

F-HZ-HJ-SZ-0038

水质—高锰酸盐指数的测定

本方法参照采用国际标准 ISO8467-1986 《水质-高锰酸盐指数的测定》。

1 范围

1.1 主题内容

本方法测定水中高锰酸盐指数。

1.2 适用范围

本方法适用于饮用水、水源水和地面水的测定，测定范围为 0.5~4.5mg/L。对污染较重的水，可少取水样，经适当稀释后测定。

本方法不适用于测定工业废水中有机污染的负荷量，如需测定，可用重铬酸钾法测定化学需氧量。

样品中无机还原性物质如 NO_2^- 、 S^{2-} 和 Fe^{2+} 等可被测定。氯离子浓度高于 300mg/L，采用在碱性介质中氧化的测定方法。

2 定义

高锰酸盐指数是反映水体中有机及无机可氧化物质污染的常用指标。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。

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地被氧化，易挥发的有机物不包含在测定值之内。

3 原理

样品中加入已知量的高锰酸钾和硫酸，在沸水浴中加热 30 分钟，高锰酸钾将样品中的某些有机物和无机还原性物质氧化，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。通过计算得到样品中高锰酸盐指数。

4 试剂

除另有说明，均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水，不得使用去离子水。

4.1 不含还原性物质的水：将 1L 蒸馏水置于全玻璃蒸馏器中，加入 10mL 硫酸(4.3)和少量高锰酸钾溶液(4.7)，蒸馏。弃去 100mL 初馏液，余下馏出液贮于具玻璃塞的细口瓶中。

4.2 硫酸(H_2SO_4)：密度(ρ_{20})为 1.84g/mL。

4.3 硫酸，1+3 溶液：在不断搅拌下，将 100mL 硫酸(4.2)慢慢加入到 300mL 水中，趁热加入数滴高锰酸钾溶液(4.7)直至溶液出现粉红色。

4.4 氢氧化钠，500g/L 溶液：称取 50g 氢氧化钠溶于水并稀释至 100mL。

4.5 草酸钠标准贮备液，浓度 $C(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 为 0.1000mol/L：称取 0.6705g 经 120℃烘干 2h 并放冷的草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)溶解水中，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀，置 4℃保存。

4.6 草酸钠标准溶液，浓度 $C(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 为 0.0100mol/L：吸取 10.00mL 草酸钠贮备液(4.5)于 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。

4.7 高锰酸钾标准贮备液，浓度 $C(1/5\text{KMnO}_4)$ 约为 0.1mol/L：称取 3.2g 高锰酸钾溶解于水并稀释至 1000mL。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。

4.8 高锰酸钾标准溶液，浓度 $C(1/5\text{KMnO}_4)$ 约为 0.01mol/L：吸取 100mL 高锰酸钾标准贮备液(4.7)于 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液在暗处可保存几个月，使用当天标定其浓度。

5 仪器

5.1 常用的实验室仪器和下列仪器。

5.2 水浴或相当的加热装置：有足够的容积和功率。

5.3 酸式滴定管，25mL。

注：新的玻璃器皿必须用酸性高锰酸钾溶液清洗干净。

6 样品的保存

采样后要加入硫酸（4.3），使样品 pH=1~2 并尽快分析。如保存时间超过 6 小时，则需置暗处，0~5℃下保存，不得超过 2 天。

7 操作步骤

7.1 吸取 100.0mL 经充分摇动、混合均匀的样品（或分取适量，用水稀释至 100mL），置于 250mL 锥形瓶中，加入 5 ± 0.5 mL 硫酸（4.3），用滴定管加入 10.00mL 高锰酸钾溶液（4.8），摇匀。将锥形瓶置于沸水浴内 30 ± 2 min（水浴沸腾，开始计时）。

7.2 取出后用滴定管加入 10.00mL 草酸钠溶液（4.6）至溶液变为无色。趁热用高锰酸钾溶液（4.8）滴定至刚出现粉红色，并保持 30 秒不退，记录消耗的高锰酸钾溶液体积。

7.3 空白试验：用 100mL 水代替样品，按步骤 7.1、7.2 测定，记录下回滴的高锰酸钾溶液（4.8）体积。

7.4 向空白试验（7.3）滴定后的溶液中加入 10.00mL 草酸钠溶液（4.6）。如果需要，将溶液加热至 80℃。用高锰酸钾溶液（4.8）继续滴定至刚出现粉红色，并保持 30 秒不退。记录下消耗的高锰酸钾溶液（4.8）体积。

注：① 沸水浴的水面要高于锥形瓶内的液面。

② 样品量以加热氧化后残留的高锰酸钾（4.8）为其加入量的 1/2~1/3 为宜。加热时，如溶液红色退去，说明高锰酸钾量不够，须重新取样，经稀释后测定。

③ 滴定时温度如低于 60℃，反应速度缓慢，因此应加热至 80℃左右。

④ 沸水温度为 98℃。如在高原地区，报出数据时，需注明水的沸点。

8 结果计算

高锰酸盐指数（ I_{Mn} ）以每升样品消耗毫克氧数来表示（ O_2 ，mg/L）按式（1）计算：

$$I_{Mn} = \frac{[(10 + V_1) \frac{10}{V_2} - 10] \times C \times 8 \times 1000}{100} \dots\dots\dots (1)$$

式中： V_1 ——样品滴定（7.2）时，消耗高锰酸钾溶液体积，mL；

V_2 ——标定（7.4）时，所消耗高锰酸钾溶液体积，mL；

C ——草酸钠标准溶液（4.6），0.0100mol/L。

如样品经稀释后测定，按式（2）计算：

$$I_{Mn} = \frac{\{[(10 + V_1) \frac{10}{V_2} - 10] - [(10 + V_0) \frac{10}{V_2} - 10] \times f\} \times c \times 8 \times 1000}{V_3} \dots\dots\dots (2)$$

式中： V_0 ——空白试验（7.3）时，消耗高锰酸钾溶液体积，mL；

V_3 ——测定（7.1、7.2）时，所取样品体积，mL；

f ——稀释样品时，蒸馏水在 100mL 测定用体积内所占比例（例如：10mL 样品用水稀释至 100mL，则 $f = (100 - 10) / 100 = 0.90$ ）。

9 精密度

5 个实验室测定高锰酸盐指数值为 4.0mg/L 的葡萄糖统一分发标准溶液。

9.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 4.2%

9.2 再现性

实验室间总相对标准偏差为 5.2%。

10 参考文献

GB 11892-1989。

附录 A 碱性高锰酸钾氧化法

A1 适用范围

当样品中氯离子浓度高于 300mg/L 时，则采用在碱性介质中，用高锰酸钾氧化样品中的某些有机物及无机还原性物质。

A2 分析步骤

吸取 100.0mL 样品（或适量，用水稀释至 100mL），置于 250mL 锥形瓶中，加入 0.5mL 氢氧化钠溶液（4.4），摇匀。用滴定管加入 10.00mL 高锰酸钾溶液，将锥形瓶置于沸水浴中 30 ± 2 min（水浴沸腾，开始计时）。

取出后，加入 10 ± 0.5 mL 硫酸（4.3），摇匀。以下步骤同 7.2。

A3 分析结果表达同 8。