

# 氯离子校正法测定高氯地表水中的高锰酸盐指数

黄丽芬

(福建省泉州环境监测中心站, 福建 泉州 362000)

**摘要:**针对高氯地表水中氯离子对高锰酸盐指数(COD<sub>mn</sub>)的测定干扰问题,建立氯离子校正法。本研究发现,在酸性条件下,高锰酸盐指数随着水中氯离子质量浓度的增加而增大,当氯离子浓度 $\leq 3\ 000\ \text{mg/L}$ 时,氯离子质量浓度与其COD<sub>mn</sub>贡献值呈现显著的线性关系。测定结果显示,氯离子校正法的检出限为 $0.2\ \text{mg/L}$ ,标准样品相对标准偏差为 $1.2\%\sim 1.4\%$ ,实际水样相对标准偏差为 $0.63\%\sim 0.95\%$ ,标准样品相对误差为 $4.0\%\sim 5.6\%$ ,*t*检验法表明,氯离子校正法和碱性法结果无显著性差异,为高氯地表水中的高锰酸盐指数提供一种新的方法。

**关键词:**高锰酸盐指数;地表水;入海河口;氯离子;氯离子校正法

中图分类号:O655.23 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2026)02-0052-06

Doi:10.3969/j.issn.1009-8143.2026.02.10

## Determination of Permanganate Index in High-Chloride Surface Water by Chloride Ion Correction Method

Huang Li-fen

(Quanzhou Environmental Monitoring Center Station, Quanzhou, Fujian 362000, China)

**Abstract:**To address the interference of chloride ions on the determination of permanganate index (COD<sub>mn</sub>) in high-chloride surface water, a chloride correction method was developed in this study. Results showed that under acidic conditions, the permanganate index increased with the elevation of chloride mass concentration. When the chloride concentration was  $\leq 3\ 000\ \text{mg/L}$ , a significant linear relationship was observed between chloride concentration and its contribution to COD<sub>mn</sub>. Validation results indicated that the detection limit of the proposed method was  $0.2\ \text{mg/L}$ , the relative standard deviations (RSDs) for standard samples and actual water samples were  $1.2\%\sim 1.4\%$  and  $0.63\%\sim 0.95\%$ , respectively, and the relative error of standard samples was  $4.0\%\sim 5.6\%$ . The *t*-test demonstrated no significant difference between the chloride correction method and the alkaline method. This study provides a novel approach for the determination of permanganate index in high-chloride surface water.

**Key words:** Permanganate index; surface water; estuary (into the Sea); Chloride ion; Chloride ion correction method

## 引言

高锰酸盐指数是指在酸性或碱性介质中,以高锰酸钾为氧化剂处理水样时所消耗的量,用氧的 $\text{mg/L}$ 表示<sup>[1]</sup>。水中的还原性无机物 and 在此条件下可被氧化的有机物,均可消耗高锰酸钾。高锰酸盐指数是评价地表水体、地下水等较为清洁水体污染程度的主要指标,也是我国评价水环境质量和考核污染控制的重要指标<sup>[2-4]</sup>。在水质监测中,高锰酸盐

指数的测定结果与氯离子浓度息息相关<sup>[5]</sup>,GB 11892-1989《水质 高锰酸盐指数的测定》中规定,当氯离子含量 $\leq 300\ \text{mg/L}$ 时,采用酸性高锰酸钾氧化法;当氯离子含量 $\geq 300\ \text{mg/L}$ 时,选用碱性高锰酸钾氧化法。

由于氯离子的氧化还原电位较低,在酸性条件下会被高锰酸钾氧化产生正干扰,而在碱性条件下,氯离子的氧化还原电位高于高锰酸钾的氧化还原电位,不会产生正干扰<sup>[6]</sup>。所以在对氯离子含量

收稿日期:2025-10-29

作者简介:黄丽芬(1990—),女,中级工程师,主要从事环境监测分析工作。Email:769343086@qq.com

$\geq 300$  mg/L的水体样品的高锰酸盐指数( $COD_{mn}$ )进行测定时,碱性消解法是常用手段。对于某些入海河口的国控地表水断面,国家采测分离要求样品必须采用GB 11892-1989进行分析,在实际工作中,该标准碱性法虽能在一定程度上消除氯离子的干扰,但其测定结果仍会受到明显的正干扰,而且滴定终点粉红色极易褪色,导致终点难以判断<sup>[7-9]</sup>。国内目前对于高氯水样高锰酸盐指数测定这方面的方法研究较少,本文通过探讨氯离子对酸性高锰酸盐指数测定值的影响,摸索出利用氯离子校正法的实验条件来解决高氯地表水中的高锰酸盐指数测定问题。

氯离子校正法是指在含氯离子水样中加入已知量的高锰酸钾和硫酸,在沸水浴中加热 30 min,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高锰酸钾,再用高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸钠,通过高锰酸钾标准滴定溶液的用量计算出水样中高锰酸盐指数,测出来的即为表观高锰酸盐指数。通过硝酸银滴定法测定水样中氯离子浓度,再根据氯离子浓度从  $Cl-COD_{Cl}$  工作曲线上查出氯离子贡献的高锰酸盐指数值,即氯离子校正值。表观高锰酸盐指数与氯离子校正值之差,即为所测水样的真实高锰酸盐指数。本文从氯离子校正法的检出限、精密密度、正确度等几个方面对方法适用性进行验证,同时以实际水样为对象,比较该方法与碱性高锰酸盐法之间是否存在显著性差异,为高氯地表水高锰酸盐指数的测定提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

数显恒温水浴锅:HH-8型,常州国华电器有限

公司。

电热恒温鼓风干燥箱:DGG-9140B型,上海森信实验仪器有限公司。

高锰酸钾、硫酸:优级纯,国药集团化学试剂公司。

氢氧化钠:分析纯,国药集团化学试剂公司。

草酸钠、氯化钠:工作基准试剂,天津市科密欧化学试剂有限公司。

高锰酸盐指数标样:批号2031143,  $4.61 \pm 0.37$  mg/L;批号2031148,  $2.16 \pm 0.30$  mg/L;批号2031149,  $3.50 \pm 0.29$  mg/L,生态环境部标准样品研究所。

### 1.2 实验方法

配制含一定氯离子浓度的高锰酸盐指数的水样,吸取 100.0 mL 经充分摇动、混合均匀的水样于 250 mL 锥形瓶中,加入  $5 \pm 0.5$  mL 硫酸(1+3),用滴定管加入 10.00 mL 高锰酸钾溶液,摇匀。将锥形瓶置于沸水浴内 30 min(水浴沸腾,开始计时),取出后用滴定管加入 10.00 mL 草酸钠溶液至溶液变为无色,趁热用高锰酸钾滴定至刚出现粉红色,并保持 30 s 不退,记录消耗的高锰酸钾溶液体积<sup>[10]</sup>,计算得出其表观高锰酸盐指数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氯离子对酸性高锰酸盐指数测定的影响

为了确定氯离子对酸性高锰酸盐指数测定的干扰情况,按照GB 11892-1989配制了0~8 000 mg/L一系列不同氯离子浓度的水样在酸性条件下对高锰酸盐指数进行测定,得到高锰酸盐指数的实测值,并与标准值进行比较,结果如表1所示。

由表1数据可知,酸性条件下测定时,若氯离子浓度 $\leq 300$  mg/L以下,测定结果相对误差较小,其范围在1.2%~9.3%之间;而当氯离子浓度升高至

表1 不同氯离子对酸性高锰酸盐指数测定的影响( $COD_{mn}=4.61 \pm 0.37$  mg/L)

序号	氯离子浓度 (mg/L)	实测值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	相对偏差 (%)	标准值 (mg/L)	相对误差 (%)
1	0	4.67 4.66	4.67	0.11	4.61	1.2
2	100	4.73 4.76	4.75	0.32	4.61	2.9
3	200	4.84 4.82	4.83	0.21	4.61	4.8
4	300	5.02 5.06	5.04	0.46	4.61	9.3

(续表1)

序号	氯离子浓度 (mg/L)	实测值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	相对偏差 (%)	标准值 (mg/L)	相对误差 (%)
5	500	5.06 5.20	5.13	1.4	4.61	11.4
6	700	5.38 5.34	5.36	0.37	4.61	16.3
7	900	5.48 5.43	5.46	0.42	4.61	18.4
8	1 100	5.66 5.64	5.65	0.20	4.61	22.6
9	1 500	5.99 6.06	6.02	0.57	4.61	30.6
10	2 000	6.68 6.63	6.66	0.35	4.61	44.4
11	3 000	7.76 7.76	7.76	0.00	4.61	68.4
12	5 000	8.53 8.62	8.58	0.52	4.61	86.0
13	8 000	10.34 10.30	10.32	0.19	4.61	124

300~8 000 mg/L 区间时,相对误差随之扩大至 11.4%~124%,此时测定值与标准值的偏离程度显著增加。

## 2.2 氯离子校正法 Cl-COD<sub>Cl</sub> 工作曲线绘制

配制氯离子浓度为 0 mg/L、300 mg/L、500 mg/L、700 mg/L、900 mg/L、1 100 mg/L、1 500 mg/L、2 000 mg/L、

3 000 mg/L、5 000 mg/L 和 8 000 mg/L 的一系列空白水样,通过测定得出其表观高锰酸盐指数,表观高锰酸盐指数与空白值之差,即为氯离子对高锰酸盐指数的贡献值 COD<sub>Cl</sub>。以氯离子浓度为横坐标,氯离子对高锰酸盐指数的贡献值 COD<sub>Cl</sub> 为纵坐标,绘制曲线图,结果见表 2 和图 1。

表 2 氯离子校正法 Cl-COD<sub>Cl</sub> 工作曲线表

序号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
氯离子浓度(mg/L)	0	300	500	700	900	1 100	1 500	2 000	3 000	5 000	8 000
表观高锰酸盐指数(mg/L)	0.00	0.33	0.47	0.70	0.87	1.05	1.49	2.07	3.10	3.88	5.69
	0.00	0.35	0.57	0.74	0.82	1.03	1.45	2.02	3.10	3.92	5.73
平均值(mg/L)	0.00	0.34	0.52	0.72	0.84	1.04	1.47	2.08	3.10	3.90	5.71
COD <sub>Cl</sub> (mg/L)	0.00	0.34	0.52	0.72	0.84	1.04	1.47	2.08	3.10	3.90	5.71

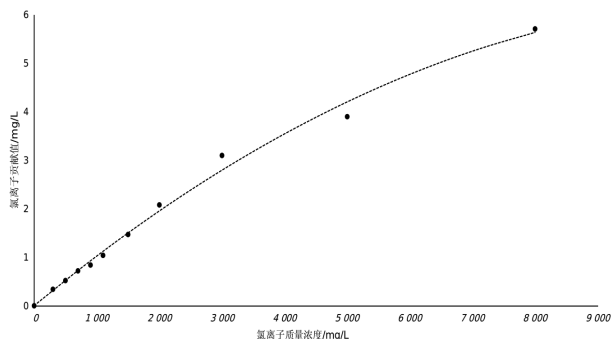


图 1 氯离子校正法 Cl-COD<sub>Cl</sub> 图

实验结果表明当氯离子质量浓度小于 3 000 mg/L 时,氯离子质量浓度与其贡献值 COD<sub>Cl</sub> 有良好的线性关系,随着氯离子质量浓度增大,氯离子的贡献值 COD<sub>Cl</sub> 也会随之增大;当氯离子质量浓度大于 3 000 mg/L,氯离子贡献值 COD<sub>Cl</sub> 较缓,与质量浓度不呈线性关系。因此,绘制 Cl-COD<sub>Cl</sub> 工作曲线仅考虑氯离子质量浓度为 0~3 000 mg/L 范围,Cl-COD<sub>Cl</sub> 工作曲线为  $y = 0.001x - 0.021$ ,  $r = 0.998$  (工作曲线如图 2 所示),后续实验分析所用 Cl-COD<sub>Cl</sub> 曲线均为此工

作曲线。

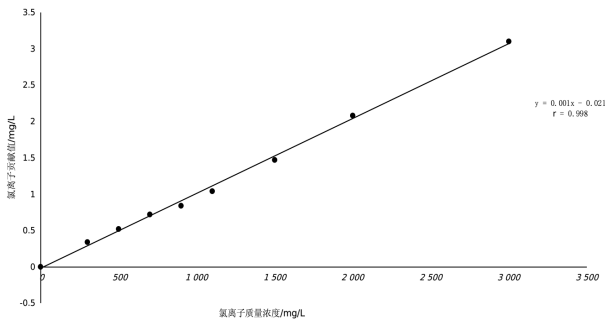


图2 氯离子校正法Cl-COD<sub>Cl</sub>工作曲线图

### 2.3 氯离子校正法去除氯离子对高锰酸盐指数测定的干扰

本次实验选取2个实际地表水样品(样品1、样品2),其氯离子浓度均小于300 mg/L,对二者开展高锰酸盐指数测定分析。实验先按照GB 11892-1989中的酸性法,分别对两个样品进行6次平行测定;之后向每个样品中分别加入2 000 mg/L的氯化物,再采用氯离子校正法对每个样品同样进行6次平行测定。

测定结果显示,通过氯离子校正法得到的样品1、样品2相对标准偏差分别为1.6%与0.67%;且该方法与GB 11892-1989酸性法的测定结果相比,两种方法的相对偏差分别为1.9%和0.98%。上述数据证明,在酸性条件下,氯离子校正法能够有效消除氯离子对高锰酸盐指数测定产生的干扰,结果详见表3。

### 2.4 氯离子校正法适用性研究

为验证氯离子校正法对于含氯水样高锰酸盐指数测定的适用性,对该方法的检出限、精密度及准确度等特性指标进行验证,并对氯离子浓度约为500 mg/L, COD<sub>mn</sub>浓度值约为3.5 mg/L和氯离子浓度约为2 000 mg/L, COD<sub>mn</sub>浓度值约为7.6 mg/L的2组实际水样进行实验,分别采用氯离子校正法和碱性法进行测定,比较两种方法的显著性差异。

#### 2.4.1 氯离子校正法方法检出限

按照HJ 168-2020《环境监测分析方法标准制订技术导则》附录A的方法特性指标测定规定,本次实验对含氯离子2 000 mg/L的空白水样重复7次试验,计算标准偏差(SD),并依照公式(1)求得方法检出限,详细结果见表4。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (1)$$

式中:MDL——方法检出限,mg/L;

表3 氯离子校正法消除氯离子干扰表

试样编号	样品1	样品2
GB 11892-89酸性法加氯前测定结果/(mg/L)	1	7.65
	2	7.62
	3	7.62
	4	7.58
	5	7.52
	6	7.58
平均值/(mg/L)	3.81	7.60
标准偏差SD/(mg/L)	0.052	0.045
相对标准偏差RSD/(%)	1.4	0.60
加氯2 000 mg/L,氯离子校正法测定结果/(mg/L)	1	7.68
	2	7.72
	3	7.82
	4	7.76
	5	7.80
	6	7.74
平均值/(mg/L)	3.96	7.75
标准偏差SD/(mg/L)	0.065	0.052
相对标准偏差RSD/(%)	1.6	0.67
两种方法的相对偏差RD/(%)	1.9	0.98

*n*——样品的平行测定次数;

*t*——自由度为*n*-1,置信度为99%时的*t*分布值(单侧);

*S*——*n*次平行测定的标准偏差,mg/L。

表4 检出限测定结果表

试样编号	测定结果
1	0.16
2	0.17
3	0.19
4	0.22
5	0.23
6	0.26
7	0.29
平均值/(mg/L)	0.22
标准偏差SD/(mg/L)	0.05
<i>t</i> 值	3.143
检出限/(mg/L)	0.2

根据HJ 168-2020的相关规定,可确定本方法

的检出限为 0.2 mg/L, 低于 GB 11892-1989 的检出限 0.5 mg/L, 而 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》规定 I 类水体高锰酸盐指数的标准值为 2.0 mg/L, 本方法的检出限可满足日常环境监测工作的需求。

#### 2.4.2 氯离子校正法精密度实验

##### (1) 标准样品精密度

分别对 COD<sub>mn</sub> 本底值浓度为 (2.16±0.30) mg/L 和 (3.50±0.29) mg/L, 氯离子浓度均为 2 000 mg/L 的标准样品进行测定, 每个样品各进行平行测定 6 次, 测定结果见表 5。结果显示, COD<sub>mn</sub> 本底值浓度为 (2.16±0.30) mg/L 的相对标准偏差为 1.4%, COD<sub>mn</sub> 本底值浓度为 (3.50±0.29) mg/L 的相对标准偏差为 1.2%。

表 5 标准样品精密度测定结果表

试样编号	(2.16±0.30) mg/L	(3.50±0.29) mg/L
1	2.22	3.61
2	2.30	3.59
3	2.29	3.68
4	2.31	3.70
5	2.29	3.65
6	2.27	3.60
平均值/(mg/L)	2.28	3.64
标准偏差 SD/(mg/L)	0.032	0.045
相对标准偏差 RSD/(%)	1.4	1.2

##### (2) 氯离子校正法实际样品精密度

选取实际含氯地表水作为测试对象, 其中样品 3 氯离子浓度 1 000 mg/L 左右, 样品 4 氯离子浓度 3 000 mg/L 左右, 每个样品均进行 6 次平行测定, 测定结果见表 6。结果显示, 两组数据的相对标准偏

表 6 实际样品精密度测定结果表

试样编号	样品 3	样品 4
1	6.80	8.52
2	6.74	8.60
3	6.89	8.58
4	6.82	8.62
5	6.72	8.59
6	6.85	8.48
平均值/(mg/L)	6.80	8.57
标准偏差 SD/(mg/L)	0.065	0.054
相对标准偏差 RSD/(%)	0.95	0.63

差分别为 0.95% 和 0.63%。

#### 2.4.3 氯离子校正法正确度实验

对氯离子浓度为 2 000 mg/L、COD<sub>mn</sub> 浓度分别为 (2.16±0.30) mg/L 和 (3.50±0.29) mg/L 的标准样品进行测定, 每个样品平行测定 6 次, 测定结果见表 7, 测定结果均在标准样品范围内, 相对误差范围为 5.6% 和 4.0%。

表 7 标准样品正确度测定结果表

试样编号	(2.16±0.30)mg/L	(3.50±0.29)mg/L
1	2.22	3.61
2	2.30	3.59
3	2.29	3.68
4	2.31	3.70
5	2.29	3.65
6	2.27	3.60
平均值/(mg/L)	2.28	3.64
相对误差 RE/(%)	5.6	4.0
评价	合格	合格

#### 2.4.4 氯离子校正法不同浓度水样的比对实验

分别对样品 5(氯离子浓度约为 500 mg/L, COD<sub>mn</sub> 浓度值约为 3.5 mg/L) 和样品 6(氯离子浓度约为 2 000 mg/L, COD<sub>mn</sub> 浓度值约为 7.6 mg/L) 的 2 组实际水样进行实验。分别采用氯离子校正法和碱性法进行高锰酸盐指数测定, 对每组水样均开展 10 次平行测定, 结果见表 8。

表 8 两种方法测定结果表

试样编号	样品 5		样品 6	
	氯离子校正法	碱性法	氯离子校正法	碱性法
1	3.59	3.53	7.92	7.88
2	3.57	3.68	7.91	7.90
3	3.55	3.59	7.83	7.77
4	3.68	3.6	7.70	7.95
5	3.55	3.59	7.72	7.92
6	3.58	3.66	7.86	7.80
7	3.55	3.61	7.81	7.92
8	3.64	3.54	7.88	7.78
9	3.55	3.61	7.85	7.85
10	3.61	3.56	7.88	7.88

使用 *t* 检验法检验两种方法的测定结果, 样品 5: 自由度  $r=n-1=9$ ,  $t=-0.42$ ,  $P=0.68$ ; 样品 6: 自由度

(下转第 62 页)

测部门提供了可靠的技术手段。

### 参考文献

- [1] 钱佳浩,朱清禾,万江,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中18种全氟和多氟烷基化合物[J].分析测试学报,2022,41(03):319-326.
- [2] 王懿,孔德洋,单正军,等.超高效液相色谱串联质谱法对水体中全氟化合物的测定[J].安全与环境学报,2011,11(06):88-92.
- [3] 程静,梁光愉,冯雯凤,等.水环境中短链全氟及多氟烷基化合物污染水平及其处理技术研究进展[J].环境化学,2024,43(12):4022-4043.
- [4] 温馨,吕佳,王园媛,等.常规处理工艺对饮用水中全氟化合物的去除效果研究[J].环境卫生学杂志,2022,12(07):526-532.
- [5] 赵辰晨,陈勇,侯晓玲,等.在线固相萃取-液相色谱-串

- 联质谱法直接测定水中15种全氟烷基化合物[J].中国环境监测,2024,40(02):185-197.
- [6] 王春兰,张海焯,朱丽,等.气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定纺织品中11种挥发性全氟化合物前体物[J].色谱,2021,39(11):1239-1246.
- [7] 黄宗雄.纺织行业全氟和多氟烷基化合物(PFAS)的检测方法研究及未来展望[J].中国纤检,2026,(02):81-85.
- [8] 和肖祯,崔立莉,李瑞涛.全氟和多氟烷基化合物(PFAS)检测与去除技术研究进展[J].当代化工研究,2026,(04):51-53.
- [9] 洪晓峰.基于UPLC-MS/MS的化工产品中全氟丁基磺酸钾测定[J].西部皮革,2025,47(17):12-14.
- [10] 王超,吕怡兵,陈海君,等.固相萃取-液相色谱-串联质谱法同时测定水中14种短链和长链全氟化合物[J].色谱,2014,32(09):919-925.
- [11] 胡蕊,张培英.高效液相色谱-串联质谱法在污水农药残留分析中的应用[J].实验室检测,2025,3(12):35-37.

(上接第56页)

$r=n-1=9, t=-0.78, P=0.46$ ,由表查得 $t_{(0.05,9)}=2.262$ ,样品5和样品6 $t$ 值均小于 $t_{(0.05,9)}$ , $P>0.05$ ,表明两种方法的测定结果无显著性差异。

### 3 结论

(1)水中氯离子的存在对酸性高锰酸盐指数测定值的影响较明显,随着水中氯离子质量浓度的增加,酸性高锰酸盐指数测定值增大,当氯离子浓度 $\leq 3\ 000\ \text{mg/L}$ ,在本实验条件下,氯离子质量浓度与其 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 贡献值呈现显著的线性关系,氯离子质量浓度与其 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 贡献值可绘制 $\text{Cl}-\text{COD}_{\text{Cl}}$ 工作曲线,可用于高氯离子的地表水断面的氯离子校正。

(2)通过实验与计算表明,氯离子校正法的检出限为 $0.2\ \text{mg/L}$ ,标准样品相对标准偏差为 $1.2\%\sim 1.4\%$ ,实际水样相对标准偏差为 $0.63\%\sim 0.95\%$ ,标准样品相对误差为 $4.0\%\sim 5.6\%$ 。经 $t$ 检验法,氯离子校正法和碱性法结果无显著性差异,氯离子校正法检出限较低、有较好的精密度和较高的正确度,去除氯离子干扰效果好,为高氯地表水的高锰酸盐指数测定提供一种新的检测方法。

### 参考文献

- [1] 刘红霞,朱雅兰,李琼.高锰酸盐指数测定方法研究进展[J].环境科学与管理,2018,43(5):123-126.
- [2] 李兰芳,葛茂中,刘慧,等.准确测定高锰酸盐指数的条件因素分析[J].工业水处理,2020,40(3):07-110.
- [3] 张见昕.氯离子对地表水中高锰酸盐指数测定的影响研究[J].科学与信息化,2021(18):2.S
- [4] 郭艳艳.氯离子质量浓度与高锰酸盐指数的相关关系[J].中国科技期刊数据库工业A,2021(8):2.
- [5] 邵东辉.含氯水样中高锰酸盐指数的两种测定方法分析[J].环境与发展,2024(2):43-48.
- [6] 李静,王琳,郭晶晶,等.碱性消解法测定水体中高锰酸盐指数并探究氯离子对其影响机理[J].理化检验-化学分册,2017,53(9):1036-1040.
- [7] 姜燕,张咏.入海河口高氯水质高锰酸盐指数测定方法探讨[J].环境监测管理与技术,2017,29(4):51-53.
- [8] 林熙成,赵羽,叶属峰,等.关于 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 两种方法的相关性研究[J].化学试剂,2016,38(07):653-657.
- [9] 陈丽,王静,李红.高氯地表水高锰酸盐指数碱性法测定干扰及改进[J].环境科学与技术,2019,42(S2):234-237.
- [10] 杨志群.水中高锰酸盐指数测定的不确定度评定[J].中国检验检测,2021,29(3):34-48.