

DB36

江 西 省 地 方 标 准

DB36/T 2107—2024

水质 高锰酸盐指数的测定 氧化还原自动 滴定法

Water quality—Determination of permanganate index—Automatic redox titration
method

地方标准信息服务平台

2024 - 12 - 30 发布

2025 - 07 - 01 实施

江西省市场监督管理局 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法原理 1

5 试剂和材料 1

6 仪器和设备 2

7 样品采集和保存 2

8 分析步骤 2

9 结果计算与表示 3

10 准确度 4

11 质量保证和质量控制 4

12 废物处置 4

13 注意事项 4

附录 A（资料性）方法的正确度 6

参考文献 8

地方标准信息服务平台

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由江西省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：江西省生态环境监测中心、江西省水文监测中心。

本文件主要起草人：龚娴、陈芬、张吴、邓维、刘忠马、邓燕青、高明、刘燕红、钟鑾盈、胡亮、钱万友、吕恬、张阳、徐晓娟、赖婧。

地方标准信息服务平台

水质 高锰酸盐指数的测定 氧化还原自动滴定法

1 范围

本文件规定了水质中高锰酸盐指数的氧化还原自动滴定方法。

本文件适用于地表水、地下水和饮用水（饮用水源地）的测定，方法检出限为0.1 mg/L，测定范围为0.4 mg/L~4.5 mg/L。对高锰酸盐指数较高的水，可适当稀释后测定。

本文件不适用于测定工业废水中有机污染较重的水。

样品中无机可氧化物质如 NO_2^- ， S^{2-} ， Fe^{2+} 等可被测定。

2 规范性引用文件

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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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

HJ 493 水质样品的保存和管理技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

高锰酸盐指数 permanganate index

反映水体中有机物及无机可氧化物质污染的常用指标。

注1：在一定条件下，用高锰酸钾氧化水样中的某些有机物及无机可氧化物质，由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量。

注2：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的被氧化，易挥发的有机物也不包含在测定值之内。

3.2

氧化还原自动滴定法 automatic redox titratio

以氧化还原反应为基础的自动滴定分析方法，通过仪器实现自动加液、自动滴定并判断滴定终点。

4 方法原理

样品中加入已知量高锰酸钾和硫酸，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可氧化物质氧化，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高锰酸盐指数。

5 试剂和材料

5.1 除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为符合 GB/T 6682 的三级蒸馏水或同等纯度的水,不得使用由交换树脂法得到的含有有机物或还原性物质的去离子水。

5.2 硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。

5.3 草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$): 基准试剂。使用前应经 $(105\pm 2)^\circ\text{C}$ 干燥 2 h,并在干燥器中冷却至室温。

5.4 高锰酸钾 (KMnO_4): 优级纯。

5.5 硫酸溶液 (1+3): 在不断搅拌下,将 100 mL 硫酸 (5.2) 慢慢加入到 300 mL 水中。趁热加入数滴高锰酸钾溶液 (5.9),直至溶液出现粉红色。

5.6 草酸钠标准贮备液: 浓度 c_1 ($1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 为 0.1000 mol/L 。准确称取 0.6705 g 草酸钠 (5.3),溶于少量水,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。此溶液于 4°C 以下冷藏保存,有效期 2 个月。亦可购买市售有证标准溶液。

5.7 草酸钠标准使用液: 浓度 c_2 ($1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 为 0.0100 mol/L 。移取 50.00 mL 草酸钠贮备液 (5.6) 于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀,临用现配。

5.8 高锰酸钾标准贮备液: 浓度 c_3 ($1/5 \text{ KMnO}_4$) 约为 0.1 mol/L 。称取 3.2 g 高锰酸钾 (5.4) 置于烧杯中,溶解于适量水并稀释至 1000 mL ,于 $90^\circ\text{C}\sim 95^\circ\text{C}$ 水浴中加热 2 h。加盖存放两天后,倾出上清液或用玻璃砂芯漏斗过滤,贮于棕色瓶中,有效期 2 个月。亦可购买市售有证标准溶液。

5.9 高锰酸钾标准使用液: 浓度 c_4 ($1/5 \text{ KMnO}_4$) 约为 0.01 mol/L 。移取 100 mL 高锰酸钾标准贮备液 (5.8) 于 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。此溶液在暗处保存,使用当天标定其浓度。

6 仪器和设备

6.1 高锰酸盐指数水质自动分析仪: 能实现水样自动加热、自动加液、自动滴定和高锰酸钾标准使用液的自动标定;水浴区能保持微沸状态,具备自动补水功能;滴定区域能保持温度在 $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 之间。

6.2 分析天平: 精度为 0.0001 g 。

6.3 移液管: 10 mL 、 25 mL 、 50 mL 、 100 mL 。

6.4 一般实验室常用仪器设备。

7 样品采集和保存

按照 HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 493 等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 (5.2) 至 $\text{pH}\leq 2$, 4°C 以下冷藏避光保存,2d 内测定。

8 分析步骤

8.1 仪器预热

接通电源后,按照仪器说明书的规定进行高锰酸盐指数水质自动分析仪 (6.1) 的预热,确认仪器各部分功能运行正常。测定前将试剂管路置于对应的试剂容器中,并润洗管路 2~3 次。

8.2 空白试验

移取 100.0 mL 实验用水置于样品杯中,在高锰酸盐指数水质自动分析仪 (6.1) 上设置样品信息后等待测定。仪器将自动执行以下测定步骤: 高锰酸盐指数水质自动分析仪 (6.1) 将水浴温度升至 100°C ,自动添加 5 mL 硫酸溶液 (1+3) (5.5) 和 10.00 mL 高锰酸钾标准使用液 (5.9) 于样品杯中,水浴 (30

±2) min; 水浴完成后仪器自动将样品杯移取至滴定区域(温度保持在60 ℃~80 ℃), 自动添加10.00 mL草酸钠标准使用液(5.7), 混匀后用高锰酸钾标准使用液(5.9)自动滴定。

8.3 高锰酸钾标准使用液的标定

空白试验测定完毕后, 仪器自动标定高锰酸钾标准使用液(5.9)的浓度。向空白试验(8.2)滴定后的溶液中加入10.00 mL草酸钠标准使用液(5.7), 用高锰酸钾标准使用液(5.9)滴定至刚出现粉红色, 并保持30 s不褪色即为滴定终点。

8.4 样品的测定

移取100.0 mL充分混匀的水样置于样品杯中, 在高锰酸盐指数水质自动分析仪(6.1)上设置样品信息后执行与空白试验(8.2)相同的测定步骤。如水样中有机物含量较高, 可取适量水样经稀释后进行测定。

8.5 数据处理

测定完成后, 仪器自动记录滴定所消耗的高锰酸钾标准使用液(5.9)体积, 并计算结果。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 高锰酸盐指数 (I_{Mn}) 以每升样品消耗毫克氧数来表示 (O_2 , mg/L), 按式(1)计算。

$$I_{Mn} = \frac{[(10 + V_1)V_2/10 - 10] \times c_2 \times 8 \times 1000}{100} \dots\dots\dots (1)$$

式中:
 I_{Mn} ——水样的高锰酸盐指数, 单位为毫克每升 (mg/L);
 V_1 ——样品测定时, 消耗高锰酸钾标准使用液体积, 单位为毫升 (mL);
 V_2 ——标定时, 所消耗高锰酸钾标准使用液体积, 单位为毫升 (mL);
 c_2 ——草酸钠标准使用液, c_2 ($1/2 Na_2C_2O_4$) 为 0.0100 摩尔每升 (mol/L);
8 ——与 1.00 mL 高锰酸钾标准使用液相当的以毫克 (mg) 表示氧的质量。

9.1.2 如样品经稀释后测定, 按式(2)计算。

$$I_{Mn} = \frac{\{[(10 + V_1)V_2/10 - 10] - [(10 + V_0)V_2/10 - 10] \times R\} \times c_2 \times 8 \times 1000}{V_3} \dots\dots\dots (2)$$

式中:
 I_{Mn} ——水样的高锰酸盐指数, 单位为毫克每升 (mg/L);
 V_1 ——样品测定时, 消耗高锰酸钾标准使用液体积, 单位为毫升 (mL);
 V_2 ——标定时, 所消耗高锰酸钾标准使用液体积, 单位为毫升 (mL);
 V_0 ——空白试验时, 消耗高锰酸钾标准使用液体积, 单位为毫升 (mL);
 R ——稀释样品时, 稀释水在 100 mL 测定用体积内所占比例 (例如: 10 mL 样品用水稀释至 100mL, 则 $R=0.90$);

- c_2 ——草酸钠标准使用液， c_2 ($1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 为 0.0100 摩尔每升 (mol/L)；
8 ——与 1.00 mL 高锰酸钾标准使用液相当的以毫克 (mg) 表示氧的质量；
 V_3 ——测定时所取样品体积，单位为毫升 (mL)。

9.2 结果表示

当测定结果 $< 100 \text{ mg/L}$ 时，保留至小数点后1位；当测定结果 $\geq 100 \text{ mg/L}$ 时，保留3位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

- 10.1.1 6 家实验室对高锰酸盐指数浓度为 1.21 mg/L、3.81 mg/L 和 7.45 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分别为 2.2%~7.7%、1.5%~2.2%和 0.5%~2.4%；实验室间相对标准偏差分别为 4.8%、2.9%和 2.3%。重复性限为 0.19mg/L~0.31 mg/L；再现性限为 0.24 mg/L~0.54 mg/L。
10.1.2 6 家实验室对 2 个非统一实际样品（其中 1 个实际样品浓度 $< 4.5 \text{ mg/L}$ ，另 1 个实际样品浓度 $\geq 4.5 \text{ mg/L}$ ）中高锰酸盐指数的浓度重复测定 6 次，各实验室内相对标准偏差分别为 0~5.6%和 0~2.2%。
10.1.3 精密度汇总表可参见附录 A。

10.2 正确度

6家实验室对高锰酸盐指数浓度为 $(1.21 \pm 0.18) \text{ mg/L}$ 、 $(3.81 \pm 0.36) \text{ mg/L}$ 和 $(7.45 \pm 0.70) \text{ mg/L}$ 的统一有证标准样品重复测定6次，相对误差分别为3.3%~8.3%、0.5%~4.9%和0.1%~4.6%，相对误差最终值为 $(5.4 \pm 4.0) \%$ 、 $(2.2 \pm 3.2) \%$ 和 $(3.2 \pm 4.6) \%$ 。正确度汇总表可参见附录A。

11 质量保证和质量控制

- 11.1 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少进行 2 次空白试验，其测定结果应低于方法测定下限。
11.2 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少测定 10%的平行双样，样品量不足 10 个时，应至少测定 1 个平行双样，其测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。
11.3 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少测定 10%的平行双样，样品量不足 10 个时，应至少测定 1 个平行双样，其测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。
11.4 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品应至少测定 1 个有证标准样品，其测定结果应在允许范围内。

12 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。

13 注意事项

- 13.1 水浴加热用水应为蒸馏水或去离子水，采用自来水或其他水可能产生结垢现象。
13.2 长期不使用仪器时，应将水浴加热用水排出，防止水体长菌，影响后续使用。

13.3 每次开机运行时，应进行管路的润洗，防止试剂残留在管路中带来分析误差，以及避免腐蚀管路和仪器。

13.4 在仪器关机前，应进行管路清洗；建议每隔两周使用 0.05 mol/L 草酸钠溶液对高锰酸钾管路进行清洗，然后再用纯水清洗 3~4 次。

13.5 测定时如水样消耗的高锰酸钾标准使用液超过了加入量的一半，为避免因高锰酸钾氧化能力不足而使测定结果偏低，应稀释后重新测定。

地方标准信息服务平台

附 录 A
(资料性)
方法的正确度

6家实验室测定的精密度和正确度结果汇总见表A. 1～表A. 3。

表 A. 1 方法精密度（标准样品）

实验室号	标准样品 1 (1.21±0.18) mg/L			标准样品 2 (3.81±0.36) mg/L			标准样品 3 (7.45±0.70) mg/L		
	平均值/ (mg/L)	标准偏差 / (mg/L)	相对标准偏 差/%	平均值/ (mg/L)	标准偏差 / (mg/L)	相对标准偏 差/%	平均值/ (mg/L)	标准偏差 / (mg/L)	相对标准偏 差/%
1	1.12	0.087	7.7	3.87	0.061	1.6	7.44	0.037	0.5
2	1.23	0.091	7.4	3.93	0.071	1.8	7.11	0.101	1.4
3	1.25	0.072	5.8	3.83	0.086	2.2	7.35	0.140	1.9
4	1.11	0.024	2.2	3.86	0.059	1.5	7.18	0.074	1.0
5	1.18	0.056	4.8	3.62	0.055	1.5	6.98	0.082	1.2
6	1.17	0.063	5.4	3.74	0.074	2.0	7.23	0.174	2.4
平均值/ (mg/L)	1.18			3.81			7.22		
标准偏差/ (mg/L)	0.056			0.11			0.17		
相对标准/ 偏差 (%)	4.8			2.9			2.3		
重复性限 /(mg/L)	0.19			0.19			0.31		

表 A. 2 方法精密度（实际样品）

水样	实验室号	平均值/ (mg/L)	标准偏差/ (mg/L)	相对标准偏差/%
实际水样 1	1	1.8	0.082	4.5
	2	2.3	0.052	2.3
	3	2.1	0.052	2.4
	4	1.5	0.082	5.6
	5	2.6	0	0
	6	1.9	0.052	2.8
实际水样 2	1	6.0	0.063	1.1
	2	5.2	0.098	1.9
	3	5.3	0.041	0.8
	4	4.9	0.105	2.2
	5	6.8	0.041	0.6
	6	5.4	0	0

表 A.3 方法正确度

实验室号	标准样品 1 (1.21±0.18) mg/L		标准样品 2 (3.81±0.36) mg/L		标准样品 3 (7.45±0.70) mg/L	
	平均值/(mg/L)	相对误差/%	平均值/(mg/L)	相对误差/%	平均值/(mg/L)	相对误差/%
1	1.12	7.4	3.87	1.6	7.44	0.1
2	1.25	3.3	3.83	0.5	7.35	1.3
3	1.23	5.0	3.93	3.2	7.11	4.6
4	1.11	8.3	3.86	1.3	7.18	3.6
5	1.18	4.1	3.62	4.9	6.98	6.4
6	1.17	4.1	3.74	1.8	7.23	3.1
相对误差均值/%	5.4		2.2		3.2	
相对误差的标准偏差/%	2.0		1.6		2.3	
相对误差最终值/%	5.4±4.0		2.2±3.2		3.2±4.6	

地方标准信息服务平台

参 考 文 献

- [1] GB/T 11892 水质 高锰酸盐指数的测定
 - [2] HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则
-

地方标准信息服务平台