

《水质 总硬度及钙镁的测定 电位滴定法》

(☒征求意见稿 ☐送审稿 ☐报批稿)

编制说明

主编单位：____北京市水文总站____

2022 年 6 月

目录

1 工作简况	3
2 制定标准的必要性和意义	3
3 标准编制的原则和依据	4
4 主要内容说明及来源依据	4
5 专利情况说明	6
6 与相关标准的关系分析	6

1 工作简况

1.1 任务来源

为规范电位滴定法测定环境水样品中总硬度及钙镁离子浓度，推进水质检测技术发展，在没有国家标准、行业、地方及团体标准可以采用的情况下，2022年2月北京市水文总站向北京水利学会提交了编制《水质 总硬度及钙镁的测定 电位滴定法》团体标准的申请，并于5月20日获批立项。

1.2 工作过程

1.2.1 标准立项前检测方法的可行性研究（2020年6月-2022年2月）

水中总硬度及钙镁的测定工作是水质监测工作的一部分。电位滴定方法能够替代人工进行滴定操作、终点判断和数据处理等工作，而且已经成功应用在我国锅炉水和冷却水的检测中。在此基础上，北京市水文总站开展电位滴定法测定环境水质样品的总硬度及钙镁的检测方法的应用可行性研究，并在工作实践中积累了经验，不断改进试验流程，为团标的申请立项奠定基础。

1.2.2 标准讨论稿形成（2022年3月-5月）

北京市水文总站开展标准和文献调研、方法检测条件试验、传统人工滴定法比对分析试验等，瑞士万通公司对两步滴定法和连续滴定法的仪器工作条件、检测方法特性参数、实际样品检测试验等进行试验研究，丰富标准草案的基础数据。

1.3 主要起草人

本标准文本由北京市水文总站、水利部水文水资源监测预报中心和瑞士万通中国有限公司共同编制，标准的主要起草人为：

2 制定标准的必要性和意义

钙镁离子总量称为总硬度，是进行饮用水水质评价的重要指标。地表水资源质量评价技术规程（SL395）、地下水水质标准（GB/T14848）、生活饮用水卫生标准（GB5749）等国家或行业标准中都规定了总硬度及钙镁离子指标评价方法。1987年，我国颁布了国家标准检测方法，《水质钙和镁的测定 EDTA 滴定法》（GB/T7477-1987）和《水质 钙的测定 EDTA 滴定法》（GB/T 7476-1987），方法稳定，是水环境水质监测中用于总硬度和钙镁离子检测最常用的方法，一直沿用至今。

随着检测技术的发展，采用指示剂指示终点的全人工操作检测，已经不能满足现代检测工作的要求。电位滴定法作为成熟方法，在很多领域得到了广泛应用。《锅炉用水与冷却水分析方法 硬度的测定》（GB/T6909-2018）中就提出了电位滴定法测定锅炉用水与冷却水中

总硬度的方法。电位滴定法实现滴定终点由人的肉眼观察转变为由机器指示，进而实现滴定过程自动化，从而解放劳动力，提高检测效率，也为进一步实现数据采集、传输自动化提供了条件。

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) 检出限和测定范围满足水文水资源管理的要求；
- (3) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标要求；
- (4) 内容完整、表述准确、易于理解、便于实施；
- (5) 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

3.2.1 标准文本按照《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）、《标准编写规则 第四部分：试验方法标准》（GB/T20001.4-2015）、《水质监测分析方法标准编制技术导则》（T/CHES 53-2021）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2020）中的相关规定编写。

3.2.2 检测方法特征参数与现行相关标准相协调。方法的特征参数参考《水质 钙和镁的测定 EDTA 滴定法》（GB/T7477-1987）、《水质 钙的测定 EDTA 滴定法》（GB/T 7476-1987）、《锅炉用水和冷却水分析方法 硬度的测定》（GB/T6909-2008）和《锅炉用水和冷却水水质自动连续测定 电位滴定法》（GB/T34322-2017）等标准的相关规定，采用 6 家实验室的检测结果，进行综合分析确定。方法验证实验按照《水质监测分析方法标准编制技术导则》（T/CHES 53-2021）中的相关规定开展。

3.2.3 检测工作流程及质量控制指标根据研究试验结果，综合分析确定。

4 主要内容说明及来源依据

标准文本的结构框架是按照中国水利学会《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，分为封面、目次、前言、11 个章节、4 个附录和参考文献等六方面的内容。

4.1 适用范围

检测方法适用于地表水、地下水、大气降水、废污水、生活饮用水及其水源水等五类水

体，方法的测定范围根据基础实验数据，参考现行相似检测标准的规定（表 1）、相关水质评价标准的限值（表 2），结合北京市各类水体中总硬度和钙镁的含量范围，综合考虑确定。

表 1 检测标准相关参数表

序号	标准号	标准名称	检出限	取样体积 (mL)	测量范围
1	GB/T6909-2008	锅炉用水和冷却水分析方法 硬度的测定		100	0.25~10 mmol/L（以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为基本单元）
2	GB/T34322-2017	锅炉用水和冷却水水质自动 连续测定 电位滴定法		100	0.015~15 mmol/L（以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为基本单元）
3	GB/T 7477-1987	水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法		50	0.05~3.6 mmol/L
4	GB/T 7476-1987	水质 钙的测定 EDTA 滴定法		50	0.05~2.5 mmol/L
5	GB/T5750-2006	生活饮用水标准检测方法		50	最低浓度 1.0 mg/L
6	DB 13/T 5016—2019	保健食品中钙的测定 自动电 位滴定法	20mg/L	50	定量限 60mg/L
7	ISO 6059:1984			50	最低浓度 0.05 mmol/L

表 2 评价标准相关参数表

序号	标准号	标准名称	评价标准
1	GB/T14848-2017	地下水质量标准	150, 300, 450, 650
2	GB5749-2022	生活饮用水卫生标准	450
3	SL395-2007	地表水资源质量评价技术规程	25, 55, 100, 150, 300, 450,

当使用 20mL 滴定器，EDTA 浓度 0.01mol/L，取样体积为 50mL，总硬度的检出限 2.50 mg/L，测量范围 10.0~360mg/L；钙离子的检出限 1.00 mg/L，测量范围 4.00~100mg/L。

4.2 规范性引用文件

列出文本中引用的文件 2 个。《分析实验室用水规格和试验方法》（GB/T6682）规定试验中用水的要求，《数值修约规则与极限数值的表示与判定》（GB/T8170）规定数据处理规则。

4.3 术语和定义

文本中定义总硬度、两步滴定法和连续滴定法等 3 项术语，明确其在文本中的具体含义。总硬度采用《水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法》（GB/T 7477-1987）附录 A 中的定义。

4.4 方法原理

阐述两步滴定法和连续滴定法检测过程发生的化学反应、电位滴定产生的现象、滴定终点指示方法等内容。

4.5 试剂和材料

检测中用到的试剂、溶液配制方法，钙基准溶液配制和 EDTA 标准滴定溶液配制、标定和计算方法等内容。与《水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法》（GB/T 7477-1987）或《水质 钙的测定 EDTA 滴定法》（GB/T 7476-1987）中需要的试剂和材料一致时，采用其中的规定；以上标准中没有的试剂和材料，配制方法根据文献资料和基础试验的研究成果确定。

4.6 仪器设备

对仪器设备条件的要求参考了河北省地方标准《保健食品中钙的测定 自动电位滴定法》（DB 13/T 5016—2019）中对仪器条件的相关规定。

4.7 采样和样品保存

因为方法原理是 EDTA 络合滴定方法，与《水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法》（GB/T 7477-1987）是同样的化学反应，对样品的采样方法和保存要求一致，采样和样品保存参考以上标准中的相关内容。

4.8 分析步骤

分别阐述两步滴定法和连续滴定法的检测流程，以及空白试验的检测方法。内容根据方法试验的研究成果确定。

4.9 实验数据处理

对试验所得数据的计算方法和有效数字保留相关要求，计算得到总硬度、钙和镁的质量体积比浓度。

4.10 精密度和正确度

根据 6 家（组）实验室的方法验证试验数据进行统计，表达检测方法的精密度和正确度。

4.11 质量保证与控制

规定检测中应采取的质量保证和控制措施、检测结果质量的评价标准等内容。

5 专利情况说明

本标准不涉及专利。

6 与相关标准的关系分析

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 19 项。相关现行标准有具体要求的，文本与现行标准保持一致；需要进行具体情况分析的，在现行标准基础上开展研究试验。文本中内容不与现行标准相冲突。引用和参考的标准与本标准的关系分析见表 1。

表 1 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	标准编写规则 第四部分：试验	GB/T20001.4-2015	编写依据	试验方法标准编写要求

	方法标准			
3	分析实验室用水规格和试验方法	GB/T6682-2008	引用	试验用水要求依据
4	数值修约规则与极限数值的表示与判定	GB/T8170-2008	引用	数据处理依据
5	锅炉用水和冷却水分析方法 硬度的测定	GB/T6909-2008	参考	特种设备领域，总硬度检测方法标准
6	锅炉用水和冷却水水质自动连续测定 电位滴定法	GB/T34322-2017	参考	特种设备领域，总硬度检测方法标准
7	水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法	GB/T 7477-1987	参考	钙和镁总量，人工滴定法标准
8	水质 钙的测定 EDTA 滴定法	GB/T 7476-1987	参考	钙，人工滴定法标准
9	化学分析方法验证确认和内部质量控制要求	GB/T32465-2015	参考	方法验证确认和质量控制标准
10	化学分析方法验证确认和内部质量控制术语及定义	GB/T32467-2015	参考	方法验证确认和质量控制基本术语和定义
12	地下水质量标准	GB/T14848-2017	参考	地下水水质总硬度标准限值
13	生活饮用水卫生标准	GB5749-2022	参考	饮用水及其水源水总硬度限值
14	生活饮用水标准检测方法	GB/T5750-2006	参考	饮用水总硬度人工滴定方法
15	水环境监测规范	SL219-2013	参考	水环境监测采样与样品保存规范
16	地表水资源质量评价技术规程	SL395-2007	参考	地表水资源总硬度评价，水化学类型评价方法
17	水质监测分析方法标准编制技术导则	T/CHES 53-2021	文本编写依据、方法验证试验依据	文本编写框架、标准编写基本原则、方法验证实验方法
19	环境监测分析方法标准制订技术导则	HJ168-2020	参考编写依据、方法验证试验依据	文本编写框架、标准编写基本原则、方法验证实验方法