

李沛鐔, 张雨晨. 自动电位滴定法检测水中总碱度的应用[J]. 净水技术, 2024, 43(8): 76-82.

LI P X, ZHANG Y C. Application of automatic potentiometric titration in determination of total alkalinity in water[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(8): 76-82.

自动电位滴定法检测水中总碱度的应用

李沛鐔^{1,2,*}, 张雨晨^{1,2}

(1. 国家城市供水水质监测网北京监测站, 北京 100101; 2. 北京市自来水集团有限责任公司水质监测中心, 北京 100101)

摘要 研究进行手工滴定法和自动电位滴定法检测水中总碱度的方法对比分析, 对空白样品、质控样品和不同类型实际水样的总碱度进行检测, 所有检测结果均符合试验要求, 检测结果可靠。检测空白样品计算出手工滴定法检出限为 2.4 mg/L, 测定下限为 9.5 mg/L。自动电位滴定法检出限为 0.5 mg/L, 测定下限为 2.1 mg/L, 明显低于手工滴定法。检测不同浓度质控样品, 自动电位滴定法相对标准偏差 $\leq 0.46\%$, 相对误差 $\leq 0.22\%$, 手工滴定法相对标准偏差 $\leq 1.46\%$, 相对误差 $\leq 2.79\%$; 对实际样品进行平行双样分析, 自动电位滴定法相对偏差为 0.05%~0.43%, 手工滴定法相对偏差为 0~2.99%, 皆可表明自动电位滴定法有更好的精密度和准确度, 检测结果更稳定。对 33 组实际水样检测结果进行配对 t 检验, 结果为 $P=0.146 (>0.05)$, 表明两种方法无显著差异。手工滴定法不同人员间检测结果相对偏差为 0.30%~2.03%, 人员偏差明显。对不同浑浊度水样进行加标回收试验, 手工滴定法加标回收率为 90.0%~108.0%, 自动电位滴定法加标回收率为 95.8%~104.2%。55 NTU 以下水样摇匀和静置后检测结果间相对偏差, 手工滴定法 $<3.7\%$, 自动电位滴定法 $<1.5\%$, 表明是否摇匀对检测结果无明显影响。相比于手工滴定法易被检测人员熟练程度、专业技术水平、对颜色敏感程度等因素影响, 自动电位滴定法更能兼顾准确性和工作效率, 实现智能化检测。生活饮用水领域需要尽快弥补总碱度国家标准方法空缺。

关键词 总碱度 自动电位滴定法 手工滴定法 高浑浊度水样 智能化检测

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1099-0177(2024)08-0076-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.08.011

Application of Automatic Potentiometric Titration in Determination of Total Alkalinity in Water

LI Peixin^{1,2,*}, ZHANG Yuchen^{1,2}

(1. Beijing Monitoring Station of National Urban Water Quality Monitoring Network, Beijing 100101, China;

2. Water Quality Monitoring Center, Beijing Waterworks Group Co., Ltd., Beijing 100101, China)

Abstract This paper compared and analyzed the methods of manual titration and automatic potentiometric titration to detect the total alkalinity in water. The total alkalinity of blank samples, quality control samples and different types of actual water samples were tested. All test results were within the test requirements and the test results were reliable. Detection of blank samples calculated the detection limit of manual titration method was 2.4 mg/L and the determination limit was 9.5 mg/L. The detection limit of automatic titration was 0.5 mg/L, and the determination limit was 2.1 mg/L, which was significantly lower than that of manual titration. For the detection of quality control samples of different concentrations, the relative standard deviation of automatic potentiometric titration was less than or equal to 0.46%, and relative error was less than or equal to 0.22%. The relative standard deviation of manual titration was less than or equal to 1.46%, and relative error was less than or equal to 2.79%. Parallel double-sample analysis of actual samples showed that the relative deviation of automatic potentiometric titration was from 0.05% to 0.43%. The relative deviation of the manual titration method was from 0 to 2.99%, which indicated that the automatic potentiometric titration method had better precision and accuracy, and the detection results were more stable. The paired t -test was performed on 33 groups of actual water samples, and the result was $P=0.146 (>0.05)$, indicating that there was no significant difference between the two methods. The relative deviation of the detection results of different personnel by manual titration method was from 0.30% to 2.03%, and the personnel deviation was

[收稿日期] 2024-05-14

[通信作者] 李沛鐔(1992—), 女, 助理工程师, 主要从事水质管理工作, E-mail: peixin77@163.com。

obvious. The recovery rates of water samples with different turbidity was from 90.0% to 108.0% by manual titration and from 95.8% to 104.2% by automatic potentiometric titration. The relative deviations between the measured results of water samples below 55 NTU was less than 3.7% by manual titration and less than 1.5% by automatic potentiometric titration. Whether it was shake well or not has not has no significant effect on the test results. Compared with the manual titration method, which is easily affected by factors such as the proficiency of detection personnel, professional technical level, and color sensitivity, the automatic potentiometric titration method can take into account the accuracy and work efficiency, and realize intelligent detection. The field of drinking water needs to fill the gap in the national standard method of total alkalinity as soon as possible.

Keywords total alkalinity automatic potentiometric titration manual titration high turbidity water sample intelligent detection

水中总碱度是指水中含有可能接收 H^+ 的物质的量,表示着水中 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等物质的量。总碱度对于饮用水口感、稳定性、健康性以及水处理工艺均具有一定的影响力^[1]。在工艺运行方面,水中适合的总碱度含量能缓冲投加混凝剂和次氯酸钠对 pH 的影响,对稳定水厂工艺运行、促进精细化药剂投加都起着正向作用^[2]。在水质检测方面,通过对阳离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等) 和阴离子 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 等) 的离子浓度进行阴阳离子平衡计算可判断试验分析结果是否在合理范围内,在大批量检测及智能化检测中,阴阳离子平衡都是一种便捷有效的质量控制手段。总碱度的检测手段有手工滴定法和自动电位滴定法。手工滴定法是以甲基橙作为指示剂确定滴定终点,检测人员的熟练程度、专业技术水平、对颜色的敏感程度都会影响对滴定终点颜色的判断,从而直接影响检测结果的准确性和稳定性^[3]。自动电位滴定法是将手工滴定步骤自动化,通过电位滴定曲线在终点时的突跃性确定滴定终点。此方法在测定时无需加入指示剂,不受样品基体的浑浊度、色度等干扰因素以及人员水平影响,不仅能提高检测准确性和稳定性,更能解放人力,实现自动化检测^[4]。部分北方城市因缺水,采用多水源供水模式,供水水源主要包括本地地下水和地表水,以及南水北调等外来水源。各水厂因水源不同,净水工艺也有所差异,本文选取北方某城市有代表性的地下水源水厂、地表水源水厂、混合水源水厂的水源水、出厂水和管网水及不同浓度的质控样品,对手工滴定法和自动电位滴定法的准确度和精密度进行对比分析,并结合实际检测工作特点,讨论两种方法的优缺点和自动电位滴定法在未来实验室智能化趋势中的应用前景。

1 试验材料和方法

1.1 仪器设备

仪器设备:855Robotic Titrosampler 自动电位滴

定仪 (Metrohm, 瑞士), pH 玻璃电极 (Metrohm, 瑞士), 自动进样器, 分析天平, 酸式滴定管 (50 mL), 锥形瓶 (250 mL), 移液管, 铁架台。

1.2 试剂

无 CO_2 水: 配制试剂所用的三级水使用前煮沸 15 min 后, 冷却至室温。

Na_2CO_3 标准溶液 ($1/2Na_2CO_3 = 0.1000 \text{ mol/L}$): 使用编号为 GBW(E)080969 的 Na_2CO_3 容量分析用溶液标准物质。

HCl 标准溶液 (0.05 mol/L): 量取 4.2 mL HCl, 溶于水中, 并稀释至 1 000 mL。配制完成后, 用 Na_2CO_3 标准溶液标定其真实浓度。

甲基橙指示剂 (0.5 g/L): 称取 0.050 g 甲基橙, 溶于 70 °C 的水中, 冷却, 稀释至 100 mL。

1.3 手工滴定法

水行业中现行的总碱度标准为《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2022)^[5]。但此标准方法仅适用于饮用天然矿泉水指标的测定, 现今检测生活饮用水和水源水中的总碱度并无标准方法可用。

GB 8538—2022 中总碱度的检测方法即手工滴定法, 是通过强酸标准溶液将一定体积的水样滴定至某一 pH 而定量确定样品中的总碱度。准确移取 50.00 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中, 加入 4 滴甲基橙试剂, 用标定好的 HCl 标准溶液进行滴定, 直到溶液颜色由桔黄色刚好变为桔红色, 溶液的 pH 值为 4.0, 记录 HCl 消耗的体积, 即可计算出水中总碱度的质量浓度 [式(1)]。

$$\rho(\text{CaCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \times 50.04 \times V_1}{V} \times 1000 \quad (1)$$

其中: $\rho(\text{CaCO}_3)$ —— 水样的总碱度, mg/L;

$c(\text{HCl})$ —— HCl 标准溶液的物质的量浓度, mol/L;

50.04——与 1.00 mL NaOH 标准溶液 [$c(\text{NaOH})=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以 g 表示的总碱度(以 CaCO_3 计)的质量, g;

V_1 ——滴定水样消耗标准 HCl 溶液的体积, mL;

V ——水样体积, mL。

1.4 自动电位滴定法

自动电位滴定仪通过加液单元、搅拌器、样品盘等设备实现智能化滴定。检测人员可以根据试验要求预设滴定程序,实现直接使用标准物质标定出准确的 HCl 滴定液浓度,并将滴定液浓度自动代入系统中。加液单元可以准确实现系统设置的加药模式,精准控制加药量,再通过电极实时将电位变化传输至系统。滴定过程采用的是动态滴定模式,根据电位的变化和距离滴定终点的远近,自动调整滴定速度,同时兼顾高效与精准^[6]。系统通过记录滴定体积以及滴定过程中的电位变化,绘制出滴定曲线,根据电位突跃确定滴定终点,最终通过系统预设的公式自动进行计算,并记录结果。

855Robotic Titrosampler 自动电位滴定仪的设计:滴定头、电极的位置及搅拌方向均为固定不变(图 1)。使得滴定液进入水样中可以及时混合再被电极测定,保证了滴定过程中电位变化的平稳和准确。

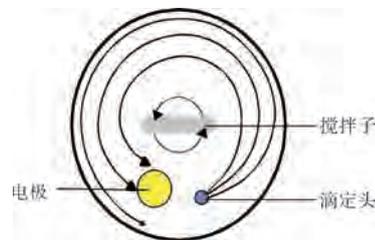


图 1 搅拌方式

Fig. 1 Mixing Method

2 结果与讨论

2.1 方法检出限对比分析

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)^[7]规定,分别使用手工滴定法和自动电位滴定法两种方法测定空白水样 7 次,从而计算标准偏差、方法检出限和测定下限,检测结果如表 1 所示。

表 1 方法检出限、测定下限的检测结果

Tab. 1 Results of Method Detection Limit and Determination Lower Limit

方法	1	2	3	4	5	6	7	平均值	标准偏差	检出限	测定下限
手工滴定法/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4	5	5	4	3	4	5	4.3	0.8	2.4	9.5
自动电位滴定法/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.8	1.5	1.7	1.5	1.9	1.9	1.8	1.7	0.2	0.5	2.1

结果表明,手工滴定法检出限为 2.4 mg/L ,测定下限为 9.5 mg/L 。自动电位滴定法检出限为 0.5 mg/L ,测定下限为 2.1 mg/L ,明显低于手工滴定法。

2.2 质控样品检测结果对比分析

选取质量浓度分别为 (87.0 ± 3.0) mg/L 和

(131.6 ± 4.6) mg/L 的质控样品,使用手工滴定法和自动电位滴定法两种方法各检测 7 次,计算平均值、相对标准偏差(RSD)和相对误差。检测结果如表 2 所示。

结果表明,检测结果均在质控样品浓度范围内,

表 2 不同浓度两种方法质控样品的结果

Tab. 2 Results of Quality Control Samples with Different Concentrations by Two Methods

方法	质控样品质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	结果/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)							平均值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD	相对误差
手工滴定法	87.0 ± 3.0	90	90	90	90	90	88	88	89.4	1.09%	2.79%
	131.6 ± 4.6	130	130	130	130	135	132	130	131.0	1.46%	-0.46%
自动电位滴定法	87.0 ± 3.0	87.8	86.9	87.1	87.6	86.6	87.3	87.0	87.2	0.46%	0.22%
	131.6 ± 4.6	131.5	131.4	131.9	131.7	132.4	132.5	131.3	131.8	0.36%	0.16%

检测结果可靠。自动电位滴定法检测结果的 $\text{RSD} \leq 0.46\%$,相对误差 $\leq 0.22\%$;手工滴定法检测结果的 $\text{RSD} \leq 1.46\%$,相对误差 $\leq 2.79\%$ 。自动电

位滴定法检测高低浓度样品结果的 RSD 和相对误差数值相对稳定。手工滴定法检测结果相对误差范围差异较大,低浓度样品相对误差明显高于高浓度

样品结果。表明自动电位滴定法相比手工滴定法有更高的精密度及准确度,且检测结果更稳定,测定低浓度样品时优势更明显。

2.3 不同水厂水源水和出厂水检测结果对比分析

选取有代表性的地下水源水厂 3 个,地表水源水

厂 3 个,混合水源水厂 4 个,分别利用手工滴定法和自动电位滴定法对上述 10 家水厂的水源水和出厂水进行检测,所有水样均取平行样品检测两次,检测结果如表 3 所示。并将两种方法内平行双样检测结果计算相对偏差,绘制折线图对比变化趋势(图 2)。

表 3 两种方法检测实际水样的结果

Tab. 3 Results of Actual Samples Testing by Two Methods

水源分类	样品编号	手工滴定法			相对偏差	自动电位滴定法			相对偏差
		平行 1/ (mg·L ⁻¹)	平行 2/ (mg·L ⁻¹)	平均值/ (mg·L ⁻¹)		平行 1/ (mg·L ⁻¹)	平行 2/ (mg·L ⁻¹)	平均值/ (mg·L ⁻¹)	
地下水源	水源水 1	250	250	250	0	255.3	255.0	255	0.05%
	水源水 2	212	213	212	0.24%	215.8	216.5	216	0.17%
	水源水 3	154	151	152	0.98%	153.0	152.1	152	0.32%
地表水源	水源水 4	138	130	134	2.99%	135.7	136.4	136	0.28%
	水源水 5	112	115	114	1.32%	110.7	110.5	111	0.09%
	水源水 6	107	107	107	0	107.9	107.4	108	0.23%
混合水源	水源水 7	310	303	306	1.14%	309.9	310.9	310	0.16%
	水源水 8	126	124	125	0.80%	122.3	123.2	123	0.36%
	水源水 9	114	109	112	2.24%	110.4	110.3	110	0.05%
	水源水 10	200	202	200	0.50%	205.9	205.6	206	0.05%
地下水源	出厂水 1	146	146	146	0	145.8	145.5	146	0.09%
	出厂水 2	232	233	232	0.22%	237.7	238.7	238	0.19%
	出厂水 3	160	160	160	0	163.1	164.4	164	0.39%
地表水源	出厂水 4	130	132	131	0.76%	133.6	134.8	134	0.42%
	出厂水 5	102	108	105	2.86%	102.9	102.3	103	0.29%
	出厂水 6	101	102	102	0.49%	102.4	101.5	102	0.43%
混合水源	出厂水 7	169	172	170	0.88%	173.8	174.0	174	0.05%
	出厂水 8	120	119	120	0.42%	121.7	121.5	122	0.05%
	出厂水 9	101	100	100	0.50%	100.0	99.8	100	0.13%
	出厂水 10	160	160	160	0	160.0	160.4	160	0.11%

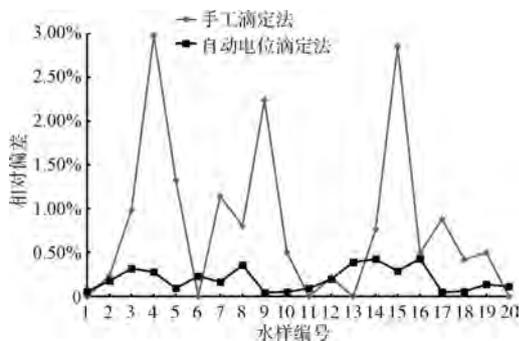


图 2 两种方法平行双样间相对偏差对比结果

Fig. 2 Comparison Results of Relative Deviations between Two Parallel Samples by Two Methods

结果表明,针对选取的 20 个实际水样,计算其方法间平行双样的相对偏差,手工滴定法相对偏差在 0~2.99%,因手工方法结果保留位数限制相对偏差最小值为 0,但无法说明手工滴定法比自动电位滴定法偏差更小。自动电位滴定法相对偏差在 0.05%~0.43%,明显低于手工滴定法,说明自动电位滴定法精密度更高。检测结果中自动电位滴定法的相对偏差趋势相对平稳,说明自动电位滴定法比手工滴定法更加稳定。

2.4 实际水样检测结果对比分析

选取水源水 10 组、出厂水 10 组、管网水 13 组,

分别使用手工滴定法和自动电位滴定法进行检测。为证明两种方法检测实际水样时是否存在差异性,运用 SPSS 软件对手工滴定法和自动电位滴定法检测结果进行配对 t 检验分析,结果如表 4 所示。

表 4 两种方法总碱度检测结果的 t 检验
Tab. 4 t -Test of Total Alkalinity Detection Results by Two Methods

项目	结果
均值	0.855 45
标准偏差	3.298 86
样品数据	33
泊松相关系数	0.999
自由度	32
T	1.49
P 值	0.146

分析结果表明,两种方法检测总碱度结果的泊松相关系数分别为 0.999,属于强相关性。配对 t 检验结果为 $P=0.146 (>0.05)$,表明手工滴定法和自动电位滴定法检测总碱度的结果无显著性差异。

2.5 手工滴定法人员对比结果分析

使用标准物质配制成质量浓度为 (164.5 ± 5.7) mg/L 的质控样品,分别由 3 位有手工滴定法检测总碱度授权的检测人员进行手工滴定。检测数据如表 5 所示。

表 5 不同人员使用手工滴定法的结果
Tab. 5 Results of Manual Titration by Different Persons

人员 编号	结果/(mg·L ⁻¹)						平均值/ (mg·L ⁻¹)
1	166	169	168	168	166	169	167.7
2	161	161	162	162	164	162	162.0
3	168	170	170	166	169	169	168.7

结果表明,3 位检测人员的检测结果均在质控样品浓度范围内,检测结果可靠。将 3 位检测人员检测结果平均值,两两比对计算相对偏差,相对偏差分别为 1.73%、0.30%、2.03%,可见不同人员的手工滴定法检测结果偏差明显。手工滴定过程中,受限于检测人员的熟练程度、滴定终点和滴定管读数引起的误差,不同人员对颜色变化敏感程度引起的误差等,部分误差属于检测人员个体差异,并不能完全通过增进技术水平减小误差。

试验结果^[8]表明,在样品基体被色度干扰时,

肉眼难以清晰观察滴定终点颜色变化,导致结果出现偏差,手工滴定法依赖于检测人员的熟练程度,且对颜色变化的把控十分精细,对检测人员的技术要求比较高。

2.6 两种方法检测不同浑浊度水样的对比分析

本地区进厂原水浑浊度相对较低,常年稳定在 5 NTU 以下,偶尔因管道切换、极端天气等原因会短时间升高至 20 NTU 左右。原水中浑浊度的主要来源是底泥等沉淀物,因泥沙为土黄色沉淀物,当样品过于浑浊和发黄时,会对终点的判断造成影响。经观察,将水样摇匀后静置 1 h 沉淀物自然沉降,浑浊度大约可降低 80%。选取某水厂出厂水、格栅间进厂水源水和输水干渠中的 3 个采样点进行取水分析,出厂水浑浊度为 0.08 NTU,格栅间水源水浑浊度为 1.21 NTU,干渠中 3 个点位水源水的浑浊度分别为 6.1、21、55 NTU。针对浑浊度较高的 3 个水源水,同一水样分别取静置后低浑浊度澄清液和高浑浊度混匀液。分别用两种方法对以上水样进行加标回收试验,加标量为 50 mg/L,检测结果如表 6 所示。

结果表明,浑浊度 < 55 NTU 的水样,手工滴定法加标回收率为 90.0% ~ 108.0%,自动电位滴定法加标回收率为 95.8% ~ 104.2%,均符合实验室检测要求。且同一水样摇匀和静置后检测结果间相对偏差手工滴定法 < 3.7%,自动电位滴定法 < 1.5%,明显低于手工滴定法,表明是否摇匀对检测结果无明显影响,建议检测高浊水样时提前静置 1 h,取上层澄清液测定。

2.7 两种方法在实际检测工作中的对比分析

手工滴定法在检测低浓度样品时可以通过降低 HCl 标准溶液浓度来提高精密密度,在检测高浓度样品时可以通过增大 HCl 标准溶液浓度来提高检测效率。但在日常检验工作中,大批量水样无法预测浓度范围和有针对性地调整 HCl 标准溶液浓度。手工滴定法中误差是客观存在的,要综合考虑试验中的仪器选用、仪器操作、试剂配制、人员技能等所有细节及影响因素,才能将误差导致的准确度降低问题尽量减小^[9]。所以手工滴定法在实际检测工作中准确性与工作效率无法兼顾。

试验结果^[10]表明,手工滴定法如果要达到自动电位滴定法相同的误差水平,耗时相差将近 6 倍。且自动电位滴定仪采用动态滴定模式,智能控制滴

表6 两种方法检测不同浑浊度样品的结果
Tab. 6 Results of Testing Samples with Different Turbidity Levels by Two Methods

水源	手工滴定法			自动电位滴定法			
	本底值/ (mg·L ⁻¹)	测定值/ (mg·L ⁻¹)	回收率	本底值/ (mg·L ⁻¹)	测定值/ (mg·L ⁻¹)	回收率	
出厂水	110	156	92.0%	111.3	160.5	98.4%	
	110	161	102.0%	111.6	159.5	95.8%	
水厂格栅间水源水	96	142	92.0%	92.0	141.9	99.8%	
	95	143	96.0%	91.2	140.0	97.6%	
水源水 6.1 NTU	混匀液	91	137	92.0%	92.7	142.2	98.9%
		89	140	102.0%	92.9	141.6	97.3%
	澄清液	90	141	102.0%	91.7	143.0	102.5%
水源水 21 NTU	混匀液	93	140	94.0%	92.6	141.7	98.3%
		90	142	104.0%	94.1	142.3	96.4%
	澄清液	93	140	94.0%	93.9	142.6	97.3%
水源水 55 NTU	混匀液	94	142	96.0%	93.2	143.6	100.9%
		93	138	90.0%	93.6	143.2	99.1%
	澄清液	98	145	94.0%	91.6	142.7	102.1%
	96	148	104.0%	92.6	144.7	104.2%	
	94	148	108.0%	93.7	142.3	97.1%	
	93	145	104.0%	93.2	142.7	98.9%	

定速度,采用自动搅拌模式,搅拌力度大于人工手摇且力度稳定,电极指示能够快速识别,克服了手工滴定法终点不稳定的缺点,仪器自动记录数据,计算结果,从而精密度和准确度高于手工滴定法,方便快捷,工作效率高。

2.8 自动电位滴定法在实验室智能化趋势中的应用

智能化是现代人类文明发展的主要趋势,其中水质检测领域中智能化技术的运用,是将智能化自动采集设备、自动监测设备、自动检测仪器、自动控制设备系统及实验室信息化管理系统等运用于水质检测实验室的规划与建设,从而降低对人工操作的依赖,减轻管理与技术人员工作量,增加检测效率^[11]。

智能化检测过程中,除了提高效率,对数据的质量控制也格外重要。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中氟离子、硝酸盐、氯化物、硫酸盐、Na⁺都是衡量水质的重要指标,而阴阳离子平衡通过计算各离子浓度之和的比值,可直接检查分析数据是否合理,总碱度是阴阳离子平衡中参与计算的

重要参数之一^[12]。无论是总碱度的自动化检测,还是智能化实验室中对检测数据的自动化质量控制手段,自动电位滴定法检测水中总碱度都有很广阔的应用前景。

3 结论

(1)利用手工滴定法和自动电位滴定法检测空白水样和水中总碱度质控样品,两种方法检出限、测定下限、精密度和准确度均满足试验要求,但自动电位滴定法检出限和测定下限更低,精密度和准确度更高。通过对实际样品的对比试验结果表明,两种方法检测结果无显著性差异,均可有效测定。自动电位滴定法方法稳定性明显优于手工滴定法。说明自动电位滴定法方法准确度高、精密度好、受人员熟练程度、专业技术水平影响小,不受检测人员对颜色感受能力差异的影响,试验结果更加稳定可靠,且对于低浓度样品检测优势更加明显。

(2)利用手工滴定法和自动电位滴定法检测不同浑浊度的出厂水和水源水,手工滴定法加标回收率为90.0%~108.0%,自动电位滴定法加标回收率为95.8%~104.2%。试验证明,浑浊度为55 NTU

以下的水样,摇匀和静置后检测结果间相对偏差 $< 3.7\%$,是否混匀对试验数据无明显影响,且自动电位滴定法比手工滴定法相对偏差低,可以通过静置1 h使因泥沙导致的浑浊度下降80%左右,更有利于试验分析。

(3)在实际检测工作中,自动电位滴定法通过智能控制滴定速度,快速识别电极电位信息,准确确定滴定终点,自动记录数据并计算结果等设计,比手工滴定法更好地兼顾准确度与工作效率。

(4)总碱度是参与阴阳离子平衡计算中的一项重要参数,可直接通过数据计算检验水质数据的合理性,是一种简便、有效、全面的质量控制手段。总碱度检测方法的自动化更是对未来建设智能化实验室具有重要意义。但总碱度至今没有生活饮用水和水源水适用的标准方法发布,尽快制定适用的总碱度国标方法,弥补饮用水和水源水总碱度方法空缺至关重要。

参考文献

- [1] 刘成,徐文蕙,周卫东,等. 饮用水中碳酸氢根的意义和控制目标探讨[J]. 净水技术, 2023, 42(8): 1-9.
LIU C, XU W H, ZHOU W D, et al. Discussion on the significance and control objectives of HCO_3^- in drinking water [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(8): 1-9.
- [2] 孙航. 碱度在水处理中对混凝效果的影响[J]. 科技与企业, 2012(8): 318-318, 320.
SUN H. The influence of alkalinity on coagulation efficiency in water treatment [J]. Technology and Enterprises, 2012(8): 318-318, 320.
- [3] 华春芳. 自动分析仪测定水体中高锰酸盐指数的方法[J]. 净水技术, 2021, 40(s1): 27-31.
HUA C F. Method of measuring permanganate index in water by automatic analyzer[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(s1): 27-31.
- [4] 茹婕. 自动电位滴定法在水总碱度测定中的应用[J]. 山西水利, 2023(5): 48-50.
RU J. Application of automatic potentiometric titration method in the determination of total water alkalinity [J]. Shanxi Water Resources, 2023(5): 48-50.
- [5] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法: GB 8538—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. National food safety Standards testing method for drinking natural mineral water: GB 8538—2022[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [6] 钱培军, 缪英, 刘建成. 自动电位滴定仪在标准溶液标定中的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(11): 3067-3067, 3069.
QIAN P J, MIU Y, LIU J C. The application of automatic potentiometric titrator in standard solution calibration [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2010, 20(11): 3067-3067, 3069.
- [7] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境出版社, 2020.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical guidelines for the development of environmental monitoring analytical method standards; HJ 168—2020 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2020.
- [8] 马思娜. 自动电位滴定法测定饼干中碱度的方法研究[J]. 现代食品, 2022, 28(24): 165-167.
MA S N. Study on the method of measuring alkalinity in biscuits by automatic potentiometric titration [J]. Modern Food, 2022, 28(24): 165-167.
- [9] 马学艳, 王延花. 化学分析结果准确度影响因素研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2023, 43(9): 49-51.
MA X Y, WANG Y H. Research on factors influencing the accuracy of chemical analysis results [J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2023, 43(9): 49-51.
- [10] 卢会珍, 杜建侠, 李红. 自动电位滴定仪标定硫氰酸钠标准溶液[J]. 云南化工, 2024, 51(3): 94-96.
LU H Z, DU J X, LI H. Automatic titration calibration standard solution of sodium thiocyanate [J]. Yunnan Chemical Technology, 2024, 51(3): 94-96.
- [11] 余嵩, 农晋琦. 水质检测实验室的智能化适用技术与应用[J]. 城镇供水, 2023(3): 24-27, 61.
YU H, NONG J Q. Intelligent applicable technology and application of water quality testing laboratory [J]. City and Town Water Supply, 2023(3): 24-27, 61.
- [12] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 中华人民共和国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 第3部分: 水质分析质量控制: GB/T 5750.3—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
State Administration for Market Regulation of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard examination methods for drinking water—Part 3 Water analysis quality control: GB/T 5750.3—2023[S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.