



T/CAIA

团体标准

T/CAIA/SH026 —2025

地表水和饮用水 高锰酸盐指数的测定 自动滴定法

Surface water and drinking water—Determination of permanganate index—
Automatic titration

2025-07-01 发布

2025-08-01 实施

中国分析测试协会

发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国分析测试协会（CAIA）提出并归口。

地表水和饮用水 高锰酸盐指数的测定 自动滴定法

重要提示：使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了用自动滴定法测定高锰酸盐指数的方法。

本文件适用于地表水和饮用水中高锰酸盐指数的测定，方法检出限为 0.13 mg/L，测定范围为 0.50 mg/L~4.50 mg/L 的水样测试，水样氯离子质量浓度不应大于 300 mg/L。其他类型水样可参考本文件执行。

2 规范性引用文件

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

GB 11892 水质 高锰酸盐指数的测定

GB/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 第 2 部分：水样的采集与保存

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

HJ 828 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

SL 219 水环境监测规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

在酸性溶液中，在沸水浴加热条件下，水样中部分还原性物质和高锰酸钾发生氧化反应，用过量的草酸钠还原消解后剩余的高锰酸钾，采用高锰酸钾标准溶液滴定过量的草酸钠，通过计算得到水样中高锰酸盐指数。

5 试剂和材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。实验用水应符合 GB/T 6682 规定的三级水的要求。

5.1 硫酸 (H_2SO_4)，优级纯，1.84 g/mL

5.2 草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)，基准试剂

5.3 硫酸溶液，1+3

在玻璃棒不断搅拌下，用量筒称取 100 mL 硫酸 (5.1)，沿杯壁缓慢加入到 300 mL 水中。趁热加入数滴高锰酸钾标准溶液 (5.5.2) 直至溶液出现粉红色。

5.4 草酸钠标准溶液

5.4.1 草酸钠标准贮备液， $c(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.1000 \text{ mol/L}$

可按照下列方法配制，亦可直接购买市售有证标准物质/标准样品。

称取 0.6705 g 经 120 °C 烘干 2 h 并放冷的草酸钠 (5.2) 溶解于水中，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至容量瓶标线，混匀，置 4 °C 保存。

5.4.2 草酸钠标准使用液， $c(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.0100 \text{ mol/L}$

用移液管吸取 50.00 mL 草酸钠贮备液 (5.4.1) 于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至容量瓶标线，混匀。

5.5 高锰酸钾标准溶液

5.5.1 高锰酸钾标准贮备液， $c(1/5 \text{KMnO}_4) \approx 0.1 \text{ mol/L}$

用分析天平称量 3.2 g 高锰酸钾溶解于盛有水的烧杯中，并稀释至 1000 mL，将烧杯放置于 90 °C ~95°C 水浴中加热 2 h，冷却。存放 2 天后倾出上清液贮于棕色瓶中。

5.5.2 高锰酸钾标准滴定液， $c(1/5 \text{KMnO}_4) \approx 0.01 \text{ mol/L}$

用移液管吸取 100 mL 高锰酸钾标准贮备液 (5.5.1) 于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至容量瓶标线，混匀，此溶液在暗处保存，使用当天标定其浓度。

5.6 硝酸银溶液， $c(\text{AgNO}_3) = 0.141 \text{ mol/L}$

称取 2.395 g 硝酸银溶于适量蒸馏水中，再稀释至 100 mL，摇匀，贮于棕色滴瓶中。

5.7 铬酸钾溶液，50 g/L

称取 5.0 g 铬酸钾溶解于少量水中，滴加硝酸银溶液 (5.6) 至有红色沉淀生成，摇匀，静置 12 h，过滤并用蒸馏水将滤液稀释至 100 mL。

5.8 氢氧化钠溶液，10 g/L

称取1.0 g氢氧化钠溶于适量蒸馏水中，再稀释至100 mL，摇匀，贮于滴瓶中。

5.9 标准物质

要求使用有证标准物质/标准样品（CRM）。

6 仪器设备

6.1 全自动高锰酸盐指数分析仪：包括控制系统、数据处理系统、样品杯搬运组件、水浴消解组件、加试剂组件、滴定组件。仪器工作环境需根据仪器说明书规定执行。

6.2 直型样品杯：高硼硅或石英。

6.3 天平：精度为万分之一的天平。

7 样品

7.1 水样采集与保存

地表水水样的采集按照 SL 219 和 HJ 91.2 的相关规定执行；饮用水水样的采集按照 GB/T 5750.2 的相关规定执行。水样采集和保存应符合 GB 11892 的要求。

7.2 水样氯离子的测定

按HJ 828的方法进行水样中氯离子浓度的粗判,即取 10.0 mL 含氯水样于锥形瓶中,稀释至 20 mL,用氢氧化钠溶液（5.8）调至中性（pH 试纸判定即可），加入 1 滴铬酸钾指示剂（5.7），用滴管滴加硝酸银溶液（5.6），并不断摇匀，直至出现砖红色沉淀，记录滴数，换算成体积，粗略确定水样中氯离子的含量。

为方便快捷地估算氯离子含量,先估算所用滴管滴下每滴液体的体积,根据化学分析中每滴体积(如下按 0.04 mL 给出示例) 计算给出氯离子含量与滴数的粗略换算表（表 1）。

表 1 氯离子含量与滴数的粗略换算表（水样取样量为 10.0 mL）

硝酸银滴数	氯离子测试浓度值（mg/L）
5	100
10	200
15	300

8 试验步骤

8.1 分析仪开机及准备

参考仪器说明书，开启分析仪，确保分析仪正常。

8.2 水样测定

量取水样 100.0 mL 放入直型样品杯 (6.2) 中, 分析仪加试剂组件向直型样品杯中加入 5.0 mL 硫酸溶液 (5.3) 和 10.00 mL 高锰酸钾标准滴定液 (5.5.2), 样品杯搬运组件将直型样品杯置于水浴消解组件内沸水浴消解 30 min。消解完成后, 加试剂组件向直型样品杯中加入 10.00 mL 草酸钠标准使用液 (5.4.2), 混匀后, 滴定组件使用高锰酸钾标准滴定液 (5.5.2) 进行滴定, 样品杯中溶液颜色变为粉红色自动停止滴定, 分析仪获得滴定所消耗的高锰酸钾标准滴定液 (5.5.2) 体积, 水样中高锰酸盐指数, 以每升样品消耗毫克氧数来表示 (O_2 , mg/L), 按照公式 (1) 计算。

$$I_{Mn1} = \frac{[(10 + V_1) \times K - 10] \times c \times 8 \times 1000}{100} \dots\dots\dots (1)$$

式中: I_{Mn1} ——水样中高锰酸盐指数, mg/L;

V_1 ——水样滴定时, 消耗高锰酸钾标准滴定液的体积, mL;

K ——校正系数;

c ——草酸钠标准使用液的浓度, 0.01 mol/L。

注: 如在高原地区, 报出数据时, 需注明水的沸点。

8.3 空白试验

取实验用水代替水样, 分析仪按照与水样测定 (8.2) 相同的操作步骤进行空白试样测定。

8.4 高锰酸钾标准溶液的标定

分析仪加试剂组件向水样测定 (8.2) 或空白试验 (8.3) 滴定后的溶液中加入 10.00 mL 草酸钠标准使用液 (5.4.2), 滴定组件用高锰酸钾标准滴定液 (5.5.2) 继续滴定, 至样品杯中溶液颜色变为粉红色自动停止滴定, 分析仪记录测定所消耗的高锰酸钾标准溶液体积 (V_2), 计算高锰酸钾溶液的校正系数 K 值 ($K=10.00/V_2$), 校正系数 K 值应介于 0.95~1.01 之间。

9 试验数据处理

9.1 结果计算

按照公式 (2) 计算地表水/饮用水水样中高锰酸盐指数:

$$I_{Mn} = \left(I_{Mn1} - I_{Mn0} \times \frac{V_4 - V_3}{V_4} \right) \times \frac{V_4}{V_3} \dots\dots\dots (2)$$

式中: I_{Mn} ——水样中高锰酸盐指数, mg/L;

I_{Mn1} ——分析仪测得的水样中高锰酸盐指数, mg/L;

I_{Mn0} ——分析仪测得的空白样中高锰酸盐指数, mg/L;

V_3 ——水样取样体积，mL；

V_4 ——水样定容体积，mL。

9.2 结果表示

当 $I_{Mn} < 10$ mg/L 时，保留至小数点后 2 位；当测定结果 $I_{Mn} \geq 10.0$ mg/L 时，保留至小数点后 1 位。

10 精密度

本文件的精密度已通过试验验证，精密度数据见附录A。

高锰酸盐指数（ m ）与试验结果的重复性限（ r ）和再现性限（ R ）间关系如下：

重复性限 $r = 0.0915m^{0.3333}$

再现性限 $R = 0.106m + 0.0451$

11 质量保证和质量控制

在样品检测过程中，每批次检测都应对标准样品进行检测，标准样品测定值应在证书的扩展不确定度范围内。标准样品的含量以被测物附近的浓度为宜。

12 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- a) 试验对象；
- b) 所使用的标准（包括发布或出版年号）；
- c) 结果；
- d) 观察到的异常现象；
- e) 试验日期。

附录 A
(资料性)
精密度数据

本文件的精密度试验由 8 个实验室对 7 个水平的地表水和 8 个水平的饮用水的高锰酸盐指数进行测试。每个实验室对每个水平测定 6 次。具体的重复性限 r 和再现性限 R 见表 A。

表A 精密度测试结果

平均值 (mg/L)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
0.33	0.06	0.15
0.36	0.06	0.12
0.46	0.08	0.08
0.47	0.08	0.14
0.70	0.06	0.10
0.73	0.09	0.09
1.27	0.12	0.12
1.48	0.10	0.29
2.25	0.11	0.15
2.56	0.12	0.33
3.03	0.14	0.18
3.38	0.15	0.43
3.85	0.17	0.58
4.70	0.11	0.55
4.74	0.17	0.58

附录 B
（资料性）
起草单位和主要起草人

本文件主要起草单位：浙江省生态环境监测中心、杭州谱育科技发展有限公司。

本文件参与起草单位：中国环境监测总站、中国城市规划设计研究院、湖北省生态环境厅襄阳生态环境监测中心、淮安市涟水生态环境监测监控站、徐州市丰县环境监测站、中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所、浙江省质量科学研究院。

本文件起草人：金扬旻、李文攀、梁涛、罗德伟、郭志祥、王淑贤、岳银玲、刘佳莹、许秀艳、王秋敏、王猛、宋影、程晓寒、唐小燕、李卓恩、刘晓庆、黄澈、任奕婧。