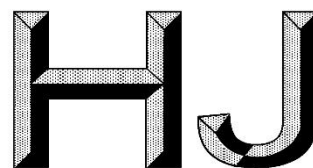


附件 20



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

海水 钙的测定 电位滴定法

Seawater—Determination of dissolved calcium

—Potentiometric titration

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部

发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品采集与保存	3
7 分析步骤	3
8 结果计算与表示	4
9 准确度	5
10 质量保证和质量控制	6
11 注意事项	6
附 录 A（规范性附录）二级微商法计算电位突跃点对应体积	7
附 录 B（资料性附录）海水钙测定 EGTA 预络合用量及仪器终止条件	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，评估气候变化对海水环境的压力，规范海水中钙的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定海水中钙的电位滴定法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：国家海洋环境监测中心、黄委会山东水文水资源局利津水文站。

本标准验证单位：中国海洋大学、自然资源部第一海洋研究所、国家海洋局宁波海洋环境监测中心站、国家海洋局厦门海洋环境监测中心站、福建中凯检测技术有限公司、大连市建筑工程质量检测中心有限公司。

本标准由生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

海水 钙的测定 电位滴定法

警告：实验中使用的盐酸、硝酸等具有强烈的腐蚀性和刺激性，试剂配制和样品前处理过程需在通风橱内操作，按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定海水中钙的电位滴定法。

本标准适用于海水中钙的测定，测定范围为 $1200\ \mu\text{mol/kg} \sim 17000\ \mu\text{mol/kg}$ 。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

在碱性条件下，海水中的钙离子（ Ca^{2+} ）与乙二醇双（2-氨基乙基醚）四乙酸（EGTA）发生络合反应。以钙离子选择电极作为指示电极进行电位滴定，采用二级微商法判断电位突跃的滴定终点，根据 EGTA 的用量计算得到海水样品中的钙离子含量。

4 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，实验用水为不含目标物质的纯水。

4.1 盐酸（ HCl ）： $\rho=1.18\ \text{g/mL}$ ， $w \in [36.0\%, 38.0\%]$ 。

4.2 硝酸（ HNO_3 ）： $\rho=1.4\ \text{g/mL}$ ， $w \in [65.0\%, 68.0\%]$ 。

4.3 碳酸钙（ CaCO_3 ）： $w \geq 99.97\%$ ，购买市售有证一级标准物质，相对不确定度 $\leq 0.06\%$ 。

4.4 氢氧化钠（ NaOH ）。

4.5 十水合四硼酸钠（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）。

4.6 乙二醇双（2-氨基乙基醚）四乙酸（ $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}$ ，EGTA）。

4.7 氯化钠（ NaCl ）。

4.8 七水合硫酸镁（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）。

4.9 六水合氯化镁（ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）。

4.10 六水合氯化锶（ $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）。

4.11 盐酸溶液：1+11。

4.12 硝酸溶液：1+9。

4.13 氢氧化钠溶液： $\rho=40\text{ g/L}$ 。

称取 20.0 g（精确至 0.01 g）氢氧化钠（4.4）溶于少量水中，混匀，冷却，用水定容至 500 mL。

4.14 四硼酸钠缓冲溶液： $\rho=19.08\text{ g/L}$ 。

称取 95.4 g（精确至 0.01 g）十水合四硼酸钠（4.5）溶于 3000 mL 水中，加入 380 mL 氢氧化钠溶液（4.13），定容至 5000 mL。

4.15 含锶人工海水。

根据样品盐度范围进行含锶人工海水配制，按照表 1 称取氯化钠（4.7）（精确至 0.01 g）、七水合硫酸镁（4.8）（精确至 0.01 g）、六水合氯化镁（4.9）（精确至 0.01 g）和六水合氯化锶（4.10）（精确至 0.0001 g）于 1000 mL 烧杯中，称重加入 800.0 g（精确至 0.01 g）水，溶解并混匀，记录溶液总质量（精确至 0.01 g）。

表 1 不同盐度含锶人工海水试剂用量表

单位：g

盐度	氯化钠（4.7）	七水合硫酸镁（4.8）	六水合氯化镁（4.9）	六水合氯化锶（4.10）
30~35	27.4	7.0	5.0	0.024
20~30	19.6	5.0	3.6	0.017
10~20	11.7	3.0	2.1	0.010
5~10	3.9	1.0	0.7	0.004

4.16 钙标准溶液： $c(\text{Ca}^{2+})=9756\text{ }\mu\text{mol/kg}$ 。

称取 1.0 g（精确至 0.0001 g）碳酸钙（4.3）于烧杯中，用少量水润湿，逐滴加入盐酸溶液（4.11）至碳酸钙（4.3）完全溶解，再加入约 50 mL 水，水浴加热 5 min~6 min。冷却至室温后，全量转移至含锶人工海水（4.15）中。加水称量至总重为 1025.0 g（精确至 0.01 g）。

4.17 EGTA 标准使用液I： $\rho(\text{EGTA})\approx 3.8\text{ g/L}$ 。

称取 3.8 g（精确至 0.01 g）EGTA（4.6），溶解于 30 mL 的氢氧化钠溶液（4.13）中，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水定容，摇匀。

4.18 EGTA 标准使用液II。

称取 80.0 g（精确至 0.0001 g）EGTA 标准使用液I（4.17），加水称量至 250.0 g（精确至 0.001 g），摇匀。

4.19 滤膜。

孔径 0.45 μm ，醋酸纤维滤膜。使用前用盐酸溶液（4.11）浸泡 24 h，水洗至中性后备用。

5 仪器和设备

5.1 采样瓶：高密度聚乙烯瓶，容积 $\geq 100\text{ mL}$ 。使用前置于硝酸溶液（4.12）中浸泡 24 h 用水洗至中性后，放入烘箱 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干或置于洁净台晾干备用。

5.2 样品瓶：高密度聚乙烯瓶，容积 $\geq 30\text{ mL}$ 。使用前置于硝酸溶液（4.12）中浸泡 24 h 用水洗至中性后，放入烘箱 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干或置于洁净台晾干备用。

5.3 电位滴定装置：由电位滴定仪、电子滴定器、复合钙离子选择电极、工作站、滴定杯和恒温夹套

组成。

5.3.1 电子滴定器容积 $\geq 10\text{ mL}$ ， $\leq 20\text{ mL}$ ，容积分辨率 $\leq 0.001\text{ mL}$ 。工作站具备络合滴定模式、二级微商法计算滴定终点、可设置滴定停止体积等功能，可自建、编辑和储存程序方法，查看历史数据和滴定曲线。

5.3.2 滴定杯为高密度聚丙烯或聚四氟乙烯硬质塑料杯，容积 $\geq 100\text{ mL}$ ，在加入规定量的样品和试剂后，液面能够浸没电极，且试液总体积不超过滴定杯容积的 $2/3$ 。滴定杯杯体口径、深度能够满足复合钙离子选择电极、滴定器底部和搅拌器或搅拌磁子同时没入待测溶液，并配备与恒温水浴锅（5.4）连接的恒温夹套。

5.4 恒温水浴锅：控温范围 $0.0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 40.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下温度波动 $\leq \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.5 过滤装置：由过滤器和真空泵组成。

过滤器使用前用硝酸溶液（4.12）浸泡 24 h ，水洗至中性后放入烘箱 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干或置于洁净台晾干备用。

5.6 电子天平：根据称量要求，分别选择分辨率为 0.01 g ， 1 mg ， 0.1 mg 的电子天平，天平量程应与被称重部件的质量相符，性能指标应符合 JJG 1036 的要求。

5.7 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品采集与保存

按照 GB 17378.3 和 HJ 442.3 的相关规定，采集海水样品于采样瓶（5.1）中，样品量 $\geq 100\text{ mL}$ 。

采集后立即用滤膜（4.19）过滤样品至样品瓶（5.2）中，样品量 $\geq 30\text{ mL}$ 。常温避光保存时间不超过 30 d ， $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及以下冷藏避光保存时间不超过 60 d 。

7 分析步骤

7.1 仪器参数设置

组装电位滴定装置（5.3）及恒温水浴锅（5.4）（图 1）并运行滴定程序，测试条件设定为：

- a) 选择等体积络合滴定模式。
- b) 滴定停止体积约为电位突跃点对应的 EGTA 标准使用液 II（4.18）的体积 V_{eq} 的 2 倍，详见附录 B。
- c) 溶液搅拌速度：可将溶液充分搅拌，并确保液面不出现漩涡或明显气泡。
- d) 将恒温水浴锅（5.4）温度设置为 $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

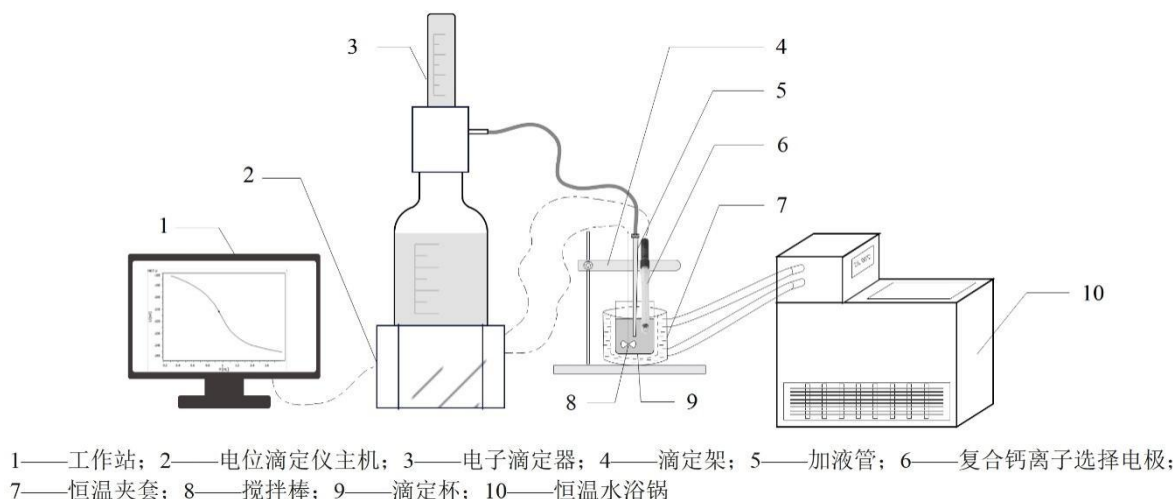


图 1 电位滴定装置及恒温装置示意图

7.2 EGTA 标准使用液Ⅱ浓度标定

向滴定杯中加入 4.0 g（精确至 0.0001 g）钙标准溶液（4.16）、3.6 g（精确至 0.0001 g）EGTA 标准使用液Ⅰ（4.17）、5 mL 四硼酸钠缓冲溶液（4.14）及 50 mL 水，用水冲洗复合钙离子选择电极 3~5 次，吸干电极表面水分后立即插入待测溶液中，开启搅拌使溶液充分混匀，使用 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）滴定，记录 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）的滴定体积和对应的电极电位，用二级微商法计算电位突跃点对应的 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）的体积 V_s 。

7.3 试样测定

向滴定杯中加入 4.0 g（精确至 0.0001 g）样品，按照 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）浓度标定（7.2）相同步骤测定样品，用二级微商法计算电位突跃点对应的 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）的体积 V_{eq} 。每个样品至少进行 1 次平行测定，测定结果按平均值报出。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

8.1.1 EGTA 标准使用液Ⅱ浓度计算

EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）的摩尔浓度按照公式（1）计算。

$$C_s = \frac{m_w}{V_s + m_0 / (\rho \times F)} \times 9756 \quad (1)$$

式中： C_s ——EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）的摩尔浓度， $\mu\text{mol/L}$ ；

m_w ——钙标准溶液（4.16）的质量，g；

V_s ——电位突跃点对应的 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）的体积，mL；

m_0 ——标定时加入 EGTA 标准使用液Ⅰ（4.17）的质量，g；

ρ ——EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）的密度，g/mL，按照公式（2）计算；

F ——EGTA 标准使用液I (4.17) 稀释成 EGTA 标准使用液II (4.18) 的稀释因子, 按照公式 (3) 计算;

9756——钙标准溶液 (4.16) 的浓度, $\mu\text{mol/kg}$ 。

$$\rho = m_{\text{EGTA}}/250 \quad (2)$$

式中: m_{EGTA} ——配制的 EGTA 标准使用液II (4.18) 总质量, g;

250——溶液体积, mL。

$$F = m_{\text{EGTA-STD}}/m_{\text{EGTA}} \quad (3)$$

式中: $m_{\text{EGTA-STD}}$ ——配制 EGTA 标准使用液II (4.18) 时称取 EGTA 标准使用液I (4.17) 的质量, g。

8.1.2 样品钙浓度计算

样品中钙的含量按照公式 (4) 计算:

$$b_i = \frac{(V_{\text{eq}} + m_1/(\rho \times F))}{m_i} \times C_s \quad (4)$$

式中: b_i ——样品中钙的摩尔质量浓度, $\mu\text{mol/kg}$;

V_{eq} ——电位突跃点对应的 EGTA 标准使用液II (4.18) 的体积, mL;

m_i ——样品质量, g;

m_1 ——样品测定时加入 EGTA 标准使用液I (4.17) 质量, g;

ρ ——EGTA 标准使用液II (4.18) 的密度, g/mL, 按照公式 (2) 计算;

F ——EGTA 标准使用液I (4.17) 稀释成 EGTA 标准使用液II (4.18) 的稀释因子, 按照公式 (3) 计算。

注: 二级微商法计算过程详见附录 A。

8.2 结果表示

测定结果小数点保留整数位。

9 准确度

9.1 精密度

6 个实验室分别对盐度为 34.992 ± 0.001 、 34.996 ± 0.001 、 34.993 ± 0.001 , 对应的钙浓度为 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ 、 $10278 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ 、 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ 的标准海水样品重复测定 6 次:

实验室内相对标准偏差分别为 0.02%~0.04%、0.02%~0.04%、0.02%~0.03%;

实验室间相对标准偏差分别为 0.01%、0.02%、0.02%;

重复性限分别为 $10 \mu\text{mol/kg}$ 、 $9 \mu\text{mol/kg}$ 、 $6 \mu\text{mol/kg}$;

再现性限分别为 $10 \mu\text{mol/kg}$ 、 $10 \mu\text{mol/kg}$ 、 $7 \mu\text{mol/kg}$ 。

6 个实验室分别对钙平均浓度为 $1324 \mu\text{mol/kg}$ 、 $2800 \mu\text{mol/kg}$ 和 $10097 \mu\text{mol/kg}$ 的实际海水样品重复测定 6 次:

实验室内相对标准偏差分别为 0.08%~0.10%、0.06%~0.07%、0.03%~0.04%；

实验室间相对标准偏差为 0.05%、0.02%、0.01%；

重复性限分别为 3 $\mu\text{mol/kg}$ 、5 $\mu\text{mol/kg}$ 、9 $\mu\text{mol/kg}$ ；

再现性限分别为 11 $\mu\text{mol/kg}$ 、10 $\mu\text{mol/kg}$ 、19 $\mu\text{mol/kg}$ 。

9.2 正确度

6 个实验室分别对盐度为 34.992 ± 0.001 、 34.996 ± 0.001 、 34.993 ± 0.001 ，对应的钙浓度为 10242 $\mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ 、10278 $\mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ 、10242 $\mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ 的标准海水样品重复测定 6 次：

相对误差分别为 0.00%~0.03%、0.00%~0.04%、0.01%~0.03%；

相对误差最终值分别为 $0.01\% \pm 0.01\%$ 、 $0.01\% \pm 0.02\%$ 、 $0.02\% \pm 0.01\%$ 。

10 质量保证和质量控制

10.1 精密度控制

钙离子浓度高于 3000 $\mu\text{mol/kg}$ 时，平行测定结果的相对偏差应在 $\pm 0.1\%$ 以内；钙离子浓度低于 3000 $\mu\text{mol/kg}$ 时，平行测定结果的相对偏差应在 $\pm 0.2\%$ 以内；超出该范围时需重新测定。

10.2 正确度控制

每 20 个或每批样品（少于 20 个）至少测定 1 个标准海水（盐度 35 系列），钙测定值与盐度标准值的比值（钙盐比）需在 292.6~293.8 范围内。

注：钙盐比是指本标准方法测得的钙离子与样品盐度之比。

11 注意事项

11.1 采样时，应确保样品信息完整，并包含盐度数据。

11.2 测试时，所有样品的校准和测定在 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 恒温夹套中进行，所用试剂均在恒温水浴锅（5.4）中预先恒温至 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 。

11.3 每天样品分析前，应使用同一批次标准海水验证。若得到钙盐比超出正确度控制范围，则重新配制钙标准溶液（4.16）和 EGTA 标准使用液II（4.18）。

11.4 盐度低于 20 的海水样品，可优先参照附录 B 建议的 EGTA 标准使用液I（4.17）测定。若电位突跃点明显偏离滴定曲线中间，应调整 EGTA 标准使用液I（4.17）、II（4.18）用量及停止体积，重复滴定至电位突跃点位于滴定曲线中间，数据方为有效。

附 录 A

（规范性附录）

二级微商法计算电位突跃点对应体积

A.1 二级微商法计算电位突跃点对应体积

为获取足够的数据量，滴定过程中，每次滴加 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）体积不得超过 0.03 mL。

记录滴定过程中 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）和对应的电位 E （mV），并以表格形式呈现。据此计算下列参数：

ΔV_i ：每次滴加 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）的体积差，mL；

ΔE_i ：每次滴加 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）引起的电位变化值，mV；

一级微商值：滴加 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）引起的电位变化值，数值上等于 ΔE_i 和 ΔV_i 的比值；

二级微商值：相邻一级微商差和滴加 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）的体积差之商。

滴定终点判定标准：当一级微商最大且二级微商等于零时，即为滴定终点。

按公式（A.1）计算电位突跃点对应 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）体积 V_0 ，mL：

$$V_0 = V + \frac{a}{a+b} \times \Delta V \quad (\text{A.1})$$

式中： V ——二级微商为 a 时 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）体积，mL；

a ——二级微商为 0 前的二级微商值；

b ——二级微商为 0 后的二级微商值；

ΔV ——由二级微商为 a 至二级微商为 b 时所加 EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）体积，mL。

EGTA 标准使用液Ⅱ（4.18）浓度标定时， V_0 即为 V_s ；样品测定时， V_0 即为 V_{eq} 。

附 录 B
(资料性附录)

海水钙测定 EGTA 预络合用量及仪器终止条件

表 B.1 我国不同海区不同盐度的海水钙离子测定预络合所需 EGTA 标准使用液 I (4.17) 的质量、预估滴定体积及设置停止体积

样品 盐度	估算钙离子浓度 ($\mu\text{mol/kg}$)			估算预络合所需 EGTA 标准使用液 I (4.17) 质量 (g)			预估滴定体积 (mL)			设定停止体积 (mL)		
	渤海/黄海	东海	南海	渤海/黄海	东海	南海	渤海/黄海	东海	南海	渤海/黄海	东海	南海
35	/	/	10255	/	/	3.897	/	/	1.026	/	/	2.1
34	10645	9821	9962	4.045	3.732	3.786	1.064	0.982	0.996	2.1	2.0	2.0
32	10130	9292	9376	3.850	3.531	3.563	1.013	0.929	0.938	2.0	1.9	1.9
30	9615	8763	8790	3.654	3.330	3.340	0.961	0.876	0.879	1.9	1.8	1.8
28	9099	8234	/	3.458	3.129	/	0.910	0.823	/	1.8	1.6	/
26	8584	7705	/	3.261	2.928	/	0.858	0.770	/	1.7	1.5	/
24	8069	7176	/	3.066	2.727	/	0.807	0.718	/	1.6	1.4	/
22	7553	6647	/	2.870	2.526	/	0.755	0.665	/	1.5	1.3	/
20	7038	6118	/	2.674	2.325	/	0.704	0.612	/	1.4	1.2	/
18	6523	5589	/	2.479	2.124	/	0.652	0.559	/	1.3	1.1	/
16	6008	5060	/	2.283	1.923	/	0.601	0.506	/	1.2	1.0	/
14	5492	4531	/	2.087	1.722	/	0.549	0.453	/	1.1	0.9	/
12	4977	4002	/	1.891	1.521	/	0.498	0.400	/	1.0	0.8	/
10	4462	3473	/	1.696	1.320	/	0.446	0.347	/	0.9	0.7	/
8	3947	2944	/	1.500	1.119	/	0.395	0.294	/	0.8	0.6	/
5	3174	2150	/	1.206	0.817	/	0.317	0.215	/	0.6	0.4	/