性滴定法测定高锰酸盐指数。							

表 45 方法比对测定结果 2

地表水/（mg/L）				地下水/（mg/L）			
样本数量	新方法测定均值	国标方法测定均值	配对差值	样本数量	新方法测定均值	国标方法测定均值	配对差值
1	9.6	9.4	0.2	1	2.3	2.2	0.1
2	9.2	9.5	-0.3	2	2.6	2.4	0.2
3	9.5	9.8	-0.3	3	2.0	2.1	-0.1
4	9.5	9.3	0.2	4	2.7	2.8	-0.1
5	9.7	9.3	0.4	5	2.7	2.5	0.2
6	9.6	9.7	-0.1	6	2.5	2.8	-0.3
7	9.3	9.6	-0.3	7	2.4	2.2	0.2
计算检验统计量： $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = 0.258 < 1.943 \text{（} t_{6,0.95} \text{）}$				计算检验统计量： $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = 0.383 < 1.943 \text{（} t_{6,0.95} \text{）}$			
注：以上实际样品的氯离子浓度（稀释后）均在 300 mg/L～3000 mg/L，因此均采用碱性滴定法测定高锰酸盐指数。							

由上表的数据可以看出，新方法与国标方法无显著差异。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[62]的规定，组织 6 家有资质的实验室对《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原酸性滴定法》和《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原碱性滴定法》的手工法进行方法验证，组织 7 家有资质的实验室对《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原酸性滴定法》和《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原碱性滴定法》的仪器自动法进行方法验证，其中实验室 1 为江苏省环境监测中心、2 为河北省秦皇岛生态环境监测中心、3 为山东省青岛生态环境监测中心、4 为青海省生态环境监测中心、5 为辽宁省大连生态环境监测中心、6 为西藏自治区生态环境监测中心、7 为无锡市生态环境监测监控中心惠山分中心、8 为广西壮族自治区玉林生态环境监测中心、9 为江西省南昌生态环境监测中心。所选实验室覆盖全国各地地理区域（或典型环境条件），能覆盖全国环境监测机构的各类水平，包括市场上主流品牌的高锰酸盐指数自动测定仪，见表 46。参与方法验证的实验室及验证人员的基本情况见表 47。

表 46 使用仪器情况登记表

验证单位	测定方式	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、 量程、灵敏度等）	备注
江苏省环境监测中心	手工法	电热恒温水浴锅	上海冉绘实业有限公司 DK-S28	16051803	良好	/
	仪器自动法	高锰酸盐指数自动分析仪	顺昕 1600D	AIZIAH133021	良好	/
河北省秦皇岛生态环境监测中心	手工法	电热恒温水浴锅	上海博迅 HHS-21-8	190119	良好	/
		滴定管	50 ml	LHD-03	良好	/
	仪器自动法	高锰酸盐指数分析仪	上海北裕 400E	12100095A011	良好	/
山东省青岛生态环境监测中心	手工法	数显恒温水浴锅	常州普天仪器制造有限公司 HH6	408-2	良好	/
		滴定管	天津市天玻玻璃仪器有限公司	/	良好	/
	仪器自动法	全自动高锰酸盐指数分析仪	青岛容广电子技术有限公司 RGL9100	RGL9100211223	良好	/
青海省生态环境监测中心	手工法	六连恒温循环器	艾卡（广州）仪器设备有限公司 ICC B S025	07.621969	良好	/
	仪器自动法	高锰酸盐指数分析仪	上海北裕分析仪器股份有限公司 206W	17100055900207	良好	/
辽宁省大连生态环境监测中心	手工法	电热恒温水浴锅	常州诺基仪器有限公司/HH-21-8	220723	良好	/
西藏自治区生态环境监测中心	手工法	水浴锅	上海一恒科学仪器有限公司 HWS-28	161245602	良好	/
无锡市生态环境监测监控中心惠山分中心	仪器自动法	高精度全自动高锰酸盐指数测定仪	济南盛泰 ST108M1	ST108M1-C2-20231013-76-0930	良好	/
广西壮族自治区玉林生态环境监测中心	仪器自动法	全自动高锰酸盐指数分析仪	杭州谱育科技发展有限公司 SUPEC5000	D29318B0001	良好	/
江西省南昌生态环境监测中心	仪器自动法	全自动高锰酸盐指数分析仪	上海安杰环保科技有限公司	07-07	良好	/

表 47 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
1	江苏省环境监测中心	赵敏敏	女	40	高级工程师	生物科学	19
2	河北省秦皇岛生态环境监测中心	刘 航	女	26	助理工程师	环保设备工程	3
		刘慧颖	女	39	工程师	环境科学	15
3	山东省青岛生态环境监测中心	王明丽	女	42	高级工程师	环境科学	15
4	青海省生态环境监测中心	艾 雪	女	34	工程师	微生物学	8
		陈周杰	女	36	助理工程师	环境科学	6
5	辽宁省大连生态环境监测中心	陈建宇	男	35	工程师	应用化学	13
		王晓雯	女	42	高级工程师	生物工程	19
6	西藏自治区生态环境监测中心	袁跃甫	男	31	工程师	环境工程	6
		索娜卓嘎	女	38	工程师	化学	13
7	无锡市生态环境监测监控中心惠山分中心	钱亚良	女	43	工程师	化学工程与工艺	10
		丁玲艳	女	51	高工	环境监测	10
8	广西壮族自治区玉林生态环境监测中心	李 锋	男	49	高级工程师	土壤与环保	26
		谢华华	女	41	工程师	化学	21
		李海艳	女	42	工程师	生药学	16
		秦海珍	女	36	助理工程师	环境科学	12
9	江西省南昌生态环境监测中心	陈 芬	女	38	工程师	生态学	13
		古 敏	女	38	分析员	会计学	14
		钟鑾盈	女	27	助理工程师	化学工程与技术	2

7.1.2 验证方案

7.1.2.1 方法验证方案

选取 6 家实验室进行手工法的验证，7 家实验室进行仪器自动法的验证。统一准备验证需要的标准溶液和实际样品（验证样品涵盖标准方法的全部适用范围，包括有证标准物质、地表水和地下水），然后与验证单位确定验证时间。标准编制组按类别统一准备验证样品，分发至各个实验室，在规定时间内完成测定。验证单位按照标准文本和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，主要验证方法检出限、方法测定下限、方法精密度、方法正确度等。在实验室方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

7.1.2.2 检出限的验证

采用实验用水作为空白样品，按照样品分析的全部步骤，对空白样品进行 7 次平行测定，计算空白样品高锰酸盐指数浓度时的公式见 5.11.3 公式 7。然后按照 5.10.1.1 中的公式（2）即《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中有关方法检出限的计算公式计算方法检出限，以 4 倍方法检出限确定为本方法被测目标物的测定下限。

7.1.2.3 方法精密度的验证

（1）标准样品的测定

酸性滴定法采用浓度分别为 1.21 mg/L、1.98 mg/L 和 4.38 mg/L 的统一有证标准样品，每个浓度水平平行测定 6 次，根据各浓度水平的测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

碱性滴定法采用浓度分别为 2.10 mg/L、3.15 mg/L 和 5.40 mg/L 的统一标准物质，每个浓度水平平行测定 6 次，根据各浓度水平的测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

（2）实际样品的测定

各验证实验室采用编制单位统一发放的实际样品（地表水和地下水），地表水高、中、低三个浓度；地下水高、中、低三个浓度，同时覆盖酸性滴定法（稀释后以及未稀释两种情况下，氯离子浓度小于 300 mg/L）和碱性滴定法（稀释后以及未稀释两种情况下，氯离子浓度在 300 mg/L~3000 mg/L 之间）两种方法。按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限（数据呈偏态分布时计算实验室内和实验间 95%置信区间）。

标准编制组汇总各验证实验室平行样品测定偏差、重复性限等数据，结合国内外相关标准等文献资料，提出平行样品测定偏差等精密度控制指标要求。

7.1.2.4 方法正确度的验证

酸性滴定法采用浓度分别为 1.21 mg/L、1.98 mg/L 和 4.38 mg/L 的统一有证标准样品，每个浓度水平平行测定 6 次，根据各浓度水平的测定结果计算相对误差。

碱性滴定法采用浓度分别为 2.10 mg/L、3.15 mg/L 和 5.40 mg/L 的统一标准物质，每个浓度水平平行测定 6 次，根据各浓度水平的测定结果计算相对误差。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。计算实验室间相对误差。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 主要验证过程

首先，根据验证单位的资质能力同时兼顾实验室类型筛选确定方法验证单位。编制验证方案，按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。

在方法验证前，参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。验证单位根据验证方案开展实验。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。《方法验证报

告》见附件。

7.2.2 验证结论

标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍；数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。方法检出限、精密度、正确度、质控指标统计分析结论及评估结论如下。

7.2.2.1 方法检出限及测定下限

7.2.2.1.1 酸性滴定法

(1) 手工法：6家实验室和标准编制单位实验室验证结果表明，以酸性滴定法测定高锰酸盐指数的检出限范围为0.1 mg/L~0.4 mg/L，测定下限范围为0.4 mg/L~1.6 mg/L。取方法检出限最大值为本方法的检出限，本方法的检出限为0.4 mg/L，测定下限为1.6 mg/L。

(2) 仪器自动法：7家实验室和标准编制单位实验室验证结果表明，以酸性滴定法测定高锰酸盐指数的检出限范围为0.1 mg/L~0.3 mg/L，测定下限范围为0.4 mg/L~1.2 mg/L。

根据 HJ 168 中 6.2.1 检出限验证规定“各验证实验室确定的方法检出限为：按附录 A.1.1 方法计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。”因此，本方法的检出限为0.4 mg/L，测定下限为1.6 mg/L。

7.2.2.1.2 碱性滴定法

(1) 手工法：6家实验室和标准编制单位实验室验证结果表明，以碱性滴定法测定高锰酸盐指数的检出限范围为0.1 mg/L~0.4 mg/L，测定下限范围为0.4 mg/L~1.6 mg/L。取方法检出限最大值为本方法的检出限，本方法的检出限为0.4 mg/L，测定下限为1.6 mg/L。

(2) 仪器自动法：7家实验室验证和标准编制单位实验室验证结果表明，以碱性滴定法测定高锰酸盐指数的检出限范围为0.1 mg/L~0.2 mg/L，测定下限范围为0.4 mg/L~0.8 mg/L。仪器检出限为取检出限最大值为本方法的检出限，本方法的检出限为0.2 mg/L，测定下限为0.8 mg/L。

根据 HJ 168 中 6.2.1 检出限验证规定“各验证实验室确定的方法检出限为：按附录 A.1.1 方法计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。”因此，本方法的检出限为0.4 mg/L，测定下限为1.6 mg/L。

7.2.2.2 方法精密度

7.2.2.2.1 酸性滴定法

(1) 手工法

6家实验室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：实验室内标准偏差范围分别为0.029 mg/L~0.082 mg/L、0.052 mg/L~0.18 mg/L、0.037 mg/L~0.26 mg/L；相对标准偏差范围分别为2.7%~7.4%、2.8%~9.0%、0.79%~5.8%；实验室间标准偏差分别为0.092 mg/L、0.14 mg/L 和 0.13 mg/L；相对标准偏差分别为8.1%、7.4%、3.0%，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、

0.5 mg/L、0.5 mg/L。

6 家实验室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 2.4%~6.1%、1.2%~4.3%、0.75%~10%; 实验室间相对标准偏差分别为 4.5%、11%、18%; 重复性限分别为 0.3 mg/L、0.4 mg/L、1.5 mg/L; 再现性限分别为 0.4 mg/L、1.4 mg/L、5.1 mg/L。

6 家实验室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 3.4%~7.3%、1.8%~6.2%、1.9%~4.3%; 实验室间相对标准偏差分别为 14%、12%、7.0%; 重复性限分别为 0.3 mg/L、0.7 mg/L、0.8 mg/L; 再现性限分别为 0.7 mg/L、2.4 mg/L、2.0 mg/L。

(2) 仪器自动法

7 家实验室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: 实验室内标准偏差范围分别为 0.0089 mg/L~0.095 mg/L、0.020 mg/L~0.093 mg/L 和 0.021 mg/L~0.20 mg/L; 相对标准偏差范围分别为 0.84%~7.5%、1.1%~5.0%、0.47%~4.5%; 实验室间标准偏差分别为 0.092 mg/L、0.12 mg/L、0.12 mg/L; 相对标准偏差分别为 8.1%、6.2%、2.7%; 重复性限分别为 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.3 mg/L, 再现性限分别为 0.3 mg/L、0.4 mg/L、0.4 mg/L。

7 家实验室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%~4.8%、0.89%~4.8%、0.52%~4.8%; 实验室间相对标准偏差分别为 3.5%、9.6%、14%; 重复性限分别为 0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.5 mg/L; 再现性限分别为 0.3 mg/L、1.2 mg/L、4.0 mg/L。

7 家实验室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%~5.6%、0.83%~2.8%、1.2%~3.3%; 实验室间相对标准偏差分别为: 9.4%、11%、9.1%; 重复性限分别为 0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.6 mg/L; 再现性限分别为 0.5 mg/L、2.2 mg/L、2.4 mg/L。

7.2.2.2.2 碱性滴定法

(1) 手工法

6 家实验室分别对高锰酸盐指数为 2.10 mg/L、3.15 mg/L 和 5.40 mg/L 的统一标准物质重复测定 6 次: 实验室内标准偏差范围分别为 0.034 mg/L~0.094 mg/L、0.027 mg/L~0.14 mg/L、0.044 mg/L~0.21 mg/L; 相对标准偏差范围分别为 1.6%~4.4%、0.83%~2.8%、0.87%~3.9%; 实验室间标准偏差分别为 0.13 mg/L、0.17 mg/L、0.28 mg/L; 相对标准偏差分别为 6.1%、5.6%、5.5%; 重复性限分别为 0.2 mg/L、0.2 mg/L、0.3 mg/L; 再现性限分别为 0.4 mg/L、0.5 mg/L、0.8 mg/L。

6 家实验室分别对高锰酸盐指数为 3.2 mg/L, 4.3 mg/L 和 6.8 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 1.3%~10%、1.0%~6.7%、1.3%~9.7%; 实验室间相对标准偏差分别为 8.1%、11%、11%; 重复性限分别为 0.4 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L; 再现性限分别为 0.8 mg/L、1.3 mg/L、2.2 mg/L。

6 家实验室分别对高锰酸盐指数为 3.5 mg/L, 5.4 mg/L 和 11.8 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 1.5%~9.3%、1.4%~8.2%、2.2%~7.8%; 实验室间相对标准偏差分别为 11%、9.4%、10%; 重复性限分别为 0.3 mg/L、0.6 mg/L、1.3mg/L; 再现性限分别为 1.1 mg/L、1.5 mg/L、3.5 mg/L。

(2) 仪器自动法

7 家实验室分别对高锰酸盐指数为 2.10 mg/L、3.15 mg/L 和 5.40 mg/L 的统一标准物质重复测定 6 次: 实验室内标准偏差范围分别为 0.024 mg/L~0.082 mg/L、0.022 mg/L~0.10 mg/L、0.027 mg/L~0.15 mg/L; 相对标准偏差范围分别为 0.94%~4.1%、0.68%~5.4%、0.53%~3.0%; 实验室间标准偏差分别为 0.094 mg/L、0.083 mg/L、0.13 mg/L; 相对标准偏差分别为 4.5%、2.6%、2.5%; 重复性限分别为 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.3 mg/L; 再现性限分别为 0.3 mg/L、0.3 mg/L、0.4 mg/L。

7 家实验室分别对高锰酸盐指数为 3.2 mg/L, 4.3 mg/L 和 6.8 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%~4.5%、1.3%~5.5%、1.7%~12%; 实验室间相对标准偏差分别为: 5.3%、6.8%、12%; 重复性限分别为: 0.3 mg/L、0.4 mg/L、1.0 mg/L; 再现性限分别为: 0.5 mg/L、0.9 mg/L、2.4 mg/L。

7 家实验室分别对高锰酸盐指数为 3.5 mg/L, 5.4 mg/L 和 11.8 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: 1.4%~5.1%、0.95%~5.1%、1.8%~4.4%; 实验室间相对标准偏差分别为 7.4%、5.3%、14%; 重复性限分别为 0.3 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L; 再现性限分别为 0.8 mg/L、0.9 mg/L、4.6 mg/L。

7.2.2.3 方法正确度

7.2.2.3.1 酸性滴定法

(1) 手工法

标准编制组统一分发高锰酸盐指数为 1.21 mg/L、1.98 mg/L 和 4.38 mg/L 的有证标准样品, 6 家实验室按照方法步骤分别对 3 个标准样品重复测定 6 次。经统计, 测试结果的相对误差分别为-18%~2.5%、-16%~5.1%、-5.5%~2.7%; 实验室间相对误差最终值分别为-6.0%±15%、-4.3%±15%、-1.0%±6.0%。

(2) 仪器自动法

标准编制组统一分发高锰酸盐指数为 1.21 mg/L、1.98 mg/L 和 4.38 mg/L 的有证标准样品, 7 家实验室按照方法步骤分别对 3 个标准样品重复测定 6 次。经统计, 测试结果的相对误差分别为-17%~5.0%、-8.1%~7.6%、-3.0%~4.3%, 实验室间相对误差最终值依次为-5.8%±15%、-2.5%±12%、0.87%±5.4%。

7.2.2.3.2 碱性滴定法

(1) 手工法

标准编制组统一分发高锰酸盐指数为 2.10 mg/L、3.15 mg/L 和 5.40 mg/L 的标准物质, 6

家实验室按照方法步骤分别对 3 个标准样品重复测定 6 次。经统计，测试结果的相对误差范围为-5.2%~11%、-8.6%~4.1%和-13%~0.56%，实验室间相对误差最终值分别为 0.82%±12%、-3.1%±11%和-6.2 %±11%。

(2) 仪器自动法

标准编制组统一分发高锰酸盐指数为 1.21 mg/L、1.98 mg/L 和 4.38 mg/L 的有证标准样品，7 家实验室按照方法步骤分别对 3 个标准样品重复测定 6 次。经统计，测试结果的相对误差范围为-3.8%~8.6%、-3.8%~3.8%、-7.8%~-0.74%，实验室间相对误差最终值依次为 0.61%±9.0%、1.1%±5.2%和-4.0%±4.8%。

7.2.2.4 评估结论

从方法验证结果可以看出，本方法检出限基本能够满足当前相关生态环境标准的要求，具有较好的重复性和再现性。根据方法验证有关结论，进一步明确方法质量保证和质量控制要求：

精密度控制要求：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。

正确度控制要求：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定的不确定度范围内。

8 与开题报告的差异说明

(1) 开题论证会上，建议将标准拆分为碱性容量法、酸性容量法和碱性-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法 3 种方法。

本标准拆分为《水质 高锰酸盐指数的测定 酸性容量法》和《水质 高锰酸盐指数的测定 碱性容量法》。

(2) 开题论证会上，提出编制说明中进一步细化样品的稀释要求、测定上限、实验用水、样品保存和海拔高度对测定结果的影响。

标准编制组通过 5.8.3 高锰酸钾消耗量实验结果和分析，提出了样品的稀释要求，“取样量以高锰酸钾标准溶液滴定体积在 3 ml~6 ml 为宜。加热时，如溶液红色褪去，说明高锰酸钾量不够，须重新取样，经稀释后测定。”；

在文本 1 适用范围中补充了本方法的测定上限，具体表述为“样品在未稀释情况下的测定上限为 4.5 mg/L。”同时在编制说明 5.8.3 部分详细解释说明了拟定本方法测定上限为 4.5 mg/L 的理由。

增加了 5.7.2 样品保存实验，根据实验结果和其他相关标准要求，规定本标准的样品保存要求为“按照 HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集和保存样品，如样品不能立即分析，应加入硫酸（6.5）至 pH≤2，4℃以下冷藏保存，48 h 内测定。”；

海拔高度对测定结果的影响，通过青海省生态环境监测中心和西藏自治区生态环境监测中心的验证实验数据，表明按照文本附录 A 表 A.1 不同海拔高度所对应的沸点温度和加热时间进行试验，可以有效降低海拔高度对高锰酸盐指数测定结果的影响。

(3) 增加了“试样制备”相关内容，考虑到样品在采集与保存过程中，可能存在因加入

了过量的硫酸固定剂，导致氧化过程中加入的氢氧化钠被中和的情况，为保证样品氧化条件的一致性，因而在文本中增加了“试样制备”相关内容，规定“取充分混匀后的适量水样，用氢氧化钠溶液调节 pH 值至 6~9，待测。”

9 专家文审修改意见说明

标准编制组于 2024 年 11 月收到了专家文审的意见汇总，经过反复斟酌，针对各项意见，回复情况如下。

表 48 专家文审意见回复情况

序号	标准条款编号	意见内容	处理意见及理由	备注
1	文本 3.1	进一步斟酌高锰酸盐指数的定义	采纳。已修改为“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。”	
2	文本 5.2	5.2（2）不是干扰和消除的内容，应该放在注意事项部分。	采纳。已将 5.2（2）内容移至注意事项 14.2，具体表述为“14.2 滴定终点的判断取决于实验人员肉眼的辨色能力和习惯，不同的人员对滴定终点的颜色深浅判断会存在差异，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且保持滴定终点颜色深浅的一致。”	
3	文本 9.3	建议高锰酸钾标准溶液的标定放到试剂和材料部分	未采纳。本标准中的高锰酸钾标准溶液标定过程不是一个独立的操作单元，而是在空白试验滴定结束后立即进行的，与空白试验密不可分，因此该标定内容放到空白试验后更具合理性。	
4	文本 10.1	结果计算： 酸性条件下，相当于 5/4 mol（1.25 mol）氧的氧化能力，碱性条件下，根据方程式，不应该是 5/4？	未采纳。酸性滴定法和碱性滴定法都是加入过量氧化剂后，进行反滴定的容量法，用于定量滴定的化学反应原理都是高锰酸钾与草酸钠反应的过程，因此计算结果也都是以该反应方程式的化学计量比来计算。	
5	文本 10.2	结果表示： 确认一下结果表示的两种写法，那种更科学。	采纳。已修改为“测定结果小数位数与检出限一致，最多保留三位有效数字”，该表述方式更简洁明了。	
6	文本 2	规范性引用文件中删掉 HJ 493，后面样品的保存时间已经很明确了。	采纳。已删除 HJ 493。	
7	编制说明 4.1	进一步完善标准修订的基本原则	采纳。补充了方法检出限应该达到什么浓度才能满足相关标准的要求以及根据相关标准的规定，本方法预期应该达到的精密度和正确度要求。详见编制说明 4.1（1）（2）。	

序号	标准条款编号	意见内容	处理意见及理由	备注
8	编制说明 5.4.4	修改图 8 氯离子浓度对测定结果的影响中样品号与浓度的一致性	采纳。将表格中的数据名称与图中的名称进行了统一，分别是样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4。详见编制说明 5.4.4.4 (1)。	
9	编制说明 5.7.2	增加样品保存方式与偏差的对应数据的表格	采纳。在折线图的基础上增加了所对应的样品保存实验的具体数据。详见编制说明表 20。	
10	编制说明 5.8.2	详细说明 K 值的具体含义	采纳。补充了 K 值的具体含义，表述如下：高锰酸钾标准溶液的浓度用 K 值来表征（ $K = \frac{10.00}{V_1}$ ，其中 10.00 表示草酸钠标准溶液的加入量，是一个已知量； V_1 表示标定中所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积），详见编制说明 5.8.2。	
11	编制说明 5.8.7	补充说明海拔高度所对应的沸点温度和加热时长是计算得到的还是通过实验得到的。	采纳。已在编制说明中进行了补充说明。表述如下：根据本实验室的实验结果和典型区域实验室的验证结果，并结合文献中关于海拔高度和水的沸点温度之间的关系资料，标准编制组拟将不同海拔高度所对应的沸点温度和加热时长以资料性附录的形式附在标准文本中。即“海拔高度所对应的沸点温度”是根据文献资料查得的；“所对应的加热时长”是根据实验结果得到的。	
12	编制说明 5.12.2	完善 5.12.2 精密度控制指标的依据	采纳。已在编制说明中进行了补充说明。具体如下：平行样测定结果相对偏差控制要求是根据本实验室及 6 个验证实验室实际样品精密度测定统计结果确定的，由于每家实验室对每个实际样品都重复测定了 6 次，所以选取测定结果的最大值和最小值来计算相对偏差，发现实验室内实际样品的相对偏差范围为 0%~14%，考虑到全国各级实验室的设备条件、人员水平及实际样品本身的复杂程度，标准编制组拟保守规定相对偏差应在 20% 以内。	
13	编制说明 8	开题论证会的要求说明方法的测定上限，但标准中没有此部分的内容。	采纳。在文本 1 适用范围 中补充了本方法的测定上限，具体表述为“样品在未稀释情况下的测定上限为 4.5 mg/L。”同时在编制说明 5.8.3 部分详细解释说明了拟定本方法测定上限为 4.5 mg/L 的理由。	

10 参考文献

- [1] International organization for standardization. Water quality — Determination of permanganate index: ISO 8467-1993 [S].
- [2] 陆连忠. 碱性法测定高锰酸盐指数的探讨[J]. 石化技术, 2018, 25(08): 112.
- [3] 方锐纓. 测定地表水中高锰酸盐指数的方法综述及发展[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(05): 76-78.
- [4] 李兰芳, 葛茂中, 刘 慧, 等. 准确测定高锰酸盐指数的条件因素分析[J]. 工业水处理, 2020, 40(03): 107-110.
- [5] 刘红霞, 朱雅兰, 李 琼. 水体中高锰酸盐指数测定方法的现状与进展[J]. 黄石理工学院学报, 2011, 27(04): 27-31.
- [6] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838-2002 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [7] 国家环境保护局. 海水水质标准: GB3097-1997[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB 14848-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [9] 国家卫生健康委员会 国家市场监督管理总局. 饮用天然矿泉水: GB 8537-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [10] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749-2022 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 包装饮用水: GB 19298-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [12] 国家环境保护总局. 水质 高锰酸盐指数的测定: GB/T 11892-1989. [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [13] 陈红英, 张林厂. 氯离子质量浓度与高锰酸盐指数的相关关系[J]. 浙江工业大学学报, 2011, 39(04): 411-414.
- [14] 林熙戎, 赵 羽, 叶属峰, 等. 关于 $\text{COD}_{(\text{Mn})}$ 两种方法的相关性研究[J]. 化学试剂, 2016, 38(07): 653-657.
- [15] 陈红英, 吕永哲, 王增长. 钱塘江入海河口碱性高锰酸盐指数测定的影响因素[J]. 浙江工业大学学报, 2010, 38(01): 95-97+106.
- [16] 路 帅. 高含氯水样高锰酸盐指数测定新方法[J]. 油气田环境保护, 2005(03): 46-48, 62.
- [17] 祝正辉, 唐永锋. 酸性高锰酸盐指数的准确测定及影响因素分析[J]. 湖南城市学院学报(自然科学版), 2014, 23(04): 58-60.
- [18] 蒋晶晶, 印军荣. 准确测定高锰酸盐指数的条件因素探讨[J]. 污染防治技术, 2009, 22(03): 103-104, 112.
- [19] 王 亮, 张星星. 连续流动分析法测定地表水中高锰酸盐指数的研究[J]. 分析仪器, 2015(04): 41-45.
- [20] 杨子毅, 陈海东. 连续流动分析法和酸性法测定水体中高锰酸盐指数的对比[J]. 黑龙江环

境通报, 2016, 40(04): 94-96.

[21] 刘蕊. 分光光度法测定水中高锰酸盐指数硫酸用量的研究[J]. 环境科学与管理, 2018, 43 (07): 152-154.

[22] 丁波涛, 刘秋凤, 宋永超. 紫外-可见光分光光度法测定水中高锰酸盐指数研究[J]. 环境科学导刊, 2015, 34(05): 104-106.

[23] 杨青惠, 付焱, 常慧敏. 气相分子光谱法测定黄河水中高锰酸盐指数[J]. 河南科技, 2018(32):65-67.

[24] 陈凡, 丁井井. 气相分子吸收光谱法测水质高锰酸盐指数的方法研究[J]. 分析仪器, 2018(04): 91-93.

[25] 窦宪民, 高岐. 环境水样中高锰酸盐指数的微波消解测定法[J]. 农业环境与发展, 2002(02): 41-42.

[26] 章阅. 水中高锰酸盐指数测定的几种分析方法探究[J]. 陕西水利, 2023(02): 85-87.

[27] Japanese Industry Standards Committee. Testing methods for industrial wastewater: 17 Oxygen demand by potassium permanganate at 100°C: JIS K0102: 2013[S].

[28] Japanese Industry Standards Committee. Testing methods for industrial wastewater: 19 Oxygen demand by alkaline potassium permanganate: JIS K0102: 2013 [S].

[29] Korean Ministry of Oceans and Fisheries. Marine environment standard measurement procedure: permanganate index(COD): MOF 2013-230[S].

[30] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第4部分: 海水分析: GB 17378.4-2007 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[31] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 第7部分 有机物综合指标: GB/T 5750.7-2023 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.

[32] 中华人民共和国自然资源部. 地下水水质分析方法 第68部分: 耗氧量的测定 酸性高锰酸钾滴定法: DZ/T 0064.69-2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.

[33] 中华人民共和国自然资源部. 地下水水质分析方法 第69部分: 耗氧量的测定 碱性高锰酸钾滴定法: DZ/T 0064.69-2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.

[34] Chin-Ping Goh, Poh-Eng Lim. Potassium Permanganate as Oxidant in the Cod Test for Saline Water Samples[J]. Asean Journal on Science & Technology for Development, 2008, (25): 383-393.

[35] TaeKeun Rho, Sang-Hwa Choi 等. Optimization of Chemical Oxygen Demand Determination in Seawater Samples Using the Alkaline Potassium Permanganate Method[J]. Ocean Science, 2018, 53(4): 611-619.

[36] Keiichi FUJIMORI, Weilian MA 等. Chemiluminescence Method with Potassium Permanganate for the Determination of Organic Pollutants in Seawater[J]. ANALYTICAL SCIENCES, 2001(17): 975-978.

[37] 周艳凤, 翁燕波, 肖国起. 高锰酸盐指数测定条件控制[J]. 中国环境监测, 1994(02): 39-40.

[38] 李兰芳, 葛茂中, 刘慧, 等. 准确测定高锰酸盐指数的条件因素分析[J]. 工业水处理, 2020, 40(03): 107-110.

[39] 陈周杰, 艾雪. 浅谈高海拔地区(西宁)水浴锅加热温度和时间对测定高锰酸盐指数的

- 影响[J]. 青海环境, 2019, 29(04): 185-186.
- [40] 李红科, 王立波, 袁 池. 不同处理方式对高原地表水中高锰酸盐指数测定结果的影响[J]. 西藏科技, 2020(01): 21-24.
- [41] 李亚琴, 翟世明, 范力等. 高锰酸盐指数消解条件的数学模型研究[J]. 中国测试, 2022, 48(11): 82-87.
- [42] 吕永哲, 王增长. 碱性高锰酸盐指数测定的影响因素[J]. 山西能源与节能, 2021(02): 57-61.
- [43] 魏复盛. 水和废水监测分析方法指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 228-238.
- [44] 国家环境保护总局. 高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求: HJ/T 100-2003[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [45] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学试剂 标准滴定溶液的制备: GB/T 601-2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [46] 国家环保局. 水和废水监测分析方法编委会. 《水和废水监测分析方法指南 (上册)》[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [47] 国家市场监督管理总局. 液体恒温试验设备温度性能测试规范: JJF 2019-2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [48] 生态环境部. 地表水环境质量监测技术规范: HJ 91.2-2022[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2022.
- [49] 生态环境部. 地下水环境监测技术规范: HJ 164-2020[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [50] 陈燕. 酸性法测定地表水高锰酸盐指数影响因素探析[J]. 江西化工, 2022, 38(02): 110-112.
- [51] 邱俊娟, 白利方. 水质高锰酸盐指数中环境影响因素的分析[J]. 化工管理, 2022(26): 26-28.
- [52] 明东, 韩丽娟. 浅析准确测定高锰酸盐指数的条件[J]. 广东化工, 2022, 49(14): 182-184+173.
- [53] 王瑜, 李晓燕, 邹绍锋等. 高锰酸盐指数 (酸性法) 测定方法的讨论[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2021, 41(16): 43-44.
- [54] 周晶, 王珂. 酸度、加热时间对高锰酸盐指数测定的影响研究[J]. 环境与发展, 2019(11): 83-84.
- [55] 候剑英. 高锰酸盐指数测定条件探讨[J]. 山西水利, 2007(03): 32-33.
- [56] 乔莉莉, 朱慧. 影响高锰酸盐指数测定值的因素[J]. 中国新技术新产品, 2010(21): 1.
- [57] 张莲莲. 高锰酸盐指数 (酸性法) 测定的影响因素分析[J]. 山东工业技术, 2015(03): 17-18.
- [58] 房开瑞. 由水沸点温度推测海拔高度和大气压力的简易方法[J]. 中国计量, 2010(03): 93.
- [59] 茅海琼, 曹琳. 高锰酸盐指数测定方法计算公式的修正[C]. 中国环境科学学会. 科学技术年会论文集 (三). 天津: 2021: 614-615.
- [60] 常艳娥, 王玉财. 谈高锰酸盐指数的计算[J]. 环境保护科学, 2003(05): 41-43.
- [61] 贺国康. 高锰酸盐指数计算公式浅析[J]. 计量与测试技术, 2000(1): 35.
- [62] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ168-2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.