

ICS 13. 060

Z 16

# 团 体 标 准

T/CHES 26—2019

---

## 水质 高锰酸盐指数的测定 气相分子吸收光谱法

Water quality—Determination of permanganate index—  
Gas phase molecular absorption spectrometry

2019-03-01 发布

2019-05-01 实施

---

中国水利学会 发布

## 中国水利学会公告

### 中国水利学会关于批准发布《胶结泥沙人工防汛石材》等 5 项团体标准的公告

2019 年第 1 号（总第 3 号）

经理事长专题办公会批准，决定发布《胶结泥沙人工防汛石材》等 5 项团体标准，现予公告。标准自 2019 年 5 月 1 日起实施。

序号	标准名称	标准编号	批准日期	实施日期
1	胶结泥沙人工防汛石材	T/CHES 23—2019	2019. 3. 1	2019. 5. 1
2	气动盾形闸门系统设计规范	T/CHES 24—2019	2019. 3. 1	2019. 5. 1
3	组合式金属防洪挡板技术规范	T/CHES 25—2019	2019. 3. 1	2019. 5. 1
4	水质 高锰酸盐指数的测定 气相分子吸收光谱法	T/CHES 26—2019	2019. 3. 1	2019. 5. 1
5	水质 氨氮的测定 自动分析纳氏试剂分光光度法	T/CHES 27—2019	2019. 3. 1	2019. 5. 1

中国水利学会  
2019 年 3 月 14 日

## 目 次

前言 .....	IV
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 试剂和材料 .....	2
6 仪器和设备 .....	3
7 样品 .....	3
7.1 样品采集 .....	3
7.2 样品保存 .....	3
8 分析步骤 .....	3
8.1 仪器调试 .....	3
8.2 校准曲线 .....	3
8.3 样品测定 .....	3
8.4 空白试验 .....	4
9 试验数据处理 .....	4
9.1 结果计算 .....	4
9.2 结果表示 .....	4
10 质量保证和质量控制 .....	4
10.1 质量保证 .....	4
10.2 质量控制 .....	4
11 精密度和准确度 .....	5
11.1 精密度 .....	5
11.2 准确度 .....	5
12 注意事项 .....	5

## 前 言

本标准依据 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规则起草。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利，本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准起草单位：珠江流域水环境监测中心、辽宁省水环境监测中心、上海北裕分析仪器股份有限公司。

本标准主要起草人：吴世良、刘胜玉、陈凡、冯钦文、梁永津、温树影、吕宝阔、赵勇、古正光、李旭春、王丽、李逸、林君铿、涂文子、张德兵、杨青惠、李亚军、田英、腾凡全、王琼。

# 水质 高锰酸盐指数的测定 气相分子吸收光谱法

警示：浓硫酸、浓盐酸具有腐蚀性，实验人员应避免与其直接接触，试剂的配制应在通风橱内进行。

## 1 范围

本标准规定了测定水中高锰酸盐指数的气相分子吸收光谱法。

本标准适用于地表水、地下水和生活饮用水中高锰酸盐指数的测定。

本标准的检出限为 0.10mg/L，测定范围为 0.40~5.00mg/L（以 O<sub>2</sub> 计）。样品浓度超过测定范围时，经稀释后测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 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

GB 11892 水质 高锰酸盐指数的测定

SL 219 水环境监测规范

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

HJ/T 197 水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法

## 3 术语和定义

下列定义适用于本标准。

### 3.1

**高锰酸盐指数 permanganate index**

反映水体中有机及无机可氧化物质污染的常用指标。在一定条件下，用高锰酸钾氧化样品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。也称耗氧量。

注：改写 GB 11892—1989，定义 2。

### 3.2

**气相分子吸收光谱法 gas phase molecular absorption spectrometry**

在规定的分析条件下，将待测成分转变成气态分子载入测量系统，测定其对特征光谱吸收的方法。

[HJ/T 197—2005，定义 2]

## 4 方法原理

样品中加入已知量的酸性或碱性高锰酸钾溶液，于 98℃ 条件下加热 30min，高锰酸钾将样品中的某些有机物和无机还原性物质氧化，反应后加入已知量亚硝酸盐还原剩余的高锰酸钾，使剩余的亚硝酸盐在盐酸乙醇混合溶液的作用下转化成 NO<sub>2</sub>，用载气导入气相分子吸收光谱仪中，以载气做参比，在 213.9nm 波长处测得亚硝酸盐氮的浓度，通过亚硝酸盐氮浓度计算得到样品中高锰酸盐指数的含量。

## 5 试剂和材料

5.1 应使用符合国家标准的分析纯化学试剂，另有规定的除外。

5.2 实验用水符合 GB/T 6682 中二级水的相关要求。

5.3 硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

5.4 盐酸 ( $\text{HCl}$ ):  $\rho=1.18\text{g/mL}$ 。

5.5 无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\rho=0.79\text{g/mL}$ 。

5.6 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )。

5.7 草酸钠 ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ): 在  $105^\circ\text{C}$  下干燥恒重后, 保存于干燥器中。

5.8 亚硝酸钠 ( $\text{NaNO}_2$ ): 在  $105^\circ\text{C}$  下干燥恒重后, 保存于干燥器中。

5.9 高锰酸钾 ( $\text{KMnO}_4$ )。

5.10 亚硝酸钠标准贮备溶液 ( $\frac{1}{2}\text{NaNO}_2$ ):  $c=0.1000\text{mol/L}$ 。称取 3.4500g 亚硝酸钠 (5.8) 溶解于水中, 转移至 1000mL 容量瓶中, 用水定容后混匀, 盛于棕色玻璃瓶中。该溶液在  $4^\circ\text{C}$  密闭贮存, 可稳定 1 个月。

5.11 亚硝酸钠标准使用溶液 ( $\frac{1}{2}\text{NaNO}_2$ ):  $c=0.0100\text{mol/L}$ 。量取 50.0mL 亚硝酸钠标准贮备溶液 (5.10) 至 500mL 容量瓶中, 用水定容后混匀。临用时现配。

5.12 草酸钠标准溶液 ( $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ):  $c=0.1000\text{mol/L}$ 。称取 0.6705g 草酸钠 (5.7) 溶解于水中, 转移至 100mL 容量瓶中, 用水定容后混匀, 置暗处保存。

5.13 高锰酸钾贮备溶液 ( $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ ): 浓度接近  $0.1\text{mol/L}$ 。制备如下:

a) 称取 3.2g 高锰酸钾 (5.9) 溶解于水并稀释至 1000mL。于  $90\sim 95^\circ\text{C}$  水浴中加热此溶液 2h, 静置 2d 后, 用玻璃砂芯漏斗过滤至棕色玻璃瓶中, 置暗处保存并按下述方法标定浓度:

1) 吸取 25.00mL 草酸钠标准溶液 (5.12) 于 250mL 锥形瓶中, 加入 75mL 水及 2.5mL 硫酸 (5.3)。

2) 迅速自滴定管中加入约 24mL 高锰酸钾贮备溶液, 待褪色后加热至  $65^\circ\text{C}$ , 再继续滴定呈微红色并保持 30s 不褪。当滴定终了时, 溶液温度不低于  $55^\circ\text{C}$ , 记录高锰酸钾溶液用量。

b) 高锰酸钾贮备溶液的浓度计算见式 (1):

$$c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)=\frac{0.1000\times 25.00}{V}\dots\dots\dots (1)$$

式中:

$c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)$ ——高锰酸钾贮备溶液的浓度, mol/L。

5.14 高锰酸钾使用溶液 ( $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ ): 浓度接近但应不大于  $0.01\text{mol/L}$ 。根据标定结果, 量取高锰酸钾贮备溶液 (5.13) 至 500mL 容量瓶中, 用水定容后混匀, 置于棕色玻璃瓶中。临用时现配。

5.15 碱性高锰酸钾使用溶液 ( $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ ): 浓度接近但应不大于  $0.01\text{mol/L}$ 。称取 12.5g 氢氧化钠 (5.6) 溶解于水中, 转移至 500mL 容量瓶中, 再量取高锰酸钾贮备溶液 (5.13), 用水定容后混匀, 置于棕色玻璃瓶中。临用时现配。

5.16 硫酸溶液: 1:3 (V/V)。在不断搅拌下, 将 100mL 硫酸 (5.3) 慢慢加入到 300mL 水中。趁热加入数滴高锰酸钾使用溶液 (5.14) 至溶液出现粉红色。

5.17 盐酸乙醇溶液。量取 250mL 盐酸 (5.4) 至 300mL 无水乙醇 (5.5) 中, 混匀, 用水定容

至 1000mL。

## 6 仪器和设备

- 6.1 气相分子吸收光谱仪：自动消解进样器、化学反应单元、检测单元及数据处理单元。
- 6.2 天平：分度值为 0.1mg。
- 6.3 实验室其他常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品采集

地表水样品的采集分别按照 SL 219 和 HJ/T 91 的相关规定执行。

地下水样品的采集分别按照 SL 219 和 HJ/T 164 的相关规定执行。

生活饮用水样品的采集按照 GB/T 5750.2 的相关规定执行。

### 7.2 样品保存

样品采集后贮于棕色玻璃瓶中，在 0~4℃ 下避光保存，不超过 2d。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器调试

按照仪器说明书要求设定工作参数、操作仪器。

### 8.2 校准曲线

#### 8.2.1 制备

吸取 0.00mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL 亚硝酸钠标准使用溶液（5.11）定容至 100mL 摇匀，得到浓度分别为 0.00mg/L、0.35mg/L、0.70mg/L、1.40mg/L、2.80mg/L、4.20mg/L 的亚硝酸盐氮标准溶液。

#### 8.2.2 绘制

将亚硝酸盐氮标准溶液（8.2.1）置于加热温度为 98℃ 的消解器孔位内，直接测定各标准溶液的吸光度，以吸光度与所对应的亚硝酸盐氮的浓度（mg/L）绘制校准曲线。

### 8.3 样品测定

#### 8.3.1 准备

量取 100.0mL 混合均匀的样品，置于样品管内，盖好瓶塞，放置于加热温度为 98℃ 的消解器孔位内，氯离子浓度不超过 300mg/L 的样品选用酸性法测定；氯离子浓度超过 300mg/L 的样品选用碱性法测定。

#### 8.3.2 酸性法

仪器自动加入 5.00mL 硫酸溶液（5.16）和 10.00mL 高锰酸钾使用溶液（5.14）。消解温度达到 98℃ 消解 30min 后，仪器自动加入 10.00mL 亚硝酸钠标准使用溶液（5.11）。吸取样品管中反应溶液至气相分子吸收光谱仪中与盐酸乙醇溶液（5.17）反应，测定剩余的亚硝酸盐氮浓度。

### 8.3.3 碱性法

仪器自动加入 10.00mL 碱性高锰酸钾使用溶液 (5.15)。消解温度达到 98℃ 消解 30min 后，仪器自动先后加入 5.00mL 硫酸溶液 (5.16)、10.00mL 亚硝酸钠标准使用溶液 (5.11)。吸取样品管中反应溶液至气相分子吸收光谱仪中与盐酸乙醇溶液 (5.17) 反应，测定剩余的亚硝酸盐氮浓度。

### 8.4 空白试验

取 100.0mL 实验用水代替样品，按照 8.3 步骤进行空白试验。空白试验应与样品同批测定。

## 9 试验数据处理

### 9.1 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 (2) 计算。

$$I_{Mn} = \frac{(c_1 - c_0)M_O V_1}{M_N V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$V_1$ ——采集数据时样品管内溶液的总体积，mL；

$V_2$ ——量取样品的体积，mL；

$c_1$ ——采集数据时样品管中剩余的亚硝酸盐氮浓度，mg/L；

$c_0$ ——采集数据时样品空白的亚硝酸盐氮浓度，mg/L；

$M_O$ ——氧 ( $\frac{1}{2}O$ ) 的摩尔质量，g/mol；

$M_N$ ——氮 ( $\frac{1}{2}N$ ) 的摩尔质量，g/mol。

### 9.2 结果表示

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

## 10 质量保证和质量控制

### 10.1 质量保证

采用现场空白及实验室样品空白控制实验过程中的污染，消除试剂、玻璃器皿和仪器中残留的污染物干扰待测物的测定。

### 10.2 质量控制

每批样品分析均应绘制校准曲线，校准曲线相关系数  $r \geq 0.999$ 。

每批样品测定不少于 2 个实验室样品空白和 1 个现场空白，空白试验测定值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的沾污，应查明污染源并进行消除，重新进行空白试验，直至合格之后才能测定样品。

每批样品应至少测定 5% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行双样。测定结果以平行双样的平均值报出。



## 11 精密度和准确度

### 11.1 精密度

采用酸性法分别对浓度为 0.56mg/L、2.78mg/L 和 5.00mg/L 的样品统一进行 6 次平行测定，实验室内相对标准偏差分别为 4.5%~7.4%、0.9%~2.4% 和 0.9%~4.2%；实验室间相对标准偏差分别为 6.1%、2.7% 和 3.2%；重复性限分别为 0.061mg/L、0.133mg/L 和 0.303mg/L；再现性限分别为 0.083mg/L、0.238mg/L 和 0.490mg/L。

采用碱性法分别对浓度为 0.56mg/L、2.78mg/L 和 3.89mg/L 的样品统一进行 6 次平行测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~4.4%、0.7%~3.0% 和 0.6%~2.0%；实验室间相对标准偏差分别为 3.0%、1.9% 和 2.1%；重复性限分别为 0.055mg/L、0.122mg/L 和 0.136mg/L；再现性限分别为 0.072mg/L、0.187mg/L 和 0.257mg/L。

采用酸性法分别对自行采集的地表水、地下水和饮用水实际样品进行 6 次平行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.4%~3.0%、0.4%~3.7% 和 0.5%~5.0%；采用碱性法分别对自行采集的地表水、地下水实际样品进行 6 次平行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.6%~1.3% 和 1.6%~2.4%。

### 11.2 准确度

采用酸性法分别对高锰酸盐指数为  $(1.66 \pm 0.12)$  mg/L、 $(2.78 \pm 0.17)$  mg/L 和  $(3.73 \pm 0.22)$  mg/L 的有证标准物质进行测定，相对误差分别为 -2.4%~4.7%、-4.7%~1.8% 和 -4.8%~2.4%；相对误差最终值分别为  $1.7\% \pm 6.0\%$ 、 $-1.9\% \pm 5.2\%$  和  $-1.4\% \pm 5.8\%$ 。

采用碱性法分别对高锰酸盐指数为  $(2.78 \pm 0.17)$  mg/L 和  $(3.73 \pm 0.22)$  mg/L 的有证标准物质进行测定，相对误差分别为 -3.2%~2.2% 和 -4.0%~0.0%；相对误差最终值分别为  $0.1\% \pm 4.0\%$  和  $-1.8\% \pm 2.6\%$ 。

## 12 注意事项

- 12.1 自动消解进样器中沸水浴的水面应高于样品管内的液面。
- 12.2 沸水浴温度确定为 98℃。如在高原地区，报出数据时，应标明水的沸点。
- 12.3 操作仪器时，注意高温，防止烫伤，应做好相应的防护措施。
- 12.4 不同型号的气相分子吸收光谱仪可参考本标准选择合适的仪器条件。
- 12.5 实验中产生的废液应统一收集，并进行明显的标识，委托有资质的单位处理。