

# 化学需氧量与高锰酸盐指数之间倍数关系的检测与分析

陈映怡

云锡泰朗科技咨询服务有限公司 云南 个旧 661000

**【摘要】**：高锰酸盐指数（CODMn）和化学需氧量（COD）都是评价水体有机污染程度的重要指标，由于使用不同的氧化剂体系，所以表现出很大的差别。根据《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002），在 I 至 III 类水质中，CODMn 的最大允许浓度为 6 mg/L，而 COD 的上限则设定为 20 mg/L，前者仅为后者的大约三分之一。虽然现行的监测规范中规定 COD 值要大于 CODMn，但是对于不同的水体类型以及水质等级，两者的倍数关系并没有一个明确的数值来表示。综合评价水质的时候，COD 表示的是总溶解性有机物的含量水平，CODMn 表示的是某种类型的有机污染物的含量水平。本文主要采用理论推导和实验验证的方式，对二者之间的关系以及适用范围进行研究，从而完善水环境质量评价的方法论，提高监测数据的科学性、可靠性。

**【关键词】**：化学需氧量；高锰酸盐指数；地表水；地下水；检测分析

DOI:10.12417/2811-0528.26.15.026

## 1 引言

### 1.1 两种分析方法介绍

根据水质高锰酸盐指数的测定方法（GB 11892-89），高锰酸盐指数是反映水中有机物以及部分无机可还原物质含量的指标，也被应用到环境监测当中。该指标是根据一定的条件下高锰酸钾氧化反应原理，对有机物以及特定无机还原性物质引起的溶解氧消耗量进行测定，来表示水质污染的程度。按照该规范进行检测时，在预设的环境下向待测水样中加入一定量的高锰酸钾和硫酸试剂，在水浴条件下进行氧化处理；然后用过量的草酸钠溶液将未参与反应的高锰酸钾还原；最后用相同浓度的标准高锰酸钾溶液进行回滴定，得到目标水样高锰酸盐指数含量。按照《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》（HJ 828-2017）的要求，化学需氧量（COD）是在一定的条件下，用重铬酸钾作为强氧化剂来处理水样时所消耗的氧气量。该检测方法的工作原理是用如下基本原理来工作的，将待测水样中准确加入一定量的重铬酸钾，在含有银盐的硫酸介质中形成强氧化性环境，使水中的有机物充分氧化。然后用试亚铁灵作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定过量未参加反应的重铬酸钾来计算水体中有机物质的总耗氧量。

### 1.2 选题依据

专家们在水质监测时一般会用不同的指标来评价水环境的污染程度。以监测河流等地表水质量为例，一般用高锰酸盐指数来判断水体污染程度；而人口密集区附近排污口的水质，一般用化学需氧量（COD）来评价。近几年来 COD 在线监测技术的发展方向主要是绿色化、智能化以及多技术的融合<sup>[1]</sup>。两个指标反映的污染情况有很大差别，这样的差别会影响到河道水质预测模型的创建，水功能区污染容量的计算，依据《中华人民共和国水污染防治法》第三十二条提出的排污限额建议

等许多方面。因此，研究化学需氧量和高锰酸盐指数之间的关系有现实意义，对这个主题进行初步的分析，目的在于引起有关人员对这个问题的注意。

### 1.3 研究内容

按照现行标准 GB11892-89 的规定，高锰酸盐指数是用来评价水中有机物以及某些无机可还原物污染程度的一个指标，被普遍使用于环境监测和管理中<sup>[2]</sup>。该指标是基于高锰酸钾和草酸之间典型的氧化还原反应机制而建立起来的，二价锰离子起到了催化剂的作用，促进了自催化的过程发展<sup>[3]</sup>。在实际检测中要根据事先设定的条件，用高锰酸钾氧化水样中的有机物和其他可被它分解的无机还原性物质，然后测量消耗掉的高锰酸钾当量氧气量，以此来计算出目标样品的实际浓度。实验步骤为准确移取一定体积的水样，加入一定质量的高锰酸钾和硫酸溶液，水浴加热充分反应；用过量的草酸钠溶液还原体系中未参加反应的高锰酸钾；最后用标准高锰酸钾溶液进行滴定分析，得到待测样本的高锰酸盐指数含量。

水质监测属于评价水体健康状况的主要技术手段，给水环境保护赋予了科学的根据和决策支撑。主要目的就是对于水体中污染物的浓度以及动态变化规律进行系统的、准确的分析。按照 HJ 828-2017 水质化学需氧量测定重铬酸盐法的相关规定，化学需氧量（COD）是指在一定的条件下，用重铬酸钾作为强氧化剂来处理水样时所消耗的氧化物质的总量。该方法根据以下原理进行工作，首先向待测水样中加入一定量的重铬酸钾，在含有银盐的硫酸介质中充分氧化反应；然后用试亚铁灵作显色指示剂，用标准硫酸亚铁铵滴定剩余未参加反应的重铬酸钾，从而求得水中溶解性有机物的含量。

高锰酸盐指标（COD）的应用受到限制，主要是由于它所用的氧化剂和化学需氧量（COD）所用的氧化剂不同。COD

大于 4.5mg/L 时要稀释后才可测。按照《地表水环境质量评价技术规定》(SL395-2007)中“评价标准和评价项目”一节的规定,当水样 COD 大于 30mg/L 时,用 COD 评价;当水样 COD 小于 30mg/L 时,用 COD 评价。所以 COD 适合于评价比较干净的地面水、饮用水。化学需氧量可以高效分解多种有机物,检测范围比较广(一般为 4-700mg/L),是地表水、生活污水、工业废水等很多领域常用的一般水质指标。对 COD 浓度大于 700mg/L 的特殊水体要采用其他的预处理方法或者替代技术来保证检测结果的可靠性、准确性。适合于测定地表水、生活污水、工业废水的 COD。

## 2 不同水质下化学需氧量与高锰酸盐指数倍数关系

### 2.1 地下水化学需氧量与高锰酸盐指数倍数关系

在《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)的基础上,利用单项指标评价法,Ⅰ类水时,化学需氧量与高锰酸盐指数的比率范围为 2.35 至 4.17 倍,平均值为 3.62 倍;Ⅱ类水质下,该比率为 3.91 至 7.78 倍,平均值为 5.99 倍;Ⅲ类水时比率介于 3.64 至 8.42 倍,平均值为 5.66 倍;Ⅳ类水时为 2.82 至 9.62 倍,平均值为 5.77 倍;Ⅴ类水时为 3.15 至 7.80 倍,平均值为 5.41 倍;劣Ⅴ类水时为 2.56 至 7.19 倍,平均值为 5.16 倍<sup>[5]</sup>。

### 2.2 地表水化学需氧量与高锰酸盐指数倍数关系

根据《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中的 24 项单项指标评价法,在Ⅰ类水体中,化学需氧量与高锰酸盐指数的倍数关系在 2.50 至 5.83 倍之间,平均为 4.28 倍;Ⅱ类水体中,该关系为 3.18 至 8.57 倍,平均值达 4.94 倍;Ⅲ类水质下,比率在 2.00 至 6.25 倍,平均值为 4.62 倍;Ⅳ类水体中,比率介于 2.82 至 9.62 倍之间,平均值为 4.94 倍;Ⅴ类水质时比率为 2.57 至 6.69 倍,平均值为 4.39 倍;劣Ⅴ类水中,该关系在 3.07 至 6.56 倍之间,平均为 4.93 倍<sup>[5]</sup>。

## 3 化学需氧量与高锰酸盐指数的检测与分析

### 3.1 容量法(又称滴定分析法)

容量法是通过滴定来定量分析物质的浓度的传统化学分析方法<sup>[6]</sup>。在水质分析领域,容量法特别适用于化学需氧量(COD)与高锰酸盐指数(CODMn)的测定,因为这两个参数通常是通过滴定来确定的。在 COD 的测定中,重铬酸钾作为氧化剂与样品中的有机物反应,其反应量通过滴定剩余的未

反应的重铬酸钾来确定。反应通常在酸性条件下进行,需要硫酸的加入以提供酸性环境并且含有银离子作为催化剂。滴定结束时,通常使用亚铁铵硫酸盐作为还原剂和试亚铁灵或其他指示剂来确定终点。CODMn 的测定也使用类似的原理,不过这里的氧化剂是高锰酸钾。样品经过加热和酸化后与高锰酸钾反应,剩余未反应的高锰酸钾通过草酸钠溶液还原,然后用高锰酸钾溶液回滴定。滴定终点的判定方法通常是观察溶液颜色的变化。容量法的优点是操作简单、成本低廉、适用性广,但它的精度和准确度可能受到多种因素的影响,包括滴定过程中的人为误差、指示剂的选择以及样品中干扰物质的存在等。

### 3.2 化学需氧量与高锰酸盐指数的关系分析

化学需氧量(COD)与高锰酸盐指数(CODMn)的倍数关系是指在一定条件下,通过实验数据分析,确定二者所表示的氧化有机物含量的比值。理解和确定这一关系对于水质评价具有重要意义,因为它可以帮助环境科学家和工程师在不同的水体条件下选择更合适的指标。在分析这一关系时,需要考虑多种因素,如水样中有机物的性质、存在的干扰物质、水体的 pH 值和温度等。有机物质的结构复杂性和反应性会影响 COD 和 CODMn 的比值。例如,若水样中含有易被高锰酸盐氧化的有机物,那么 CODMn 相对于 COD 的值会较高;而若水样中含有难以被高锰酸盐氧化的有机物,那么 CODMn 相对于 COD 的值会较低。此外,实验方法的选择和执行也非常重要。要精确地测定这两个指数之间的倍数关系,需要严格按照标准方法进行样品的处理和分析。包括样品的采集、保存、预处理和分析等步骤都必须按照相应的质量控制和质量保证程序执行。倍数关系的分析通常涉及统计方法,如回归分析,以确定不同条件下 COD 和 CODMn 的比值。通过对大量样本数据的分析,可以建立一个可靠的倍数关系模型,为水质管理和污染控制提供科学依据。然而,这样的模型需要定期更新和验证以确保其准确性和适用性。

## 4 结论

通过对化学需氧量(COD)与高锰酸盐指数(CODMn)倍数关系的深入研究,本文强调了在不同水体中应用这两个指标时需要考虑的差异性。河流和湖库水体的特性对 COD 与 CODMn 的倍数关系有显著影响,尤其是有机物的性质和浓度差异导致的结果不同。研究表明,虽然 CODMn 可作为 COD 的简便测定方法,但在应用时仍需根据具体情况进行校准。

## 参考文献:

- [1] 赖晓晨,刘玲,吴巍.化学需氧量在线监测技术进展[J].炼油技术与工程,2025,55(8).
- [2] 周武平,陈奕良,李必冬,等.水质高锰酸盐指数测试准确度分析与评价[J].分析化学(FENXIHUAXUE)研究报告,2025,53(12):

2085-2092.

[3] 季德辉.基于高锰酸盐指数法的化学需氧量在线监测仪研制[J].仪表技术,2025(3):78-84.

[4] 徐海峰,谈伟,苏南,等.高锰酸盐指数在线分析仪自动滴定装置优化[J].化学与生物工程,2022,39(11):64-67.

[5] 杨斌,刘景龙,金清.水中化学需氧量、高锰酸盐指数、生化需氧量之间的相关性分析与研究[C]//中国环境科学学会环境工程分会.中国环境科学学会 2019 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分论坛论文集(四).铜陵市环境监测中心站:江苏省南京环境监测中心,2019:4.

[6] 安觅,张卫,顾雪冬.高锰酸盐指数在线分析仪自动滴定装置优化改进研究[C]//河海大学,福建省幸福河湖促进会.福建省水利学会.2022(第十届)中国水利信息化技术论坛论文集.江苏南水科技有限公司:水利部南京水利水文自动化研究所,2022:7.