ICS 13.060.50
CCS Z16

T/

团 体 标 准

T/BHES —

水质 碱度、重碳酸盐和碳酸盐的测定 自动电位滴定法

征求意见稿

XXXX－XX－XX 发布 XXXX－XX－XX 实施

北京水利学会 发 布

目　　次

前言 II
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 1
6　仪器和设备 2
7　样品 2
8　分析步骤 2
9　实验数据处理 3
10　精密度和正确度 4
11　质量保证和控制 6
附录 A（资料性）　方法精密度和正确度 7
参考文献 9

前　　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则　第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件起草单位：北京市水文总站、。

本文件主要起草人：

水质 碱度、重碳酸盐和碳酸盐的测定 自动电位滴定法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了自动电位滴定法测定水中碱度（总碱度、碳酸盐碱度、重碳酸盐碱度）和重碳酸盐、碳酸盐含量的方法。

本文件适用于地表水、地下水、大气降水、生活饮用水、污废水中碱度和重碳酸盐、碳酸盐含量的检测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

JJG 814 自动电位滴定仪

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

碱度 alkalinity

碱性化合物能与氢离子（H^+）结合，消耗酸标准溶液的能力称为水的碱度。碱度一般包括氢氧化钠碱度、碳酸盐碱度和重碳酸盐碱度。

3.2

滴定终点 titration endpoint

水样使用盐酸标准滴定溶液滴定，pH值到达预设值时即达到滴定终点。

4 方法原理

水样用盐酸标准滴定溶液滴定至规定的 pH 值，其终点用 pH 电极来指示。pH 值为 8.3 时，水中氢氧根离子（OH^-）已被中和，碳酸盐（CO_3^{2-}）均变为重碳酸盐（HCO_3^-）；继续滴定至 pH 值为 4.4 时，水中重碳酸盐（包括原有的和由碳酸盐转化成的）已被中和。根据上述两个终点到达时所消耗的盐酸标准滴定溶液的量，计算出水中的碱度、碳酸盐和重碳酸盐含量。

pH=8.3 时，化学反应式：

$$OH^- + H^+ = H_2O$$

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$$

pH=4.4 时，化学反应式：

$$HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2$$

5 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。

5.1 无二氧化碳水。

用于制备标准溶液及稀释用的蒸馏水或去离子水，临用前煮沸15min，冷却至室温。pH值应大于6.0，电导率小于0.2 μs/cm。

5.2 碳酸钠（Na_2CO_3）：优级纯。

5.3 邻苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$）。
5.4 磷酸二氢钾（KH_2PO_4）。
5.5 磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）。
5.6 硼砂（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）。
5.7 浓盐酸（ρ=1.19 g/mL）。
5.8 碳酸钠基准溶液：c（1/2 Na_2CO_3）=0.0250 mol/L。

称取 1.3249 g（于 180 ℃烘干 2h）的基准无水碳酸钠（Na_2CO_3）（5.2）溶于少量无二氧化碳水（5.1），移入 1 L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，保存时间不超过 1 周。

5.9 盐酸标准滴定溶液：c（HCl）=0.0250 mol/L。
5.9.1 配制：用分度吸量管吸取 2.1 mL 浓盐酸（5.7），用水稀释至 1 L，此溶液浓度约为 0.0250 mol/L。
5.9.2 标定：用单标线移液管吸取 15.00 mL 碳酸钠基准溶液（5.8）于测量杯中，加水稀释至约 50 mL，用盐酸标准滴定溶液滴定至 pH 为 4.4，记录盐酸标准滴定溶液用量，按公式（1）计算其准确浓度：

$$C = \frac{15.00 \times 0.0250}{V} \tag{1}$$

式中：

C——盐酸标准滴定溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V——盐酸标准滴定溶液用量，单位为毫升（mL）。

5.10 pH 标准缓冲溶液
5.10.1 pH 标准缓冲溶液（pH=4.00，25℃），c（$KHC_8H_4O_4$）=0.05 mol/L。

称取事先在110～120 ℃干燥2～3h的邻苯二甲酸氢钾（5.3）10.12 g，溶于水，移入1 L容量瓶中，稀释至标线，摇匀。

5.10.2 pH 标准缓冲溶液（pH=6.86，25℃），c（KH_2PO_4）=0.025 mol/L，c（Na_2HPO_4）=0.025 mol/L。

称取事先在110～120℃干燥（2～3）h的磷酸二氢钾（5.4）3.388 g和磷酸氢二钠（5.5）3.533 g，溶于水，移入1 L容量瓶中，稀释至标线，摇匀。

5.10.3 pH 标准缓冲溶液（pH=9.18，25℃），c（$Na_2B_4O_7$）=0.01 mol/L。

为了使晶体具有一定的组成，应称取与饱和溴化钠（或氯化钠加蔗糖）溶液（室温）共同放置在干燥器中平衡48 h的硼砂（5.6）3.80 g，溶于水，移入1 L容量瓶中，稀释至标线，摇匀。

注1：标准缓冲溶液一般是在聚乙烯瓶中密闭保存。在4℃以下冷藏可保存2～3个月，当发现有浑浊、发霉或沉淀现象时，不能继续使用。

注2：可购买市售合格标准缓冲溶液，按说明书使用。

6 仪器和设备

6.1 自动电位滴定仪：电位范围 −1000 mV～1000 mV，电位分辨率 0.1 mV。计量性能应符合 JJG 814 关于 0.5 级以上自动电位滴定仪的相关规定。
6.2 pH 电极。
6.3 滴定管：20 mL，容量允差应符合 JJG 814 关于 0.5 级以上自动电位滴定仪的相关规定。
6.4 测量杯：容积不小于 150 mL。
6.5 搅拌器。
6.6 一般实验室常用器皿和设备。

7 样品

7.1 一般规定

可采用硬质玻璃或聚乙烯容器采集水样，采样时用水样冲洗3次，再采集于容器中。

7.2 样品保存

样品采集后，（0～4）℃避光保存，12 h内完成检测。

8 分析步骤

8.1 电极校准

按照仪器说明书选择校准模式，用 pH 标准缓冲溶液（5.10）对电极进行三点校准，斜率在 0.95～1.05 范围内。

8.2 滴定终点设定

按照仪器说明书的操作方法，设定第一个滴定终点的pH值为8.3，第二个滴定终点的pH值为4.4。

8.3 水样测定

取50.0 mL水样于测量杯中，测量杯置于滴定台上，插入电极和滴定头于水样液面之下，开启仪器和搅拌器，用盐酸标准滴定溶液（5.9）自动滴定至反应结束。

9 实验数据处理

9.1 计算

碱性化合物在水中产生的碱度有五种情形，滴定至pH值为8.3时，消耗的盐酸标准滴定溶液体积记为P（mL），pH值从8.3降至4.4消耗的体积记为M（mL），滴定至pH值为4.4时消耗的总体积记为T（mL），水中碱度的组成在表1中给出。

表 1 水中的碱度组成

滴定结果	氢氧化钠碱度	碳酸盐碱度	重碳酸盐碱度
$P=T$	P	0	0
$P>1/2T$	$P-M$	$2M$	0
$P=1/2T$	0	$2P$	0
$P<1/2T$	0	$2P$	$M-P$
$P=0$	0	0	M

1） 当 $P=T$ 时：

$$A = A_1 = \frac{C \cdot P \times 50.05}{V} \times 1000 \tag{2}$$

式中：

A——水样的总碱度，以$CaCO_3$计，单位为毫克每升（mg/L）；

A_1——氢氧化物碱度，以$CaCO_3$计，单位为毫克每升（mg/L）；

C——盐酸标准滴定溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）；

50.05——碳酸钙（1/2CaCO3）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

1000——单位换算系数。

2） 当 $P>1/2T$ 时：

$$A = \frac{C \cdot (P+M) \times 50.05}{V} \times 1000 \tag{3}$$

$$A_1 = \frac{C \cdot (P-M) \times 50.05}{V} \times 1000 \tag{4}$$

$$A_2 = \frac{2C \cdot M \times 50.05}{V} \times 1000 \tag{5}$$

$$\rho_1\left(\frac{1}{2}CO_3^{2-}\right) = \frac{2C \cdot M \times 30.00}{V} \times 1000 \tag{6}$$

式中：

A_2——碳酸盐碱度，以 $CaCO_3$ 计，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_1——碳酸盐的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

30.00——碳酸根离子（$1/2CO_3^{2-}$）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

3） 当 $P=1/2T$ 时：

$$A = A_2 = \frac{2C \cdot P \times 50.05}{V} \times 1000 \tag{7}$$

$$\rho_1\left(\frac{1}{2}CO_3^{2-}\right) = \frac{2C \cdot P \times 30.00}{V} \times 1000 \tag{8}$$

4） 当 $P<1/2T$ 时：

$$A=\frac{C\cdot(P+M)\times 50.05}{V}\times 1000 \tag{9}$$

$$A_2=\frac{2C\cdot P\times 50.05}{V}\times 1000 \tag{10}$$

$$\rho_1\left(\frac{1}{2}CO_3^{2-}\right)=\frac{2C\cdot P\times 30.00}{V}\times 1000 \tag{11}$$

$$A_3=\frac{C\cdot(M-P)\times 50.05}{V}\times 1000 \tag{12}$$

$$\rho_2(HCO_3^-)=\frac{C\cdot(M-P)\times 61.02}{V}\times 1000 \tag{13}$$

式中：

A_3——重碳酸盐碱度，以 $CaCO_3$ 计，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_2——重碳酸盐的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

61.02——重碳酸根离子（HCO_3^-）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

5） 当 P=0 时：

$$A=A_3=\frac{C\cdot M\times 50.05}{V}\times 1000 \tag{14}$$

$$\rho_2(HCO_3^-)=\frac{C\cdot M\times 61.02}{V}\times 1000 \tag{15}$$

9.2 结果表示

结果保留三位有效数字，小数不过两位，数值修约应按照GB/T 8170的规定执行。

10 精密度和正确度

10.1 精密度

10.1.1 标准样品

6 家实验室分别对纯水加标准物质配制的总碱度浓度为37.3 mg/L、62.7 mg/L和75.5 mg/L的统一样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0～0.55%，0.079%～1.2%，0.070%～1.6%，实验室间相对标准偏差为2.1%、0.80%、2.5%，重复性限为0.32 mg/L、1.2 mg/L、1.4 mg/L，再现性限为2.3 mg/L、1.9 mg/L、5.3 mg/L。

6 家实验室分别对纯水加标准物质配制的重碳酸盐浓度为50.0 mg/L、100 mg/L和250 mg/L的统一样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0.064%～1.9%，0～1.5%，0.17%～0.92%，实验室间相对标准偏差为1.6%、3.7%、2.0%，重复性限为1.2 mg/L、2.3 mg/L、3.0 mg/L，再现性限为2.7 mg/L、11 mg/L、14 mg/L。

6 家实验室分别对纯水加标准物质配制的碳酸盐浓度为100 mg/L和200 mg/L的统一样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0.49%～1.1%，0.21%～1.4%，实验室间相对标准偏差为3.5%、1.6%，重复性限为2.5 mg/L、5.2 mg/L，再现性限为9.7 mg/L、10 mg/L。

6 家实验室的实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限，见表A.1。

10.1.2 实际样品

6家实验室分别对总碱度浓度为137 mg/L、166 mg/L、249 mg/L的地表水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0～0.55%，0～0.50%，0.11%～3.6%，实验室间相对标准偏差为1.3%、1.6%、1.3%，重复性限为1.4 mg/L、1.2 mg/L、11 mg/L，再现性限为5.2 mg/L、7.3 mg/L、14 mg/L。对重碳酸盐浓度为155 mg/L、202 mg/L、278 mg/L的地表水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0.27%～0.65%、0.05%～0.50%、0.11%～0.68%，实验室间相对标准偏差为2.5%、1.5%、2.5%，重复性限为1.9 mg/L、1.4 mg/L、3.2 mg/L，再现性限为11 mg/L、8.7 mg/L、20 mg/L。对碳酸盐浓度为6.82 mg/L、12.2 mg/L的地表水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为2.2%～6.7%，1.8%～8.7%，实验室间相对标准偏差为6.8%、7.7%，重复性限为0.71 mg/L、1.7 mg/L，再现性限为1.5 mg/L、3.1 mg/L。

6家实验室分别对总碱度浓度为73.1 mg/L、158 mg/L、242 mg/L的地下水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0.056%～0.80%，0～0.85%，0～0.10%，实验室间相对标准偏差为0.81%、1.7%、1.9%，重复性限为0.95 mg/L、2.1 mg/L、0.31 mg/L，再现性限为1.9 mg/L、7.8 mg/L、13 mg/L。对重碳酸盐浓度为70.3 mg/L、184 mg/L、294 mg/L的地下水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0.20%～1.1%、0～0.80%、0～0.43%，实验室间相对标准偏差为5.1%、2.2%、2.0%，重复性限为1.2 mg/L、2.8 mg/L、1.7 mg/L，再现性限为10 mg/L、12 mg/L、16 mg/L。对碳酸盐浓度为4.67 mg/L、9.48 mg/L的地下水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为2.3%～16%，0.71%～2.4%，实验室间相对标准偏差为6.1%、8.7%，重复性限为1.3 mg/L、0.42 mg/L，再现性限为1.6 mg/L、2.3 mg/L。

6家实验室分别对总碱度浓度为26.1 mg/L、37.2 mg/L、62.9 mg/L的大气降水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0～0.47%，0.14%～0.39%，0.082%～0.38%，实验室间相对标准偏差为1.9%、1.4%、1.3%，重复性限为0.22 mg/L、0.27 mg/L、0.37 mg/L，再现性限为1.4 mg/L、1.4 mg/L、2.3 mg/L。对重碳酸盐浓度为30.0 mg/L、39.9 mg/L、45.1 mg/L的大气降水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0.27%～1.2%、0.15%～0.61%，0.43%～7.7%，实验室间相对标准偏差为5.7%、6.9%、5.6%，重复性限为0.62 mg/L、0.54 mg/L、4.5 mg/L，再现性限为4.9 mg/L、7.7 mg/L、8.3 mg/L。对碳酸盐浓度为3.2 mg/L、16.1 mg/L的大气降水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0.85%～6.3%，0.63%～3.2%，实验室间相对标准偏差为5.2%、3.0%，重复性限为0.26 mg/L、0.79 mg/L，再现性限为0.54 mg/L、1.5 mg/L。

6家实验室分别对总碱度浓度为45.3 mg/L、124 mg/L、184 mg/L的生活饮用水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0.13%～0.54%，0～1.3%，0～0.67%，实验室间相对标准偏差为1.1%、1.1%、1.5%、，重复性限为0.40mg/L、1.9 mg/L、2.2 mg/L，再现性限为1.4 mg/L、4.4 mg/L、7.8 mg/L。对重碳酸盐浓度为54.9 mg/L、146 mg/L、204 mg/L的生活饮用水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0.13%～0.54%、0～1.2%，0.043%～0.74%，实验室间相对标准偏差为1.1%、1.6%、0.73%，重复性限为0.52 mg/L、2.4 mg/L、3.0 mg/L，再现性限为1.8 mg/L、6.9 mg/L、5.1 mg/L。对碳酸盐浓度为2.79 mg/L、9.46 mg/L的生活饮用水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为3.5%～9.8%，0.67%～11%，实验室间相对标准偏差为9.2%、6.2%，重复性限为0.39 mg/L、2.2 mg/L，再现性限为0.82 mg/L、2.7 mg/L。

6家实验室分别对总碱度浓度为123 mg/L、204 mg/L、247 mg/L的污废水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0～0.39%，0～1.0%，0～0.26%，实验室间相对标准偏差为1.0%、1.5%、0.92%，重复性限为0.80mg/L、2.6 mg/L、0.77 mg/L，再现性限为3.5 mg/L、8.8 mg/L、6.4 mg/L。对重碳酸盐浓度为144 mg/L、236 mg/L、293 mg/L的污废水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0～0.39%、0.15%～0.75%，0～0.91%，实验室间相对标准偏差为1.6%、1.3%、2.0%，重复性限为1.2 mg/L、2.5 mg/L、3.4 mg/L，再现性限为6.7 mg/L、9.1 mg/L、17mg/L。对碳酸盐浓度为3.13 mg/L、5.98 mg/L的污废水样品，进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为3.6%～14%，4.1%～15%，实验室间相对标准偏差为11%、7.7%，重复性限为0.68 mg/L、1.5 mg/L，再现性限为1.2 mg/L、2.0 mg/L。

6 家实验室的实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限，见表A.2。

10.2 正确度

10.2.1 相对误差

6 家实验室分别对纯水加标准物质配制的总碱度浓度为37.3 mg/L、62.7 mg/L和75.5 mg/L的统一样品，进行6次重复测定，相对误差最终值分别为2.7%±4.5%、3.9%±1.7%、-1.4%±4.8%。

6 家实验室分别对纯水加标准物质配制的重碳酸盐浓度为50.0 mg/L、100 mg/L和250 mg/L的统一样品，进行6次重复测定，相对误差最终值分别为4.6%±4.5%、0.69%±7.7%、-0.91%±4.1%。

6 家实验室分别对纯水加标准物质配制的碳酸盐浓度为100 mg/L和200 mg/L的统一样品，进行6次重复测定，相对误差最终值分别为-3.5%±6.9%、-0.31%±3.1%。

6 家实验室的总碱度，重碳酸盐和碳酸盐的测定值和相对误差最终值见表A.3。

10.2.2 加标回收率

6家实验室分别在50.0mL总碱度浓度为137mg/L的地表水、158mg/L的地下水、124mg/L的生活饮用水和123mg/L的污废水样品中加入0.0250mol/L碳酸钠基准溶液3.00mL，总碱度加标量为0.075mmol，加标回收率最终值分别为99.6%±2.9%、99.0%±2.9%、99.4%±3.6%、99.7%±2.5%。在50.0mL总碱度浓度为62.9mg/L的大气降水样品中加入碳酸钠基准溶液2.00mL，总碱度加标量为0.050mmol，加标回收率最终值为100%±4.9%。

6 家实验室的地表水、地下水、大气降水、生活饮用水和污废水的加标回收率最终值见表A.4。

11 质量保证和控制

11.1 每 20 个样品或每批次（≤20 个）样品应至少测定一个平行样品，平行样品测定结果相对偏差应小于 5%。

11.2 每 20 个样品或每批次（≤20 个）样品应至少测定一个加标回收率，总碱度加标回收率应在95%~105%之间。

11.3 标准样品测定值应在其保证值的不确定度范围内。

附 录 A
（资料性）
方法精密度和正确度

A.1 精密度

A.1.1 标准样品

测定纯水加标准物质配制的不同浓度水平样品，6家实验室的实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限等精密度指标见表A.1。

表 A.1 标准样品检测精密度统计表

目标物名称	目标物浓度（mg/L）	检测结果（mg/L）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限r（mg/L）	再现性限R（mg/L）
总碱度	37.3	38.3	0～0.55	2.1	0.32	2.3
	62.7	65.2	0.079～1.2	0.80	1.2	1.9
	75.5	74.5	0.070～1.6	2.5	1.4	5.3
重碳酸盐	50.0	52.5	0.064～1.9	1.6	1.2	2.7
	100	101	0～1.5	3.7	2.3	11
	250	249	0.17～0.92	2.0	3.0	14
碳酸盐	100	96.5	0.49～1.1	3.5	2.5	9.7
	200	200	0.21～1.4	1.6	5.2	10

A.1.2 实际样品

测定地表水、地下水、大气降水、生活饮用水和污废统一样品，6家实验室的实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限等精密度指标见表A.2。

表 A.2 天然样品检测精密度统计表

水体类型	目标物名称	浓度（mg/L）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限r（mg/L）	再现性限R（mg/L）
地表水	总碱度	137	0～0.55	1.3	1.4	5.2
		166	0～0.50	1.6	1.2	7.3
		249	0.11～3.6	1.3	11	14
	重碳酸盐	155	0.27～0.65	2.5	1.9	11
		202	0.05～0.50	1.5	1.4	8.7
		278	0.11～0.68	2.5	3.2	20
	碳酸盐	6.82	2.2～6.7	6.8	0.71	1.5
		12.2	1.8～8.7	7.7	1.7	3.1
地下水	总碱度	73.1	0.056～0.80	0.81	0.95	1.9
		158	0～0.85	1.7	2.1	7.8
		242	0～0.10	1.9	0.31	13
	重碳酸盐	70.3	0.20～1.1	5.1	1.2	10
		184	0～0.80	2.2	2.8	12
		294	0～0.43	2.0	1.7	16
	碳酸盐	4.67	2.3～16	6.1	1.3	1.6
		9.48	0.71～2.4	8.7	0.42	2.3
大气降水	总碱度	26.1	0～0.47	1.9	0.22	1.4
		37.2	0.14～0.39	1.4	0.27	1.4
		62.9	0.082～0.38	1.3	0.37	2.3
	重碳酸盐	30.0	0.27～1.2	5.7	0.62	4.9
		39.9	0.15～0.61	6.9	0.54	7.7
		45.1	0.43～7.7	5.6	4.5	8.3

水体类型	目标物名称	浓度（mg/L）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限r（mg/L）	再现性限R（mg/L）
	碳酸盐	3.2	0.85～6.3	5.2	0.26	0.54
		16.1	0.63～3.2	3.0	0.79	1.5
生活饮用水	总碱度	45.3	0.13～0.54	1.1	0.40	1.4
		124	0～1.3	1.1	1.9	4.4
		184	0～0.67	1.5	2.2	7.8
	重碳酸盐	54.9	0.13～0.54	1.1	0.52	1.8
		146	0～1.2	1.6	2.4	6.9
		204	0.043～0.74	0.73	3.0	5.1
	碳酸盐	2.79	3.5～9.8	9.2	0.39	0.82
		9.46	0.67～11	6.2	2.2	2.7
污废水	总碱度	123	0～0.39	1.0	0.80	3.5
		204	0～1.0	1.5	2.6	8.8
		247	0～0.26	0.92	0.77	6.4
	重碳酸盐	144	0～0.39	1.6	1.2	6.7
		236	0.15～0.75	1.3	2.5	9.1
		293	0～0.91	2.0	3.4	17
	碳酸盐	3.13	3.6～14	11	0.68	1.2
		5.98	4.1～15	7.7	1.5	2.0

A.2 正确度

A.2.1 相对误差

测定纯水加标准物质配制的不同浓度水平样品，6家实验室的总碱度、重碳酸盐、碳酸盐测定值和相对误差最终值见表A.3。

表 A.3 相对误差统计表

目标物名称	样品理论值（mg/L）	测定值（mg/L）	相对误差最终值（%）
总碱度	37.3	38.3	2.7±4.5
	62.7	65.2	3.9±1.7
	75.5	74.5	-1.4±4.8
重碳酸盐	50.0	52.5	4.6±4.5
	100	101	0.69±7.7
	250	249	-0.91±4.1
碳酸盐	100	96.5	-3.5±6.9
	200	200	-0.31±3.1

A.2.2 加标回收率

6家实验室分别在50.0mL总碱度浓度为137mg/L的地表水、158mg/L地下水、124mg/L生活饮用水和123mg/L污废水样品中加入0.0250mol/L碳酸钠基准溶液3.00mL，50.0mL总碱度浓度为62.9mg/L的大气降水样品中加入碳酸钠基准溶液2.00mL，总碱度加标量和加标回收率最终值见表A.4。

表 A.4 加标回收率统计表

样品类型	原水样浓度（mg/L）	加标量（mmol）	加标回收率最终值（%）
地表水	137	0.075	99.6±2.9
地下水	158	0.075	99.0±2.9
大气降水	62.9	0.050	100±4.9
生活饮用水	124	0.075	99.4±3.6
污废水	123	0.075	99.7±2.5

参 考 文 献

[1] GB/T 6379.1—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第1部分：总则与定义
[2] GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
[3] GB/T 20001.4—2015 标准编写规则 第4部分：试验方法标准
[4] GB/T 27417—2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南
[5] GB/T 32465—2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求
[6] GB/T 32467—2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制 术语及定义
[7] GB/T 6920—1986 水质 pH值的测定 玻璃电极法
[8] HJ 91.1—2019 污水监测技术规范
[9] HJ 164—2020 地下水环境监测技术规范
[10] HJ 168—2020 环境监测分析方法标准制订技术导则
[11] HJ 493—2009 水质 样品的保存和管理技术规定
[12] HJ 1147—2020 水质 pH值的测定 电极法
[13] SL 83—1994 碱度（总碱度、重碳酸盐和碳酸盐）的测定（酸滴定法）
[14] SL 187—1998 水质 采样技术规程
[15] SL 219—2013 水环境监测规范
[16] SL 395—2007 地表水资源质量评价技术规程
[17] T/CHES 53—2021 水质 监测分析方法标准编制技术导则
[18] 水和废水监测分析方法（第四版）
[19] ISO 22719:2008 Water quality — Determination of total alkalinity in sea water using high precision potentiometric titration