

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ□□□-20□□

水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动 一分光光度法

Water quality—Determination of permanganate index by continuous
flow analysis and spectrophotometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态 环 境 部 发 布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	2
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	3
7 样品	3
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	4
10 准确度	5
11 质量保证和质量控制	5
12 注意事项	6
附录 A (资料性附录) 方法的准确度	7

前　　言

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

本标准规定了测定地表水和地下水中高锰酸盐指数的连续流动一分光光度法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：福建省福州环境监测中心站、江苏省苏州环境监测中心。

本标准验证单位：武汉市生态环境监控中心、苏州市太仓环境监测站、无锡市江阴生态环境监测站、上海市奉贤区水文站、上海市嘉定区水文站、广州市城市排水监测站。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动一分光光度法

警告：实验中所使用的硫酸具有强氧化性和腐蚀性，试剂配制应在通风橱内进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定地表水和地下水中高锰酸盐指数的连续流动一分光光度法。

本标准适用于氯离子浓度 $\leq 300 \text{ mg/L}$ 的地表水和地下水中高锰酸盐指数（以 O_2 计）的测定。

方法的检出限为 0.08 mg/L ，测定下限为 0.32 mg/L 。

2 规范性引用文件

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

GB 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

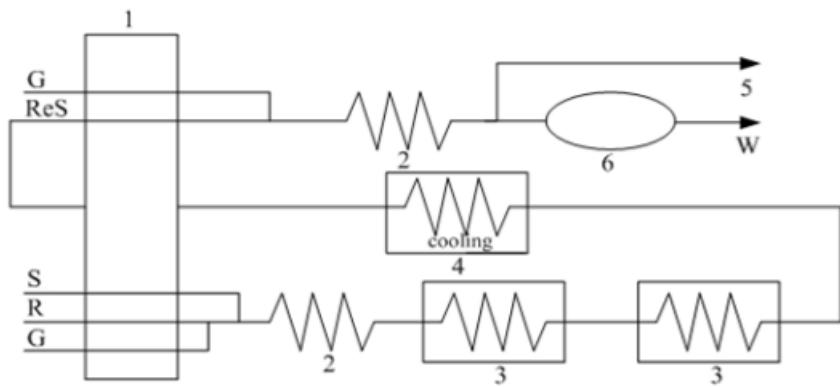
HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 方法原理

在密闭的管路中，试样与酸性高锰酸钾溶液在蠕动泵的推动下连续流动，按特定的顺序和比例混合，并被气泡按一定间隔规律地隔开，试样中的某些有机物及无机还原性物质与高锰酸钾在加热条件下（ $95 \text{ }^\circ\text{C} \sim 98 \text{ }^\circ\text{C}$ ）发生氧化反应后进入流动检测池，于 520 nm 波长处测定剩余高锰酸钾的吸光度。在一定浓度范围内，试样的高锰酸盐指数值与其对应的高锰酸钾吸光度减少值呈线性相关。

参考工作流程示意图，见图 1。



1—蠕动泵；2—混合反应圈；3—加热池（圈）；4—冷却池（圈）；5—除气泡；
6—流动检测池；S—试样；R—酸试剂；G—空气；W—废液；ReS—二次进样。

图1 连续流动一分光光度法测定高锰酸盐指数参考工作流程示意图

4 干扰和消除

4.1 氯离子对测定结果有正干扰，可采用稀释方法消除干扰。

4.2 水样浑浊或有色时会干扰测定，浑浊的水样应自然静置 30 min 后取上层不含沉降性固体的水样分析，有色的水样可采用稀释方法消除干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水的可氧化物质含量应符合 GB/T 6682 的二级水要求。

5.1 硫酸 (H₂SO₄) : w ∈ [95%, 98%]。

5.2 高锰酸钾 (KMnO₄) : 优级纯。

5.3 草酸 (H₂C₂O₄)。

5.4 硫酸溶液：体积比 1: 3。

在不断搅拌下，将 100 mL 硫酸 (5.1) 缓慢加入到 300 mL 水中，冷却。

5.5 高锰酸钾贮备液：c(KMnO₄) ≈ 20 mmol/L。

称取 3.2 g 高锰酸钾 (5.2) 置于烧杯中，溶解于适量水并稀释至约 1000 mL，于 90 °C ~ 95 °C 水浴中加热 2 h，冷却。加盖存放 2 d 后，倾出清液并用滤纸过滤，贮于棕色玻璃瓶中，于暗处保存，常温可保存 60 d。亦可购买市售有证标准溶液。

5.6 高锰酸钾使用液。

量取高锰酸钾贮备液 (5.5) 14 mL，于适量水中混匀，加 65 mL 硫酸溶液 (5.4)，定容至 1000 mL。倒入烧杯中煮沸 1 min 后超声脱气，冷却后贮于棕色玻璃瓶中。4 °C 以下冷藏保存，有效期为 7 d。

5.7 高锰酸盐指数标准贮备液。

使用葡萄糖配制的高锰酸盐指数市售标准物质，打开后按使用说明进行使用，避免玷污。

5.8 高锰酸盐指数标准使用液：ρ(I_{Mn}) = 50.00 mg/L。

移取 5mL 高锰酸盐指数标准贮备液（5.7），用水稀释，定容至 100 mL，配制成高锰酸盐指数浓度值为 50.00 mg/L 的标准使用液。临用现配。

5.9 草酸溶液（清洗溶液）： $\rho(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \approx 5 \text{ g/L}$ 。

称取 5 g 草酸（5.3），溶于少量水中，稀释至 1000 mL。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶：棕色硬质玻璃瓶。

6.2 连续流动分析仪：由自动进样器（可配置匀质部件）、化学反应单元（由多通道蠕动泵、混合反应圈、加热池、冷却池等组成）、检测单元（流动检测池）、数据处理单元等组成。

6.3 分析天平：感量为 0.01 g。

6.4 超声波清洗机：超声频率 40 kHz，超声功率 500 W。

6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

按照 HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 493 等相关规定采集和保存样品。采集的水样贮存于采样瓶（6.1）中，6h 内完成分析。若样品不能立即分析，应加入硫酸溶液（5.4）调节样品 pH 值 1~2，4 ℃以下冷藏保存，48h 内测定。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

按照仪器说明书连接连续流动分析仪（6.2）的管路和线路，开启仪器预热，按照表 1 设置仪器参考条件（或根据仪器运行状况，参考仪器说明书优化）。用水代替试剂，检查分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性，待吸光度基线稳定后，将水更换为高锰酸钾使用液（5.6），待吸光度基线再次稳定后，开始测定。

表 1 仪器参考条件

项目	技术指标
检测池光程	30 mm
检测波长	520 nm
加热温度	95 °C~98 °C
蠕动泵转速	6 r/min

注：不同型号的流动分析仪可参考本标准选择合适的仪器条件。

8.2 标准曲线的建立

准确移取高锰酸盐指数标准使用液（5.8）于一组容量瓶中，配制成浓度分别为0、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、6.00 mg/L、8.00 mg/L、10.00 mg/L标准系列（此为参考浓度）。按照仪器参考条件（8.1），由低浓度到高浓度依次进样测量高锰酸钾的吸光度。以标准系列溶液中高锰酸盐指数的质量浓度为横坐标，以其对应的高锰酸钾吸光度响应值为纵坐标，建立标准曲线。

注：可根据仪器灵敏度或样品的浓度范围适当调整标准曲线系列浓度点。

8.3 试样的测定

移取适量样品至连续流动分析仪（6.2）的样品管，按照与标准曲线建立（8.2）的相同条件测定试样。如果测定结果超过标准曲线最高浓度点，应稀释后测定。

注：冷藏的样品需平衡至室温后分析。

8.4 实验室空白试验

以同批次实验用水代替样品，按照与试样测定（8.3）相同的条件和步骤，测定实验室空白。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中高锰酸盐指数以每升样品消耗氧的质量表示，按照公式（1）进行计算。

$$I_{Mn} = \frac{y - a}{b} \times f \quad (1)$$

式中： I_{Mn} ——样品中高锰酸盐指数的质量浓度，mg/L；

y ——样品的吸光度响应值；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率；

f ——样品的稀释倍数。

9.2 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后的位数与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室对高锰酸盐指数浓度为 $2.63 \text{ mg/L} \pm 0.25 \text{ mg/L}$ 、 $4.18 \text{ mg/L} \pm 0.40 \text{ mg/L}$ 和 $5.57 \text{ mg/L} \pm 0.39 \text{ mg/L}$ 统一有证标准样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 $1.1\% \sim 4.9\%$ 、 $0.55\% \sim 2.3\%$ 和 $0.43\% \sim 2.3\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为 2.8% 、 2.1% 和 1.5% ，重复性限分别为 0.19 mg/L 、 0.16 mg/L 和 0.22 mg/L ，再现性限分别为 0.27 mg/L 、 0.29 mg/L 和 0.32 mg/L 。

8 家实验室分别对高锰酸盐指数浓度为 $1.32 \text{ mg/L} \sim 6.14 \text{ mg/L}$ 的地表水实际样品进行重复性分析试验，实验室内相对标准偏差范围为 $0.24\% \sim 9.8\%$ 。

8 家实验室分别对高锰酸盐指数浓度为 $0.49 \text{ mg/L} \sim 4.70 \text{ mg/L}$ 的地下水实际样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差范围为 $0.68\% \sim 6.3\%$ 。

方法精密度具体测试结果参见附录 A。

10.2 正确度

6 家实验室对高锰酸盐指数为 $2.63 \text{ mg/L} \pm 0.25 \text{ mg/L}$ 、 $4.18 \text{ mg/L} \pm 0.40 \text{ mg/L}$ 和 $5.57 \text{ mg/L} \pm 0.39 \text{ mg/L}$ 的有证标准样品进行了测定，相对误差分别为 $-2.7\% \sim 6.1\%$ 、 $-0.48\% \sim 4.3\%$ 和 $-0.18\% \sim 3.6\%$ ，相对误差最终值为 $1.5\% \pm 5.6\%$ 、 $2.4\% \pm 4.2\%$ 和 $1.1\% \pm 3.2\%$ 。

8 家实验室分别对地表水、地下水 2 种不同类型的实际样品进行加标测定，加标回收率分别为： $92.7\% \sim 114\%$ 、 $91.0\% \sim 107\%$ 。

方法正确度具体测试结果参见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 每 20 个或每批样品（少于 20 个）应至少测定 2 个实验室空白试样，测定值不得超过方法检出限。

11.2 每批样品测定应建立标准曲线，标准曲线应不少于 5 个浓度点（不包括零浓度点），标准曲线的相关系数（ γ ）应 ≥ 0.999 。每 20 个或每批样品（少于 20 个）应至少测定一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新绘制标准曲线。

11.3 每 20 个或每批样品（少于 20 个）应至少测定 10% 的平行样，样品数量小于 10 个时应至少测定 1 个平行样，其测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

11.4 每 20 个或每批样品（少于 20 个）应至少测定一个有证标准样品。有证标准样品测定值应在其给出的不确定度范围内。

12 注意事项

12. 1 高锰酸钾使用液（5.6）应保持澄清，如有颗粒物应过滤后使用。冷藏的试剂使用前需平衡至室温。
12. 2 仪器运行中若出现气泡干扰测定，需将试剂、实验用水作超声脱气处理。
12. 3 根据仪器工作状态，按仪器说明书适当调整高锰酸钾使用液（5.6）中硫酸溶液（5.4）、高锰酸钾贮备液（5.5）的取用量，直至标准曲线符合线性要求。
12. 4 每天分析完毕后，用水清洗仪器管路 30 min。流动检测池中的滤光片应及时取下放入干燥器中，防尘防湿。
12. 5 仪器管路出现红褐色附着物或吸光度基线变差时，用草酸溶液（5.9）清洗管路 30 min，再用水清洗 30 min。随后用高锰酸盐指数标准溶液（可采用标准曲线最高浓度）连续进样测定，直至吸光度响应值稳定，符合仪器使用要求。

附录 A
(资料性附录)
方法的准确度

6 家实验室测定的方法精密度结果见表A.1和表A.2, 方法正确度结果见表A.3和表A.4。

表 A.1 高锰酸盐指数精密度汇总表 (标准溶液)

样品类型	浓度 (mg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
标准溶液	2.63±0.25	1.1~4.9	2.8	0.19	0.27
	4.18±0.40	0.55~2.3	2.1	0.16	0.29
	5.57±0.39	0.43~2.3	1.5	0.22	0.32

表 A.2 高锰酸盐指数精密度汇总表 (实际样品)

样品类型	浓度 (mg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)
地表水	1.32~6.14	0.24~9.8
地下水	0.49~4.70	0.68~6.3

表 A.3 高锰酸盐指数正确度汇总表 (有证标准物质)

样品类型	浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
有证标准物质	2.63±0.25	-2.7~6.1	1.5±5.6
	4.18±0.40	-0.48~4.3	2.4±4.2
	5.57±0.39	-0.18~3.6	1.1±3.2

表 A.4 高锰酸盐指数正确度汇总表（实际样品）

样品类型	加标前浓度均值 (mg/L)	加标后浓度均值 (mg/L)	加标回收率 (%)	加标回收率 最终值 (%)
地表水	2.60	4.58	99.0	101±11
	2.18	4.04	101	
	2.21	2.24	114	
	1.99	3.82	92.7	
	2.27	4.21	108	
	1.81	3.96	95.1	
	3.43	7.15	93.0	
	3.34	5.76	101	
	3.75	4.55	107	
	1.92	5.85	99.2	
	3.67	6.87	98.4	
	3.57	8.47	108	
	6.14	9.13	99.7	
	5.41	8.24	98.5	
	5.60	5.44	106	
	3.38	7.20	97.3	
	3.74	6.80	95.2	
	4.93	9.48	101	
	4.97	9.93	99.2	
地下水	3.63	7.77	104	98.2±9.2
	1.33	2.43	110	
	1.32	2.28	96.2	
	1.70	3.72	101.1	
	2.00	3.55	103.2	
	1.72	3.31	95.6	
	4.70	7.21	96.2	
	1.55	1.57	105	
	0.98	1.89	91.0	
	0.61	1.56	95.0	
	4.29	6.38	91.7	
	3.07	6.55	98.4	

样品类型	加标前浓度均值	加标后浓度均值	加标回收率	加标回收率 最终值 (%)
	0.84	2.31	104	
	0.76	1.17	104	
	1.22	2.60	92.1	
	0.94	1.91	97.0	
	3.02	5.16	93.9	
	1.20	2.27	107	
	2.26	4.30	102	
	3.86	7.81	98.7	
	1.49	2.96	97.6	
	0.83	2.41	105.3	
	3.06	5.08	100.8	