

ICS 编号
CCS 编号

团 体 标 准

T/LNHES XXX—XXXX

水质 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析分光光度法

Water quality—Determination of permanganate
index—Continuous flow analysis spectrophotometric method

(征求意见稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

辽宁省水利学会 发布

目 次

前 言	1
1 范围	2
2 规范性引用文件	2
3 术语和定义	2
4 方法原理	2
4.1 连续流动分析仪工作原理	2
4.2 化学反应原理	2
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	3
7 仪器和设备	3
8 样品	3
8.1 样品的采集与保存	3
8.2 样品的制备	3
9 分析步骤	3
9.1 仪器调试	3
9.2 校准	4
9.3 样品的测定	4
10 结果计算与表示	4
10.1 结果计算	4
10.2 结果表示	4
11 精密度和正确度	4
11.1 精密度	4
11.2 正确度	5
12 质量保证和质量控制	5
12.1 校准	5
12.2 空白试验	5
12.3 平行样	5
12.4 加标回收	5
13 注意事项	5
14 废液处理	5
附录 A（资料性）精密度和正确度数据表	6
参考文献	8

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》、GB/T 20001.4—2015 《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》和 T/CHES 53—2021 《水质监测分析方法标准编制技术导则》的规定起草。

本文件共分为 14 章和 1 个附录，主要内容包括连续流动分析分光光度法测定水中高锰酸盐指数的测定范围、方法原理、干扰和消除、方法测定所用的试剂和材料、样品的采集与保存以及具体的分析步骤等。

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。

本文件由辽宁省水利学会归口。

本文件主编单位：辽宁省河库管理服务中心（辽宁省水文局）

本文件主要起草人：吕宝阔、吴迪、周宇、白伟桦、毛玉凤、李耀伟、费卓越、万太斌、李荧荧、王爽、祁晓红、胡耘赫、孙厚多、周默、何川、冯晴。

水质 高锰酸盐指数的测定

连续流动分析分光光度法

1 范围

本文件规定了测定水中高锰酸盐指数的连续流动分析分光光度法。

本文件适用于饮用水、地下水和地表水中高锰酸盐指数的测定。

本文件适用于氯离子浓度低于 300 mg/L 的饮用水、地下水和地表水中高锰酸盐指数的测定。

本文件检出限为 0.10 mg/L，测定范围为 0.40~10.0 mg/L（以 O₂ 计）。当样品浓度超过 10.0 mg/L 时，宜经稀释后测定。

2 规范性引用文件

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

GB/T 11892—1989 水质 高锰酸盐指数的测定

SL 219 水环境监测规范

SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则

3 术语和定义

GB11892-1989、GB/T 5750.7-2023 界定的术语和定义适用于本文件。

4 方法原理

4.1 连续流动分析仪工作原理

样品与试剂在蠕动泵的推动下进入到化学反应模块，在密闭的管路中连续流动，被气泡按一定间隔规律地隔开，并按特定的顺序与比例混合、反应，显色完全后进入流动检测池进行光度检测。

4.2 化学反应原理

样品与酸性高锰酸钾溶液的混合消解液在 95℃条件下消解，高锰酸钾将样品中的某些有机物和无机还原性物质氧化，在 520 nm 处测定剩余高锰酸钾的吸收值，其吸收值的变化量与样品高锰酸盐指数值呈线性相关。

5 干扰和消除

水样可经离心或 0.45μm 滤膜过滤以消除浊度或色度对测定结果的干扰。

6 试剂和材料

警示：本文件所使用硫酸具有强腐蚀性和强氧化性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的超纯水、蒸馏水或同等纯度的水。

6.1 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ ，优级纯。（ ρ ：密度）

6.2 硫酸，1+3 溶液：在不断搅拌下，将 100 mL 硫酸（6.1）慢慢加入到 300 mL 水中。趁热加入数滴高锰酸钾溶液（6.3）至溶液出现粉红色。

6.3 高锰酸钾标准储备液： $c(1/5\text{KMnO}_4)\approx 0.1\text{ mol/L}$ 。（ c ：物质的量浓度）

称取 3.16 g 高锰酸钾溶解于水并稀释至 1000 mL，于 90~95℃水浴中加热此溶液两小时，冷却。存放两天后，倾出清液，贮于棕色瓶中，置于暗处保存。

6.4 硫酸溶液储备液（4 mol/L）：在不断搅拌下，将 217 mL 浓硫酸（6.1）缓慢加入 700 mL 蒸馏水中，冷却，置于 1000 mL 容量瓶中定容至刻度。

6.5 酸性高锰酸钾溶液：取 10 mL 浓度为 0.1 mol/L 高锰酸钾储备液（6.3）溶解于 915 mL 水中，加入 74.4 mL 的 4 mol/L 硫酸溶液储备液（6.4），煮沸 3min，脱气冷却后过滤使用，置于棕色玻璃瓶中。临用时现配。

6.6 高锰酸盐指数标准储备溶液：使用有证标准溶液， $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})=1000\text{ mg/L}$ 。

6.7 高锰酸盐指数标准使用溶液：按说明稀释到 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})=100\text{ mg/L}$ 。

7 仪器和设备

7.1 连续流动分析仪：自动进样器、化学反应单元（包括：多通道蠕动泵、泵管、混合反应圈、消解模块等）、比色检测单元及数据处理单元等组成。

7.2 天平：精度为 0.0001 g。

7.3 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集与保存

8.1.1 采样瓶洗涤和样品采集应按照 SL 219 的要求进行。采集的样品应置于玻璃瓶中，并尽快分析。

8.1.2 采样后加入硫酸（6.2），调节 $\text{pH}\leq 2$ 并尽快分析。如保存时间超过 6 h，则置于暗处，于 0~5℃以下保存，并在 48 h 内完成测定。

8.2 样品的制备

将采集的水样充分摇匀，取出适量作为样品。若水样较浑浊，应按第 5 章的要求消除干扰。

9 分析步骤

9.1 仪器调试

仪器的工作参数应按照仪器说明书进行设定。仪器开机且运行正常后，依次泵入

反应试剂，温度达到 95℃，待基线稳定后，开始校准和测定。

9.2 校准

9.2.1 校准曲线的制备

分别移取 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 高锰酸盐指数标准使用液（6.7）置于系列 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此系列标准溶液浓度分别为 0.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、6.00 mg/L、8.00 mg/L、10.0 mg/L（以耗氧量计）。

9.2.2 校准曲线的绘制

取适量标准系列溶液（9.2.1）分别置于样品杯中，由进样器按程序依次进行标准溶液的测定。以标准溶液的质量浓度（mg/L）为横坐标，测定峰高为纵坐标，绘制校准曲线并计算回归方程。

9.3 样品的测定

按照与绘制校准曲线相同的条件，取适量样品进行测定，记录测定峰高，从校准曲线上查得或由回归方程计算出高锰酸盐指数值。若样品的高锰酸盐指数值超出校准曲线检测范围，应将水样搅拌均匀，取适量并稀释后测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中高锰酸盐指数含量以质量浓度 ρ 计，按式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——被测试样的高锰酸盐指数的质量浓度（mg/L，以耗氧量计）；

y ——测定峰高；

a ——校准曲线方程的截距；

b ——校准曲线方程的斜率；

f ——稀释倍数。

10.2 结果表示

当测定结果小于 1.00 mg/L 时，测定结果保留至小数点后两位；大于或等于 1.00 mg/L 时，测定结果保留三位有效数字。

11 精密度和正确度

11.1 精密度

6 家实验室对高锰酸盐指数浓度分别为 1.78 mg/L、5.14 mg/L、8.72 mg/L 的统一样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.3%~3.5%、0.2%~2.5%、0.1%~3.0%；实验室间相对标准偏差分别为 3.6%、3.4%和 2.0%；重复性限分别为 0.12mg/L、0.17 mg/L 和 0.45 mg/L；再现性限分别为 0.22 mg/L、0.51 mg/L 和 0.62 mg/L。

方法精密度汇总数据参见附录 A 中表 A.1。

11.2 正确度

6 家实验室对高锰酸盐指数浓度分别为 1.78 mg/L、5.14 mg/L、8.72 mg/L 的有证标准物质进行了 6 次重复测定，相对误差分别为-6.4%~4.5%，-4.9%~5.2%和-4.0%~0.6%，相对误差最终值分别为-1.0%±7.2%，0.8%±6.8%和-1.1%±3.8%。

6 家实验室对地下水、饮用水、地表水实际水样进行加标回收率测定，测定加标回收率范围为 97.3%~105%；加标回收率最终值为（100±1.6）%。

方法正确度汇总数据参见附录 A 中表 A.2~A.3。

12 质量保证和质量控制

12.1 校准

每批样品分析均应绘制校准曲线，校准曲线的相关系数（ r ）应满足 $r \geq 0.999$ ，否则应重新绘制校准曲线。

12.2 空白试验

每批样品应至少测定 5% 的空白样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个空白样，测定结果应低于方法检出限。

12.3 平行样

每批样品应至少测定 5% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在±10%以内。

12.4 加标回收

每批样品应至少测定 5% 的加标回收样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个加标回收样，回收率应符合 SL 219 的相关规定。

13 注意事项

当试剂在管路系统中时严禁停泵，否则新生成的二氧化锰会产生严重干扰信号，若紧急停泵需用草酸钠溶液冲洗系统至少半小时以清除所有二氧化锰。

14 废液处理

实验中产生的废液应集中处理，并进行明显的标识，委托有资质的单位处理。

附录 A

(资料性)

精密度和正确度数据表

表 A.1~A.3 中给出了方法的精密度和正确度汇总数据。

表 A.1 方法的精密度

样品浓度 (mg/L)	总均值 (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)
1.78	1.76	0.3~3.5	3.6	0.12	0.22
5.14	5.18	0.2~2.5	3.4	0.17	0.51
8.72	8.62	0.1~3.0	2.0	0.45	0.62

表 A.2 方法的正确度 (有证标准物质)

样品浓度 (mg/L)	总均值 (mg/L)	$\overline{RE}$ (%)	S_{RE} (%)	相对误差范 围 (%)	相对误差最 终 (%)
1.78	1.76	-1.0	3.6	-6.4~4.5	-1.0 ± 7.2
5.14	5.18	0.8	3.4	-4.9~5.2	0.8 ± 6.8
8.72	8.62	-1.1	1.9	-4.0~0.6	-1.1 ± 3.8

($\overline{RE}$ 为 6 个验证实验室的相对误差均值; S_{RE} 是 6 个验证实验室的相对误差的标准偏差。)

表 A.3 方法的正确度 (加标回收率)

实验室编号	地下水	饮用水	地表水 1	地表水 2	地表水 3	加标 $\overline{P}_i$ %
1	102	101	101	101	99.5	101
2	101	98.2	98.7	101	99.2	99.6
3	99.0	99.7	105	101	100	101
4	99.3	97.3	99.3	100	100	99.2
5	101	99.7	100	100	100	100
6	101	100	101	103	101	101
$\overline{P}$ %	100					
$\overline{P} \pm 2 S_{\overline{P}}$ (%)	100 $\pm$ 1.6					

($\bar{P}$ 为 6 个验证实验室的加标回收率均值; $S_{\bar{P}}$ 为 6 个实验室的加标回收率的标准偏差。)

参考文献

- [1] GB 3838—2002 地表水环境质量标准
- [2] GB/T 5750.7—2023 生活饮用水标准检验方法 第 7 部分：有机物综合指标
- [3] DZ/T 0064.68—2021 地下水质检验方法 第 68 部分：耗氧量的测定 酸性高锰酸钾滴定法