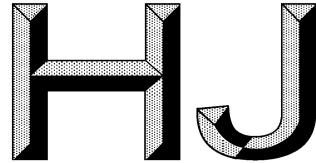


ICS 13.060.50

CCS Z 10



# 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1447—2026

## 水质 高锰酸盐指数的测定 碘化钾还原碱性滴定法

Water quality—Determination of permanganate index  
—Potassium iodide reduction alkaline titration

本电子版为正式标准文件，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2026-01-20发布

2026-05-01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 术语和定义 .....	1
4 方法原理 .....	1
5 干扰和消除 .....	1
6 试剂和材料 .....	2
7 仪器和设备 .....	3
8 样品 .....	3
9 分析步骤 .....	4
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
附录A (资料性附录) 不同海拔高度所对应的沸点温度和加热时间 .....	6
附录B (资料性附录) 氯离子浓度的粗判方法 .....	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碘化钾还原碱性滴定法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

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：天津市生态环境监测中心、中国环境科学研究院、中国环境监测总站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、河北省秦皇岛生态环境监测中心、青海省生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心、西藏自治区生态环境监测中心和辽宁省大连生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2026 年 1 月 20 日批准。

本标准自 2026 年 5 月 1 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 碘化钾还原碱性滴定法

**警告：**实验中所使用的硫酸、氢氧化钠有较强的腐蚀性；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

本标准规定了测定水中高锰酸盐指数的碘化钾还原碱性滴定法。

本标准适用于地表水和地下水中氯离子浓度大于 3 000 mg/L 的高锰酸盐指数（以 O<sub>2</sub> 计）的测定。

本方法的检出限为 0.4 mg/L，测定下限为 1.6 mg/L，测定上限为 4.5 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

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

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**高锰酸盐指数 permanganate index ( $I_{Mn}$ )**

在本标准规定的条件下，样品中能被高锰酸钾氧化或部分氧化的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的质量浓度。在地下水常规指标中称为耗氧量（COD<sub>Mn</sub> 法，以 O<sub>2</sub> 计）。

**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

样品中加入已知量的高锰酸钾和氢氧化钠，在沸点温度下加热一定时间，高锰酸钾氧化或部分氧化样品中的有机物和无机还原性物质。反应后加入硫酸和过量的碘化钾还原剩余的高锰酸钾和二氧化锰，再用硫代硫酸钠标准溶液滴定释放出的游离碘，通过计算得到样品的高锰酸盐指数。

## 5 干扰和消除

5.1 当样品中硝酸盐氮（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N）浓度大于 70 mg/L、氯离子（Cl<sup>-</sup>）的浓度大于 40 g/L 时对测定有正干扰；当样品中六价铬（Cr<sup>6+</sup>）浓度大于 0.5 mg/L 时对测定有负干扰，可采用稀释消除干扰，稀释后样

品氯离子浓度应大于 3 000 mg/L，且滴定体积应满足 9.2 注 2 的要求。

5.2 当样品中的三价铁离子 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 浓度大于 10 mg/L 时，滴定终点呈棕黄色，对终点的判断产生干扰，可采用稀释消除干扰，稀释后样品氯离子浓度应大于 3 000 mg/L，且滴定体积应满足 9.2 注 2 的要求。

## 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 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $w \in [95.0\%, 98.0\%]$ 。

6.2 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )。

6.3 高锰酸钾 ( $\text{KMnO}_4$ ): 优级纯。

6.4 碘酸钾 ( $\text{KIO}_3$ ): 优级纯。

使用前应于 105°C~110°C 烘干 2 h，置于干燥器内冷却至室温，备用。

6.5 碘化钾 ( $\text{KI}$ )。

6.6 五水合硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )。

6.7 无水碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )。

6.8 可溶性淀粉  $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n]$ 。

6.9 硫酸溶液。

在不断搅拌下，将 100 mL 硫酸（6.1）缓慢加入到 300 mL 水中，冷却后贮存于试剂瓶中，常温密封可保存 6 个月。

6.10 氢氧化钠溶液:  $\rho=500 \text{ g/L}$ 。

称取 50 g 氢氧化钠（6.2）溶解于适量水并稀释至 100 mL，冷却后贮存于聚乙烯瓶中，常温密封可保存 6 个月。

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

配制方法一：称取 3.2 g 高锰酸钾（6.3）于烧杯中，溶解于适量水并稀释至约 1 000 mL，在 90°C~95°C 水浴中加热 2 h。加盖存放两天后，倾出上清液或用滤纸过滤，再用水稀释至 1 000 mL，贮存于棕色玻璃瓶中，常温密封可保存 2 个月。

配制方法二：称取 3.2 g 高锰酸钾（6.3）于烧杯中，溶解于适量水并稀释至约 1 200 mL，加热煮沸，使体积减小到约 1 000 mL，在暗处放置过夜，用玻璃砂芯漏斗（7.6）过滤后，滤液贮存于棕色玻璃瓶中，常温密封可保存 2 个月。

亦可购买市售商品化试剂，按照说明书要求正确使用和保存。

6.12 高锰酸钾标准溶液:  $c(\text{KMnO}_4) \approx 2 \text{ mmol/L}$ 。

准确量取 100 mL 高锰酸钾标准贮备液（6.11）于 1 000 mL 容量瓶中，用水定容，摇匀。此溶液贮存于棕色玻璃瓶中，常温密封可保存 2 个月。

6.13 碘酸钾标准溶液:  $c(\text{KIO}_3) = 8.334 \text{ mmol/L}$ 。

称取 1.783 5 g 碘酸钾（6.4），溶解于适量水，转移至 1 000 mL 容量瓶中，用水定容，摇匀。此溶液贮存于棕色玻璃瓶中，常温密封可保存 2 个月。当溶液出现浑浊、沉淀、颜色变化等现象时，应重新配制。亦可购买市售有证标准物质，按照证书要求正确使用和保存。

6.14 碘化钾溶液:  $\rho=100 \text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 碘化钾（6.5）溶解于适量水并稀释至 100 mL，贮存于棕色玻璃瓶中，临用现配。

6.15 硫代硫酸钠标准贮备液:  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 50 \text{ mmol/L}$ 。

称取 12.5 g 五水合硫酸钠（6.6）和 0.10 g 无水碳酸钠（6.7），用新煮沸并加盖冷却的水溶解后，定容至 1 000 mL，摇匀，贮存于棕色玻璃瓶中。若溶液呈现浑浊，应过滤后使用。常温密封可保存 2 个月，当溶液出现浑浊、沉淀、颜色变化等现象时，应重新配制。

标定方法：准确移取 10.00 mL 碘酸钾标准溶液（6.13），置于 250 mL 碘量瓶（7.5）中，加入 90.0 mL 新煮沸并已冷却的水，加入 5 mL 碘化钾溶液（6.14），摇匀后，再加入 5 mL 硫酸溶液（6.9），立即盖好瓶塞，轻轻混匀。在暗处放置 5 min 后，用待标定的硫代硫酸钠标准贮备液（6.15）滴定至淡黄色，加约 1 mL 淀粉溶液（6.17），继续用待标定的硫代硫酸钠标准贮备液（6.15）滴定至蓝色刚好消失。记录硫代硫酸钠标准贮备液的滴定体积  $V_1$ 。标定时应做平行双样，结果取平均值，保留四位有效数字。

硫代硫酸钠标准贮备液浓度由公式（1）计算：

$$c = \frac{10.00 \times 8.334}{V_1} \times 6 \quad (1)$$

式中： $c$  ——硫代硫酸钠标准贮备液浓度，mmol/L；

10.00 ——碘酸钾标准溶液的体积，mL；

8.334 ——碘酸钾标准溶液的浓度，mmol/L；

$V_1$  ——标定中滴定碘酸钾标准溶液所消耗硫代硫酸钠标准贮备液的体积，mL；

6 ——化学反应中硫代硫酸钠和碘酸钾的化学计量比。

注：硫代硫酸钠标准贮备液（6.15）标定结果的有效期为 2 个月。亦可购买市售有证标准溶液，按照证书要求正确使用和保存。

6.16 硫代硫酸钠标准溶液： $c_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 10 \text{ mmol/L}$ 。

准确移取 20.00 mL 已标定的硫代硫酸钠标准贮备液（6.15），于 100 mL 棕色容量瓶中，用新煮沸并加盖冷却至室温的水定容。临用现配。

6.17 淀粉溶液： $\rho=10 \text{ g/L}$ 。

称取 1 g 可溶性淀粉（6.8），用少量水调成糊状，在搅拌下，缓慢加入 100 mL 沸水，继续煮沸至溶液澄清，冷却后贮存于试剂瓶中，常温密封可保存 7 d。

## 7 仪器和设备

7.1 采样瓶：棕色硬质玻璃瓶，容积不小于 500 mL。

7.2 电热恒温水浴锅：温度范围在室温~100℃之间；沸点温度下，温度波动度和均匀度均不超过±2.0℃。

注：电热恒温水浴锅中应添加纯水，勿添加自来水，锥形瓶（7.4）之间要有空间间隔。

7.3 棕色酸式滴定管：25 mL，A 级。也可使用其他等效滴定装置。

7.4 具塞锥形瓶：250 mL。

7.5 碘量瓶：250 mL。

7.6 玻璃砂芯漏斗。

7.7 一般实验室常用仪器和设备。

## 8 样品

### 8.1 样品采集与保存

按照 HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集样品。采集的样品贮存于采样瓶（7.1）中，6 h 内完成分析。若样品不能立即分析，应加入硫酸（6.9）至  $\text{pH} \leq 2$ ，4℃ 以下冷藏保存，48 h 内测定。

### 8.2 试样制备

未加硫酸（6.9）固定的样品可直接测定。加硫酸（6.9）固定的样品，取充分混匀的适量样品，用

氢氧化钠溶液（6.10）调节pH值至6~9，待测。

## 9 分析步骤

### 9.1 氯离子浓度判定

取混匀的试样（8.2），按照附录B的方法粗判氯离子浓度，也可采用GB 11896测定氯离子浓度，根据氯离子浓度确定测定方法。

### 9.2 试样的测定

准确量取充分混匀的试样（8.2）100 mL，置于250 mL锥形瓶（7.4）中，加入0.5 mL氢氧化钠溶液（6.10），准确加入10.00 mL高锰酸钾标准溶液（6.12），摇匀。电热恒温水浴锅（7.2）加热至沸腾后，将锥形瓶（7.4）置于电热恒温水浴锅（7.2）中，并开始计时，保持30 min±2 min。

取出后冷却至室温，加入5 mL硫酸溶液（6.9），再加入5 mL碘化钾溶液（6.14），立即加塞密闭，轻轻摇匀，在暗处放置5 min，用硫代硫酸钠标准溶液（6.16）滴定至溶液呈淡黄色，加入约1 mL淀粉溶液（6.17），继续用硫代硫酸钠标准溶液（6.16）滴定至蓝色刚好消失为终点，记下消耗的硫代硫酸钠标准溶液（6.16）体积 $V_2$ 。

注1：沸水浴的水面要高于锥形瓶内的液面，消解时不加塞。

注2：取样体积以硫代硫酸钠标准溶液（6.16）滴定体积不小于4.0 mL为宜。加热时，如溶液红色褪去，说明高锰酸钾量不够，须酌量减少取样体积，并用水稀释至100 mL后重新测定。稀释后试样的氯离子浓度应大于3 000 mg/L，且硫代硫酸钠标准溶液（6.16）滴定体积应不小于4.0 mL。

注3：不同海拔高度地区的加热温度和时间按照附录A中表A.1执行。

注4：消解后样品应冷却至室温，滴定时应快滴慢摇，避免剧烈摇动，同时避免阳光直射。

### 9.3 空白试验

用实验用水代替样品，按照与试样的测定（9.2）相同步骤进行空白试验。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 结果计算

样品中高锰酸盐指数（ $I_{Mn}$ ）以每升样品消耗氧的质量表示，按公式（2）计算：

$$I_{Mn} = c_1 \times \frac{(V_0 - V_2)}{V} \times 32 \times \frac{1}{4} \quad (2)$$

式中： $I_{Mn}$ ——样品中高锰酸盐指数（以O<sub>2</sub>计），mg/L；

$c_1$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mmol/L；

$V_2$ ——滴定样品所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

$V_0$ ——滴定空白样品所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

$V$ ——取样体积，mL；

32——氧（O<sub>2</sub>）的摩尔质量，g/mol；

1/4——化学反应式中硫代硫酸钠和氧的化学计量比。

## 10.2 结果表示

最多保留三位有效数字，测定结果小数点后的位数与检出限一致。

## 11 准确度

### 11.1 精密度

6家实验室分别对高锰酸盐指数为 1.50 mg/L、3.50 mg/L 和 5.50 mg/L 的统一标准样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~10%、0%~5.3%、0.88%~4.8%；实验室间相对标准偏差分别为 4.6%、2.1%、7.8%；重复性限分别为 0.2 mg/L、0.3 mg/L、0.4 mg/L；再现性限分别为 0.3 mg/L、0.3 mg/L、1.3 mg/L。

6家实验室分别对高锰酸盐指数为 2.1 mg/L、5.8 mg/L 和 14.5 mg/L 的地表水统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~8.6%、1.3%~7.2%、0.83%~6.0%；实验室间相对标准偏差分别为 15%、4.5%、12%；重复性限分别为 0.3 mg/L、0.7 mg/L、1.4 mg/L；再现性限分别为 0.9 mg/L、1.0 mg/L、5.3 mg/L。

6家实验室分别对高锰酸盐指数为 2.1 mg/L、7.6 mg/L 和 14.4 mg/L 的地下水统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~5.5%、1.3%~7.8%、1.1%~7.2%；实验室间相对标准偏差分别为 12%、14%、14%；重复性限分别为 0.2 mg/L、0.7 mg/L、1.5 mg/L；再现性限分别为 0.7 mg/L、3.2 mg/L、5.7 mg/L。

### 11.2 正确度

6个实验室对高锰酸盐指数为 1.50 mg/L、3.50 mg/L 和 5.50 mg/L 的统一标准样品重复测定 6 次：测定结果的相对误差范围分别为 -7.3%~4.7%、-2.3%~2.9% 和 -5.8%~12%，实验室间相对误差最终值分别为 -2.2% ± 9.0%、0.52% ± 4.2% 和 3.0% ± 16%。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 硫代硫酸钠标准贮备液（6.15）平行标定体积差应不大于 0.20 mL。

12.2 每批样品应至少进行 1 次空白试验（9.3），滴定体积应大于 8.0 mL。

12.3 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 ±20% 以内。

12.4 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个有证标准样品，其测定结果应在其给出的不确定度范围内。

附录 A

(资料性附录)

不同海拔高度所对应的沸点温度和加热时间

不同海拔高度所对应的沸点温度和加热时间见表A.1。

表 A.1 不同海拔高度所对应的沸点温度和加热时间

海拔高度 $h$ (m)	水的沸点温度 (°C)	加热时间 (min)
$h < 500$	100±2	30±2
$500 \leq h < 1\,500$	96±2	35±2
$1\,500 \leq h < 2\,000$	94±2	39±2
$2\,000 \leq h < 3\,000$	91±2	41±2
$3\,000 \leq h < 4\,000$	88±2	45±2
$4\,000 \leq h < 5\,000$	85±2	50±2

附录 B  
(资料性附录)  
氯离子浓度的粗判方法

氯离子浓度粗判的目的是用简便快速的方法估算出样品中氯离子浓度,再根据氯离子浓度选择适当的高锰酸盐指数测定方法。

#### B.1 试剂配制

- B.1.1 硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ )。
- B.1.2 铬酸钾 ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )；优级纯。
- B.1.3 硝酸银溶液:  $c(\text{AgNO}_3)=0.141 \text{ mol/L}$

称取 2.395 g 硝酸银 (B.1.1), 溶解于适量水, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 摆匀。此溶液贮存于棕色滴瓶中, 室温可保存 2 个月。

- B.1.4 铬酸钾溶液:  $\rho(\text{K}_2\text{CrO}_4)=50 \text{ g/L}$

称取 5 g 铬酸钾 (B.1.2) 溶解于适量水中, 滴加硝酸银溶液 (B.1.3) 至有红色沉淀生成, 摆匀, 静置 12 h 后过滤, 再用水稀释至 100 mL。

#### B.2 方法步骤

取充分混匀的试样(8.2)2 mL 于锥形瓶中, 加入 1 滴铬酸钾溶液(B.1.4), 再滴加硝酸银溶液(B.1.3), 并不断摇匀, 直至出现砖红色沉淀, 记录滴数。若滴数大于 15 滴, 应将试样 (8.2) 稀释 10 倍或 50 倍后, 重新取样 2 mL, 加入 1 滴铬酸钾溶液 (B.1.4), 再滴加硝酸银溶液 (B.1.3), 并不断摇匀, 直至出现砖红色沉淀, 记录滴数。根据滴数按照表 B.1 粗判试样中氯离子浓度。

表 B.1 氯离子浓度与滴数的粗略换算表

稀释情况	取样量 (mL)	氯离子粗判浓度值 (mg/L)			
		滴数: 3	滴数: 6	滴数: 12	滴数: 15
—	2	300	600	1 200	1 500
10 倍	2	3 000	6 000	12 000	15 000
50 倍	2	15 000	30 000	60 000	75 000