

T/BHES

北 京 水 利 学 会 团 体 标 准

T/BHES XXXX—20XX

水质 总硬度和钙镁的测定 自动电位滴定法

Water quality Determination of total hardness, calcium and magnesium—Automatic
potentiometric titration

(报批稿)

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

北京水利学会 发 布

目 次

前言 II

1 适用范围 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 2

6 仪器和设备 3

7 样品 3

8 分析步骤 3

9 实验数据处理 4

10 精密度和正确度 5

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。

本文件由北京水利学会提出。

本文件由北京水利学会归口。

本文件起草单位：北京市水文总站（北京市水务局水质水生态监测中心），水利部水文水资源监测预报中心，瑞士万通中国有限公司，北京京创净源环境技术研究院有限公司。

本文件主要起草人：徐斌、黄振芳、郭薇薇、兰晶晶、刘波、孙峰、金喜来、郭伟、刘斌华、顾华、周鑫、杨洁、张璇、王玉璠、陶亮、杨蓉、孙春媛、唐女、赵红磊、王飞、王东霞、吕鹏莉、庞佳慧、王远芳、王利平、王娟、龚雁、范云慧、黄国伟、张金鑫

水质 总硬度和钙镁的测定

自动电位滴定法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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 适用范围

本文件规定了自动电位滴定法测定水中总硬度、钙和镁的方法。

本文件适用于地表水、地下水、生活饮用水、污水中总硬度、钙和镁含量的测定。

两步滴定法和连续滴定法的检出限、测定范围相同，当取样体积为50 mL时，总硬度的检出限为2.5 mg/L，测定范围10.0 mg/L~360 mg/L；钙的检出限为1.0 mg/L，测定范围4.0 mg/L~150 mg/L；镁的检出限为0.5 mg/L，测定范围2.0 mg/L~90.0 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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

总硬度 total hardness

钙和镁总量的浓度。

3.2

两步滴定法 two-step titration

两次取样品，分别滴定完成总硬度、钙和镁测定的方法。

3.3

连续滴定法 continuous titration

一次取样品，连续滴定完成总硬度、钙和镁测定的方法。

3.4

电位突跃点 potentiometric inflection point

电位发生急剧变化，在标准滴定溶液消耗体积与电位的滴定曲线中，一阶微分曲线的极值点。

3.5

滴定终点 titration endpoint

在化学计量点前后，溶液中被测物质浓度变化引起电位的急剧变化，此时的电位突跃点定义为滴定终点。

4 方法原理

4.1 基本原理

用钙电极作为滴定终点指示电极，乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液（EDTA 标准滴定溶液）络合滴定样品中的钙和镁，以测定水中总硬度、钙和镁的含量。

4.2 两步滴定法

4.2.1 钙的测定

氢氧化钠溶液调节pH值为12~13的条件下，样品中的镁离子形成氢氧化镁沉淀，不干扰钙的测定。用EDTA标准滴定溶液络合滴定钙离子，出现电位突跃点时，表示络合滴定钙离子到达滴定终点。

4.2.2 钙和镁总量的测定

氨-氯化铵缓冲溶液控制pH值为10的条件下，用EDTA标准滴定溶液络合滴定钙和镁离子，出现第二个电位突跃点时，表示络合滴定钙和镁离子总量到达滴定终点。

4.3 连续滴定法

三羟甲基氨基甲烷（TRIS）-乙酰丙酮（HAA）辅助配位溶液控制pH值约为8.5的条件下，用EDTA标准滴定溶液络合滴定钙和镁离子。镁离子和乙酰丙酮络合，钙离子首先与EDTA反应，出现第一个电位突跃点时，表示络合滴定钙离子到达滴定终点；与乙酰丙酮络合的镁离子随后与EDTA反应，出现第二个电位突跃点时，表示络合滴定镁离子到达滴定终点。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。

- 5.1 纯水，GB/T 6682，三级。
- 5.2 氢氧化钠（NaOH）。
- 5.3 氯化铵（ NH_4Cl ）。
- 5.4 碳酸钙（ CaCO_3 ）：优级纯。
- 5.5 乙二胺四乙酸二钠（EDTA-2Na， $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。
- 5.6 三羟甲基氨基甲烷（TRIS， $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ）：生物试剂。
- 5.7 L-半胱氨酸盐酸盐（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$ ）。
- 5.8 甲基红（ $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ ）。
- 5.9 乙酰丙酮（HAA， $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ）。
- 5.10 三乙醇胺（ $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ）。
- 5.11 浓氨水（ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）。
- 5.12 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ 。

称取8 g氢氧化钠（5.2）溶于100 mL纯水（5.1），盛放在聚乙烯瓶中，加盖密封保存，避免空气中二氧化碳的影响。

- 5.13 氨-氯化铵缓冲溶液（pH=10）。

称取16.9 g氯化铵（5.3）溶于143 mL浓氨水（5.11），用纯水稀释至250 mL。

- 5.14 辅助配位溶液： $c(\text{TRIS}) = 0.2 \text{ mol/L}$ ， $c(\text{HAA}) = 0.11 \text{ mol/L}$ 。

称取24.2 g三羟甲基氨基甲烷（5.6），用纯水溶解，转移至1000 mL容量瓶中，加入12 mL乙酰丙酮（5.9），用纯水定容。

- 5.15 L-半胱氨酸盐酸盐溶液： $\rho(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S} \cdot \text{HCl}) = 10 \text{ g/L}$ 。

称取1 g L-半胱氨酸盐酸盐（5.7）溶于100 mL纯水。

- 5.16 三乙醇胺溶液： $\phi(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3) = 20\%$ 。

量取20 mL三乙醇胺（5.10）与80 mL纯水混合。

- 5.17 钙标准溶液。

a) 可购买市售有证标准溶液，也可自行配制。

b) 钙标准溶液： $c(\text{Ca}^{2+}) = 0.0100 \text{ mol/L}$ 。

将一份碳酸钙（5.4）在150 °C干燥2 h，取出放在干燥器中冷至室温，称取1.001 g于500 mL锥形瓶中，用纯水润湿。逐滴加入4 mol/L 盐酸溶液至碳酸钙全部溶解，避免加入过量酸。加200 mL纯水，

煮沸数分钟，排除二氧化碳，冷至室温，加入数滴甲基红指示剂溶液（5.19），逐滴加入3 mol/L 氨水溶液直至变为橙色，转移至1000 mL容量瓶中定容。此溶液1.00 mL含0.4008 mg（0.01 mmol）钙。

5.18 EDTA 标准滴定溶液： $c(\text{EDTA-2Na}) \approx 0.0100 \text{ mol/L}$ 。

- a) 制备：称取乙二胺四乙酸二钠（5.5）3.725 g，用纯水溶解，转移至 1000 mL 容量瓶中定容，定期标定其浓度。
- b) 标定：用钙标准溶液（5.17）标定 EDTA 标准滴定溶液。移取 5.00 mL 钙标准溶液用纯水稀释至 50 mL，两步滴定法加入 4 mL 氨-氯化铵缓冲溶液（5.13），连续滴定法加入 10 mL 辅助配位溶液（5.14），用 EDTA 标准滴定溶液滴定至出现电位突跃点。另取 50 mL 纯水替代钙标准溶液，测定空白值。
- c) 浓度计算：EDTA 标准滴定溶液的浓度 c_1 （mol/L），按公式（1）计算：

$$c_1 = \frac{c_2 \times V_2}{V_1 - V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- c_2 ——钙标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
- V_2 ——钙标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V_1 ——钙标准溶液消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V_0 ——空白消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

5.19 甲基红指示剂溶液。

称取0.1 g甲基红（5.8）溶于100 mL 60%乙醇。

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 钙离子选择性复合电极或等效电极。
- 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 样品采集

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，常温暗处密闭保存，2 d内完成测定。否则，每升水样中加2 mL浓硝酸至 pH<2，暗处密闭保存不超过14 d。

8 分析步骤

8.1 样品预处理

- 8.1.1 若含量高超出测定范围，应取适量样品，用纯水稀释至测定范围内测定。
- 8.1.2 如果样品浑浊且影响测定结果时，应用中速滤纸或者 0.45 μm 孔径滤膜过滤。
- 8.1.3 当样品中的铜和锰对测定有干扰时，可在测定前加入 2 mL L-半胱氨酸盐酸盐溶液（5.15）和 2 mL 三乙醇胺溶液（5.16）进行联合掩蔽消除干扰。
- 8.1.4 对加酸保存的样品，测定时应先调节其 pH 值近中性。

8.2 样品测定

8.2.1 两步滴定法

8.2.1.1 钙的测定

移取50.0 mL样品于测量杯中，加入2 mL氢氧化钠溶液（5.12），将测量杯置于滴定台上，插入电极和滴定头在样品液面之下，开启仪器和搅拌器，用EDTA标准滴定溶液（5.18）滴定至出现电位突跃点时，消耗的体积记为 V_1 。

8.2.1.2 钙和镁总量的测定

移取50.0 mL样品于测量杯中，加入4 mL氨-氯化铵缓冲溶液（5.13），用EDTA标准滴定溶液滴定至出现第二个电位突跃点时，消耗的体积记为 V_2 。

8.2.2 连续滴定法

移取50.0 mL样品于测量杯中，加入10 mL辅助配位溶液（5.14），将测量杯置于滴定台上，插入电极和滴定头于样品液面之下，开启仪器和搅拌器，用EDTA标准滴定溶液滴定至出现第一个电位突跃点时，消耗的体积记为 V_1 ，继续滴定至出现第二个电位突跃点时，消耗的体积记为 V_2 。

8.3 空白值测定

8.3.1 两步滴定法

移取50.0 mL纯水替代样品，按照8.2.1的操作步骤测定。测定钙空白消耗EDTA标准滴定溶液的体积记为 V_{01} ，测定钙和镁总量空白消耗EDTA标准滴定溶液的体积记为 V_{02} 。

8.3.2 连续滴定法

移取50.0 mL纯水替代样品，加入10 mL辅助配位溶液，用EDTA标准滴定溶液滴定至出现电位突跃点。测定钙时，消耗的体积记为 V_{01} ；测定钙和镁总量时，消耗的体积记为 V_{02} 。 $V_{02}=V_{01}$ 。

9 实验数据处理

9.1 钙

钙以钙离子（ Ca^{2+} ）的质量浓度 ρ_1 （mg/L）计，按公式（2）计算：

$$\rho_1 = \frac{c_1 \times (V_1 - V_{01}) \times 40.08}{V} \times 1000 \quad (2)$$

式中：

- c_1 ——EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
- V_1 ——测定钙消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V_{01} ——测定钙空白消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V ——样品体积，单位为毫升（mL）；
- 40.08——钙的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

9.2 总硬度

总硬度以碳酸钙（ CaCO_3 ）的质量浓度 ρ_2 （mg/L）计，按公式（3）计算：

$$\rho_2 = \frac{c_1 \times (V_2 - V_{02}) \times 100.09}{V} \times 1000 \quad (3)$$

式中：

- c_1 ——EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
- V_2 ——测定钙和镁总量消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V_{02} ——测定钙和镁总量空白消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V ——样品体积，单位为毫升（mL）；
- 100.09——碳酸钙的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

9.3 镁

镁以镁离子（ Mg^{2+} ）的质量浓度 ρ_3 （mg/L）计，按公式（4）计算：

$$\rho_3 = \frac{c_1 \times [(V_2 - V_{02}) - (V_1 - V_{01})] \times 24.31}{V} \times 1000 \quad (4)$$

式中：

c_1 ——EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_2 ——测定钙和镁总量消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_{02} ——测定钙和镁总量空白消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_1 ——测定钙消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_{01} ——测定钙空白消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V ——样品体积，单位为毫升（mL）；

24.31——镁的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

注：连续滴定法测定时， $V_{02} = V_{01}$ 。

9.4 结果表示

结果保留小数位数与检出限一致，最多保留三位有效数字。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 两步滴定法

10.1.1 精密度

6家实验室分别对总硬度58.1 mg/L、112 mg/L、332 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0.30%~2.4%、0.15%~1.1%、0.12%~0.62%，实验室间相对标准偏差分别为1.7%、1.5%、1.4%，重复性限分别为2.4 mg/L、2.2 mg/L、3.0 mg/L，再现性限分别为3.7 mg/L、5.3 mg/L、13 mg/L。

6家实验室分别对钙15.0 mg/L、30.9 mg/L、100 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0.26%~1.4%、0.18%~2.2%、0.12%~0.77%，实验室间相对标准偏差分别为2.4%、1.2%、0.82%，重复性限分别为0.3 mg/L、0.9 mg/L、1.4 mg/L，再现性限分别为1.1 mg/L、1.9 mg/L、2.7 mg/L。

6家实验室分别对镁5.00 mg/L、8.49 mg/L、20.0 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1.0%~5.5%、0.63%~6.2%、0.75%~2.1%，实验室间相对标准偏差分别为2.2%、2.4%、4.0%，重复性限分别为0.5 mg/L、0.8 mg/L、0.8 mg/L，再现性限分别为0.6 mg/L、1.0 mg/L、2.3 mg/L。

两步滴定法的精密度数据见附录A中表A.1。

10.1.2 正确度

6家实验室分别对加标浓度为总硬度99.2 mg/L、钙15.0 mg/L、镁15.0 mg/L的地表水样品进行6次重复测定，加标回收率最终值分别为（98.7±3.2）%、（99.4±6.2）%、（99.7±13）%。

6家实验室分别对加标浓度为总硬度91.1 mg/L、钙20.0 mg/L、镁10.0 mg/L的地下水样品进行6次重复测定，加标回收率最终值分别为（99.0±7.1）%、（100±4.3）%、（101±13）%。

6家实验室分别对加标浓度为总硬度91.1 mg/L、钙20.0 mg/L、镁10.0 mg/L的饮用水样品进行6次重复测定，加标回收率最终值分别为（99.5±2.8）%、（101±3.9）%、（97.2±7.3）%。

6家实验室分别对加标浓度为总硬度91.1 mg/L、钙20.0 mg/L、镁10.0 mg/L的污水样品进行6次重复测定，加标回收率最终值分别为（98.7±2.2）%、（100±3.3）%、（96.9±9.7）%。

两步滴定法的正确度数据见附录A中表A.2。

10.2 连续滴定法

10.2.1 精密度

6家实验室分别对总硬度58.1 mg/L、112 mg/L、332 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0.42%~2.9%、0.28%~0.89%、0.15%~1.0%，实验室间相对标准偏差分别为1.4%、0.74%、1.0%，重复性限分别为2.3 mg/L、1.6 mg/L、5.1 mg/L，再现性限分别为3.3 mg/L、2.8 mg/L、11 mg/L。

6家实验室分别对钙15.0 mg/L、30.9 mg/L、100 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0.52%~3.0%、0.19%~1.1%、0.18%~1.4%，实验室间相对标准偏差分别为2.5%、1.0%、0.81%，重复性限分别为0.6 mg/L、1.2 mg/L、2.2 mg/L，再现性限分别为1.2 mg/L、1.4 mg/L、3.2 mg/L。

6家实验室分别对镁5.00 mg/L、8.49 mg/L、20.0 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1.1%~5.8%、0.53%~5.1%、0.59%~4.2%，实验室间相对标准偏差分别为2.6%、1.9%、3.9%，重复性限分别为0.4 mg/L、0.6 mg/L、1.3 mg/L，再现性限分别为0.6 mg/L、0.8 mg/L、2.5 mg/L。连续滴定法的精密度数据见附录A中表A.3。

10.2.2 正确度

6家实验室分别对加标浓度为总硬度99.2 mg/L、钙15.0 mg/L、镁15.0 mg/L的地表水样品进行6次重复测定，加标回收率最终值分别为 $(99.9 \pm 3.7)\%$ 、 $(102 \pm 3.9)\%$ 、 $(98.7 \pm 8.5)\%$ 。

6家实验室分别对加标浓度为总硬度91.1 mg/L、钙20.0 mg/L、镁10.0 mg/L的地下水样品进行6次重复测定，加标回收率最终值分别为 $(99.3 \pm 5.2)\%$ 、 $(99.4 \pm 6.0)\%$ 、 $(100 \pm 12)\%$ 。

6家实验室分别对加标浓度为总硬度91.1 mg/L、钙20.0 mg/L、镁10.0 mg/L的饮用水样品进行6次重复测定，加标回收率最终值分别为 $(98.6 \pm 6.0)\%$ 、 $(101 \pm 2.5)\%$ 、 $(96.6 \pm 11)\%$ 。

6家实验室分别对加标浓度为总硬度91.1 mg/L、钙20.0 mg/L、镁10.0 mg/L的污水样品进行6次重复测定，加标回收率最终值分别为 $(97.5 \pm 3.9)\%$ 、 $(99.3 \pm 3.1)\%$ 、 $(95.6 \pm 9.6)\%$ 。

连续滴定法的正确度数据见附录A中表A.4。

11 质量保证和控制

11.1 测定样品前或者更换试剂时，应至少平行测定两个空白试验样品，测定结果的相对偏差应小于50%。空白测定结果应低于方法检出限。

11.2 每20个样品或每批次(≤ 20 个)样品应至少测定一个平行样品。总硬度和钙的平行样品测定结果相对偏差应小于5%，镁的平行样品测定结果相对偏差应小于10%。

11.3 每20个样品或每批次(≤ 20 个)样品应至少测定一个基体加标样品，总硬度和钙的加标回收率应在90%~110%之间，镁的加标回收率应在85%~115%之间。

11.4 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 两步滴定法

A.1.1 采用两步滴定法测定纯水加标准物质配制的样品，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、再现性限精密度数据见表A.1。

表 A.1 精密度统计表（两步滴定法）

目标物名称	样品理论值 (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)
总硬度	58.1	0.30~2.4	1.7	2.4	3.7
	112	0.15~1.1	1.5	2.2	5.3
	332	0.12~0.62	1.4	3.0	13
钙	15.0	0.26~1.4	2.4	0.3	1.1
	30.9	0.18~2.2	1.2	0.9	1.9
	100	0.12~0.77	0.82	1.4	2.7
镁	5.00	1.0~5.5	2.2	0.5	0.6
	8.49	0.63~6.2	2.4	0.8	1.0
	20.0	0.75~2.1	4.0	0.8	2.3

A.1.2 采用两步滴定法测定地表水、地下水、饮用水和污水样品的加标回收率，6家实验室的总硬度、钙和镁加标回收率最终值见表A.2。

表 A.2 实际样品加标回收率（两步滴定法）

样品类型	目标物名称	加标浓度 (mg/L)	加标回收率最终值 (%)
地表水	总硬度	99.2	98.7±3.2
	钙	15.0	99.4±6.2
	镁	15.0	99.7±13
地下水	总硬度	91.1	99.0±7.1
	钙	20.0	100±4.3
	镁	10.0	101±13
饮用水	总硬度	91.1	99.5±2.8
	钙	20.0	101±3.9
	镁	10.0	97.2±7.3
污水	总硬度	91.1	98.7±2.2
	钙	20.0	100±3.3
	镁	10.0	96.9±9.7

A.2 连续滴定法

A.2.1 采用连续滴定法测定纯水加标准物质配制的样品，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、再现性限精密度数据见表A.3。

表 A.3 精密度统计表（连续滴定法）

目标物名称	样品理论值 (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)
总硬度	58.1	0.42~2.9	1.4	2.3	3.3
	112	0.28~0.89	0.74	1.6	2.8
	332	0.15~1.0	1.0	5.1	11
钙	15.0	0.52~3.0	2.5	0.6	1.2

目标物名称	样品理论值 (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)
钙	30.9	0.19~1.1	1.0	1.2	1.4
	100	0.18~1.4	0.81	2.2	3.2
镁	5.00	1.1~5.8	2.6	0.4	0.6
	8.49	0.53~5.1	1.9	0.6	0.8
	20.0	0.59~4.2	3.9	1.3	2.5

A.2.2 采用连续滴定法测定地表水、地下水、饮用水和污水样品加标回收率，6家实验室的总硬度、钙和镁加标回收率最终值见表A.4。

表 A.4 实际样品加标回收率（连续滴定法）

样品类型	目标物名称	加标浓度 (mg/L)	加标回收率最终值 (%)
地表水	总硬度	99.2	99.9±3.7
	钙	15.0	102±3.9
	镁	15.0	98.7±8.5
地下水	总硬度	91.1	99.3±5.2
	钙	20.0	99.4±6.0
	镁	10.0	100±12
饮用水	总硬度	91.1	98.6±6.0
	钙	20.0	101±2.5
	镁	10.0	96.6±11
污废水	总硬度	91.1	97.5±3.9
	钙	20.0	99.3±3.1
	镁	10.0	95.6±9.6

参 考 文 献

- [1] GB 3838—2002 地表水环境质量标准
 - [2] GB 5749—2022 生活饮用水卫生标准
 - [3] GB/T 5750—2006 生活饮用水标准检验方法
 - [4] 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
 - [5] 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
 - [6] GB/T 6909—2018 锅炉用水和冷却水分析方法 硬度的测定
 - [7] GB/T 7476—1987 水质 钙的测定 EDTA滴定法
 - [8] GB/T 7477—1987 水质 钙和镁总量的测定 EDTA滴定法
 - [9] GB/T 9725—2007 化学试剂 电位滴定法通则
 - [10] GB/T 14848—2017 地下水质量标准
 - [11] GB/T 20001.4—2015 标准编写规则 第4部分：试验方法标准
 - [12] GB/T 32465—2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求
 - [13] 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
 - [14] GB/T 34322—2017 锅炉用水和冷却水水质自动连续测定 电位滴定法
 - [15] HJ 91.1—2019 污水监测技术规范
 - [16] HJ 91.2—2022 地表水环境质量监测技术规范
 - [17] HJ 168—2020 环境监测分析方法标准制订技术导则
 - [18] HJ 493—2009 水质 样品的保存和管理技术规定
 - [19] SL 187—1996 水质采样技术规程
 - [20] SL 219—2013 水环境监测规范
 - [21] SL 395—2007 地表水资源质量评价技术规程
 - [22] T/CHES 53—2021 水质监测分析方法标准编制技术导则
 - [23] ISO 6059:1984 《Water quality—Determination of the sum of calcium and magnesium—EDTA titrimetric method》
-