《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）

编制说明

主编单位：北京市水文总站

2023 年 5 月

目　录

1 制定标准的必要性和意义 3
2 工作简况 4
2.1 任务来源 4
2.2 工作过程 4
2.3 主要起草单位与分工 5
3 标准编制的原则和依据 5
3.1 标准编制原则 5
3.2 标准编制依据 5
4 主要内容说明及来源依据 6
4.1 范围 6
4.2 规范性引用文件 7
4.3 术语和定义 7
4.4 方法原理 7
4.5 试剂和材料 7
4.6 仪器和设备 7
4.7 样品 8
4.8 分析步骤 8
4.9 实验数据处理 8
4.10 精密度和正确度 9
4.11 质量保证和控制 9
5 专利情况说明 9

1 制定标准的必要性和意义

水的碱度是指水中所含能与强酸定量作用的物质总量。水中碱度的来源很多，地表水、地下水、大气降水和饮用水中的碱度基本上是碳酸盐、重碳酸盐和氢氧化钠的总和，当水中含有硼酸盐、磷酸盐或硅酸盐等时，总碱度也包括它们所起的作用。污废水或其它复杂体系的水体中，有机碱类，金属水解性盐类等也是碱度的组成部分，此时，碱度成为一种水的综合性特征指标，代表能被强酸滴定的物质的综合。水中重碳酸盐和碳酸盐的含量是水化学检测的必测指标，对研究分析天然水体的水化学性质具有重要意义，碳酸根、重碳酸根结合其它 6 种离子（钙、镁、钾、钠、硫酸根、氯离子）可用来评价水体的化学性质和质量。

我国在开展水质检测伊始，就把碱度指标作为必测的指标。随着检测方法的不断改进，1994 年颁布了水利行业标准，《水质 碱度（总碱度、重碳酸盐和碳酸盐）检测方法（酸滴定法）》（SL 83-1994），确定了以盐酸溶液为标准滴定溶液，酚酞指示剂作为终点指示剂，测定碳酸盐碱度的含量，以甲基橙指示剂作为终点指示剂，测定重碳酸盐碱度的含量，碳酸盐与重碳酸盐滴定时所消耗的盐酸体积总量计算总碱度。方法稳定，一直沿用至今。

随着现代检测技术的发展，采用全由人工操作的指示剂指示终点的滴定方法，明显已经不能满足现代检测的要求。主要原因：一是完全人工操作，劳动强度高，人眼判断终点，对检测人员的身体条件有一定要求；二是效率不高，通过人眼判断终点，检测人员不能脱离整个检测过程，无法实现检测过程的自动化。自动电位滴定法作为成熟的检测方法，在很多领域得到了广泛应用。采用自动电位滴定法，实现由机器完成滴定操作和终点指示，从而能够实现整个滴定过程的自动化，解放劳动力，提高检测效率；同时终点指示更稳定，检测误差更小。

目前，我国没有一个官方标准可作为自动电位滴定法测定水样品中碱度、重碳酸盐和碳酸盐浓度的检测依据，即使采用电位滴定法测定总碱度，也仍然沿用指示剂指示终点的检测标准。然而，虽然同是盐酸标准溶液滴定法，但是终点的指示方法和原理截然不同：《水质碱度（总碱度、重碳酸盐和碳酸盐）的测定（酸滴定法）》（SL 83-1994）分别采用了酚酞和甲基橙指示剂为终点指示剂，通过指示剂变色指示终点；而自动电位滴定法是通过 pH 电极指示终点，因此，套用标准依据并不合理。

在当前没有准确合理的国家标准、行业、地方和团体标准可以采用的情况下，为规范电位滴定法测定总碱度、重碳酸盐碱度、碳酸盐碱度、重碳酸盐浓度和碳酸盐浓度，促进检测新技术的推广应用，制定相匹配的检测标准，已成为当务之急。建立电位滴定法测定水中碱度、重碳酸盐和碳酸盐的团体标准，必将规范和指导水中碱度、重碳酸盐和碳酸盐的监测工作，为水资源的开发利用提供水质数据支撑。

2 工作简况

2.1 任务来源

2023 年 2 月，北京市水文总站向北京水利学会提交了编制《水质 碱度、重碳酸盐和碳酸盐的测定 自动电位滴定法》团体标准的申请，于 3 月 25 日获批立项。

2.2 工作过程

2.2.1 标准立项前检测方法的可行性研究（2022 年 1 月-2023 年 2 月）

水中碱度、重碳酸盐和碳酸盐的测定工作是水质监测工作的一部分。2015 年前后，北京市水文总站开始采用自动电位滴定法检测水中碱度、重碳酸盐和碳酸盐的工作，积累了丰富的经验，为团标申请立项奠定了基础。2022 年，编写组开始对检测方法进行梳理，查阅资料文献，开展电位滴定法测定水中碱度、重碳酸盐和碳酸盐检测方法的研究和整理工作。

2.2.2 标准草案形成（2023 年 1 月-3 月）

编写组充分开展资料查询、文献和标准调研，开展方法检测条件、与传统人工滴定法比对分析等实验，滴定法的仪器工作条件、检测方法特性参数、实际样品检测等进行研究，积累了丰富的实验基础数据。经过反复研究修改形成了《水质 碱度、重碳酸盐和碳酸盐的测定 自动电位滴定法》（草案）。

开展自动电位滴定法与人工滴定法检测结果的差异性分析实验，以人工滴定方法《水质碱度（总碱度、重碳酸盐和碳酸盐）的测定（滴定法）》（SL 83-1994）作为基准方法，分析电位滴定法与人工滴定法的检测结果是否存在差异。结果表明：采用自动电位滴定法与人工滴定法对总碱度、重碳酸盐和碳酸盐的检测结果不存在显著性差异，测定结果配对 t 检验分析计算见表 1。

表 1 自动电位滴定法与人工滴定法测定结果配对 t 检验统计计算表

样品编号	总碱度（mg/L）		d=A-B	重碳酸盐（mg/L）		d=A-B	碳酸盐（mg/L）		D=A-B
	A	B		A	B		A	B	
1	104	108	-4.00	99.0	103	-4.26	5.42	5.17	0.26
2	112	117	-4.65	105	109	-4.39	7.49	7.75	-0.26
3	151	152	-0.90	142	144	-2.45	8.52	7.75	0.77
4	107	107	0.00	98.0	96.2	1.81	8.52	10.3	-1.81
5	129	105	23.4	122	100	22.1	6.46	5.17	1.29
6	117	114	3.10	111	107	4.13	6.71	7.75	-1.63
7	117	112	4.91	109	104	4.65	8.01	7.75	0.26
$\bar{d}$	3.12			3.08			-0.07		
Sd	9.58			9.19			1.06		

|t|	0.86	0.89	-0.18
结果	无明显差异		

2.2.3 征求意见稿（2023 年 6 月-7 月）

2.2.4 送审稿

2.3 主要起草单位与分工

标准由北京市水文总站、北京三元种业科技股份有限公司饲料分公司、北京市昌平区水文水质监测中心、瑞士万通中国有限公司和北京京创净源环境技术研究院有限公司共同编制，北京市水文总站为标准牵头单位，组织标准文本编写，组织开展基础实验和验证实验。负责编写标准草案、《基础实验实施方案》和《验证实验实施方案》，开展基础实验研究，负责发放实验所用各类样品，汇总、整理实验数据等工作。北京三元种业科技股份有限公司饲料分公司、北京市昌平区水文水质监测中心、瑞士万通中国有限公司和北京京创净源环境技术研究院有限公司参与标准文本编写和验证实验。

文本的主要起草人为：

3 标准编制的原则和依据

3.1 标准编制原则

标准编制遵循以下原则：

（1）与国家、行业及地方水质评价和检测有关标准相衔接；

（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标要求；

（3）内容完整、表述准确、易于理解、便于实施；

（4）方法稳定，具有普遍适用性，易于推广使用。

3.2 标准编制依据

文本编制参考了标准编制、水质评价、检测方法、质量控制及方法验证等多方面国家、行业、地方和团体标准共 22 项，引用和参考的标准与本标准的关系分析见表 2。

表 2 与国内相关标准协调性分析

序号	名称	编号	关系	说明
1	标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则	GB/T 1.1-2020	编写依据	标准编写基本要求
2	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	GB/T 6379.1-2004	参考	准确度表达
3	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	GB/T 6379.2-2004	参考	准确度表达
4	分析实验室用水规格和试验方法	GB/T 6682-2008	引用	试验用水要求依据
5	数值修约规则与极限数值的表示与判定	GB/T 8170-2008	引用	数据处理依据

6	标准编写规则 第4部分：试验方法标准	GB/T 20001.4-2015	编写依据	试验方法标准编写要求
7	合格评定 化学分析方法确认和验证指南	GB/T 27417-2017	参考	数据处理依据
8	化学分析方法验证确认和内部质量控制要求	GB/T 32465-2015	参考	方法验证确认和质量控制标准
9	化学分析方法验证确认和内部质量控制 术语及定义	GB/T 32467-2015	参考	方法验证确认和质量控制基本术语和定义
10	水质 pH值的测定 玻璃电极法	GB/T 6920-1986	参考	pH标准缓冲溶液配制
11	碱度（总碱度、重碳酸盐和碳酸盐）的测定（酸滴定法）	SL 83-1994	参考	碱度、重碳酸盐和碳酸盐人工滴定法标准
12	水质采样技术规程	SL 187-1996	参考	样品
13	水环境监测规范	SL 219-2013	参考	水环境监测采样与样品保存规范
14	地下水环境监测技术规范	HJ 164—2020	参考	地下水样品保存
15	环境监测分析方法标准制订技术导则	HJ 168-2020	参考编写依据、方法验证实验依据	标准编写基本原则、方法验证实验方法
16	水质 样品的保存和管理技术规定	HJ 493-2009	参考	样品
17	水质 pH值的测定 电极法	HJ 1147-2020	参考	pH标准缓冲溶液配制
18	自动电位滴定仪	JJG 814-2015	引用	确定仪器计量要求
19	水质监测分析方法标准编制技术导则	T/CHES 53-2021	编写、方法验证实验依据	文本编写框架、标准编写基本原则、方法验证实验方法
20	Water quality — Determination of total alkalinity in sea water using high precision potentiometric titration	ISO 22719:2008	参考	高精度电位滴定法测定海水中的总碱度
21	水和废水监测分析方法（第四版）		参考	检测方法
22	水质 碱度 总碱度 重碳酸盐和碳酸盐的测定 酸碱指示剂滴定法（内部操作手册）	HZ-HJ-SZ-00130	参考	检测方法

4 主要内容说明及来源依据

按照中国水利学会《水质监测分析方法标准编制技术导则》（T/CHES 53-2021）中的相关规定构建标准文本的结构框架，分为封面、目次、前言、11个章节、1个附录和参考文献等六方面的内容。

4.1 范围

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。

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。

4.2 规范性引用文件

引用2个文件，《数值修约规则与极限数值的表示与判定》（GB/T 8170）和仪器检定规程《自动电位滴定仪》（JJG 814）。

4.3 术语和定义

文本中定义碱度、滴定终点等 2 项术语，明确其在文本中的具体含义。

（1）碱度

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。

（2）滴定终点

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。

4.4 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（CO32-）均变为重碳酸盐（HCO3-）；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（总碱度、碳酸盐碱度、重碳酸盐碱度）、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：

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

4.5 试剂和材料

阐述检测中用到的各类试剂、溶液的配制方法。碳酸钠基准溶液、盐酸标准滴定溶液采用《水质 碱度（总碱度、重碳酸盐和碳酸盐）的测定（滴定法）》（SL 83-1994）中规定的配制方法，pH 标准缓冲溶液采用《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》（GB/T 6920-1986）中规定的配制方法。

4.6 仪器和设备

仪器设备的计量要求按照《自动电位滴定仪》（JJG 814 ）中对仪器等级的相关规定执行，采用 0.5 级以上的自动电位滴定仪，具体要求见表 3，容量允差应达到 B 级以上。

表 3-1 仪器计量性能一览表

仪器级别	计量性能					
	电计示值最大允许误差%FS	电计示值重复性%	电计输入电流A	电计输入阻抗Ω	仪器示值最大允许误差%	仪器示值重复性%
0.05	±0.05	≤0.025	$\leqslant 1\times10^{-12}$	$\geqslant 3\times10^{12}$	±1.5	≤0.2
0.1	±0.1	≤0.05	$\leqslant 2\times10^{-12}$	$\geqslant 1\times10^{12}$	±2.0	≤0.2

0.5	±0.5	≤0.25	≤6×10^{-12}	≥1×10^{11}	±2.5	≤0.3

表 3-2 滴定管容量最大允许误差

滴定管标称总容量 mL		2	5	10	15	20
滴定管容量最大允许误差 mL	A	±0.010	±0.010	±0.025	±0.030	±0.035
	B	±0.020	±0.020	±0.050	±0.060	±0.070

4.7 样品

本文件适用于地表水、地下水、大气降水、生活饮用水和污废水中碱度、重碳酸盐和碳酸盐含量的检测，现行相关标准中规定了样品保存的一般要求，在《生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存》（GB/T 5750.2—2006）、《大气降水样品的采集与保存》（GB13580.2—1992）、《地下水环境监测技术规范》（HJ 164—2020）、《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493—2009）、《水质采样技术规程》（SL 187—1996）、《水环境监测规范》（SL 219-2013）均有关于样品保存的内容，相关统计见表 4。经过研究分析，选择最严格的样品保存条件和时限：样品采集后，（0~4）℃避光，12h 内完成检测。

表 4 样品采集与保存相关标准统计表

序号	标准名称	标准编号	适用范围	样品处理	容器	时间	其它要说明的内容
1	生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存	GB/T5750.2—2006	生活饮用水及其水源水	-	P 或 G	12h	
2	大气降水样品的采集与保存	GB13580.2—1992	大气降水		P	24	（3~5）℃（参考 pH 值样品保存方法）
3	地下水环境监测技术规范	HJ 164—2020	地下水	-	P 或 G	12h	
4	水质 样品的保存和管理技术规定	HJ 493—2009	天然水、生活污水及工业废水	-	P 或 G	12h	（1~5）℃，暗处
5	水质采样技术规程	SL 187—1996	地表水、地下水及降水	-	P 或 G	24h	（2~5）℃，暗处
6	水环境监测规范	SL 219—2013	地表水、地下水及降水	-	P 或 G	12h	（0~4）℃，避光

4.8 分析步骤

分析步骤包括电极校准、滴定终点设定和水样测定等 3 个主要步骤。

(1) 电极校准

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

(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。

(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自动滴定至反应结束。

4.9 实验数据处理

规定检测结果的计算方法和有效数字保留相关要求，碱度、重碳酸盐和碳酸盐的计算结

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

4.10 精密度和正确度

6 家（组）实验室参加检测方法的验证试验。分别对不同浓度水平的纯水加标准物质配制的样品和地表水、地下水、大气降水、饮用水和污废水样品，进行 6 次平行测定，并对地表水、地下水、大气降水、饮用水和污废水进行加标回收率实验。加标回收率监测试验方法为：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，检测加标准溶液前、后样品的浓度，计算加标回收率。

通过实验数据分析方法的精密度和正确度。精密度采用实验室内标准偏差、实验室间标准偏差、重复性限和再现性限表达（见表 5）；正确度通过对纯水加入标准物质配制的样品检测结果的相对误差最终值（见表 6），和地表水、地下水、大气降水、饮用水和污废水的样品加标回收率最终值表达（见表 7）。

4.11 质量保证和控制

规定检测中应采取的质量保证和控制措施，给出检测结果质量评价的依据等内容。对室内平行样、基体加标样品的检测率按照《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）中的相关规定执行，具体为：每 20 个样品添加一组质控措施，不足 20 个样品的批次，也至少检 1 个平行样品和 1 个基体加标样品。

5 专利情况说明

本标准不涉及专利。

表 5-1 精密度测试数据汇总表（标准样品）

实验室	总碱度									重碳酸盐									碳酸盐					
	1			2			3			1			2			3			1			2		
(组)号	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)
1	37.8	0	0	65.6	0.052	0.079	73.5	0.052	0.070	52.5	0.089	0.17	99.7	0.12	0.12	250	0.55	0.22	101	0.82	0.81	204	0.84	0.41
2	37.9	0.068	0.18	65.0	0.17	0.27	73.2	0.32	0.44	51.2	0.96	1.9	95.7	1.0	1.1	244	2.2	0.92	95.7	0.88	0.92	197	1.6	0.82
3	37.3	0.074	0.2	64.3	0.77	1.2	72.6	0.074	0.10	52.2	0.10	0.19	97.1	0.14	0.15	248	0.72	0.29	94.5	1.1	1.1	196	1.5	0.76
4	39	0.21	0.55	64.9	0.59	0.91	75.9	1.18	1.6	52.3	0.43	0.82	104	1.54	1.5	251	0.82	0.33	91.4	0.90	0.99	199	2.8	1.4
5	39.5	0.14	0.34	65.7	0.21	0.32	74.3	0.13	0.17	53.4	0.034	0.064	105	0.70	0.67	256	0.77	0.30	97.4	0.48	0.49	203	2.7	1.4
6	38.2	0.075	0.20	65.4	0.15	0.23	77.4	0.11	0.14	53.5	0.050	0.1	102	0.0	0.0	242	0.41	0.17	98.7	1.0	1.0	199	0.41	0.21
$\bar{\bar{x}}$(mg/L)	38.3			65.2			74.5			52.5			101			249			96.5			200		
S'(mg/L)	0.82			0.52			1.8			0.85			3.7			5.0			3.4			3.2		
RSD'(%）	2.1			0.80			2.5			1.6			3.7			2.0			3.5			1.6		
重复性限 r(mg/L)	0.32			1.2			1.4			1.2			2.3			3.0			2.5			5.2		
再现性限 R(mg/L)	2.3			1.9			5.3			2.7			11			14			9.7			10		

表 5-2 精密度测试数据汇总表（天然样品）（总碱度）

实验室编号	地表水									地下水									大气降水								
	1			2			3			1			2			3			1			2			3		
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)
1	137	0.52	0.38	164	0.41	0.25	250	0.41	0.16	73.1	0.041	0.056	157	0	0	242	0	0	26.2	0	0	37.6	0.052	0.14	62.9	0.052	0.082
2	137	0.091	0.067	166	0.18	0.11	251	0.27	0.11	73.4	0.12	0.17	157	0.2	0.13	240	0.11	0.045	25.8	0.041	0.16	36.8	0.1	0.28	62.4	0.073	0.12
3	134	0.21	0.15	164	0.12	0.073	250	1.1	0.42	72.2	0.21	0.29	156	0.18	0.12	245	0.25	0.1	25.8	0.12	0.47	36.8	0.14	0.39	62.0	0.067	0.11
4	140	0.74	0.53	170	0.86	0.5	248	1.7	0.67	73.1	0.58	0.80	163	1.39	0.85				26.1	0.090	0.34	37	0.1	0.28	63.7	0.17	0.27
5	137	0.75	0.55	167	0.35	0.21	253	9.2	3.6	74.0	0.53	0.72	160	1.2	0.75	246	0	0	27.0	0.10	0.37	38	0.11	0.30	64.0	0.24	0.38
6	136	0	0	163	0	0	244	0.55	0.22	72.7	0.089	0.12	157	0	0	235	0	0	25.7	0.041	0.16	36.8	0.055	0.15	62.3	0.063	0.10
$\bar{\bar{x}}$(mg/L)	137			166			249			73.1			158			242			26.1			37.2			62.9		
S'(mg/L)	1.8			2.6			3.1			0.59			2.7			4.5			0.48			0.51			0.81		
RSD'(%）	1.3			1.6			1.3			0.81			1.7			1.9			1.9			1.4			1.3		
重复性限 r(mg/L)	1.4			1.2			11			0.95			2.1			0.31			0.22			0.27			0.37		
再现性限 R(mg/L)	5.2			7.3			14			1.9			7.8			13			1.4			1.4			2.3		

表 5-2 精密度测试数据汇总表（天然样品）（总碱度）（续）

实验室编号	生活饮用水									污废水								
	1			2			3			1			2			3		
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)
1	45.8	0.084	0.18	125	0	0	185	0.41	0.22	123	0	0	204	0.41	0.2	247	0	0
2	45.1	0.12	0.26	123	0.16	0.13	184	1.2	0.64	122	0.27	0.22	202	0.2	0.096	245	0.14	0.056
3	44.8	0.06	0.13	123	0.11	0.089	183	0.072	0.04	122	0.067	0.055	201	0.072	0.036	244	0.17	0.068
4	45.0	0.17	0.37	126	1.63	1.3	184	1.2	0.67	125	0.49	0.39	204	0	0	251	0.06	0.08
5	46.0	0.25	0.54	125	0.45	0.36	189	0.76	0.40	124	0.41	0.34	210	2.12	1.0	247	0	0
6	45.3	0.089	0.20	123	0	0	181	0	0	124	0	0	204	0.52	0.25	248	0.63	0.26
$\bar{\bar{x}}$(mg/L)	45.3			124			184			123			204			247		
S'(mg/L)	0.48			1.4			2.7			1.2			3.0			2.3		
RSD'(%）	1.1			1.1			1.5			1.0			1.5			0.92		
重复性限 r(mg/L)	0.40			1.9			2.2			0.80			2.6			0.77		
再现性限 R(mg/L)	1.4			4.4			7.8			3.5			8.8			6.4		

表 5-3 精密度测试数据汇总表（天然样品）（重碳酸盐）

实验室编号	地表水									地下水									大气降水								
	1			2			3			1			2			3			1			2			3		
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)
1	157	0.52	0.33	200	0.41	0.2	288	0.89	0.31	70.2	0.18	0.25	186	0.75	0.41	295	0	0	30.6	0.3	0.99	35.6	0.21	0.58	43.3	0.19	0.43
2	151	0.98	0.65	203	0.22	0.11	270	1.8	0.68	76.4	0.85	1.1	182	1.3	0.70	291	1.3	0.43	32.1	0.1	0.33	40.3	0.21	0.51	44.7	0.92	2.1
3	151	0.75	0.50	200	0.15	0.07	281	0.3	0.11	66.8	0.4	0.6	180	1.0	0.56	299	0.3	0.10	29.0	0.08	0.27	42.6	0.06	0.15	48.7	3.8	7.7
4	154	0.41	0.26	207	1.04	0.50							181	0	0				27.4	0.32	1.2	39.3	0.23	0.58			
5	161	0.79	0.49	204	0.42	0.21	274	1.5	0.54	69.0	0.46	0.67	191	1.52	0.80	300	0.52	0.17	29.4	0.28	0.96	43.0	0.26	0.61	43.5	0.28	0.65
6	156	0.42	0.27	199	0.10	0.050	275	0.41	0.15	69.3	0.14	0.20	183	0.52	0.28	286	0.41	0.14	31.4	0.084	0.27	38.6	0.098	0.25			
$\bar{\bar{x}}$(mg/L)	155			202			278			70.3			184			294			30.0			39.9			45.1		
S'(mg/L)	3.8			3.1			7.0			3.6			4.1			5.8			1.7			2.7			2.5		
RSD'(%）	2.5			1.5			2.5			5.1			2.2			2.0			5.7			6.9			5.6		
重复性限 r(mg/L)	1.9			1.4			3.2			1.2			2.8			1.7			0.62			0.54			4.5		
再现性限 R(mg/L)	11			8.7			20			10			12			16			4.9			7.7			8.3		

表 5-4 精密度测试数据汇总表（天然样品）（重碳酸盐）（续）

实验室编号	生活饮用水									污废水								
	1			2			3			1			2			3		
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)
1	54.0	0.21	0.40	146	0	0	206	1.4	0.69	144	0	0	240	0.63	0.26	298	0.98	0.33
2	55.0	0.14	0.26	144	0.52	0.36	204	1.5	0.72	143	0.44	0.31	233	1.8	0.75	286	2.6	0.91
3	54.6	0.07	0.13	145	0.24	0.16	205	0.09	0.043	141	0.38	0.27	233	0.34	0.15	287	0.56	0.20
4	54.8	0.20	0.37	149	1.83	1.2				141	0.55	0.39						
5	55.8	0.30	0.54	149	0.80	0.53	204	1.50	0.74	147	0.41	0.28	235	0.63	0.27	297	0	0
6	55.2	0.089	0.16	144	0.41	0.28	202	0.55	0.27	145	0.52	0.36	238	0.75	0.32	297	0.82	0.27
$\bar{\bar{x}}$(mg/L)	54.9			146			204			144			236			293		
S'(mg/L)	0.60			2.3			1.5			2.3			3.1			6.0		
RSD'(%）	1.1			1.6			0.73			1.6			1.3			2.0		
重复性限 r(mg/L)	0.52			2.4			3.0			1.2			2.5			3.4		
再现性限 R(mg/L)	1.8			6.9			5.1			6.7			9.1			17		

表 5-5 精密度测试数据汇总表（天然样品）（碳酸盐）

实验室编号	地表水									地下水									大气降水								
	1			2			3			1			2			3			1			2			3		
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	Si (mg/L)	$RSDi$ (%)
1				0	0	—	13.7	0.53	3.9	9.30	0.099	1.1				0	0	-							16.5	0.1	0.63
2				0	0	-	11.4	0.21	1.8	9.58	0.07	0.71	4.56	0.69	15	0	0	0							15.4	0.44	2.7
3	6.34	0.27	4.3	0	0	-	11.8	0.75	6.4	10.4	0.21	2.0	5.02	0.49	9.7	0	0	-									
4	7.45	0.5	6.7	0	0	-	12.8	1.1	8.7	8.02	0.11	1.42	4.93	0.78	16	0	0	-	4.34	0.27	6.18	3.42	0.1	2.9			
5	6.82	0.15	2.2	0	0	-	12.3	0.31	2.5	10.1	0.24	2.4	4.49	0.1	2.3	0	0	-	3.59	0.27	7.49	3.15	0.2	6.3	16.1	0.51	3.2
6	6.68	0.19	2.8	0	0	-	11.2	0.21	1.9	9.47	0.077	0.81	4.36	0.2	4.5	0	0	-				3.11	0.026	0.85	16.4	0.12	0.74
$\bar{\bar{x}}$(mg/L)	6.82			0.0			12.2			9.48			4.67			0.0			3.97			3.2			16.1		
S'(mg/L)	0.46			0.00			0.94			0.83			0.29			0.00			0.53			0.17			0.48		
RSD'(%）	6.8			-			7.7			8.7			6.1			-			13			5.2			3.0		
重复性限 r(mg/L)	0.71			0.00			1.7			0.42			1.3			0.00			0.44			0.26			0.79		
再现性限 R(mg/L)	1.5			0.0			3.1			2.3			1.6			0.0			1.5			0.54			1.5		

表 5-5 精密度测试数据汇总表（天然样品）（碳酸盐）（续）

实验室编号	生活饮用水									污废水								
	1			2			3			1			2			3		
	$\overline{x_i}$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	*Si* (mg/L)	*RSDi* (%)
1	0	0	0	2.97	0.1	3.5	9.24	0.59	6.3	2.96	0.15	5.1	5.56	0.23	4.1			
2	0	0	-	2.76	0.27	9.8	9.90	1.1	11	2.70	0.36	14	6.55	0.90	14			
3	0	0	-	2.43	0.14	5.6	9.90	0.16	1.6	3.72	0.20	5.3	6.15	0.17	2.8	1.89	0.075	3.9
4	0	0	-				8.82	0.95	11	3.10	0.33	11	5.72	0.83	15	2.33	0.29	13
5	0	0	-				10.1	1.06	11	3.24	0.19	6.0				3.76	0.30	8.1
6	0	0	-	2.98	0.13	4.3	8.79	0.059	0.67	3.08	0.11	3.6	5.51	0.24	4.4	2.53	0.083	3.3
$\overline{\overline{x}}$(mg/L)	0			2.79			9.46			3.13			5.98			2.63		
S'(mg/L)	0			0.26			0.58			0.34			0.46			0.80		
RSD'(%）	-			9.2			6.2			11			7.7			30		
重复性限 r(mg/L)	0			0.39			2.2			0.68			1.5			0.49		
再现性限 R(mg/L)	0			0.82			2.7			1.2			2.0			2.3		

表 6　相对误差数据汇总表（标准样品）

实验室(组)号	总碱度						重碳酸盐						碳酸盐			
	1		2		3		1		2		3		2		3	
	37.3mg/L±2.7mg/L		62.7mg/L±4.3mg/L		75.5 mg/L±3.7 mg/L		50.0 mg/L±4 mg/L		100 mg/L±8mg/L		250 mg/L±15mg/L		100 mg/L±8mg/L		200 mg/L±6mg/L	
	$\overline{x_i}$ (mg/L)	REi (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	REi (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	REi (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	REi (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	REi (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	REi (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	REi (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	REi (%)
1	37.8	1.3	65.6	4.6	73.5	-2.7	52.5	5.0	99.7	-0.33	250	-0.20	101	1.3	204	1.8
2	37.3	0.08	64.3	2.6	72.6	-3.9	52.2	4.4	97.1	-2.9	248	-0.92	94.5	-5.5	196	-2.2
3	37.9	1.6	65.0	3.7	73.2	-3.0	51.2	2.4	95.7	-4.3	244	-2.5	95.7	-4.3	197	-1.7
4	39.0	4.6	64.9	3.4	75.9	0.47	52.3	4.5	104	4.3	247	-1.3	91.4	-8.57	199	-0.52
5	39.5	6.1	65.7	4.9	74.3	-1.6	52.7	5.3	105	5.3	256	2.7	97.4	-2.6	202	1.2
6	38.2	2.4	65.4	4.3	77.4	2.5	52.9	5.8	102	2.0	242	-3.1	98.7	-1.3	199	-0.5
$\overline{RE}$（%）	2.7		3.9		-1.4		4.6		0.69		-0.91		-3.5		-0.31	
S_{RE}（%）	2.2		0.84		2.4		1.2		3.9		2.0		3.4		1.6	
相对误差最终值（%）	2.7±4.5		3.9±1.7		-1.4±4.8		4.6±4.5		0.69±7.7		-0.91±4.1		-3.5±6.9		-0.31±3.1	

表 7 实际样品加标回收率汇总表 （总碱度）

实验室（组）号	地表水			地下水			大气降水			饮用水			污废水		
	原水（mg/L）	加标量(mmol)	Pi（%）	原水（mg/L）	加标量(mmol)	Pi（%）	原水（mg/L）	加标量(mmol)	Pi（%）	原水（mg/L）	加标量(mmol)	Pi（%）	原水（mg/L）	加标量(mmol)	Pi（%）
1	137	0.075	99.3	157	0.075	99.2	62.9	0.050	98.7	125	0.075	99.0	123	0.075	99.4
2	137	0.075	99.7	157	0.075	101	62.4	0.050	102	123	0.075	100	122	0.075	102
3	134	0.075	102	156	0.075	100	62.0	0.050	101	123	0.075	100	122	0.075	99.5
4	140	0.075	99.7	163	0.075	98.3	63.7	0.050	101	126	0.075	102	125	0.075	98.1
5	137	0.075	97.5	160	0.075	96.8	64.0	0.050	95.2	125	0.075	96.5	124	0.075	99.4
6	136	0.075	99.3	157	0.075	98.7	62.3	0.050	99.7	123	0.075	99.0	124	0.075	99.7
$\overline{P}$（%）	99.6			99.0			100			99.4			99.7		
S_P(%)	1.4			1.4			2.4			1.8			1.3		
回收率最终值	99.6±2.9			99.0±2.9			100±4.9			99.4±3.6			99.7±2.5		