

《海水 钙的测定 电位滴定法
(征求意见稿)》
编制说明

《海水 钙的测定 电位滴定法》
标准编制组

二〇二六年三月

项目名称：海水 钙的测定 电位滴定法

项目统一编号：2020-L-10

项目承担单位：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

编制组主要成员：郑 楠、魏雅雯、姚文君、王菊英、姚子伟、刘夙
睿、姜凯轩

中国环境监测总站技术管理负责人：朱红霞

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制订的必要性分析	5
2.1 气候变化背景下海水中钙测定的新需求	5
2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要	12
2.3 相关法律法规要求	13
3 国内外相关分析方法研究	13
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	13
3.2 国内相关分析方法研究	14
3.3 文献资料研究	19
3.4 本标准与相关标准的关系	22
4 标准制订的基本原则和技术路线	23
4.1 标准制订的基本原则	23
4.2 标准制订的技术路线	23
5 方法研究报告	24
5.1 方法研究目标	24
5.2 方法原理	25
5.3 干扰与消除	26
5.4 试剂和材料	29
5.5 仪器和设备	31
5.6 样品	39
5.7 分析步骤	41
5.8 结果计算	52
5.9 检出限	56
5.10 方法测定范围	58
5.11 方法中涉及仪器引入的不准确度分析	58
5.12 方法准确度	63
5.13 质量保证和质量控制	67
6 方法对比	69
6.1 方法比对方案	69
6.2 方法比对过程	69
7 方法验证	70
7.1 方法验证方案	70
7.2 方法验证过程	72
7.3 方法验证结论	73

8 标准实施建议	74
9 参考文献	76
附件一 方法验证报告	79

《海水 钙的测定 电位滴定法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2020 年 4 月生态环境部生态环境监测司下达了《关于开展〈河流水生态环境质量监测与评价技术指南〉等 28 项标准规范制修订工作的通知》（监测函〔2020〕4 号），为充分发挥相关单位现有工作基础对标准制修订工作的支撑作用，补充完善生态环境监测工作亟需的标准规范，将《河流水生态环境质量监测与评价技术指南》等 28 项标准规范制修订纳入绿色通道立项管理，其中《海水 钙的测定 电位滴定法》标准制订任务项目承担单位为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协助编制，项目统一编号为 2020-L-10。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

本标准为绿色通道项目，在生态环境部正式下达任务前，2019 年 8 月，国家海洋环境监测中心和黄委会山东水文水资源局利津水文站成立标准编制组，开展预研究。2020 年 4 月，国家海洋环境监测中心及黄委会山东水文水资源局利津水文站接到生态环境部下发的任务后，编制组继续开展相关研究。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2019 年 8 月～2019 年 10 月，根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）及《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）等相关规定，本标准编制工作以系统梳理和借鉴国内外相关技术规范为基础，全面整合了海水中钙离子（ Ca^{2+} ）测定的现有标准方法与前沿研究成果。标准编制组首先检索、收集并分析了国内外有关海水中 Ca^{2+} 测定的标准方法与文献资料，对各标准的适用范围、钙离子测定范围、仪器原理、精确度要求及质量控制等要素进行了系统比较与归纳。同时，充分参考了包括 Grasshoff 等人编著的《Methods of Seawater Analysis》^[1]等相关国际权威技术指南与标准操作程序，系统评估并吸收了国际主流技术，在采样、分析、质量控制及数据报告等方面确保技术体系的国际可比性与科学严谨性。

在借鉴国内外相关标准与方法的基础上，标准编制组围绕本标准的研究内容开展了充分讨论，对海水中 Ca^{2+} 的分析方法与原理，样品采集、保存与分析，质量保证与控制等关键环节进行了深入探讨。结合我国海区的环境特征与监测条件，对 Ca^{2+} 的采样流程、测量精度及数据质量控制进行了适当优化，拟定了科学合理、操作性强的标准制定原则与技术路线，从而确保本标准兼具国际视野与本土适用性，为后续标准的科学实施奠定了坚实基础。

础。

1.2.3 研究建立标准方法，开展试验研究，编写标准草案

2019年10月~2020年4月，标准编制组结合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的技术要求，根据拟定的技术路线，在仪器设备充分调研基础上，开展测定方法、质量保证与控制等相关实验研究。通过方法测定条件的摸索和优化，对标准编制过程中的关键技术环节进行研究与实践，开展了方法检出限、精密度和正确度以及不同盐度梯度海水的适用性测试，编写了《海水 钙的测定 电位滴定法》的标准草案。

1.2.4 方法验证工作、编写标准征求意见稿和编制说明

2021年5月编制方法验证方案，5月~9月组织6家实验室进行方法验证（其中5家实验室具有CMA资质），在此基础上进行了数据的汇总、分析和整理工作，编写完成方法验证报告，并在总结分析国内外相关标准的基础上，编写了《海水 钙的测定 电位滴定法》的征求意见稿及编制说明。

1.2.5 召开征求意见稿专家内审会

2021年9月，标准编制组召集多名环境标准专家召开技术研讨会。专家提出了以下具体修改意见和建议：

- （1）编制说明应补充钙浓度微小变化引起海洋生态系统损害的相关研究进展；
- （2）补充文献中海水 Ca^{2+} 分析方法的原理、干扰与消除、试剂与材料、仪器与设备、校准、结果计算、质量保证和质量控制、注意事项、检出限、精密度与正确度相关要求及数据；
- （3）碳酸钙的纯度要求应明确，是否应要求为基准物质；
- （4）核实仪器的性能指标要求；
- （5）应补充不同盐度的海域数据和不同方法的比对数据；
- （6）补充质量保证和质量控制的要求。

2023年5月，环境标准研究所组织标准函审，提出以下修改意见：

- （1）建议标准名称修改为《海水 钙的测定 电位滴定法》，并确保中英文命名一致；
- （2）按照 HJ 168-2020 的相关要求，规范方法性能指标的名称和描述方式；
- （3）补充不同浓度标准样品和实际样品的验证数据；
- （4）补充完善仪器设备（包括国内外滴定仪、电极等）和相关质量标准、排放标准的调研情况；
- （5）按照 HJ 168-2020 等生态环境标准制修订相关要求，修改标准文本和编制说明的文字表述。

标准编制组依据审核专家意见进行修改，主要包括修改标准名称、规范文本描述、补充完善研究实验与验证数据等，具体包括：

2021年9月，标准编制组依据研讨会意见和建议，查阅相关文献与资料，对研究钙浓度变化的重要性等研究进展进行了补充，同时补充了原理、质量保证和质量控制等的要求

和数据。

2022年3月，因山东大学无CMA资质，标准编制组增补1家具有资质的实验室（中国海洋大学）补充完善方法验证实验，修改验证汇总报告。

2023年5月，标准编制组依据标准专家函审意见，增补不同盐度的标准样品及不同浓度的实际样品的验证，修改完善标准文本及编制说明。

1.2.6 召开征求意见稿技术审查会

2023年7月，生态环境部环境标准研究所协助生态环境部生态环境监测司组织第一次征求意见稿技术审查会，该标准未通过审查，提出以下修改意见：

（1）建议标准名称修改为《海水 钙的测定 电位滴定法》；

（2）补充完善方法原理的表述、悬浮物等干扰的影响、结果表示的单位、样品保存的时间和测定的温度、方法验证中浓度选择的依据、规范性附录等内容；

（3）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2023年9月，标准编制组依据技术审查会意见，对方法原理等章节进行完善，并依据相关要求再次完善标准文本及编制说明。

1.2.7 持续征求专家意见并开展补充实验

2024年11月，标准编制组组织召开技术研讨会，专家提出了以下修改意见和建议：

（1）补充国际主要采用的分析方法；

（2）参考JJG标准要求，补充关于仪器性能的规定；

（3）修订标准文本中对“干扰和消除”的描述；

（4）“精密度和正确度”章节，补充实际海水的验证数据；

（5）建议以0.1%为目标，进行不确定度贡献分析，确定仪器性能指标和操作过程是否能满足要求；

（6）再次优化编制说明的框架、内容和表述，以达到生态环境标准的要求，避免科研论文的表述；

（7）补充方法研究细节，应全面描述技术路线的科学性支撑要求；

（8）继续完善标准文本及编制说明。

2024年12月，标准编制组对标准文本及编制说明再次进行研讨，补充了国际主要相关分析方法、仪器性能要求和方法研究细节，完善干扰和消除部分，补充了验证实验数据。

2025年2月至6月，标准编制组开展了市面不同设备型号的补充验证实验，并完成了不同仪器间的比对报告，初步评价了各类仪器在海水钙离子测定中的性能及适用性。

2025年8月至10月，标准编制组进一步增补了市面不同设备型号的验证实验，对比实验范围和样本量进行了扩展，持续完善和丰富了不同仪器间的比对报告。通过多轮验证和比对，有效评估了各型号仪器的技术指标，为标准中仪器技术指标要求、性能参数等的制定提供了充分的基础数据和科学依据。

1.2.8 与专家研讨完善标准文本和编制说明

2025年12月，编制组邀请相关专家，就标准征求意见稿召开专家研讨会，继续对标准的技术内容、方法可行性及文本规范性进行深入研讨和论证，形成以下主要修改意见和建议：

（1）编制说明需明确与海洋行业标准（HY标准）、国际海事组织等的对标依据，并补充海洋领域相关文献支撑标准的科学性和国际认可度；

（2）对碳酸钙等标准物质应优先选用有证可溯源的标准物质并标明纯度或等级，在无法获得时才选用基准试剂，并核算多次称量配制带来的不确定度叠加是否仍满足方法精度要求；

（3）全文应统一使用“微摩尔每千克”作为单位，消除“微摩尔/千克”和“毫摩尔/千克”混用及与结论不一致的情况；

（4）方法中关于检出限和测量下限的表述应与“高浓度常量指标”的特点相匹配，必要时可以删除无意义的检出限和加标回收率要求；

（5）关于结果计算中“一级微商、二级微商”等公式应避免重复推导，尽量直接引用已有国家标准；

（6）标准文本和编制说明在用语、结构和格式上应全面对照环境标准进行规范化处理，以提升标准的可操作性和易读性。

标准编制组补充了专家提出的研究细节，对标准文本及编制说明再次进行修改和完善。在仪器设备要求、标准物质配制、样品采集与保存、元素干扰、络合剂使用等方面进行了详细修改，明确了各项要求和标准依据。同时，针对不确定度分析、精度目标、方法比对等技术细节，编制组补充了相关数据支撑和计算方法，确保了标准的科学性和可操作性。

1.2.9 召开征求意见稿技术审查会

2025年12月25日，生态环境部生态环境监测司组织召开了标准征求意见稿第二次技术审查会，专家组形成如下审查意见：

（1）在文本中删除方法检出限和加标回收率的相关内容，完善准确度的表达方式；

（2）在编制说明中补充完善钙测定准确度要求高的背景和理由；补充我国四大海域实际样品中的钙和钙盐比数据，作为质量控制和质量保证的依据；

（3）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

标准编制组根据专家组意见，在标准文本中删除了方法检出限和加标回收率的相关内容，并在编制说明中进行了详细解析。在编制说明中补充了钙测定要求高的理由和背景。补充了不同海区实际样品的钙和钙盐比数据。最后，根据相关要求，对标准文本和编制说明整体进行了修改和完善。

2 标准制订的必要性分析

2.1 气候变化背景下海水中钙测定的新需求

2020年9月22日,国家主席习近平在第75届联合国大会一般性辩论上提出中国“二氧化碳(CO₂)排放力争于2030年前达到峰值,努力争取2060年前实现碳中和”的宏伟目标,我国也在海洋“双碳”目标下积极寻求解决海洋酸化的举措。2022年1月,生态环境部、发展改革委、自然资源部、交通运输部、农业农村部、中国海警局联合印发了《“十四五”海洋生态环境保护规划》,对“十四五”期间海洋生态环境保护工作做出了统筹谋划和具体部署,应对气候变化是五项重点任务之一。

为应对二氧化碳等温室气体引发的环境问题,各国政府和科学家们对全球碳循环相关的生物地球化学研究高度关注,全球范围内开展了以国际地圈生物圈计划(International Geosphere Biosphere Programme, IGBP)、国际环境变化人文因素计划(International Human Dimensions Programme on Global Environmental Change, IHDP)、世界气候研究计划(World Climate Research Program, WCRP)和生物多样性计划(An International Programme of Biodiversity Science, DIVERSITIES)为核心的国际合作研究。2013年11月,伍兹霍尔海洋研究所(Woods Hole Oceanographic Institution, WHOI)等机构联合发布《海洋酸化的20个事实》,汇总了12个国家47个研究机构63名科学家的观点,明确指出海水酸性的增加破坏了海水化学平衡,使依赖化学环境稳定的多种海洋生物及生态系统面临巨大威胁^[2]。目前,联合国和各国政府关注全球变暖引发的海洋酸化问题。美国国家大气与海洋管理局(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)制定了《五年研究和发展计划(2013-2017)》,将海洋酸化及其对海洋生物、生态系统和人类的影响作为研究重点之一。欧洲海洋局(EMB)发布《第四次导航未来》,提出了亟待解决的海洋酸化问题。英国自然环境研究理事会(Natural Environment Research Council, NERC)于2009年发起“英国海洋酸化研究项目(2009-2014)”,明确了英国在该领域的研究和管理目标。澳大利亚气候变化与能源效率部资助,联邦科学与工业研究组织(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, CSIRO)启动“气候适应旗舰计划(Climatic Adaptation Flagship, CAF)”,分析澳大利亚面临的海洋酸化问题并提出研究和管理需求。2013年,日本内阁通过了《海洋基本计划(2013-2017)》,将全球变暖和海洋酸化研究列为重点支持方向之一。

海水中的钙离子(Ca²⁺)与备受关注的海水碳循环和海洋酸化紧密相关。海洋钙化生物如珊瑚、有壳翼足目、有孔虫、颗石藻、软体动物、棘皮动物等利用海水中的Ca²⁺和碳酸根离子(CO₃²⁻)生成钙质骨骼或保护壳,但在海洋酸化背景下,CO₃²⁻浓度降低,海洋生物的钙化作用受到了抑制,对海洋生态环境造成不可逆转的影响。Ca²⁺在海洋中的分布呈现微小但系统性的变化,浓度的变化直接影响海洋碳酸盐体系的平衡,可直接指示海洋碳酸钙(CaCO₃)生产和溶解通量,影响海洋对二氧化碳的吸收与释放能力,在一定程度上表征着海洋酸化的格局,是监测与评估海洋酸化过程的核心参数。全球气候变化背景下海洋酸化的研究及管理政策文件均指出,EGTA滴定法是开放海洋与实验室Ca²⁺测定的金标准,广泛用于碳酸钙饱和度(Ω)计算与国际数据比对。因此,测定海水Ca²⁺浓度在气

候变化背景下对碳循环和海洋酸化研究具有重要意义。

需要指出的是，海水中 Ca^{2+} 浓度与污染排放管控并无直接关联，其监测和研究主要服务于气候变化相关的科学研究和管理工作。准确获取 Ca^{2+} 浓度数据，有助于深入理解全球碳循环过程，提升对气候变化影响下海洋生态系统响应的科学预测能力，从而为国内相关管理政策的制定与国际海洋酸化事务的参与，提供坚实的数据支撑与科学依据，有效提升我国在全球气候治理中的话语权与贡献度。

2.1.1 海洋中钙的行为

海水是一种包含水体、溶解元素、气体及有机物的复杂溶液体系，其不同海域间的关键差异主要表现为盐度的变化。尽管盐度存在空间差异，海水中主要盐类的相对比例基本保持恒定，这一规律被称为“主要离子恒比定律”。该定律由 Dittmar 于 1884 年通过系统分析确立，揭示了全球海水离子组成的稳定性，并为“保守性离子”概念奠定了基础。海水中已检测到超过 80 种元素，按其浓度可分为常量、微量和痕量元素。其中，钙离子 (Ca^{2+}) 作为重要的常量离子之一，在主要阳离子中丰度仅次于钠离子 (Na^+) 和镁离子 (Mg^{2+})，开阔海域表层海水浓度 Ca^{2+} 高达 $10000 \mu\text{mol/kg}$ (盐度 $S=35$) [3]。在开阔大洋中， Ca^{2+} 表现出近似保守的分布特征，其浓度与盐度呈正相关，因此常通过钙—盐度比例来推算其理论浓度。这一经典规律已被《The Oceans》等教材列为核心内容。 Ca^{2+} 的海洋收支主要受碳酸盐体系调控，其在自然过程中引起的浓度变化通常仅为数十微摩尔每千克，在大洋尺度上可视为近似保守。然而，在表层高生产力海域， Ca^{2+} 可能出现轻微亏损[4]。

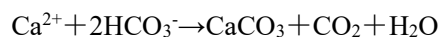
地球系统中的碳库主要有 4 个，分别为大气碳库、海洋碳库、陆地碳库和岩石圈碳库，其中海洋每年吸收约 1/3 的人类活动排放到大气中的 CO_2 [5]，储存了地球上约 93% 的 CO_2 ，是地球上最大的活跃碳库，是陆地碳库的 10 倍，大气碳库的 50 倍。工业革命以来，大气 CO_2 浓度持续增长，体积分数从工业革命前的 0.0280% 增长到 2022 年的 0.0417%，并且呈不断增长趋势。海洋吸收大量 CO_2 致使海洋自身的 pH 值下降，带来“海洋酸化”问题，已导致上层海洋氢离子浓度增加了 30%，pH 下降了 0.1[2]。1989 年以来，海表实测 pH_T 随时间变化如图 1 所示[6]，根据联合国政府间气候变化专门委员会 (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) A1FI 预测模型的推测，至本世纪末表层海水 pH 将下降 0.3~0.4，表层海水酸度平均上升 100%~150%[7]。海洋的酸化速度可能比过去 3 亿年里任何时候都要快[8]。海洋酸化改变着海水 DIC 浓度、TAlk 与不同形态无机碳 (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) 浓度的比例，并影响海水的碳酸钙饱和度 (Ω)，极大程度上调控着全球海洋的碳源汇格局。海洋酸化监测核心参数包括海水 TAlk、DIC、 $p\text{CO}_2$ 、pH 和海水碳酸钙饱和度 (Ω) 等。

海洋中的钙化生物主要由钙化珊瑚、颗石藻、有孔虫和贝类生物组成，其外壳和骨骼均由 CaCO_3 组成， CaCO_3 通过碳酸盐泵参与海洋碳循环过程，并成为海洋中生源无机碳的主要来源。颗石藻等钙化生物吸收海水中的 Ca^{2+} 和溶解无机碳 (Dissolved Inorganic

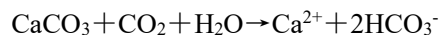
1 pH_T : 基于总氢离子浓度标度的 pH 值，建立于 1973 年，是目前国际上应用最广泛的海水 pH 值直接测定方法之一，适用于盐度在 1~40、温度在 5°C ~ 30°C 的海水样品。该标度使用人工海水为介质，配备不同盐度的标准缓冲溶液，有效减小由于液接电位差的存在而导致的 pH 值测定误差。

2 $p\text{CO}_2$: 海-气界面达到平衡时气相中的二氧化碳分压，单位 μatm 。

Carbon, DIC) 形成碳酸钙骨骼, 反应过程如下:



当海洋中 CaCO_3 发生溶解, 会吸收海水中 CO_2 , 增加 pH 和总碱度 (Total Alkalinity, Talk), 使海洋吸收 CO_2 能力提高。反应过程如下:



海水碳酸钙饱和度 (Ω) 定义为海水 Ca^{2+} 浓度和 CO_3^{2-} 浓度乘积与 CaCO_3 溶度积的比值。目前全球表层 Ω 基本呈过饱和状态 ($\Omega > 1$), 高纬度海域 Ω 范围在 1~2, 低纬度海域 Ω 范围在 3~4.5^[9]。海洋 1000 m 以浅水体一般处于过饱和状态 ($\Omega > 1$), 且浓度保持稳定。随着气候变化的压力增加, 海洋吸收越来越多大气中人类释放的 CO_2 , 致使海洋酸化, 浅层海洋的 CaCO_3 逐渐溶解, Ω 逐渐降低。与工业革命前相比, 全球海表 Ω 已降低约 16%, 预测到本世纪末, 全球海表平均 DIC 将增加约 12%, 碳酸根浓度将降低约 60%, 届时 Ω 将下降至工业革命前的 50%^[10]。大气 CO_2 向海洋溶入速率的增加, 导致了碳酸钙补偿深度 (Carbonate Compensation Depth, CCD, 即碳酸钙溶解速度与沉降速度相同的水层) 的失衡, 在这个深度以下所有的碳酸盐都可能溶解。随着海水 pH 的下降, 导致溶解界面和 CCD 深度变浅, 使得越来越多埋藏在沉积物中的钙壳暴露在欠饱和状态, 进而溶解, 以抵抗海洋酸化进程。

陆架边缘海区 (珊瑚礁, 碳酸盐陆架, 岸/海湾, 生物礁岩和非碳酸盐陆架) 面积虽仅占海洋总面积的 7%, 但其 CaCO_3 生产量却占全球海洋的 17%~47%, CaCO_3 埋藏量占全球海洋 CaCO_3 埋藏量的 21%~53%, 构成了全球海洋碳循环中极为重要的组成部分, 大量浅水区碳酸盐矿物的溶解所生成的额外钙和 Talk 也会贡献于开阔大洋, 从而能够提高吸收大气 CO_2 的能力, 减缓开阔大洋表层酸化效应。

碳酸钙溶解的碳酸根吸收氢离子, 形成碳酸氢根 (HCO_3^-), 碳酸根的消耗给海洋生物带来巨大威胁。海洋中钙化生物如颗石藻、软体动物、有孔虫等对海洋酸化非常敏感, 其钙化合成很大程度上依赖于 Ω 。虽然在理论上 $\Omega < 1$ 时碳酸钙趋于溶解, 但实际上一些海洋钙化生物在 Ω 略高于 1 时就已经不能正常进行钙化, 如珊瑚的钙化一般需要 $\Omega > 3$ ^[11, 12], 紫贻贝和长牡蛎幼体正常生长需要 $\Omega > 1.5$ 等^[13]。随着 Ω 下降, 珊瑚、牡蛎等海洋生物更加难以合成制造碳酸钙壳和骨骼^[14], 见图 2。相较开阔大洋, 近岸海域受富营养化、低氧及大气 CO_2 升高等的复合影响, 酸化速度更为迅速。

海洋酸化对海洋生物, 特别是海洋钙质生物的影响程度, 依然是目前海洋酸化监测和管理工作中的重要难题。海水中钙浓度的精确测定能够为准确评估 Ω 、监测海洋酸化状况提供关键的数据支持。因此, 在当前海洋酸化背景下, 若要识别 Ca^{2+} 的微弱变化并可靠评估 Ω 的变化趋势, 解析与碳酸钙 (CaCO_3) 形成或溶解相关的 Ca^{2+} 细微变化, 并进一步约束碳酸盐体系的关键过程, 分析精度必须达到 0.1% 或更高, 否则真实信号易被分析误差所掩盖, 2020 年, He 等^[4]提出精度优于 0.1% (约 $\pm 10 \mu\text{mol/kg}$) 的测定分析方法能够有效支撑海水碳酸盐化学的相关研究。

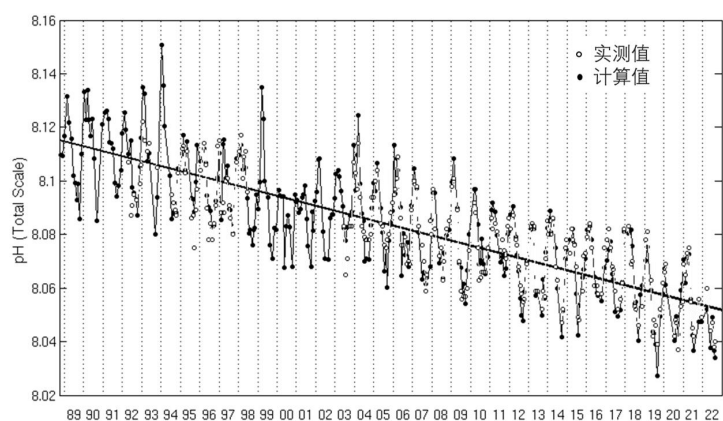


图1 1989年以来海表实测 pH_T 随时间变化图 (Hawaii Ocean Time-series)

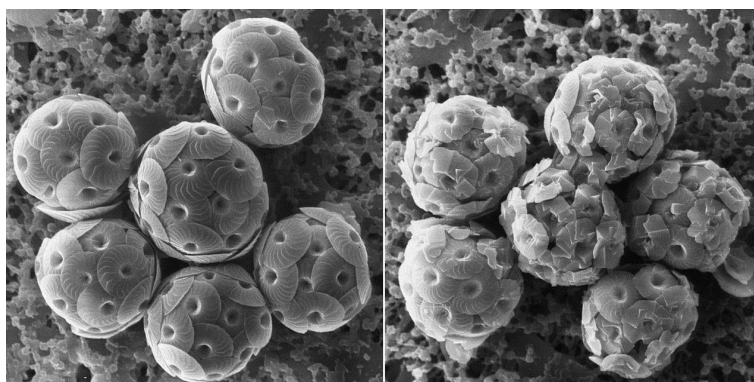


图2 海洋酸化对海洋钙质生物的影响

2.1.2 海洋中的钙对我国海洋酸化现状的指征

近年来我国对海洋酸化问题高度重视：2012年第419次香山会议的主题即为“海洋酸化：越来越酸的海洋、灾害与效应预测”；2013年将“中国近海海洋酸化监测体系建设”列入了中国海洋工作的重点任务；2019年我国承办了全球海洋酸化观测网第四届国际研讨会，以促进国际海洋酸化观测活动的合作、交流与发展。中国近海在 CO_2 排放增加和陆源输入等压力下，近数十年各海区水体已经出现了不同程度的酸化现象，对近海海洋生态环境和自然资源的可持续利用造成威胁。

(1) 黄海

黄海的季节性酸化问题愈发突出。北黄海中部底层 fCO_2^3 自春末的 0.0387% 上升至秋季的 0.0630%，相应底层 pH_T 自春末的 8.06 下降至秋季的 7.88，底层 Ω 自春末的 1.8 下降至秋季的 1.4，最低 Ω 仅为 1.1。据报道，2022 年夏季，北黄海表层水的 Ω 变化范围为 1.14~3.79，底层水的变化范围为 1.82~2.40；秋季，表层水和底层水较夏季更低，分别为 1.07~2.37 和 1.04~2.14，远低于开阔大洋的海水 Ω (2.0~4.2) [15]。

³ fCO_2 : CO_2 逸度，即考虑了非理想气体分子间相互作用的 CO_2 实际分压。

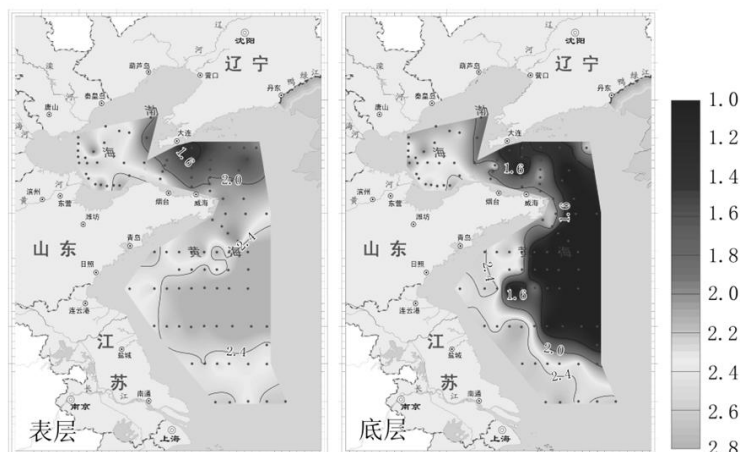


图3 渤海、黄海 Ω 分布示意图

在南黄海中部冷水团也观测到了类似的季节性酸化现象，夏季底层 Ω 在 2.0 以下，至秋季下降到 1.0~1.4。夏、秋季整个黄海中部调查区域接近三分之一面积的底层海水 $\text{pH}_T < 7.9$, $\Omega < 1.5$ 。预测 2050 年前后北黄海中部底层水体 Ω 将全年不足 1.5，严重威胁其底栖生态系统和周边的贝类养殖业。黄海 Ω 分布示意图见图 3^[6]。

(2) 渤海

近年来，渤海也观测到了海水酸化现象。2011 年夏季渤海西北部、北部近岸水深 20~35 m 的带状区域出现了酸化现象，底层水体 pH_T 仅约 7.6，比 6 月 pH_T 观测值低约 0.2。2015 年夏末渤海底层水体 Ω 最低值达到 1.3。2017 年和 2018 年夏季，渤海北部也发生了底层酸化现象。2024 年的研究表明，通过测定渤海 Ca^{2+} 浓度，计算得到其底层水的 Ω 低至 1.5，已达到危险阈值^[17]。

(3) 东海

东海是中国陆架最宽的边缘海，受陆源大河（长江）和外海洋流（黑潮）的共同影响，一直以来都是季节性缺氧现象最高发区域。在受长江冲淡水稀释作用影响的低盐区域（盐度 <20 ），水体 Ω 基本低于 1.5。在长江口外东海北部中高盐度区域也出现了夏季底层水体出现酸化现象，水体 Ω 最低达到 1.7，并预计本世纪末东海北部底层水体将出现 $\Omega < 1$ 的现象。2016 年夏季长江口外接近无氧站位的底层水体 Ω 已低至 1.3。模型预测结果显示，从 2000 年到 2100 年，东海夏季海底将经历显著的酸化过程，预计 Ω 平均值将从 2.24 下降至 1.38^[18]。

(4) 南海

南海北部海域受富营养盐的珠江冲淡水和上升流共同影响，常爆发大规模藻华，产生强烈的 DO 消耗和 CO_2 酸化过程， Ω 最低值仅为 2.0^[19]。

2.1.3 海水中钙浓度测定方法局限性及其标准化需求分析

引入乙二醇双（2-氨基乙基醚）四乙酸（EGTA）作为络合剂的实验方法解决了早期方法在复杂海水环境中遇到的镁离子干扰问题，使得钙离子测定的精度显著提升^[20]，从而揭示了钙离子浓度对海洋酸化及碳循环的潜在影响。根据已有的科学实验，钙离子的增加对

生物钙化作用的影响与碳酸根 (CO_3^{2-}) 的影响相似。这表明, 生物钙化速率不仅由 pH 或 CO_2 浓度控制, 还受到钙离子浓度与碳酸根浓度的共同影响。因此, 精细测定海水中钙的行为对于监测海洋酸化过程、评估其对钙化作用的影响至关重要。

早在 1884 年, 研究者发现深层海洋中 Ca^{2+} 与盐度的比值 (钙盐比⁴) 比值高出表层海洋约 0.3%^[5], 其后, 关于海洋钙盐比值区域分布的微小差异屡有报道, 但受限于早期基于草酸盐沉淀法或 EDTA 络合滴定的分析测定精密度 ($>1.5\%$), 观测数据误差与不同区域钙盐比差异相当, 致使早期误认为海洋中的 Ca^{2+} 是保守离子, 深层海洋高出表层的那部分钙 ($<1\%$, 主要由深层海洋 CaCO_3 溶解造成) 可以忽略^[21]。另外, 从质量平衡考虑, 海洋中的钙在海洋中的停留时间为一百万年, 大大超过了大洋水更新一次所需时间 (约 750 年), 充分的循环混合效应使海洋中的钙分布均匀而呈现保守性质^[3]。

随着 EGTA 作为络合剂的海水中的 Ca^{2+} 测定方法建立, 从最初的直接滴定到电位滴定, 再到离子选择电极应用于电位滴定, 方法不断完善, 精度日益提高^[22], 观测到越来越多非保守过程, 如观测到深层海洋的 CaCO_3 溶解过程, 其释放的钙只占总量的 1%, 却是河流等外部环境输送至海洋中钙的通量的近两倍 ($40 \times 10^{12} \text{ mol/year}$ 和 $20.8 \times 10^{12} \text{ mol/year}$ ^[5])。另外, 河口区域受河水和海水两端元混合的影响, 其钙盐比显著高于开放海域; 北方寒冷海域在冬天形成海冰, 造成 CaCO_3 沉淀, 其钙盐比则显著低于开放海域; 沉积物间隙水有机物氧化释放的 CO_2 引起 CaCO_3 溶解, 造成钙盐比高于周边海域。

由于海水 Ca^{2+} 远大于 CO_3^{2-} 且变化小于 1.5%^[23], 传统观点认为 Ω 主要受控于 CO_3^{2-} 。但已有科学实验结果表明, Ca^{2+} 增加对钙化作用的影响与 CO_3^{2-} 类似^[24, 25], 生物钙化速率的大小并不是由 pH、 CO_2 或碳酸根单一因素控制, 而是取决于 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的离子浓度积^[26]。上述科学事实进一步印证, 监测海洋酸化对 CaCO_3 系统的影响时, 海水中 Ca^{2+} 的行为不应忽视。

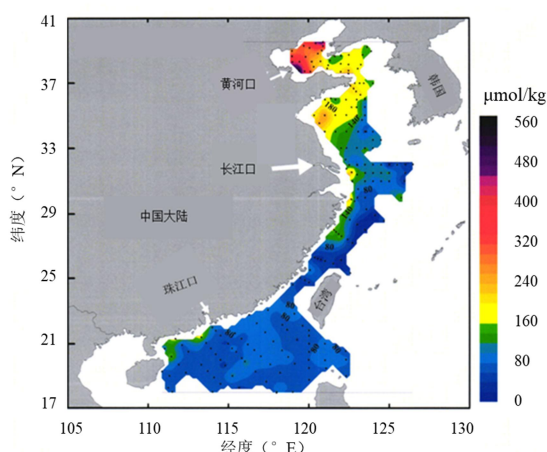


图 4 中国近海表层非保守 Ca^{2+} 平面分布^[3]

海洋中钙元素的分布与变化, 受生物吸收与钙化作用、碳酸钙溶解-沉淀过程及沉积物-水界面交换等多重过程共同驱动。在这些过程的作用下, 海水中 Ca^{2+} 浓度会偏离与盐度的理想线性关系, 即偏离基于保守混合假设的经典钙盐度比关系, 这种偏离部分被定义为

4 钙盐比: 海水中 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/kg}$) 和海水盐度的比值。

钙的非保守过程。在我国非沿岸海区及部分河口区以外的绝大多数外海区域，海水钙含量基准值稳定在约 10000 $\mu\text{mol/kg}$ 量级，而由非保守过程引发的 Ca^{2+} 浓度变化通常低于 100 $\mu\text{mol/kg}$ ，相对波动幅度不足总量的 1%，如图 4 所示。这一特征的形成，源于这些海区远离陆源输入与人类活动的直接干扰，水体混合程度高，且生物钙化作用与碳酸钙溶解过程在较大空间尺度上处于动态平衡状态。

在本标准编制前期工作中，标准编制组搭载由国家海洋环境监测中心组织的航次，在渤海和黄海对本标准方法进行了应用，获得了较高质量的数据。图 5 显示了 2018 年 8 月、2018 年 10 月、2019 年 3 月和 2019 年 5 月渤海中 Ca^{2+} 浓度与盐度关系图，同样发现渤海钙浓度与盐度呈现非保守关系。根据通用碳循环参数计算软件 CO2SYS 计算得到的钙浓度与实际浓度也存在差异，进一步验证了制订测定海水中 Ca^{2+} 的方法标准的必要性。

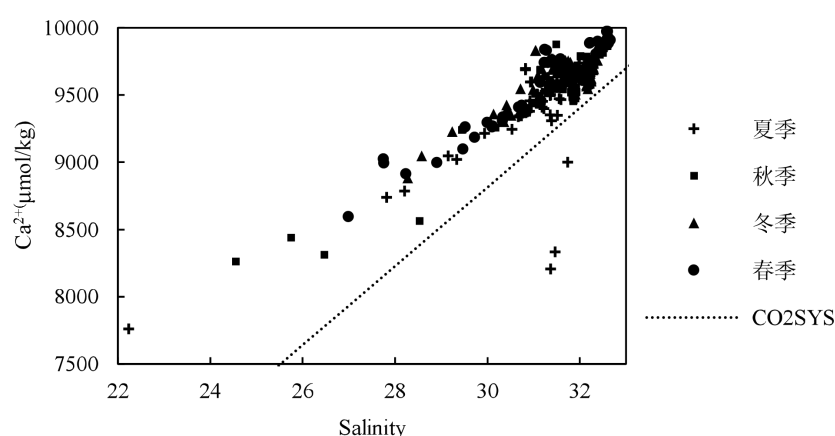


图 5 不同时期渤海中 Ca^{2+} 浓度与盐度关系图

值得注意的是，非保守信号幅度小、相对变化弱的特性，对钙浓度测量方法的准确度提出了严苛要求。若测量准确度仅为 1%，其分析误差将与目标非保守信号量级相当，无法在统计层面有效区分非保守变化与本底浓度波动。因此，为实现对约 1% 非保守变化的可靠识别， Ca^{2+} 浓度测量方法的准确度需达到 0.1%，从而为定量解析生物钙化作用与碳酸钙沉积-溶解过程的相对贡献提供必要的技术支撑。

钙非保守过程的识别与量化具有重要的海洋生态学与地球化学意义，其中其空间分布与变化强度可直接反映海区钙化生物群落结构、生产力水平及碳酸钙沉积-溶解体系的动态平衡状态，因此是评估区域乃至全球海洋碳汇功能的关键约束参数；同时，基于高精度观测定量刻画该过程在钙循环中的作用，还能够完善海洋元素循环模型，从而为理解全球气候变化背景下海洋钙-碳耦合循环的响应机制提供核心数据支撑。

基于上述科学认识和观测事实，海水 Ca^{2+} 测定方法的标准化成为保障监测质量和科学评估的关键环节。首先，从监测海洋酸化和识别非保守过程的需求出发，海水中钙离子测定的相对不确定度应得到有效控制，以捕捉钙浓度在深层海洋、边缘海、河口区及受强人类活动影响区域中的微小变化，而标准化方法能够提供一致且可重复的结果，进而显著降低环境条件变化和操作差异对数据质量的影响。其次，随着 EGTA 等新型络合剂及电位滴定、离子选择电极等技术在海水 Ca^{2+} 测定中的推广应用，建立统一的技术规范和质量控制

要求，这不仅能保障不同实验室、不同监测机构乃至不同国家之间数据的一致性和可比性至关重要，更能为全球尺度的海洋酸化评估和碳循环研究提供可靠的基础数据，最终支撑海洋酸化监测网络建设以及相关海洋环境管理与保护政策的制定。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

现行的国家标准、行业标准中，缺乏针对海水 Ca^{2+} 的测定的方法。精密度和测定范围的局限性使得现行 Ca^{2+} 的测定方法标准不适用于海水样品的测定。《水质 钙的测定 EDTA 滴定法》（GB/T 7476-1987）标准规定了用 EDTA 溶液作为滴定剂测定地下水和地面水中 Ca^{2+} 浓度的方法，该方法测定精度不优于 5%。该标准明确规定方法不适用于海水及含盐量较高的水样的测定，且仅适用于钙浓度 $2 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$ ($0.05 \text{ mmol/L} \sim 2.5 \text{ mmol/L}$) 范围内水样的测定，而 Ca^{2+} 浓度超出该范围的样品要求稀释后才可测定。《水质 钙和镁的测定 原子吸收分光光度法》（GB/T 11905-1989）采用了原子吸收法，仅适用于地下水，地面水和废水中钙和镁的测定，该方法测定精度不优于 1.2%，测定过程受铝、硫酸盐、磷酸盐、硅酸盐干扰，而海水则富含这些成分。从方法原理上来说，该方法无法用于海水中 Ca^{2+} 的测定。《海水冷却水质要求及分析检测方法 第 1 部分：钙、镁离子的测定》（GB/T 33584.1-2017）是仅有的适用于海水中 Ca^{2+} 的测定的相关方法标准，但是为测定海水冷却水中 Ca^{2+} 的方法，采用了 EDTA 络合滴定法，测定范围是 $200 \text{ mg/L} \sim 1000 \text{ mg/L}$ ($5 \text{ mmol/L} \sim 250 \text{ mmol/L}$)，EDTA 络合滴定法易受到海水中 Mg^{2+} 的干扰。根据标准内容，该方法的精密度规定海水冷却水 Ca^{2+} 含量测定的重复性相对标准差 $\leq 0.3\%$ ，再现性相对标准差 $\leq 1.5\%$ ； Mg^{2+} 含量测定的重复性相对标准差 $\leq 0.3\%$ ，再现性相对标准差 $\leq 1.6\%$ 。正确度方面，采用钙单元素溶液标准物质[GBW (E) 080118, $1000 \mu\text{g/mL}$ ，相对扩展不确定度 ($k=2$) 0.5%]测定，相对误差的绝对值 $\leq 0.7\%$ ；采用镁单元素溶液标准物质[GBW (E) 080126, $1000 \mu\text{g/mL}$ ，相对扩展不确定度 ($k=2$) 0.5%]测定，相对误差的绝对值 $\leq 3.4\%$ 。由于天然海水中 Ca^{2+} 浓度相较于海水冷却水中的 Ca^{2+} 浓度较低，因此，该方法不适用于海水中 Ca^{2+} 的测定。

《“十四五”海洋生态环境保护规划》的重点任务中明确提出“协同推进应对气候变化与海洋生态环境保护，开展海洋碳源汇监测评估，推进海洋应对气候变化的响应监测与评估，有效发挥海洋固碳作用，提升海洋适应气候变化的韧性”。应对气候变化的响应监测与评估需要完善的标准体系作为支撑。然而，以往针对气候变化的海洋酸化的监测与评估主要集中在开阔海域，随着酸化发展的进程，越来越多的沿海海域也遭受影响。2015 年美国环保署资助卡斯科湾海洋酸化指标沿海观测系统，对近岸沿海环境中的水质进行首次酸化监测，以帮助沿海管理者厘清沿海水域酸化加剧区域的驱动因素，制订管理措施。近年来，我国近海富营养化、低氧和酸化等海洋环境问题持续加剧，渤、黄、东海均观测到了季节性的近海海水酸化现象。渤海 1978 年~2013 年冬季表层和夏季底层海水 pH 呈降低趋势；东海长江冲淡水海域夏季底层出现海洋酸化；南海南沙海域自 1880 年~2002 年 Ω 下降了约 16%；日益严重的酸化现象严重影响了如球石藻、贝类、海星、海胆以及珊瑚等海洋钙质生物的生长、繁殖和代谢等过程，对海洋生态系统产生了严重负面影响。此外，我国是世界第一水产养殖和贸易大国，年海水养殖产值达 3000 亿元人民币，而其中易受海洋

酸化影响的贝类约占海水养殖总量的 70%。2019 年研究显示中国贝类产业经济风险随海洋酸化加剧而增大，严重制约了渔业资源的发展，对经济发展造成阻力。对海水 Ca^{2+} 的定期监测，有利于实时掌握海洋钙质生物的生长状态和海洋酸化的动态变化。在“双碳”目标下，精细化的海水中钙测定标准的建立，可作为完善气候变化、海洋酸化监测和监管能力的技术储备。此外，我国目前尚未有完善的海洋酸化特征参数监测方法标准体系。海水 TAlk 可按照《海水总碱度的测定 敞口式电位滴定法》（HY/T 197-2015），海水 DIC 可按照《海水总溶解无机碳的测定 非色散红外吸收法》（HY/T 196-2015）进行，而其他海洋酸化核心参数尚无操作性强、符合酸化监测测定精度要求的标准。利用 EGTA 做滴定剂，借助电位滴定仪可以实现海水中 Ca^{2+} 的测定，进而精确计算出 Ω 。

2.3 相关法律法规要求

《中华人民共和国环境保护法》第十七条规定“国家建立、健全环境监测制度。国务院环境保护主管部门制定监测规范，会同有关部门组织监测网络，统一规划国家环境质量监测站（点）的设置，建立监测数据共享机制，加强对环境监测的管理”；第三十二条规定“国家加强对大气、水、土壤等的保护，建立和完善相应的调查、监测、评估和修复制度”。《中华人民共和国海洋环境保护法》第二十三条规定“国务院生态环境主管部门负责海洋生态环境监测工作，制定海洋生态环境监测规范和标准并监督实施，组织实施海洋生态环境质量监测，统一发布国家海洋生态环境状况公报，定期组织对海洋生态环境质量状况进行调查评价”。此外，国际上有关气候变化和海洋环境的公约也为海水中钙的监测提供了法律依据。根据《联合国气候变化框架公约》及《巴黎协定》，各国应采取措施减缓气候变化的影响，保护生态环境。海洋酸化是气候变化影响之一，钙浓度的监测成为评估海洋酸化及应对气候变化影响的重要手段。通过对海水中钙的监测，可以更好地掌握气候变化对海洋生态系统的影响，进而为国际气候变化协议的实施提供科学依据。

因此，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》及国际公约，改善生态环境质量，规范海水中钙的测定方法，有必要开展电位滴定法测定海水中钙的标准制订。

需要明确的是，海水中的 Ca^{2+} 不是污染物，其浓度变化较小。监测海水中钙浓度的价值不在于确定污染分级，而在于完善海水碳循环参数的测定方法，使海水碳循环和应对气候变化的监测体系更加完整，从而提出有针对性的管理方案。

综上所述，制订适用于海水中 Ca^{2+} 测定的电位滴定法标准是必要的，有利于完善海洋酸化和气候变化标准体系、填补海水中 Ca^{2+} 测定标准空白，为气候变化和海洋酸化监测任务中海水中 Ca^{2+} 的分析测定提供技术指导。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

主要国家、地区及国际组织水体中 Ca^{2+} 的监测分析方法标准汇总情况见表 1。

国际标准化组织 ISO 17294-2:2016 和 ISO 11885:2007（R 2016）分别使用电感耦合等

离子体质谱法和电感耦合等离子体发射光谱法测定水中的 Ca^{2+} ，适用于饮用水、地表水、地下水、废水和洗出液的 Ca^{2+} 测定；ISO 7980-1986（英国国家标准 BS 6068-2.30:1987）使用原子吸收光谱法测定原水及饮用水中的 Ca^{2+} ，测定范围为 3 mg/L~50 mg/L，精密密度为 3.5%~4.6%，同时为避免干扰，要求待测水体中盐分浓度不得高于 2 g/L。

美国材料与实验协会（American Society for Testing and Materials, ASTM）测定水样中 Ca^{2+} 的方法包括 2 种：络合滴定法和原子吸收光谱法。其中络合滴定法适用于 Ca^{2+} 浓度从 1 mg/L 到 1000 mg/L 的大部分水体，但不适用于高色度、高盐度或者含有超额金属离子干扰的水体，方法精密密度依赖于所使用的滴定设备的精密密度。原子吸收光谱法适用于 Ca^{2+} 浓度从 1 mg/L 到 15 mg/L 的水体，测定范围可通过稀释扩大到 1500 mg/L，方法精密密度依赖于所使用试剂的纯度。

澳大利亚标准 AS 3550.6-1990（R2017）利用火焰原子吸收光谱法测定水中的 Ca^{2+} ，其测定范围为 0.2 mg/L~4 mg/L。

丹麦标准 DS 248:1973 规定测定地下水、地表水和饮用水中的 Ca^{2+} 的方法。

纵观主要的国际标准中的 Ca^{2+} 的测定方法，主要适用于淡水中 Ca^{2+} 浓度的测定，暂缺少适用于海水中 Ca^{2+} 浓度测定的相关标准。

此外，全球海洋酸化观测网络（GOA-ON）发布的《Best Practices for Ocean Acidification Observations and Data Reporting》，以及 IOC/IOCCP、SOCAT 和 IAEA 等相关国际权威技术指南与标准操作程序中，未对海水中钙的分析方法进行规定。

3.2 国内相关分析方法研究

我国 Ca^{2+} 测定方法的相关国家标准和行业标准见表 2。

《水质 钙的测定 EDTA 滴定法》（GB/T 7476-1987）适用于地下水和地表水中 Ca^{2+} 的测定，测定范围为 2 mg/L~100 mg/L，采用了以 EDTA 为络合剂的滴定法，精度不优于 5%，且测定过程使用了剧毒试剂氰化钠。此外，该标准明确不适用于海水及含盐量高的水。

《水质 钙和镁的测定 原子吸收分光光度法》（GB/T 11905-1989）适用于地下水、地面水和废水中 Ca^{2+} 的测定，测定范围为 0.1 mg/L~6.0 mg/L，采用了原子吸收法，精度不优于 1.2%，测定过程受铝、硫酸盐、磷酸盐、硅酸盐干扰，而海水则富含这些成分。

《大气降水中钙、镁的测定 原子吸收分光光度法》（GB/T 13580.13-1992）适用于大气降水中 Ca^{2+} 的测定，测定范围为 0.2 mg/L~7.0 mg/L，采用了原子吸收法，精度不优于 1.0%。该标准和 GB/T 11905-1989 标准内容相近。

《海水冷却水质要求及分析检测方法 第 1 部分：钙、镁离子的测定》（GB/T 33584.1-2017）为测定海水冷却水中 Ca^{2+} 的方法，采用了 EDTA 络合滴定法，测定范围是 200 mg/L~1000 mg/L。精密密度方面，海水冷却水钙离子含量测定的重复性相对标准差 $\leq 0.3\%$ ，再现性相对标准差 $\leq 1.5\%$ ；镁离子含量测定的重复性相对标准差 $\leq 0.3\%$ ，再现性相对标准差 $\leq 1.6\%$ 。正确度方面，采用钙单元素溶液标准物质 [GBW（E）080118，1000 $\mu\text{g/mL}$ ，相对扩展不确定度（ $k=2$ ）0.5%] 测定，相对误差的绝对值 $\leq 0.7\%$ ；采用镁单元素溶液标准物质 [GBW（E）080126，1000 $\mu\text{g/mL}$ ，相对扩展不确定度（ $k=2$ ）0.5%] 测定，相

对误差的绝对值 $\leq 3.4\%$ 。由于天然海水中 Ca^{2+} 浓度相较于海水冷却水中的 Ca^{2+} 浓度较低，因此，该方法不适用于低盐度天然海水中 Ca^{2+} 的测定。

《工业循环冷却水中钙、镁离子的测定 EDTA 滴定法》（GB/T 15452-2009）规定了工业循环冷却水中测定 Ca^{2+} 的 EDTA 络合滴定法，精度 $\geq 4\%$ 。

《工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法》（GB/T 15454-2009）采用离子色谱法测定工业循环冷却水中的 Ca^{2+} ，测定范围为 $1.00 \text{ mg/L} \sim 50.0 \text{ mg/L}$ 。

《工业循环冷却水中钙、镁浓度的测定 原子吸收光谱法》（GB/T 14636-2021）规定了原子吸收光谱法测定工业循环冷却水中 Ca^{2+} 浓度的方法，测定范围为 $0.5 \text{ mg/L} \sim 75 \text{ mg/L}$ 。

《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700-2014）规定了测定水中 65 种元素的电感耦合等离子体质谱法，钙元素的检出限和测定下限分别为 $6.61 \mu\text{g/L}$ 和 $26.4 \mu\text{g/L}$ 。当测定浓度范围为 $4.89 \mu\text{g/L} \sim 47.0 \mu\text{g/L}$ 的样品时，相对标准偏差为 $1.8\% \sim 12.8\%$ 。

《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 776-2015）规定了测定地表水、地下水、生活污水及工业废水中 32 种元素的电感耦合等离子体发射光谱法，钙元素的检出限为 0.02 mg/L ，测定下限为 0.08 mg/L ，当测定浓度范围为 $1 \text{ mg/L} \sim 9 \text{ mg/L}$ 的样品时，相对标准偏差范围为 $0.25\% \sim 2.6\%$ 。

综上所述，经过资料查询，未发现国内有专门针对天然海水中钙的测定标准。

表 1 主要国家、地区及国际组织水质钙浓度监测分析方法标准

国家/地区/国际组织	标准号	标准名称	原理	适用范围	测定范围	测定精度/ 检出限
美国	ASTM D511-14	Standard Test Methods for Calcium and Magnesium In Water 水质钙和镁的测定方法	方法 1: 络合滴定法 方法 2: 原子吸收光谱法	/	/	/
澳大利亚	AS 3550.6-1990 (R2017)	Waters Determination of filtrable calcium - Flame atomic absorption spectrometric method 水中溶解钙的测定-火焰原子吸收光谱法	火焰原子吸收光谱法	/	0.2 mg/L~4 mg/L	/
欧盟	ISO 17294-2: 2016	Water quality-Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)- Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes 水质-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) -第 二部分: 包括铀同位素在内的元素测定	电感耦合等离子体质谱 法	饮用水、地表 水、地下水、废 水和洗出液	/	/
欧盟	ISO 11885: 2007 (R 2016)	Water quality-Determination of selected elements by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) 水质-电感耦合等离子体发射光谱法测定元素	电感耦合等离子体发射 光谱法	地下水、地表 水、原水、饮用 水、废水, 盐度 低于 2 g/L	/	检出限: 10 µg/L
欧盟/英国	ISO 7980-1986/ BS 6068-2.30: 1987	Water quality-Determination of calcium and magnesium-Atomic absorption spectrometric method 水质 钙和镁的测定 原子吸收光谱法	原子吸收光谱法	原水、饮用水	3 mg/L~50 mg/L	精密度: 3.5%~ 4.6%
丹麦	DS 248: 1973	Water Analysis-Determination of calcium 水质 钙的测定	/	地下水、地表 水、饮用水	/	/

表 2 国内发布的水质钙浓度分析方法标准

标准名称与编号	级别	适用范围	测定范围	原理	精密度	备注
《锅炉用水和冷却水分析方法 痕量铜、铁、钠、钙、镁浓度的测定 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法》（GB/T 41330-2022）	国家标准	锅炉用水和冷却水	10 μg/L~1000 μg/L （超过 1000 μg/L 时应稀释后测定）	电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法	0.1 μg/L~10.0 μg/L, RSD≤10%; 10.0 μg/L~100.0 μg/L, RSD≤5%; 100 μg/L~1000 μg/L, RSD≤8%	非等效采用 ISO 17294-2:2016
《工业循环冷却水中钙、镁浓度的测定 原子吸收光谱法》（GB/T 14636-2021）	国家标准	工业循环冷却水	0.5 mg/L~75 mg/L	原子吸收光谱法	误差≤1.0 mg/L	非等效采用 ISO 7980-1986
《海水冷却水质要求及分析检测方法 第 1 部分：钙、镁离子的测定》（GB/T 33584.1-2017）	国家标准	海水冷却水	200 mg/L~1000 mg/L	滴定法，以钙-羧酸为指示剂，溶液颜色由紫红色变成蓝色	≥1.5%	/
《工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法》（GB/T 15454-2009）	国家标准	工业循环冷却水	1.00 mg/L~50.0 mg/L	离子色谱法	/	非等效采用 ISO 14911-1998
《锅炉用水和冷却水分析方法 钙的测定 络合滴定法》（GB/T 6910-2006）	国家标准	锅炉用水和冷却水	10 mg/L~200 mg/L （超过 200 mg/L 水样应稀释后测定）	络合滴定法	/	/
《大气降水中钙、镁的测定 原子吸收分光光度法》（GB 13580.13-1992）	国家标准	大气降水	0.2 mg/L~7.0 mg/L	原子吸收法，火焰使钙、镁原子化，基态粒子对特征谱线产生选择性吸收	≥1.0%	受铝、铍、钛干扰
《水质 钙和镁的测定 原子吸收分光光度法》（GB/T 11905-1989）	国家标准	地下水、地面水和废水	0.1 mg/L~6.0 mg/L	原子吸收法，火焰使钙、镁原子化，基态粒子对特征谱线产生选择性吸收	≥1.2%	等效采用 ISO 7980-1986, 受铝、硫酸盐、磷酸盐、硅酸盐干扰
《水质 钙的测定 EDTA 滴定法》（GB/T 7476-1987）	国家标准	地下水和地面水	2 mg/L~100 mg/L	滴定法，以钙-羧酸为指示剂，溶液颜色由紫红色变成蓝色	≥5%	等效采用 ISO 6058-1984
《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》	行业标准	地表水、地下水、生活	检出限为 6.61 μg/L;	水样经预处理后，采用电感耦合等离子体质谱进行检测，根据元素的质谱图或特征	当测定浓度范围为 4.89 μg/L~47.0 μg/L 的样品时，相对标准	

标准名称与编号	级别	适用范围	测定范围	原理	精密度	备注
(HJ 700-2014)		污水、低浓度工业废水	测定下限为 26.4 µg/L	离子进行定性，内标法定量	偏差为 1.8%~12.8%	
《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》 (HJ 776-2015)	行业标准	地表水、地下水、生活污水及工业废水	检出限为 0.02 mg/L； 测定下限为 0.06 mg/L	经过滤或消解的水样注入电感耦合等离子体发射光谱仪后，目标元素在等离子体火炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线，在一定浓度范围内，其特征谱线的强度与元素的浓度成正比	当测定浓度范围为 1 mg/L~9 mg/L 的样品时，相对标准偏差范围为 0.25%~2.6%	
《地下水水质检验方法 乙二胺四乙酸二钠滴定法 测定钙》 (DZ/T 0064.13-1993)	行业标准	地下水	4 mg/L~200 mg/L	乙二胺四乙酸二钠滴定法，指示剂变色	0.97%	/
《土壤水溶性钙和水溶性镁的测定》 (NY/T 3242-2018)	行业标准	土壤中水溶性钙浓度	/	①原子吸收分光光度法； ②EDTA 络合滴定法	≥5%	/

3.3 文献资料研究

尽管专门针对海水钙离子测定的标准方法相对较少,然而,由于钙在海洋碳循环、海洋酸化乃至全球气候变化中扮演着关键作用,其准确测定一直是海洋化学研究的重点。为此,各国研究者在长期实践中发展出了诸多成熟的方法学。海水常量元素包括氯、钠、硫、镁、钙、钾、碳、溴、锶、硼和氟,一般认为镁和锶的存在会对钙的精确测定产生干扰。在传统的使用 EDTA 的方法中,同时测定钙和镁需要分离步骤,然而这些步骤操作繁琐且易引入误差,相关研究主要围绕测定技术的优化、复杂基质干扰的排除以及数据质量的控制等关键环节展开。

3.3.1 国内外文献研究

1957 年, Schmid 等研制出特效络合剂 EGTA^[27], EGTA 与 Ca^{2+} 的络合稳定常数 ($\lg K_{\text{Ca}}=11.0$) 显著高于 Mg^{2+} ($\lg K_{\text{Mg}}=5.2$), 因此可选择 EGTA 在有大量 Mg^{2+} 的海水体系中选择性络合其中的 Ca^{2+} 。其滴定剂为 EGTA 的二钠盐溶液 (约 0.1 mol/L 或 0.01 mol/L), 需用基准碳酸钙标定。使用缓冲液将 pH 调至 8.5。电极系统为汞电极, 需在样品中加入 Hg-EGTA 络合物溶液, 为汞电极提供响应部分。滴定过程为取一定量样品, 加入缓冲液和 Hg-EGTA 指示剂。在磁力搅拌下, 用 EGTA 标准溶液进行电位滴定。先快速加入预期滴定体积的 85%~90%, 然后以小增量 (如 0.1 mL) 缓慢添加, 等待电位稳定后记录。绘制电位-体积曲线, 以拐点 (或一阶导数最大点) 作为滴定终点。这篇研究论文首次系统性地提出并验证了使用 EGTA 作为滴定剂, 在镁存在下选择性测定钙的方法。

1967 年, Culkin 和 Cox 同样利用 EGTA 做滴定剂, 测定海水中的 Ca^{2+} , 并使用光度法作为滴定终点的确定方法^[21]。滴定剂为 0.01 mol/L 的 EGTA 溶液, 用 NaOH 溶解后稀释。使用缓冲溶液调节 pH 约为 9.5。利用光度法确定滴定终点。本研究对镁和锶干扰首次进行了精确量化, 并提出的解决方案为使用组成与海水匹配的标准溶液 (即含有相同比例镁和锶的人工海水钙标准) 来标定 EGTA。这一建议后来成为海水钙分析中的最佳实践和标准方法的要求。

1968 年, S. Tsunogai 等^[22]同样研究了将 EGTA 代替 EDTA 作为滴定剂, 测定海水中 Ca^{2+} 浓度。本研究也未使用电极作为滴定终点, 而是使用显色剂 (GHA) 指示滴定终点。加入硼酸盐缓冲液调节溶液 pH 为 11.7, 首先使用高浓度 EGTA (0.1 mol/L) 络合一部分钙, 再使用低浓度 EGTA (5 mmol/L) 进行精细滴定, 以提高滴定精度。直到显色剂的红色完全消失, 变为无色, 即为滴定终点。据报道, 该方法对海水样品测定的相对标准偏差 <0.1%, 实现了其准确测定钙的目标。值得一提的是, 本文提及了锶对钙测定的干扰, 并认为由于海水中锶/钙比值恒定, 可通过 0.77% 的经验校正因子进行扣除。

1976 年, Lebel 对 Schmid 提出的经典汞电极法进行了继承与改进^[20], 使用硼酸作为缓冲液, pH 值约为 10.1。仍以 EGTA 作为滴定剂, 利用高浓度 EGTA (10 mmol/L) 预先络合 95% 的钙, 后用低浓度 EGTA (2 mmol/L) 滴定其余的游离钙。使用汞齐银电极和甘汞电极, 更便于维护和使用, 可自动添加滴定剂、记录电位-体积曲线或其一阶导数曲线, 并能预设终点电位进行滴定。并进行了 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 的干扰试验。明确了 Mg^{2+} 不会对滴定过程

产生影响。然而，在滴定 Ca^{2+} 的同时， Sr^{2+} 同时被络合，会对滴定结果产生影响。该方法利用重量法结合自动电位滴定，精度可达 0.02%。

1980 年，Krumgaiz 介绍了一种用于测定海水中钙离子的新型电位滴定法^[28]，但本质上仍是 EGTA 选择性络合滴定与钙离子选择电极电位检测的结合。回顾了多种终点检测技术后，指出了传统电极的局限。首先，Orion 液态膜钙电极：在海水的高钠、镁离子背景下，干扰严重，精度仅约 $\pm 0.5\%$ 。其次，银电极：当镁浓度与钙相当时，终点电位突跃过小，不适用于镁钙比高达 5:1 的海水。最后，汞电极：精度表现好，但涉及有毒汞的使用。因此，本研究使用了钙离子选择电极（Radiometer F2112 Ca，即 Selectrode 型）作为指示电极，饱和 KCl-甘汞电极作为参比电极。pH 计（Radiometer PHM 64，精度 $\pm 0.1 \text{ mV}$ ），用于测量电位。本研究通过引入和验证一款新型固态钙离子选择电极，为海水中钙的 EGTA 滴定提供了一种相对简单、无汞且可靠的电位检测方案。该方法在精度上达到了高要求（ $\pm 0.1\% \sim 0.2\%$ ），并成功应用于实际样品分析。

1982 年，Olson 等人未提出新的测定技术，而是对当时最受争议的问题“EGTA 滴定法测定海水钙时，镁和锶的干扰究竟有多大”进行了系统的实验研究^[29]。基于 Tsunogai 等人（1968）的 GHA 萃取-目视滴定法^[22]，尝试提供一个明确的干扰评估和使用建议。首先，制备了不同“盐度”（对应不同钙浓度）的人工海水溶液，包含从“仅有钙”到“含有钠、镁、锶全基质”的系列，钙的测定误差在 $\pm 0.1\%$ 以内。因此，在使用 GHA 萃取法时，无需对镁和锶的干扰进行经验校正。其次，孤立地研究镁或锶在不同浓度下（包括远高于海水比例的情况）对钙测定的影响。当镁浓度达到海水比例的 2 倍或 4 倍时，出现负干扰（结果偏低，最高达 -2.1% ），且终点变色不锐利。当锶浓度达到海水比例的 2 倍时，出现正干扰（结果偏高，约 $+0.28\%$ ）。最后，量化试剂本身（特别是钠、镁、锶盐）中钙杂质带来的背景值，并在计算中进行扣除。最终，该研究认为应使用组成与海水匹配的钙标准溶液（即人工海水基体标样）来标定 EGTA 滴定剂，并且在 EGTA 滴定液标定过程中， CaCO_3 试剂纯度需达到 99.96%。值得一提的是，该研究利用 IAPSO⁵ 标准海水作为标准物质，对 EGTA 络合电位滴定 Ca^{2+} 进行了质量控制研究。

1999 年，经过多年的研究与实践，Grasshoff 等形成了海水钙的测定方法指南^[1]，《Method of Seawater Analysis》（11.2.1 Calcium），该方法借鉴了 Tsunoga（1968）的方法^[22]，包括试剂与设备、EGTA 溶液的标定、样品分析等部分，成为海水中钙的测定的权威方法指南。

国内在 20 世纪 90 年代引入钙的测定方法。谢式南等人^[30]选用离子选择电极测定海水中的 Ca^{2+} ，当 EGTA 溶液的配制误差控制在 0.05% 之内时， Ca^{2+} 的测定误差可小于 0.08%，检出限至少可达 $5 \mu\text{mol}$ 。但该研究方法增加了缓冲溶液的 pH 值，使其保持强碱性，虽然能够快速溶解 EGTA，但导致滴定溶液 pH 过高，海水样品中大量的镁离子产生了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，使得滴定无法顺利进行。

2011 年，Cao 和 Dai^[31] 改进了 EGTA 电位滴定法测定海水中 Ca^{2+} 的实验流程，量化了实验过程中各种试剂的添加量、明确了滴定终点的确定方法等核心问题，是本标准方法的

5 IAPSO: International Association for the Physical Sciences of the Oceans, 国际海洋物理科学协会, 为国际大地测量与地球物理学联合会 (IUGG) 所属 7 个国际科学组织之一。

设计蓝本。

张伟等人^[32]在 2017 年的研究中使用 Ca^{2+} 复合电极测定海水中 Ca^{2+} 浓度，利用了动态等当点滴定模式既能保证分辨终点，又能避免噪声或漂移的影响，测定精度优于等体积等当点模式，该研究同时验证了加入高浓度 EGTA 溶液预络合大部分 Ca^{2+} 的必要性。

此外，近年来，也出现一些使用离子色谱测定水中 Ca^{2+} 浓度，但主要应用于淡水环境^[30, 33]。用于海水中 Ca^{2+} 测定的报道较少，且测定精度较低（1%~2%）^[34, 35, 36]。通过改进，He 使用离子色谱的方法测定海水中的 Ca^{2+} 浓度^[4]，精确度可达到 0.1%。但一方面色谱、质谱仪器、耗材较为昂贵，另一方面对分析实验人员要求较高。

整体来看，国际上，EGTA 因与钙、镁络合常数的显著差异，20 世纪 50 年代首次被引入海水钙的测定体系。1976 年，开始使用硼酸缓冲液调节溶液 pH，有效避免海水中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的沉淀。1980 年，钙离子选择电极被广泛使用。1982 年，对 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 的干扰进行了定量评估。1999 年，整合各种测定方法优势的海水钙测定方法指南正式形成，其技术细节规范成为本标准的核心参考依据之一。我国于 20 世纪 90 年代引入相关方法并推进了技术革新。1998 年，谢式南采用二级微商法计算滴定结果。2011 年，戴民汉系统规定了海水钙测定的各类试剂配制要求及二级微商法在终点判断上的具体应用，本标准同样重点参考了该研究的技术细节。2017 年，钙离子复合电极取代了传统的汞电极。2020 年，验证了海水中钙的测定精度优于 0.1%。

3.3.2 方法权威指南确立与本标准的制定依据

经过多年的研究与实践，最终在《Method of Seawater Analysis》（11.2.1 Calcium）中形成了海水钙测定的经典方法指南^[1]。该方法源于 Tsunogai（1968）的工作^[22]，系统规定了海水钙测定的试剂与设备、EGTA 溶液的标定以及样品分析等完整流程。

该方法的核心原理是利用了络合剂 EGTA 对钙、镁离子络合稳定常数的显著差异，这使得在富含镁离子的海水基质中，EGTA 能够选择性地与钙离子发生定量络合反应，从而实现钙的专属测定。

在试剂和设备方面，该方法主要使用了 EGTA 标准贮备液（ $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}$ ，0.1 mol/L 的钠盐溶液）、EGTA 标准使用液（0.01 mol/L，对于盐度小于 20 的样品为 0.005 mol/L）、四硼酸钠缓冲溶液、GBAH 指示剂溶液、正丁醇、标准钙溶液、滴定管和磁力搅拌器等。其中，EGTA 标准贮备液的配制方法是将 38.0 g EGTA 溶解于 300 mL 的 1 mol/L 的 NaOH 溶液中，然后定容至 1000 mL。EGTA 标准使用液的配制方法是取一定量的 EGTA 标准贮备液稀释至 0.01 mol/L。通过用钙标准溶液标定后确定经验滴定度。四硼酸钠缓冲溶液的配制方法是将 10 g 四硼酸钠（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）（分析纯）和 30 g 氢氧化钠（NaOH）（分析纯）溶解于蒸馏水中，稀释至 500 mL。标准钙溶液的配制方法是 0.0103 mol/L Ca^{2+} 。准确称取 1.0309 g 碳酸钙（ CaCO_3 ，光谱纯）溶解于少量稀盐酸中，加入 13.670 g 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （例如“Suprapur”，默克公司），0.0240 g 的 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （分析纯），和 27.400 g 的 NaCl（例如“Suprapur”，默克公司），定容至 1000 mL。该溶液相当于约 35.0 的盐度。滴定管可使用经校准的梅特勒-托利多活塞式滴定管，分度值为 0.005 mL。

测定样品的步骤为选用预络合的方法，将约 10 mL 样品移入 100 mL 烧杯中，用表面

皿盖住，准确称量。加入约 95%的标定后的 EGTA 溶液（根据样品的盐度氯度可大致计算得出）。用磁力搅拌器搅拌溶液，加入 4 mL 的 GBHA 指示剂溶液和 4 mL 四硼酸钠缓冲溶液。搅拌 3 分钟以形成 Ca-GBHA 复合物，然后加入 7 mL 正丁醇，将红色复合物萃取到有机层中。将滴定管的毛细管出口直接浸入溶液中，开始滴定。在终点时，对于 0.01 mol/L 的 EGTA 标准使用液，其检测精度可达 0.005 mL，此时丁醇层会从红色变为无色（最好在烧杯后面放一张白纸观察）。

此外，在测定样品前，应对 EGTA 溶液进行标定。当 Sr^{2+} 和 Mg^{2+} 的含量及比例与海水相同， Ca^{2+} 的滴定度会增加约 0.54%。这意味着必须通过乘以 0.9946 的系数来校正 EGTA 滴定度以消除这些干扰，或者使用含有与待测海水样本中 Ca^{2+} 对 Sr^{2+} 和 Mg^{2+} 的比例相同的标准钙溶液来对 EGTA 标准使用液进行标准化。后一种标准化方法更可取。具体步骤为将 10.00 mL 的 0.0103 mol/L 的标准钙溶液转移至 100 mL 锥形瓶中，然后按照样品测定与分析的步骤进行滴定。验证表明，对于 Ca^{2+} 约为 3 mmol/L 的海水样品，此方法的分析精度优于 0.1%。

本标准在制订过程中，着重考虑了国际指南与经典文献的技术细节。1999 年出版的海水钙测定方法指南，详细规定了钙标准溶液和不同浓度 EGTA 溶液的配制方法、高精密度滴定管的使用，以及“使用高浓度 EGTA 预络合，低浓度 EGTA 滴定”的核心流程。本标准主要参考和借鉴了其中应用高精密度滴定管和预络合滴定等关键技术要求。2011 年，戴民汉院士参照 1999 年的方法指南，在沿用高精密度滴定管和预络合滴定等关键技术的基础上，采用电位滴定法，并通过二级微商法提高滴定终点判断精度，并引入 IAPSO 标准海水作为质控手段。本标准同样采用了电位滴定及二级微商法，且以 IAPSO 或中国系列标准海水开展质控。

3.4 本标准与相关标准的关系

本标准与相关标准异同对照见表 3。

本标准的样品采集和保存主要参照《海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007）和《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》（HJ 442.3-2020）相关规定，并结合实验结果确定。

本标准的仪器设备、操作步骤和终点确定方法参考国家标准《化学试剂：电位滴定法通则》（GB/T 9725-2007）的制订。

鉴于国际和国内均没有专门针对天然海水中钙的测定的标准方法，本标准的适用范围、方法原理、试剂与耗材、仪器与设备、测定步骤、结果与计算等内容，主要参考国际公认的 Grasshoff 等人编著的《Methods of Seawater Analysis》^[1]及 Cao 和 Dai^[3]等相关文献。

表 3 本方法与国内主要相关标准的异同对照表

方法	GB/T 7476-1987	GB/T 33584.1-2017	本标准
适用范围	地下水 and 地面水	海水冷却水	海水
测定范围	2 mg/L~100 mg/L	200 mg/L~1000 mg/L	本研究采集各海域不同盐度海水，实测样品浓度最低值为 2692 $\mu\text{mol/kg}$ ，为辽河口外样品，盐度为 4.5；最高值为 11224 $\mu\text{mol/kg}$ ，为黄河

方法	GB/T 7476-1987	GB/T 33584.1-2017	本标准
			口外样品，盐度为 32.7。
终点判断	以钙-羧酸为指示剂，溶液颜色由紫红色变成蓝色	以钙-羧酸为指示剂，溶液颜色由紫红色变成蓝色	根据钙离子选择电极电位和 EGTA 滴定体积绘制的滴定曲线，经二级微商法求得。
结果表示	单位为 mg/L，有效数字未明确给出	单位为 mg/L，有效数字未明确给出	单位为 $\mu\text{mol/kg}$ ，测定结果最多保留小数点后 1 位有效数字。
精度	$\pm 5 \text{ mg/L}$	相对误差的绝对值 $\leq 0.7\%$	相对标准偏差 $\leq 0.1\%$ 相对误差 $\leq 0.1\%$

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4-2001）《标准化工作导则》（GB/T 1.1-2020）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，国内同行业已使用较成熟的参考文献，制定符合我国现阶段分析能力的分析方法。标准制订的基本原则如下：

1）本方法的适用范围和测定范围满足海洋环境监测工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求进行方法测定范围和适用范围的研究，以满足国内相关环境管理要求。

2）本方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

通过实验室内对典型海水实际样品及标准样品测定的分析比对，以至少 6 家实验室验证钙离子在海水中的精密度和正确度，确保本方法准确可靠，准确度能够满足各项方法特性指标的要求。

3）本方法具有普适性，易于推广使用。

本标准结合了海水中钙的分析技术发展趋势和国内监测机构能力现状，制订了海水中钙的监测方法，能适应我国绝大部分海洋环境监测及相关实验室的仪器设备、技术能力。

4）协调性：本标准与国际同行采用测定方法相协调，同时满足相关国家和行业标准的要求。

4.2 标准制订的技术路线

本标准的适用范围、方法原理、试剂与耗材、仪器与设备、测定步骤、结果与计算等内容，参考国际公认的 Grasshoff 等人编著的《Methods of Seawater Analysis》^[1]和 Cao 和 Dai^[31]等技术指南和文献。例如，EGTA 的配制参考了谢式南等人^[30]以及 Cao 和 Dai^[31]的方法，EGTA 溶液的配制误差可控制在 0.05% 之内， Ca^{2+} 的测定误差小于 0.08%；试剂的添加量、滴定终点的确定方法参考了 Cao 和 Dai^[31]文献中的内容；动态等当点滴定模式参考了张伟^[32]等人的文献内容。此外，本标准样品的采集和保存主要参照《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007）和《近岸海域环境监测技术规范 第三

部分 近岸海域水质监测》（HJ 442.3-2020）相关规定；仪器设备、操作步骤和终点确定方法参考《化学试剂：电位滴定法通则》（GB/T 9725-2007）的相关内容。同时，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）开展标准制订需求分析、国内外相关标准及文献调研、方法条件试验研究、实验室内方法特性指标确认、方法比对、方法验证以及标准文本和编制说明编写。

本标准的技术路线如图 6 所示。

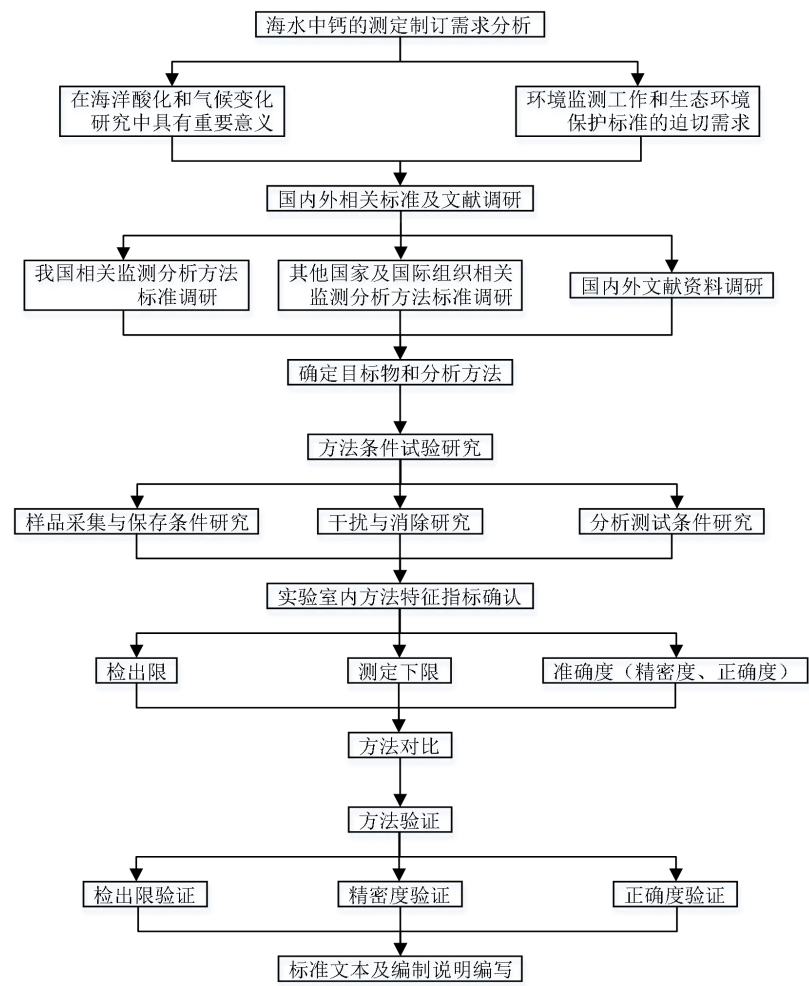


图 6 本标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

5.1.1 测定方法的确定

本标准参考 Grasshoff 等人编著的《Methods of Seawater Analysis》等国际公认文献方法^[1,31]，采用乙二醇双（2-氨基乙基醚）四乙酸（EGTA）为络合剂测定海水中 Ca^{2+} 的电位滴定法。

5.1.2 方法适用范围

本标准适用于海水中钙的测定。

5.1.3 方法拟达到的特性指标要求

方法的相对误差小于 0.1%，相对标准偏差小于 0.1%。

5.1.4 方法浓度单位的确定

已经发布的海水碳循环重要参数 DIC（《海水总溶解无机碳的测定 非色散红外吸收法》（HY/T 196-2015））和 TAlk（《海水总碱度的测定 敞口式电位滴定法》（HY/T 197-2015））的测定标准，均以质量摩尔浓度（ $\mu\text{mol/kg}$ ）为单位，该选择具有深刻的研究背景与管理意义：海水 Ca^{2+} 浓度的监测核心价值并非在于评价其是否超标，而在于与 DIC、TAlk 等参数构成具有理化意义的协同参数体系，能够确保各参数在计算 Ω 等衍生参数时直接兼容，广泛衔接国内外长期观测的历史数据，从而有效评估海水中 Ca^{2+} 浓度长期变化趋势及其所反映的碳酸盐循环过程。

选择质量摩尔浓度（ $\mu\text{mol/kg}$ ）为单位与国际权威文献和操作指南一致。政府间气候变化专门委员会（IPCC）的评估报告、《海洋酸化研究与数据报告最佳实践指南》（Guide to Best Practices for Ocean Acidification Research and Data Reporting）、全球海洋酸化监测指标数据集（Global Surface Ocean Acidification Indicators）、美国国家海洋和大气管理局（NOAA）的相关技术规范以及《海洋二氧化碳测量最佳实践指南》（Guide to Best Practices for Ocean CO_2 Measurements）等，在涉及海水碳酸盐系统参数时，均明确规定或普遍采用质量摩尔浓度（ $\mu\text{mol/kg}$ ）作为标准单位，以消除因温度、盐度和压力变化导致的密度差异对浓度比较带来的影响。

对方法学文献的回顾也反映了质量摩尔浓度（ $\mu\text{mol/kg}$ ）作为标准单位的合理性。作为本标准重要技术基础的 1999 年《Method of Seawater Analysis》（11.2.1 Calcium）在其结果表示部分，也已明确指出浓度应以质量摩尔单位（如 mmol/kg ）进行报告。随着海水钙循环及酸化研究的深入，为了更精确地刻画海水中 Ca^{2+} 的微小变化并确保全球数据的可比性，近年来的研究，如 Shiller^[37]、Cao^[31]、祁第^[26]、李岩^[38]、刘鹏飞^[39]等人，已普遍采用质量摩尔浓度（ mmol/kg 、 $\mu\text{mol/kg}$ ）报道研究数据。

因此，本标准采用质量摩尔浓度（ $\mu\text{mol/kg}$ ）作为结果单位，不仅与国内现有碳循环参数标准保持一致，也完全顺应并符合国际海洋化学、气候变化研究领域的实践和数据报告规范。

5.2 方法原理

参考 Grasshoff 等人编著的《Methods of Seawater Analysis》和国内相关文献方法^[1]，本标准的方法原理为“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”。

5.3 干扰与消除

5.3.1 镁离子 (Mg^{2+})

本标准使用 EGTA 作为络合剂，EGTA 与 Ca^{2+} 的络合稳定常数显著高于其与 Mg^{2+} 的络合稳定常数（即 $\lg K_{\text{Ca}}=11.0$ ， $\lg K_{\text{Mg}}=5.2$ ），相差超过 5 个对数单位，可以有效地排除海水中 Mg^{2+} 的干扰，适用于大量 Mg^{2+} 存在条件下的海水中 Ca^{2+} 浓度的滴定分析。

为了验证该理论，采集实际海水，用含锶人工海水配制的钙标准溶液标定的 EGTA 使用液测定得到 Ca^{2+} 的浓度为 $9600\ \mu\text{mol/kg}$ ，添加不同浓度的 Mg^{2+} ，按照流程进行标准方法试验，同时使用无锶人工海水配制的钙标准溶液标定的同一瓶 EGTA 使用液，重复测定同一瓶样品，交叉验证 Sr^{2+} 对结果的影响，获得试验结果见表 4。可以看出，测定添加不同浓度的 Mg^{2+} 的样品的相对偏差均小于 0.1%， Mg^{2+} 对本标准方法测定 Ca^{2+} 的结果没有显著影响。因此， Mg^{2+} 不干扰测定。

表 4 Mg^{2+} 对电位滴定法测定实际海水中 Ca^{2+} 浓度的影响

向海水中添加 Mg^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/kg}$)	测定得到 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/kg}$) (含锶人工海水标定)	相对标准偏差 (%)	测定得到 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/kg}$) (无锶人工海水标定)	相对标准偏差 (%)
0	9600 ± 1	0.01	9498 ± 1	0.08
1000	9601 ± 1		9501 ± 1	
3000	9601 ± 1		9514 ± 1	
6000	9601 ± 1		9502 ± 1	
9000	9601 ± 1		9501 ± 1	
18000	9602 ± 1		9517 ± 2	

5.3.2 锶离子 (Sr^{2+})

Sr^{2+} 在海水中含量较低，其在大洋表层平均浓度为 $7.95\ \text{mg/kg}$ ，即 $90.6\ \mu\text{mol/kg}$ （盐度=35）。由于 EGTA 与 Sr^{2+} 的络合稳定常数（ $\lg K_{\text{Sr}}=8.5$ ）和与 Ca^{2+} （ $\lg K_{\text{Ca}}=11.0$ ）的络合稳定常数接近，因而海水中含有的少量 Sr^{2+} 会与 EGTA 发生络合反应，消耗部分滴定剂，并与 Ca^{2+} 竞争结合位点，这会使滴定读数实质上反映的是 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的合并效应，导致测得的 Ca^{2+} 浓度系统性偏高。实际验证数据显示（表 5）， Sr^{2+} 的存在会引入约 1% 的偏差，这一干扰足以使 Ca^{2+} 测定结果不符合本标准的精确度要求。如果仅用不含 Sr^{2+} 的 Ca^{2+} 溶液标定 EGTA，标定过程中不存在 Sr^{2+} 消耗，而在测定海水样品时却有额外 Sr^{2+} 参与反应，从而产生无法抵消的系统偏差。为消除此干扰，可在人工海水配制时加入与真实海水中相同浓度的 Sr^{2+} （通常以 SrCl_2 提供），并用其标定 EGTA，使标定溶液与待测海水在 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 比例和离子环境上保持一致。这样 EGTA 在标定与样品测定中对 Sr^{2+} 的消耗量相同， Sr^{2+} 引起的干扰在计算 Ca^{2+} 浓度时相互抵消，从而有效消除其影响，保证测定结果的准确度和可比性。

首先验证 Ca^{2+} 的回收率：精确配制 CaCl_2 溶液（ CaCO_3 一级标准物质，加 HCl 溶解配制），然后用称量法稀释一定的倍数，从而获得一系列有浓度梯度的 CaCl_2 溶液，分别采用 CaCl_2 溶液、无锶人工海水以及南海表层海水进行 Ca^{2+} 加标回收率的计算。 Ca^{2+} 的回收

率是 99.8%~100.2%，表明 Ca^{2+} 能够被完全络合（表 5）。

表 5 Ca^{2+} 的加标回收率测定

CaCl_2 溶液中 Ca^{2+} 含量 ($\mu\text{mol/kg}$)	Ca^{2+} 回收率 (%)		
	CaCl_2 溶液	无锶人工海水	南海表层海水
4984	99.9	100	100
5881	99.8	99.9	100
7255	99.9	99.9	100
8511	99.8	100	100
9693	100	100	100
10166	/	100	100

再者验证 $\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ 总量的回收率：假定人工海水中 Sr^{2+} 不存在影响，取一系列有浓度梯度的氯化锶（由分析纯 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制，试剂选取原则详见 5.4.1 章节）分别加到南海表层水及南海深层水进行 $\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ 回收率计算。根据表 6 和表 7， $\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ 总量的回收率为 99.9%~100%，且 $\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ 总量的差值在 $\pm 6 \mu\text{mol/kg}$ 。因此，在测定误差范围内，表明 $\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ 能够被完全络合。

因此，通过在人工海水中配制过程中加入适量 SrCl_2 ，经过含锶海水标定的 EGTA 测定海水样品，能够有效规避 Sr^{2+} 的影响。

表 6 南海表层水 (S=32.9) 中 $\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ 的加标回收率测定

添加 Sr^{2+} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ 理论总量 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ 滴定总量 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ 回收率 (%)
2	9491 ± 1	9492 ± 1	100
10	8667 ± 1	8663 ± 1	100
18	7804 ± 1	7809 ± 1	99.9
30	6520 ± 1	6531 ± 1	99.8
50	4368 ± 1	4394 ± 1	99.4
100	3130 ± 1	3149 ± 1	99.5

表 7 南海深层水 (S=34.6) 中 $\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ 的加标回收率测定

添加 Sr^{2+} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ 理论总量 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ 滴定总量 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ 回收率 (%)
2	9979 ± 1	9980 ± 1	100.0
10	9125 ± 1	9130 ± 1	99.9
18	8223 ± 1	8232 ± 1	99.9
30	6867 ± 1	6882 ± 1	99.8
50	5610 ± 1	5617 ± 1	99.9
100	4607 ± 1	4610 ± 1	99.9

5.3.3 温度控制

由于温度不同会导致产生样品分析误差，国外控制测定环境温度统一为 25.0 ℃，Cao 和 Dai^[31]采用水浴的方法将样品和试剂温度控制在 25.0 ℃。本标准参考了 Cao 和 Dai^[31]的方法，规定水浴温度应保持在 25.0±0.1 ℃，海水样品、EGTA 标准使用溶液、EGTA 标准贮备溶液和缓冲溶液等应达到温度平衡后再开始样品滴定。

5.3.4 悬浮物

天然海水存在悬浮物，可能吸附或解吸碳酸钙颗粒，进而影响海水 Ca²⁺浓度的测定。

首先，开展对比试验判定海水中的悬浮物是否会对测定结果产生影响。于大连凌水湾采集海水样品，分为两组（每组采集 7 个水样），一组样品使用酸泡处理后的实验室常用 0.45 μm 孔径醋酸纤维滤膜进行过滤处理（过滤样品），另一组样品采集后不经过任何处理（非过滤样品）。采回实验室后在相同试验条件下立刻进行测定，结果如图 7 所示（图 7A 为非过滤样品的测定结果；图 7B 为过滤样品的测定结果）。试验结果显示，过滤样品（RSD=0.048%，n=7）的测定结果稳定性和重现性优于非过滤样品（RSD=0.384%，n=7）。因此本标准规定，海水样品采集后需要经过过滤处理，才能用于 Ca²⁺浓度的测定。

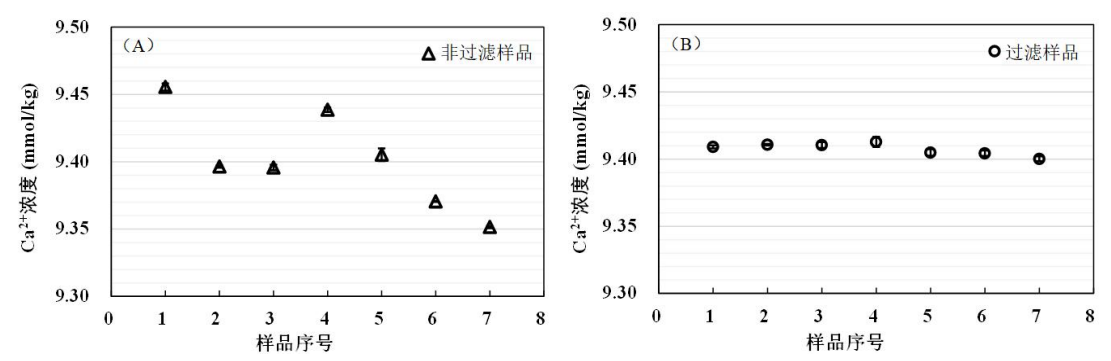


图 7 过滤与非过滤样品测定对比

其次，使用实际海水过滤，判定过滤是否会对测定结果产生影响。经调研，发现渤海、黄海、东海和南海的悬浮物平均浓度分别为 8.79 mg/L、6.69 mg/L、5.69 mg/L 和 2.76 mg/L。分别于渤海、黄海、东海和南海同一点位采集 7 份海水样品，进行过滤处理，得到 7 份过滤海水样品，在相同试验条件下进行测定，结果如表 8 所示。在不同海区不同悬浮物条件下，过滤后的 7 份样品相对标准偏差分别为 0.04%，0.04%，0.04%和 0.05%。因此，在不同悬浮物浓度下，过滤未对样品产生影响。

表 8 我国不同海区过滤后海水钙浓度测定结果

样品编号		渤海	黄海	东海	南海
测定结果 (μmol/kg)	1	9339	9585	9688	9989
	2	9336	9588	9680	9990
	3	9342	9590	9684	9992
	4	9342	9584	9686	9981

样品编号		渤海	黄海	东海	南海
	5	9345	9588	9690	9994
	6	9344	9580	9691	9988
	7	9337	9582	9692	9995
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		9341	9585	9687	9990
标准偏差 ($\mu\text{mol/kg}$)		3	4	4	5
相对标准偏差 (%)		0.04	0.04	0.04	0.05

5.4 试剂和材料

5.4.1 含锶人工海水配制

Grasshoff 等人编著的《Methods of Seawater Analysis》^[1]、Cao 和 Dai^[31]文献中均用配制含锶的人工海水去除海水中锶的影响。本标准高盐度人工海水各试剂的用量与 Cao 和 Dai^[31]文献中的一致，低盐度的人工海水各试剂用量按比例添加，具体见表 9。

表 9 不同盐度含锶人工海水试剂用量表

单位: g

盐度	氯化钠	七水合硫酸镁	六水合氯化镁	六水合氯化锶
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

5.4.2 碳酸钙

市售有证钙标准溶液的介质一般为纯水或硝酸，或者为多种要素的混标（表 10），不满足海水中钙的测定要求，需人工购买钙的标准物质配制。目前钙的标准物质有基准物质，纯度大于 99.95%；钙的一级标准物质，纯度大于 99.97%，相对不确定度优于 0.1%。因此本标准采用钙的一级标准物质，相对不确定度优于 0.1%。

参考 1999 年 Grasshoff 等编制的技术指南《Methods of Seawater Analysis》^[1]，准确称取 1.0309 g 碳酸钙（ CaCO_3 ，光谱纯）溶解于少量稀盐酸中，加入 13.670 g 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （例如“Suprapur”，默克公司），0.0240 g 的 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （分析纯），和 27.400 g NaCl （例如“Suprapur”，默克公司），定容至 1000 mL。此外，在国家标准《水质 钙的测定 EDTA 滴定法》（GB/T 7476-1987）中，钙标准溶液（10 mmol/L）的配制方法为“将一份碳酸钙（ CaCO_3 ）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，用水润湿，逐滴加入 4 mol/L 盐酸至碳酸钙完全溶解，避免加入过量酸。加 200 mL 水煮沸数分钟赶除二氧化碳，冷至室温，加入数滴甲基红指示剂溶液（0.1 g 溶于 100 mL 的 60%乙醇中），逐滴加入 3 mol/L 氨水直至变为橙色，在容量瓶中定容至 1000 mL。此溶液 1.00 mL 含 0.4008 mg（0.01 mmol）钙”。

因此，本标准钙标准溶液（9756 $\mu\text{mol/kg}$ ）配制过程如下：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，将烧杯内液体转移至含锶人工海水（4.15）后，用少量水（每次约 5 mL）冲洗烧杯 3 次，将冲洗液一并倒入含锶人工海水（4.15）中。加水称量至总重为 1025.0 g（精确至 0.01 g）。

表 10 钙国家标准物质查询信息表

编号	名称	标准值 ($\mu\text{g/mL}$)	相对不确定度 (%)
GBW (E) 080936	水中钙质量浓度标称值	0.1~10	5
GBW (E) 080118	水中钙质量浓度标称值	1000	0.5
GBW (E) 080131	水中钙质量浓度标称值	100	0.3
GBW (E) 080261	水中钙质量浓度标称值	100	1
GBW (E) 080367	水中钙质量浓度标称值	500	1
GBW (E) 080954	水中钙质量浓度标称值	500	1.8
GBW (E) 083586	水中钙	500	1
GBW (E) 085362	水中钙	100	1
GBW (E) 085867	水中钙	10	2
GBW (E) 085868	水中钙	500	1
GBW (E) 082777	水中钙	1000	1
GBW (E) 083896	钙单元素	1000	1
GBW (E) 084053	钙单元素	100	1
GBW (E) 084636	钙单元素	100	2
GBW (E) 084637	钙单元素	1000	1
GBW (E) 084692	钙单元素	100	1
GBW (E) 084693	钙单元素	500	0.5
GBW (E) 084694	钙单元素	1000	0.5
GBW (E) 084778	钙单元素	100	2
GBW (E) 084779	钙单元素	1000	2
GBW (E) 084934	钙	100	1
GBW (E) 084935	钙	1000	1
GBW (E) 085122	钙	100	1
GBW (E) 085123	钙	1000	1
GBW (E) 083795	钙	1000	1
GBW (E) 083796	钙	100	2
GBW (E) 081592	钙	500	0.4
GBW (E) 080632	钙	0.1	1
GBW (E) 080977	钙	1	1
GBW (E) 082051	水中钾、钠、钙、镁离子成分分析	60	2
GBW (E) 080968	水中钾、钠、钙、镁离子成分分析	0.2~10	4
GBW (E) 080166	水中钾、钠、钙、镁离子成分分析	60	0.98
GBW (E) 086007	水硬度（以碳酸钙计）溶液	4500	1.2
GBW (E) 080411	模拟天然水钙溶液成分分析	200	1
GBW08677	地下水（重碳酸钙镁型）无机成分分析	0.0658	1.7
GBW08678	地下水（重碳酸钙镁型）无机成分分析	0.0754	1.5
GBW08679	地下水（重碳酸钙镁型）无机成分分析	0.0912	1.6

5.4.3 EGTA 标准溶液

Grasshoff 等人编著的《Methods of Seawater Analysis》^[1]、Cao 和 Dai^[31]文献中，EGTA 的纯度要求均为分析纯，市售优质分析纯（AR）或生化级 EGTA 试剂的主含量通常不低于 99%。一线品牌（如国药、Sigma 等）的高品质试剂，其钙杂质含量通常可控制在 0.005%（50 ppm）以内。经测算，当试剂中钙杂质含量控制在 50 ppm 水平时，由试剂本底引入的游离钙浓度计算系统性偏差约为 0.05%，优于 0.1% 的误差控制要求。因此，推荐选用主含量高且钙杂质受控的分析纯（AR）或生化级产品，在确保溶液浓度准确性与可靠性的同时，不增加实际采购难度和经济成本支出。

EGTA 标准使用液 I 的配制参考了 Grasshoff 等人编著的《Methods of Seawater Analysis》^[1]。EGTA 标准使用溶液 II 的配制参考了 Cao 和 Dai^[31]文献，采用称量的方法。

两种 EGTA 溶液配制方法如下：

（1）EGTA 标准使用液 I。

称取 3.8 g（精确至 0.01 g）EGTA，溶解于 30 mL 的 1 mol/L 氢氧化钠溶液中，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水定容，摇匀。

（2）EGTA 标准使用液 II。

称取约 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。

5.4.4 其他试剂

按照实验过程使用到的盐酸、硝酸、氢氧化钠、氯化钠、七水合硫酸镁、六水合氯化镁、六水合氯化锶等均为分析纯，与 Grasshoff 等人编著的《Methods of Seawater Analysis》^[1]、Cao 和 Dai^[31]文献中的内容一致，四硼酸钠缓冲溶液的配制参考了 Cao 和 Dai^[31]文献中的内容。

关于试剂的保存时间，本标准规定每天样品分析前，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，则重新配置钙标准溶液和 EGTA 标准使用液 II。

5.5 仪器和设备

依据《水质 钙的测定 EDTA 滴定法》（GB/T 7476-1987）、《水质 钡的测定 电位滴定法》（GB/T 14671-93）、《海洋调查规范 第 4 部分：海水化学要素调查》（GB/T 12763.4-2007）和《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-滴定法》（HJ 658-2013）等标准规范，本标准开展了仪器和设备的相关研究，主要设备连接如图 8 所示。

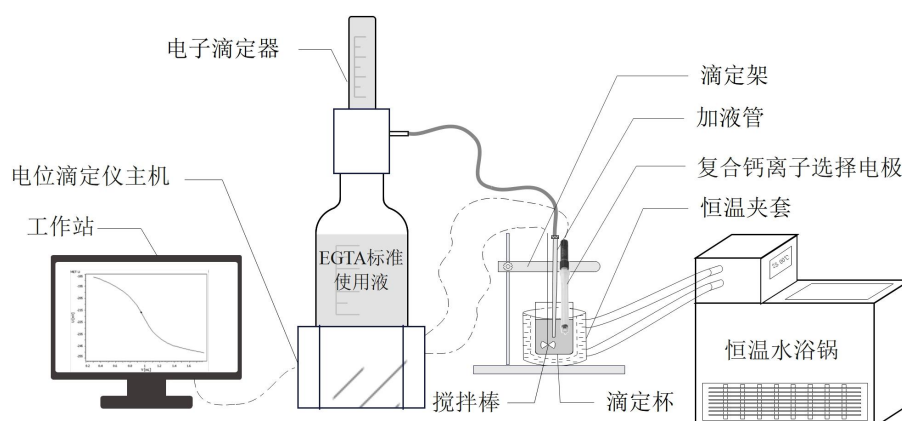


图 8 电位滴定装置及恒温装置示意图

5.5.1 采样瓶和样品瓶

为避免玻璃材质样品瓶的溶出效应对海水样品可能造成的影响，同时避免长期存储过程中挥发对海水样品带来的影响，采样瓶和样品瓶均采用高密度聚乙烯（HDPE）材质。

采样瓶和样品瓶在使用前均应做相应处理，以避免玷污样品。使用前将采样瓶和样品瓶置于 2 mol/L 硝酸溶液中浸泡 24 h，用水洗至中性，放入烘箱 60 °C 下烘干或置于洁净台晾干备用。样品瓶经硝酸浸泡清洗，利用其强酸性可高效洗脱瓶壁吸附的钙及其他金属杂质，同时凭借氧化性分解有机污染物，规避有机物吸附钙离子带来的间接干扰。该操作符合《海洋监测技术规程 第 1 部分：海水》（HY/T 147.1-2013）、《水质 钙和镁的测定 原子吸收分光光度法》（GB/T 11905-1989）等标准要求，是消除钙、镁等金属元素残留的通用手段，可保障实验数据的平行性与可比性。

因此，本标准规定采样瓶需使用高密度聚乙烯瓶，容积≥100 mL。使用前置于硝酸溶液中浸泡 24 h 用水洗至中性后，放入烘箱 60 °C 烘干或置于洁净台晾干备用。样品瓶需使用高密度聚乙烯瓶，容积≥30 mL。使用前置于硝酸溶液中浸泡 24 h，用水洗净后，放入烘箱 60 °C 烘干或置于洁净台晾干备用。

5.5.2 电位滴定仪

市售电位滴定仪包含进口和国产的多种品牌和型号。进口常见品牌主要包含：万通（瑞士）、梅特勒（瑞士）和京都电子（日本）等；国产常见品牌主要包含：上海仪电、禾工科仪和先驱威锋等。

标准编制组选取国产设备 1、国产设备 2、国产设备 3、国产设备 4 与进口设备 1 及其对应的复合钙离子选择电极。仪器及电极指标见表 11，各项指标无显著差异，并且各品牌标称参数满足 JJG 814-2015 的要求。

表 11 仪器及电极指标表

品牌			指标				
			国产设备 1	国产设备 2	国产设备 3	国产设备 4	进口设备 5
电子滴定	允许误差	10 mL	±0.005 mL	±0.025	±0.02 mL	±0.02 mL	±0.02

			指标				
品牌			国产设备 1	国产设备 2	国产设备 3	国产设备 4	进口设备 5
器				mL			mL
		20 mL	/	±0.035 mL	±0.03 mL	±0.03 mL	±0.03 mL
	容积分辨率		0.5 μL	1/30000 量程	0.001 mL	1/20000	1/10000 量程
滴定主机	测量范围 (mV)		±2400	±1999	±2000	±2000	±1200
	分辨率 (mV)		±0.01	±0.1	±0.1	±0.1	±0.1
	测量误差 (mV)		±0.1	±0.6	0.1±0.03 %	±0.2	±0.2
复合钙离子选择电极	敏感膜		有机磷盐 PVC 膜	PVC 膜	敏感膜	聚合物	聚合物
	测量范围		1 μmol/L ~ 0.1 mol/L	10 μmol/L ~ 0.1 mol/L	10 μmol/L ~ 0.1 mol/L	/	0.5 μmol/L ~ 1 mol/L

在仪器性能方面，2024 年 12 月，标准编制组选取进口设备 1、国产设备 2 与国产设备 4，使用其自动电位滴定仪及其对应的复合钙离子选择电极，及其对应的复合钙离子选择电极对不同浓度的实际海水样品进行测定。此外，选取进口设备 1、国产设备 2 与国产设备 4 及其对应的复合钙离子选择电极，依据本标准规定对 2 组不同浓度的实际海水样品（每组不少于 6 个）进行测定，对结果进行比对（表 12 和 13）。

三家所用的不同浓度样品均由海洋中心统一批次制备，并在同一时间分发；所有测定均在样品有效期内完成。其中，进口设备 1 的测定工作由海洋中心自行完成；国产设备 2 和国产设备 4 仪器的测定，则由海洋中心将制备好的海水样品及 EGTA 标准使用液 I 及 EGTA 标准使用液 II、四硼酸钠缓冲溶液，同时寄送至相应公司，由各公司按照海洋中心提供的作业指导书，依据各自仪器的操作流程独立完成测定。

在高浓度海水样品测定中，国产设备 2 和国产设备 4 的结果均低于进口设备 1。国产设备 2 的 6 个样品测定值为 9812 μmol/kg ~ 9874 μmol/kg，平均 9845 μmol/kg，比进口设备 1（平均 10111 μmol/kg）低 265 μmol/kg；国产设备 4 的结果为 9490 μmol/kg ~ 9530 μmol/kg，平均 9512 μmol/kg，比进口设备 1 平均值低 598 μmol/kg，偏差大于国产设备 2。精密度方面，进口设备 1 的标准偏差（SD）为 1 μmol/kg，相对标准偏差（RSD）为 0.01%，表现最佳；国产设备 2 的 SD 为 23 μmol/kg，RSD 为 0.2%；国产设备 4 的 SD 为 16 μmol/kg，RSD 为 0.2%，两款国产仪器精密度均低于进口设备 1，但国产设备 4 略优于国产设备 2。

在低浓度样品中，进口设备 1 平均值为 7223 μmol/kg；国产设备 2 结果为 6982 μmol/kg ~ 7059 μmol/kg，平均 7024 μmol/kg，偏低 199 μmol/kg；国产设备 4 结果为 8431 μmol/kg ~ 8483 μmol/kg，平均 8457 μmol/kg，比进口设备 1 平均值高出 1234 μmol/kg，与高浓度样品中偏低的情况方向相反。精密度方面，进口设备 1 的 SD 为 2 μmol/kg，RSD 为 0.03%；国产设备 2 的 SD 为 32 μmol/kg，RSD 为 0.4%；国产设备 4 为 SD 为 27 μmol/kg，RSD 为 0.3%；两款国产仪器精密度均更低，且在低浓度下均不及各自在高浓度时的表现。

总体来看，国产设备 2 和国产设备 4 均符合基本技术指标，但与进口设备 1 相比，在

准确性与精密度上存在差距。国产设备 2 在不同浓度下均呈偏低趋势，且偏差幅度相对稳定（低浓度为 199 $\mu\text{mol/kg}$ ，高浓度为 265 $\mu\text{mol/kg}$ ）；国产设备 4 则在高浓度时偏低、低浓度时显著偏高，准确性波动较大。精密度方面，进口设备 1（高浓度 SD 为 1 $\mu\text{mol/kg}$ ，RSD 为 0.01%；低浓度 SD 为 2 $\mu\text{mol/kg}$ ，RSD 为 0.03%）明显优于国产仪器；国产设备 4 在精密度上略优于国产设备 2，但低浓度下的偏差更为突出。在实际海水测定中，进口设备 1 的性能优势尤为明显。

表 12 不同仪器对高浓度海水实际样品测定结果比对

样品编号		进口设备 1	国产设备 2	国产设备 4
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	10111	9858	9520
	2	10110	9863	9510
	3	10112	9849	9530
	4	10112	9841	9525
	5	10109	9812	9500
	6	10110	9820	9490
	7	/	9874	/
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		10111	9845	9512
标准偏差 ($\mu\text{mol/kg}$)		1	23	16
相对标准偏差 (%)		0.01	0.2	0.2

表 13 不同仪器对低浓度海水实际样品测定结果比对

样品编号		进口设备 1	国产设备 2	国产设备 4
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	7220	7008	8434
	2	7222	7059	8431
	3	7225	6982	8438
	4	7221	7040	8439
	5	7225	7045	8477
	6	7223	6983	8483
	7	/	7047	8495
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		7223	7024	8457
标准偏差 ($\mu\text{mol/kg}$)		2	32	27
相对标准偏差 (%)		0.03	0.4	0.3

2025 年 9 月，再次联系国产设备 1、国产设备 2、国产设备 3 与进口设备 1，使用其自动电位滴定仪及其对应的复合钙离子选择电极，集中在标准编制组实验室，处于统一实验条件下依据本标准规定对 4 组不同浓度的中国系列标准海水样品（盐度 5、20、30 及 35 系列）进行测定（表 14），标准编制组提前对其进行了标定，得到 Ca^{2+} 浓度分别为 1465 $\mu\text{mol/kg}$ 、5850 $\mu\text{mol/kg}$ 、8775 $\mu\text{mol/kg}$ 和 10238 $\mu\text{mol/kg}$ ；钙盐比为 293.0、292.5、292.5 和 292.5。

具体来看，进口设备 1 在盐度 35、30、20 和 5 系列时的相对标准偏差（RSD）分别为 0.06%、0.08%、0.04% 和 0.05%，均符合海水中钙的测定技术要求。国产设备中，国产设

备 1 在盐度 35、30、20 和 5 系列时的 RSD 分别为 0.09%、0.05%、0.2%和 0.1%，在盐度 35 和 30 系列条件下符合海水中钙的测定技术要求，其余盐度条件下的测定结果虽超出规定范围，但整体数值与技术要求接近；国产设备 3 在各盐度下的 RSD 分别为 0.2%、0.2%、0.2%和 0.4%，全部未符合海水中钙的测定技术要求；国产设备 2 的 RSD 分别为 0.5%、3%、1%和 0.6%，在盐度为 30 和 5 的条件下符合海水中钙的测定技术要求，其余盐度条件下均未达到相关要求。综合上述结果，进口设备 1 在重复性方面的表现具备稳定性，在所有盐度条件下的测定结果均符合甚至优于海水中钙的测定技术要求；国产设备中，国产设备 1 的重复性表现与技术要求的贴合度相对较高，仅部分盐度条件下未达标，而国产设备 3 和国产设备 2 的重复性指标未达标，反映出其在测定场景中存在一定局限性。

在相对误差（RE）方面，进口设备 1 在盐度 35、30、20 和 5 系列时的 RE 分别为 0.06%、0.05%、0.05%和 0.1%，均符合海水中钙的测定技术要求。国产设备中，国产设备 1 在盐度 35、30、20 和 5 系列时的 RE 分别为 0.1%、0.2%、0.4%和 0.4%，整体数值相较于其他国产设备更接近技术要求；国产设备 3 在各盐度下的 RE 分别为 0.8%、1%、1%和 1%；国产设备 2 的 RE 分别为 3%、3%、2%和 1%，上述两台设备的测定结果均与技术要求偏差较大。整体而言，进口设备 1 在相对误差方面的测定结果符合海水中钙的测定技术要求；国产设备中国产设备 1 的相对误差虽未达标，但在国产设备中表现相对较好，与技术要求的偏离程度小于国产设备 2 和国产设备 3，后两者的相对误差偏离程度较大。

在钙盐比指标上，进口设备 1 对盐度 35、30、20 和 5 系列的标准海水进行测定，所得钙盐比均值分别为 292.7、292.4、292.3 和 292.7，均处于国际公认的参考范围内，符合标准组标定的钙盐比结果，符合海水中钙的测定技术要求。国产设备中，国产设备 1 在盐度 35、30、20 和 5 时的钙盐比分别为 292.1、291.9、293.6 和 293.8，测定结果接近国际公认的钙盐比范围，且偏离程度处于合理区间，与技术要求的贴合度较高；国产设备 3 在相应盐度下的钙盐比分别为 290.2、289.0、289.5 和 295.3，除盐度 5 条件下的结果偏高外，其余盐度条件下的测定值整体低于国际公认值，且均超出合理偏离范围；国产设备 2 在相应盐度下的钙盐比分别为 282.3、282.6、286.0 和 293.3，测定结果整体低于国际标准值，且同样超出合理偏离范围。国产设备中，国产设备 1 虽在部分盐度条件下的测定结果略有偏离，但整体接近国际标准；国产设备 3 和国产设备 2 的钙盐比测定值普遍偏低（或偏高），超出合理范围，反映出其在该指标的测定能力尚未达到海水中钙的测定技术要求，需进一步改善。

电位滴定仪的技术差异及滴定管指标与最终考核结果之间并无显著相关性。例如，国产设备 1 仅符合 JJG 814-2015 中 0.5 级自动电位滴定仪的计量性能要求，低于海水中钙的测定技术要求，但其测定的精确度和正确度优于国产设备 3、国产设备 2，是国产设备中与技术要求最为接近的设备。业内普遍认为，国产设备整体性能未达预期的核心原因在于所配套钙离子选择电极的稳定性较差。因此，选取的电位滴定仪及复合钙离子电极应能确保对中国系列标准海水进行钙盐比测定时，结果符合国际公认的钙盐比范围，并且在对同一盐度样品进行日常重复测定时，其精密度和准确度达到海水钙的测定技术要求。

通过比对实验发现，国产各仪器品牌的测定结果精密度和准确度需进一步改善，暂时

未能满足海水中钙的测定要求，主要原因在于钙离子复合电极性能尚欠稳定。因此，本标准只规定了电位滴定仪匹配的电子滴定器容积分辨率 $\leq 0.001\text{ mL}$ 。其他指标不作要求。实验室在选择仪器设备时，应保证海水标准样品测定的相对误差应小于 0.1%，相对标准偏差小于 0.1%。

表 14 不同仪器对不同浓度海水实际样品测定结果比对

中国系列 标准海水 盐度系列	进口设备 1				国产设备 1				国产设备 3				国产设备 2			
	实测值 ($\mu\text{mol/kg}$)	Ca/S	RSD (%)	RE (%)	实测值 ($\mu\text{mol/kg}$)	Ca/S	RSD (%)	RE (%)	实测值 ($\mu\text{mol/kg}$)	Ca/S	RSD (%)	RE% (%)	实测值 ($\mu\text{mol/kg}$)	Ca/S	RSD (%)	RE (%)
35	10249	292.8	0.06	0.06	10218	292.8	0.09	0.1	10152	290.0	0.2	0.8	9848	281.4	0.5	3
	10239	292.6			10212	292.6			10168	290.5			9904	283.0		
	10247	292.8			10223	292.8			10162	290.3			9857	281.6		
	10234	292.4			10234	292.4			10141	289.7			9840	281.1		
	10248	292.8			10235	292.8			10182	290.9			9955	284.4		
	10244	292.7			10217	292.7			10143	289.8			/	/		
30	8772	292.4	0.08	0.05	8759	292.4	0.05	0.2	8681	289.4	0.2	1	8450	281.7	3	3
	8766	292.2			8760	292.2			8692	289.7			8485	282.8		
	8761	292.0			8759	292.0			8684	289.5			8527	284.2		
	8769	292.3			8751	292.3			8648	288.3			8304	276.8		
	8776	292.5			8756	292.5			8658	288.6			8907	296.9		
	8780	292.7			8750	292.7			8651	288.4			8188	272.9		
20	5845	292.2	0.04	0.05	5892	292.2	0.2	0.4	5794	289.7	0.2	1	5769	288.4	1	2
	5848	292.4			5859	292.4			5803	290.1			5650	282.5		
	5846	292.3			5862	292.3			5776	288.8			5689	284.4		
	5850	292.5			5872	292.5			5791	289.5			5814	290.7		
	5850	292.5			/	/			5796	289.8			5802	290.1		
	5844	292.2			/	/			5775	288.7			5610	280.5		
5	1464	292.7	0.05	0.1	1467	292.7	0.1	0.4	1480	296.1	0.4	1	1439	287.9	0.6	1
	1463	292.6			1472	292.6			1484	296.8			1448	289.6		
	1464	292.9			1469	292.9			1477	295.4			1454	290.9		
	1463	292.5			1468	292.5			1473	294.7			1436	287.2		
	1464	292.7			1471	292.7			1477	295.5			1454	290.8		
	1464	292.9			1467	292.9			1468	293.6			/	/		

使用电位滴定仪过程中，应注意对电极的维护以及对其稳定性的观察。主要措施包括准备工作、电极测试和电极保护与维护。在准备工作阶段，应注意补充电极填充液至填充孔下 1 cm 左右处，沿垂直方向轻轻晃动以消除内部气泡。测定时，需脱掉电极填充孔橡皮帽，以平衡压力。对于长期闲置的电极，测量前需将电极浸泡在钙标准溶液中 1 h~2 h，再用水清洗电极。在电极测试阶段，首先应连接电位滴定仪和复合钙离子选择电极，确认仪器处于 mV 模式。其次，将电极浸入盛有 100 mL 水的滴定杯中，在搅拌状态下加入 1 mL 钙标准溶液，读数稳定时记录电位值 E1 (mV)；接着将电极浸入盛有 10 mL 水的滴定杯中，在搅拌状态下加入 1 mL 钙标准溶液，读数稳定时记录电位值 E2 (mV)；然后移取 10 mL 钙标准溶液于另一个滴定杯中，充分搅拌，当读数稳定时记录电位值 E3 (mV)；最后，进行计算。在溶液温度 20 °C~25 °C 条件下，E1 和 E2 差值、E2 和 E3 的差值需在 25 mV~30 mV 区间内。日常开展样品分析时，应注意电极保护与维护。主要措施包括滴定完毕后，电极需用水清洗干净。若当天不再使用电极，应将其从水中取出，盖好电极帽。若长时间不使用电极时，应盖上电极填充孔的橡胶塞，并按电极使用说明书的要求保存和维护。禁止用手碰触电极表面，禁止将电极长时间浸泡在蒸馏水中。

5.5.3 天平

为保证本标准的精密度，避免由于盐度或关键试剂浓度差异引起的密度、浓度和离子强度等变化，影响方法测定的正确度，本标准采用分析天平称量标准物质和关键试剂，分度值为 0.0001 g，引入相对误差 $\leq 0.02\%$ 。无需准确称量的试剂（如四硼酸钠、氢氧化钠）等，使用实际分度值为 0.01 g 的天平，引入相对误差 $\leq 0.1\%$ ，配制 EGTA 标准使用液 II 时，使用实际分度值为 0.001 g 的天平，引入相对误差大于 0.04%。

5.5.4 过滤装置

过滤系统由过滤器和真空泵构成。过滤器置于硝酸溶液（ $c(\text{HNO}_3)=2 \text{ mol/L}$ ）中浸泡 24 h，水洗至中性后，放入烘箱 60 °C 下烘干或置于洁净台晾干备用。真空泵抽气量 30 L/min，为一般真空泵的常用指标。

5.5.5 滴定杯

滴定杯使用高密度聚丙烯或聚四氟乙烯杯，杯子口径、深度能够使复合钙离子选择电极、滴定管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连接的恒温夹套。容积 $\geq 100 \text{ mL}$ ，在加入规定量的样品和试剂后，液面能够没过电极，且总容积不超过杯容积的 2/3。

5.5.6 恒温水浴锅

在不同温度条件下， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 与 EGTA 的络合稳定常数均有不同程度的改变，若 EGTA 标准溶液标定过程和测样过程中温度不一致，会引入无法校准的偏差。因此，本标准规定全部测定过程应保持恒定室温，可将所有样品和试剂充分置于恒温水浴中以实现恒温要求，恒温时间不短于半个小时。对具体测样温度并无明确规定，只要保持 EGTA 标准溶液滴定和样品测定所有环节温度一致即可，一般推荐为室温，为方便统一约定为

25.0 °C。

目前市售有可达到 ± 0.05 °C的恒温水浴锅，因此，为确保温度恒定，应选用具有低温功能的恒温水浴锅，控温范围为 0 °C~40 °C，25.0 °C下温度波动度 $\leq \pm 0.1$ °C。

5.6 样品

本标准样品的采集和保存主要参照《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007）和《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》（HJ 442.3-2020）的相关规定。

5.6.1 样品采集方法研究

海水样品中可能存在的较高浓度悬浮物会吸附或解吸钙离子，对测定结果产生波动影响且不可量化（详见第5.3.4章节）。因此在较高悬浮物浓度的海水样品采集后先进行过滤处理，可以消除这种影响。

在采样流程中，直接从采水器中分样，将洁净硅胶取样管一端接在采水器出口处，放出少量水样润洗采样瓶和盖子3次，然后用硅胶取样管将水样引流至采样瓶内，装取约100 mL水样。在现场，立即用真空泵连接过滤器，使用0.45 μm 的醋酸纤维滤膜将样品过滤至样品瓶中，4 °C冷藏避光存放。

另外，编制团队成员既往参与了厦门大学的南海航次，对南海海盆东南亚时间序列站（the South East Asian Time-series Study station）3500 m水样的长时间检测，表明电位滴定法测定海水中钙浓度的长期重现性达到0.1%（ $n=15$ ；见图9）。

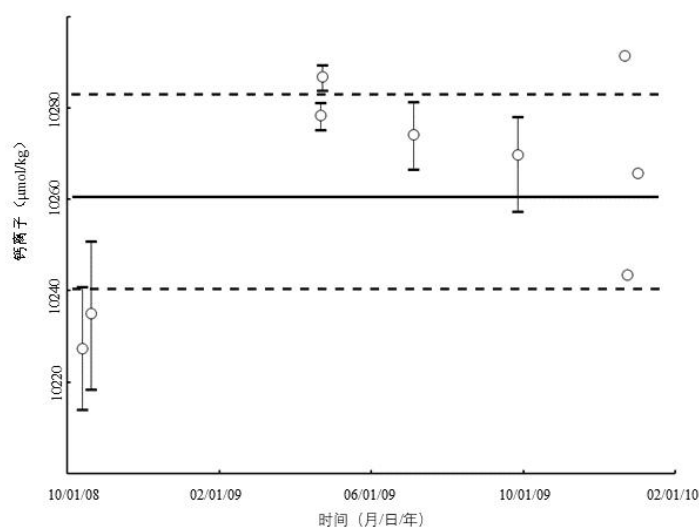


图9 南海海盆东南亚时间序列站水样长时间序列检测结果

5.6.2 样品保存条件研究

冷冻会破坏海水碳酸盐体系的化学平衡，引发CO₂逸出、碳酸盐沉淀及基体性质改变，导致样品组分与原始状态不可逆偏离，因此严禁冷冻保存。

海水样品受水分蒸发影响，其溶解的离子浓度可能会发生变化，因此海水 Ca^{2+} 样品需选择合适的保存条件，设计样品保存试验条件。于大连凌水湾采集海水样品，进行过滤后，分为 5 组（每组 7 个），开始进行保存试验验证，所有样品除保存条件不同外，测定条件完全一致。样品分组如表 15 所示。

表 15 样品保存实验分组表

保存温度 \ 保存时间	0 日	30 日	60 日
	A 组	B 组	C 组
常温避光	A 组	B 组	C 组
4 °C	/	D 组	E 组

其中，A 组样品采集后马上进行测定；B 组样品和 C 组样品分别为在常规实验室条件下避光保存 30 d 和 60 d 所测定的结果；D 组样品和 E 组样品分别为在 4 °C 低温环境下保存 30 d 和 60 d 所测定的结果，结果对照如图 10 所示。对于 7 个采集后立即测定的样品（图 10A），其测定结果为 $9974 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ ；在常温避光条件下，保存 30 d 和 60 d 的样品（图 10B）的测定结果分别为 $9969 \mu\text{mol/kg} \pm 3 \mu\text{mol/kg}$ 和 $9976 \mu\text{mol/kg} \pm 6 \mu\text{mol/kg}$ ；在冷藏条件下，保存 30 d 和 60 d（图 10C）的测定结果分别为 $9970 \mu\text{mol/kg} \pm 4 \mu\text{mol/kg}$ 和 $9971 \mu\text{mol/kg} \pm 4 \mu\text{mol/kg}$ ，其相对标准偏差见表 14。结果表明，常温避光和冷藏保存结果相差不大，但当保存时间较长时，常温避光条件下的测定结果的相对偏差从 0.035% 上升到 0.061%（见表 16，图 10）。经过试验验证，样品保存时间短于 30 d，可常温避光保存；保存时间超过 30 d 短于 60 d 时，应在 4 °C 的冰箱中冷藏保存。

表 16 不同保存方式下样品测定结果相对标准偏差的对比（n=7）

序号	样品分组	RSD (%)
1	A	0.027
2	B	0.035
3	C	0.061
4	D	0.045
5	E	0.046

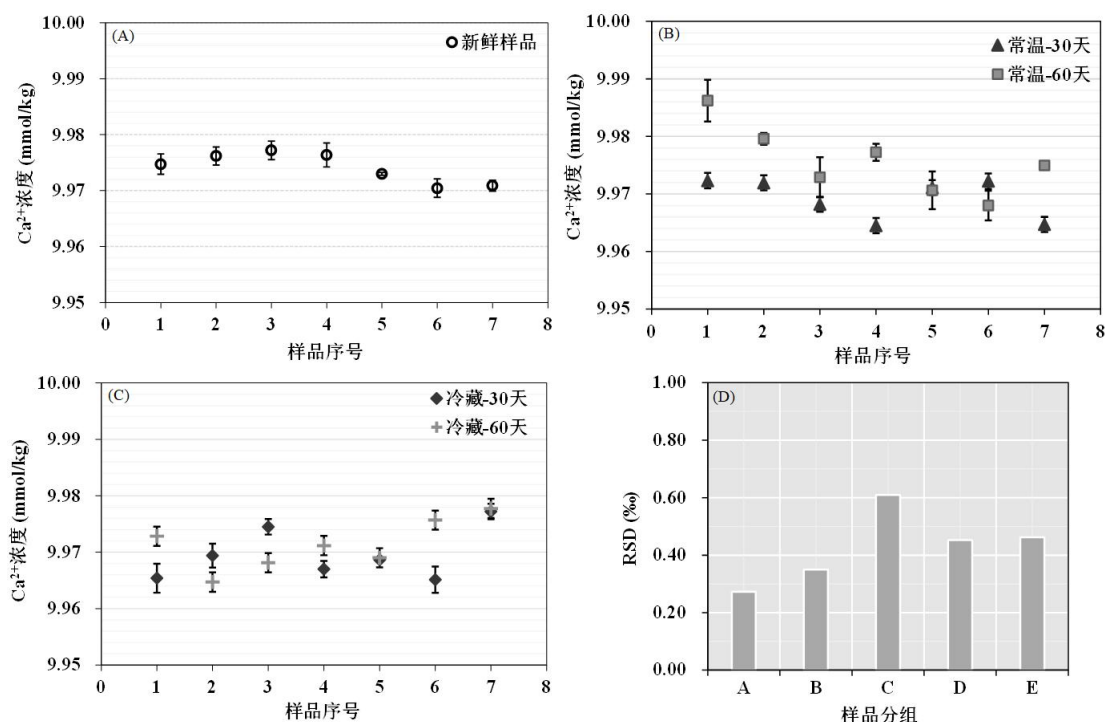


图 10 不同保存条件下测定结果对比

5.7 分析步骤

5.7.1 仪器设定与调试

本标准选择等体积络合滴定模式。使用二级微商法计算滴定终点体积时，滴定终点越靠近滴定曲线中间，计算精度越高，为提高计算精度，应预估滴定终点对应体积，设置停止体积，使停止体积约为滴定终点体积的 2 倍为宜。若滴定终点对应的体积过小或过大，则会在等当点确定过程中引入误差，使测定精度偏离 0.1%。具体预估方法见 5.7.3 章节分析过程研究。

5.7.2 分析过程研究

5.7.2.1 EGTA 络合滴定液加入量研究

(1) 预络合

参考 Grasshoff 等人编著的《Methods of Seawater Analysis》^[1]、Cao 和 Dai 文献^[31]，样品采用预络合的方式。

为确认预络合方法的合理性，标准编制组选取高、中、低三个 Ca^{2+} 浓度梯度的海水样品分别采用 EGTA 标准使用液 I 直接滴定、EGTA 标准使用液 I 预络合后 EGTA 标准使用液 II 滴定、EGTA 标准使 II 用液直接滴定三种方式进行分析，测定方式和结果见表 17。

表 17 不同滴定方式的分析结果对比

样品 Ca^{2+} 浓度分类	滴定方式	测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	同一样品重复 测定的相对标准 偏差 (%)	不同滴定方式的同 一类样品的相对标准 偏差 (%)
高浓度 海水样品	使用 EGTA 标准使用液I直接滴定	10129	0.2	1.1
	使用 EGTA 标准使用液I预络合后， 使用 EGTA 标准使用液II滴定	10111	0.4	
	使用 EGTA 标准使用液II直接滴定	10110	0.4	
中浓度 海水样品	使用 EGTA 标准使用液I直接滴定	7253	0.4	2.4
	使用 EGTA 标准使用液I预络合后， 使用 EGTA 标准使用液II滴定	7221	0.4	
	使用 EGTA 标准使用液II直接滴定	7225	0.2	
低浓度 海水样品	使用 EGTA 标准使用液I直接滴定	2762	1.0	69.6
	使用 EGTA 标准使用液I预络合后， 使用 EGTA 标准使用液II滴定	2451	0.5	
	使用 EGTA 标准使用液II直接滴定	2457	0.4	

对于高、中、低三种浓度的海水样品，使用三种滴定方式，同一样品的重复测定基本达到分析精度要求。但是不同方法间的比较发现，使用 EGTA 标准使用液I滴定时，滴定终点变化较快，如图 11 所示，使得终点判断的误差增大，特别是在测定低浓度样品时表现最为显著。

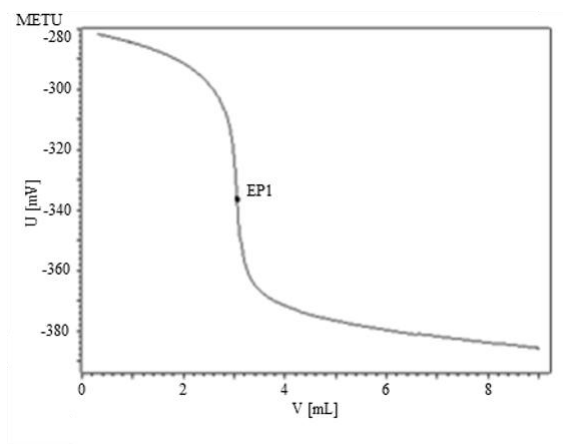


图 11 使用 EGTA 标准使用液 I 直接滴定示意图

使用 EGTA 标准使用液II直接滴定时，滴定终点的变化速率和预络合滴定相近，如图 12 所示。虽然仅用低浓度 EGTA 滴定可达到精度要求，但是其分析时间过长，且消耗试剂过多。以滴定中浓度样品为例，滴定时间长达 50 分钟，并且消耗 EGTA 标准使用液II的体积超过 20 mL，严重制约了分析速度，大幅增加了标准溶液的消耗。

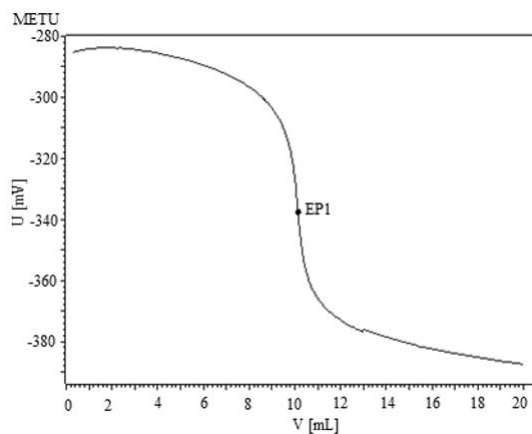


图 12 使用 EGTA 标准使用液 II 直接滴定示意图

根据试验结果，本标准选择先用 EGTA 标准使用液 I 预络合样品中 90%~95% 的 Ca^{2+} ，再用 EGTA 标准使用液 II 滴定的方法，既确保滴定突跃点体积计算的精度，也提高了测定效率。但由于海水实际样品成分较为复杂，为避免预络合体积估算偏差导致 EGTA 标准使用液 I 添加量过多，对无法准确预估样品钙浓度的样品推荐预络合量为 90%，对能准确预估样品钙浓度的样品推荐预络合量为 95%。

(2) 样品 Ca^{2+} 浓度预估

根据 Ca^{2+} 浓度和样品盐度的比值相对较为稳定，由样品的盐度可粗略估算样品中 Ca^{2+} 浓度范围，但在不同海域， Ca^{2+} 浓度和盐度的相关关系不同。标准编制组采集不同海区不同盐度样品进行测定，以计算钙盐比，如图 13 所示。

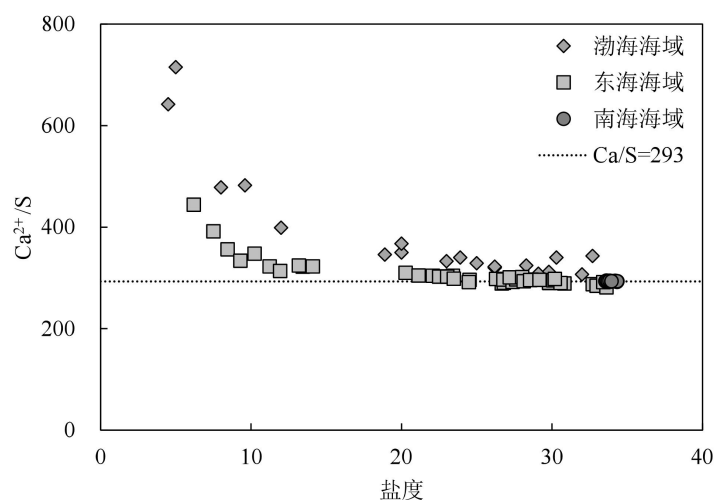


图 13 不同海域钙盐比和盐度相关关系图

渤海和东海低盐端钙盐比显著偏离 293，不宜直接使用钙盐比计算样品钙离子浓度，因此对 2 个海区的 Ca^{2+} 浓度和盐度进行相关性拟合，如图 13 所示。渤海海域和东海海域采

集的海水样品中 Ca^{2+} 浓度可根据图 14 中 Ca^{2+} 浓度和盐度相关关系图粗略评估。在渤海海域采集海水样品盐度为 33 时，估算 Ca^{2+} 浓度约为 $10390 \mu\text{mol/kg}$ ，当称取样品重量为 4.0 g 时，钙总量约为 $41560 \mu\text{mol}$ ，若预络合样品中 95% 的 Ca^{2+} ，即 $39480 \mu\text{mol}$ ，预络合所需 EGTA 量为 $39480 \mu\text{mol}$ ，EGTA 溶液浓度为 $10000 \mu\text{mol/L}$ ，因此预络合所需 EGTA 体积为 3.948 mL ，当温度为 $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，依密度计算得预络合 EGTA 溶液重量为 3.948 g 。在东海海域采集海水样品盐度为 33 时，估算钙浓度约为 $9555 \mu\text{mol/kg}$ ，当称取样品重量为 4.0 g （精确至 0.0001 g ）时，钙总量约为 $38220 \mu\text{mol}$ ，若预络合样品中 95% 的钙离子，即 $36310 \mu\text{mol}$ ，EGTA 溶液浓度为 $10000 \mu\text{mol/L}$ ，因此预络合所需 EGTA 体积为 3.631 mL ，当温度为 $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，依密度计算得预络合 EGTA 溶液重量为 3.631 g 。

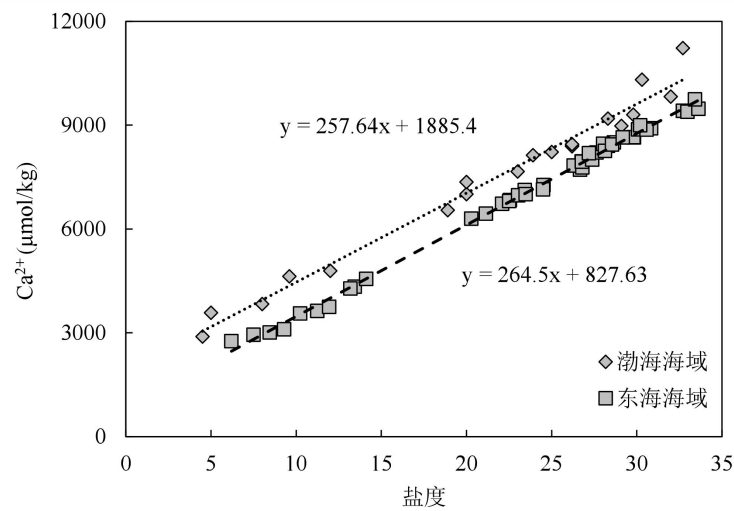


图 14 渤海海域、东海海域钙浓度和盐度相关关系图

南海开阔海域盐度变化区间较小，钙盐比基本维持在 293 左右，如图 15 所示，因此，基本可以利用钙盐比粗略估算南海海域采集海水样品中 Ca^{2+} 浓度。如在南海海域采集海水样品盐度为 33 时，以钙盐比约为 293 计算样品钙浓度约为 $9670 \mu\text{mol/kg}$ ，当称取样品重量为 4.0 g （精确至 0.0001 g ）时，钙总量约为 $38680 \mu\text{mol}$ ，若预络合样品中 95% 的 Ca^{2+} ，即 $36745 \mu\text{mol}$ ，预络合所需 EGTA 量为 $36745 \mu\text{mol}$ ，EGTA 标准使用液 I 浓度为 $10000 \mu\text{mol/L}$ ，因此预络合所需 EGTA 标准使用液 I 体积为 3.675 mL ，当温度为 $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，依密度计算得预络合 EGTA 贮备液重量为 3.675 g 。

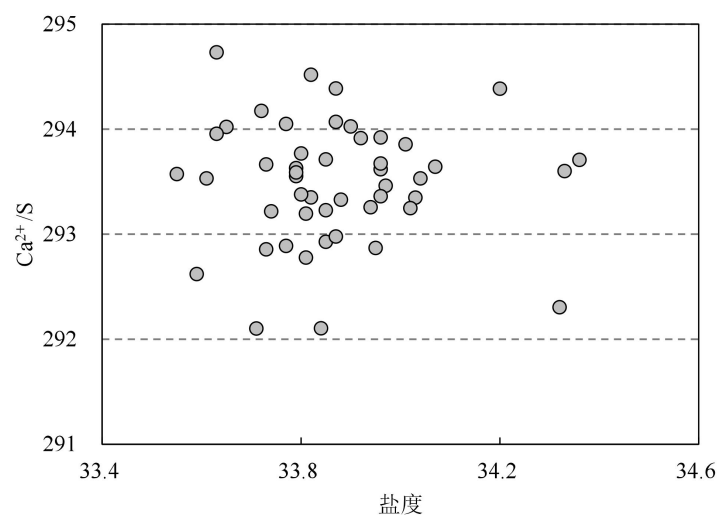


图 15 2021 年 5 月南海海域钙盐比和盐度相关关系图

(3) 滴定体积预估

依据预络合时加入 EGTA 标准使用液I和 EGTA 标准使用液II的量，滴定终点可能会出现三种情况：滴定曲线的中间位置（图 16）、过早即前半部位置（图 17）和过晚即后半部位置（图 18）。

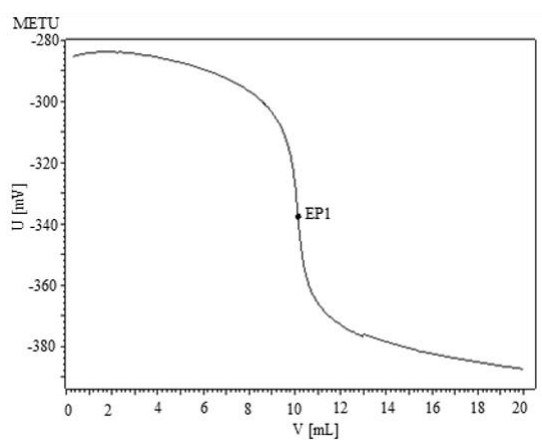


图 16 滴定终点位于曲线中部位置

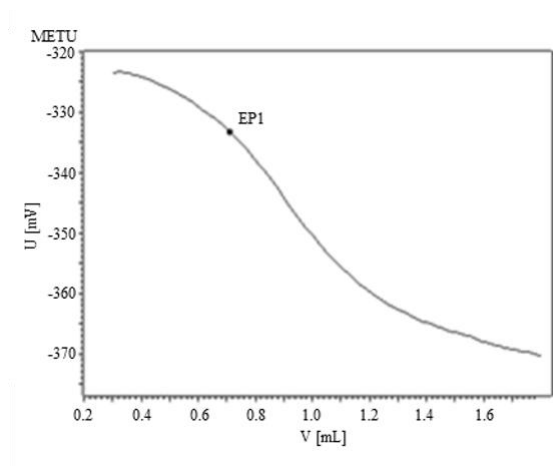


图 17 滴定终点位于曲线前半部位置

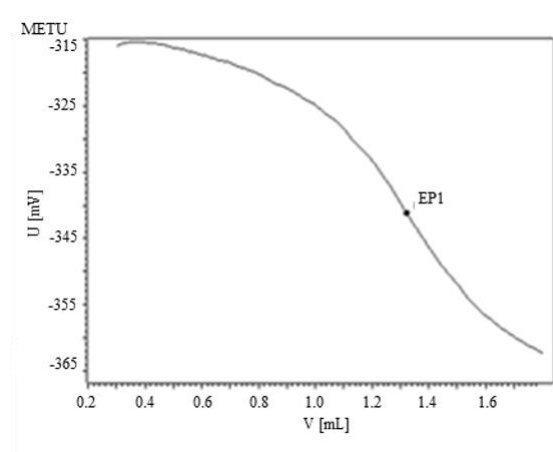


图 18 滴定终点位于曲线后半部位置

选取高、中、低三个浓度梯度的海水样品进行对比分析，测定结果见表 18。对比结果表明，滴定终点在滴定曲线中间在不同浓度梯度样品测定时同一样品重复测定的相对标准偏差均低于 0.5‰，而滴定终点在滴定曲线前半部即过早或滴定曲线后半部即过晚时，同一样品重复测定的相对标准偏差基本都超过 1‰，在低浓度样品测定时相对标准偏差甚至超过 10‰。因此，滴定终点在滴定曲线中间能够较好地达到测定精度要求。

表 18 滴定终点出现位置不同对比结果

样品 Ca^{2+} 浓度分类	滴定终点出现时间	测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	同一样品重复测定的相对标准偏差 (‰)
高浓度	中间	10112	0.5
	过早	10118	1.3
	过晚	10088	2.5
中浓度	中间	7220	0.2
	过早	7222	2.0
	过晚	7225	2.1

样品 Ca^{2+} 浓度分类	滴定终点出现时间	测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	同一样品重复测定的相对标准偏差 (%)
低浓度	中间	2452	0.3
	过早	2413	4.3
	过晚	2476	13.8

标准编制组依托各项业务监测或科研项目采集渤海、东海及南海实际样品进行测定，发现不同海区同一盐度样品对应的 Ca^{2+} 浓度不同。

在渤海海域采集盐度为 33 的海水样品，经预络合后的样品中约有 $2080 \mu\text{mol Ca}^{2+}$ ，滴定所需 EGTA 总量为 $2080 \mu\text{mol}$ ，使用 $2000 \mu\text{mol}$ EGTA 标准使用液II滴定时，估算滴定体积为 1.040 mL ，可设定停止体积为 2.1 mL 。

黄海不同盐度的海水钙离子测定预络合所需 EGTA 标准使用液I的建议质量、预估滴定体积及建议设置停止体积参考渤海海区设定。

在东海海域采集盐度为 33 的海水样品，经预络合后的样品中约有 $1910 \mu\text{mol Ca}^{2+}$ ，滴定所需 EGTA 总量为 $1910 \mu\text{mol}$ ，使用 $2000 \mu\text{mol}$ EGTA 标准使用液II滴定时，估算滴定体积为 0.955 mL ，可设定停止体积为 1.9 mL 。

在南海海域采集盐度为 33 的海水样品，经预络合后的样品中约有 $1935 \mu\text{mol Ca}^{2+}$ ，滴定所需 EGTA 总量为 $2050 \mu\text{mol}$ ，使用 $2000 \mu\text{mol}$ EGTA 标准使用液II滴定时，估算滴定体积为 0.968 mL ，可设定停止体积为 1.9 mL 。

因此，假设称取样品质量均为 4.0000 g ，EGTA 标准使用液I浓度为 10 mmol/L ，EGTA 标准使用液II浓度为 3 mmol/L ，标准编制组给出不同海域不同盐度预络合所需 EGTA 标准使用液I重量及预估滴定体积，见表 19，作为标准文本资料性附录（附录 B），供标准使用者参考使用。但中国海域情况复杂，还应根据各海域具体情况谨慎设定。盐度低于 20 的海水 Ca^{2+} 估算浓度误差较大，可先按照表 19 中建议称取预络合所需 EGTA 标准使用液I用量，并充分高估停止体积后进行测定，初步获得滴定终点体积后，修改预络合中所需 EGTA 标准使用液I用量及停止体积重复测定。

表 19 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的质量、预估滴定体积及设置停止体积

样品 盐度	估算钙浓度 ($\mu\text{mol/kg}$)			估算预络合所需 EGTA 标准使用液I重量 (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	/

5.7.2.2 样品搅拌

使用 EGTA 标准溶液Ⅱ测定样品时，应保持搅拌使滴定液尽快均匀分散，提高测定精度。当进行搅拌，根据钙离子选择电极响应速度以及电极说明，本标准验证时设置搅拌速度控制在 800 r/min~1000 r/min，得到的滴定曲线如图 19A 所示，线形平滑正确；当不搅拌时，得到的滴定曲线如图 19B 所示，无法准确判断滴定终点。由于每个实验室所使用的滴定杯并不完全相同，因此搅拌速度的要求应以滴定溶液充分搅拌的同时液面不出现漩涡或明显气泡为宜。

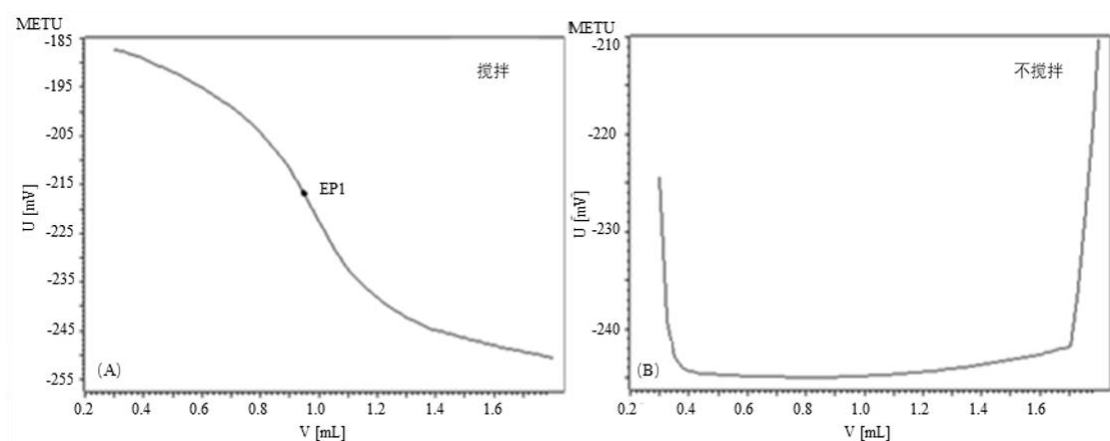


图 19 搅拌与否的测定结果差别对比

5.7.3 EGTA 标准使用液Ⅱ浓度标定

参考 Grasshoff 等人编著的《Methods of Seawater Analysis》^[1]、Cao 和 Dai^[31]文献，去除环境温度影响，EGTA 标准使用液Ⅱ及钙标准溶液均使用重量法进行称重。

稀释 EGTA 标准使用液Ⅰ以制备 EGTA 标准使用液Ⅱ，首先计算稀释系数和 EGTA 标准使用液Ⅱ密度。稀释因子由公式（1）计算。

$$F = m_{\text{EGTA-STD}} / m_{\text{EGTA}} \quad (1)$$

式中：F——EGTA 标准使用液Ⅰ稀释成 EGTA 标准使用液Ⅱ的稀释因子；

m_{EGTA} ——EGTA 标准使用液Ⅱ总质量，g；

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

密度由公式（2）计算。

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

式中： ρ ——EGTA 标准使用液Ⅱ的密度，g/mL；

m_{EGTA} ——EGTA 标准使用液Ⅱ总质量，g；

250——溶液体积，mL。

以人工配制的海水标准样品标定 EGTA 标准使用液Ⅱ的浓度^[1, 31]。称取一定量的海水标准样品（一般为 4.0 g，精确至 0.0001 g）至内置搅拌子的滴定杯中，再加入适量的 EGTA 标准使用液Ⅰ（ $c(\text{EGTA}) \approx 10000 \mu\text{mol/L}$ ）以络合水样中大部分的钙离子，继续使用 EGTA 标准使用液Ⅱ（ $c(\text{EGTA}) \approx 3000 \mu\text{mol/L}$ ）进行滴定。

初始一般直接加入高浓度 EGTA 溶液络合样品中绝大部分 Ca^{2+} 是为了避免调节 pH 形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 螯合物时 Ca^{2+} 的共沉淀损失，另一方面也加快了用 EGTA 标准使用液II进行电位滴定的试验进程。测定样品前必须确定预络合时加入的 EGTA 标准使用液I ($c(\text{EGTA}) \approx 10000 \mu\text{mol/L}$) 的量，一般需络合水样中 90%~95% 的 Ca^{2+} ，而样品 Ca^{2+} 浓度即由预络合时加入的 EGTA 标准使用液I 的量加上滴定终点对应的 EGTA 标准使用液II ($c(\text{EGTA}) \approx 3000 \mu\text{mol/L}$) 用量联合求得。以 EGTA 标准使用液II 滴定量 V 为横坐标，电极电位 E 为纵坐标，绘制滴定曲线。具体流程见图 20。

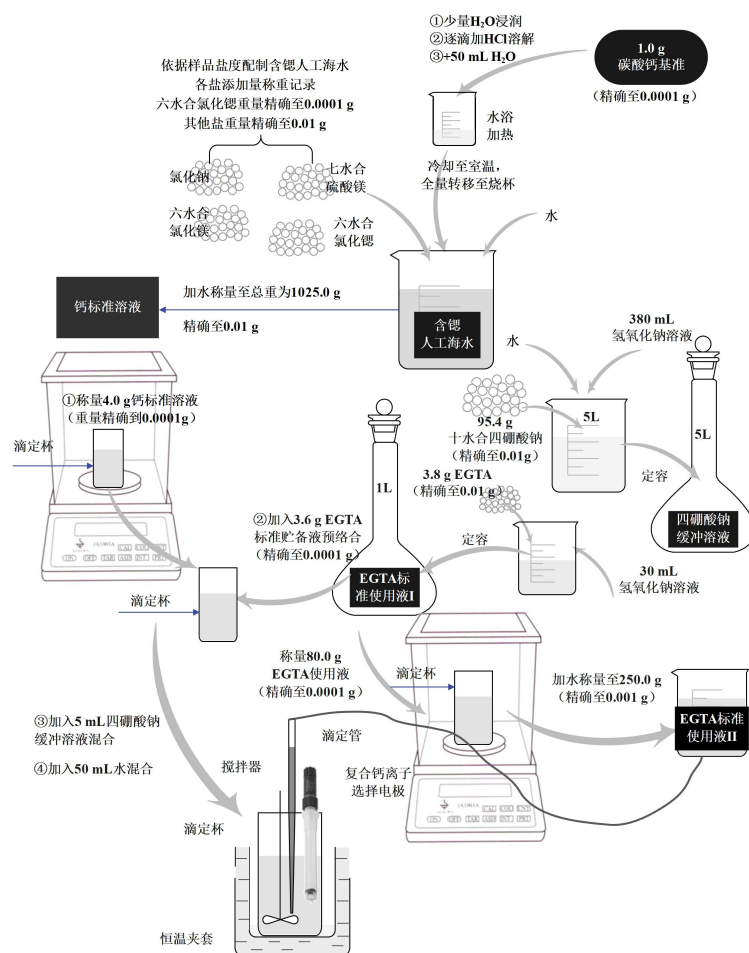


图 20 EGTA 标准使用液II标定流程图

EGTA 标准使用液II浓度由公式 (3) 计算。

$$C_s = \frac{m_w}{V_s + m_0 / (\rho \times F)} \times 9756 \quad (3)$$

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

m_w ——钙标准溶液的质量，g；

V_s ——电位突跃点对应的 EGTA 标准使用液II的体积，mL；

m_0 ——标定时加入 EGTA 标准使用液I的质量，g；

ρ ——EGTA 标准使用液II的密度，g/mL；

F ——EGTA 标准使用液I稀释成 EGTA 标准使用液II的稀释因子；
9756——钙标准溶液的浓度， $\mu\text{mol/kg}$ 。

5.7.4 样品测定

样品测定与 EGTA 标准使用液II浓度标定的过程相似（图 21）。称取一定量的样品（一般为 4.0 g（精确至 0.0001 g）至滴定杯中，再加入适量的 EGTA 标准使用液I以络合水样中大部分的 Ca^{2+} ，再使用 EGTA 标准使用液II进行滴定，试验过程中需保持恒温，最终得到滴定曲线。以 EGTA 标准使用液II滴定量 V 为横坐标，电极电位 E 为纵坐标，绘制滴定曲线。由于海水中 Ca^{2+} 本底浓度较高（盐度 35 时约 10000 $\mu\text{mol/kg}$ ），而由 CaCO_3 沉淀、溶解、生物钙化等自然过程引发的浓度变化仅为几十微摩尔每千克，为确保有效捕捉上述细微变化信号、保障数据的准确性与可靠性，因此每个样品至少进行 1 次平行测定，测定结果按平均值报出。测定结束后，关闭程序，清洗电极，妥善保存。

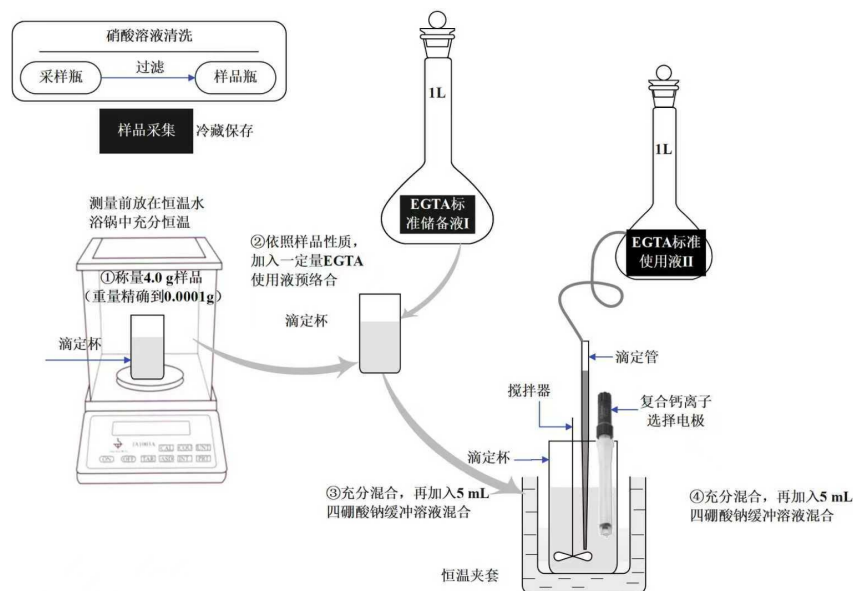


图 21 海水样品测定流程

5.7.5 空白试验

第一，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，应对不含待测物质的样品，用与实验室样品同样的操作步骤进行空白试验。然而，在实际滴定空白样品的过程中，由于无法识别等当点，因此无法得到空白样品中的钙浓度。此外，本方法不涉及标准曲线的建立，故无法通过标准曲线定量空白样品。因此，空白试验在本标准中不具备可操作性。第二，相关标准如《水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法》（GB 7477-87）及国际指南《Method of Seawater Analysis》和经典文献均未对海水钙的空白试验作出规定。综上所述，空白试验不适用于本标准的相关要求。

5.8 结果计算

5.8.1 计算公式

电位滴定法是一种通过电位突跃指示滴定终点的方法，通常终点判断的方法有 E-V 曲线法、一级微商法、二级微商法。滴定终点在几何意义上对应电位-体积曲线的拐点，其严格的数学判据为二阶导数等于零且发生符号变化。一阶导数法通过寻找电位变化速率的极值来间接判断终点，但该极值在实际离散、含噪实验数据中往往不唯一，易受随机误差和平台区干扰。相比之下，二阶导数法直接利用拐点条件，通过二阶导数由负变正的区间来定位终点，其判据更符合滴定终点的物理和数学本质。对于离散实验数据，二阶导数法不要求导数精确为零，只需识别符号变化区间并进行插值即可确定终点，从而降低了人为判断的不确定性。尽管二阶导数在数值计算中对噪声较为敏感，但终点的判定基于符号变化而非数值大小，因此结果具有更好的稳定性和重复性。综上所述，从理论定义、误差传播及实验数据处理角度来看，二阶导数法比一阶导数法能够更准确地确定电位滴定终点。

从滴定结果（图 22）可以看出，曲线无明显突跃，E-V 曲线法、一级微商法无法准确获得滴定终点对应加入的 EGTA 标准使用液Ⅱ体积，因此推荐对数据进行二级微商法处理，以精确计算滴定突跃点对应加入的 EGTA 标准使用液Ⅱ体积。

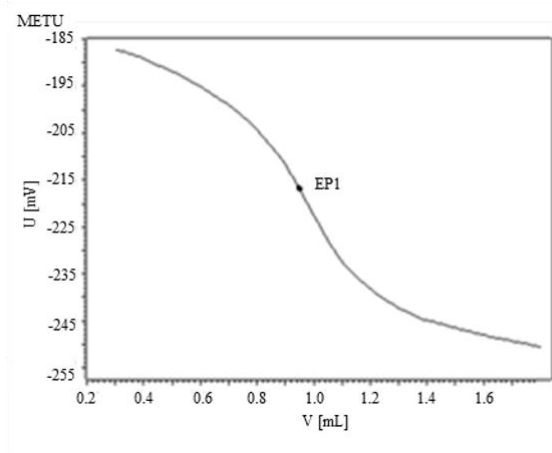


图 22 滴定结果曲线图

根据 E-V 滴定曲线的性质，在滴定终点，E-V 滴定曲线二阶导数等于零且左右变号，利用有限差分求解 E-V 曲线的二阶导数计算滴定终点 V_{eq} ，若测定过程记录的 E-V 数据 i 对，计算公式为：

$$\frac{dE}{dV} \approx \frac{E_{n+1} - E_{n-1}}{2(V_{n+1} - V_{n-1})} \quad (4)$$

式中： E_n ——记录的第 n 个电位值，mV；

V_n ——记录的第 n 个滴定液添加体积，mL。

$$\frac{d^2E}{dV^2} = \frac{d}{dV} \left(\frac{dE}{dV} \right) \approx \frac{\left(\frac{dE}{dV} \right)_{n+\frac{1}{2}} - \left(\frac{dE}{dV} \right)_{n-\frac{1}{2}}}{\frac{1}{2}(V_{n+1}+V_{n-1})-V_n} \approx \frac{4}{V_{n+1}+V_{n-1}-2V_n} \left[\frac{E_{n+1}-E_n}{V_{n+1}-V_n} - \frac{E_n-E_{n-1}}{V_n-V_{n-1}} \right] \quad (5)$$

式中： E_n ——记录的第 n 个电位值，mV；

V_n ——记录的第 n 个滴定液添加体积，mL。

以 EGTA 标准溶液滴定量 V 为横坐标，二级微商 $\frac{d^2E}{dV^2}$ 为纵坐标，等当点二级微商为 0，

且第 k 点 $\frac{d^2E}{dV^2_k}$ 和第 $k+1$ 点 $\frac{d^2E}{dV^2_{k+1}}$ 符号相反，则这 2 点的连线与 V 坐标轴的交点即为 V_{eq} 。

可以借助多种软件直接引用二级微商法函数进行计算，也可以自行计算，以下给出计算过程：

记录滴定过程中 EGTA 标准使用液 II 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 的体积差，mL；

ΔE_i ：每次滴加 EGTA 标准使用液 II 引起的电位变化值，mV；

一级微商值：滴加 EGTA 标准使用液 II 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 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 (6) 计算电位突跃点对应 EGTA 标准使用液 II 体积 V_0 ，mL：

$$V_0 = V + \frac{a}{a-b} \times \Delta V \quad (6)$$

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 浓度标定时， V_0 即为 V_S ；样品测定时， V_0 即为 V_{eq} 。

样品中 Ca^{2+} 浓度按照公式 (7) 计算：

$$b_i = \frac{(V_{eq} + m_i / (\rho \times F))}{m_i} \times C_s \quad (7)$$

式中： b_i ——样品中钙的质量摩尔浓度， $\mu\text{mol/kg}$ ；

V_{eq} ——突跃点对应的 EGTA 标准使用液 II 的体积，mL；

m_i ——样品质量，g；

m_1 ——EGTA 标准使用液 I 质量，g；

ρ ——EGTA 标准使用液 II 的质量浓度，g/mL；

F ——EGTA 标准使用液 I 稀释成 EGTA 标准使用液 II 的稀释因子；

C_s ——EGTA 标准使用液 II 的摩尔浓度， $\mu\text{mol/L}$ 。

5.8.2 计算示例

以测量实际海水钙为例，称量海水样品质量 m_i 为 4.0785 g，称量 EGTA 标准使用液 I 质量 m_1 为 4.0648 g。使用公式（2），计算得到 EGTA 标准使用液 II 的密度 ρ 为 1 g/L。根据公式（1），计算得到 EGTA 标准使用液 I 稀释成 EGTA 标准使用液 II 的稀释因子 F 为 0.32。

根据 GB/T 9725-2007 中的二级微商法确定滴定终点（图 23A）。由表 20 可知，一级微商的最大值为 -96.2，但是一阶导数法易受随机误差和平台区干扰（图 23B）。因此，使用二阶导数法直接利用拐点条件。由表 20 可知，二级微商为零之点在 -295.9 和 295.9 之间，通过二阶导数由负变正的区间来定位终点（图 23C）。根据公式（6），最终确定滴定终点 V_{eq} 为 0.833 mL。将上述参数代入公式（7），得到钙的质量摩尔浓度为 10303 $\mu\text{mol/kg}$ 。

表 20 二级微商法确定终点的示例

仪器导出数据			ΔV (mL)	一级微商	二级微商
V (mL)	E (mV)	ΔE (mV)		$\Delta E/\Delta V$	
0.300	-273.1	0.0	0.026	0.0	-147.9
0.326	-273.2	-0.1	0.026	-3.8	-295.9
0.352	-273.5	-0.3	0.026	-11.5	-147.9
0.378	-273.9	-0.4	0.026	-15.4	-147.9
0.404	-274.4	-0.5	0.026	-19.2	-147.9
0.430	-275.0	-0.6	0.026	-23.1	0.0
0.456	-275.6	-0.6	0.026	-23.1	-295.9
0.482	-276.4	-0.8	0.026	-30.8	-147.9
0.508	-277.3	-0.9	0.026	-34.6	147.9
0.534	-278.1	-0.8	0.026	-30.8	147.9
0.560	-278.8	-0.7	0.026	-26.9	-443.8
0.586	-279.8	-1.0	0.026	-38.5	0.0
0.612	-280.8	-1.0	0.026	-38.5	-443.8
0.638	-282.1	-1.3	0.026	-50.0	0.0
0.664	-283.4	-1.3	0.026	-50.0	-443.8
0.690	-285.0	-1.6	0.026	-61.5	295.9
0.716	-286.4	-1.4	0.026	-53.8	-295.9
0.742	-288.0	-1.6	0.026	-61.5	-739.6
0.768	-290.1	-2.1	0.026	-80.8	-147.9
0.794	-292.3	-2.2	0.026	-84.6	-147.9
0.820	-294.6	-2.3	0.026	-88.5	-295.9
0.846	-297.1	-2.5	0.026	-96.2	295.9
0.872	-299.4	-2.3	0.026	-88.5	295.9
0.898	-301.5	-2.1	0.026	-80.8	295.9
0.924	-303.4	-1.9	0.026	-73.1	147.9
0.950	-305.2	-1.8	0.026	-69.2	591.7
0.976	-306.6	-1.4	0.026	-53.8	295.9

仪器导出数据			ΔV (mL)	一级微商	二级微商
V (mL)	E (mV)	ΔE (mV)		$\Delta E/\Delta V$	
1.002	-307.8	-1.2	0.026	-46.2	147.9
1.028	-308.9	-1.1	0.026	-42.3	-443.8
1.054	-310.3	-1.4	0.026	-53.8	591.7
1.080	-311.3	-1.0	0.026	-38.5	295.9
1.106	-312.1	-0.8	0.026	-30.8	147.9
1.132	-312.8	-0.7	0.026	-26.9	443.8
1.158	-313.2	-0.4	0.026	-15.4	0.0
1.184	-313.6	-0.4	0.026	-15.4	-443.8
1.210	-314.3	-0.7	0.026	-26.9	295.9
1.236	-314.8	-0.5	0.026	-19.2	443.8
1.262	-315.0	-0.2	0.026	-7.7	-443.8
1.288	-315.5	-0.5	0.026	-19.2	-147.9
1.314	-316.1	-0.6	0.026	-23.1	147.9
1.340	-316.6	-0.5	0.026	-19.2	295.9
1.366	-316.9	-0.3	0.026	-11.5	147.9
1.392	-317.1	-0.2	0.026	-7.7	147.9
1.418	-317.2	-0.1	0.026	-3.8	-147.9
1.444	-317.4	-0.2	0.026	-7.7	0.0
1.470	-317.6	-0.2	0.026	-7.7	0.0
1.496	-317.8	-0.2	0.026	-7.7	0.0
1.522	-318.0	-0.2	0.026	-7.7	147.9
1.548	-318.1	-0.1	0.026	-3.8	-147.9
1.574	-318.3	-0.2	0.026	-7.7	147.9
1.600	-318.4	-0.1	0.026	-3.8	-147.9
1.626	-318.6	-0.2	0.026	-7.7	-147.9
1.652	-318.9	-0.3	0.026	-11.5	295.9
1.678	-319.0	-0.1	0.026	-3.8	-147.9
1.704	-319.2	-0.2	0.026	-7.7	147.9
1.730	-319.3	-0.1	0.026	-3.8	-295.9
1.756	-319.6	-0.3	0.026	-11.5	230.1
1.782	-319.7	-0.1	0.026	-5.6	/
1.800	-319.8	-0.1	0.026	/	/

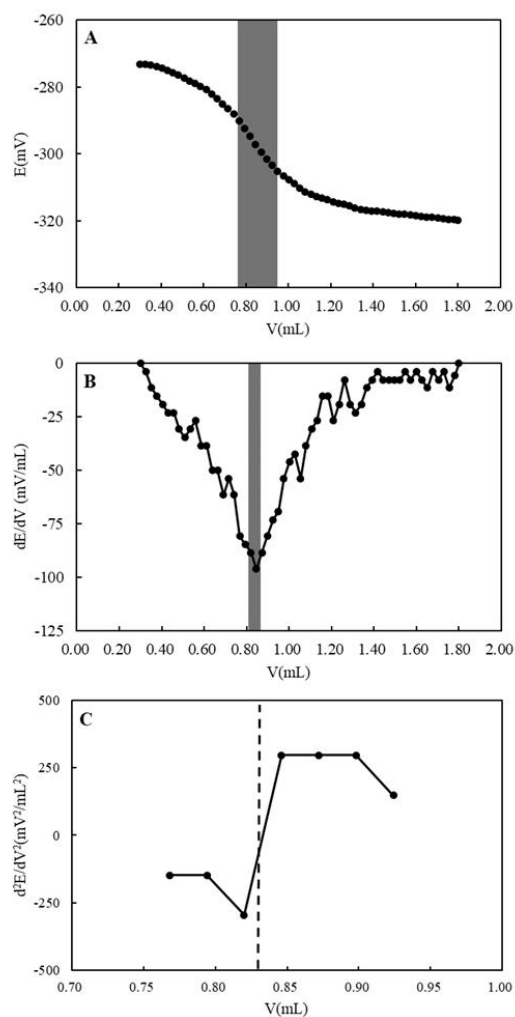


图 23 滴定曲线、一阶导曲线及滴定终点附近二阶导曲线

5.9 检出限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 的要求，对方法检出限进行规定的方法有两种。第一种方法是针对空白试验中检测出目标物的方法，对本标准不适用。因此采用第二种方法，即空白试验中未检测出目标物的检出限确定法。按照 HJ 168-2020 的要求，参考《水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法》（GB 7477-87），得到估计方法检出限值为 $50 \mu\text{mol/kg}$ 。因此，本方法按照样品分析的全部步骤，选取两个同浓度的实际样品分别测定 7 次（表 21），计算测定方差，方差较大者记为 S_A^2 ，方差较小者记为 S_B^2 ，直至 $S_A^2/S_B^2 < 3.05$ ，按照公式（8）和公式（9）计算方法检出限。同时以 4 倍检出限作为测定下限。

$$S_p = \sqrt{\frac{v_A S_A^2 + v_B S_B^2}{v_A + v_B}} \quad (8)$$

$$MDL = t_{(v_A + v_B, 0.99)} \times S_p \quad (9)$$

式中： MDL ——方法检出限；
 S_p ——组合标准偏差；
 S^2_A ——样品方差，较大值；
 S^2_B ——样品方差，较小值；
 ν_A ——方差较大批次的自由度，取值为6；
 ν_B ——方差较大批次的自由度，取值为6；
 t ——自由度为 $\nu_A + \nu_B$ ，取值12，置信度为99%时的 t 分布（单侧），取值为2.681。

表 21 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		试样	
		浓度1	浓度2
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	134	137
	2	149	93
	3	156	143
	4	176	93
	5	170	101
	6	147	118
	7	224	86
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		165	110
方差 ($\mu\text{mol/kg}$)		30	23
相对标准偏差 (%)		17.9	20.6
S^2_A/S^2_B		1.7	
S_p		24	
t 值		2.681	
MDL ($\mu\text{mol/kg}$)		65	

首先，本标准是针对钙单一组分的分析方法，由表 21 确定本试验内海水中钙的检出限 65 $\mu\text{mol/kg}$ 。但是样品测定结果的相对标准偏差过大（17.9%和 20.6%）。由于本标准采用二级微商法判定滴定终点，该方法要求滴定过程需采集足够数量的电位数据点以保障等当点判定精度，而在滴定极低钙浓度水体时，难以得到足够的电位数据点确保理想的精度。因此，此类水体滴定过程中可采集的数据点较少，无法满足二级微商法的计算要求，进而无法支撑方法检出限的测定工作不适用于极低钙浓度水体的测定。

其次，本方法的核心适用对象为天然海水，根据图 24 和表 22，我国四大海区钙浓度约为 8800 $\mu\text{mol/kg}$ ~10200 $\mu\text{mol/kg}$ ，远高于方法估计的检出限。近岸海域低盐区（盐度>2）主要分布在辽河口、黄河口、长江口、珠江口等河口区域，其钙浓度也超过 1000 $\mu\text{mol/kg}$ 。基于此，本方法的检出限与测定下限指标，对天然海水样品的实际测定不构成关键制约。

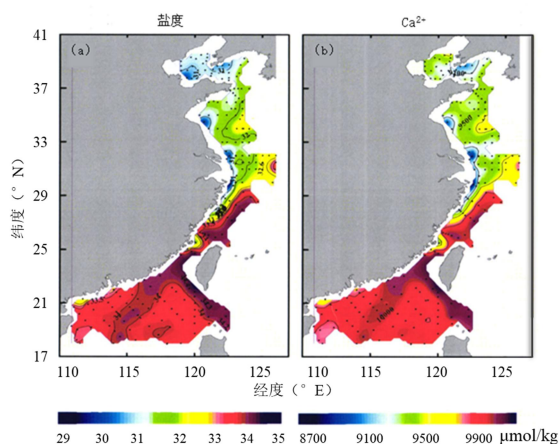


图 24 中国近海表层 Ca^{2+} 与盐度关系^[26]

表 22 4 月至 6 月中国各海区表层平均盐度、平均 Ca^{2+} 浓度^[26]

海区	平均盐度	平均 Ca^{2+} 浓度 ($\mu\text{mol/kg}$)
南海	33.87 ± 0.35	9987 ± 94
东海	32.70 ± 1.23	9654 ± 317
南黄海	31.76 ± 0.64	9426 ± 166
北黄海	31.36 ± 0.35	9357 ± 110
渤海	30.99 ± 0.44	9464 ± 103

最后，相关标准例如《水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法》（GB 7477-87）也未对钙的检出限进行规定，同时国际指南《Method of Seawater Analysis》和经典文献均未对海水钙的检出限进行规定。

综上所述，检出限不适用于本标准的相关要求。

5.10 方法测定范围

本方法的适用对象为天然海水。编制组通过开展验证实验并结合文献调研，得到在近岸海域的低盐区（盐度 >2 ）钙浓度的变化范围。在辽河口、黄河口、长江口、珠江口等典型河口区域中，钙浓度最小值出现在珠江口，为 $1239 \mu\text{mol/kg}$ （盐度为 2.1）；最大值出现在胶莱河口，为 $16630 \mu\text{mol/kg}$ （盐度为 9.2）。在渤海、黄海、东海和南海海域，钙浓度范围为 $6755 \mu\text{mol/kg} \sim 10227 \mu\text{mol/kg}$ 。此外，通过测定国内外海水标准物质中的钙浓度，结果显示 IAPSO Batch P154 海水的钙浓度最高，为 $10278 \mu\text{mol/kg}$ 。因此，本方法测定范围为 $1200 \mu\text{mol/kg} \sim 17000 \mu\text{mol/kg}$ 。

5.11 方法中涉及仪器引入的不准确度分析

5.11.1 不确定度评定原则

在测量不确定度评定实践中，测量数据服从正态分布是常用的默认假设。然而在实际测量场景中，受测量方法、仪器特性、环境干扰等多种因素影响，大量测量数据往往呈现非正态分布特征。当数据偏离正态分布时，不仅标准偏差的计算逻辑与方法需要调整，置

信因子的取值也会发生显著变化，二者间的对应关系更不再遵循正态分布下的经典规律。

表 23 列出了几种常见非正态分布的标准偏差计算要点及对应置信因子的取值关系，为实际评定工作提供参考。

表 23 几种非正态分布的标准偏差与置信因子的关系

概率分布	均匀分布	三角分布	梯形分布	反正弦分布
标准偏差 σ	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	$\frac{a}{\sqrt{6}}$	$A \frac{\sqrt{1+\beta^2}}{\sqrt{6}}$	$\frac{a}{\sqrt{2}}$
置信因子 k ($p=100\%$)	$\sqrt{3}$	$\sqrt{6}$	$\frac{\sqrt{6}}{\sqrt{1+\beta^2}}$	$\sqrt{2}$

其中，均匀分布适用于仪器最大允许误差（MPE）及量化误差的不确定度评定，本标准规定，所有涉及不确定度分析的环节，均应采用均匀分布模型开展评定。

标准不确定度有两类评定方法：A 类评定和 B 类评定。其中，A 类评定适用于有足够测量数据可进行统计分析的场景，核心是通过对被测量进行多次重复测量（如 n 次等精度重复测量），利用统计方法计算实验标准偏差，进而得到标准不确定度分量，其本质是量化随机因素（如环境微小波动、仪器示值随机漂移）带来的不确定度；B 类评定则适用于无法获取重复测量数据，需通过非统计方法估算的场景，当缺乏测量数据时，可依据经验、文献资料、校准证书、仪器说明书等信息，结合分布类型（如均匀分布等）估算标准不确定度，其本质是量化系统因素（如仪器固有误差、标准物质证书误差）或无法统计的随机因素带来的不确定度。二者按一定规则合成，即可得到被测量的合成标准不确定度。

标准中开展方法精密度评定时，使用的天平、电位滴定仪等器具，其不确定度分量无法通过重复测量统计获得，需依据仪器校准证书、技术说明书等资料估算，适用于 B 类不确定度评定。

5.11.2 标准中引入的不确定度计算过程

5.11.2.1 天平

标准中使用 3 种分度天平，其中 EGTA 储备液及标准使用液Ⅱ配制过程中使用分度为 0.1 mg 及 1 mg 的电子天平，钙标准溶液配制中使用分度 0.1 mg 及 0.01 g 的电子天平，其中分度 0.01 g 的电子天平最大允许误差最大。

（1）0.1 mg 的电子天平：

偏载误差：最大允许误差 MPE 为 1.0 mg；

重复性：检定结果为 0.2 mg；

示值误差：0.01 g ≤ m ≤ 50 g，最大允许误差 MPE 为 0.5 mg；

示值误差：50 g ≤ m ≤ 200 g，最大允许误差 MPE 为 1 mg。

（2）1 mg 的电子天平：

偏载误差：最大允许误差 MPE 为 0.01 g；

重复性：检定结果为 0.003 g；

示值误差：200 g≤m≤300 g，最大允许误差 MPE 为 0.015 g。

(3) 0.01 g 的电子天平：

偏载误差：最大允许误差 MPE 为 0.1 g；

重复性：检定结果为 0.02 g；

示值误差：500 g≤m≤2000 g，最大允许误差 MPE 为 0.1 g。

标准不确定度公式如下：

$$u(m) = \frac{MPE}{\sqrt{3}} \quad (10)$$

式中， $u(m)$ ——称重引入的不确定度；

MPE ——最大允许误差。

试样称重引入的相对标准偏差公式如下：

$$u_{\text{rel}}(m_1) = \frac{u(m)}{m_1} \quad (11)$$

式中， $u(m_1)$ ——称重引入的不确定度；

m ——称重质量。

合成标准不确定度计算（见表 24）：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} \quad (12)$$

表 24 标准不确定度分量汇总表

标准不确定度符号	不确定度来源
u_1	天平偏载误差
u_2	天平称量重复性
u_3	天平示值误差

称量 EGTA 时引入的相对标准偏差为 7.60×10^{-5} ，称量 EGTA 标准使用液 I 时引入的相对标准偏差为 7.22×10^{-6} ，称量碳酸钙标准品时引入的相对标准偏差为 2.88×10^{-4} ，EGTA 标准使用液 II 称量总重时引入的相对标准偏差为 3.48×10^{-5} ，钙标准溶液称量总重时引入的相对标准偏差为 5.63×10^{-5} 。

5.11.2.2 电位滴定仪

自动电位滴定仪引入的测量误差，主要来源于两方面：一是电子滴定器示值偏差；二是电位示值偏差。

(1) 电子滴定器

在电子滴定器的不确定度评定中，最小分辨容积对应的量化误差通常按均匀分布处理，电子滴定器分辨率普遍优于 1/10000，以 1/10000 算。由电子滴定器的容积示值偏差引入相对标准偏差公式如下：

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{a}{\sqrt{3} \times V} = \frac{V \times \frac{1}{1000} \times \frac{1}{2}}{\sqrt{3} \times V} \quad (13)$$

式中, a ——电子滴定器最小分辨容积的一半;

V ——电子滴定器总容积。

由电子滴定器的容积示值偏差引入相对标准偏差为 2.89×10^{-5} 。

(2) 电计示值

根据 JJG 814-2015《自动电位滴定仪检定规程》，电计示值误差的计算公式为：

$$\Delta E = \frac{\overline{E_a} - E_b}{E_c} \times 100\% \quad (14)$$

式中, ΔE ——电计示值误差, %FS;

$\overline{E_a}$ ——两次测量电计示值平均值, mV;

E_b ——检定仪的标准电位信号值, mV;

E_c ——自动电位滴定仪满量程电位值, mV。

标准不确定度公式为：

$$u^2(\Delta E) = c_1^2 u^2(\overline{E_a}) + c_2^2 u^2(E_b) \quad (15)$$

灵敏度系数公式为：

$$c_1 = \frac{\partial(\Delta E)}{\partial(\overline{E_a})} = \frac{1}{E_c} \quad (16)$$

$$c_2 = \frac{\partial(\Delta E)}{\partial(E_b)} = -\frac{1}{E_c} \quad (17)$$

标准器为 0.0006 级 pH 检定仪，其电压标准值的最大允许误差是 0.01%FS，标准器引入的不确定度为：

$$u(E_b) = \frac{0.01\% \times E_c}{\sqrt{3}} \quad (18)$$

各品牌仪器由标准器引入的不确定度分别为万通：0.138 mV；先驱威锋：0.277 mV；雷磁和碳测：0.231 mV。

输入量引入的不确定度来源主要为重复测量引入的不确定度 $u_1(\overline{E_a})$ 和仪器分辨率引入的不确定度 $u_2(\overline{E_a})$ ：重复测量不确定度采用 A 类评定方法，JJG 814-2015 规程中规定 0.05 级电计示值重复性 $\leq 0.025\%$ ，仪器电计示值重复性换算为 600 mV 时的值为 0.15 mV。

$$u_1(\overline{E_a}) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (19)$$

经计算, u_1 为 0.106 mV。

仪器分辨率为 0.01 mV，因此分辨率引入不确定度为：

$$u_2(\overline{E_a}) = \frac{0.01/2}{\sqrt{3}} \quad (20)$$

经计算， u_2 为 0.0029 mV。

由于 $u_2(\overline{E_a}) < u_1(\overline{E_a})$ ，所以 $u_2(\overline{E_a})$ 可忽略， $u(\overline{E_a}) = u_1(\overline{E_a})$ 。

$$u(\Delta E) = \sqrt{c_1^2 u^2(\overline{E_a}) + c_2^2 u^2(E_b)} \quad (21)$$

因此，计算得到万通电位滴定仪的不确定度为 7.20×10^{-5} ；先驱威锋电位滴定仪的不确定度为 3.62×10^{-5} ；雷磁和碳测电位滴定仪的不确定度为 4.35×10^{-5} 。

5.11.2.3 一级标准物质

碳酸钙，一级标准物质，纯度 $P=99.97\%$ ，相对不确定度优于 0.06%。计算标准物质自身的标准不确定度：

$$u(P) = P \times u_{\text{rel}}(P) \quad (22)$$

纯度贡献的不确定度：

$$u_1 = m \times u(P) \quad (23)$$

称量贡献的不确定度：

$$u_2 = P \times u(m) \quad (24)$$

纯度贡献的不确定度： u_1 为 0.0006 g；

称量贡献的不确定度： u_2 为 2.88×10^{-4} g

$$u_{\text{c-rel}}(m) = \sqrt{u_{1\text{-rel}}(m)^2 + u_{2\text{-rel}}(m)^2} \quad (25)$$

经计算， $u_{\text{c-rel}}=0.0006$ 。

5.11.3 标准中 B 类不确定度评定

钙标准溶液的不确定度，由碳酸钙纯度、称重及称量总重共同引入：

$$u_{\text{rel}}(\text{Ca}) = \sqrt{(6.0 \times 10^{-4})^2 + (5.63 \times 10^{-5})^2} = 6.0 \times 10^{-4} \quad (26)$$

EGTA 标准使用液 II 不确定度，由 EGTA 称重、EGTA 标准使用液 I 称重及称量总量不确定度共同引入：

$$u_{\text{rel}}(\text{EGTA}) = \sqrt{(7.60 \times 10^{-5})^2 + (7.22 \times 10^{-6})^2 + (3.48 \times 10^{-5})^2} = 1.05 \times 10^{-4} \quad (27)$$

将自动电位滴定仪的误差合并计算，得标准中不确定结果为：

$$u_{\text{rel}}(\text{B}) = \sqrt{(6.0 \times 10^{-4})^2 + (1.05 \times 10^{-4})^2 + (2.89 \times 10^{-5})^2 + (7.20 \times 10^{-5})^2} = 6.14 \times 10^{-4} \quad (28)$$

不确定度为 0.06%，符合方法精密度及正确度评价要求。

5.12 方法准确度

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，在进行方法准确度验证时，需使用标准物质样品/标准物质，但是国内外目前没有钙标准海水样品/标准物质。参照国内外研究成果，通常使用钙盐比作为准确度评价标准，因此本标准开展方法准确度验证时，本标准参照国际通行实践，采用海水盐度标准样品（IAPSO 和中国系列标准海水）进行钙的精密度和正确度评价。

理论上，海水中的钙盐比相对稳定，通常在 293 左右，但由于标准海水（如 IAPSO 或中国系列标准海水）在不同批次的生产中可能存在细微的自然变异，其钙盐比并非一个固定常数。为确保准确度验证的可靠性，标准编制组对每一批采购的标准海水均进行了以下定标操作：首先，使用本标准方法及精确配制的钙标准溶液，对该批次标准海水中的钙浓度进行多次测定，以确定其钙浓度的标准值；随后，结合该批次标准海水的认定盐度值，计算得出其实际的钙盐比。在获得该比值后，即可依据标准海水盐度值的不确定度，通过误差传递公式推算出其钙浓度值的不确定度，有效解决了钙标准物质缺失的问题，从而建立起该批次标准海水作为“钙浓度验证样品”的计量溯源性。

5.12.1 精密度

5.12.1.1 标准样品重复测定的标准偏差

在国家海洋环境监测中心实验室内分别对 3 组 IPSAO 有证标准海水进行 6 次平行测定。其中，Batch P153 的盐度为 34.992 ± 0.001 ，Batch P154 的盐度为 34.996 ± 0.001 ，Batch P155 的盐度为 34.993 ± 0.001 。最终得到实验室内三种标准海水样品 Ca^{2+} 浓度测定的相对标准偏差分别为：0.03%，0.02%，0.01%（表 25）。

表 25 海水标准样品实验室内精密度数据表

平行样品编号		试样		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	10243	10278	10241
	2	10243	10278	10242
	3	10247	10275	10240
	4	10242	10280	10243
	5	10248	10279	10241
	6	10240	10275	10243
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		10244	10278	10242
标准偏差 ($\mu\text{mol/kg}$)		3	2	1
相对标准偏差 (%)		0.03	0.02	0.01

5.12.1.2 实际样品重复测定的标准偏差

在国家海洋环境监测中心实验室内分别对 3 组不同浓度的实际海水样品，包括低浓度的珠江口样品（S=2.2）、中等浓度的长江口样品（S=6.7）和高浓度的南海样品

(S=34.5) 进行 6 次平行测定, 得到实验室内三种不同的海水 Ca^{2+} 浓度测定的相对标准偏差分别为: 0.05%, 0.05%, 0.01% (表 26)。

表 26 海水实际样品实验室内精密度数据表

平行样品编号		试样		
		实际样品1	实际样品2	实际样品3
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	1324	2798	10098
	2	1323	2798	10099
	3	1324	2798	10099
	4	1323	2802	10099
	5	1322	2797	10097
	6	1324	2799	10098
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		1323	2799	10098
标准偏差 ($\mu\text{mol/kg}$)		1	1	1
相对标准偏差 (%)		0.05	0.05	0.01

5.12.1.3 同一样品测定的重现性

为了验证方法的长期重现性, 选择 IAPSO Batch P155 标准海水做长时间测定 (2018 年 11 月至 2021 年 11 月), 测定结果表明本方法的长期重现性可达 0.05% (图 25, 表 27)。

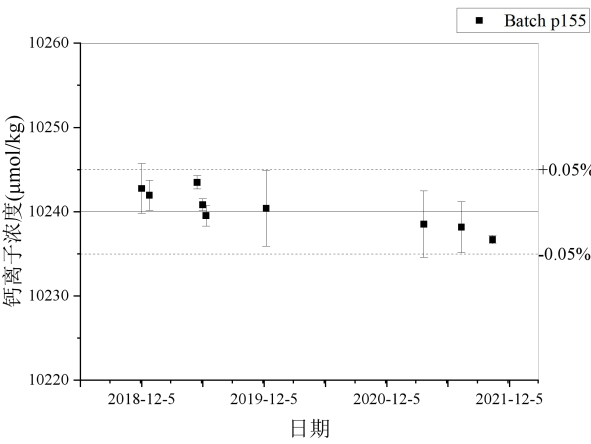


图 25 IAPSO Batch P155 标准海水长时间检测

表 27 IAPSO Batch P155 标准海水长时间测定数据

日期	钙浓度 ($\mu\text{mol/kg}$)	SD ($\mu\text{mol/kg}$)	平均钙浓度 ($\mu\text{mol/kg}$)	RSD (%)
2018-12-05	10243	3	10240	0.03
2018-12-28	10242	2		0.02
2019-05-19	10244	1		0.01
2019-06-05	10241	1		0.01
2019-06-15	10240	1		0.01
2019-12-11	10240	4		0.04
2021-03-25	10238	4		0.04

日期	钙浓度 ($\mu\text{mol/kg}$)	SD ($\mu\text{mol/kg}$)	平均钙浓度 ($\mu\text{mol/kg}$)	RSD (%)
2021-07-15	10238	3		0.03
2021-10-16	10237	1		0.01

5.12.2 正确度

5.12.2.1 使用 IAPSO 标准海水判定结果的合理性和可比性

本研究系统收集文献报道的 IAPSO 标准海水钙盐比数据与本研究实测结果，汇总于表 28。分析表明，早期报道的 IAPSO 标准海水不同批次间钙盐比的差异相对较大，Batch P61^[37]测得结果为 291.3，而 Batch P67^[40]测得结果为 293.0，二者差值达 1.7，其差异可能源于各研究钙离子测定方法，如有人采用指示剂变色的方法判定滴定终点^[9, 33]，有人采用电位滴定法判定滴定终点^[31, 40, 41]，并且各实验室自行配制的含锶人工海水之间的系统偏差。相比之下，后期报道的不同批次 IAPSO 标准海水钙盐比差异明显缩小，如 Batch P147 的钙盐比为 292.3^[33]，Batch 153 的钙盐比为 292.7^[38]，批次间差值仅为 0.4。

本研究实际测得 Batch P153 的钙盐比为 292.7，与李岩等人^[38]公开发布的同批次（P153）测定结果完全一致，充分证明本研究测定方法的可靠性及所得结果的准确性。

由于 IAPSO 标准海水由大西洋表层水制成，钙浓度随取样时空的不同可能存在天然的微小变化。因此本研究对 Batch P153、P154 及 P155 的钙离子浓度开展多次重复测定，精准标定其浓度值并计算对应钙盐比；上述批次的钙盐比与其他批次数据具有良好可比性，可作为后续方法验证中准确度评价的有效参考依据。

表 28 不同批次盐度标准海水的钙浓度和钙盐比

盐度 标准海水	盐度 标称值	钙浓度 ($\mu\text{mol/kg}$)	钙浓度/盐度 比值	数据来源
IAPSO Batch P61	35.001	10197	291.3	Shiller and Gieskes (1980) ^[37]
IAPSO Batch P67	35.000	10256	293.0	Kanamori and Ikegami (1980) ^[40]
IAPSO Batch P147	34.993	10230	292.3	Cao and Dai (2011) ^[31]
IAPSO Batch P153	34.993	10242	292.7	李岩 (2014) ^[38]
IAPSO Batch P153	34.993	10242	292.7	本研究
IAPSO Batch P154	34.996	10278	293.7	本研究
IAPSO Batch P155	34.993	10242	292.7	本研究

依据《中国海洋环境状况公报》（2013）^[15]，四个海区中，南海盐度最高，其次是东海、黄海，渤海最低，平均盐度分别为 33.89、32.76、30.09、27.34，各海区的盐度变化大致为 27.34~33.89。为了达到正确度要求，且与我国海区主要盐度范围相匹配，编制组建议在样品测定过程中，每 20 个样品或每批不足 20 个的样品，应至少测定 1 个盐度 35 系列标准海水。结合国内外研究结果和编制组开展的实验室内验证结果（表 28），初步确定

Ca²⁺测定值与盐度标准值比值的合理范围。

5.12.2.2 加标回收率在海水钙测定方法正确度评估中的不适用性

鉴于目前尚没有海水基质的钙标准物质，为验证方法的加标回收率，编制组使用CaCO₃一级标准物质，加HCl溶解，精确配制一系列CaCl₂溶液。分别对Ca²⁺平均测定浓度为1465 μmol/kg、2800 μmol/kg和10242 μmol/kg，加标浓度为798 μmol/kg、1488 μmol/kg、5122 μmol/kg的实际样品进行了6次重复加标分析。得到加标回收率最终值分别为101%±1.4%、100%±0.2%和100%±0.6%（表29），标准偏差较高，主要是由于标准钙离子溶液和加标CaCl₂溶液均为人工配置，在配制过程中均不可避免地引入系统误差，加之加标操作环节带来的额外误差，放大了测定结果的不确定度，降低了数据的可靠性，导致加标回收率的误差超过标准要求的0.1%。因此，加标回收率并不适用于本标准的应用范围。

此外，海水钙属于常量组分，我国各海区海水钙浓度约为8800 μmol/kg～10200 μmol/kg。近岸海域低盐区（盐度>2）钙浓度也能达到约1000 μmol/kg。而加标回收率验证手段更适用于微量、痕量组分的正确度评估。对常量组分（如海水钙）分析，若加标量过小易被本底测定误差掩盖，无法有效反映加标量；若加标量过大则破坏海水样品原有的离子强度，破坏基体平衡体系，违背加标回收“不改变样品基体性质”的核心原则。

因此，本标准不采用加标回收率作为海水钙测定方法的正确度判定依据。

表 29 加标回收率验证数据统计

实验室号	样品浓度：1465 μmol/kg	样品浓度：2800 μmol/kg	样品浓度：10242 μmol/kg
	加标浓度：798 μmol/kg	加标浓度：1488 μmol/kg	加标浓度：5121 μmol/kg
	回收率（%）	回收率（%）	回收率（%）
1	103	101	99.1
2	102	100	101
3	102	100	100
4	101	100	100
5	102	100	100
6	98.7	100	100

5.12.2.3 正确度评估

根据国际经典分析方法与权威指南，常量组分的正确度验证优先采用标准物质比对、经典方法比对等方式。依托海水中钙盐比稳定的固有特性，可通过盐度计算得出有证标准海水中钙离子的理论含量，据此利用实验室内相对误差确认本方法的正确度。因此，在国家海洋环境监测中心实验室内分别对3组IPSAO有证标准海水进行6次平行测定。其中，Batch P153的盐度为34.992±0.001，Ca²⁺浓度为10242 μmol/kg±2 μmol/kg；Batch P154的盐度为34.996±0.001，Ca²⁺浓度为10278 μmol/kg±2 μmol/kg；Batch P155的盐度为34.993±0.001，Ca²⁺浓度为10242 μmol/kg±2 μmol/kg。测定数据见表30，相对误差分别

为：0.02%，0.005%，0.004%。因此，海水钙的正确度采用标准海水钙盐比是否处于合理范围进行判定，并未将加标回收率列为必选或推荐的验证手段。

表 30 方法正确度实验室内确认数据表

平行样品编号		试样		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	10243	10278	10241
	2	10243	10278	10242
	3	10247	10275	10240
	4	10242	10280	10243
	5	10248	10279	10241
	6	10240	10275	10243
相对误差 (%)		0.02	0.005	0.004

5.13 质量保证和质量控制

5.13.1 精密度控制

海水中 Ca^{2+} 本底浓度较高（盐度 35 时约 $10000 \mu\text{mol/kg}$ ），而由 CaCO_3 沉淀、溶解、生物钙化等自然过程引发的浓度变化仅为几十微摩尔每千克，为确保有效捕捉上述细微变化信号、保障数据的准确性与可靠性，每个样品至少进行 1 次平行测定。按照海洋化学精密分析原则，测量结果按有效测定值的平均值报出，以减少随机误差、保证数据的可比性。

编制组统计了各验证单位 6 次测定实际海水样品的最大值和最小值的相对标准偏差。对于高浓度的南海样品（ $S=34.5$ ，实际样品 1），相对标准偏差均不超过 0.1%；对于中等浓度的长江口样品（ $S=6.7$ ，实际样品 2），相对标准偏差均不超过 0.2%；对于低浓度的珠江口样品（ $S=2.2$ ，实际样品 3），相对标准偏差均不超过 0.2%（表 31）。因此，标准规定对于不同浓度范围的海水样品，平行测定的相对标准偏差有不同的要求。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。

表 31 验证单位 6 次测定实际海水样品的最大值和最小值的相对标准偏差

实际样品	测定最大值 ($\mu\text{mol/kg}$)	测定最小值 ($\mu\text{mol/kg}$)	RSD (%)	数据来源
实际样品 1	1326	1322	0.2	自然资源部第一海洋研究所
实际样品 2	2797	2802	0.1	自然资源部第一海洋研究所
实际样品 3	10090	10100	0.1	自然资源部第一海洋研究所
实际样品 1	1324	1327	0.2	宁波海洋环境监测中心站
实际样品 2	2798	2803	0.1	宁波海洋环境监测中心站
实际样品 3	10090	10099	0.1	宁波海洋环境监测中心站
实际样品 1	1324	1327	0.2	国家海洋局厦门海洋环境监测中心站
实际样品 2	2802	2798	0.1	国家海洋局厦门海洋环境监测中心站
实际样品 3	10089	10094	0.0	国家海洋局厦门海洋环境监测中心站

实际样品	测定最大值 ($\mu\text{mol/kg}$)	测定最小值 ($\mu\text{mol/kg}$)	RSD (%)	数据来源
实际样品 1	1326	1322	0.2	中国海洋大学
实际样品 2	2798	2803	0.1	中国海洋大学
实际样品 3	10098	10090	0.01	中国海洋大学
实际样品 1	1323	1326	0.2	福建中凯检测技术有限公司
实际样品 2	2803	2798	0.1	福建中凯检测技术有限公司
实际样品 3	10100	10089	0.1	福建中凯检测技术有限公司
实际样品 1	1322	1325	0.2	大连市建筑工程质量检测中心有限公司
实际样品 2	2799	2803	0.1	大连市建筑工程质量检测中心有限公司
实际样品 3	10091	10099	0.1	大连市建筑工程质量检测中心有限公司

5.13.2 正确度控制

依据标准海水中钙盐比稳定的特性，要求每 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）需在规定的范围内。

实验室间，组织 6 个实验室分别测定 3 组 IPSAO 有证标准海水并计算钙盐比。对于 Batch P153 标准海水，6 个实验室测定的钙盐比范围为 292.7~292.8；对于 Batch P154 标准海水，6 个实验室测定的钙盐比范围为 293.7~293.8；对于 Batch P155 标准海水，6 个实验室测定的钙盐比范围为 292.6~292.8。因此，基于标准编制组和 6 家验证单位测定得到三个批次标准海水的钙浓度和钙盐比，选取钙盐比的最大覆盖范围对方法正确度进行控制。据此，规定每 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（表 32）。

表 32 标准编制组和 6 家验证单位对三个批次标准海水的钙浓度和钙盐比

盐度 标准海水	盐度 标称值	钙浓度 ($\mu\text{mol/kg}$)	钙浓度/盐度 比值	数据来源
IAPSO Batch P153	34.993	10242	292.7	国家海洋环境监测中心
IAPSO Batch P154	34.996	10278	293.7	国家海洋环境监测中心
IAPSO Batch P155	34.993	10242	292.7	国家海洋环境监测中心
IAPSO Batch P153	34.993	10243	292.7	自然资源部第一海洋研究所
IAPSO Batch P154	34.996	10277	293.7	自然资源部第一海洋研究所
IAPSO Batch P155	34.993	10244	292.7	自然资源部第一海洋研究所
IAPSO Batch P153	34.993	10242	292.7	宁波海洋环境监测中心站
IAPSO Batch P154	34.996	10279	293.7	宁波海洋环境监测中心站
IAPSO Batch P155	34.993	10244	292.7	宁波海洋环境监测中心站
IAPSO Batch P153	34.993	10244	292.7	国家海洋局厦门海洋环境监测中心站
IAPSO Batch P154	34.996	10244	292.7	国家海洋局厦门海洋环境监测中心站
IAPSO Batch P155	34.993	10244	292.7	国家海洋局厦门海洋环境监测中心站
IAPSO Batch P153	34.993	10245	292.8	中国海洋大学
IAPSO Batch P154	34.996	10282	293.8	中国海洋大学
IAPSO Batch P155	34.993	10240	292.6	中国海洋大学
IAPSO Batch P153	34.993	10241	292.7	福建中凯检测技术有限公司
IAPSO Batch P154	34.996	10278	293.7	福建中凯检测技术有限公司

盐度 标准海水	盐度 标称值	钙浓度 ($\mu\text{mol/kg}$)	钙浓度/盐度 比值	数据来源
IAPSO Batch P155	34.993	10244	292.7	福建中凯检测技术有限公司
IAPSO Batch P153	34.993	10243	292.7	大连市建筑工程质量检测中心有限公司
IAPSO Batch P154	34.996	10279	293.7	大连市建筑工程质量检测中心有限公司
IAPSO Batch P155	34.993	10240	292.6	大连市建筑工程质量检测中心有限公司

6 方法对比

6.1 方法比对方案

6.1.1 选取的比对方法情况

根据对现行标准的调查情况，选取《海水冷却水质要求及分析检测方法 第1部分：钙、镁离子的测定》（GB/T 33584.1-2017）做比对标准，该方法适用于海水冷却水中钙、镁离子的测定。

选取国产设备和进口设备，依据本标准规定测定实际海水样品，对结果进行比对。

依据 Grasshoff 等人编著的《Methods of Seawater Analysis》^[1]，以及 Cao 和 Dai^[31]等文献，本标准制定了海水钙离子测定方法，通过测定 IAPSO Batch P153 的海水钙离子浓度，得到的钙盐比为 292.7，与李岩（2014）^[38]根据 Cao 和 Dai^[31]方法得到的钙盐比相同，说明了本标准的准确度符合要求。此外，与 Cao 和 Dai^[31]等文献报道的相对标准偏差一致，均能达到 0.1% 以内。

6.1.2 开展方法比对的实际样品的基本情况

依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，采集 7 个浓度水平接近的海水样品，分别采用本标准与比对方法标准进行平行双样测定，获得 7 组配对测定数据。

选取两家不同的国产设备和一家进口设备，依据本标准规定对不同浓度的两组实际海水样品（每组 6 个）进行测定，对结果进行比对。

6.2 方法比对过程

6.2.1 EDTA 标准溶液定标

根据《海水冷却水质要求及分析检测方法 第1部分：钙、镁离子的测定》（GB/T 33584.1-2017）标准方法配制 EDTA 标准溶液和钙标准溶液，在强碱性条件下以钙-羧酸为指示剂，对 EDTA 标准溶液进行标定，计算出准确浓度。再在强碱性条件下，用已知浓度的 EDTA 标准溶液对 7 个海水样品进行测定。

6.2.2 方法比对结果

2 个标准的配对测定记录见表 33，配对差值的算术平均值 $\bar{d} = -0.1566$ ，配对差值的标准差 $S_d = 0.1579$ 。检验统计量 t 根据公式（29）计算：

$$t = \frac{\bar{d}}{S_d/\sqrt{n}} \sim t_{(n-1,0.95)} \quad (29)$$

式中： t ——检验统计量；

$\bar{d}$ ——配对差值的算术平均值， $\bar{d}=-0.1566$ ；

S_d ——配对差值的标准差， $S_d=0.1579$ ；

n ——样本数量， $n=7$ 。

表 33 配对测定记录表

样本编号 (n)	本标准方法测定值 ($\mu\text{mol/kg}$)			对比方法测定值 ($\mu\text{mol/kg}$)			配对差值 ($d=A-B$)
	A1	A2	均值 A	B1	B2	均值 B	
1	10010	10014	10012	10070	10250	10160	-0.1480
2	10052	10048	10050	10090	9900	1000	0.0550
3	9696	9692	9694	9790	9500	9650	0.0485
4	9562	9557	9560	9750	10050	9900	-0.3404
5	10251	10256	10254	10350	10450	10400	-0.1464
6	10225	10229	10227	10350	10700	10530	-0.2979
7	10756	10760	10758	10950	11100	11030	-0.2668

通过计算， $t=-2.6240$ ，大于 $t_{6,0.95}=2.447$ ，双侧检验 $P=0.04095 < \alpha$ （显著性水平 $\alpha=0.05$ ），表明本标准与对比标准的测定结果之间存在显著性差异。其主要差异是方法的精密度，本标准的精密度高于 GB/T 33584.1-2017 钙离子测定的精密度。主要原因为《海水冷却水质要求及分析检测方法 第 1 部分：钙、镁离子的测定》（GB/T 33584.1-2017）为测定海水冷却水中 Ca^{2+} 的方法，采用了 EDTA 络合滴定法，无法有效避免海水中 Mg^{2+} 对 Ca^{2+} 测定的影响。其次，GB/T 33584.1-2017 的测定范围是 200 mg/L~1000 mg/L，而盐度为 5 的海水中的 Ca^{2+} 仅约为 4 mg/L，说明该方法不适用于低盐度天然海水中 Ca^{2+} 测定。

因此，国内外现存标准无法满足海水钙离子的测定要求，本标准基于 Grasshoff 等人编著的《Methods of Seawater Analysis》^[1]，以及 Cao 和 Dai^[31]等文献的经典钙离子测定方法，并进行了优化，得到的数据的精密度和正确度均与文献报道相符。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 方法验证实验室和验证人员

标准编制组根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，制订了《海水 钙的测定 电位滴定法》。组织 6 个有资质的实验室进行方法验证，各实验室均具有钙测定的仪器设备，仪器设备含市场主流仪器品牌。

参与方法验证的实验室分别是：自然资源部第一海洋研究所、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、中国海洋大学、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。方法验证实验室及验证人员的基本情况见表 34。

表 34 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	自然资源部第一海洋研究所	薛 亮	男	40	研究员	环境化学	10 年
		韦钦胜	男	41	研究员	海洋化学	10 年
2	宁波海洋环境监测中心站	孔定江	男	40	高工	海洋化学	15 年
3	国家海洋局厦门海洋环境监测中心站	张 亮	男	28	工程师	海洋化学	12 年
4	中国海洋大学	张洪海	男	40	教授	海洋化学	12 年
5	福建中凯检测技术有限公司	占益良	男	55	高级工程师	化学	35 年
		白盛镇	男	37	工程师	化学	15 年
		陈慧莲	女	33	工程师	分析化学	9 年
		周昌富	男	33	工程师	分析化学	9 年
6	大连市建筑工程质量检测中心有限公司	许小凡	男	39	所长	环境工程	16 年
		佟 林	男	27	检测员	环境工程	6 年
		沈宇鹏	男	26	检测员	环境工程	6 年
		梁新杰	女	41	检测员	环境工程	20 年

7.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 6 家有资质的实验室进行方法验证，依据我国管辖海域钙浓度范围选取不同浓度海水样品及标准样品等作为验证样品，由标准编制组统一分发给各验证实验室。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证方案，确定样品类型、浓度水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求完成方法验证报告。方法验证报告主要包括检出限、精密度、正确度等验证数据。

由于缺乏海水中钙的标准样品，标准编制组选用 IAPSO Batch P153（盐度为 34.992 ± 0.001 ）、Batch P154（盐度为 34.996 ± 0.001 ）、Batch P155（盐度为 34.993 ± 0.001 ）标准海水，及低浓度珠江口（盐度为 2.2）、中浓度长江口（盐度为 6.7）和高浓度南海（盐度为 34.5）实际样品，进行精密度与正确度验证。其中，IAPSO 标准海水为全球唯一国际公认实用盐度标准，由国际海洋物理科学协会（IAPSO）监管，作为高浓度样品代表。组织验证前，标准编制组测定得到 Batch P153 的 Ca^{2+} 浓度为 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ ，与其他研究相符。同期对 Batch P154 和 Batch P155 进行了测定，得到 Ca^{2+} 浓度为 $10278 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ 和 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ 。

7.1.2.1 仪器参考条件

不同型号仪器的最佳测试条件不同，根据仪器操作说明书调节仪器至最佳工作状态，仪器参考测量条件见表 35。

表 35 仪器参考测量条件

电位滴定仪	计量性能优于 0.05 级
电子滴定器	容积：10 mL~20 mL；最小刻度值 ≤ 0.001 mL
离子选择电极	复合钙离子选择电极
恒温夹套	25.0 °C 下温度波动度 $\leq \pm 0.1$ °C

7.1.2.2 EGTA 标准使用液 II 标浓度标定

向滴定杯中加入 4.0 g（精确至 0.0001 g）钙标准溶液、3.6 g（精确至 0.0001 g）EGTA 标准使用液 I、5 mL 四硼酸钠缓冲溶液及 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 滴定，记录 EGTA 标准使用液 II 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 的体积 V_s 。

7.1.2.3 方法精密度

6 个实验室分别对 IAPSO 三种标准海水样品进行了 6 次重复测定，计算 6 次重复测定的实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。三种标准海水信息为：Batch P153 盐度为 34.992 ± 0.001 ， Ca^{2+} 浓度为 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ ；Batch P154 盐度为 34.996 ± 0.001 ， Ca^{2+} 浓度为 $10278 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ ；Batch P155 盐度为 34.993 ± 0.001 ， Ca^{2+} 浓度为 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ 。

6 个实验室分别对 Ca^{2+} 平均测定浓度为 $1323 \mu\text{mol/kg}$ （珠江口（ $S=2.2$ ））、 $2800 \mu\text{mol/kg}$ （长江口水样（ $S=6.7$ ））、 $10098 \mu\text{mol/kg}$ （南海（ $S=34.5$ ））的实际海水样品进行了 6 次重复测定，计算 6 次重复测定的实验室内相对标准偏差范围。

7.1.2.4 方法正确度

6 个实验室分别对 IAPSO 三种标准海水样品进行了 6 次重复测定，计算 6 次重复测定的相对误差和相对误差最终值，以及每种标准海水的钙盐比。三种标准海水信息为：Batch P153 盐度为 34.992 ± 0.001 ， Ca^{2+} 浓度为 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ ；Batch P154 盐度为 34.996 ± 0.001 ， Ca^{2+} 浓度为 $10278 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ ；Batch P155 盐度为 34.993 ± 0.001 ， Ca^{2+} 浓度为 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ 。

7.2 方法验证过程

标准编制组在进行了实验室内验证后，制订了《海水 钙的测定 电位滴定法》草案，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，筛选确定方法验证单位，于 2021 年 5 月~2022 年 3 月积极组织 6 个海洋监测单位、高校及科研院所等进行方法验证。标准编制组按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。6 家验证实验室依据《海水 钙的测定 电位滴定法》验证方案，进行精密度、正确度验证实验，同时进行了检

出限的相关实验。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

7.3 方法验证结论

7.3.1 方法验证数据的统计

6家单位方法验证的详细结果见附件一《方法验证报告》。标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，采用《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）中的柯克伦检验和格布拉斯检验，数据未出现异常值，所有数据全部采用，未进行取舍。所有数据全部采用，未进行取舍。

7.3.1.1 精密度

实验室内，国家海洋环境监测中心首先分别对3组IPSAO有证标准海水进行6次平行测定。其中，Batch P153的盐度为 34.992 ± 0.001 ，Batch P154的盐度为 34.996 ± 0.001 ，Batch P155的盐度为 34.993 ± 0.001 。最终得到实验室内三种标准海水样品 Ca^{2+} 浓度测定的相对标准偏差分别为：0.03%，0.02%，0.01%。其次，分别对3组不同浓度的实际海水样品，包括低浓度的珠江口样品（ $S=2.2$ ）、中等浓度的长江口样品（ $S=6.7$ ）和高浓度的南海样品（ $S=34.5$ ）进行6次平行测定，得到实验室内三种不同的海水 Ca^{2+} 浓度测定的相对标准偏差分别为：0.05%，0.05%，0.01%。

实验室间，首先组织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%。其次，组织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%。

7.3.1.2 正确度

实验室内，国家海洋环境监测中心分别对3组IPSAO有证标准海水进行6次平行测定。其中，Batch P153的盐度为 34.992 ± 0.001 ， Ca^{2+} 浓度为 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ ；Batch P154的盐度为 34.996 ± 0.001 ， Ca^{2+} 浓度为 $10278 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ ；Batch P155的盐度为 34.993 ± 0.001 ， Ca^{2+} 浓度为 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ 。相对误差分别为：0.0182%，0.0052%，0.0044%。通过计算得到，对于Batch P153、Batch P154和Batch P155的标准海水，得到的钙盐比分别为292.7、293.7和292.7（表31）。

实验室间，组织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 $0.01\% \pm 0.01\%$ 、 $0.01\% \pm 0.02\%$ 、 $0.02\% \pm 0.01\%$ ，处于不确定度范围内。此外，通过计算，得到6个实验室测定3组IPSAO

有证标准海水的钙盐比如表 31 所示。对于 Batch P153 标准海水，6 个实验室测定的钙盐比范围为 292.7~292.8，平均值为 292.7；对于 Batch P154 标准海水，6 个实验室测定的钙盐比范围为 293.7~293.8，平均值为 293.7；对于 Batch P155 标准海水，6 个实验室测定的钙盐比范围为 292.6~292.8，平均值为 292.7。因此，基于标准编制组和 6 家验证单位测定得到三个批次标准海水的钙浓度和钙盐比，同时借鉴李岩等人^[38]公开发布的同批次钙盐比测定结果，编制组规定每 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。

7.3.2 方法验证结论

7.3.2.1 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%~0.1%、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 $11 \mu\text{mol/kg}$ 、 $10 \mu\text{mol/kg}$ 、 $19 \mu\text{mol/kg}$ 。

方法精密度统计结果能满足方法特性指标要求。

7.3.2.2 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 $0.01\% \pm 0.01\%$ 、 $0.01\% \pm 0.02\%$ 、 $0.02\% \pm 0.01\%$ 。

方法正确度统计结果能满足方法特性指标要求。

8 标准实施建议

本标准方法成熟，精密度高，准确度高。但由于方法精密，其中一些环节需要给予着重关注，如：

（1）含锶人工海水配制，一方面保持离子强度，保证方法准确度；另一方面添加适量

SrCl₂，排除锶离子干扰。

（2）预络合，是保证方法准确度和加快方法操作流程的重要环节，预络合滴定液加入量需要经验预估。

（3）滴定突跃点确定，二级微商法按照 GB/T 9725-2007 进行。

上述过程均需要经验处理，故建议本标准颁布实施后，在海洋环境监测相关部门进行宣贯，以规范海水中钙的测定的方法和注意事项。

9 参考文献

- [1] Kremling K. Determination of the major constituents[M]//Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M. *Methods of Seawater Analysis*. 1999:229-251.
- [2] Patra S, Punekar J. Ocean acidification signals through deep time: A review of proxies[J]. *Evolving Earth*, 2025,3:100056.
- [3] Pilson M E Q. Major constituents of seawater[M]//Pilson M E Q. *An Introduction to the Chemistry of the Sea*. Cambridge: Cambridge University Press, 2012:66-73.
- [4] He H, Li Y, Wang S, et al. A High Precision Method for Calcium Determination in Seawater Using Ion Chromatography[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2020.
- [5] Beaufort L, Probert I, De Garidel-Thoron T, et al. Sensitivity of coccolithophores to carbonate chemistry and ocean acidification[J]. *Nature*, 2011, 476(7358):80-83.
- [6] Lukas R, Church M J, Karl D M. Physical and biochemical oceanographic data from the Hawaii Ocean Time-series (HOT) program collected by University of Hawaii at Station ALOHA in the Pacific Ocean 100 miles north of Oahu, Hawaii, since 1988[Z]. 2001.
- [7] McCarthy J J, Canziani O F, Leary N A, et al. Third Assessment Report (TAR, or "AR3"): Working Group II (1996-2001)[R]. 2001.
- [8] Hönisch B, Ridgwell A, Schmidt D N, et al. The Geological Record of Ocean Acidification[J]. *Science*, 2012, 335(6072): 1058-1063.
- [9] Takahashi T, Sutherland S C, Chipman D W, et al. Climatological distributions of pH, $p\text{CO}_2$, total CO_2 , alkalinity, and CaCO_3 saturation in the global surface ocean, and temporal changes at selected locations[J]. *Marine Chemistry*, 2014, 164:95-125.
- [10] Feely R A, Sabine C L, Lee K, et al. Impact of Anthropogenic CO_2 on the CaCO_3 System in the Oceans[J]. *Science*, 2004, 305(5682):362-366.
- [11] Eyre B D, Cyronak T, Drupp P, et al. Coral reefs will transition to net dissolving before end of century[J]. *Science*, 2018, 359(6378):908-911.
- [12] Yamamoto S, Kayanne H, Terai M, et al. Threshold of carbonate saturation state determined by CO_2 control experiment[J]. *Biogeosciences*, 2012, 9(4):1441-1450.
- [13] Waldbusser G G, Hales B, Langdon C J, et al. Saturation-state sensitivity of marine bivalve larvae to ocean acidification[J]. *Nature Climate Change*, 2015, 5(3): 273-280.
- [14] Riebesell U, Zondervan I, Rost B, et al. Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO_2 [J]. *Nature*, 2000, 407(6802):364-367.
- [15] Xu, X., Hu, Y., He, Z., Wang, X., Chen, H., Han, J., 2023. Processes controlling the aragonite saturation state in the north yellow sea near the Yalu river estuary: contrasting river input effects[J]. *Front. Mar. Sci.* 10.
- [16] 自然资源部. 2012 年中国海洋环境状况公报[R].2013.
- [17] Wei, Y., Zheng, N., Xu, X., Deng, X., Xue, L., Yao, Z., Chen, H., Han, J., 2024. Underestimation of calcium carbonate saturation state in marginal seas due to the disregard of

- calcium ion addition: a case study of the Bohai Sea, China[J]. *Mar. Environ. Res.* 201, 106688.
- [18] Liu, Q., Wang, B., Miao, Y., Li, D., Jin, H., Chen, J., 2025. Ocean acidification and its regulating factors in the East China Sea off the Yangtze River Estuary. *Mar. Environ. Res*[J]. 204, 106960.
- [19] Yang, W., Guo, X., Cao, Z., Su, J., Guo, L., Wang, L., Xu, Y., Huang, T., Li, Y., Xu, Y., et al., 2022. Carbonate dynamics in a tropical coastal system in the South China Sea featuring upwelling, river plumes and submarine groundwater discharge[J]. *Science China Earth Sciences* 65 (12), 2267-2284.
- [20] Lebel J, Poisson A. Potentiometric determination of calcium and magnesium in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1976, 4(4):321-332.
- [21] Culkin F, Cox R A. Sodium, potassium, magnesium, calcium and strontium in sea water[J]. *Deep Sea Research*, 1966, 13(5):789-804.
- [22] Tsunogai S, Nishimura M, Nakaya S. Complexometric titration of calcium in the presence of larger amounts of magnesium[J]. *Talanta*, 1968, 15(4):385-390.
- [23] 曹知勉. 南海北部硅和钙的生物地球化学循环及其在碳循环中的作用[D]. 厦门大学, 2012.
- [24] Meybeck M. Global Chemical Weathering of Surficial Rocks Estimated From River Dissolved Loads[J]. *American Journal of Science*, 1987, 287(5):401-428.
- [25] Gombert P. Role of karstic dissolution in global carbon cycle[J]. *Global & Planetary Change*, 2002, 33(1-2):177-184.
- [26] 祁第. 长江口及中国近海的溶解钙[D]. 厦门大学, 2013.
- [27] Schmid, R.W., Reilley, C.N., 1957. New complexon for titration of calcium in presence of magnesium[J]. *Anal. Chem.* 29 (2), 264-268.
- [28] Krumgalz B S, Holzer R. On the determination of Ca^{2+} ion concentration in seawater[J]. *Limnology and Oceanography*, 1980, 25(2):367-370.
- [29] Olson E J, Chen C A. Interference in the determination of calcium in seawater[J]. *Limnology and Oceanography*, 1982, 27:375-380.
- [30] 谢式南, 陈国华, 王建华. 海水中钙的电位滴定[J]. *青岛海洋大学学报(自然科学版)*, 1998(04):111-115.
- [31] Cao Z, Dai M. Shallow depth CaCO_3 dissolution: Evidence from excess calcium in the South China Sea and its export to the Pacific Ocean[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2011, 25.
- [32] 张伟, 郝珍珍, 李铁, 等. 自动电位滴定法测定海水中的钙[J]. *海洋湖沼通报*, 2017(05):87-92.
- [33] Zeng W, Chen Y, Cui H, et al. Single-column method of ion chromatography for the determination of common cations and some transition metals[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1118(1):68-72.
- [34] Thomas D H, Rey M, Jackson P E. Determination of inorganic cations and ammonium in environmental waters by ion chromatography with a high-capacity cation-exchange column[J].

Journal of Chromatography A, 2002, 956(1):181-186.

[35] Meléndez M, Nesterenko E P, Nesterenko P N, et al. Direct chromatographic separation and quantification of calcium and magnesium in seawater and sediment porewaters[J]. Limnology & Oceanography Methods, 2013, 11(9):466-474.

[36] Laikhtman M, Riviello J, Rohrer J S. Determination of magnesium and calcium in 30% sodium chloride by ion chromatography with on-line matrix elimination[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 816(2):282-285.

[37] Shiller A M, Gieskes J M. Processes affecting the oceanic distributions of dissolved calcium and alkalinity[J]. Journal of Geophysical Research Oceans, 1980, 85(C5):2719-2727.

[38] 李岩. 近岸生态系统无机碳代谢及其对海洋酸化的响应初探[D]. 厦门大学, 2017.

[39] 刘鹏飞. 长江无机碳入海通量及其对河口 pH 和碳酸钙饱和度的影响[D]. 上海海洋大学, 2016.

[40] Kanamori S, Ikegami H. Computer-processed potentiometric titration for the determination of calcium and magnesium in sea water[J]. Journal of the Oceanographical Society of Japan, 1980, 36(4): 177-184.

[41] Plummer L N, Busenberg E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1982, 46(6): 1011-1040.

附件一

方法验证报告

方法名称： 海水 钙的测定 电位滴定法

项目主编单位： 国家海洋环境监测中心

验证单位： 自然资源部第一海洋研究所、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、中国海洋大学、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

项目负责人及职称： 赵化德（副研究员）

通讯地址： 大连市沙河口区凌河街 42 号 电话： 0411-84782702

报告编写人及职称： 郑楠（高级工程师）

报告日期： 2022 年 3 月 20 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织了 6 家验证实验室对《海水 钙的测定 电位滴定法》进行了方法验证。参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1～附表 3。其中实验室编号 1 为自然资源部第一海洋研究所，编号 2 为宁波海洋环境监测中心站，编号 3 为国家海洋局厦门海洋环境监测中心站，编号 4 为中国海洋大学，编号 5 为福建中凯检测技术有限公司，编号 6 为大连市建筑工程质量检测中心有限公司。

附表 1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	自然资源部第一海洋研究所	薛 亮	男	40	研究员	环境化学	10 年
		韦钦胜	男	41	研究员	海洋化学	10 年
2	宁波海洋环境监测中心站	孔定江	男	40	高工	海洋化学	15 年
3	国家海洋局厦门海洋环境监测中心站	张 亮	男	28	工程师	海洋化学	12 年
4	中国海洋大学	张洪海	男	40	教授	海洋化学	12 年
5	福建中凯检测技术有限公司	占益良	男	55	高级工程师	化学	35 年
		白盛镇	男	37	工程师	化学	15 年
		陈慧莲	女	33	工程师	分析化学	9 年
		周昌富	男	33	工程师	分析化学	9 年
6	大连市建筑工程质量检测中心有限公司	许小凡	男	39	所长	环境工程	16 年
		佟 林	男	27	检测员	环境工程	6 年
		沈宇鹏	男	26	检测员	环境工程	6 年
		梁新杰	女	41	检测员	环境工程	20 年

附表 2 使用仪器情况登记表

序号	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
1	自动电位滴定仪	万通（916 Ti-Touch）	1916001025714	通过计量认证，状态良好； 电子滴定器分辨率：1/20,000； 电位测定范围：±1200 mV； 电极分辨率：±0.1 mV	自然资源部第一海洋研究所
	分析天平	赛多利斯（ME614S）	B843667186	通过计量认证，状态良好； 最大称量：510 g； 实际分度值：0.0001 g； 检定分度值0.001 g	
2	自动电位滴定仪	万通（848 Titrimo plus）	18480010624	通过计量认证，状态良好； 电子滴定器分辨率：1/10,000； 电位测定范围：±1200 mV； 电极分辨率：±0.1 mV	宁波海洋环境监测中心站
	分析天平	聚创（JA1003N）	300810125230	通过计量认证，状态良好； 最大称量：100 g；	

序号	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
				实际分度值：0.0001 g； 检定分度值：0.001 g	
3	自动电位滴定仪	万通（905 Titrand）	1905001015184	通过计量认证，状态良好； 电子滴定器分辨率：1/10,000； 电位测定范围：±1200 mV； 电极分辨率：±0.1 mV	国家海洋局厦门海洋环境监测中心站
	分析天平	梅特勒（AL104）	1232270491	通过计量认证，状态良好； 最大称量：110 g； 实际分度值：0.0001 g； 检定分度值：0.001 g	
4	自动电位滴定仪	万通（916 Ti-Touch）	1916001033641	通过计量认证，状态良好； 电子滴定器分辨率：1/20,000； 电位测定范围：±1200 mV； 电极分辨率：±0.1 mV	中国海洋大学
	分析天平	赛多利斯（CP225D）	22192627	通过计量认证，状态良好； 最大称量：220 g； 实际分度值：0.00001 g； 检定分度值：0.0001 g	
5	自动电位滴定仪	万通（905 Titrand）	B547497238	通过计量认证，状态良好； 电子滴定器分辨率：1/10,000； 电位测定范围：±1200 mV； 电极分辨率：±0.1 mV	福建中凯检测技术有限公司
	分析天平	赛多利斯（ME204E）	B843648845	通过计量认证，状态良好； 最大称量：220 g； 实际分度值：0.0001 g； 检定分度值 0.001 g	
	分析天平	梅特勒（AL104）	1232270491	通过计量认证，状态良好； 最大称量：110 g； 实际分度值：0.0001 g； 检定分度值：0.001 g	
6	自动电位滴定仪	梅特勒（T50）	B443191129	通过计量认证，状态良好； 电子滴定器分辨率：1/10,000； 电位测定范围：±2000 mV； 电极分辨率：±0.1 mV	大连市建筑工程质量检测中心有限公司
	分析天平	力辰（JT1003D）	2002327	通过计量认证，状态良好； 最大称量：120 g； 实际分度值：0.0001 g； 检定分度值：0.001 g	

附表 3 使用主要试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家	备注
乙二醇双（2-氨基乙基醚）四乙酸	上海麦克林生化科技有限公司，100 g	自然资源部第一海洋研究所
中国系列标准海水	国家海洋标准计量中心，500 mL	
碳酸钙	中国计量院，40 g	宁波海洋环境监测中心站
乙二醇双（2-氨基乙基醚）四乙酸	Acros Organics，500 g	
碳酸钙	中国计量院，40 g	国家海洋局厦门海洋环境监测中心站
乙二醇双（2-氨基乙基醚）四乙酸	Acros Organics，500 g	
碳酸钙	中国计量院	中国海洋大学
乙二醇双（2-氨基乙基醚）四乙酸	Acros Organics	
CaCO ₃	中国计量院	福建中凯检测技术有限公司

名称	生产厂家	备注
乙二醇双（2-氨基乙基醚）四乙酸	Acros Organics	大连市建筑工程质量检测中心有限公司
碳酸钙	中国计量院，40 g	
乙二醇双（2-氨基乙基醚）四乙酸	Acros Organics，500 g	

1.2 方法精密度验证数据

通过对 Ca^{2+} 浓度为 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ （Batch P153）、 $10278 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ （Batch P154）、 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ （Batch P155）的标准样品进行了 6 次重复测定，依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定计算精密度。测定结果原始数据及精密度计算见附表 4～附表 9。

附表 4 有证标准样品精密度验证数据表

验证单位：自然资源部第一海洋研究所

验证日期：2021年9月8日

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	10248	10278	10245
	2	10243	10277	10242
	3	10249	10279	10244
	4	10242	10277	10243
	5	10238	10275	10243
	6	10240	10275	10247
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		10243	10277	10244
标准偏差 ($\mu\text{mol/kg}$)		4	2	2
相对标准偏差 (%)		0.04	0.02	0.02

附表 5 有证标准样品精密度验证数据表

验证单位：宁波海洋环境监测中心站

验证日期：2021年9月22日

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	10248	10277	10239
	2	10239	10280	10245
	3	10240	10274	10244
	4	10245	10284	10244
	5	10239	10280	10244
	6	10240	10278	10247
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		10242	10279	10244
标准偏差 ($\mu\text{mol/kg}$)		4	3	3
相对标准偏差 (%)		0.04	0.03	0.02

附表 6 有证标准样品精密度验证数据表

验证单位：国家海洋局厦门海洋环境监测中心站

验证日期：2021年9月12日

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	10242	10280	10243
	2	10247	10279	10246
	3	10243	10276	10245
	4	10247	10273	10244
	5	10238	10275	10246
	6	10245	10282	10248
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		10244	10278	10245
标准偏差 ($\mu\text{mol/kg}$)		4	4	2
相对标准偏差 (%)		0.03	0.03	0.02

附表 7 有证标准样品精密度验证数据表

验证单位：中国海洋大学

验证日期：2022年3月20日

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	10244	10275	10244
	2	10246	10283	10246
	3	10248	10285	10248
	4	10246	10282	10246
	5	10243	10284	10243
	6	10242	10286	10242
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		10245	10282	10240
标准偏差 ($\mu\text{mol/kg}$)		2	4	2
相对标准偏差 (%)		0.02	0.04	0.02

附表 8 有证标准样品精密度验证数据表

验证单位：福建中凯检测技术有限公司

验证日期：2021年5月15日

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	10247	10276	10242
	2	10237	10275	10244
	3	10242	10279	10242
	4	10240	10275	10246
	5	10245	10280	10242

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
	6	10237	10282	10245
平均值 (μmol/kg)		10241	10278	10244
标准偏差 (μmol/kg)		4	3	2
相对标准偏差 (%)		0.04	0.03	0.02

表 9 有证标准样品精密度验证数据表

验证单位: 大连市建筑工程质量检测中心有限公司

验证日期: 2021年5月18日

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果 (μmol/kg)	1	10238	10280	10240
	2	10248	10282	10236
	3	10242	10284	10245
	4	10249	10275	10238
	5	10240	10274	10242
	6	10242	10280	10242
平均值 (μmol/kg)		10243	10279	10240
标准偏差 (μmol/kg)		4	4	3
相对标准偏差 (%)		0.04	0.04	0.03

通过对 3 组不同浓度的实际海水水样, 低浓度的珠江口样品 (S=2.2)、中等浓度的长江口水样 (S=6.7) 和高浓度的南海样品 (S=34.5) 分别进行 6 次平行测定, 依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 的规定计算精密度。测定结果原始数据及精密度计算见附表 10~附表 15。

附表 10 实际海水样品精密度验证数据表

验证单位: 自然资源部第一海洋研究所

验证日期: 2021年9月8日

平行样品编号		试样		
		实际样品1	实际样品2	实际样品3
测定结果 (μmol/kg)	1	1326	2797	10090
	2	1325	2801	10095
	3	1323	2798	10100
	4	1323	2802	10099
	5	1323	2798	10095
	6	1322	2798	10098
平均值 (μmol/kg)		1324	2799	10096
标准偏差 (μmol/kg)		1	2	4
相对标准偏差 (%)		0.1	0.07	0.04

附表 11 实际海水精密度验证数据表

验证单位：宁波海洋环境监测中心站

验证日期：2021年9月22日

平行样品编号		试样		
		实际样品1	实际样品2	实际样品3
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	1325	2798	10092
	2	1324	2802	10090
	3	1326	2801	10093
	4	1326	2802	10099
	5	1327	2803	10094
	6	1325	2799	10093
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		1325	2801	10093
标准偏差 ($\mu\text{mol/kg}$)		1	2	3
相对标准偏差 (%)		0.09	0.07	0.03

附表 12 实际海水精密度验证数据表

验证单位：国家海洋局厦门海洋环境监测中心站

验证日期：2021年9月12日

平行样品编号		试样		
		实际样品1	实际样品2	实际样品3
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	1324	2801	10092
	2	1324	2800	10093
	3	1327	2800	10089
	4	1325	2802	10099
	5	1326	2798	10094
	6	1325	2798	10094
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		1325	2800	10093
标准偏差 ($\mu\text{mol/kg}$)		1	2	3
相对标准偏差 (%)		0.09	0.06	0.03

附表 13 实际海水精密度验证数据表

验证单位：中国海洋大学

验证日期：2022年3月20日

平行样品编号		试样		
		实际样品1	实际样品2	实际样品3
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	1326	2800	10091
	2	1324	2799	10091
	3	1322	2798	10093
	4	1324	2803	10098
	5	1324	2799	10094

平行样品编号		试样		
		实际样品1	实际样品2	实际样品3
	6	1324	2800	10090
平均值 (μmol/kg)		1324	2800	10093
标准偏差 (μmol/kg)		1	2	3
相对标准偏差 (%)		0.1	0.06	0.03

附表 14 实际海水精密度验证数据表

验证单位: 福建中凯检测技术有限公司

验证日期: 2021年5月15日

平行样品编号		试样		
		实际样品1	实际样品2	实际样品3
测定结果 (μmol/kg)	1	1323	2801	10100
	2	1324	2803	10095
	3	1326	2798	10094
	4	1324	2802	10094
	5	1323	2799	10089
	6	1326	2798	10091
平均值 (μmol/kg)		1324	2800	10094
标准偏差 (μmol/kg)		1	2	4
相对标准偏差 (%)		0.1	0.08	0.04

附表 15 实际海水精密度验证数据表

验证单位: 大连市建筑工程质量检测中心有限公司

验证日期: 2021年5月18日

平行样品编号		试样		
		实际样品1	实际样品2	实际样品3
测定结果 (μmol/kg)	1	1325	2800	10097
	2	1323	2799	10091
	3	1322	2802	10092
	4	1323	2803	10094
	5	1325	2800	10099
	6	1324	2799	10094
平均值 (μmol/kg)		1324	2801	10095
标准偏差 (μmol/kg)		1	2	3
相对标准偏差 (%)		0.08	0.06	0.03

1.3 方法正确度验证数据

通过对 3 组有证 IAPSO 标准海水 (Batch P153、Batch P154、Batch P155) 分别进行 6 次测定, 依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 的规定计算正确度。测定结果原始数据及正确度计算见附表 16~附表 21。

附表 16 有证标准样品验证数据表

验证单位：自然资源部第一海洋研究所

验证日期：2021年9月8日

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	10248	10278	10245
	2	10243	10277	10242
	3	10249	10279	10244
	4	10242	10277	10243
	5	10238	10275	10243
	6	10240	10275	10247
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		10243	10277	10244
有证标准样品 浓度* ($\mu\text{mol/kg}$)		10242 $\pm$ 2	10278 $\pm$ 2	10242 $\pm$ 2
相对误差 (%)		0.01	0.01	0.02
*: 标准样品的标准值 $\pm$ 不确定度。				

附表 17 有证标准样品验证数据表

验证单位：宁波海洋环境监测中心站

验证日期：2021年9月22日

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	10248	10277	10239
	2	10238	10280	10245
	3	10240	10274	10244
	4	10245	10284	10244
	5	10239	10280	10244
	6	10240	10278	10247
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		10242	10279	10244
有证标准样品 浓度* ($\mu\text{mol/kg}$)		10242 $\pm$ 2	10278 $\pm$ 2	10242 $\pm$ 2
相对误差 (%)		0.00	0.01	0.02
*: 标准样品的标准值 $\pm$ 不确定度。				

附表 18 有证标准样品验证数据表

验证单位：国家海洋局厦门海洋环境监测中心站

验证日期：2021年9月12日

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果	1	10242	10280	10243

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
(μmol/kg)	2	10247	10279	10246
	3	10243	10276	10245
	4	10247	10273	10244
	5	10238	10275	10246
	6	10245	10282	10248
平均值 (μmol/kg)		10244	10278	10245
有证标准样品 浓度* (μmol/kg)		10242±2	10278±2	10242±2
相对误差 (%)		0.02	0.00	0.03
*: 标准样品的标准值±不确定度。				

附表 19 有证标准样品验证数据表

验证单位: 中国海洋大学

验证日期: 2022年3月20日

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果 (μmol/kg)	1	10244	10275	10244
	2	10246	10283	10246
	3	10248	10285	10248
	4	10246	10282	10246
	5	10243	10284	10243
	6	10242	10286	10242
平均值 (μmol/kg)		10245	10282	10240
有证标准样品 浓度* (μmol/kg)		10242±2	10278±2	10242±2
相对误差 (%)		0.03	0.04	0.02
*: 标准样品的标准值±不确定度。				

附表 20 有证标准样品验证数据表

验证单位: 福建中凯检测技术有限公司

验证日期: 2021年5月15日

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果 (μmol/kg)	1	10247	10276	10242
	2	10237	10275	10244
	3	10242	10279	10242
	4	10240	10275	10246
	5	10245	10280	10242
	6	10237	10282	10245
平均值 (μmol/kg)		10241	10278	10244

平行样品编号	有证标准样品		
	标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
有证标准样品 浓度* ($\mu\text{mol/kg}$)	10242 $\pm$ 2	10278 $\pm$ 2	10242 $\pm$ 2
相对误差 (%)	0.01	0.00	0.01
*: 标准样品的标准值 $\pm$ 不确定度。			

附表 21 有证标准样品验证数据表

验证单位: 大连市建筑工程质量检测中心有限公司

验证日期: 2021年5月18日

平行样品编号		有证标准样品		
		标准样品1 Batch P153	标准样品2 Batch P154	标准样品3 Batch P155
测定结果 ($\mu\text{mol/kg}$)	1	10238	10280	10240
	2	10248	10282	10236
	3	10242	10284	10245
	4	10249	10275	10238
	5	10240	10274	10242
	6	10242	10280	10242
平均值 ($\mu\text{mol/kg}$)		10243	10279	10240
有证标准样品浓度* ($\mu\text{mol/kg}$)		10242 $\pm$ 2	10278 $\pm$ 2	10242 $\pm$ 2
相对误差 (%)		0.01	0.01	0.02
*: 标准样品的标准值 $\pm$ 不确定度。				

2 方法验证数据汇总

2.1 方法精密度汇总

附表 22 有证标准样品精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 10242 μmol/kg±2 μmol/kg		浓度 10278 μmol/kg±2 μmol/kg		浓度 10242 μmol/kg±2 μmol/kg	
	$\bar{x}_1$ (μmol/kg)	RSD (%)	$\bar{x}_2$ (μmol/kg)	RSD (%)	$\bar{x}_3$ (μmol/kg)	RSD (%)
1	10243	0.04	10277	0.02	10244	0.02
2	10242	0.04	10279	0.03	10244	0.02
3	10244	0.03	10278	0.03	10245	0.02
4	10245	0.02	10282	0.04	10240	0.02
5	10241	0.04	10278	0.03	10244	0.02
6	10243	0.04	10279	0.04	10242	0.03
重复性限 (μmol/kg)	10		9		6	
再现性限 (μmol/kg)	10		10		7	

结论：由附表 22 可见，6 个实验室分别对 Ca²⁺浓度为 10242 μmol/kg±2 μmol/kg、10278 μmol/kg±2 μmol/kg、10242 μmol/kg±2 μmol/kg 的标准样品进行了 6 次重复测定：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 μmol/kg、9 μmol/kg、6 μmol/kg；再现性限分别为：10 μmol/kg、10 μmol/kg、7 μmol/kg。

附表 23 实际海水样品精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1324 $\mu\text{mol/kg}$			浓度 2800 $\mu\text{mol/kg}$			浓度 10097 $\mu\text{mol/kg}$		
	$\bar{x}_1$ ($\mu\text{mol/kg}$)	S_l ($\mu\text{mol/kg}$)	RSD (%)	$\bar{x}_1$ ($\mu\text{mol/kg}$)	S_l ($\mu\text{mol/kg}$)	RSD (%)	$\bar{x}_1$ ($\mu\text{mol/kg}$)	S_l ($\mu\text{mol/kg}$)	RSD (%)
1	1324	1	0.10	2799	2	0.07	10096	4	0.04
2	1325	1	0.09	2800	2	0.07	10093	3	0.03
3	1325	1	0.09	2800	2	0.06	10093	3	0.03
4	1324	1	0.10	2800	2	0.06	10093	3	0.03
5	1324	1	0.10	2800	2	0.07	10094	4	0.04
6	1324	1	0.08	2800	2	0.06	10095	3	0.03
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{mol/kg}$)	1324			2800			10094		
S' ($\mu\text{mol/kg}$)	1			1			1		
RSD' (%)	0.05			0.02			0.01		
重复性限 ($\mu\text{mol/kg}$)	3			5			9		
再现性限 ($\mu\text{mol/kg}$)	11			10			19		

结论：由附表 23 可见，6 个实验室分别对 Ca^{2+} 浓度 1324 $\mu\text{mol/kg}$ 、2800 $\mu\text{mol/kg}$ 和 10097 $\mu\text{mol/kg}$ 的标准样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：0.08%~0.1%、0.06%~0.07%、0.03%~0.04%。实验室间相对标准偏差分别为：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 $\mu\text{mol/kg}$ 。

2.2 方法正确度数据汇总

附表 24 有证标准样品正确度验证数据汇总表

实验室号	浓度 10242 $\mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$		浓度 10278 $\mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$		浓度 10242 $\mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$	
	$\bar{x}_1$ ($\mu\text{mol/kg}$)	RE_1 (%)	$\bar{x}_2$ ($\mu\text{mol/kg}$)	RE_2 (%)	$\bar{x}_3$ ($\mu\text{mol/kg}$)	RE_3 (%)
1	10243	0.01	10277	0.01	10244	0.02
2	10242	0.00	10279	0.01	10244	0.02
3	10244	0.02	10278	0.00	10245	0.03
4	10245	0.03	10282	0.04	10240	0.02
5	10241	0.01	10278	0.00	10244	0.01
6	10243	0.01	10279	0.00	10242	0.02
$\overline{RE}$ (%)	0.01		0.01		0.02	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	0.01		0.02		0.01	

结论：由附表 24 可见，6 个实验室分别对 Ca^{2+} 浓度 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ （IAPSO Batch P153）、 $10278 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ （IAPSO Batch P154）、 $10242 \mu\text{mol/kg} \pm 2 \mu\text{mol/kg}$ （IAPSO Batch P155）的标准样品进行了 6 次平行测定：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%。

3 方法验证结论

标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍，在数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

异常值的检验和处理按照《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/T6379.2-2004）进行。在数据统计分析时未发现异常值。

3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

3.2.1 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%~0.1%、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 $11 \mu\text{mol/kg}$ 、 $10 \mu\text{mol/kg}$ 、 $19 \mu\text{mol/kg}$ 。

3.2.2 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 $0.01\% \pm 0.01\%$ 、 $0.01\% \pm 0.02\%$ 、 $0.02\% \pm 0.01\%$ 。

3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

从方法验证结果可以看出，方法的各项特性指标均能达到预期要求。

3.4 各验证实验室达到的方法指标范围

(1) 标定

6 个实验室每次测定前，均对 EGTA 标准使用溶液标定，且最终标定结果相对偏差 $< 0.05\%$ 。此外，测定样品过程中，每隔 4 h 复测钙标准溶液，测定结果的相对偏差 $< 0.05\%$ 。否则，重新标定 EGTA 标准使用溶液。

(2) 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 $0.02\% \sim 0.04\%$ 、 $0.02\% \sim 0.04\%$ 、 $0.02\% \sim 0.03\%$ 。

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 $0.08\% \sim 0.10\%$ 、 $0.06\% \sim 0.07\%$ 、 $0.03\% \sim 0.04\%$ 。

因此本标准拟规定“每个样品至少进行 1 次平行测定，平行结果的相对偏差应在 $\pm 0.1\%$ 以内，否则，重新测定。测定结果按平均值报出”。

(3) 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 $0.00\% \sim 0.03\%$ 、 $0.00\% \sim 0.04\%$ 、 $0.01\% \sim 0.03\%$ 。