

DB 54

西藏自治区地方标准

DB54/T 0486—2025

水质 高海拔地区高锰酸盐指数的测定

2025 - 07 - 23 发布

2025 - 08 - 23 实施

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法原理 1

5 干扰和消除 2

6 试剂和材料 2

7 仪器和设备 2

8 样品采集与保存 3

9 分析步骤 3

10 结果计算与表示 4

11 准确度 5

12 质量保证和质量控制 5

13 废物处置 5

14 注意事项 5

附录 A（资料性） 不同海拔高度对应参考水浴加热时间 6

附录 B（资料性） 不同海拔高度地市与水浴消解时长参考关系 7

前 言

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

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由西藏自治区生态环境监测中心提出。

本文件由西藏自治区生态环境保护厅归口。

本文件起草单位：西藏自治区生态环境监测中心、中国环境监测总站、江西省生态环境监测中心。

本文件主要起草人：索娜卓嘎，杨小红，次仁曲珍，扎西次丹，贾小华，陈旭，符晓鹏，贡桑多吉，阿琼，德吉央宗，尼霞次仁，格桑德吉，陈芬，高明，张振欣，吴萌萌，付强。

水质 高海拔地区高锰酸盐指数的测定

1 范围

本文件规定了高海拔地区高锰酸盐指数测定的规范性引用文件、术语和定义、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、分析步骤、结果计算与表示、精密度与正确度、质量保证和质量控制、废物处置、注意事项等基本要求。

本文件适用于地表水、水源水中高锰酸盐指数的测定。

本文件的检出限为0.4 mg/L，测定下限为1.1 mg/L。

2 规范性引用文件

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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

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范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 高锰酸盐指数

在一定条件下，用高锰酸钾氧化或部分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，是反映水体中有机和无机可氧化物质污染的常用指标。

注：高锰酸盐指数不能作为理论需氧量或总有机物含量的指标，因为在规定的条件下，许多有机物只能部分被氧化，易挥发的有机物也不包含在测定值之内。

4 方法原理

4.1 酸性容量法

酸性容量法适用于测定氯离子浓度小于等于300 mg/L（稀释后）的水中高锰酸盐指数。样品中加入已知量的高锰酸钾和硫酸，在沸水浴中加热适当时长，高锰酸钾氧化或部分氧化样品中的某些有机物和无机还原性物质，反应后加入过量的草酸钠还原剩余的高锰酸钾，再用高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸钠。通过计算得到样品的高锰酸盐指数。

4.2 碱性容量法

碱性容量法适用于测定氯离子浓度在300 mg/L~3 000 mg/L（稀释后）的水中高锰酸盐指数。样品中加入已知量的高锰酸钾和氢氧化钠，在沸水浴中加热适当时长，高锰酸钾氧化或部分氧化样品中的某

些有机物和无机还原性物质，反应后加入硫酸和过量的草酸钠还原剩余的高锰酸钾，再用高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸钠。通过计算得到样品的高锰酸盐指数。

5 干扰和消除

氯离子对测定结果有正干扰，当氯离子浓度大于300 mg/L，可采用稀释方法消除干扰。

6 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，实验用水为纯水。

6.1 硫酸(H_2SO_4): $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/ml}$, $w \in [95\%, 98\%]$ 。

6.2 氢氧化钠(NaOH)。

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

使用前应于120°C干燥2 h，在干燥器中冷却至室温，备用。

6.4 高锰酸钾(KMnO_4): 优级纯。

6.5 硫酸溶液: 体积比 1:3。

在不断搅拌下，将100 ml硫酸（6.1）缓慢加入到300 ml水中，冷却后贮存于玻璃瓶中，备用。

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

称取50 g氢氧化钠（6.2）溶于水并稀释至100 ml，冷却后贮存于聚乙烯瓶中密封可保存3个月。

6.7 草酸钠标准贮备液: $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=50 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取0.6705 g草酸钠（6.3），溶于少量水，转移至100 ml容量瓶中，用水定容，混匀。此溶液于4°C以下密封保存，有效期2个月。亦可购买市售有证标准溶液。

6.8 高锰酸钾标准贮备液: $c(\text{KMnO}_4) \approx 20 \text{ mmol/L}$ 。

称取3.2 g高锰酸钾（6.4）置于烧杯中，溶解于适量水并稀释至约1 000 ml，煮沸15 min。加盖存放两天后，倾出上清液或用滤纸过滤并用水稀释至约1 000 ml，贮于棕色瓶中，有效期2个月。亦可购买市售有证标准溶液。

6.9 草酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=5.0 \text{ mmol/L}$ 。

准确移取10.00 ml草酸钠标准贮备液（6.7）于100 ml容量瓶中，用水定容，混匀，临用现配。

6.10 高锰酸钾标准溶液: $c(\text{KMnO}_4) \approx 2.0 \text{ mmol/L}$ 。

准确量取100 ml高锰酸钾标准贮备液（6.8）于1 000 ml容量瓶中，用水定容，摇匀。此溶液在暗处保存，使用当天标定其浓度。

7 仪器和设备

- 7.1 电热恒温水浴锅，温度范围（室温～100℃）。
- 7.2 酸式滴定管，25 ml，A 级。
- 7.3 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品采集与保存

按照HJ 91.2、HJ 164和HJ 493等相关规定采集和保存样品，采集的水样贮存于棕色硬质玻璃采样瓶中（容积不小于500 ml），6 h内完成分析。如样品不能立即分析，应加入硫酸（6.1）至pH≤2，4℃以下冷藏保存，2 d内测定。

9 分析步骤

9.1 样品测定

9.1.1 酸性容量法

准确量取100 ml充分混合均匀的样品（或分取适量，用水稀释至100 ml），置于250 ml锥形瓶中，加入5 ml硫酸溶液（6.5），准确加入10.00 ml高锰酸钾标准溶液（6.10），摇匀。将锥形瓶置于沸水浴，水浴沸腾开始计时（不同海拔地区水浴时间参考附录A中图 A.1）。取出后立即准确加入10.00 ml草酸钠标准溶液（6.9），趁热用高锰酸钾标准溶液（6.10）滴定至刚出现粉红色，并保持30 s不退色。记录消耗的高锰酸钾标准溶液（6.10）体积。

9.1.2 碱性容量法

准确量取100 ml充分混合均匀的样品（或分取适量，用水稀释至100 ml），置于250 ml锥形瓶中，加入0.5 ml氢氧化钠溶液（6.6），准确加入10.00 ml高锰酸钾标准溶液（6.10），摇匀。将锥形瓶置于沸水浴，水浴沸腾开始计时（不同海拔地区水浴时间参考附录A中表 A.1）。取出后立即加入10 ml硫酸溶液（6.5），再准确加入10.00 ml草酸钠标准溶液（6.9），趁热用高锰酸钾标准溶液（6.10）滴定至刚出现粉红色，并保持30 s不退色。记录消耗的高锰酸钾标准溶液（6.10）体积。

- 注1：沸水浴的水面要高于锥形瓶内的液面。
- 注2：取样量以高锰酸钾标准溶液（6.10）滴定体积在3 ml～6 ml为宜。加热时，如溶液红色褪去，说明高锰酸钾量不够，须重新取样，经稀释后测定。
- 注3：自加热结束后趁热滴定，若溶液温度低于60℃，需加热至80℃左右。

9.2 空白试验

用实验用水代替样品，按照与样品测定（9.1）相同的步骤测定空白样品。

9.3 高锰酸钾标准溶液（6.10）的标定

向空白试验（9.2）滴定后的溶液中准确加入10.00 ml草酸钠标准溶液（6.9），用高锰酸钾标准溶液（6.10）滴定至刚出现粉红色，并保持30 s不退色。记录消耗的高锰酸钾标准溶液（6.10）体积V₁。高锰酸钾标准溶液的浓度按照公式（1）计算。

$$c_1 = \frac{10.00 \times 5.0}{V_1} \times \frac{2}{5} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- c_1 ——高锰酸钾标准溶液浓度(mmol/L);
- 10.00——草酸钠标准溶液的体积(ml);
- 5.0——草酸钠标准溶液的浓度(mmol/L);
- V_1 ——标定中所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积(ml);
- 2/5——标定化学反应式中，高锰酸钾和草酸钠的化学计量比。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

10.1.1 空白样品结果计算

空白样品测定结果，按照公式（2）计算：

$$I_{Mn} = c_1 \times \frac{V_0}{V} \times 32 \times \frac{5}{4} \cdots \cdots (2)$$

式中：

- I_{Mn} ——空白样品的高锰酸盐指数，以 O₂ 计(mg/L);
- c_1 ——高锰酸钾标准溶液的浓度(mmol/L);
- V_0 ——滴定空白样品时所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积(ml);
- V ——空白水样的体积(ml);
- 32——O₂ 的摩尔质量(g/mol);
- 5/4——高锰酸钾和氧的化学计量比。

10.1.2 样品结果计算

水样的高锰酸盐指数（ I_{Mn} ）以每升水样消耗氧的质量表示，按照公式（3）计算：

$$I_{Mn} = c_1 \times \frac{(V_2-V_0)}{V} \times 32 \times \frac{5}{4} \cdots \cdots (3)$$

式中：

- I_{Mn} ——水样的高锰酸盐指数，以 O₂ 计(mg/L);
- c_1 ——高锰酸钾标准溶液的浓度(mmol/L);
- V_2 ——滴定样品时所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积(ml);
- V_0 ——滴定空白样品时所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积(ml);
- V ——水样的体积(ml);
- 32——O₂ 的摩尔质量(g/mol);
- 5/4——高锰酸钾和氧的化学计量比。

10.2 结果表示

测定结果小数位数与检出限一致，最多保留三位有效数字。

11 精密度与正确度

11.1 精密度

按照酸性容量法在5个不同海拔所在地，分别对加标浓度为1.00 mg/L、3.00 mg/L 和 5.00 mg/L 的样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为：1.9%~7.8%、2.5%~8.2%、5.3%~14%、4.8%~16%、2.3%~8.8%。实验室间相对标准偏差分别为 17%、6.5%、4.9%。

按照碱性容量法在5个不同海拔所在地，对分别对加标浓度为1.00 mg/L、3.00 mg/L和5.00 mg/L的碱性样品（氯离子浓度约为3 000 mg/L）重复测定6次，实验室内相对标准偏差分别为：1.9%~7.8%、2.5%~8.2%、4.8%~16%、2.3%~8.8%、3.3%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 13%、7.8%、7.3%。

11.2 正确度

在5个不同海拔城市分别对高锰酸盐指数浓度为 2.11 ± 0.24 mg/L、 6.79 ± 0.67 mg/L、 9.48 ± 0.67 mg/L的有证标准物质重复测定6次：实验室内相对误差范围分别为：0.66%~1.99%、2.09%~9.31%、2.01%~9.35%、2.09%~9.11%、2.03%~9.49%；实验室间相对误差分别为：2.54%、1.69%、1.53%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白实验

每批样品应至少进行1次空白试验，测定结果应低于方法检出限。

12.2 平行实验

每批样品应至少测定10%的平行双样，样品量不足10个时，应至少测定1个平行双样，其测定结果相对偏差应在20%以内。

12.3 有证标准物质

每10个样品或每批次（少于10个样品）需分析一个有证标准样品，其测定结果应在给定的保证值范围内。

13 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，依法处置。

14 注意事项

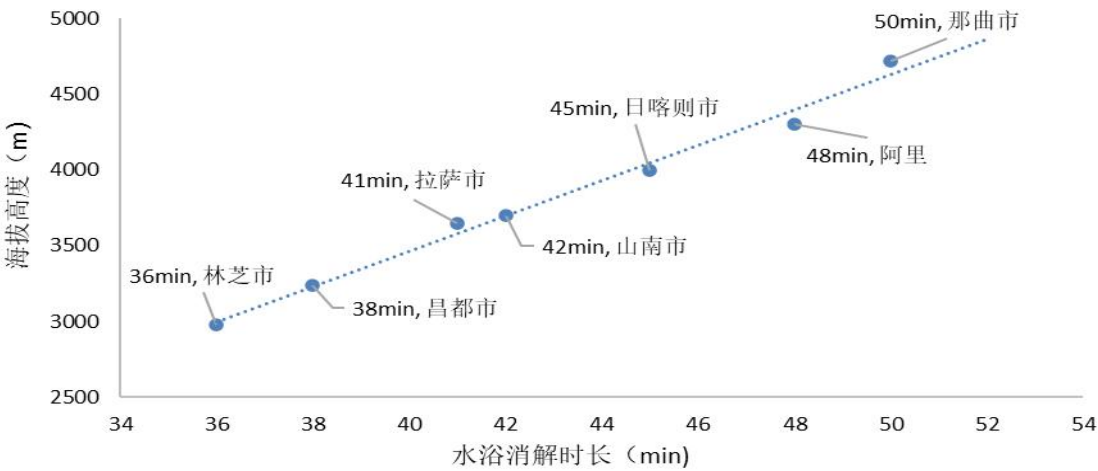
滴定时采取慢-快-慢的滴定速度，临近终点时，紫红色褪去很慢，应减缓滴定速度，同时充分摇匀，最后滴加半滴高锰酸钾标准溶液（6.10），在摇匀后半分钟内仍保持微红色不褪，表明已达终点。

附录 A
(资料性)

A.1 不同海拔高度对应参考水浴加热时间

不同海拔高度对应参考水浴加热时间，见图A.1。

图 A.1 不同海拔高度对应参考水浴加热时间



附 录 B
(资料性)

B.1 不同海拔高度地市与水浴消解时长参考关系

不同海拔高度地市与水浴消解时长参考关系，见表B.1。

表 B.1 不同海拔高度地市与水浴消解时长参考关系

城市	消解时长（min）	海拔高度(m)
林芝市	36	2980
昌都市	38	3240
拉萨市	40	3650
山南市	40	3700
日喀则市	42	3821
阿里地区	48	4300
那曲市	50	4721