

《水质 高锰酸盐指数的测定 碘化钾还原碱性滴定  
法（征求意见稿）》

编制说明

《水质 高锰酸盐指数的测定 碘化钾还原碱性滴定法》

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 碘化钾还原碱性滴定法

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：王 琳、李 静、余若祯、郭晶晶、许秀艳、米  
方卓、于晓青、刘跃、关玉春、韩静

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 标准制修订的必要性分析 .....	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
3 国内外相关标准及文献调研 .....	5
3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准研究 .....	5
3.2 国内相关标准研究 .....	6
3.3 文献资料研究 .....	8
3.4 与本标准的关系 .....	11
4 标准制修订的基本原则和标准适用范围 .....	12
4.1 标准制订的基本原则 .....	12
4.2 标准制订的技术路线 .....	12
5 方法研究报告 .....	14
5.1 方法研究的目标 .....	14
5.2 方法原理 .....	14
5.3 干扰和消除 .....	15
5.4 试剂和材料 .....	25
5.5 仪器和设备 .....	28
5.6 样品 .....	28
5.7 分析步骤 .....	31
5.8 实验室内方法性能指标确认 .....	36
5.9 结果计算与表示 .....	38
5.10 质量保证与质量控制 .....	39
6 方法比对 .....	41
6.1 方法比对方案 .....	41
6.2 氯离子影响机理比对试验 .....	41
6.3 方法比对试验数据汇总统计 .....	43
6.4 方法比对结果分析 .....	45
7 方法验证 .....	46
7.1 方法验证方案 .....	46
7.2 方法验证过程及结论 .....	48
8 与开题报告的差异说明 .....	49
9 专家文审修改意见说明 .....	50
10 参考文献 .....	51



# 《水质 高锰酸盐指数的测定 碘化钾还原 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长期从事水质高锰酸盐指数分析工作，以及具有丰富的水质化学分析方法研究经验的同志。

#### 1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

在实际工作中发现，GB 11892-89 附录 A 碱性高锰酸钾氧化法（简称草酸钠碱法）对于氯离子浓度较高的水样，仍存在偏差较大以及滴定终点粉红色迅速褪色而难以判断滴定终点的情况。标准编制组针对此类样品高锰酸盐指数的测定方法进行了专项研究。

2021年6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，对目前适用于高氯水质中高锰酸盐指数的分析方法开展了广泛而深入的调查研究、对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，开展初步实验。

#### 1.2.3 编制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，完善方法相关内容，对方法的抗氯离子干扰能力、与草酸钠碱法的比对以及分析条件的优化开展了相关实验，并在此基础上完成了开题论证报告及标准文本（草案）的编写。

#### 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。专家组听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，专家组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) 通过实验室间验证的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，并完善了标准草案和编制说明。2024年1月~2024年2月组织了6个实验室进行方法验证工作，统一派发了3种浓度的标准样品和地表水、地下水实际样品。2024年3月，标准编组进行了各实验室数据的汇总和数据的数理分析工作，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，标准编制组进行了验证数据的汇总和整理分析工作，根据补充的实验室方法研究以及6家实验室方法验证结果，对标准征求意见稿和编制说明进行完善后，编制完成标准征求意见稿和编制说明。

#### 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和编制说明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的专家函审，函审意见主要包括：完善术语表达、确定样品保存剂浓度、明确样品保存时间、加入自动化滴定设备、核实亚硝酸盐氮的干扰与消除情况，并补充相关结论、补充说明用于验证试验样品的氯离子浓度。

2024年11月~2024年12月，编制单位补充相关实验，并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编制说明。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 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

在酸性或碱性介质中，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 $S^{2-}$ 和 $Fe^{2+}$ 等）均可被高锰酸钾氧化，再由消耗氧化剂高锰酸钾的量计算相当的氧量，即可以反映出水体中有机及无机可氧化物质的污染程度，因此，高锰酸盐指数常作为清洁和较清洁水体中有机和无机可氧化物质污染程度的综合指标。

GB 11892-89<sup>[1]</sup>对高锰酸盐指数的定义为：“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还原性物质，由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量。”同时指出“样品中无机还原性物质如 $NO_2^-$ 、 $S^{2-}$ 和 $Fe^{2+}$ 等可被测定”。ISO 8467:1993<sup>[2]</sup>也指出，“铁(II)盐、亚硝酸盐或硫化氢等还原性化合物可能对高锰酸盐指数有贡献，但不属于杂质”。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，因此，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，而是作为一种条件性指标，它反应的是在特定条件（标准规定的实验条件）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。

#### 2.1.2 高锰酸盐指数对环境的影响

据世界卫生组织（WHO）报道，在天然水中已经发现了2000多种有机污染物<sup>[3]</sup>，由于难以逐一测定水样中各种有机污染物的浓度，因而通常用化学需氧量、高锰酸盐指数等综合性指标反应水体有机物的污染程度。

水中有机物的自然来源以碳水化合物、蛋白质、氨基酸以及脂肪等形式存在的天然有机物质(NOM)为主,包括腐殖质、微生物分泌物、溶解的动、植物组织等<sup>[4]</sup>;而农业、工业生产以及生活污水的排放是水体中有机物的主要人为来源。这些有机物在水中氧供给充分的条件下,一部分能够直接被氧化降解,但是,当氧化降解过程中消耗的氧不能及时得到补充时,将导致水中溶解氧含量迅速降低,同时这些有机物进行厌氧分解,产生有机酸、醇、醛类物质及其它还原性产物,如 H<sub>2</sub>S、CH<sub>4</sub>等,使水体缺氧、变黑发臭,进而导致水质恶化,鱼类及其它水生生物缺氧窒息或中毒死亡。

## 2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

### 2.2.1 国家生态环境标准对高锰酸盐指数监测要求

高锰酸盐指数是衡量水样中有机物和可氧化无机物污染程度的常规指标。由于在标准规定的实验条件下,高锰酸钾只能氧化水样中的部分有机物及无机还原性物质,且许多有机物只能被部分氧化,因此该指标主要用于评价地表水、地下水、饮用水以及海水等较清洁水样的质量。

在不同相关质量标准中,高锰酸盐指数的表达方式有所不同:在《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)<sup>[5]</sup>和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)<sup>[6]</sup>中,该指标被定义为“高锰酸盐指数(以 O<sub>2</sub> 计)”;在《地下水质量标准》(GB 14848-2017)<sup>[7]</sup>、《饮用天然矿泉水》(GB 8537-2018)<sup>[8]</sup>、《食品安全国家标准 包装饮用水》(GB 19298-2014)<sup>[9]</sup>中将其定义为“耗氧量(以 O<sub>2</sub> 计)”;在《海水水质标准》(GB 3097-1997)<sup>[10]</sup>中将其定义为“化学需氧量”,具体限值见表 1。

表 1 我国水质标准中高锰酸盐指数相关指标限值

标准名称	指标名称	限值 (mg/L)
《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	高锰酸盐指数 (以 O <sub>2</sub> 计)	I类≤2, II类≤4, III类≤6, IV类≤10, V类≤15
《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2022)		3
《地下水质量标准》 (GB 14848-2017)	耗氧量 (以 O <sub>2</sub> 计)	I类≤1.0, II类≤2.0, III类≤3.0, IV 类≤10.0, V类>10.0
《饮用天然矿泉水》 (GB 8537-2018)		2.0
《食品安全国家标准 包装饮用水》 (GB 19298-2014)		2.0
《海水水质标准》 (GB 3097-1997)	化学需氧量 (COD)	I类≤2, II类≤3 III类≤4, IV类≤5

### 2.2.2 高氯水质高锰酸盐指数的监测需要

我国由于地域辽阔,地质结构复杂,在全国日常监测的地表水与地下水体系中,氯离

子浓度高于 3 000 mg/L 的水体广泛存在。如“十三五”国家地表水环境监测网中，共有 230 个入海控制断面，其中 85 个参与评价、考核和排名，这些断面的氯离子浓度普遍超过 3 000 mg/L，最高接近 20 g/L。在我国塔里木盆地、内蒙古西北部、柴达木盆地等区域，受气候和地质条件影响，分布着大量氯离子型高盐地下水和湖泊，这些水体含盐量通常大于 5.0 g/L<sup>[11]</sup>；除此，在长江以北沿海地带、东南沿海等滨海地区，近年来由于开矿及超量开采地下水，以及海水入侵的影响，部分区域地下水含量也超过 10 g/L。

### 2.2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题

对于氯离子浓度大于 300 mg/L 的地表水、地下水中高锰酸盐指数的测定，目前主要采用在碱性介质中，用高锰酸钾氧化样品中的某些有机物及无机还原性物质为主要方式，这是由于碱性体系下高锰酸钾的氧化还原电位低于氯离子的氧化还原电位，因此在碱性条件下的氧化过程中，氯离子是不能被高锰酸钾氧化的。如现行标准《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）<sup>[1]</sup>附录 A 碱性高锰酸钾氧化法、《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标（4.2 碱性高锰酸钾滴定法）》（GB/T 5750.7-2023）<sup>[12]</sup>以及《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）<sup>[13]</sup>。这些标准都是指导环境监测机构在测定氯离子浓度较高的地表水、生活饮用水及地下水中高锰酸盐指数时的推荐性标准。

但是草酸钠碱法在实际应用中，仍存在结果偏差较大，甚至出现因滴定终点的粉红色迅速褪色，而难以判断滴定终点的情况。这是由于草酸钠的还原和滴定过程需要在温度为 80 ℃左右的酸性条件下进行：在还原过程中，过量且定量的草酸钠被加入到已经为酸性的反应体系中，将剩余  $\text{KMnO}_4$  还原为  $\text{Mn(II)}$ ；在滴定过程中，仍使用  $\text{KMnO}_4$  作为滴定剂，趁热，回滴反应体系中剩余的草酸钠，在此时的酸性滴定条件下， $E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$  为 1.51V，大于  $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$  的 1.358 V，因而滴定过程中会出现氯离子被高锰酸钾氧化的情况，导致高锰酸盐指数测定结果的增大。这使得草酸钠碱法无法满足部分高氯水质的高锰酸盐指数监测需求，因此亟需制定适用于高氯水质的高锰酸盐指数的监测分析方法。

## 3 国内外相关标准及文献调研

### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

经查阅，ISO、EPA、ASTM、EN 等体系中尚无专门针对高氯水中高锰酸盐指数测定的标准分析方法。日本工业标准调查会发布的《工业废水测试方法》（JIS K 0102:2013）方法 17 “100 ℃时高锰酸钾的需氧量（高锰酸盐指数，以  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  表示）”<sup>[14]</sup>，在测定过程中对于氯离子带来的干扰采用了银盐沉淀法：样品加入硫酸溶液后，经硝酸银（ $\text{AgNO}_3$ ）或硫酸银（ $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ）掩蔽氯离子，再加入高锰酸钾作为氧化剂，在沸水浴中反应 30 min，测定高锰酸盐指数。这使得该方法能够适用于高氯水的测定，具体实验步骤如下（图 1）：

（1）常规样品在加入硫酸溶液后，边搅拌边加入 5 ml  $\text{AgNO}_3$  溶液（浓度为 200 g/L），也可加入相应含量  $\text{AgNO}_3$  粉末，代替  $\text{AgNO}_3$  溶液；

（2）当样品中含有氯离子时，在加入能够掩蔽氯离子的等量  $\text{AgNO}_3$  溶液或粉末后，

再加入 5 ml AgNO<sub>3</sub> 溶液。但是，如果氯离子浓度过高，需要加入的 AgNO<sub>3</sub> 溶液体积大于 10 ml，则需要执行以下程序；加入 2 ml 浓度为 500 g/L 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液，或加入 1g AgNO<sub>3</sub> 粉末再加 5 ml 水。相当于，掩蔽 1 g 氯离子应加入硝酸银（AgNO<sub>3</sub>）的重量为 4.8 g，如 100 ml 普通海水（氯离子含约 18 g/L）需加入的硝酸银重量为 8.64 g，因此添加量为 9.6 g；

(3) 可用 1 g 在玛瑙研钵中磨好的 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 粉末代替 5 ml 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液（200 g/L）。如果样品中含有大量的氯离子，可加入 1 g 多余的 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，其量比氯离子的量多 10%。相当于掩蔽 1 g 氯离子的 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的量是 4.4 g，因此应得到以下公式。需要添加的 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=[氯离子 (g) × 4.4 × 1.1+1] (g) = [氯离子 (g) × 4.84+1] (g)。普通海水氯离子浓度 18 g/L，即每 100 ml 海水样品需加入 9.7 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

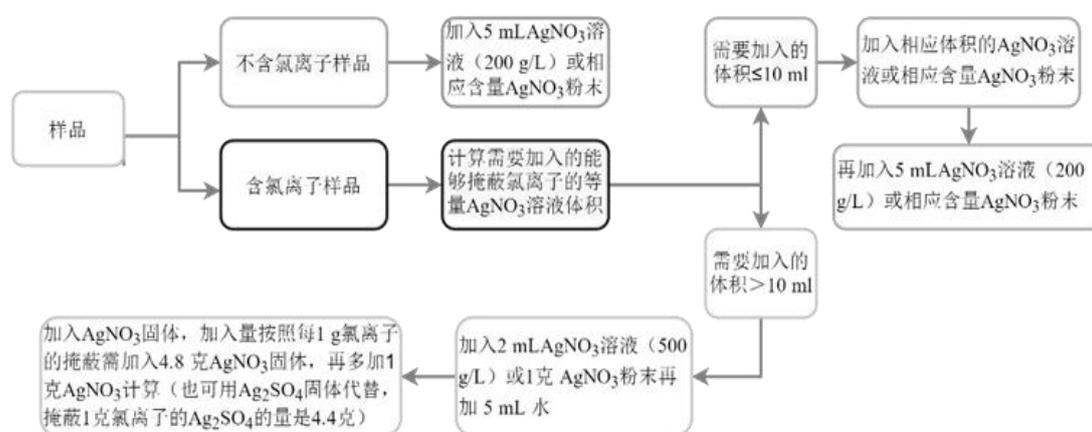


图 1 JIS K 0102: 2013 方法 17 中 COD<sub>m</sub> 的测定采用的银盐沉淀前处理流程图

日本工业标准调查会发布的《工业废水测试方法》(JIS K 0102: 2013) 除方法 17 外，还有方法 19 “碱性高锰酸钾需氧量 (以 COD<sub>OH</sub> 表示)”<sup>[15]</sup>，该方法采用的是样品加入氢氧化钠呈碱性后，加入高锰酸钾作为氧化剂，在沸水浴中反应 20 min，冷却后加入碘化钾和硫酸溶液，采用硫代硫酸钠滴定。该方法未规定样品中氯离子的适用范围。

韩国海洋水产部发布的《海洋环境高锰酸盐指数 (以 COD 表示) 标准程序》(MOF 2013-203)<sup>[16]</sup>，采用的是碱性条件下，高锰酸钾氧化水样中的有机物，碘化钾还原后所生成的游离碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。具体过程为：样品在碱性条件下，使用带有冷凝器的锥形瓶在沸水浴中开放式回流消解 60 min。冷却后加入 1 ml 10% KI 和 5 ml 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，然后使用 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液滴定。

### 3.2 国内相关标准研究

我国目前测定高氯水高锰酸盐指数的分析方法主要为草酸钠碱法，即在碱性加热条件下，用定量且过量的高锰酸钾，氧化水样中的有机物或可氧化还原物后，在酸性条件下以草酸钠为还原剂，过量且定量的加入到反应体系中，将剩余的高锰酸钾完全还原，随后用高锰酸钾作为滴定剂，趁热，回滴反应体系中剩余的草酸钠，进而间接实现样品所消耗氧化剂高锰酸钾的定量。采用此原理的相关现行标准分析方法有《水质 高锰酸盐指数的测

定》(GB 11892 -89)<sup>[1]</sup>中的附录 A 碱性高锰酸钾氧化法、《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标 (1.2 耗氧量 碱性高锰酸钾滴定法)》(GB/T 5750.7-2023)<sup>[12]</sup>以及《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)<sup>[13]</sup>。

《高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法》(HJ/T 132-2003)<sup>[17]</sup>是用于测定油气田和炼化企业氯离子浓度高达几万至十几万毫克每升高氯废水化学需氧量的标准分析方法。该方法采用的是在碱性条件下, 用高锰酸钾氧化废水中的还原性物质(亚硝酸盐除外), 氧化后剩余的高锰酸钾同样采用碘化钾还原, 根据水样消耗的高锰酸钾的量, 换算成相对应氧的质量浓度  $COD_{OH.KI}$ 。通过实验得出碘化钾碱性高锰酸钾法与重铬酸盐法间的比值  $K$ , 再将碘化钾碱性高锰酸钾法的测定结果  $COD_{OH.KI}$  除以  $K$ , 换算成重铬酸盐法的  $COD_{Cr}$ 。

《海洋监测规范 第 4 部分: 海水分析》(GB 17378.4-2007)<sup>[18]</sup>中规定了我国大洋和近岸海水及河口水化学需氧量的测定方法—碱性高锰酸钾法。方法原理为碱性加热条件下, 用已知量并且是过量的高锰酸钾, 氧化水样中的需氧物质, 然后在硫酸酸性条件下, 用碘化钾还原过量的高锰酸钾和二氧化锰, 所生成的游离碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。由于所生成的游离碘是一种比氯离子弱的氧化剂, 同时滴定温度为室温, 能够有效避免氯离子氧化导致的正干扰。

《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)<sup>[12]</sup>中的高锰酸盐指数(以  $O_2$  计), 给出了 4 种分析方法, 除酸性高锰酸钾滴定法和碱性高锰酸钾滴定法外, 还包括分光光度法和电位滴定法。其中电位滴定法规定适用于氯离子质量浓度低于 300 mg/L 的水样; 分光光度法的适用范围中规定, 当水样中余氯达到 3.5 mg/L 时, 该方法不适用, 但是并未规定氯离子浓度的适用范围。由于该分光光度法的氧化阶段采用的是酸性高锰酸钾氧化法, 随后利用硫酸亚铁铵将剩余的高锰酸钾还原, 而过量的硫酸亚铁铵与指示剂邻菲罗啉生成稳定的橙色络合物, 颜色的深浅程度与硫酸亚铁铵的剩余量成正比关系, 测试波长为 510 nm, 高锰酸盐指数(以  $O_2$  计)的质量浓度与吸光度成正比。而酸性条件下, 高锰酸钾在氧化有机物的同时, 会将氯离子氧化, 形成正干扰, 因此, 该方法不适用于氯离子浓度较高的水样。据文献<sup>[19]</sup>资料显示, 该方法对于 3.2 mg/L 高锰酸盐指数标准溶液, 在加入 300 mg/L 氯离子, 吸光度值即随之增加, 开始形成正干扰。除此, 对于有机物种类较为复杂的地表水样品而言, 在经高锰酸钾加热氧化后, 样品中往往伴随生成复杂的絮状沉淀物质, 同样会对分光光度法的测定结果造成一定干扰。

表 2 国内测定高氯水高锰酸盐指数相关标准分析方法

标准号	标准名称	方法适用范围	样品 Cl <sup>-</sup> 量适用范围	检出限 (mg/L)	方法测定过程
GB 11892 -89	水质 高锰酸盐指数的测定 (附录 A)	饮用水、水源水、地面水	>300 mg/L	0.5	碱性条件加热氧化—草酸钠还原—高锰酸钾溶液滴定
GB/T 5750.7-2023	生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标 (1.2 耗氧量 碱性高锰酸钾滴定法)	生活饮用水和 (或) 水源水	>300 mg/L	0.05	

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	地下水	>300 mg/L	0.4	
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	约 18 g/L	—	碱性条件加热氧化—碘化钾还原—硫代硫酸钠溶液滴定
HJ/T 132-2003	高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法	油气田和炼化企业废水	几万~几十毫克每升	0.2	

### 3.3 文献资料研究

#### 3.3.1 国外文献中相关分析方法研究

##### 3.3.1.1 碱性高锰酸钾氧化-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法

方法原理与 GB 17378.4-2007<sup>[18]</sup>和 HJ/T 132-2003<sup>[17]</sup>一致，将水样在碱性条件下用高锰酸钾加热氧化后，滴定时采用酸性条件下，用过量的碘化钾还原氧化过程剩余的高锰酸钾以及产物二氧化锰，释放出的游离碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定，通过硫代硫酸钠的用量计算与所消耗的高锰酸钾相当的氧量。国外相关文献主要对此方法进行了条件优化等研究。

TaeKeun<sup>[20]</sup>等对韩国海洋水产部发布的《海洋环境高锰酸盐指数（以 COD 表示）标准程序》（MOF 2013-203）采用的碱性高锰酸钾法进行了优化：改进了消解装置，以提高大样本（批次）的分析效率，同时，评估了与每个实验步骤相关的不确定性，并优化了实验室条件，如将  $\text{KMnO}_4$  浓度从 0.01 N 更改为 0.025 N 等，优化后的方法检出限为 0.18 mg/L，估计的扩展不确定度为 0.11 mg/L。

##### 3.3.1.2 碱性高锰酸钾氧化-分光光度法

碱性高锰酸钾氧化-分光光度法是将样品用高锰酸钾加热氧化消解后，利用高锰酸钾反应后的褪色反应，采用分光光度计测定。Myung-Zoon<sup>[21]</sup>等采用高锰酸盐比色法对海水中化学需氧量进行快速测定，水样取样量为 5 ml，在 NaOH 碱性介质中沸水浴消解 10 min 后，通过加入钼酸铵溶液来溶解消解过程中形成的氢氧化物沉淀物和悬浮颗粒，定容后在 535 nm 处用分光光度法测量。该方法测定范围为 0~5 mg/L，与韩国海洋水产部发布的《海洋环境高锰酸盐指数（以 COD 表示）标准程序》（MOF 2013-203）有较好的相关性。虽然分光光度法测定相较于容量法具有方便、快速、检出限低的优势，但是由于高锰酸钾在光照条件下稳定性较差容易分解，且极易受地表水、地下水样品色度、浊度的干扰，因而其测定结果的精密度和稳定性难以保证。

##### 3.3.1.3 吸附柱/吸附材料的应用

Ag 柱类吸附柱在离子色谱类分析方法中常用于净化氯离子的前处理，利用银盐沉淀的原理以达到除去样品溶液中氯离子的目的。传统的吸附材料由于在吸附氯离子的同时，对部分有机物也会产生吸附作用。Nguyen<sup>[22]</sup>等开发了一种新型离子交换树脂多孔  $\text{Ag}_2\text{O}$  纳米材料（resin@P- $\text{Ag}_2\text{O}$ ），能够对氯离子有高度选择性吸附作用，并将其应用于氯离子浓度  $\geq 1$  g/L 高盐水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的测定，实验结果表明相对误差  $\leq 10\%$ 。但是该吸附材料尚处于研发阶

段，且因为同样以贵金属银作为主要材料，因此价格昂贵。

#### 3.3.1.4 化学发光法

化学发光法（Chemiluminescence，简称 CL）是通过化学反应提供的能量激发物质产生可见光，根据化学发光的强度测定物质含量的一种分析方法<sup>[23]</sup>。Fujimori<sup>[24]</sup>等于 1998 年首先报道了高锰酸钾与有机化合物的化学发光反应，并开发了反应装置，装置通过蠕动泵将样品和氧化试剂溶液连续输送至反应池，并充分混合，CL 强度与激发中间体的形成速率成正比，因此 CL 强度与有机污染物的浓度成正比，此方法也称为一步化学发光法。

Fujimori<sup>[25]</sup>等于 2001 年报道了基于高锰酸钾化学发光反应测定海水中有机污染物的分析方法：通过将化学发光法与流动注射分析技术联用，利用了流动注射分析技术所用样品量少的特性来降低氯离子对 CL 法的干扰。在样品量为 2 ml 时，氯离子对流动注射化学发光法的影响阈值为 3.4%。但是受测定原理影响，存在部分不能产生信号的有机物，这些不能产生信号的有机物是否广泛存在于高盐水体中尚缺乏研究，因而导致一步化学发光法的测定结果并不能真实反应水体有机污染程度。

基于一步化学发光法测定基质复杂的样品时，部分有机化合物不能产生信号的问题，Do Thi 等<sup>[26]</sup>开发了一种新的三步化学发光法，采用了“反向滴定”原理：a. 加热条件下用高锰酸盐处理样品；b. 用邻苯三酚处理过量的高锰酸盐；c. 通过与高锰酸盐的化学发光反应测定过量的邻苯三酚酸酯。

该方法对一步 CL 法无法获得信号的部分物质，如草酸、衣康酸等能够成功获得信号，同时通过将加热温度降低为 60 °C，减小了氯离子的正干扰。实验表明，盐度为 2% 的样品，测定信号强度不受影响，盐度为 3.4% 的样品，可稀释两倍后进行测定。但是该方法对乳糖等高分子量化合物依然难以产生强烈的信号，因而与传统的水浴加热消解测定高锰酸盐指数的方法仍存在一定负偏差。

#### 3.3.1.5 流动注射-微波消解-电感耦合等离子体光发射光谱联用法

Almeida 等<sup>[27]</sup>开发了一种流动注射-微波消解-电感耦合等离子体光发射光谱联用系统，将微波（Microwave，简称 MW）消解和固相萃取（Solid-Phase Extraction，简称 SPE）耦合到流动注射（Flow Injection，简称 FI）系统中，再连接到电感耦合等离子体光发射光谱仪（ICP-OES）进行测定。该方法的测定原理主要是高锰酸钾与样品中的有机物或可氧化物在微波消解条件下发生氧化还原反应，Mn（VII）被还原为 Mn（II），冷却后，与缓冲溶液充分混合进入填充有活性炭的微型萃取柱，测定条件下活性炭仅吸附 Mn（II）而不会吸附 Mn（VII），再利用 1% 的硝酸溶液将吸附在活性炭中的 Mn（II）洗脱，最后用 ICP-OES 测定 Mn（II）含量，Mn（II）的含量与样品中的有机物含量存在线性关系。方法检出限为 1.25 mg/L，实验表明在没有任何掩蔽剂的情况下，3 g/L 的氯离子不干扰测定。该方法通过多种技术的耦合联用，实现了高盐水高锰酸盐指数测定的自动化，但是高锰酸钾氧化还原反应具有复杂性特点，受有机物类型和反应条件影响，高锰酸钾反应产物有所不同。除此，其反应过程受锰酸钾酸性条件下的歧化作用和二氧化锰催化作用影响，存在大量中间产物，因此对于基质复杂的实际样品，通过测定 Mn（II）含量来计算高锰酸钾氧化用量存在较大不确定性。

### 3.3.2 国内文献中相关分析方法研究

#### 3.3.2.1 碱性高锰酸钾氧化-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法

碱性高锰酸钾氧化-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法为我国海水高锰酸盐指数现行分析方法（GB 17378.4-2007），国内有关该方法的相关文献主要集中于加热氧化条件、加热方式的优化和改进。周彪<sup>[28]</sup>等采用微波消解方法进行了海水中可氧化有机物的消解，相较于国标中的电热板加热法，能够保证批量样品加热时间的一致性，同时避免了因加热引起的蒸发而消耗部分有机物导致的样品结果偏低。游畅达<sup>[29]</sup>用水浴加热代替电热板加热，通过实验证明最佳的水浴加热时间为水浴 15 min，优化了实验流程，提高实验效率。沈加正<sup>[30]</sup>利用烘箱代替电热板，对海水样品进行加热，实验证明加热条件为 30 ℃、40 min 时，烘箱加热测定法的高锰酸盐指数测定值最接近碱性高锰酸钾法测定值，测定范围为 1 mg/L~5 mg/L，具有与海洋监测规范方法同等水平的精确度和准确度，并且在大批量样品测定中具有省时、省电、省力的优点。

#### 3.3.2.2 气相分子吸收法

气相分子吸收光谱法是利用特定的灯作为光源穿过气态分子，根据气态分子对特征波长光的吸收程度，从而计算待测物质含量的一种光谱学分析法。气相分子吸收光谱法检测高氯水样中的高锰酸盐指数方法原理是样品中加入已知量的高锰酸钾和氢氧化钠，在沸水水浴中加热 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，消解后，依次加入过量的亚硝酸钠溶液和硫酸溶液还原剩余的高锰酸钾，剩余的亚硝酸钠在盐酸乙醇混合溶液的介质中瞬间转化成 NO<sub>2</sub>，用载气导入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，于特定波长处测得的吸光度与亚硝酸盐氮浓度遵守比耳定律。柯鹏振等<sup>[31]</sup>通过实验测试气相分析吸收法测定高氯水样高锰酸盐指数，结果表明氯离子浓度大于 300 mg/L 小于等于 8 000 mg/L 范围内，氯离子干扰可以忽略不计，相对标准偏差（RSD）低于 2.5%。气相分子吸收法虽然具有测定速度快、自动化程度高、不受样品色度、浊度干扰等优势，且具有较好的抗氯离子干扰能力，但是由于该方法与原国标使用的容量法技术原理差异较大，难以保证长期以来高锰酸盐指数数据的可比性和连续性。除此，由于气相分子吸收光谱仪在我国环境监测行业尚未得到广泛普及，对仪器操作与维护的人员技术要求较高，而高锰酸盐指数作为地表水监测的基本项目之一，必将导致监测成本的增加。

#### 3.3.2.3 臭氧化学发光法

臭氧化学发光法，是利用臭氧溶于水分解产生的一系列强氧化性的活性自由基（超氧自由基、羟自由基和过氧自由基等）氧化水中的有机物，同时产生化学发光这一特性，进而实现样品中化学需氧量的测定。曹焯<sup>[32]</sup>等采用臭氧发光机理，实现海水化学需氧量的分析，同时借助微芯片技术，设计了高集成度的新型海水化学需氧量分析系统，同时对系统中臭氧和水样流速、水样加热温度、样品盐度及过滤精度等影响测定的因素进行优化筛选。实验结果表明，该系统的测量范围为 0.1 mg/L~10 mg/L，检出限 0.08 mg/L，与国标方法测量结果有很好的一致性。但是由于该方法是臭氧为氧化剂而非高锰酸钾，虽然文献证明结果与 GB 17378.4 中的碱性高锰酸钾氧化-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法具有较好

的一致性，但是由于地表水中有机物复杂多样性，该方法是否适用于地表水分析尚需验证，且目前相关设备多处于研究试验阶段，方法尚不成熟，不利于推广普及。

综上所述，银盐沉淀法虽然可以有效去除氯离子干扰，但是在滴定前需要通过沉降、离心或过滤将沉淀物从溶液中分离出来以避免对试液滴定终点颜色判断产生干扰。因此，在有效去除样品中的氯离子的同时，也去除了悬浮固体，而这些固体通常含有可氧化的有机物质，进而造成负干扰，除此银盐作为贵金属，其价格昂贵也是限制银盐沉淀法在我国推广使用的原因之一。因此，以上分析方法中，只有碱性高锰酸钾氧化-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法与原国标法技术原理差异较小，同时能够实现与我国地表水、地下水、海水相关环境保护标准的有效衔接，具有科学性、合理性和普遍适用性，易于推广，便于实施。

### 3.4 与本标准的关系

本标准研究旨在建立一项与草酸钠碱法相衔接，配套《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）与《地下水质量标准》（GB 14848-2017）相关限值要求，且能够适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备和技术能力的高氯水质中高锰酸盐指数的监测方法标准。

综合比较国内外相关标准和文献资料，本标准拟采用碱性高锰酸钾氧化-碘化钾还原-硫代硫酸钠滴定法（简称碘化钾碱法）进行测定。本标准拟参照《海洋监测规范 第4部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）中的化学需氧量-碱性高锰酸钾法、《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892-89）中的附录 A 碱性高锰酸钾氧化法以及《高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法》（HJ/T 132-2003），在综合借鉴的基础上，对水样的测定条件、干扰和消除以及质量保证与质量控制要求进行确认和研究，确保方法的稳定可靠，满足各项方法特性指标的要求，且具有科学性、合理性和适用性。

本方法与待修订标准及国内现行相关标准的联系与区别见下表。

表3 本方法与待修订标准及国内相关标准的联系与区别

项目	本方法	草酸钠碱法 (修订后)	GB 17378.4-2007	HJ/T 132-2003
适用范围	氯离子浓度大于3000 mg/L的地表水、地下水	氯离子浓度在300 mg/L~3000 mg/L的地表水、地下水	大洋、近岸海水及河口水	油气田和炼化企业氯离子浓度高达几万至十几万毫克每升高氯废水
氢氧化钠溶液加入量	500 g/L NaOH 0.5 ml	500 g/L NaOH 0.5 ml	250 g/L NaOH 1.0 ml	500 g/L NaOH 0.5 ml
高锰酸钾溶液加入量	0.01 mol/L KMnO <sub>4</sub> 10.00 ml	0.01 mol/L KMnO <sub>4</sub> 10.00 ml	0.01 mol/L KMnO <sub>4</sub> 10.00 ml	0.05 mol/L KMnO <sub>4</sub> 10.00 ml
消解方式	水浴	水浴	电热板	水浴
加热时长	30 min±2 min (根据海拔高度确定最佳加热时长)		10 min	60 min

项目	本方法	草酸钠碱法 (修订后)	GB 17378.4-2007	HJ/T 132-2003
硫酸加入量	(1+3) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 ml	(1+3) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 ml	(1+3) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 ml	(1+5) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 ml
还原剩余高锰酸钾的物质	KI	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	KI	KI
硫酸和还原剂加入顺序	先加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 后加 KI	先加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 后加 Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	先加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 后加 KI	先加 KI, 后加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
滴定用标准溶液	0.01 mol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01 mol/L KMnO <sub>4</sub>	0.01 mol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.025 mol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
滴定时试液温度	室温	60 °C ~ 80 °C	室温	

#### 4 标准制修订的基本原则和标准适用范围

##### 4.1 标准制订的基本原则

本标准制订按照《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）<sup>[33]</sup>要求，同时参考相关标准及文献，兼顾国内现有监测机构的能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、普适性和可操作性，标准制订的基本原则如下：

（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，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，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 标准制订的技术路线

本标准的制订工作依据《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）的要求开展。

标准编制组在对国内外相关标准和文献调研的基础上，提出标准研究的技术路线和主要研究内容，编制开题论证报告和方法标准文本草案，组织专家论证。根据专家论证意见，

开展标准方法实验研究，确定标准主要技术内容，主要是明确标准适用范围、优化样品分析条件、确定方法检出限、精密度及正确度等特性指标。通过 6 家实验室方法验证，完成标准征求意见稿和编制说明，在全国范围公开征求意见并汇总，在此基础上编制标准送审稿和编制说明，审查通过后，最终提交标准报批稿。

方法制订过程中，重点对方法的氯离子浓度适用范围、水样的保存条件、保存时间开展实验研究；对样品分析条件逐一进行优化和验证；考察方法的干扰情况；对比草酸钠碱法与本方法测定结果，并对其氯离子影响机理进行分析；通过实验确定方法的精密度、正确度、检出限等技术特性指标，完善质量保证和质量控制内容，保证标准方法的科学性、规范性、普适性和可操作性。技术路线见图 2。

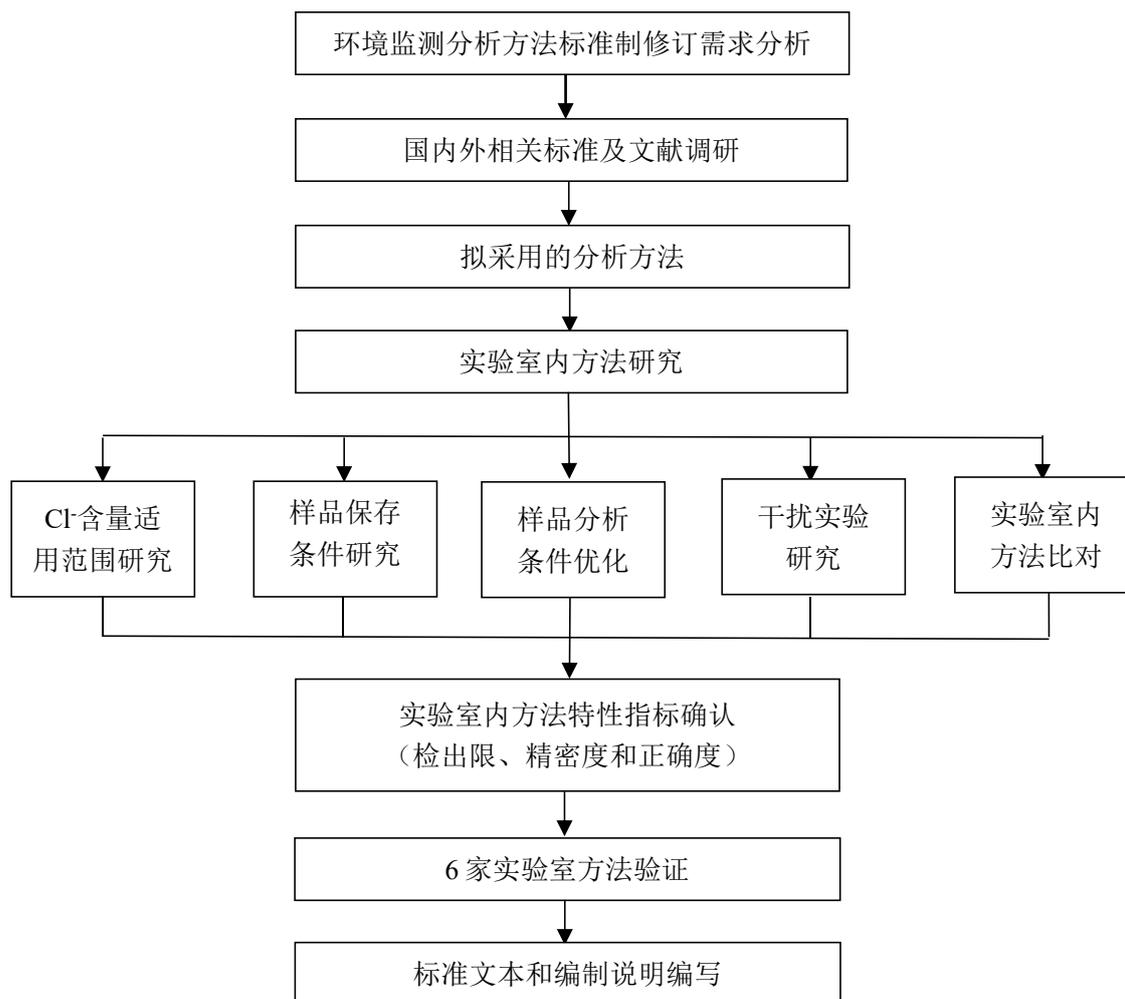


图 2 方法编制的技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准能够适用于氯离子浓度大于 3 000 mg/L 的地表水和地下水中高锰酸盐指数的测定。标准内容包括适用范围、方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、分析步骤、结果表示、质量控制和质量保证等几方面的内容。

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需求。方法应既适于氯离子浓度大于 3 000 mg/L 的地表水、地下水的高锰酸盐指数监测需求, 又能与草酸钠碱法具有良好的衔接性, 且能够普遍满足国内现有监测机构的实验室能力及仪器设备要求。

### 5.2 方法原理

碱性高锰酸钾氧化-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法(简称碘化钾碱法)的方法原理按照测定过程可分为加热氧化、还原和滴定三个阶段。在加热氧化环节, 其反应原理与现行标

准草酸钠碱法一致，即在碱性加热条件下，用已知量并且是过量的高锰酸钾，氧化水样中的需氧物质。高锰酸钾被还原为产物二氧化锰。在碱性条件下 $MnO_4^-/MnO_2$ 的标准电极电位为 0.59 V，小于 $Cl_2/Cl^-$ 的标准电极电位 1.36 V。因此，在氧化阶段的碱性条件下，高锰酸钾不能氧化氯离子。

在还原和滴定阶段，碘化钾碱法利用的是碘量法中的间接碘量法（置换碘量法）原理。加热氧化的试样冷却至室温后，在酸性条件下加入碘化钾还原过量的高锰酸钾，所生成的游离碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。由于所生成的游离碘是一种比氯离子弱的氧化剂， $I_2/I^-$  的标准电极电位 0.54 V 小于 $Cl_2/Cl^-$ 的标准电极电位 1.36 V。因此能够有效避免氯离子再度氧化的情况，具体反应机理方程式见下表。

表 4 碘化钾碱法反应机理方程式

反应阶段	反应方程式
氧化	$MnO_4^- + C_x H_y O_z + OH^- \rightarrow MnO_2 + CO_2 + H_2 O$
还原	$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 \uparrow + 5I_2$
滴定	$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$

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

### 5.3 干扰和消除

#### 5.3.1 概述

碘量法作为一种氧化还原滴定分析方法，利用的是 $I_2$ 的氧化性和 $I^-$ 的还原性，其半反应为： $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$ ，标准电极电位 $E^\ominus (I_2/I^-) = 0.54 V$ ， $I_2$ 是较弱的氧化剂，而 $I^-$ 是中等强度的还原剂。本方法利用的是间接碘量法，即利用了碘化钾中 $I^-$ 的还原作用，与剩余的高锰酸钾反应，生成 $I_2$ ，再利用硫代硫酸钠标准溶液滴定与生成的 $I_2$ 反应，从而计算出消耗的高锰酸钾含量（以 $O_2$ 计）。

当水样被高锰酸钾氧化后，试样中仍含有能与 $I_2$ 反应的还原性物质时会产生正干扰；除剩余高锰酸钾外，试样中含有其它能与碘化钾反应的氧化性物质时，因同样会生成 $I_2$ ，而产生负干扰。在地表水、地下水中，常见的能与 $I_2$ 发生反应的还原性干扰物质有 $Fe^{2+}$ 和 $S^{2-}$ ；氧化性干扰物质有 $NO_3^-$ 、 $Fe^{3+}$ 和 $Cr^{6+}$ 。其中 $Fe^{2+}$ 和 $S^{2-}$ ，在碱性条件下，可以被高锰酸钾氧化，而根据高锰酸盐指数的定义，“高锰酸盐指数是指在标准规定的条件下，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”，因此， $Fe^{2+}$ 和 $S^{2-}$ 在本标准条件下，不视为干扰物。由于 $NO_2$ 在酸性条件下可被高锰酸钾氧化，但是在碱性条件下却不能被高锰酸钾氧化，同时由于 $NO_2$ 中的氮是中

间价态，所以NO<sub>2</sub>既有氧化性也有还原性，而本标准在还原-滴定阶段，处于酸性条件，此时NO<sub>2</sub>能够将KI氧化，生成一氧化氮NO和I<sub>2</sub>，因此，NO<sub>2</sub>对碱性碘化钾法测定高锰酸盐指数的结果会产生负干扰。

在《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》(GB 17378.4-2007)<sup>[18]</sup>中，未规定关于“干扰与消除”的相关内容。在《高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法》(HJ/T 132-2003)<sup>[17]</sup>中，对于“干扰与消除”的相关内容规定如下：“水样中含Fe<sup>3+</sup>时，可加入30%氟化钾溶液消除铁的干扰，1 ml 30%的氟化钾溶液可掩蔽90 mg Fe<sup>3+</sup>。溶液中的亚硝酸根在碱性条件下不被高锰酸钾氧化，在酸性条件下可被氧化，加入叠氮化钠消除干扰。”在日本工业标准调查会发布的《工业废水测试方法》(JIS K 0102: 2013)方法19“碱性高锰酸钾需氧量(以COD<sub>OH</sub>表示)”<sup>[15]</sup>中，该标准主要适用于工业废水的测定，有关“干扰与消除”的内容如下：“如果样品中含有铁，先添加1 ml 氟化钾溶液(300 g/L)，然后再添加硫酸(2+1)溶液”，同时规定，将样品从水浴中取出后，用冷水冷却至室温，加入1 ml 叠氮化钠溶液(40 g/L)，然后搅拌，以达到抑制亚硝酸根干扰的目的。

综上，标准编制组主要针对NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、Fe<sup>3+</sup>和Cr<sup>6+</sup>的干扰和消除开展研究，同时针对不同有机物含量、不同有机物种类以及实际样品专门开展了氯离子干扰试验。干扰的判定标准均以测定值相对误差超过±20%即认为有干扰。相对误差限值20%来自综合6个验证实验室的正确度验证结果以及相同原理海水化学需氧量标准样品的不确定范围，同时综合考量不同地区实验环境、试剂纯度、人员能力水平的实际情况，标准编制组确定的正确度控制要求。

### 5.3.2 NO<sub>2</sub>对测定结果的影响

JIS K 0102: 2013(方法19“碱性高锰酸钾需氧量”)和HJ/T 132-2003，均将亚硝酸根均作为主要干扰物列出，且两个方法都采用了加入叠氮化钠溶液的方式进行掩蔽。由于叠氮化钠属于剧毒化学品，其采购、入库、贮存、领用等均须按照剧毒化学品标准管理程序进行，不仅增加实验的危险性，而且可能会危害实验人员身体健康。

GB 17378.4-2007(32 化学需氧量 碱性高锰酸钾法)采用同样的实验原理，但并未将亚硝酸根作为干扰物质列出。这主要是由于GB 17378.4-2007与JIS K 0102-2013和HJ/T 132-2003在碘化钾和硫酸溶液的加入顺序有所区别，JIS K 0102: 2013和HJ/T 132-2003在样品经水浴加热消解后，采用的是先加入碘化钾，后加入硫酸溶液的顺序；而GB 17378.4-2007在样品经加热氧化后，采用的试剂加入顺序是先加入硫酸溶液，再加入碘化钾溶液。标准编制组针对硫酸和碘化钾的不同加入顺序对碱性高锰酸钾氧化-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法测定高锰酸盐指数的干扰情况开展了实验研究。

在《地下水质量标准》(GB/T 148486-2017)中，亚硝酸盐(以N计)的限值分别为I类≤0.01 mg/L、II类≤0.10 mg/L、III类≤1.00 mg/L、IV类≤4.80 mg/L、V类>4.80 mg/L。选取地下水III、地表水III两个实际样品(两个样品实测亚硝酸盐氮浓度均<0.1 mg/L)，分别加入0.5 ml浓度为1000 mg/L的亚硝酸盐氮标准贮备液，配制成亚硝酸盐(以N计)含量分别为2.5 mg/L、5 mg/L的实际样品，并分别采用两种不同试剂加入顺序进行测定，

测定结果如下表。

表 5 碘化钾和硫酸加入顺序对测定结果的影响

样品编号	NO <sub>2</sub> 含量 (mg/L)	测定结果 (mg/L)	
		先加 KI, 后加硫酸溶液	先加硫酸溶液, 后加 KI
地表水 III	<0.1	1.9	2.7
	2.5	1.4	3.9
	5.0	负值*	5.4
地下水 III	<0.1	3.1	3.5
	2.5	2.2	6.0
	5.0	负值*	8.9

备注：\*由于样品滴定体积大于空白滴定体积，计算结果为负值。

由表 5 测定结果可知，经碱性高锰酸钾氧化后的试样，在采取先加 KI，后加硫酸溶液的顺序时，随着 NO<sub>2</sub> 含量的增加，高锰酸盐指数逐渐降低，样品测定结果出现明显的负干扰，当 NO<sub>2</sub> 含量达到 5.0 mg/L 时，高锰酸盐指数测定结果甚至呈现负值。这是由于碱性条件下，NO<sub>2</sub> 不能被高锰酸钾氧化，对于加热氧化后的样品，先加入碘化钾溶液，再加入硫酸溶液，此时，在酸性条件下，NO<sub>2</sub> 会迅速与 KI 按物质的量 1 : 1 恰好完全反应，导致 I<sup>-</sup> 被氧化为 I<sub>2</sub>，因此对测定结果造成明显的负干扰。

在采用先加硫酸溶液，后加 KI 的试剂加入顺序时，加入亚硝酸盐标准溶液后，样品高锰酸盐指数测定结果随之增大，这是由于在先加入硫酸溶液后，溶液体系即成为酸性，此时，样品中的剩余氧化剂高锰酸钾，立即将水样中的 NO<sub>2</sub> 氧化成 NO<sub>3</sub>。在测定过程中同时观察到，在加入硫酸溶液的瞬间，试样的紫色迅速变淡，说明剩余的氧化剂高锰酸钾在此时迅速被消耗，因而导致了测定结果的增大。随后再加入碘化钾，此时，由于试样中的 NO<sub>2</sub> 已被氧化为 NO<sub>3</sub>，因而避免了与 KI 发生反应，不再对测定结果形成负干扰。由于 NO<sub>2</sub> 在酸性氧化条件下是能够被高锰酸钾氧化的无机还原物质之一，其所消耗的高锰酸钾量在酸性高锰酸钾氧化法中，即作为高锰酸盐指数测定的一部分。在 ISO 8467: 1993<sup>[2]</sup> 也指出，“亚硝酸盐等还原性化合物可能对高锰酸盐指数有贡献，但不属于杂质。”因此，在碱性-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法中，NO<sub>2</sub> 被剩余高锰酸钾氧化成 NO<sub>3</sub> 这一反应，同样为高锰酸盐指数测定的一部分，而不作为干扰物。

综上，根据高锰酸盐指数的定义“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”，因此，对于本标准，NO<sub>2</sub> 对高锰酸盐指数的测定视作无干扰。

### 5.3.3 NO<sub>3</sub> 对测定结果的影响

在《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 集中式生活饮用水地表水源地补充项目标准限值中，硝酸盐(以 N 计)限值为 10 mg/L；在《地下水质量标准》(GB/T 148486-2017) 中，硝酸盐(以 N 计)的限值分别为 I 类 ≤ 2.0 mg/L、II 类 ≤ 5.0 mg/L、III 类 ≤ 20.0 mg/L、

IV类 $\leq 30.0$  mg/L、V类 $> 30.0$  mg/L。

由于 $\text{NO}_3^-$ 在稀酸条件下，能够与碘化钾反应生成碘酸钾（ $\text{KIO}_3$ ）、一氧化氮（ $\text{NO}$ ）和水。而碘酸钾（ $\text{KIO}_3$ ）又能够与硫酸反应生成碘酸（ $\text{HIO}_3$ ）和硫酸氢钾（ $\text{KHSO}_4$ ）。碘酸作为一种无机中强酸，同样具有一定氧化性，在有机物存在的条件下其反应过程较为复杂，其被还原产物可能是 $\text{I}_2$ 或者是 $\text{I}^-$ 。

标准编制组分别选取地表水IV、地下水IV两个实际样品，采用紫外分光光度法测定其硝酸盐氮含量为 $2.03$  mg/L和 $5.05$  mg/L。将浓度为 $500$  mg/L的 $\text{NO}_3^-$ -N标准溶液分别移取 $2.0$  ml、 $5.0$  ml、 $10.0$  ml和 $15.0$  ml，配制成 $\text{NO}_3^-$ -N浓度约为 $12$  mg/L、 $27$  mg/L、 $52$  mg/L、 $77$  mg/L的地表水样品以及 $\text{NO}_3^-$ -N浓度约为 $15$  mg/L、 $30$  mg/L、 $55$  mg/L、 $80$  mg/L的地下水样品，采用碘化钾法测定其高锰酸盐指数，测定结果见下表。

表6  $\text{NO}_3^-$ 对测定结果的影响

样品编号	$\text{NO}_3^-$ 含量 (mg/L)	碘化钾碱法测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)
地表水IV	1	2.03	—
	2	12	14
	3	27	14
	4	52	14
	5	77	20
地下水IV	1	5.05	—
	2	15	11
	3	30	11
	4	55	13
	5	80	15

由表6测定结果可知，硝酸盐氮对测定结果产生正干扰，其干扰程度与样品的高锰酸盐指数大小相关。当硝酸盐氮含量高于 $70$  mg/L时，表6中地表水实际样品的相对误差测定结果为 $20\%$ 。因此，本标准规定，当水样中硝酸盐氮浓度大于 $70$  mg/L，对测定有正干扰。

#### 5.3.4 $\text{Fe}^{3+}$ 对测定结果的影响

《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中，集中式生活饮用水地表水源地补充项目标准限值中规定铁的限值为 $0.3$  mg/L，《地下水质量标准》（GB/T 148486-2017）中，铁的限值分别为I类 $\leq 0.1$  mg/L、II类 $\leq 0.2$  mg/L、III类 $\leq 0.3$  mg/L、IV类 $\leq 2.0$  mg/L、V类 $> 2.0$  mg/L。

配制浓度为 $100$  mg/L的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液，分别移取一定体积，加入到高锰酸盐指数为 $4.5$  mg/L的葡萄糖标准溶液中，配制成 $\text{Fe}^{3+}$ 含量分别为 $0.25$  mg/L、 $0.5$  mg/L、 $1$  mg/L、 $2$  mg/L、 $5$  mg/L和 $10$  mg/L的葡萄糖标准溶液；选取地下水V、地表水V两个实际样品，用ICP测定其铁含量后，分别加入一定体积的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液，配制成 $\text{Fe}^{3+}$ 含量分别为 $1$  mg/L、 $2$  mg/L、 $5$  mg/L和 $10$  mg/L的实际样品，采用碘化钾碱法测定其高锰酸盐指数，以未加入干扰物 $\text{Fe}^{3+}$ 的样品测定结果为参比值计算相对误差，测定结果见下表。

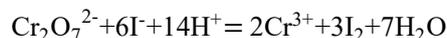
表 7 Fe<sup>3+</sup>对测定结果的影响

样品	Fe <sup>3+</sup> 含量 (mg/L)	碘化钾碱法测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)
葡萄糖标准溶液	1	0	—
	2	0.25	0
	3	0.5	-4.4
	4	1	-6.7
	5	2	-6.7
	6	5	-6.7
	7	10	-8.9
地下水 V	1	<0.01 mg/L	—
	2	1	0
	3	2	0
	4	5	-3.2
	5	10	-3.2
地表水 V	1	<0.01 mg/L	—
	2	1	0
	3	2	-2.9
	4	5	-2.9
	5	10	-5.7

从表 7 测定结果可以看出：随着 Fe<sup>3+</sup>含量的增高，葡萄糖标准溶液、地下水 v、地表水 v 的测定结果逐渐降低，当 Fe<sup>3+</sup>含量增加至 10 mg/L 时，葡萄糖标准溶液、地下水 v、地表水 v 实际样品的测定结果相对误差分别为-8.9%、-3.3%和-5.7%，均小于 20 %；Fe<sup>3+</sup>对测定结果的影响，除与 Fe<sup>3+</sup>含量和样品本身的有机物含量相关外，还与样品自身的氧化还原体系有关。当 Fe<sup>3+</sup>含量增加至 10 mg/L 时，滴定终点呈棕黄色，对滴定终点的判断产生明显干扰。因此，本标准规定：当水样中的铁浓度大于 10 mg/L，滴定终点呈棕黄色，对终点的判断产生干扰，可采用稀释方法消除。

### 5.3.5 Cr<sup>6+</sup>对测定结果的影响

由于 Cr<sup>6+</sup>具有强氧化性，其在酸性条件下，能与碘化钾发生如下反应：



其反应产物 I<sub>2</sub> 同样会与硫代硫酸钠标准滴定液发生氧化还原反应，而对本方法测定高锰酸盐指数的结果形成负干扰。标准编制组采用浓度为 100 mg/L 的 Cr<sup>6+</sup>标准溶液，分别移取一定体积，加入到地表水 VI、地下水 VI 实际样品中，配制成 Cr<sup>6+</sup>含量分别为 0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L 和 10 mg/L 的试样，采用碘化钾碱法进行测定，以未加入干扰物 Cr<sup>6+</sup>的样品测定结果为参比值计算相对误差，结果见下表。

表 8 Cr<sup>6+</sup>对测定结果的影响

样品		Cr <sup>6+</sup> 含量 (mg/L)	碘化钾碱法测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)
地表水 VI	1	<0.004 mg/L	3.5	—
	2	0.5	3.5	0
	3	1.0	2.7	-23
	4	2.0	1.9	-46
	5	5.0	负值	—
	6	10.0	负值	—
地下水 VI	1	<0.004 mg/L	3.9	—
	2	0.5	3.9	0
	3	1.0	2.8	-28
	4	2.0	2.2	-44
	5	5.0	负值	—
	6	10.0	负值	—

表 8 结果显示, 高锰酸盐指数随着 Cr<sup>6+</sup>浓度的升高而降低, 当 Cr<sup>6+</sup> 含量高于 0.5 mg/L 时, 测定结果相对误差均大于 20%, 对测定结果产生明显的负干扰。由于 Cr<sup>6+</sup>干扰的去除方式通常是通过加入还原性物质, 将其还原为三价铬, 而这种方式同样会导致试样中剩余的氧化剂高锰酸钾被还原而形成正干扰, 因而本标准方法无法采用此类去除 Cr<sup>6+</sup>干扰的方式。对于 Cr<sup>6+</sup> 含量高于 0.5 mg/L 的样品, 可通过稀释样品的方式消除干扰。

### 5.3.6 氯离子对测定结果的影响

氯离子对高锰酸盐指数测定结果的影响程度, 不仅与有机物含量的大小有关, 而且, 与有机物类型有关。在相同的氯离子浓度水平下, 水样中的有机物含量不同、种类不同, 其受氯离子的干扰程度均有所不同。我们以不同含量、不同类型有机物为底物, 进行了碘化钾碱法的氯离子干扰实验, 同时以草酸钠碱法的测定结果作为对照实验, 综合分析本标准方法的抗氯离子干扰能力。

#### 5.3.6.1 不同有机物含量

葡萄糖在自然界中分布广泛, 也是常见的易降解有机物, 其结构为多羟基醛, 能被高锰酸钾氧化生产葡萄糖酸, 是最常用的高锰酸盐指数标准物质。葡萄糖在高锰酸钾氧化体系下的氧化率约为 59%<sup>[34]</sup>。由于葡萄糖试验液的高锰酸盐指数理论值是基于传统的酸性高锰酸钾消解条件, 因此, 本实验以碱性消解条件下氯离子浓度为 0 mg/L 样品的测定结果作为参比值, 计算不同氯离子浓度下高锰酸盐指数测定结果的相对误差。

葡萄糖标准溶液的配制: 称取 1.676 g D (+) 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, 配制成高锰酸盐指数为 1000 mg/L 的葡萄糖标准溶液<sup>[35]</sup>。将以上葡萄糖标准溶液通过逐级稀释, 得到高锰酸盐指数分别为 1.50 mg/L、2.50 mg/L 和 3.50 mg/L 的标准溶液 (样品编号分别为 G1、G2、G3)。在 G1、G2、G3 试验样品中加入不同重量的氯化钠固体 (优级纯, 用马弗炉在 500 °C 灼烧 50 min), 配制成不同浓度的含

氯葡萄糖试样，采用碘化钾碱法进行测定，测定结果见表9。

表9 以葡萄糖为底物试样的碘化钾碱法和草酸钠碱法高锰酸盐指数测定结果

氯离子浓度 (g/L)	碘化钾碱法						草酸钠碱法					
	G1 (1.50 mg/L)		G2 (2.50 mg/L)		G3 (3.50 mg/L)		G1 (1.50 mg/L)		G2 (2.50 mg/L)		G3 (3.50 mg/L)	
	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)										
0	1.45	—	2.46	—	3.46	—	1.49	—	2.49	—	3.62	—
2	1.48	2.1	2.48	0.8	3.55	2.6	1.75	17	2.92	17	3.86	6.6
5	1.46	0.7	2.52	2.4	3.52	1.7	1.85	24	3.12	25	4.01	11
10	1.51	4.1	2.52	2.4	3.48	0.6	1.96	32	3.12	25	4.06	12
20	1.66	14	2.51	2.0	3.50	1.2	2.09	40	3.17	27	4.15	15
30	1.69	17	2.75	12	3.50	1.2	2.35	58	3.65	47	4.65	28
40	1.71	18	2.78	13	3.72	7.5	2.57	72	3.74	50	4.88	35
60	1.71	18	2.83	15	3.85	11	—	—	—	—	—	—
80	1.72	19	2.86	16	3.89	12	—	—	—	—	—	—

备注：① 氯离子浓度为10g/L~40 g/L时，草酸钠碱法由于终点粉红色迅速褪色而无法准确判断滴定终点，测定结果仅作为参考。

② 氯离子浓度为60 g/L和80 g/L时，因无明显滴定终点，未得到测定结果。

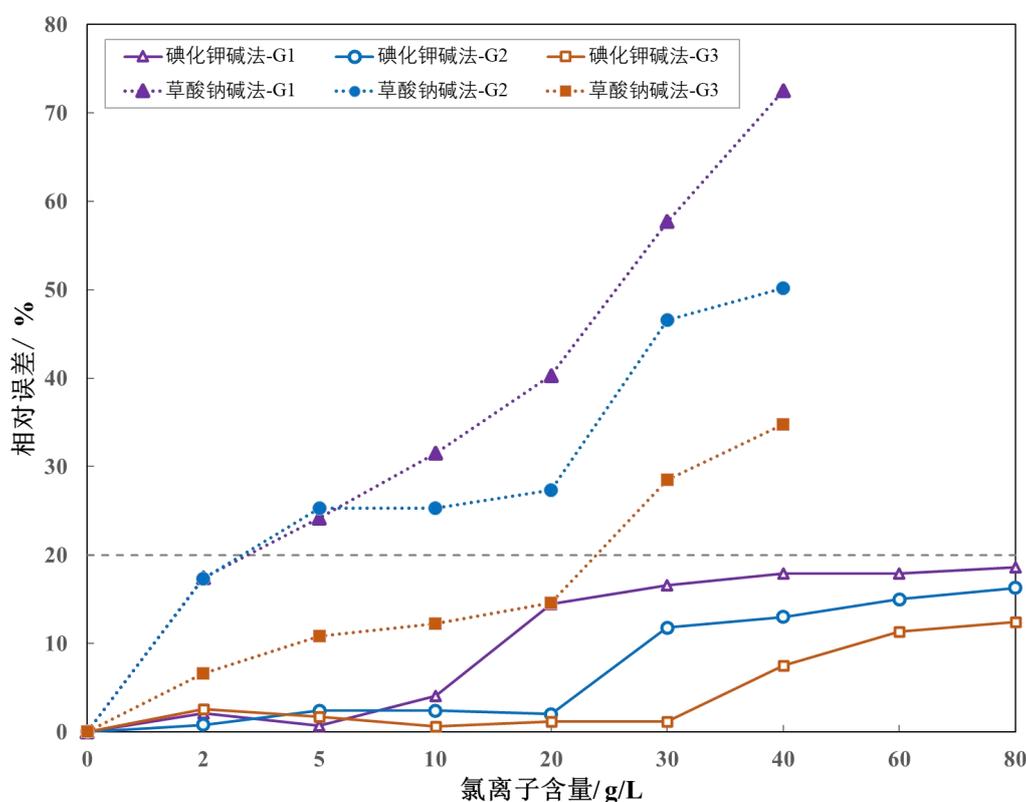


图3 氯离子对不同含量葡萄糖底物的高锰酸盐指数测定结果的影响

由表9和图3可知，碘化钾碱法测定以葡萄糖为底物的含氯试样，当氯离子浓度增加

至 80 g/L 时，G1、G2 和 G3 的相对误差均小于 20%；氯离子浓度大于 20 g/L 后，呈现出测定结果受氯离子干扰程度与高锰酸盐指数浓度负相关的关系，高锰酸盐指数浓度越低，受氯离子程度干扰越大。草酸钠碱法的测定结果，当氯离子浓度增加至 5 g/L 时，G1、G2 的测定结果相对误差已超过 20%，当氯离子浓度增加至 10 g/L 时，草酸钠碱法由于终点粉红色迅速褪色已无法准确判断滴定终点，当氯离子浓度大于 40 g/L 时，由于无明显滴定终点，而无法得到测定结果。当氯离子浓度大于等于 10 g/L 后，草酸钠碱法同样呈现出测定结果受氯离子干扰程度与高锰酸盐指数浓度负相关的关系。

由此可见，碘化钾碱法测定以葡萄糖为底物的含氯样品时，其受氯离子干扰的阈值显著高于草酸钠碱法，在氯离子浓度 ≤ 80 g/L 时，碘化钾碱法的测定结果相对误差均小于 20%。两个方法受氯离子干扰的程度均与有机物样品含量有关，有机物含量越低，高锰酸盐指数测定结果受氯离子干扰的程度越大。

### 5.3.6.2 不同有机物种类

由于高锰酸钾对有机物的氧化具有选择性，主要通过进攻有机物分子结构中的 C=C 双键、脂肪胺、硫基、酚羟基等官能团，发生双键加成反应、脱氢反应和电子转移反应等，以实现有机物的氧化分解，因此高锰酸钾对于烯烃类、酚类等有机物的氧化效率较高，但是对于甲苯、甲基叔丁醚等不含有不饱和官能团的有机物却几乎不能氧化<sup>[36]</sup>。为考察碘化钾碱法在测定不同底物含氯样品时的受干扰情况，选用氧化率较高的间苯二酚（氧化率约 95%<sup>[36]</sup>）以及氧化率低于葡萄糖的丙三醇（氧化率约 52%<sup>[34]</sup>）作为底物，配制成高锰酸盐指数理论含量为 2.5 mg/L 的试样，然后加入不同质量的固体氯化钠，配制成氯离子浓度为 2 g/L、5 g/L、10 g/L、20 g/L、30 g/L、40 g/L 和 60 g/L 的含氯有机物试样，采用草酸钠碱法和碘化钾碱法分别进行测定，同样以氯离子浓度为 0 mg/L 时的高锰酸盐指数测定结果作为参比值计算其相对误差，同时与 5.3.6.1 中以葡萄糖为底物的 G2 含氯试样测定结果相对误差进行比较，结果见表 10。

表 10 碘化钾碱法与草酸钠碱法测定不同类型有机物含氯样品的高锰酸盐指数结果

氯离子浓度 (g/L)	碘化钾碱法						草酸钠碱法					
	丙三醇		葡萄糖		间苯二酚		丙三醇		葡萄糖		间苯二酚	
	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)										
0	2.16	—	2.46	—	2.40	—	2.60	—	2.49	—	2.87	—
2	2.19	1.4	2.48	0.8	2.45	2.1	2.91	12	2.92	17	2.94	2.4
5	2.24	3.7	2.52	2.4	2.43	1.2	2.95	13	3.12	25	2.89	0.7
10	2.24	3.7	2.52	2.4	2.45	2.1	3.71	43	3.12	25	2.95	2.8
20	2.30	6.5	2.51	2.0	2.41	0.4	3.87	49	3.17	27	3.02	5.2
30	2.43	12	2.75	12	2.48	3.3	4.17	60	3.65	47	3.10	8.0
40	2.49	15	2.78	13	2.47	2.9	4.86	87	3.74	50	3.33	16
60	2.53	17	2.83	15	2.46	2.5	—	—	—	—	—	—

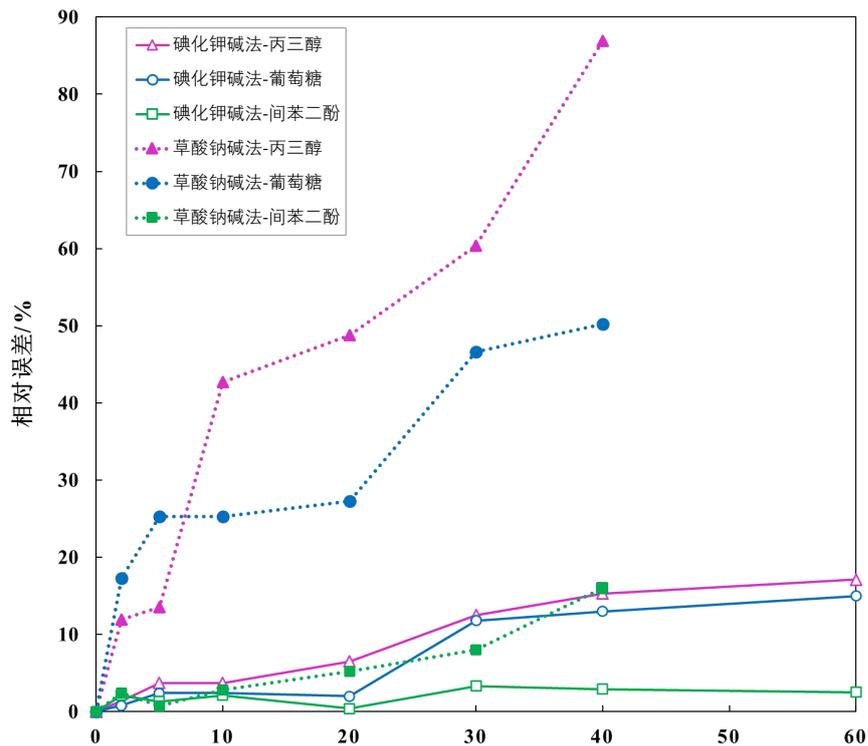


图 4 氯离子对不同有机物底物的高锰酸盐指数测定结果的影响

由图 4 可以看出，碘化钾碱法分别测定以丙三醇、葡萄糖、间苯二酚为底物的样品，当氯离子浓度增加至 60 g/L 时，测定结果相对误差均小于 20%；其中间苯二酚受氯离子干扰程度最小，当氯离子浓度为 60 g/L 时，以间苯二酚为底物的测定结果相对误差仍小于 5%；三种不同有机物底物，受氯离子干扰的程度顺序为丙三醇 > 葡萄糖 > 间苯二酚。草酸钠碱法测定以丙三醇为底物的样品，氯离子浓度大于等于 10 g/L 时，相对误差即超过 20%；测定以葡萄糖为底物的样品，氯离子浓度为 20 g/L 时，相对误差为 27%；测定以间苯二酚为底物的样品，当氯离子浓度为 40 g/L 时，相对误差为 16%。对于草酸钠碱法，同样呈现出，有机物的类型不同，氯离子对高锰酸盐指数测定结果的干扰程度不同，三种不同有机物底物，受氯离子干扰的程度顺序为丙三醇 > 葡萄糖 > 间苯二酚。

综上，氯离子对高锰酸盐指数的测定结果的影响与有机物在高锰酸钾体系下的氧化率有关，氧化率越低，受氯离子干扰程度越大。

### 5.3.6.3 实际样品中氯离子的干扰情况

分别采集 2 个地表水实际样品（城区河道水）、2 个地下水实际样品，4 个样品的氯离子浓度均小于 300 mg/L，在样品中加入不同重量的氯化钠固体（优级纯，用马弗炉在 500 °C 灼烧 50 min），配制成不同浓度的含氯实际样品，分别采用碘化钾碱法和草酸钠碱法进行测定，测定结果见下表。

表 11 碘化钾碱法与草酸钠碱法测定含氯实际样品的高锰酸盐指数结果

氯离子浓度 (g/L)	碘化钾碱法							
	地表水 A		地表水 B		地下水 C		地下水 D	
	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)						
<0.3	4.09	—	3.26	—	2.45	—	1.78	—
2	4.27	4.4	3.34	2.5	2.50	2.0	1.85	3.9
5	4.44	8.6	3.34	2.5	2.59	5.7	1.88	5.6
10	4.50	10	3.42	4.9	2.62	6.9	1.94	9.0
20	4.62	13	3.48	6.7	2.70	10	2.06	16
40	4.76	16	3.68	13	2.83	16	2.15	21

氯离子浓度 (g/L)	草酸钠碱法							
	地表水 A		地表水 B		地下水 C		地下水 D	
	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)						
<0.3	4.10	—	4.21	—	2.67	—	1.96	—
2	4.50	9.8	4.24	0.7	2.75	3.0	2.10	7.1
5	4.78	17	4.40	4.5	2.83	6.0	2.32	18
10	4.87	19	4.40	4.5	3.08	15	2.39	22
20	5.05	23	4.71	12	3.22	21	2.45	25
40	5.24	28	4.86	15	3.37	26	2.52	29

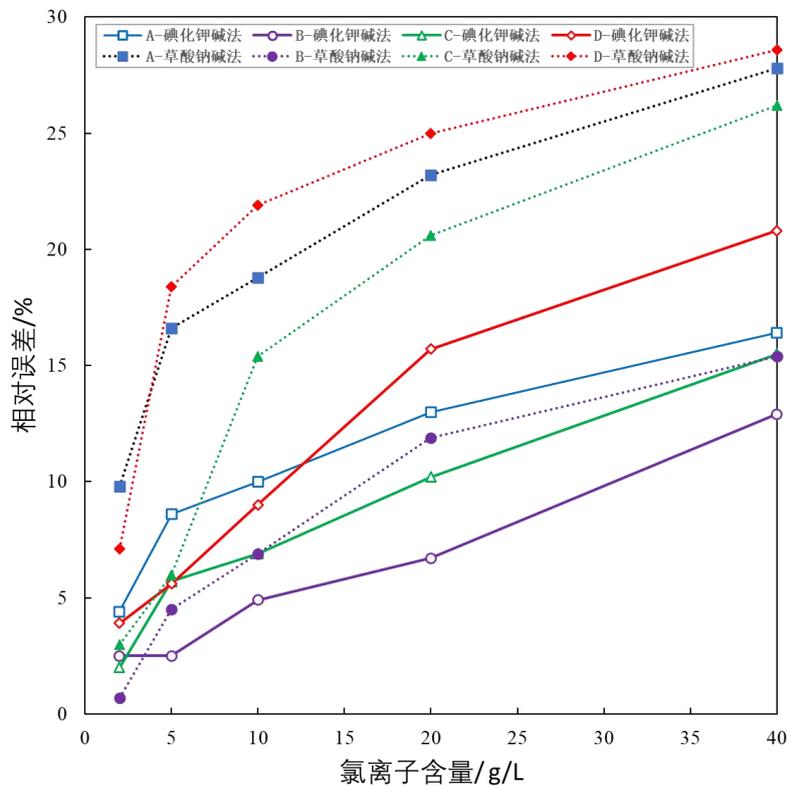


图 5 氯离子对草酸钠碱法和碘化钾碱法测定实际样品的高锰酸盐指数的影响

由表 11 和图 5，对于实际样品 A、B、C、D，随着氯离子浓度的增加，草酸钠碱法测定结果相对误差的增加幅度明显大于碘化钾法，在相同氯离子浓度的条件下，草酸钠碱法的测定结果受氯离子干扰程度明显高于碘化钾碱法。碘化钾碱法测定实际样品 A、B、C、D，氯离子浓度小于 40 g/L 时，实际样品测定结果相对误差均小于 20%；当氯离子浓度为 40 g/L 时，除地下水样品 D 的测定结果相对误差为 21%，其余样品测定结果相对误差均小于 20%。说明碘化钾碱法相较于草酸钠碱法，具有更好的抗氯离子干扰能力。

综上，高锰酸盐指数测定结果受氯离子干扰的程度因水样的有机物含量、种类以及样品本身的氧化还原体系不同有着较大差异。因此，本标准规定：当水样中氯离子的浓度大于 40 g/L，对测定有正干扰，可采用稀释方法消除干扰。

#### 5.4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

5.4.1 硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）： $\rho=1.84\text{ g/ml}$ ， $w\in[95\%, 98\%]$ 。

5.4.2 氢氧化钠（ $\text{NaOH}$ ）。

5.4.3 高锰酸钾（ $\text{KMnO}_4$ ）：优级纯。

5.4.4 碘酸钾（ $\text{KIO}_3$ ）：优级纯。

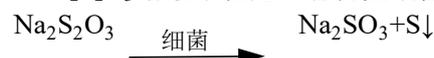
使用前，应于  $105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$  烘 2 h，置于干燥器内冷却至室温，备用。

5.4.5 碘化钾（ $\text{KI}$ ）。

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

5.4.7 无水碳酸钠（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）。

无水碳酸钠的作用：由于  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液不稳定，容易受细菌作用分解：



将少量无水碳酸钠加入到硫代硫酸钠溶液中，使溶液呈弱碱性，此条件下微生物活力较低，进而起到防腐的作用。

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

5.4.9 硫酸溶液（1+3）。

在不断搅拌下，将 100 ml 硫酸（5.4.1）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。

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）<sup>[37]</sup>中一般规定，“试剂和缓冲溶液在  $10\text{ }^\circ\text{C}\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$  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和氢氧化钠溶液，常温密封可保存 6 个月。

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

称取 50 g 氢氧化钠（5.4.2）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。

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）<sup>[37]</sup>中一般规定，“试剂和缓冲溶液在  $10\text{ }^\circ\text{C}\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$  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和氢氧化钠溶液，常温密封可保存 6 个月。

5.4.11 高锰酸钾标准贮备液： $c(\text{KMnO}_4) \approx 20 \text{ mmol/L}$ ，相当于  $c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

称取 3.2 g 高锰酸钾（5.4.3）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，常温密封可保存 2 个月。亦可购买市售商品化试剂。

《化学试剂 标准滴定溶液的制备》（GB/T 601-2016）<sup>[38]</sup>标准滴定溶液贮存要求：“标准滴定溶液在 10℃～30℃ 下，开封使用过的标准滴定溶液保存时间一般不超过 2 个月（倾出溶液后立即盖紧）；当标准滴定溶液出现浑浊、颜色变化等现象时，应重新制备。”

5.4.12 高锰酸钾标准溶液： $c(\text{KMnO}_4) \approx 2.0 \text{ mmol/L}$ ，相当于  $c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

准确量取 100 ml 高锰酸钾标准贮备液（5.4.11）于 1 000 ml 容量瓶中，用水定容，摇匀。此溶液贮于棕色玻璃瓶中，常温保存。

5.4.13 碘酸钾标准溶液： $c(\text{KIO}_3) = 8.334 \text{ mmol/L}$ ，相当于  $c(1/6 \text{ KIO}_3) = 0.0500 \text{ mol/L}$ 。

准确称取 1.7835 g 碘酸钾（5.4.4），溶解于适量水，转移至 1 000 ml 容量瓶中，用水定容，摇匀。贮于棕色玻璃瓶中，常温可保存 2 个月。当溶液出现浑浊、沉淀、颜色变化等现象时，应重新配制。亦可购买市售有证标准物质。

5.4.14 碘化钾溶液： $\rho = 100 \text{ g/L}$ 。

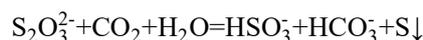
取 10.0 g 碘化钾（5.4.5）溶解于适量水并稀释至 100 ml，贮于棕色瓶中，临用现配。

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

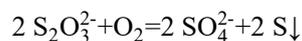
称取 12.5 g 五水合硫代硫酸钠（5.4.6）和 0.10 g 无水碳酸钠（5.4.7），用新煮沸并加盖冷却的水溶解后，定容至 1 000 ml，摇匀，贮于棕色玻璃瓶中。若溶液呈现浑浊，应过滤后使用。亦可购买市售有证标准溶液。常温密封可保存 2 个月，当溶液出现浑浊、沉淀、颜色变化等现象时，应重新配制。

**硫代硫酸钠标准溶液配制过程的理由和根据：**

（1）用新煮沸的水是为了除去水中的  $\text{CO}_2$  和细菌。水中的二氧化碳会使硫代硫酸钠分解：



（2）硫代硫酸钠标准溶液不宜长期贮存，临用前需要标定，这是由于市售结晶  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  一般含有 S、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  等杂质，需用基准物标定，且硫代硫酸钠易受空气氧化作用而发生分解：

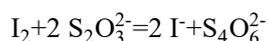
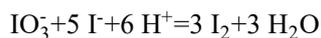


因此，如果发现溶液变浑浊或析出硫，应过滤后重新标定。

标定方法：准确吸取 10.00 ml 碘酸钾标准溶液（5.4.13），置于 250 ml 碘量瓶中，加入 90.0 ml 新煮沸并已冷却的水，加入 5 ml 碘化钾溶液（5.4.14），摇匀后，再加入 5 ml 硫酸溶液（5.4.9），立即盖好瓶塞，轻轻混匀。在暗处放置 5 min 后，用待标定的硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加 1 ml 淀粉溶液，继续用待标定的硫代硫酸钠标准贮备液滴定至蓝色刚好消失为终点。记录硫代硫酸钠标准溶液的滴定体积  $V_1$ 。硫代硫酸钠标准贮备液浓度由公式（1）计算。

**硫代硫酸钠标准贮备液标定过程的理由和根据：**

(1) 采用碘酸钾标准溶液标定硫代硫酸钠标准溶液的浓度，是基于以下基本原理：



加入淀粉溶液，碘遇淀粉变蓝。化学反应方程式中，碘酸钾和碘单质的摩尔比是 1:3；碘单质和硫代硫酸钠的摩尔比是 1:2。碘酸钾和硫代硫酸钠的化学计量比为 1:6。

(2) 反应在暗处密闭放置 5 min 的原因是：

碘酸钾与硫代硫酸钠反应较慢，需要放置 5 min 后定量完成，酸性条件下加入过量的 KI，是为了加快反应速度，也为了防止  $\text{I}_2$  的挥发，此时生成  $\text{I}_3^-$  络合离子，由于  $\text{I}^-$  在酸性溶液中易被空气氧化， $\text{I}_2$  易被日光照射分解，故需要置于暗处避免见光。

(3) 淀粉指示剂应在临近滴定终点时加入是由于：

当加入淀粉指示剂过早时，会造成大量的碘分子被淀粉所包裹，这些被包裹的碘单质难与硫代硫酸钠接触反应，从而使滴定的终点被延迟，造成硫代硫酸钠滴加过量，最终导致测定结果出现偏差。

硫代硫酸钠标准溶液浓度由公式 (1) 计算：

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

式中：C——硫代硫酸钠标准贮备液浓度，mmol/L；

10.00——碘酸钾标准溶液的使用量，ml；

8.334——碘酸钾标准溶液的浓度，mmol/L。

$V_1$ ——滴定碘酸钾标准溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

6——化学反应方程式中，碘酸钾和硫代硫酸钠的化学计量比。

注：硫代硫酸钠标准溶液标定结果的有效期为 2 个月。

硫代硫酸钠标准溶液保存时效源自《化学试剂 标准滴定溶液的制备》(GB/T 601-2016) [38]标准滴定溶液贮存要求：“标准滴定溶液在 10℃~30℃下，开封使用过的标准滴定溶液保存时间一般不超过 2 个月（倾出溶液后立即盖紧）；超过保存时间的标准滴定溶液，进行复标后可以继续使用；当标准滴定溶液出现浑浊、颜色变化等现象时，应重新制备。”

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

准确移取 20.00 ml 已标定的硫代硫酸钠标准贮备液 (5.4.15)，于 100 ml 棕色容量瓶中，用新煮沸并加盖冷却至室温的水定容。临用现配。

#### 5.4.17 淀粉溶液： $\rho = 10 \text{ g/L}$ 。

称取 1 g 可溶性淀粉 (5.4.8)，用少量水调成糊状，在搅拌下，缓慢加入 100 ml 沸水，继续煮沸至溶液澄清，冷却后贮存于试剂瓶中，常温密封可保存 7 d。

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) [37]中淀粉指示液使用期为 14 d，随着放置时间的延长，其在碘量法中显色灵敏度会降低，因此，本标准规定，淀粉溶液在常温密封条件下，可保存 7 d。

新鲜配制的淀粉溶液在碘量法中显色灵敏度最高，随着放置时间的延长，灵敏度会降低。

## 5.5 仪器和设备

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。

5.5.1 采样瓶：棕色硬质玻璃瓶，容积不小于 500 ml。

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

根据《液体恒温试验设备温度性能测试规范》（JJF 2019-2022）<sup>[39]</sup>中的相关规定，标准编制组统一了水浴锅的名称、同时对目前市面在售的水浴锅提出了对温度波动度和均匀度的要求。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，为了确保数据的可靠性，本标准规定了电热恒温水浴锅的波动度和均匀度要求。根据 JJF 2019-2022 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“沸点温度下，温度波动度和均匀度均不超过±2.0℃”

5.5.3 具塞锥形瓶：250 ml。

5.5.4 棕色酸式滴定管：25 ml，A 级。也可使用自动滴定装置。

5.5.5 碘量瓶：250 ml。

5.5.6 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.6 样品

### 5.6.1 样品采集

样品采集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《地表水环境质量监测技术规范》HJ 91.2<sup>[40]</sup>和《地下水环境监测技术规范》HJ 164<sup>[41]</sup>中高锰酸盐指数的相关规定执行。

### 5.6.2 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 12。

表 12 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 2d，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，确保水样充分均匀。
	JIS K 0102.17-2013	Testing methods for industrial Wastewater (Oxygen demand by potassium permanganate at 100℃)	—	0℃~10℃ 暗处保存

标准类别	标准号	标准名称	样品采集	样品保存
	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
	HJ/T 132-2003	高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性法	水样采集于玻璃瓶内应尽快分析	若不能立即分析, 应加入硫酸调节 pH<2, 4℃冷藏保存并在 48 h 内测定
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
	HJ 442.3-2020	近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测	现场直接测定, 或加硫酸至 pH<2	0℃~4℃冷藏数 h, -20℃冷冻保存 7 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，低温冷藏或冷冻，可以适当延长水样的保存时间，但是最终保存时限上有所区别。标准编制组分别采用地表水和地下水两种类型的实际样品，每种类型均选择低浓度、高浓度的 2 个样品，进行样品保存实验，数据见下图。

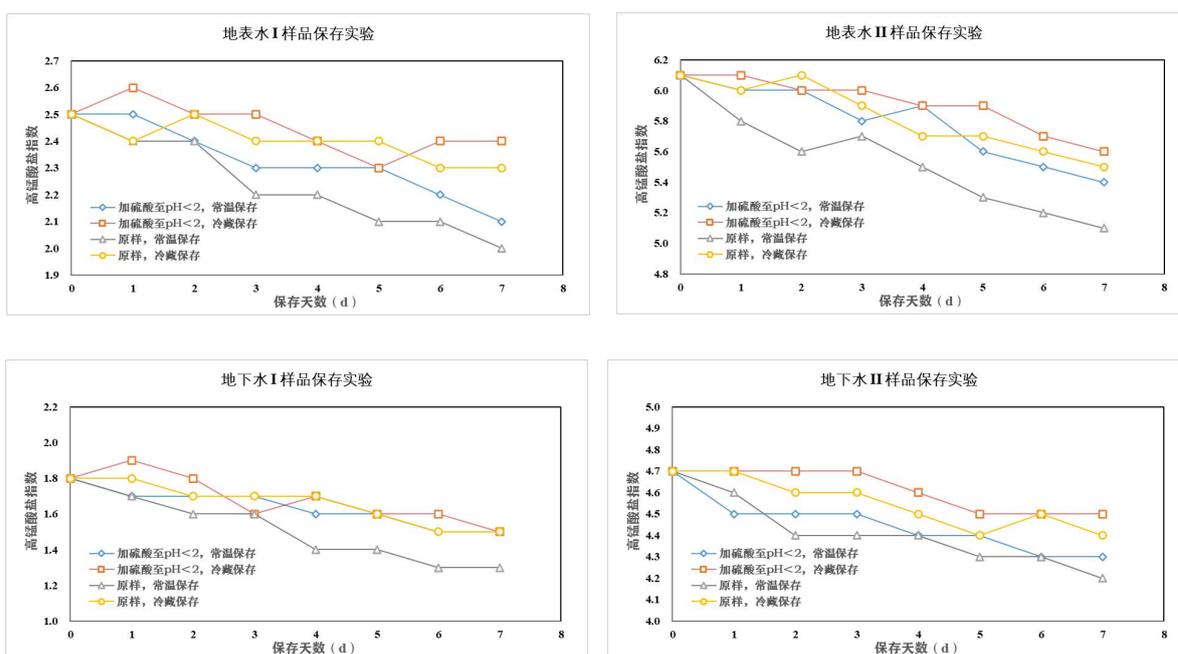


图 6 碘化钾碱法测定高锰酸盐指数的样品保存实验

根据图 6 结果可见，样品加酸后冷藏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。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，样品标准编制组基于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，同时考虑与其他方法标准的衔接性，确定碱性高锰酸钾氧化-碘化钾还原硫酸钠滴定法测定高锰酸盐指数的保存要求为：

采集的水样贮存于采样瓶（5.5.1）中，6 h 内完成分析。若不能立即分析，应加入硫酸溶液（5.4.9）调节至 pH 值 $\leq 2$ ，4℃以下冷藏保存，48 h 内测定。

### 5.6.3 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 $\leq 2$ 。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。因此，在样品测定前，需将样品 pH 调节至中性，即 pH 值 6~9，从而保证样品氧化条件的一致性。如水样未加硫酸固定，并且水样 pH 值为 6~9，则可直接测定。

## 5.7 分析步骤

### 5.7.1 样品加热氧化条件试验研究

高锰酸盐指数的测量是一种典型的条件反应，测量结果随氧化剂类型、反应温度、反应时间等条件的不同而不同。修订后的《水质 高锰酸盐指数的测定 容量法》规定的加热条件为“沸水浴 30 min（水浴沸腾，开始计时）”；《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》（GB 17378.4-2007）中规定的加热条件为“于电热板上加热至沸，准确煮沸 10min（从冒出第一个气泡开始计时）”；《高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法》（HJ/T 132-2003）中规定的加热条件为“沸水浴中加热 60 min（从水浴重新沸腾起计时）”。

由于电热板加热的方式下，加热功率的差异会导致样品受热不均匀，当样品有机物含量较高或盐度较大时，极易发生爆沸现象，进而引起样品损失；除此，在分析多个样品时，电热板加热需逐一记录各个水样沸腾的起始时刻，不利于大批量样品的测定。标准编制组为保持修订后的《水质 高锰酸盐指数的测定 草酸钠还原碱性滴定法》与氯离子大于 3000 mg/L 水样高锰酸盐指数测定方法的连贯性与一致性，考虑用水浴锅加热代替电热板加热方式，分别选择配制的高锰酸盐指数含量为 3.5 mg/L 的葡萄糖标准溶液以及地表水和地下水实际样品进行加热条件的比对实验，加热条件设置为电热板加热 10 min，水浴加热 30 min、45 min 以及 60 min，采用碘化钾碱性高锰酸钾法的测定配制标准样品，测定结果如下：

表 13 不同加热条件下的样品测定结果（mg/L）

样品	氯离子浓度 (mg/L)	电热板 10 min	水浴 30 min	水浴 45 min	水浴 60 min
葡萄糖标准溶液 (3.5 mg/L)	0	3.4	3.4	3.5	3.6
地表水 E	$4.23 \times 10^3$	2.6	2.5	2.8	3.3
地表水 F	$9.21 \times 10^3$	6.3	6.1	6.8	7.4
地下水 G	$5.38 \times 10^3$	2.0	1.8	2.3	2.5
地下水 H	$8.63 \times 10^3$	5.0	4.7	5.4	6.2

由表 13 可以看出，高锰酸盐指数的测定结果，随加热时间延长，测定结果呈现出逐渐增加的趋势，这是由于加热时间会直接影响高锰酸钾氧化反应的进行程度，随着加热时间的延长，反应进行的程度愈深。对于不含氯离子的葡萄糖标准溶液而言，电热板 10 min、水浴 30 min、30 min、45 min 以及 60 min 的测定结果，与配制浓度基本一致；而对于氯离子浓度大于 3000 mg/L 的实际样品而言，随着加热时间的延长，高锰酸盐指数的测定结果

虽然均呈现增加趋势，但是增长的幅度却有较大区别，这与水样的基体成分有关，不同种类和结构的有机物在碱性加热条件下被高锰酸钾氧化的程度不同，因加热时间的延长导致的反应的加深程度亦有所不同。因而考虑实际水样的复杂性，且高锰酸盐指数本身为条件性指标，加热时间不同、加热方式不同，测定结果必定有所差异，为保持高锰酸盐指数定义的一致性，标准编制组将碘化钾碱法的加热氧化条件设置为与草酸钠碱法保持一致，均为水浴加热保持沸腾 30 min。

### 5.7.2 碘化钾与硫酸溶液加入顺序

为避免NO<sub>2</sub>对测定结果造成负干扰，本标准采用的试剂加入顺序为先加入（1+3）硫酸溶液，再加入碘化钾。试验过程详见 5.3.3。

### 5.7.3 硫酸溶液加入量

实验中 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 用于改变高锰酸钾与还原性有机物反应后溶液的酸度，以利于剩余的 KMnO<sub>4</sub> 和生成的 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>、MnO<sub>2</sub> 与 KI 充分反应。其浓度的大小一方面对于剩余的 KMnO<sub>4</sub> 和生成的 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>、MnO<sub>2</sub> 与 KI 的反应程度有影响，另一方面还影响后续的碘-淀粉反应，一般要求滴定体系应为中性或弱酸，酸度不高于 0.3 M。

标准编制组对配制的高锰酸盐指数为 3.5 mg/L 的葡萄糖标准溶液以及 2 个实际样品地表水 VII 和地下水 VII，在加热氧化后样品中分别加入（1+1）、（1+2）、（1+3）、（1+5）、（1+7）硫酸溶液 5 ml，加入后，样品中硫酸溶液的摩尔浓度分别为：0.12 mol/L、0.15 mol/L、0.23 mol/L、0.31 mol/L 以及 0.46 mol/L 测定结果见表 14。

表 14 硫酸溶液摩尔浓度对样品高锰酸盐指数测定结果的影响 (mg/L)

样品	消解后样品中硫酸溶液摩尔浓度 (mol/L)				
	0.12	0.15	0.23	0.31	0.46
葡萄糖标准溶液 (3.50 mg/L)	3.94	3.75	3.44	3.42	3.37
地表水 VII	1.96	1.74	1.44	1.27	1.32
地下水 VII	3.08	2.83	2.15	2.22	2.21

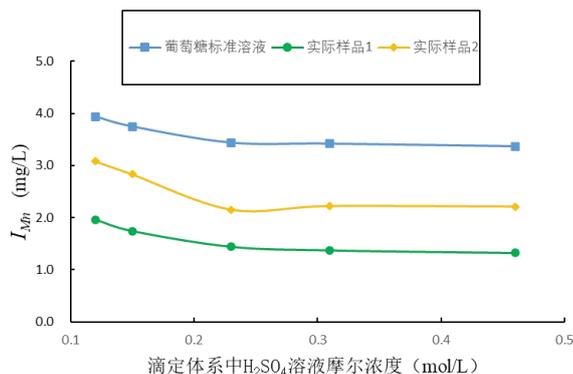
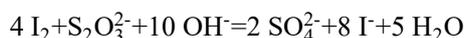


图 7 硫酸溶液摩尔浓度对样品高锰酸盐指数测定结果的影响

可以看出，样品中硫酸溶液摩尔浓度从 0.12 mol/L 逐渐增加至 0.23 mol/L 的过程中，高锰酸盐指数测定结果先呈下降趋势，当硫酸溶液摩尔浓度为 0.23 mol/L 时，样品测定值趋于稳定。这是由于在样品滴定体系中，如果硫酸加入量不够，滴定体系处于碱性，会发生如下反应：

a) 硫代硫酸钠与碘单质反应：



b) 碘的歧化反应：

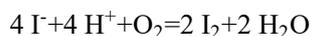


但是如果酸度过高，滴定过程中会出现以下两种情况：

a) 硫代硫酸钠分解



b) I<sup>-</sup> 易被空气氧化



因此，标准编制组选择 0.23 mol/L 作为本标准滴定体系中硫酸的摩尔浓度，即加入 5 ml 体积比为 (1+3) 的硫酸溶液。

#### 5.7.4 碘化钾加入方式

碘化钾的加入方式有固体和溶液两种形式。碘化钾除了作为还原剂外，在反应中还起到降低碘单质的挥发性的作用，同时加快反应速度和提高反应的溶解速度，因而加入的碘化钾通常是过量 2~3 倍的。但加入的碘化钾不易过量太多，否则会加速 I<sup>-</sup> 的氧化。碘离子与碘分子形成一种能够溶于水的 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子，进而增大了碘单质的溶解度。



碘化钾应密封、防潮及避光保存，否则容易潮解结块，造成加入固体碘化钾时不易操作，因此标准编制组将碘化钾配制成浓度为 10% 的碘化钾溶液，加入体积为 5 ml，将测定结果与加入固体碘化钾的测定结果进行比较，见下表。

表 15 碘化钾加入方式对测定结果的影响 (mg/L)

样品		1	2	3	4	5	6	相对标准偏差 (%)
地表水 VIII	0.5 g 固体 KI	1.4	1.3	1.4	1.5	1.4	1.4	4.5
	5 ml 浓度 5% 的 KI 溶液	1.4	1.4	1.5	1.4	1.5	1.4	3.6
地下水 VIII	0.5 g 固体 KI	2.2	2.2	2.2	2.2	2.0	2.3	4.5
	5 ml 浓度 5% 的 KI 溶液	2.1	2.2	2.2	2.1	2.1	2.2	2.5

由上表可知，加入碘化钾溶液的地表水 VIII 和地下水 VIII 的测定结果精密度优于加入固体碘化钾的测定结果，且加入溶液的方式更易于操作，保证实验操作的连续性。因此标准编制组规定碘化钾以溶液形式加入。由于碘化钾溶液久置易被空气中的氧气氧化生产少量碘单质，因此，碘化钾溶液应临用现配。

### 5.7.5 高锰酸钾消耗量（测定上限）

由于高锰酸钾的氧化过程较为复杂，不仅包含多段反应，而且往往伴随多个副反应，且不同阶段的反应速率亦有所差异。当有机物或还原性物质含量过高时，加入的 10 ml 高锰酸钾溶液不足以将其氧化，会导致测定结果产生较大误差。在 GB 11892 中因此规定了“样品量以加热氧化后残留的高锰酸钾为加入量的 1/2~1/3 为宜”。由于本标准以硫代硫酸钠标准溶液作为滴定液，氧化剂高锰酸钾的消耗量与硫代硫酸钠标准溶液的滴定体积成反比。标准编制组分别配制高锰酸盐指数含量为 3.5 mg/L、4.4 mg/L 和 5.5 mg/L，氯离子浓度为 20 g/L 的葡萄糖标准溶液，采用不同取样体积进行测定，结果见下表。

表 16 不同取样体积对葡萄糖标准溶液测定结果的影响 (mg/L)

$I_{Mn}$ 理论值 (mg/L)	氯离子浓度 (mg/L)	取样体积 (ml)	稀释倍数	硫代硫酸钠标准溶液滴定体积 (ml)	$I_{Mn}$ 测定值 (mg/L)	相对误差 (%)
3.5	$2.00 \times 10^4$	100	/	5.03	3.5	0
		50	2	7.21	3.5	0
		25	4	8.31	3.5	0
		20	5	8.50	3.6	2.9
4.5	$2.00 \times 10^4$	100	/	4.03	4.3	-4.4
		50	2	6.71	4.3	-4.4
		25	4	7.99	4.5	0
		20	5	8.25	4.6	2.2
5.5	$2.00 \times 10^4$	100	/	3.28	4.9	-11
		50	2	6.15	5.3	-3.6
		25	4	7.71	5.4	-1.8
		20	5	8.03	5.5	0

由表 16 数据可知，高锰酸盐指数含量为 3.5 mg/L 和 4.5 mg/L 葡萄糖标准溶液，不同取样体积测定结果相对误差均小于  $\pm 5\%$ ，即高锰酸盐指数含量  $\leq 4.5$  mg/L 时，不同取样体积对测定结果的影响较小；高锰酸盐指数含量为 5.5 mg/L 葡萄糖标准溶液，取样体积为 100 ml 时，测定结果偏低，相对误差为 -11%，此时硫代硫酸钠滴定体积为 3.28 ml。同时选取高锰酸盐指数含量较高的实际样品地下水（I），采用不同取样体积进行测定，结果见下表。

表 17 不同取样体积对实际样品地下水（I）测定结果的影响 (mg/L)

样品	氯离子浓度 (mg/L)	取样体积 (ml)	稀释倍数	硫代硫酸钠标准溶液滴定体积 (ml)	高锰酸盐指数 (mg/L)	相对偏差 (%)
地下水 IX	$3.85 \times 10^4$	50	2	2.28	11.4	23
		25	4	3.71	18.2	
		20	5	4.10	21.2	2.6
		10	10	6.61	22.3	

对于实际样品地下水 IX，随着取样体积减小，硫代硫酸钠标准溶液滴定体积增大，测定结果也随之增大；取样体积 50 ml 和 25 ml 时，样品测定结果相对偏差为 23%；取样体

积 20 ml 和 10ml 时，样品测定结果相对偏差为 2.6%。由此可见，对于碱性高锰酸钾氧化-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法，氧化过程中高锰酸钾的消耗量不宜过高，在加热过程中应密切观察试液颜色的变化，若溶液的紫红色在加热过程中完全褪去则表明所加入的高锰酸钾不足以将试样中的有机物和还原性物质全部氧化，此时应将样品稀释至适宜倍数后重新进行测定。

为保证氧化过程的完整和有效性，综合考量表 16 和表 17 的测定结果，在样品未稀释的情况下，本标准方法的测定上限为 4.5 mg/L。取样量以硫代硫酸钠标准溶液滴定体积不小于 4.0 ml 为宜；加热时，如溶液红色褪去，说明高锰酸钾量不够，须酌量减少取样体积，并用水稀释至 100 ml 后测定。

### 5.7.6 方法分析步骤

#### 5.7.6.1 氯离子浓度判定

取混匀的试样（5.6.3），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。

由于高锰酸盐指数的测定，需要根据氯离子浓度择适当的高锰酸盐指数测定方法。为了能够简便快速估算出样品中氯离子浓度，参照 HJ 828，在附录 B 中给出了氯离子浓度的粗判方法。具体步骤为：

取混匀的试样（5.6.3）2 ml 于锥形瓶中，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。若滴数大于 15 滴，应将试样（5.6.3）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。根据滴数按照下表粗判试样中氯离子浓度。

表 18 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

#### 5.7.6.2 试样测定

准确量取混匀的试样（5.6.3）100 ml，置于 250 ml 锥形瓶（5.5.3）中，加入 0.5 ml 氢氧化钠溶液（5.4.10），准确加入 10.00 ml 高锰酸钾标准溶液（5.4.12），摇匀。将锥形瓶置于电热恒温水浴锅（5.5.2）保持 30 min ± 2 min（水浴沸腾或达到沸点温度开始计时）。

取出后用冷水冷却至室温后，加入 5 ml 硫酸溶液（5.4.9），再加入 5 ml 碘化钾溶液（5.4.14），立即加塞密闭，轻轻摇匀，在暗处放置 5 min，用已标定的硫代硫酸钠标准溶

液（5.4.16）滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液（5.4.17），继续用硫代硫酸钠标准溶液（5.4.16）滴定至蓝色刚好消失为终点，记下消耗的硫代硫酸钠标准溶液（5.4.16）体积  $V_2$ 。

水样消解后需冷却至室温是由于碘化钾与高锰酸钾的反应速率受温度影响，温度太低，反应速度慢反应进行不完全，滴定时终点不稳定；温度太高，单质  $I_2$  易挥发，使测定结果偏低。滴定时使用碘量瓶不能剧烈摇动，以减少  $I_2$  的挥发， $I^-$  会在空气中发生氧化反应，且易被日光照射分解，因此反应时应置于暗处，析出  $I_2$  后，立即进行滴定。

### 5.7.6.3 空白试样测定

用实验用水代替样品，按照与试样的测定（5.7.6.2）相同的步骤进行空白试验。

## 5.8 实验室内方法性能指标确认

### 5.8.1 实验室内方法检出限和测定下限

由于本标准采用了间接碘量法，无法直接通过空白试样的滴定体积计算方法检出限。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定，对浓度值为估计方法检出限值 3~5 倍的样品重复分析 7 次，计算其标准偏差  $S$ 。用公式： $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ （重复分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{6, 0.99} = 3.14$ ）计算。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， $S$  为  $n$  次平行测定的标准偏差。测定下限为 4 倍检出限。

标准编制组采用间苯二酚作为标准物质，通过向空白实验用水中加标的方式，配制浓度为 1.50 mg/L 的高锰酸盐指数空白加标溶液（同时加入经马弗炉灼烧后的氯化钠固体，溶解后其氯离子浓度为 5000 mg/L），按照样品分析的全部步骤，重复 7 次平行试验。分别计算得检出限和定量下限见表 19。

表 19 实验室内方法检出限、测定下限测试数据表

平行样编号	试样	备注	
测定结果 (mg/L)	1	1.41	/
	2	1.54	/
	3	1.38	/
	4	1.41	/
	5	1.31	/
	6	1.57	/
	7	1.31	/
平均值 (mg/L)	1.42	/	
标准偏差 (mg/L)	0.10	/	
$t$ 值	3.143	/	
方法检出限 (mg/L)	0.4	/	
测定下限 (mg/L)	1.6	/	

根据表 19 计算结果，本方法检出限为 0.4 mg/L，空白加标样品的测定均值为 1.42

mg/L，测定结果符合 HJ 168-2020 附录 A.1.1 中关于检出限值合理性判断要求（样品浓度值应为估计方法检出限值的 3~5 倍），因此，初步确定本标准的检出限为 0.4 mg/L，测定下限为 1.6 mg/L。

### 5.8.2 实验室内方法精密度

按照标准适用范围，标准编制组选择地表水、地下水 2 类各 3 个不同浓度，共计 6 个实际样品，按照样品全部分析步骤，分别进行 6 次平行测定，计算相对标准偏差，结果见表 20。

表 20 碘化钾碱法测定高锰酸盐指数实验室内精密度

平行号	地表水			地下水			
	低浓度 (D-DBS-1)	中浓度 (D-DBS-2)	高浓度 (D-DBS-3)	低浓度 (D-DXS-1)	中浓度 (D-DXS-2)	高浓度 (D-DXS-3)	
氯离子浓度 (mg/L)	$5.25 \times 10^3$	$1.45 \times 10^4$	$1.94 \times 10^4$	$7.78 \times 10^3$	$1.69 \times 10^4$	$1.89 \times 10^4$	
测定结果 (mg/L)	1	1.9	5.7	15.1	2.1	7.7	15.2
	2	2.1	5.6	14.8	2.0	7.9	14.9
	3	1.9	5.7	14.3	2.3	7.8	14.9
	4	2.0	5.5	14.6	2.2	7.7	15.4
	5	1.9	5.6	15.2	1.9	7.5	15.3
	6	2.0	5.7	14.7	2.1	7.7	15.0
平均值 (mg/L)	2.0	5.6	14.8	2.1	7.7	15.1	
标准偏差 (mg/L)	0.082	0.082	0.33	0.14	0.13	0.21	
相对标准偏差 RSD (%)	4.1	1.5	2.2	6.7	1.7	1.4	

经统计，含全盐量质量浓度水平在 237 mg/L~3521 mg/L 之间的 4 类 6 种代表性水样平行 6 次测定结果的相对标准偏差范围为 2.5%~6.5%

通过表 20 可知，碘化钾碱法测定地表水、地下水实际样品的高锰酸盐指数实验室内精密度范围为 1.4%~6.7%。

经统计，含全盐量质量浓度水平在 237 mg/L~3521 mg/L 之间的 4 类 6 种代表性水样平行 6 次测定结果的相对标准偏差范围为 2.5%~6.5%。分析过程中，地热水、废水含盐量高，干燥恒重需要延长至 2 h。

### 5.8.3 实验室内方法正确度

编制组采用配制的高锰酸盐指数标准样品（标准样品按照作业指导书要求稀释后，样品取样量为满量 100 ml 时，样品中氯离子浓度约为 9000 mg/L），进行方法正确度的验证，每个浓度水平平行测定 6 次，计算其平均值和相对误差，结果见表 21。结果显示，配制标

准样品的测定结果相对误差范围为-1.0%~5.0%。

表 21 碘化钾碱法测定高锰酸盐指数实验室内准确度

平行号	标准样品 S1	标准样品 S2	标准样品 S3	标准样品 S4	
测定结果 (mg/L)	1	1.50	2.45	3.64	6.01
	2	1.51	2.59	3.36	5.58
	3	1.48	2.61	3.44	5.92
	4	1.52	2.43	3.44	5.58
	5	1.48	2.78	3.44	5.62
	6	1.59	2.84	3.56	5.81
平均值 (mg/L)	1.51	2.62	3.48	5.75	
标准样品浓度 (mg/L)	1.50	2.50	3.50	5.50	
标准偏差 (mg/L)	0.041	0.17	0.10	0.19	
相对标准偏差 (%)	2.7	6.5	2.9	3.3	
相对误差 (%)	0.7	4.8	-1.0	5.0	

## 5.9 结果计算与表示

### 5.9.1 结果计算

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

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

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

$c_1$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mmol/L;

$V_2$ ——滴定试样所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积, ml;

$V_0$ ——滴定空白试样所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积, ml;

$V$ ——所取水样的体积, ml;

32——氧 ( $O_2$ ) 的摩尔质量, g/mol;

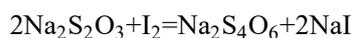
1/4——硫代硫酸钠和氧的化学计量比。

(1) 酸性条件下, 高锰酸钾和碘化钾的化学反应方程式如下:



高锰酸钾和碘单质的摩尔比是 2 : 5。

(2) 硫代硫酸钠和碘单质的化学反应方程式如下:

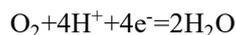


碘单质和硫代硫酸钠的摩尔比是: 1 : 2。

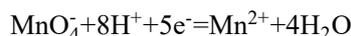
上述化学反应过程中, 高锰酸钾和硫代硫酸钠的计量比是 1 : 5。

(3) 酸性条件下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。

#### (4) 硫代硫酸钠和氧的化学计量比

将高锰酸钾氧化能力以单位体积水样消耗的氧表示，氧和硫代硫酸钠的化学计量比为 1 : 4。

### 5.9.2 结果表示

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”。

## 5.10 质量保证与质量控制

### 5.10.1 实验室空白试验

每批样品应至少进行 1 次空白试验。由于本标准采用间接碘量法，无法通过空白试样的滴定体积直接计算空白试样中的高锰酸盐指数。因此通过反算的方式计算得到空白试样的最小滴定体积，以控制实验过程中实验用水的质量、试剂纯度以及器皿的清洁状况。

高锰酸钾标准溶液浓度约等于 2.0 mmol/L，即其浓度范围为 1.95 mmol/L~2.04 mmol/L；硫代硫酸钠标准溶液的浓度约等于 10 mmol/L，即其浓度范围为 9.5 mmol/L~10.4 mmol/L。在水样中有机物含量不变的情况下，加入的高锰酸钾量越少，其反应后剩余的高锰酸钾量越少，因而生成的 I<sub>2</sub> 越少，硫代硫酸钠滴定体积也越小。由于加入的高锰酸钾标准溶液的体积是准确定量 10.00 ml，因此加入的高锰酸钾最小量应为 0.0195 mmol，此时，硫代硫酸钠的浓度越大，滴定体积越小，而硫代硫酸钠标准溶液浓度最大为 10.4 mmol/L，假设空白中不含有机物，此时滴定体积最小应为 9.38ml。根据 GB/T 6682-2008，三级水可氧化物含量（以 O 计）限值≤0.4 mg/L，换算成以 O<sub>2</sub> 计，即为 0.8 mg/L，计算其硫代硫酸钠最大消耗体积应为 1.05 ml，因此，仅考虑空白实验用水中有机物的情况下，硫代硫酸钠的最小滴定体积应为 9.38 ml 减去 1.05 ml，即 8.33 ml。综合考虑目前不同地区实验用水、试剂纯度以及实验人员能力情况，标准编制组将碱性高锰酸钾氧化-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定法测定空白试样的滴定体积定为大于 8.0 ml，否则应检查实验水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

### 5.10.2 精密度控制

对 6 个验证实验室验证实际样品的最大相对偏差结果进行统计，分别统计 6 个验证实验室测定不同浓度水平的地表水、地下水实际样品的最大值和最小值，计算其相对偏差，即为各个实验室验证实际样品的最大相对偏差，结果见下表。

表 22 碘化钾碱法测定高锰酸盐指数实验室内相对偏差

验证 实验室	样品类型	浓度水平	高锰酸盐指数测定结果 (mg/L)		平均值 (mg/L)	相对 偏差 (%)
			最小值	最大值		
1	地表水	低浓度	2.6	2.5	2.6	2.0
		中浓度	5.9	6.1	6.0	1.7
		高浓度	14.8	16.0	15.4	3.9
	地下水	低浓度	2.4	2.5	2.5	2.0
		中浓度	9.0	9.3	9.2	1.6
		高浓度	17.7	17.1	17.4	-1.7
2	地表水	低浓度	1.6	1.9	1.8	8.6
		中浓度	5.4	6.2	5.8	6.9
		高浓度	14.8	17.5	16.2	8.4
	地下水	低浓度	2.3	2.3	2.3	0
		中浓度	8.6	9.0	8.8	2.3
		高浓度	14.3	17.1	15.7	8.9
3	地表水	低浓度	1.9	2.4	2.2	12
		中浓度	5.6	6.6	6.1	8.2
		高浓度	10.1	11.8	11.0	7.8
	地下水	低浓度	2.1	2.4	2.3	6.7
		中浓度	6.0	7.4	6.7	11
		高浓度	10.6	12.8	11.7	9.4
4	地表水	低浓度	1.9	2.0	2.0	2.6
		中浓度	5.3	5.6	5.5	2.8
		高浓度	13.2	13.8	13.5	2.2
	地下水	低浓度	1.6	1.8	1.7	5.9
		中浓度	6.3	6.6	6.5	2.3
		高浓度	12.7	13.3	13.0	2.3
5	地表水	低浓度	2.3	2.3	2.3	0
		中浓度	5.8	6.0	5.9	1.7
		高浓度	15.4	15.8	15.6	1.3
	地下水	低浓度	2.1	2.2	2.2	2.3
		中浓度	7.2	7.6	7.4	2.7
		高浓度	14.4	14.9	14.7	1.7
6	地表水	低浓度	1.7	1.9	1.8	5.6
		中浓度	5.4	5.9	5.7	4.4
		高浓度	15.4	15.9	15.7	1.6
	地下水	低浓度	1.9	2.1	2.0	5.0
		中浓度	7.0	7.3	7.2	2.1
		高浓度	14.3	14.8	14.6	1.7

根据表 22 统计结果，6 个验证实验室的地表水、地下水平行样品在各浓度水平下高锰酸盐指数的最大相对偏差为 12%。同时，参考《水和废水监测分析方法》（第四版 增补版）中水质监测实验室质量控制建议指标，高锰酸盐指数 $\leq 2.0$  mg/L 时，室内精密度要求 $\leq 25\%$ ，高锰酸盐指数 $> 2.0$  mg/L 时，室内精密度要求 $\leq 20\%$ 。综合考虑不同地区实验环境、试剂纯度以及人员能力水平的实际情况，本标准规定：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。

### 5.10.3 正确度控制

根据验证报告表 2-4 中统计结果，6 个验证实验室测定三个不同浓度的高锰酸盐指数标准物质的相对误差范围为 $-7.3\% \sim 12\%$ 。由于现阶段暂无本标准方法的市售标准样品，参考相同测定原理的海水化学需氧量标准样品的真值及不确定度范围情况：GBW (E) 082139,  $30.8 \pm 6.3$  (mg/L)；GBW (E) 082138,  $40.7 \pm 6.0$  (mg/L)，计算其相对误差分别为 $\pm 20\%$ 和 $\pm 15\%$ 。同时综合考虑不同地区实验环境、试剂纯度、人员能力水平的实际情况，本标准规定：

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

### 6.1 方法比对方案

国标法《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892 -89）中的附录 A 碱性高锰酸钾氧化法，与《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标（1.2 耗氧量 碱性高锰酸钾滴定法）》（GB/T 5750.7-2023）或《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）的分析步骤基本一致无明显差异，采用应用较为广泛的《水质 高锰酸盐指数的测定》（GB 11892 -89）中的附录 A 碱性高锰酸钾氧化法与本标准作为本方法的比对方法，分别对氯离子在不同测定阶段的影响机理进行比对，同时采用不同氯离子浓度范围的地表水、地下水实际样品进行高锰酸盐指数测定结果的比对。

### 6.2 氯离子影响机理比对试验

#### 6.2.1 对不同阶段的影响

草酸钠碱法与碘化钾碱法的测定过程可以按照加热氧化、还原过程和滴定过程划分为三个阶段。为考察氯离子对草酸钠碱法和碘化钾的主要影响过程，在以上三个不同阶段加入固体氯化钠，即加热氧化前、还原过程前（试样碱性消解结束后，加入草酸钠或碘化钾之前，加入氯化钠）以及滴定过程前（即在以高锰酸钾标准溶液或硫代硫酸钠标准溶液开始滴定试样前，加入氯化钠）。以葡萄糖含量为 2.5 mg/L 的配制溶液作为试样，加入氯离子浓度为 30 g/L，测定结果如下表所示。

表 23 氯离子对碘化钾碱法和草酸钠碱法测定过程的影响

测定方法	参比值 (mg/L)	加入 NaCl 的不同阶段					
		加热氧化前		还原过程前		滴定过程前	
		测定值 (mg/L)	相对偏差 (%)	测定值 (mg/L)	相对偏差 (%)	测定值 (mg/L)	相对偏差 (%)
碘化钾碱法	2.5	2.8	12	2.4	-4.0	2.5	0
草酸钠碱法	2.5	3.6	44	2.9	16	2.8	12

《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书（试行）》中对样品含量  $> 2 \text{ mg/L}$  的平行双样测定结果的精密度要求是相对偏差在  $\pm 20\%$  以内。通过表 22 可知，碘化钾碱法测定高锰酸盐指数，仅加热氧化前加入氯化钠的测定结果远远大于参比值，相对偏差达到 12%，说明氯离子在加热氧化阶段对碘化钾碱法的影响非常大；还原过程前和滴定过程前加入氯化钠的测定结果与参比值的相对偏差均在  $\pm 4\%$  以内，说明还原过程前和滴定过程前加入氯化钠几乎没有影响。因此，对于碘化钾碱法，氯离子的正干扰仅来源于加热氧化阶段，还原和滴定两个阶段未受到氯离子的干扰影响。

草酸钠碱法测定高锰酸盐指数，三个阶段加入氯化钠的测定结果均大于参比值；同时，加热氧化前加入氯化钠的测定结果远远大于还原过程前和滴定过程前两个阶段加入氯化钠的测定结果，相对偏差达到 44%。由此可见，氯离子对草酸钠碱法测定高锰酸盐指数的影响涵盖了加热氧化、还原和滴定三个阶段。

### 6.2.2 对氧化阶段的影响

在氧化阶段，碘化钾碱法与草酸钠碱法的反应机理一致，均是在碱性加热条件下，用定量且过量的  $\text{KMnO}_4$ ，氧化水样中的有机物或可氧化还原物。样品经加热氧化后，高锰酸钾的反应产物为  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  和  $\text{MnO}_2$ 。由于  $E^\ominus (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$  为 1.358 V，由碱性条件下的锰元素电势图（图 8）可以看出，碱性条件下， $E^\ominus (\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})$  与  $E^\ominus (\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)$  远远小于  $E^\ominus (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ ，因此，高锰酸钾碱性条件下与氯离子很难发生氧化还原反应。

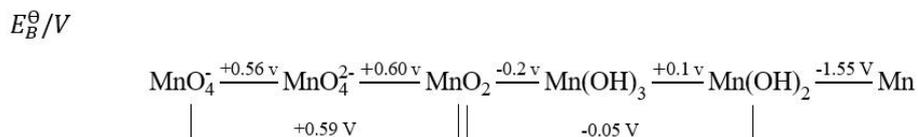


图 8 锰元素在碱性条件下的元素电势图

但是根据表 23 的测定结果，氯离子对草酸钠碱法与碘化钾碱法的加热氧化阶段均产生了影响。由于高锰酸钾的氧化过程极为复杂，不仅与被氧化物本身的结构和含量有关，同时受氧化条件影响。除此，某些有机物在高盐条件下产生的异构化反应也可能是导致高锰酸盐指数测定结果增大的原因之一。如葡萄糖，Matthias 等<sup>[42]</sup>报道，氯化钠等盐类会加速可溶性碱催化葡萄糖异构化为果糖的反应速率；碱催化葡萄糖异构化过程中，除主要产

物果糖外，还会伴随羟醛缩合副产物（如乳酸）的形成<sup>[43-44]</sup>，而这些产物相较于葡萄糖，在高锰酸钾体系下的氧化率变高，进而在氧化阶段导致了高锰酸盐指数测定结果的增大。

### 6.2.3 对还原和滴定阶段的影响

碘化钾碱法的还原和滴定反应在酸性条件下进行，用过量的 KI 还原  $\text{KMnO}_4$  和产物  $\text{MnO}_2$ ，产物为  $\text{Mn(II)}$ ，同时释放出游离碘。随后，用硫代硫酸钠标准溶液滴定释放出的游离碘。由于  $E^\ominus (\text{I}_2/\text{I}^-)$  为 0.534 V，远远小于  $E^\ominus (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$  的 1.358 V，因此，氯离子对碘化钾碱法的滴定和还原过程不会被氧化，这与表 23 的实验结论一致。

草酸钠碱法的还原和滴定反同样在酸性条件下进行。在还原过程中，过量且定量的草酸钠被加入到反应体系中，将  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{MnO}_2$  完全还原，产物为  $\text{Mn(II)}$ 。随后，用  $\text{KMnO}_4$  作为滴定剂，趁热，回滴反应体系中剩余的草酸钠，产物仍然为  $\text{Mn(II)}$ 。由于酸性条件下， $E^\ominus (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$  为 1.51V，大于  $E^\ominus (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$  的 1.358 V，因此在草酸钠碱法的还原过程和滴定过程中，氯离子会被氧化，进而导致了高锰酸盐指数测定结果的增大。

### 6.3 方法比对试验数据汇总统计

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 B 要求，采用配对样品  $t$  检验法判定比较修订标准与现行标准方法的测定结果是否具有显著差异。

a) 对每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品，分别采用新方法 with 比对方法进行测定，获得至少 7 组配对测定数据。对每个浓度样品新方法 with 比对方法均分别进行平行样测定，平行样测定的平均值分别记做新方法的测定值 (A) 和比对方法测定 (B)，获得该浓度样品测定结果配对差值 ( $d$ )。

b) 获得配对差值的算术平均值  $\bar{d}$ ，及配对差值的标准差  $S_d$ 。

c) 计算检验统计量： $t = \frac{\bar{d}}{S_d/\sqrt{n}} \sim t_{(n-1, 0.95)}$

d) 若双侧检验  $P < \alpha$  (显著性水平) = 0.05，则 2 种方法的测定结果有显著差异；反之，则 2 种方法的测定结果没有显著差异。

#### 6.3.1 氯离子浓度高于 3000 mg/L 的样品比对结果

选取氯离子高于 3000 mg/L，且高锰酸盐指数浓度接近的地表水、地下水实际样品，分别采用新方法 with 比对方法标准进行测定，获得 7 组配对测定数据。采用配对样本  $t$  检验法判定两种方法的测定结果是否具有显著差异。

表 24 氯离子高于 3000 mg/L 的实际样品碘化钾碱法与草酸钠碱法比对数据结果

地表水/ (mg/L)					地下水/ (mg/L)				
序号	氯离子浓度	碘化钾碱法测定均值	草酸钠碱法测定均值	配对差值	序号	氯离子浓度	碘化钾碱法测定均值	草酸钠碱法测定均值	配对差值
1	4.33×10 <sup>3</sup>	2.4	2.8	-0.4	1	3.45×10 <sup>3</sup>	3.0	3.4	-0.4
2	3.82×10 <sup>3</sup>	2.5	2.9	-0.4	2	3.03×10 <sup>3</sup>	3.0	3.2	-0.2
3	4.43×10 <sup>3</sup>	2.7	2.9	-0.2	3	3.47×10 <sup>3</sup>	3.4	3.5	-0.1
4	7.37×10 <sup>3</sup>	2.3	3.0	-0.7	4	3.26×10 <sup>3</sup>	3.4	3.6	-0.2
5	4.94×10 <sup>3</sup>	2.5	2.9	-0.4	5	4.18×10 <sup>3</sup>	2.9	3.3	-0.4
6	4.01×10 <sup>3</sup>	2.6	2.8	-0.2	6	3.54×10 <sup>3</sup>	3.4	3.7	-0.3
7	5.64×10 <sup>3</sup>	2.4	2.9	-0.5	7	4.47×10 <sup>3</sup>	3.0	3.2	-0.2
计算检验统计量: $t = \frac{\bar{d}}{S_d/\sqrt{n}} = 6.110$ 6.110 > 1.943 (t <sub>6, 0.95</sub> )					计算检验统计量: $t = \frac{\bar{d}}{S_d/\sqrt{n}} = 6.000$ 6.000 > 1.943 (t <sub>6, 0.95</sub> )				

由上表的数据可以看出，在测定氯离子浓度大于 3000 mg/L 的实际样品时，碘化钾碱法与《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892 -89) 中的附录 A 碱性高锰酸钾氧化法的测定结果存在显著差异，碘化钾碱法测定结果显著低于 GB 11892-89 草酸钠碱法的测定结果。

### 6.3.2 氯离子浓度在 300 mg/L~3000 mg/L 的样品比对结果

选取氯离子在 300 mg/L~3000 mg/L 的地表水、地下水实际样品，分别采用碘化钾碱法与草酸钠碱法进行测定，同时进行显著性检验，结果见下表。

表 25 氯离子在 300 mg/L~3000 mg/L 的实际样品碘化钾碱法与草酸钠碱法比对数据结果

样本序号	氯离子浓度 (mg/L)	碘化钾碱法测定均值 (mg/L)	草酸钠碱法测定均值 (mg/L)	配对差值
1	1.55×10 <sup>3</sup>	3.5	3.7	-0.2
2	2.08×10 <sup>3</sup>	4.0	4.3	-0.3
3	2.67×10 <sup>3</sup>	3.5	4.0	-0.5
4	2.89×10 <sup>3</sup>	3.8	4.4	-0.6
5	2.85×10 <sup>3</sup>	3.5	4.2	-0.7
6	1.77×10 <sup>3</sup>	3.7	4.1	-0.4
7	2.67×10 <sup>3</sup>	3.6	4.2	-0.6
8	2.52×10 <sup>3</sup>	3.5	4.0	-0.5
9	1.94×10 <sup>3</sup>	4.0	4.3	-0.3
计算检验统计量: $t = \frac{\bar{d}}{S_d/\sqrt{n}} = 7.595$ 7.595 > 2.896 (t <sub>8, 0.95</sub> )				

由上表的数据可以看出，在测定氯离子浓度在 300 mg/L~3000 mg/L 的地表水、地下水实际样品时，碘化钾碱法与草酸钠碱法测定结果存在显著差异，碘化钾碱法测定结果明

显低于草酸钠碱法。

### 6.3.3 碘化钾碱法直接测定与稀释后草酸钠碱法测定比对结果

选取氯离子在 3000 mg/L~6000 mg/L，高锰酸盐指数含量为 4 mg/L 左右的地表水、地下水实际样品，分别采用碘化钾碱法不稀释直接测定与稀释 2 倍后采用草酸钠碱法（稀释后样品氯离子浓度小于 3000 mg/L）测定，同时进行显著性检验，结果见下表。

表 26 碘化钾法直接测定与草酸钠法稀释后测定比对数据结果

样本序号	氯离子浓度 (mg/L)	碘化钾碱法直接测定均值 (mg/L)	稀释 2 倍后草酸钠碱法测定均值 (mg/L)	配对差值
1	3.56×10 <sup>3</sup>	3.3	4.4	-1.1
2	4.91×10 <sup>3</sup>	4.0	4.8	-0.8
3	5.24×10 <sup>3</sup>	3.6	4.8	-1.2
4	5.17×10 <sup>3</sup>	3.8	4.4	-0.6
5	5.78×10 <sup>3</sup>	4.2	4.8	-0.6
6	3.78×10 <sup>3</sup>	3.2	4.5	-1.3
7	4.55×10 <sup>3</sup>	3.3	4.9	-1.6
8	5.20×10 <sup>3</sup>	3.5	4.6	-1.1
9	4.28×10 <sup>3</sup>	4.3	4.9	-0.6
计算检验统计量： $t = \frac{\bar{d}}{S_d/\sqrt{n}} = 8.272$ $8.272 > 2.896 (t_{8, 0.95})$				

由上表的数据可以看出，碘化钾法直接测定与草酸钠法稀释后测定比对结果，碘化钾碱法与《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892 -89) 中的附录 A 碱性高锰酸钾氧化法的测定结果存在显著差异，碘化钾碱法测定结果略低于草酸钠碱法测定结果，相对偏差小于 20%。

### 6.4 方法比对结果分析

由于碘化钾碱法与草酸钠碱法在氧化阶段反应原理一致，其原理差异主要在于还原和滴定阶段。碘化钾碱法是采用碘化钾为还原剂，还原剩余的高锰酸钾和二氧化锰；而草酸钠碱法是采用草酸钠为还原剂，还原剩余的高锰酸钾和二氧化锰。由于高锰酸钾氧化过程非完全氧化，且对不同类型有机物氧化效率有所不同，为对比碘化钾碱法与草酸钠碱法因还原滴定原理不同对测定结果的影响，选取不同类型有机物为底物，配制成不含氯离子的溶液，同时选取 3 个氯离子浓度小于 300 mg/L 的实际样品，分别采用碘化钾碱法与草酸钠碱法测定，结果见下表。

表 27 无氯离子干扰时碘化钾碱法与草酸钠碱法测定结果的对比

有机物	氧化率 <sup>[34]</sup> (%)	氯离子浓度 (mg/L)	高锰酸盐指数理论值 (mg/L)	测定结果 (mg/L)			碘化钾碱法与草酸钠碱法相对偏差 (%)
				酸性法	草酸钠碱法	碘化钾碱法	

有机物	氧化率 <sup>[34]</sup> (%)	氯离子 浓度 (mg/L)	高锰酸盐 指数理论 值 (mg/L)	测定结果 (mg/L)			碘化钾碱法与草酸钠碱法相对偏差 (%)
				酸性法	草酸钠 碱法	碘化钾 碱法	
葡萄糖 (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	59	0	4.50	4.52	4.62	4.49	1.5
间苯二酚 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	95	0	3.56	3.50	3.32	3.25	1.1
苯酚 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O)	65	0	3.09	3.10	3.14	3.24	1.6
丙三醇 (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	52	0	3.16	3.04	3.14	3.15	0.2
柠檬酸 (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )	60	0	4.50	4.60	4.48	2.50	29
酒石酸 (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> )	70	0	3.73	3.70	2.20	0.60	58
地表水 实际样品 J	—	126	—	1.73	1.65	1.44	6.8
地表水 实际样品 K	—	243	—	2.51	2.34	2.15	4.3
地表水 实际样品 L	—	128	—	6.09	5.75	5.17	5.4

由上表可知，在不受氯离子干扰的情况下，碘化钾碱法与草酸钠碱法测定葡萄糖、间苯二酚、苯酚、丙三醇配制溶液的结果相对偏差均在 5% 以内；测定三个不同实际样品的相对偏差在 10% 以内。但是测定柠檬酸和酒石酸配制溶液时，相对偏差却分别高达 28% 和 58%。

这是由于柠檬酸不能被高锰酸钾完全氧化，且具有较强的还原性，酸性条件下，能够将溶液中的 I<sub>2</sub> 还原为氢碘酸，而氢碘酸在酸性条件下又能够与硫代硫酸钠反应再次生成 I<sub>2</sub>，因而测定结果出现一定程度的负干扰。对于酒石酸而言，在碱性条件下，高锰酸钾能够将酒石酸中的碳碳双键氧化断裂，生成草酸，而草酸在后续的酸性条件下，又能够与碘化钾反应生成碘单质，对测定结果造成负干扰；且碱性条件下的高锰酸钾不能将酒石酸全部氧化，而未被氧化的酒石酸在酸性滴定条件下，可能会与硫代硫酸钠发生氧化还原反应生成酒石酸氢钠和二氧化硫，同时增加了硫代硫酸钠的消耗量，而测定结果形成负干扰。

综合以上内容可以看出，在本标准测定条件下，当加热氧化后的水样中仍然存在能够与 KI 反应生成 I<sub>2</sub> 的物质，或存在同样能够消耗硫代硫酸钠的物质时，可能会对测定结果产生负干扰，因而导致了即使没有氯离子干扰的情况下，碘化钾碱法的测定结果低于草酸钠碱法的测定结果，这也是碘化钾碱法与草酸钠碱法测定结果存在显著性差异的最主要原因。

## 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) 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 碘化钾还原 碱性滴定法》进行方法验证，其中实验室 1 为江苏省环境监测中心、2 为青海省生态环境监测中心、3 为西藏自治区生态环

境监测中心、4 为河北省秦皇岛生态环境监测中心、5 为山东省青岛生态环境监测中心、6 为辽宁省大连生态环境监测中心。验证实验室人员情况、仪器情况、试剂及溶剂情况分别见附表 1~附表 3。

6 家实验室参与验证人员均具备重量法测定水质高锰酸盐指数样品的分析技术能力。按照验证方案，各家实验室组织 1~2 人开展相关实验工作，合计 9 名分析技术人员，具体情况详见表 28。

表 28 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	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
3	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
4	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
5	山东省青岛生态环境监测中心	王明丽	女	42	副高级工程师	环境科学	15
6	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

## 7.1.2 验证方案

### 7.1.2.1 检出限及测定下限验证

由于本标准采用了间接碘量法，无法计算空白试样的滴定体积，因此采用空白加标样品试验方式确定方法检出限。标准编制组以间苯二酚为标准物质，通过向空白实验用水中加标的方式，配制浓度为 1.50 mg/L 的高锰酸盐指数空白加标溶液，同时加入经马弗炉灼烧后的氯化钠固体，使其氯离子浓度为 5000 mg/L，混匀制得高锰酸盐指数为 1.50 mg/L 的空白加标样品。统一分发上述样品，组织 6 家实验室按照分析步骤，分别重复 7 次测定，并按照 HJ 168-2020 表 A.1.1 的要求计算方法检出限和测定下限。最终方法的检出限为各实验室方法检出限的最大值，以 4 倍方法检出限确定为本方法被测目标物的测定下限。

### 7.1.2.2 方法精密度验证

#### (1) 标准样品

采用统一配制的高锰酸盐指数为 1.50 mg/L、3.50 mg/L 和 5.50 mg/L 的标准样品（标准样品按照作业指导书要求稀释后，样品取样量为满量 100 ml 时，样品中氯离子浓度约为 9000 mg/L），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。标准样品三个浓度的选择依据为尽可能覆盖地表水和地下水最为常见的水质类别的高锰酸盐指数含量范围，地表水：I 类 $\leq$ 2 mg/L，II 类 $\leq$ 4 mg/L，III 类 $\leq$ 6 mg/L，地下水：II 类 $\leq$ 2.0 mg/L，III 类 $\leq$ 3.0 mg/L，IV 类 $\leq$ 10.0 mg/L。

#### (2) 实际样品

标准编制组按照低、中、高含量范围，分别采集地下水和地表水实际样品，统一发放至 6 家验证单位。6 家验证单位按统一要求，每个样品平行测定 6 次，分别计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。

实际样品的高锰酸盐指数浓度选择依据同样为尽可能覆盖地表水和地下水常见的水质类别的高锰酸盐指数含量范围。6 个实际的样品氯离子浓度均大于 3000 mg/L，具体浓度详见表 20。

标准编制组对各验证实验室的方法验证报告中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。

### 7.1.2.3 方法正确度验证

采用标准样品测定的方式，对高锰酸盐指数为 1.50 mg/L、3.50 mg/L 和 5.50 mg/L 的标准样品，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品的相对误差。

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均值。

## 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。《方法验证报告》详见附件。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如下：

### 7.2.2.1 方法检出限及测定下限

本标准采用空白加标方法测定的高锰酸盐指数方法检出限为 0.4 mg/L，测定下限为 1.6mg/L。

### 7.2.2.2 方法精密度

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

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

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

### 7.2.2.3 方法正确度

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

注：高锰酸盐指数高于 4.5 mg/L 的样品经稀释后测定。

### 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 个标准物质或有证标准样品，其测定结果应在相对误差±20%之内或给出的不确定度范围内。

## 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。

本标准名称修改为《水质 高锰酸盐指数的测定 碱性-碘化钾还原硫代硫酸钠滴定

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 5.7.5 高锰酸钾消耗量实验结果和分析，提出了样品的稀释要求：“在样品未稀释的情况下，本标准方法的测定上限为 4.5 mg/L。取样量以硫代硫酸钠标准溶液滴定体积不小于 4.0 ml 为宜；加热时，如溶液红色褪去，说明高锰酸钾量不够，须酌量减少取样体积，并用水稀释至 100 ml 后测定”；增加了 5.6.2 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“采集的水样贮存于采样瓶中，6 h 内完成分析。若样品不能立即分析，应加入硫酸溶液至  $\text{pH} \leq 2$ ，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) 文本和编制说明增加了“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（6.10）调节 pH 值至 6~9，待测。”

(4) 文本增加了资料性附录 B “氯离子浓度判定”，由于高锰酸盐指数的测定，需要根据氯离子浓度择适当的高锰酸盐指数测定方法，为了能够简便快速估算出样品中氯离子浓度，除直接采用 GB 11896 测定氯离子浓度外，还可以采用附录 B 的方法对氯离子浓度进行粗判，判定方法在编制说明中详见 5.7.6.1。

## 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 29 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	编制说明 5.3.2	$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^- = 0.94 \text{ V}$ ， $\text{I}_2/\text{I}^-$ 的电位为 0.545 V，水样中如果有浓度较高的硝酸根存在时，能否影响测定？	采纳。已补充 5.3.3 $\text{NO}_3^-$ 对测定结果的影响实验，并根据实验结果，在文本中补充“当水样中硝酸盐氮浓度大于 70 mg/L，对测定有正干扰，可采用稀释方法消除干扰。”	
2	编制说明 5.3.6	实际样品中氯离子的干扰情况中补充说明地表水的来源。	采纳。在 5.3.6.3 实际样品中氯离子的干扰情况中补充地表水来源为“城区河道水。”	
		为什么此标准适用范围规定大于氯离子 3000mg/L？大于 20000mg/L 时，相对误差 3 个超	未采纳。已补充说明。在 5.3.1 干扰与消除概述中，补充说明干扰的判定标准为测定值相对误差超过 ±20%，其来源为 5.10.3 正确度控制要求。并在此基础	

序号	标准条款编号	意见内容	处理意见及理由	备注
		过 10%，为保险起见，规定 10 000 mg/L 不是更好吗？从草酸钠与碘化钾两种方法对比，氯离子在 300 mg/L 以上，相对偏差在 10%以内。	上，重新对氯离子的干扰情况进行了解释说明，详见 5.3.6。关于草酸钠与碘化钾两种方法对比相对偏差的说明，在 6.6 方法比对结果分析中进行了补充说明。	
3	编制说明表 16	不同取样体积对测定结果的影响中补充高锰酸钾的消耗量和硫代硫酸钠的消耗体积的数据	采纳。已在 5.7.5 中补充说明：由于本标准以硫代硫酸钠标准溶液作为滴定液，氧化剂高锰酸钾的消耗量与硫代硫酸钠标准溶液的滴定体积成反比，因此，本标准通过控制硫代硫酸钠标准溶液的消耗量的方式控制氧化剂高锰酸钾的消耗量。	
4	编制说明	删掉备注，补充为什么要在文本中加注的理由	采纳。已删除，文本中加“注”理由均已补充说明。	
5	编制说明 5.10	质量保证与质量控制中准确度指标确定的依据	采纳。已分别补充说明空白试验、精密性与准确度控制指标的依据。详见 5.10。	
6	编制说明	核实方法比对配对差值的计算结果	采纳。已核实并更正。	
7	编制说明	补充说明方法验证方案中确定高中低 3 个浓度的依据	采纳。已在 7.1.2 补充高中低 3 个浓度的依据为“尽可能覆盖地表水和地下水最为常见的水质类别的高锰酸盐指数含量范围。”	

## 10 参考文献

- [1] 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.
- [2] International organization for standardization. Water quality — Determination of permanganate index: ISO 8467-1993 [S].
- [3] Pang Z, Cai Y, Xiong W, et al. A spectrophotometric method for measuring permanganate index (COD<sub>Mn</sub>) by *N, N*-diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD)[J]. Chemosphere, 2021, 266: 128936.
- [4] Kosobucki P , Buszewski B .Natural Organic Matter in Ecosystems - a Review[J].Nova Biotechnologica Et Chimica, 2014, 13(2).
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 刘平贵,李雪菊.我国北方土地荒漠化形成的地质环境[J].地球学报,2000, (02): 190-197.

- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Japanese Industry Standards Committee. Testing methods for industrial wastewater: 17 Oxygen demand by potassium permanganate at 100°C: JIS K0102: 2013[S].
- [15] Japanese Industry Standards Committee. Testing methods for industrial wastewater: 19 Oxygen demand by alkaline potassium permanganate: JIS K0102: 2013 [S].
- [16] Korean Ministry of Oceans and Fisheries. Marine environment standard measurement procedure: permanganate index (COD): MOF 2013-230[S].
- [17] 国家环境保护总局. 高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法: HJ/T 132-2003[S].北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [18] 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.
- [19] 唐琳, 孔芳, 曾晖等. 硫酸亚铁铵分光光度法测定水源水及生活饮用水中高锰酸盐指数[J].环境卫生学杂志, 2021, 11(06): 542-545+554.
- [20] Rho TaeKeun, Choi Sang Hwa, Kim Eun Soo, et al. Optimization of Chemical Oxygen Demand Determination in Seawater Samples Using the Alkaline Potassium Permanganate Method[J]. Ocean Science Journal, 2018, 53(4).
- [21] Czae Myung Zoon, Hong Taek Ee, Kim Myung Hoon. Permanganate Colorimetric Rapid Method for Chemical Oxygen Demand in Seawater[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 1989, 10(4).
- [22] Nguyen T T, Nguyen Thi Q A, Le N H, et al. Synthesis of a novel porous Ag<sub>2</sub>O nanomaterial on ion exchange resin and its application for COD determination of high salinity water[J]. Scientific reports, 2021, 11(1): 1-9.
- [23] 薛秀园, 崔海生. 化学发光分析法在环境监测中的应用[J]. 宝鸡文理学院学报(自然科学版), 2018, 38(03): 30-38.
- [24] Fujimori K, Maeda Y. Continuous monitoring method for organic pollutants in water based on chemiluminescence reaction with potassium permanganate[J]. Analytical Communications, 1998, 35(9): 307-308.
- [25] Fujimori K, Ma W, Moriuchi-Kawakami T, et al. Chemiluminescence method with potassium permanganate for the determination of organic pollutants in seawater[J]. Analytical sciences, 2001, 17(8): 975-978.
- [26] Do T K, Hashimoto S, Nishikawa H, et al. A 3-step chemiluminescence method for chemical oxygen demand measurement[J]. Analytical Sciences, 2017, 33(8): 931-938.
- [27] Almeida C A, Savio M, González P, et al. Determination of chemical oxygen demand employed manganese as an environmentally friendly oxidizing reagent by a flow injection method based on microwave digestion and speciation coupled to ICP-OES[J]. Microchemical Journal, 2013, 106: 351-356.
- [28] 周 彪, 谭志琼. 海水中 COD 测定方法研究[J]. 内蒙古环境科学, 2008, 20(05): 89-90.
- [29] 游畅达. 水浴加热法测定海水化学需氧量的探究[J]. 宁德师范学院学报(自然科学版), 2020, 32(03):

311-314+336.

- [30] 沈加正, 侯沙沙, 刘鹰, 等. 海水化学需氧量烘箱加热测定方法的研究[J]. 海洋科学, 2011, 35(08): 1-4.
- [31] 柯鹏振, 刘 雄, 吴雅琴等. 自动气相分子吸收光谱法测定水体中高锰酸盐指数[J]. 当代化工研究, 2023, 127(02): 68-71.
- [32] 曹 焯, 褚东志, 刘岩, 等. 基于微流控芯片的臭氧化学发光法测量海水化学需氧量 (COD) 分析系统的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(12): 3698-3702.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 庞素艳, 江进. 高锰酸盐氧化降解水中有机污染物的研究-动力学、氧化产物及反应机理[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [37] 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. 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备: GB/T 603-2023[S].北京: 中国标准出版社, 2023.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] Fischer M, Drabo P, Burow L, et al. Kinetic Salt Effect on Base - Catalyzed Isomerization of d - Glucose into D - Fructose[J]. ChemPlusChem, 2022.
- [43] Jin F, Zhou Z, Enomoto H, et al. Conversion mechanism of cellulosic biomass to lactic acid in subcritical water and acid-base catalytic effect of subcritical water[J]. Chemistry Letters, 2004, 33(2): 126-127.
- [44] 刘毅强, 裘依梅, 唐兴等. 化学催化葡萄糖异构化果糖[J]. 化学进展, 2021, 33(11): 2128-2137.

# 方法验证报告

方法名称：水质 高锰酸盐指数的测定  
碘化钾还原 碱性滴定法

项目主编单位：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

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

项目负责人及职称：王琳（高级工程师）

通讯地址及电话：天津市南开区复康路19号 电话：022-87671670

报告编写人及职称：王琳（高级工程师） 李静（工程师）

报告日期：2024 年 4 月 30 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的规定,组织6家有资质的实验室进行方法验证,其中实验室1为江苏省环境监测中心、2为青海省生态环境监测中心、3为西藏自治区生态环境监测中心、4为河北省秦皇岛生态环境监测中心、5为山东省青岛生态环境监测中心、6为辽宁省大连生态环境监测中心。验证实验室人员情况、仪器情况、试剂及溶剂情况分别见表1-1~表1-3。

表 1-1 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	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
3	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
4	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
5	山东省青岛生态环境监测中心	王明丽	女	42	副高级工程师	环境科学	15
6	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

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	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	电热恒温水浴锅	上海冉绘实业有限公司 /DK-S28	16051803	良好	/
青海省生态 环境监测中心	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	/
西藏自治区生态 环境监测中心	电热恒温水浴锅	上海一恒科学仪器有 限公司/HWS-28	161245602	良好	/
河北省秦皇岛生态 环境监测中心	电热恒温水浴锅	上海冉绘实业有限公司 /DK-S28	16051803	良好	/
山东省青岛生态 环境监测中心	数显恒温水浴锅 HH6	常州普天仪器制造有 限公司/HH6	408-1	良好	/
辽宁省大连生态 环境监测中心	电热恒温水浴锅	常州诺基仪器有限公司 /HH-21-8	220723	良好	/

表 1-3 使用试剂及溶剂情况登记表

验证单位	名称	生产厂家	纯度，规格	纯化处 理方法
江苏省 环境 监测中心	高锰酸钾溶液	上海安谱实验科技股份有限公司	优级纯，500 ml	/
	氢氧化钠	南京化学试剂股份有限公司	分析纯，500 g	/
	硫酸	南京化学试剂股份有限公司	优级纯，500 ml	/
	碘化钾	南京化学试剂股份有限公司	优级纯，500 g	/
	淀粉	南京化学试剂股份有限公司	分析纯，500 g	/
	硫代硫酸钠 溶液标准物质	北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司	0.5 mol/L	/
青海省 生态环 境监测中心	高锰酸钾	天津永晟精细化工有限公司	优级纯，500 g	/
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯，500 g	/
	硫酸	西陇科学股份有限公司	优级纯，500 ml	/
	碘化钾	上海广诺化学科技有限公司	分析纯，500 g	/
	淀粉	天津市大茂化学试剂厂	分析纯，500 g	/
	硫代硫酸钠	北京红星化工厂	分析纯，500 g	/
西藏 自治 区生态 环境 监测中心	高锰酸钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯，500 g	/
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	优级纯，500 g	/
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯，500 ml	/
	碘化钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯，500 g	/
	淀粉	国药集团化学试剂有限公司	分析纯，500 g	/
	硫代硫酸钠溶液	国药集团化学试剂有限公司	优级纯，500 g	/

验证单位	名称	生产厂家	纯度, 规格	纯化处理方法
河北省 秦皇岛 生态环境 监测中心	(1/5)高锰酸钾滴定溶液标准物质	上海市计量测试技术研究院	0.1 mol/L	/
	氢氧化钠	天津市鑫铂特化工有限公司	分析纯, 500 g	/
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 500 ml	/
	碘化钾	天津市风船化学试剂科技有限公司	分析纯, 500 g	/
	淀粉	天津市光复科技发展有限公司	分析纯, 500 g	/
	硫代硫酸钠溶液	天津市光复科技发展有限公司	分析纯, 500 g	/
山东省 青岛 生态环境 监测中心	(1/5)高锰酸钾滴定溶液标准物质	上海安谱实验科技股份有限公司	0.1 mol/L	/
	氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 g	/
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯, 500 ml	/
	碘化钾	上海安谱实验科技股份有限公司	优级纯, 500 g	/
	淀粉	天津光复精细化工有限公司	优级纯, 500 g	/
	硫代硫酸钠滴定溶液标准物质	上海安谱实验科技股份有限公司	0.1 mol/L	/
辽宁省 大连 生态环境 监测中心	高锰酸钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯, 500 g	/
	氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 g	/
	硫酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 ml	/
	碘化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 g	/
	淀粉	天津市科密欧化学试剂有限公司	分析纯, 500 g	/
	硫代硫酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司	分析纯, 500 g	/

表 1-4 实验条件

验证单位	所处区域 海拔高度 (m)	沸点温度 (°C)	消解时间 (min)	加热方式 (水浴/电热板/其它 加热装置等)
江苏省环境监测中心	20~30	100	30	水浴
青海省生态环境监测中心	2288	91	43	水浴
西藏自治区生态环境监测中心	3650	89	42	水浴
河北省秦皇岛生态环境监测中心	50	100	30	水浴
山东省青岛生态环境监测中心	50	100	30	水浴
辽宁省大连生态环境监测中心	49	100	30	水浴

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 附录 A.1.1 和 A.2 要求, 标准编制组根据验证方案, 通过向空白实验用水中加标的方式验证方法检出限和测定下限。加标浓度采用本实验室内方法特性指标研究时确定方法检出限时的加标浓度: 配制 1.50 mg/L 的高锰酸盐指数空白加标溶液 (同时加入经马弗炉灼烧后的氯化钠固体, 溶解后其氯离子浓度为 5000 mg/L)。统一分发上述样品, 组织 6 家实验室, 按照样品分析的全部步骤, 重复  $n$  ( $n=7$ ) 次平行试验。最终方法的检出限为各实验室方法检出限的最大值, 以 4 倍方法检出限确定为本方法被测目标物的测定下限, 测试数据见表 1-5。

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表 (mg/L)

测试日期: 2024 年 1 月 29 日至 2 月 2 日

编号	1 江苏	2 青海	3 西藏	4 秦皇岛	5 青岛	6 大连	
测定结果 (mg/L)	1	1.39	1.55	1.52	1.39	1.57	1.39
	2	1.40	1.64	1.54	1.56	1.51	1.42
	3	1.56	1.55	1.38	1.58	1.45	1.39
	4	1.50	1.35	1.38	1.44	1.45	1.56
	5	1.53	1.64	1.52	1.42	1.51	1.37
	6	1.62	1.46	1.56	1.40	1.42	1.39
	7	1.48	1.64	1.66	1.30	1.61	1.39
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	1.50	1.55	1.51	1.44	1.50	1.42	
标准偏差 $S_i$ (mg/L)	0.083	0.11	0.059	0.098	0.069	0.065	
$t$ 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/L)	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	
测定下限 (mg/L)	1.2	1.6	1.6	1.6	1.2	1.2	

## 1.3 方法精密度及正确度测试数据

6 个实验室采用统一寄送的低、中、高浓度标准样品 (样品编号分别为 S1、S3、S4, 按照作业指导书要求稀释后, 样品取样量为满量 100 ml 时, 样品中氯离子浓度约为 9000 mg/L) 进行精密度和正确度的验证, 按照样品分析的全部步骤进行测定, 重复 6 次平行试验, 分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对误差, 测定原始数据分别见表 1-6~1-11。

6 个实验室采用统一寄送的低、中、高浓度的地表水实际样品 (样品编号分别为 D-DBS-1、D-DBS-2、D-DBS-3, 氯离子浓度分别为  $5.25 \times 10^3$  mg/L、 $1.45 \times 10^4$  mg/L、 $1.94 \times 10^4$  mg/L) 以及地下水实际样品 (样品编号分别为 D-DXS-1、D-DXS-2、D-DXS-3, 氯离子浓度分别为  $7.78 \times 10^3$  mg/L、 $1.69 \times 10^4$  mg/L、 $1.89 \times 10^4$  mg/L) 进行精密度验证, 按照样品分析的全部步骤进行测定, 重复 6 次平行试验, 分别计算平均值、标准偏差及相对标准偏差, 测定原始数据分别见表 1-12~1-17。

表 1-6 标准样品精密度及准确度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024年2月2日

平行样编号		标准样品		
		样品 S1	样品 S3	样品 S4
测定结果 (mg/L)	1	1.33	3.41	5.25
	2	1.48	3.43	5.34
	3	1.52	3.44	5.22
	4	1.36	3.40	5.31
	5	1.40	3.48	5.33
	6	1.35	3.44	5.31
平均值 (mg/L)		1.41	3.43	5.29
标准偏差 (mg/L)		0.077	0.028	0.048
相对标准偏差 RSD (%)		5.5	0.82	0.91
相对误差 (%)		-6.0	-2.0	-3.8
标准样品浓度 (mg/L)		1.50	3.50	5.50

表 1-7 标准样品精密度及准确度测试数据

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：2024年01月30日

平行样编号		标准样品		
		样品 S1	样品 S3	样品 S4
测定结果 (mg/L)	1	1.79	3.42	6.06
	2	1.55	3.42	6.06
	3	1.48	3.42	6.06
	4	1.55	3.42	6.06
	5	1.48	3.42	6.06
	6	1.55	3.42	6.22
平均值 (mg/L)		1.57	3.42	6.09
标准偏差 (mg/L)		0.11	0	0.065
相对标准偏差 RSD (%)		7.0	0	1.1
相对误差 (%)		4.7	-2.3	11
标准样品浓度 (mg/L)		1.50	3.50	5.50

表 1-8 标准样品精密度及准确度测试数据

验证单位：西藏自治区生态环境监测中心

测试日期：2024年1月30日

平行样编号		标准样品		
		样品 S1	样品 S3	样品 S4
测定结果 (mg/L)	1	1.40	3.42	6.38
	2	1.35	3.58	5.80
	3	1.30	3.76	6.42
	4	1.64	3.82	6.25
	5	1.54	3.40	5.94
	6	1.66	3.38	6.12
平均值 (mg/L)		1.48	3.56	6.15
标准偏差 (mg/L)		0.15	0.19	0.25
相对标准偏差 RSD (%)		10	5.3	4.1
相对误差 (%)		-1.3	1.7	12
标准样品浓度 (mg/L)		1.50	3.50	5.50

表 1-9 标准样品精密度及准确度测试数据

验证单位：河北省秦皇岛生态环境监测中心

测试日期：2024年1月30日

平行样编号		标准样品		
		样品 S1	样品 S3	样品 S4
测定结果 (mg/L)	1	1.45	3.55	6.08
	2	1.43	3.61	5.87
	3	1.39	3.69	5.95
	4	1.53	3.52	5.92
	5	1.40	3.57	5.83
	6	1.47	3.67	5.98
平均值 (mg/L)		1.44	3.60	5.94
标准偏差 (mg/L)		0.051	0.068	0.088
相对标准偏差 RSD (%)		3.5	1.9	1.5
相对误差 (%)		-4.0	2.9	8.0
标准样品浓度 (mg/L)		1.50	3.50	5.50

表 1-10 标准样品精密度及准确度测试数据

验证单位：山东青岛生态环境监测中心

测试日期：2024年2月4日

平行样编号		标准样品		
		样品 S1	样品 S3	样品 S4
测定结果 (mg/L)	1	1.56	3.61	5.34
	2	1.51	3.63	5.40
	3	1.53	3.63	5.27
	4	1.50	3.47	5.31
	5	1.46	3.52	5.37
	6	1.52	3.50	5.31
平均值 (mg/L)		1.51	3.56	5.33
标准偏差 (mg/L)		0.033	0.072	0.047
相对标准偏差 RSD (%)		2.2	2.0	0.88
相对误差 (%)		0.67	1.7	-3.1
标准样品浓度 (mg/L)		1.50	3.50	5.50

表 1-11 标准样品精密度及准确度测试数据

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2024年1月30日

平行样编号		标准样品		
		样品 S1	样品 S3	样品 S4
测定结果 (mg/L)	1	1.39	3.56	5.64
	2	1.42	3.52	4.92
	3	1.39	3.54	5.04
	4	1.39	3.44	5.22
	5	1.37	3.65	5.16
	6	1.39	3.56	5.08
平均值 (mg/L)		1.39	3.54	5.18
标准偏差 (mg/L)		0.016	0.068	0.25
相对标准偏差 RSD (%)		1.2	1.9	4.8
相对误差 (%)		-7.3	1.1	-5.8
标准样品浓度 (mg/L)		1.50	3.50	5.50

表 1-12 实际样品精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024年2月2日

样品类型	浓度水平	样品编号	高锰酸盐指数测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	备注
			1	2	3	4	5	6				
地表水	低浓度	D-DBS-1	2.6	2.5	2.6	2.5	2.6	2.6	2.6	0.052	2.0	/
	中浓度	D-DBS-2	5.9	6.1	6.1	6.1	5.9	6.0	6.0	0.098	1.6	/
	高浓度	D-DBS-3	14.8	16.0	15.0	15.1	15.9	15.3	15.4	0.49	3.2	/
地下水	低浓度	D-DXS-1	2.5	2.4	2.5	2.4	2.4	2.4	2.4	0.052	2.2	/
	中浓度	D-DXS-2	9.0	9.3	9.3	9.2	9.1	9.2	9.2	0.12	1.3	/
	高浓度	D-DXS-3	17.7	17.5	17.2	17.1	17.6	17.5	17.4	0.23	1.3	/

表 1-13 实际样品精密度测试数据

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：2024年1月31日

样品类型	浓度水平	样品编号	高锰酸盐指数测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	备注
			1	2	3	4	5	6				
地表水	低浓度	D-DBS-1	1.6	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	1.8	0.12	6.7	/
	中浓度	D-DBS-2	6.2	5.4	5.4	5.3	5.6	6.2	5.7	0.41	7.2	/
	高浓度	D-DBS-3	15.5	15.2	15.5	14.8	17.5	15.5	15.7	0.94	6.0	/
地下水	低浓度	D-DXS-1	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	0	0	/
	中浓度	D-DXS-2	8.6	8.6	8.6	8.9	9.0	8.7	8.7	0.18	2.1	/
	高浓度	D-DXS-3	15.5	15.5	15.2	14.6	14.3	17.1	15.4	0.98	6.4	/

表 1-14 实际样品精密度测试数据

验证单位：西藏自治区生态环境监测中心

测试日期：2024年1月30日

样品类型	浓度水平	样品编号	高锰酸盐指数测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	备注
			1	2	3	4	5	6				
地表水	低浓度	D-DBS-1	2.3	2.2	2.4	2.2	1.9	2.4	2.2	0.19	8.6	/
	中浓度	D-DBS-2	5.6	6.6	6.0	6.2	5.9	6.5	6.1	0.38	6.2	/
	高浓度	D-DBS-3	11.8	11.8	10.9	10.6	10.1	10.8	11.2	0.58	5.2	/
地下水	低浓度	D-DXS-1	2.2	2.1	2.1	2.3	2.3	2.4	2.2	0.12	5.5	/
	中浓度	D-DXS-2	6.5	6.8	6.4	6.0	7.2	7.4	6.7	0.52	7.8	/
	高浓度	D-DXS-3	12.0	11.0	10.6	11.2	12.8	12.2	11.6	0.83	7.2	/

表 1-15 实际样品精密度测试数据

验证单位：河北省秦皇岛生态环境监测中心

测试日期：2024年1月30日

样品类型	浓度水平	样品编号	高锰酸盐指数测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	备注
			1	2	3	4	5	6				
地表水	低浓度	D-DBS-1	2.1	1.9	1.9	1.9	2.0	1.9	2.0	0.084	4.2	/
	中浓度	D-DBS-2	5.3	5.3	5.4	5.6	5.3	5.4	5.4	0.12	2.2	/
	高浓度	D-DBS-3	13.8	13.6	13.4	13.5	13.2	13.4	13.5	0.20	1.5	/
地下水	低浓度	D-DXS-1	1.6	1.8	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7	0.075	4.4	/
	中浓度	D-DXS-2	6.3	6.6	6.5	6.5	6.4	6.4	6.4	0.10	1.6	/
	高浓度	D-DXS-3	13.3	13.1	13.0	12.7	13.2	13.1	13.1	0.21	1.6	/

表 1-16 实际样品精密度测试数据

验证单位：山东青岛生态环境监测中心

测试日期：2024年1月29日

样品类型	浓度水平	样品编号	高锰酸盐指数测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	备注
			1	2	3	4	5	6				
地表水	低浓度	D-DBS-1	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	0	0	/
	中浓度	D-DBS-2	5.9	5.8	5.9	5.9	6.0	5.8	5.9	0.075	1.3	/
	高浓度	D-DBS-3	15.6	15.4	15.7	15.8	15.6	15.6	15.6	0.13	0.83	/
地下水	低浓度	D-DXS-1	2.2	2.1	2.2	2.1	2.1	2.1	2.1	0.052	2.5	/
	中浓度	D-DXS-2	7.5	7.2	7.2	7.6	7.3	7.4	7.4	0.16	2.2	/
	高浓度	D-DXS-3	14.7	14.4	14.6	14.9	14.6	14.7	14.6	0.16	1.1	/

表 1-17 实际样品精密度测试数据

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2024年1月30日

样品类型	浓度水平	样品编号	高锰酸盐指数测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	备注
			1	2	3	4	5	6				
地表水	低浓度	D-DBS-1	1.8	1.9	1.8	1.8	1.7	1.7	1.8	0.075	4.2	/
	中浓度	D-DBS-2	5.9	5.7	5.5	5.6	5.5	5.4	5.6	0.18	3.2	/
	高浓度	D-DBS-3	15.9	15.7	15.5	15.4	15.7	15.9	15.7	0.20	1.3	/
地下水	低浓度	D-DXS-1	1.9	2.1	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0	0.075	3.8	/
	中浓度	D-DXS-2	7.0	7.2	7.1	7.1	7.3	7.2	7.2	0.10	1.4	/
	高浓度	D-DXS-3	14.3	14.5	14.4	14.7	14.7	14.8	14.6	0.20	1.4	/

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限测试汇总

表 2-1 方法检出限和测定下限测试汇总表

实验室号	试样			
	检出限 (mg/L)	空白加标样品 测定均值 (mg/L)	加标样品测定均值 与检出限比值	测定下限 (mg/L)
1	0.3	1.50	5.0	1.2
2	0.4	1.55	3.9	1.6
3	0.4	1.51	3.8	1.6
4	0.4	1.44	3.6	1.6
5	0.3	1.50	5.0	1.2
6	0.3	1.42	4.7	1.2

结论：6 个实验室测定方法检出限为 0.3 mg/L~0.4 mg/L，计算测定下限为 1.2 mg/L~1.6 mg/L。经统计，各实验室对空白加标样品的测定均值为 1.42 mg/L~1.55 mg/L。6 个实验室检出限测定结果均符合 HJ 168-2020 附录 A.1.1 中关于检出限值合理性判断要求（样品浓度值应为估计方法检出限值的 3~5 倍），故本方法的检出限为 0.4 mg/L，测定下限为 1.6 mg/L。

### 2.2 方法精密度数据汇总

表 2-2 精密度汇总表（标准物质）

实验室号	浓度 1 (mg/L)			浓度 2 (mg/L)			浓度 3 (mg/L)		
	$\bar{X}_j$	$S_j$	RSD <sub>j</sub>	$\bar{X}_j$	$S_j$	RSD <sub>j</sub>	$\bar{X}_j$	$S_j$	RSD <sub>j</sub>
1 江苏	1.41	0.077	5.5	3.43	0.028	0.82	5.29	0.048	0.91
2 青海	1.57	0.11	7.0	3.42	0	0	6.09	0.065	1.1
3 西藏	1.48	0.15	10	3.56	0.19	5.3	6.15	0.25	4.1
4 秦皇岛	1.44	0.051	3.5	3.60	0.068	1.9	5.94	0.088	1.5
5 青岛	1.51	0.033	2.2	3.56	0.072	2.0	5.33	0.047	0.88
6 大连	1.39	0.016	1.2	3.54	0.068	1.9	5.18	0.25	4.8
$\bar{\bar{X}}$	1.47			3.52			5.66		
$S^2$	0.067			0.075			0.44		
RSD	4.6			2.1			7.8		
重复性限 $r$	0.2			0.3			0.4		
再现性限 $R$	0.3			0.3			1.3		

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

表 2-3 精密度汇总表（实际样品）

实际样品		实验室号						$\bar{X}$	$S'$	RSD'	重复性限	再现性限	
		1 江苏	2 青海	3 西藏	4 秦皇岛	5 青岛	6 大连						
地表水	浓度 1 (mg/L)	$\bar{X}_i$	2.6	1.8	2.2	2.0	2.3	1.8	2.1	0.31	15	0.3	0.9
		$S_i$	0.052	0.12	0.19	0.084	0	0.075					
		RSD <sub>i</sub>	2.0	6.7	8.6	4.2	0	4.2					
	浓度 2 (mg/L)	$\bar{X}_i$	6.0	5.7	6.1	5.4	5.9	5.6	5.8	0.26	4.5	0.7	1.0
		$S_i$	0.098	0.41	0.38	0.12	0.075	0.18					
		RSD <sub>i</sub>	1.6	7.2	6.2	2.2	1.3	3.2					
	浓度 3 (mg/L)	$\bar{X}_i$	15.4	15.7	11.2	13.5	15.6	15.7	14.5	1.8	12	1.4	5.3
		$S_i$	0.49	0.94	0.58	0.20	0.13	0.20					
		RSD <sub>i</sub>	3.2	6.0	5.2	1.5	0.83	1.3					
地下水	浓度 1 (mg/L)	$\bar{X}_i$	2.4	2.3	2.2	1.7	2.1	2.0	2.1	0.25	12	0.2	0.7
		$S_i$	0.052	0	0.12	0.075	0.052	0.075					
		RSD <sub>i</sub>	2.2	0	5.5	4.4	2.5	3.8					
	浓度 2 (mg/L)	$\bar{X}_i$	9.2	8.7	6.7	6.4	7.4	7.2	7.6	1.1	14	0.7	3.2
		$S_i$	0.12	0.18	0.52	0.10	0.16	0.10					
		RSD <sub>i</sub>	1.3	2.1	7.8	1.6	2.2	1.4					
	浓度 3 (mg/L)	$\bar{X}_i$	17.4	15.4	11.6	13.1	14.6	14.6	14.4	2.0	14	1.5	5.7
		$S_i$	0.23	0.98	0.83	0.21	0.16	0.20					
		RSD <sub>i</sub>	1.3	6.4	7.2	1.6	1.1	1.4					

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

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

### 2.3 方法正确度数据汇总

方法正确度数据汇总见表 2-4。

表 2-4 标准物质测试数据汇总表

实验室号	标准样品 S1		标准样品 S2		标准样品 S3	
	$\bar{X}_j$ (mg/L)	$RE_i$ (%)	$\bar{X}_j$ (mg/L)	$RE_i$ (%)	$\bar{X}_j$ (mg/L)	$RE_i$ (%)
1 江苏	1.41	-6.0	3.43	-2.0	5.29	-3.8
2 青海	1.57	4.7	3.42	-2.3	6.09	11
3 西藏	1.48	-1.3	3.56	1.7	6.15	12
4 秦皇岛	1.44	-4.0	3.60	2.9	5.94	8.0
5 青岛	1.51	0.67	3.56	1.7	5.33	-3.1
6 大连	1.39	-7.3	3.54	1.1	5.18	-5.8
$\overline{RE}$ (%)	-2.2		0.5		3.0	
$S_{RE}$ (%)	4.5		2.1		8.1	

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