

水质 高锰酸盐指数的测定

氧化还原自动滴定法

(征求意见稿)

编制说明

主编单位：中国水利水电科学研究院

上海安杰环保科技股份有限公司

主持机构：中国水利学会

填报日期：2021年7月1日

一、 工作简况

1. 任务来源

2020年8月18日，中国水利学会根据《中国水利学会团体标准管理办法》的相关规定，发布关于召开《水质 高锰酸盐指数的测定 氧化还原滴定法》团体标准立项论证会的通知。于8月19日在北京召开《水质 高锰酸盐指数的测定 氧化还原滴定法》团体标准立项论证会，对立项的必要性进行论证，对《水质 高锰酸盐指数的测定 氧化还原滴定法》进行了立项论证，制定符合水利部相关单位使用的《水质 高锰酸盐指数的测定 氧化还原滴定法》应用标准。

2020年12月8日，根据《中国水利学会团体标准管理办法》的相关规定，《水质 高锰酸盐指数的测定 氧化还原滴定法》通过中国水利学会的立项论证及公示，准予立项。

高锰酸盐指数，是指在一定条件下，以高锰酸钾为氧化剂，处理水样时所消耗的氧化剂的量，常被作为衡量地表水、饮用水和生活污水受有机污染物和还原性无机物污染程度的综合指标。高锰酸盐指数是《GB 3838-2002 地表水环境质量标准》24项基本项目之一，也是《GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准》水质常规指标之一，其检测结果直接关系到水污染的防治，国民的身体健康和良好生态系统的保障。

在环境监测中，采用《GB 11892-1989 水质 高锰酸盐指数的测定》的方法测定水中的高锰酸盐指数，其测定结果受到反应体系酸度、

标准溶液浓度、加热时间与温度、滴定条件、终点判断、空白值、K值以及水浴水位高低等多种因素的影响，因此会存在方法条件难控制、测定结果的重复性不理想等问题，同时上述标准方法全部采用人工手动操作，且每一步的操作过程耗时较长，对实验员操作要求较高，需要长时间高注意力工作，并且操作过程中部分流程受操作员经验和自身认知判断影响，数据可靠性与一致性较差。

随着国家环保产业发展战略的提出，环境检测数据质量要求不断提高，检测任务不断加重，人员配置不断缩减，势必引发环保检测领域对于自动化分析设备的持续大力投入。基于高锰酸盐指数分析仪的氧化还原滴定法在测定环境水样中的高锰酸盐指数时，实验人员只需配制好试剂，取好样品，即可自动完成分析以及数据处理，应用简单，节省人力，条件稳定，测定结果准确，已经在环境实验室大规模推广应用。因此编制水质 高锰酸盐指数的测定 氧化还原滴定法团体标准，是指导目前已经大范围推广的高锰酸盐指数测定的重要的方法标准之一，该标准的制定具有极高的必要性。

本标准团体标准，由中国水利学会、中国水利水电科学研究院、上海安杰环保科技股份有限公司联合牵头起草，归口单位是中国水利学会。

2. 协作单位

本项目合作单位是中国水利学会，中国水利学会（Chinese Hydraulic Engineering Society，缩写 CHES）成立于 1931 年 3 月，前身是中国水利工程学会；1957 年更名为中国水利学会。它是在中国

科学技术协会和水利部领导下的领导下的全国性水利科技工作者的学术组织。具有社团法人资格。经过 80 多年的发展，中国水利学会已发展成为拥有 8 万余名个人会员、54 个分支机构、360 余个单位会员，36 个省级和计划单列市水利学会的大型科技社团，成为发展我国水利科技事业的一支重要社会力量。

3. 修订过程

2020 年 8 月 18 日，中国水利学会根据《中国水利学会团体标准管理办法》的相关规定，发布关于召开《水质 高锰酸盐指数的测定 氧化还原滴定法》团体标准立项论证会的通知。于 8 月 19 日在北京召开《水质 高锰酸盐指数的测定 氧化还原滴定法》团体标准立项论证会，对立项的必要性进行论证，对《水质 高锰酸盐指数的测定 氧化还原滴定法》进行了立项论证，会议成立了专家组，专家组听取了标准提案单位的汇报，审阅了相关材料，经质询讨论，形成意见如下：

（一）、自动滴定法测定水质高锰酸盐指数，该方法工作原理完全依循现行国标方法 GB 11892-1989，并且自动完成样品高锰酸盐指数测定，该方法依赖于自动高锰酸盐指数分析仪，利用该仪器测定环境水样中的高锰酸盐指数时，仪器可自动完成分析以及数据处理，因而制定本标准是必要的。（二）、申报单位提出的标准立项申请理由充分，目标明确，框架结构基本合理。（三）、专家组同意该标准立项。建议：（一）、标准名称建议适当修改。（二）、补充比对数据。（三）、详细规定仪器，仪器操作步骤。

2020 年 12 月 8 日，根据《中国水利学会团体标准管理办法》的

相关规定，《水质 高锰酸盐指数的测定 氧化还原滴定法》通过中国水利学会的立项论证及公示，准予立项。

2021年3月，完成实验验证工作。2021年7月，完成征求意见稿的定稿工作。

4. 主要起草单位和工作组成员及其所做的工作

根据《中国水利学会团体标准管理办法》文件精神，中国水利水电科学研究院、上海安杰环保科技股份有限公司及各参编单位在《GB 11892-1989 水质 高锰酸盐指数的测定》的基础上进行了大量的研发工作。

起草标准按照有关 GB、GB/T、HJ、HJ/T、SL 方法标准，依据制定标准的原则进行起草。标准的文字格式是根据国标《GB/T 1.1-2009 标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》撰写的。

经过反复讨论、修改，于2021年10月完成征求意见稿。

参与起草的单位名单：

- 中国水利水电科学研究院；
- 上海安杰环保科技股份有限公司；
- 中国环境监测总站；
- 北京市水文总站；
- 上海市水文总站；
- 长江水利委员会水文局；
- 浙江省生态环境监测中心；
- 江西省生态环境监测中心；

- 四川省水文水资源勘测中心；
- 海南省生态环境监测中心；
- 湖南省生态环境监测中心；
- 长江水利委员会水文局汉江水文水资源勘测局；
- 黄河宁蒙水环境监测中心；
- 黄河水利委员会中游水文水资源局；
- 湖北省荆门市水文水资源勘测局；
- 广东省肇庆生态环境监测站；
- 湖南省湘潭生态环境监测中心；
- 四川省凉山水文水资源勘测局；
- 中检集团理化检测有限公司；
- 广东粤港供水有限公司；
- 海口浩源检测技术有限公司；
- 华测检测认证集团股份有限公司；
- 上海国齐检测技术有限公司；
- 浙江中一检测研究院股份有限公司；
- 广州市穗泉水质检测有限公司。

参与方法验证的单位名单：

- 广州市穗泉水质检测有限公司；
- 湖北省荆门市水文水资源勘测局；
- 山东瑞创环境科技有限公司；
- 广东省肇庆生态环境监测站

- 浙江多谱检测科技有限公司
- 浙江中一检测研究院股份有限公司

二、 主要技术内容的说明

1. 标准的主要内容

标准规定了测定水中高锰酸盐指数测定的方法——氧化还原滴定法，标准适用于饮用水、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。本标准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-} ， 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。主要技术内容包括规定了水中高锰酸盐指数测定的方法——氧化还原滴定法的定义，原理，试剂，仪器，样品，分析步骤，试验数据处理，精密度和准确性，质量保证和质量控制和注意事项。

2. 关于“适用范围”

本标准的“范围”一章规定了标准检测的目标物、适用环境、测定范围以及本标准不适用的情况。

3. 关于“试剂和材料”

本标准的“试剂和材料”一章逐条规定了氧化还原自动滴定法测定水质高锰酸盐指数过程所需的各类试剂和材料。

4. 关于“分析步骤”

本标准的“分析步骤”一章逐条规定了氧化还原自动滴定法测定水质高锰酸盐指数过程的必要步骤和指导规范。

三、 主要试验（或验证）情况的分析

1. 试验依据

水质 高锰酸盐指数的测定 氧化还原滴定法（征求意见稿）技术要求检验方法

2. 试验用全自动高锰酸盐指数分析仪

仪器名称：全自动高锰酸盐指数分析仪 型号：APA-500

厂家：上海安杰环保科技股份有限公司

主要技术参数（标称）：

| | | | |
|----------|-----------|----------|------------------|
| 检出限 | 0.5 mg/L | 精密度 | RSD≤2.0% |
| 测定范围 | 0~5.0mg/L | 测定速度 | ≤5.5min/样品（连续测定） |
| 样品量 | 100ml | 测定分辨率 | 1μL |
| 水浴通道数 | 9 通道 | 恒温测定温控范围 | 40-100℃ |
| 恒温滴定温控精度 | ±0.1℃ | | |

3. 试验内容与要求：

（1）利用氧化还原自动滴定法（应用全自动高锰酸盐指数分析仪，下同）测定低中高三种浓度的标准样品的精密度和准确度数据：测定低中高三种浓度的标准样品的准确度和精密度，测定 6 次，计算平均值和标准偏差等数据，得到精密度和准确度数据。

（2）利用氧化还原自动滴定法测定 1.饮用水、2.水源水、3.地表水、4.适量稀释污水与现行国标方法 GB 11892-1989《水质高锰酸盐

指数的测定》的比对数据：利用氧化还原自动滴定法与国标法分别测定上述 4 种水样（1.饮用水、2.水源水、3.地表水、4.适量稀释污水），每个水样用每种方法分别测定 4-6 次，计算平均值和相对误差。地表水需要 5 个不同地域的比对结果（比如东北，西北，华北，西南等，也可以自行采集不同区域水样）。

4. 试验结果

试验结果 1:

完成单位：广州市穗泉水质检测有限公司

(1) 氧化还原自动滴定法精密度和准确度测定

| 高锰酸盐指数 标准样品 | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | 标准偏差 S_i (mg/L) | 相对标准偏差 RSD_i (%) | 相对误差 (%) |
|-----------------|-------------|------|------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | |
| 标样 1 2031101 | 2.17 | 2.21 | 2.17 | 2.29 | 2.25 | 2.21 | 2.22 | 0.05 | 2.3 | -3.5 |
| 标样 2 2031013 | 3.25 | 3.25 | 3.25 | 3.17 | 3.25 | 3.25 | 3.23 | 0.03 | 0.9 | 1.3 |
| 标样 3 203199 | 9.45 | 9.45 | 9.61 | 9.45 | 9.61 | 9.45 | 9.50 | 0.08 | 0.8 | -0.3 |

(2) 4 种水样利用氧化还原自动滴定法测定结果

| 高锰酸盐指数水样 | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | 标准偏差 S_i (mg/L) | 相对标准偏差 RSD_i (%) | |
|----------|--------------------------|------|------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | |
| 饮用水 | 0.86 | 0.90 | 0.94 | 0.82 | 0.94 | 0.94 | 0.90 | 0.05 | 5.6 | |
| 水源水 | 2.35 | 2.28 | 2.31 | 2.33 | 2.26 | 2.35 | 2.31 | 0.04 | 1.7 | |
| 地表水 | 1# | 0.52 | 0.56 | 0.50 | 0.58 | 0.54 | 0.55 | 0.54 | 0.03 | 5.6 |
| | 2# | 2.00 | 1.96 | 2.00 | 1.96 | 2.00 | 2.00 | 1.99 | 0.02 | 1.0 |
| | 3# | 2.29 | 2.16 | 2.21 | 2.19 | 2.16 | 2.21 | 2.20 | 0.05 | 2.3 |
| | 4# | 2.77 | 2.69 | 2.77 | 2.60 | 2.81 | 2.97 | 2.77 | 0.12 | 4.3 |
| | 5# | 3.96 | 3.96 | 4.04 | 3.92 | 4.04 | 3.96 | 3.98 | 0.05 | 1.3 |
| 稀释污水 | 14.0 | 14.2 | 14.7 | 14.9 | 14.4 | 14.4 | 14.4 | 0.33 | 2.3 | |
| 备注 | 1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。 | | | | | | | | | |

(3) 国标方法 GB 11892-1989 《水质高锰酸盐指数的测定》

| 高锰酸盐指数水样 | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_i | 标准偏差 S_i | 相对标准偏差 RSD_i | |
|----------|--------------------------|------|------|------|------|------|--------------------|---------------|-------------------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | (mg/L) | (mg/L) | (%) | |
| 饮用水 | 0.88 | 0.84 | 0.90 | 0.93 | 0.88 | 0.90 | 0.89 | 0.03 | 3.4 | |
| 水源水 | 2.27 | 2.20 | 2.29 | 2.27 | 2.24 | 2.32 | 2.27 | 0.04 | 1.8 | |
| 地表水 | 1# | 0.50 | 0.48 | 0.52 | 0.54 | 0.56 | 0.52 | 0.03 | 5.8 | |
| | 2# | 2.10 | 2.04 | 2.08 | 2.02 | 2.00 | 1.97 | 2.04 | 0.05 | 2.5 |
| | 3# | 2.12 | 2.16 | 2.08 | 2.18 | 2.03 | 2.03 | 2.10 | 0.06 | 2.9 |
| | 4# | 2.72 | 2.68 | 2.74 | 2.82 | 2.66 | 2.63 | 2.69 | 0.06 | 2.2 |
| | 5# | 3.70 | 3.73 | 3.76 | 3.89 | 3.78 | 3.86 | 3.79 | 0.07 | 1.8 |
| 稀释污水 | 14.1 | 14.2 | 14.9 | 14.3 | 13.8 | 14.1 | 14.2 | 0.37 | 2.6 | |
| 备注 | 1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。 | | | | | | | | | |

(4) 试验结论与评价

1、通过测定低、中、高三个浓度的有证标准物质，相对标准偏差为 0.8%-2.3%，所有检测数据均在证书定值范围内。

2、通过测定饮用水、水源水、不同区域地表水、稀释污水，重复测定相对标准偏差在 1.0%-5.6%之间。

3、通过仪器法和手工法的比对，两者检测结果比较接近，无显著性差异。

试验结果 2:

完成单位：湖北省荆门市水文水资源勘测局

(1) 氧化还原自动滴定法精密度和准确度测定

| 高锰酸盐指数 标准样品 | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_i | 标准偏差 S_i | 相对标准偏差 RSD_i | 相对误差 (%) |
|----------------|-------------|------|------|------|------|------|--------------------|---------------|-------------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | (mg/L) | (mg/L) | (%) | (%) |
| 标样 1 201251 | 2.03 | 2.11 | 2.11 | 2.11 | 2.03 | 2.15 | 2.09 | 0.05 | 2.3 | 4.0 |
| 标样 2 | 4.05 | 4.05 | 4.09 | 3.97 | 3.97 | 3.97 | 4.02 | 0.05 | 1.3 | 2.2 |

| | | | | | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| 201252 | | | | | | | | | | |
| 标样 3 200503 | 4.34 | 4.40 | 4.40 | 4.29 | 4.34 | 4.24 | 4.34 | 0.06 | 1.4 | 2.1 |

(2) 4 种水样利用氧化还原自动滴定法测定结果

| 高锰酸盐指数水样 | 测定结果 (mg/L) | | | | 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | 标准偏差 S_i (mg/L) | 相对标准偏差 RSD_i (%) | |
|----------|--------------------------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | |
| 饮用水 | 1.40 | 1.36 | 1.36 | 1.32 | 1.36 | 0.03 | 2.4 | |
| 水源水 | 1.72 | 1.72 | 1.76 | 1.76 | 1.74 | 0.02 | 1.3 | |
| 地表水 | 1# | 3.19 | 3.23 | 3.19 | 3.11 | 3.18 | 0.05 | 1.6 |
| | 2# | 2.27 | 2.43 | 2.47 | 2.43 | 2.40 | 0.09 | 3.7 |
| | 3# | 2.95 | 2.95 | 2.95 | 2.95 | 2.95 | 0.00 | 0.0 |
| | 4# | 1.92 | 1.92 | 1.92 | 1.92 | 1.92 | 0.00 | 0.0 |
| | 5# | 3.31 | 3.31 | 3.39 | 3.35 | 3.34 | 0.04 | 1.2 |
| 稀释污水 | 4.18 | 4.10 | 4.18 | 4.26 | 4.18 | 0.07 | 1.6 | |
| 备注 | 1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。 | | | | | | | |

(3) 国标方法 GB 11892-1989 《水质高锰酸盐指数的测定》

| 高锰酸盐指数水样 | 测定结果 (mg/L) | | | | 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | 标准偏差 S_i (mg/L) | 相对标准偏差 RSD_i (%) | |
|----------|--------------------------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | |
| 饮用水 | 1.30 | 1.28 | 1.27 | 1.26 | 1.28 | 0.02 | 1.3 | |
| 水源水 | 1.58 | 1.62 | 1.57 | 1.58 | 1.59 | 0.03 | 1.6 | |
| 地表水 | 1# | 2.75 | 2.70 | 2.78 | 2.82 | 2.76 | 0.05 | 1.8 |
| | 2# | 2.24 | 2.31 | 2.21 | 2.34 | 2.28 | 0.06 | 2.7 |
| | 3# | 2.82 | 2.86 | 2.83 | 2.86 | 2.84 | 0.02 | 0.7 |
| | 4# | 1.80 | 1.82 | 1.77 | 1.78 | 1.79 | 0.02 | 1.2 |
| | 5# | 3.11 | 3.08 | 3.21 | 3.26 | 3.17 | 0.08 | 2.7 |
| 稀释污水 | 4.04 | 4.14 | 3.98 | 4.02 | 4.04 | 0.07 | 1.7 | |
| 备注 | 1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。 | | | | | | | |

(4) 试验结论与评价

1、通过测定低、中、高三个浓度的有证标准物质，相对标准偏差为 1.3%-2.3%，所有检测数据均在证书定值范围内。

2、通过测定饮用水、水源水、不同区域地表水、稀释污水，重复测定相对标准偏差在 0.0%-3.7%之间。

3、通过仪器法和手工法的比对，两者检测结果比较接近，无显著性差异。

试验结果 3:

完成单位：山东瑞创环境科技有限公司

(1) 氧化还原自动滴定法精密度和准确度测定

| 高锰酸盐指数标准样品 | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_1 (mg/L) | 标准偏差 S_1 (mg/L) | 相对标准偏差 RSD_1 (%) | 相对误差 (%) |
|------------|-------------|------|------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | |
| 203177 | 6.27 | 6.27 | 6.20 | 6.35 | 6.41 | 6.43 | 6.32 | 0.09 | 1.42 | 2.02 |
| 203178 | 4.57 | 4.65 | 4.60 | 4.57 | 4.57 | 4.57 | 4.59 | 0.03 | 0.65 | 1.78 |
| 203195 | 3.27 | 3.26 | 3.28 | 3.30 | 3.35 | 3.26 | 3.29 | 0.03 | 0.91 | 2.50 |

(2) 4 种水样利用氧化还原自动滴定法测定结果

| 高锰酸盐指数水样 | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_1 (mg/L) | 标准偏差 S_1 (mg/L) | 相对标准偏差 RSD_1 (%) | |
|----------|--------------------------|------|------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | |
| 饮用水 | 0.96 | 0.94 | 0.94 | 0.93 | 0.95 | 0.96 | 0.95 | 0.01 | 1.05 | |
| 水源水 | 1.29 | 1.27 | 1.31 | 1.29 | 1.29 | 1.30 | 1.29 | 0.01 | 0.78 | |
| 地表水 | 1# | 3.21 | 3.20 | 3.26 | 3.23 | 3.21 | 3.36 | 3.25 | 0.06 | 1.85 |
| | 2# | 4.03 | 4.12 | 4.07 | 3.99 | 4.06 | 4.04 | 4.05 | 0.04 | 0.98 |
| | 3# | 2.98 | 2.87 | 2.91 | 2.91 | 2.91 | 2.96 | 2.92 | 0.04 | 1.37 |
| | 4# | 3.05 | 3.06 | 3.05 | 3.05 | 3.11 | 3.09 | 3.07 | 0.03 | 0.98 |
| | 5# | 2.15 | 2.27 | 2.26 | 2.23 | 2.22 | 2.22 | 2.23 | 0.04 | 1.79 |
| 稀释污水 | 6.02 | 6.11 | 5.89 | 5.97 | 5.98 | 6.10 | 6.01 | 0.08 | 1.33 | |
| 备注 | 1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。 | | | | | | | | | |

(3) 国标方法 GB 11892-1989 《水质 高锰酸盐指数的测定》

| 高锰酸盐指数水样 | | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | 标准偏差 S_i (mg/L) | 相对标准偏差 RSD_i (%) |
|----------|--------------------------|-------------|------|------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 饮用水 | | 0.92 | 0.96 | 0.90 | 0.98 | 0.91 | 0.93 | 0.93 | 0.03 | 3.23 |
| 水源水 | | 1.22 | 1.29 | 1.27 | 1.22 | 1.34 | 1.23 | 1.26 | 0.05 | 3.97 |
| 地表水 | 1# | 3.17 | 3.22 | 3.23 | 3.29 | 3.23 | 3.29 | 3.24 | 0.05 | 1.54 |
| | 2# | 4.17 | 4.14 | 4.01 | 4.00 | 4.16 | 4.05 | 4.09 | 0.08 | 1.96 |
| | 3# | 2.95 | 2.94 | 2.98 | 2.89 | 2.88 | 2.86 | 2.92 | 0.05 | 1.71 |
| | 4# | 3.07 | 3.05 | 3.05 | 3.09 | 3.05 | 3.03 | 3.06 | 0.02 | 0.65 |
| | 5# | 2.19 | 2.11 | 2.17 | 2.23 | 2.19 | 2.19 | 2.18 | 0.04 | 1.83 |
| 稀释污水 | | 6.20 | 6.02 | 6.00 | 6.13 | 6.13 | 5.99 | 6.08 | 0.09 | 1.48 |
| 备注 | 1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。 | | | | | | | | | |

(4) 试验结论与评价

1、通过测定低、中、高三个浓度的有证标准物质，相对标准偏差为 0.65%~1.42%，相对误差为 1.78%-2.50%，平均值均在证书定值范围内。

2、通过测定饮用水、水源水、不同区域地表水、稀释污水，测定的相对标准偏差范围在 0.78%~1.85%之间。

3、通过仪器法和手工法的比对，两者结果比较接近，无显著性差异。

试验结果 4:

完成单位：肇庆市环境保护监测站

(1) 氧化还原自动滴定法精密度和准确度测定

| 高锰酸盐指数标准样品 | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | 标准偏差 S_i (mg/L) | 相对标准偏差 RSD_i (%) | 相对误差 (%) |
|------------|-------------|------|------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | |
| 203182 | 1.64 | 1.68 | 1.60 | 1.64 | 1.64 | 1.68 | 1.65 | 0.03 | 1.8 | 3.1 |

| | | | | | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| 203178 | 4.56 | 4.64 | 4.56 | 4.64 | 4.56 | 4.60 | 4.59 | 0.04 | 0.9 | 1.8 |
| 203179 | 7.61 | 7.77 | 7.69 | 7.61 | 7.69 | 7.53 | 7.65 | 0.08 | 1.1 | 1.4 |

(2) 4种水样利用氧化还原自动滴定法测定结果

| 高锰酸盐指数水样 | | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_1 (mg/L) | 标准偏差 S_1 (mg/L) | 相对标准偏差 RSD_1 (%) |
|----------|--------------------------|-------------|------|------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 饮用水 | | 0.80 | 0.84 | 0.76 | 0.76 | 0.80 | 0.76 | 0.79 | 0.02 | 3.0 |
| 水源水 | | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.04 | 1.00 | 1.01 | 0.02 | 2.8 |
| 地表水 | 1# | 3.32 | 3.36 | 3.32 | 3.36 | 3.40 | 3.36 | 3.35 | 0.03 | 0.9 |
| | 2# | 3.18 | 3.18 | 3.10 | 3.10 | 3.26 | 3.10 | 3.15 | 0.07 | 2.1 |
| | 3# | 5.33 | 5.33 | 5.41 | 5.33 | 5.33 | 5.25 | 5.33 | 0.05 | 0.9 |
| | 4# | 0.92 | 0.92 | 0.92 | 0.96 | 0.96 | 0.92 | 0.93 | 0.02 | 2.2 |
| | 5# | 0.92 | 0.92 | 0.96 | 0.96 | 0.92 | 0.96 | 0.94 | 0.02 | 2.3 |
| 稀释污水 | | 1.91 | 1.91 | 1.95 | 1.95 | 1.91 | 1.91 | 1.92 | 0.02 | 1.1 |
| 备注 | 1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。 | | | | | | | | | |

(3) 国标方法 GB 11892-1989 《水质 高锰酸盐指数的测定》

| 高锰酸盐指数水样 | | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_1 (mg/L) | 标准偏差 S_1 (mg/L) | 相对标准偏差 RSD_1 (%) |
|----------|--------------------------|-------------|------|------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 饮用水 | | 0.79 | 0.84 | 0.84 | 0.84 | 0.79 | 0.81 | 0.82 | 0.02 | 3.0 |
| 水源水 | | 0.89 | 0.87 | 0.84 | 0.89 | 0.89 | 0.84 | 0.87 | 0.02 | 2.8 |
| 地表水 | 1# | 3.27 | 3.27 | 3.22 | 3.33 | 3.25 | 3.19 | 3.26 | 0.05 | 1.5 |
| | 2# | 2.95 | 3.11 | 3.17 | 3.11 | 3.24 | 3.24 | 3.14 | 0.11 | 1.9 |
| | 3# | 5.49 | 5.40 | 5.49 | 5.62 | 5.40 | 5.33 | 5.46 | 0.10 | 4.4 |
| | 4# | 0.97 | 0.92 | 0.97 | 1.00 | 0.92 | 0.89 | 0.95 | 0.04 | 4.0 |
| | 5# | 0.95 | 0.89 | 0.97 | 0.89 | 0.92 | 0.97 | 0.93 | 0.04 | 2.8 |
| 稀释污水 | | 2.00 | 2.06 | 2.08 | 2.00 | 1.95 | 1.98 | 2.01 | 0.05 | 2.4 |
| 备注 | 1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。 | | | | | | | | | |

(4) 试验结论与评价

1、通过测定低、中、高三个浓度的有证标准物质，相对标准偏

差为 0.9%~1.8%，相对误差为 1.4%-3.1%，平均值均在证书定值范围内。

2、通过测定饮用水、水源水、不同区域地表水、稀释污水，仪器法测定结果的相对标准偏差在 0.9%~3.0%之间，手工法测定结果的相对标准偏差在 1.5%~4.4%之间。

3、通过仪器法和手工法的比对，两者结果比较接近，无显著性差异。

试验结果 5:

完成单位：浙江多谱检测科技有限公司

(1) 氧化还原自动滴定法精密度和准确度测定

| 高锰酸盐 指数标准 样品 | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | 标准偏差 S_i (mg/L) | 相对标准 偏差 RSD_i (%) | 相对误差 (%) |
|--------------------|-------------|------|------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|------------------------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | |
| 203178 | 4.54 | 4.54 | 4.56 | 4.60 | 4.52 | 4.56 | 4.55 | 0.03 | 0.66 | 0.89 |
| 203185 | 4.21 | 4.22 | 4.22 | 4.26 | 4.28 | 4.26 | 4.24 | 0.03 | 0.71 | 3.41 |
| 203186 | 5.21 | 5.23 | 5.21 | 5.17 | 5.17 | 5.17 | 5.19 | 0.03 | 0.58 | 0.97 |

(2) 4 种水样利用氧化还原自动滴定法测定结果

| 高锰酸盐指数水样 | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | 标准偏 差 S_i (mg/L) | 相对标准 偏差 RSD_i (%) | |
|----------|-------------|------|------|------|------|------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | |
| 饮用水 | 0.91 | 0.95 | 0.95 | 0.94 | 0.95 | 0.90 | 0.93 | 0.02 | 2.15 | |
| 水源水 | 1.22 | 1.23 | 1.29 | 1.23 | 1.22 | 1.24 | 1.24 | 0.03 | 2.42 | |
| 地表水 | 1# | 4.09 | 4.11 | 4.12 | 4.00 | 4.18 | 4.19 | 4.12 | 0.07 | 1.70 |
| | 2# | 3.33 | 3.38 | 3.41 | 3.39 | 3.39 | 3.33 | 3.37 | 0.03 | 0.89 |
| | 3# | 1.77 | 1.87 | 1.74 | 1.82 | 1.81 | 1.74 | 1.79 | 0.05 | 2.79 |
| | 4# | 2.09 | 2.02 | 2.09 | 2.09 | 2.05 | 2.11 | 2.08 | 0.03 | 1.44 |

| | | | | | | | | | | |
|----|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 5# | 3.02 | 2.89 | 2.88 | 2.87 | 2.89 | 2.90 | 2.91 | 0.06 | 2.06 |
| | 稀释污水 | 3.02 | 3.00 | 3.10 | 3.13 | 3.12 | 3.07 | 3.07 | 0.05 | 1.63 |
| 备注 | 1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。 | | | | | | | | | |

(3) 国标方法 GB 11892-1989 《水质 高锰酸盐指数的测定》

| 高锰酸盐指数水样 | | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_1 (mg/L) | 标准偏差 S_1 (mg/L) | 相对标准偏差 RSD_1 (%) |
|----------|--------------------------|-------------|------|------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 饮用水 | | 0.89 | 0.91 | 0.95 | 0.96 | 0.92 | 0.93 | 0.93 | 0.03 | 3.23 |
| 水源水 | | 1.26 | 1.29 | 1.30 | 1.28 | 1.26 | 1.22 | 1.27 | 0.03 | 2.36 |
| 地表水 | 1# | 4.10 | 4.08 | 4.20 | 4.20 | 4.22 | 4.25 | 4.18 | 0.07 | 1.67 |
| | 2# | 3.35 | 3.40 | 3.42 | 3.47 | 3.35 | 3.37 | 3.39 | 0.05 | 1.47 |
| | 3# | 1.75 | 1.85 | 1.75 | 1.84 | 1.75 | 1.75 | 1.78 | 0.05 | 2.81 |
| | 4# | 2.03 | 2.08 | 2.03 | 2.11 | 2.14 | 2.17 | 2.09 | 0.06 | 2.87 |
| | 5# | 2.85 | 3.02 | 3.03 | 2.89 | 2.97 | 2.94 | 2.95 | 0.07 | 2.37 |
| 稀释污水 | | 3.03 | 3.08 | 3.13 | 3.15 | 3.11 | 3.16 | 3.11 | 0.05 | 1.61 |
| 备注 | 1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。 | | | | | | | | | |

(4) 试验结论与评价

1、通过测定低、中、高三个浓度的有证标准物质，相对标准偏差为0.58%~0.71%，相对误差为0.89%-3.41%，平均值均在证书定值范围内。

2、通过测定饮用水、水源水、不同区域地表水、稀释污水，测定的相对标准偏差范围在0.89%~2.79%之间。

3、通过仪器法和手工法的比对，两者结果比较接近，无显著性差异。

试验结果 6:

完成单位：浙江中一检测研究院股份有限公司

(1) 氧化还原自动滴定法精密度和准确度测定

本验证所用标准样品信息如下表：

| 产品编号 | 基底 | 批号 | 浓度与不确定度 | 生产厂家 | 有效期 |
|-----------------|----|---------|---------------|--------------|------------|
| GSB07-3162-2014 | 纯水 | 203198 | 1.72±0.20mg/L | 生态环境部标准样品研究所 | 2025/10/31 |
| GSB07-3162-2014 | 纯水 | 2031101 | 2.29±0.31mg/L | 生态环境部标准样品研究所 | 2025/10/31 |
| GSB07-3162-2014 | 纯水 | 203194 | 5.96±0.44mg/L | 生态环境部标准样品研究所 | 2025/04/30 |

| 高锰酸盐指数 标准样品 | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | 标准偏差 S_i (mg/L) | 相对标准偏差 RSD_i (%) | 相对误差 (%) |
|---------------------|-------------|------|------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | |
| 标样 1 (批号 203198) | 1.72 | 1.88 | 1.8 | 1.84 | 1.84 | 1.84 | 1.82 | 0.055 | 3.03 | 5.81 |
| 标样 2 (批 2031101) | 2.20 | 2.36 | 2.32 | 2.28 | 2.28 | 2.24 | 2.28 | 0.057 | 2.48 | -0.44 |
| 标样 3 (批号 203194) | 6.14 | 5.98 | 5.82 | 6.06 | 5.90 | 6.06 | 5.99 | 0.12 | 1.96 | 0.56 |

(2) 4种水样利用氧化还原自动滴定法测定结果

本验证用到的样品来源

- 1、饮用水：某公司办公室直饮水；
- 2、水源水：福建南平崇阳溪河道水源地取水口；
- 3、地表水：1#浙江省台州市横石河、浙江省宁波市慈溪观海卫镇老塘横河、浙江省宁波市国家高新区中大河、浙江省宁波市奉化区方桥街道铜山河、浙江省宁波市宁海县桥头胡街道汶溪；
- 4、污水：宁波市象山县鹤浦镇五利村农村污水处理设施终端。

| 高锰酸盐指数水样 | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | 标准偏差 S_i (mg/L) | 相对标准偏差 RSD_i (%) | |
|----------|-------------|------|------|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | |
| 饮用水 | 0.60 | 0.60 | 0.68 | 0.68 | 0.56 | 0.72 | 0.64 | 0.062 | 9.68 | |
| 水源水 | 1.83 | 1.87 | 1.91 | 1.99 | 1.87 | 1.83 | 1.88 | 0.060 | 3.20 | |
| 地表水 | 1# | 3.58 | 3.66 | 3.70 | 3.58 | 3.66 | 3.70 | 3.65 | 0.055 | 1.50 |
| | 2# | 5.61 | 5.77 | 5.61 | 5.85 | 5.69 | 5.77 | 5.72 | 0.10 | 1.69 |
| | 3# | 4.02 | 4.06 | 3.90 | 4.02 | 3.90 | 4.02 | 3.99 | 0.069 | 1.73 |
| | 4# | 12.4 | 12.2 | 12.2 | 12.6 | 12.4 | 12.0 | 12.3 | 0.21 | 1.70 |
| | 5# | 7.12 | 7.20 | 7.04 | 7.20 | 7.12 | 6.97 | 7.11 | 0.090 | 1.27 |
| 稀释污水 | 24.6 | 24.6 | 25.4 | 23.8 | 24.6 | 24.2 | 24.5 | 0.53 | 2.16 | |

| | |
|----|--------------------------|
| 备注 | 1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。 |
|----|--------------------------|

(3) 国标方法GB 11892-1989《水质高锰酸盐指数的测定》

| 高锰酸盐指数水样 | 测定结果 (mg/L) | | | | | | 平均值 | 标准偏差 | 相对标准偏差 | |
|----------|--------------------------|------|------|------|------|------|-----------------------|-----------------|----------------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | \bar{x}_i (mg/L) | S_i (mg/L) | RSD_i (%) | |
| 饮用水 | 0.59 | 0.59 | 0.61 | 0.62 | 0.59 | 0.63 | 0.61 | 0.018 | 2.91 | |
| 水源水 | 1.85 | 1.87 | 1.79 | 1.87 | 1.81 | 1.84 | 1.84 | 0.033 | 1.77 | |
| 地表水 | 1# | 3.60 | 3.59 | 3.63 | 3.61 | 3.60 | 3.68 | 3.62 | 0.033 | 0.92 |
| | 2# | 5.87 | 5.68 | 5.75 | 5.99 | 5.84 | 5.94 | 5.85 | 0.12 | 1.98 |
| | 3# | 4.04 | 4.01 | 4.03 | 4.07 | 4.01 | 4.00 | 4.03 | 0.026 | 0.64 |
| | 4# | 12.5 | 12.6 | 12.7 | 12.7 | 12.4 | 12.7 | 12.6 | 0.12 | 0.94 |
| | 5# | 7.18 | 7.22 | 7.12 | 7.22 | 7.12 | 7.10 | 7.16 | 0.054 | 0.75 |
| 稀释污水 | 24.8 | 24.2 | 24.3 | 24.6 | 24.3 | 24.9 | 24.5 | 0.30 | 1.21 | |
| 备注 | 1#、2#、3#、4#、5#、为不同区域的水样。 | | | | | | | | | |

(4) 试验结论与评价

1、本验证采用 3 种标准物质样品,浓度值分别为: $1.72 \pm 0.20\text{mg/L}$ 、 $2.29 \pm 0.31\text{mg/L}$ 、 $5.96 \pm 0.44\text{mg/L}$,经验证精密度(RSD)分别为 3.03%、2.48%、1.96%,相对误差为 5.81%、-0.44%、0.56%。

2、本验证饮用水平均浓度 0.64mg/L ,精密度(RSD)为 9.68%,水源水平均浓度为 1.88mg/L ,精密度(RSD)3.20%,5种地表水平均浓度分别为: 3.65mg/L 、 5.72mg/L 、 3.99mg/L 、 12.3mg/L 、 7.11mg/L 。精密度分别为: 1.50%、1.69%、1.73%、1.70%、1.27%。

3、经与 GB 11892-1989《水质高锰酸盐指数的测定》比对,检测浓度相近。

四、标准中涉及专利的情况

未发现标准中的参数、条款涉及专利的情况。

五、采用国际标准和国外先进标准情况

本标准未采用国际标准和国外先进标准。

六、在标准体系中的位置，与现行相关法律法规及相关标准的关系

本标准属系列标准中无机物检测方法类。

本标准符合国家《标准化法》等相关法律法规的规定，按 GB/T1.1-2009 规定进行编写，与其它相关标准没有矛盾和抵触。

与本标准相关的标准包括（1）《GB 11892-1989 水质 高锰酸盐指数的测定》，（2）《GB/T 5750.7-2006 生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》，（3）《T/CHES 26-2019 水质 高锰酸盐指数的测定 气相分子吸收光谱法》，其中第 1，2 项标准应用的方法是经典高锰酸钾滴定法，第 3 项团体标准应用的方法是气相分子吸收光谱法。本标准遵循 GB 11892-1989 和 GB/T 5750.7-2006 标准，工作原理与经典高锰酸钾滴定法完全一致，但将原来国标方法的手动滴定步骤，修改为自动滴定步骤，并规定相应的仪器试剂，并对精密度和准确性进行了规定，标准的方法原理，适用范围均遵循国标。因此，本标准不违背上述相关标准，并且是在上述标准的基础上建立的团体标准，使上述标准具有更大的推广应用价值。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在起草过程中未出现重大分歧意见。

八、标准性质的建议说明

本标准建议为推荐性标准，同时技术的进步可能会带来相应产品技术指标的提高，鼓励各企业通过不断完善产品，不断提高产品性能。

九、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办

法等内容)

建议在本标准发布后两年内进行宣贯，宣贯对象是全自动高锰酸盐指数分析仪生产企业、各级环境监测站、水利水文机构、石油化工等行业大型企业、海洋监测部门、疾控部门、第三方检测机构、农林单位、高校、科研院所等相关单位。

十、废止现行相关标准的建议

本标准是第一次制订，未发现有需要废止的相关标准

十一、其他应予说明的事项

无