

附件五：

《土壤 电导率的测定》（征求意见稿）

编 制 说 明

《土壤 电导率的测定》标准编制组

二〇一〇年九月

项 目 名 称：土壤 电导率的测定

项目统一编号：1021

承 担 单 位：辽宁省锦州市环境监测中心站

编制组主要成员：张祯、辛宏斌、张为人、荀久玉、李卓、孔瑾

标准所技术管理承办人：黄翠芳

标准所技术管理负责人：周羽化

标准处项目负责人：何俊

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	2
2.1	土壤总盐量的环境危害	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	3
2.3	电导率分析方法的最新进展	3
3	国内外相关分析方法研究	3
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	3
3.2	国内相关分析方法研究	4
4	标准制修订的基本原则和技术路线	4
4.1	标准制修订的基本原则	4
4.2	标准制修订的技术路线	4
5	方法研究报告	6
5.1	方法研究的目标	6
5.2	适用范围	6
5.3	测定范围	6
5.4	方法原理	7
5.5	干扰和消除	7
5.6	试剂和材料	7
5.7	仪器和设备	7
5.8	样品	7
5.9	分析步骤	8
5.10	结果表示	8
5.11	精密度	8
5.12	质量保证和质量控制	9
5.13	注意事项	9
6	方法验证	9
6.1	方法验证方案	9
6.2	方法验证过程	10
7	标准实施建议	10
8	参考文献	10
	附件一：方法验证报告	11

《土壤 电导率的测定》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《土壤 电导率的测定》方法标准制（修）订项目列入环境保护部 2008 年度计划，由《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2008]44 号）下达。本标准制订由锦州市环境监测中心站承担。项目编号为 1021。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制组

2008 年 6 月，锦州市环境监测中心站在接到转化《Soil quality - Determination of the specific electrical conductivity》(ISO 11265-1994)的任务后，立即成立标准编制组，小组成员包括有多年从事电导率分析研究经验的同志和目前从事该项目分析的同志。

(2) 查询国内外相关标准和文献资料

2008年7月~10月，本标准编制组成员根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，翻译和整理ISO 11265-1994，确立标准转化的指导思想，明确标准转化存在的主要问题和难点，制定标准转化的技术路线，并形成了开题报告和标准草案，制定了实验方案。

(3) 组织内部专家论证，确定标准修订技术路线和修订原则

2008年12月组织内部专家论证，听取专家意见。在认真分析ISO 11265-1994标准的基础上，与会专家指出转化时应使ISO 11265-1994中部分内容，如方法的检出限、测定上限和测定下限等进一步细化。同时专家更进一步指出，针对我环境监测部门现有的技术能力设备和ISO 11265-1994的主要特点，转化时应使该标准更具有可操作性。

与会专家同时指出转化ISO标准的同时，还应结合我国实际监测工作的情况，建立满足我国土壤监测需求并具有国际水平的《土壤 电导率的测定》标准监测分析方法。

根据与会专家的意见和建议，重新明确和修订了标准制定的原则、主要内容、技术路线和具体的实验方案。

(4) 召开开题论证会，明确标准制订技术路线和修订原则

2009年12月7日，由环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会，与会专家经过咨询、讨论，提出了如下修改意见：按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）

和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函[2009]10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；等效采用ISO 11265-1994；采用统一样品验证方法的精密度；采用不同类型的统一样品，进行方法验证。

会后，标准编制组针对专家提出的修改意见，重新调整了实验方案。

(5) 研究建立标准方法，进行标准方法论证实验

2010年1月~2010年2月，标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及其它制定标准的要求，研究建立了标准方法的实验方案，并进行了验证实验。

(6) 编写标准征求意见稿和编制说明

2010年3月~2010年9月，在查询、收集国内外有关标准、文献和技术资料的基础上，通过大量实验数据，根据2009年12月环境保护部科技标准司下发的《环境监测分析方法标准制（修订）技术导则（草案）》的要求，编写了《土壤 电导率的测定》标准征求意见稿和标准编制说明。

(7) 方法验证工作

2010年5月~6月，组织了由六家有认可实验室资质的实验室参加实验室间方法验证，于2010年6月收回了全部的验证报告，2010年7月，进行了数据的汇总分析工作，并编写完成了《土壤电导率的测定》方法验证汇总报告。

(8) 标准征求意见稿的再次修改

根据实验室间验证数据汇总结果，对《土壤 电导率的测定》标准征求意见稿和编制说明进行了再次修改，于2010年9月将标准征求意见稿和编制说明提交给环境保护部科技标准司和环境保护部环境标准研究所。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 土壤总盐量的环境危害

土壤中的总盐量是表示土壤中所含盐类的总含量。由于土壤浸出液中各种盐类一般均以离子的形式存在，所以总盐量也可以表示为土壤浸出液中各种阳离子的量和各种阴离子的量之和。在描述土壤盐分状况时，常用的指标是土壤浸出液电导率。

近年来，土壤总盐量逐年升高，产生土壤酸化和次生盐渍化现象，这主要是由于一方面土壤常年覆盖或季节性覆盖改变了自然状态下的水热平衡（高温、缺少雨水淋洗、蒸发强烈），土壤得不到雨水充分淋洗，致使盐分在土壤表层上聚集；另一方面也是不合理施肥所致^[4]。在土壤分析中，含盐量是一个重要的综合指标，而测定土壤中的电导率可以直接反映出混合盐的含量。因此，对土壤中电导率进行监测能够掌握其污染状况是十分必要的。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

由于电导率测定环境中总盐分浓度的高低是相当准确的，一直以来作为水和废水中常规的理化指标的检测项目。研究土壤入渗和物质迁移常用电导率值来确定土壤中溶质的浓度，即土壤溶液中溶质的浓度与电导率成线性关系，它可直接反映出混合土壤水溶性离子（强电解质物质—盐）的组成，特别当土壤溶液中几种土壤水溶性离子（强电解质物质—盐）比值较固定时，用电导率值测定总土壤水溶离子（强电解质物质—盐）浓度的大小是相当准确地，但是我国缺少土壤中电导率测定的分析方法标准。

土壤电导率是研究精细农业不可缺少的重要参数，它包含了反映土壤质量和物理性质的丰富信息。例如：土壤中的盐分、水分、温度、有机质含量和质地结构都不同程度影响着土壤电导率^[1]。有效获取土壤的电导率值，对于确定各种田间参数时空分布的差异有重大意义，从而也为基于信息和知识的现代精细农业的普及推广打下基础。由于缺少实验室土壤电导率的分析方法，在全国土壤状况调查尤其重点区域土壤污染调查中不能对电导率的污染状况进行监测。因此有必要建立实验室土壤电导率的标准分析方法。

2.3 电导率分析方法的最新进展

目前，土壤电导率测定方法很多，如电流—电压的四端法，基于时域反射原理方法（TDR）^[2]，基于电磁感应原理的土壤电导率测量传感器节点的设计方法等，但是测定土壤的实验室电导率仪法还没有制订相关标准。国内实验室现有仪器设备具备测定土壤电导率的条件。

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

土壤的体电导与含水量密切相关，土壤在含水量变化较大的额情况下，直接用土壤的体电导来指示溶质的含量就很困难。将 TDR 测定的土壤含水量与土壤体电导率结合起来，通过体电导和溶液电导之间的关系来确定物质的迁移。这种方法在国外用于土壤含水量和电导率的测定已经相当成熟，具有不破坏样本、快速、但不易操作等特点。

电导率是以数字表示水溶液传导电流的能力，而溶液传导电流大小受水溶液中阴阳离子浓度高低的影响。因此，电导率作为一项分析指标被应用。电导率测定法在土壤分析中常被用来间接推测土壤盐分，目前国际上对土壤水溶性离子分析中采用 ISO 11265:1994 (E) 土壤电导率测定法。

本标准在 ISO 11265:1994 (E) 土壤电导率测定方法基础上，结合相关文献资料建立了适合国内实验室使用的方法《土壤 电导率的测定》方法，即实验室电导率仪法，使该分析方法具有更科学、更合理、更实用等特点。

3.2 国内相关分析方法研究

国内对土壤中水溶性盐的分析主要采用烘干残渣基准方法，重量分析法和滴定分析法^[5]。这些方法都存在操作技术繁琐，劳动强度大，测定时间长，试验条件不易控制，称量误差大以及实验费用高等特点。尚无把电导率测定法直接作为一种土壤的测定分析方法。

《土壤 电导率的测定》方法用于田间定位、定点测量，及时了解土壤水溶性离子（强电解质物质—盐）动态变化是即快又好的一种方法^[6]。采用电导率测定法了解土壤中水溶性离子（强电解质物质—盐）含量是一种理想的分析方法，可直接反映出土壤水溶性离子（强电解质物质—盐）的含量，也可以简化分析过程，具有速度快，精确度高的特点。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

- (1) 本标准制定依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），在 ISO 11265:1994（E）土壤电导率测定方法基础上结合相关文献资料提出并建立了《土壤 电导率的测定》方法。
- (2) 《土壤 电导率的测定》方法准确可靠，能满足测定各项指标的要求。
- (3) 《土壤 电导率的测定》方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

- (1) 文献调研：对国内外相关标准和文献资料进行调研，翻译和整理 ISO 11265-1994，确定转化 ISO 11265-1994 方法的指导思想、存在的主要问题及需要补充和完善的内容，确定技术路线，并提出初步实验方案；
- (2) 通过预实验初步建立转化 ISO 11265-1994 的实验方法，提出具体的实验方案；
- (3) 组织专家论证，针对专家意见，修订实验的主要内容、技术路线和实验方案，对方法进行优化；
- (4) 进行实验室内验证试验，在实验过程中不断优化实验方案；
- (5) 进行实验室间的方法验证；
- (6) 编制标准的征求意见稿和编制说明；
- (7) 对征求的意见进行汇总，编制标准的送审稿和编制说明；
- (8) 送审稿经审查合格后，提交标准报批稿及编制说明；
- (9) 报批稿经审查合格后发布。

具体技术路线，见图 1。

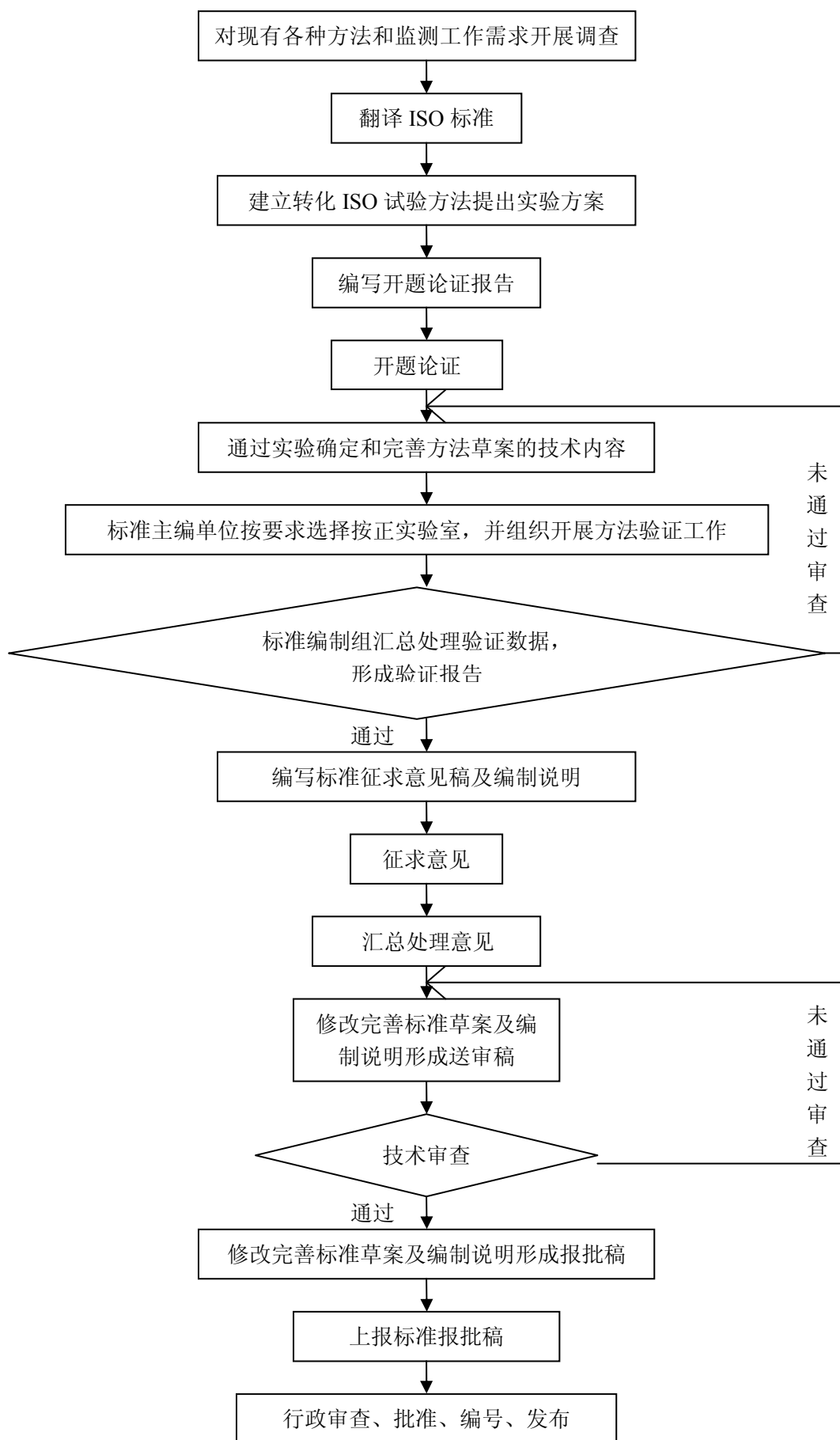


图 1 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- (1) 确定方法的适用范围。
- (2) 转化 ISO 11265-1994 方法，形成标准文本。
- (3) 通过实验和验证，确定方法的可行性和适用性。

5.2 适用范围

等效转化 ISO 11265-1994 标准规定土壤中电导率的测定方法。

等效转化 ISO 11265-1994 标准适用于所有类型风干土壤中电导率的测定。

本标准增加内容为：当实验温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 时，本方法的检出限为 $0.40 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，测定下限为 $1.60 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

5.3 测定范围

5.3.1 检出限和测定下限

ISO 11265-1994 中未规定检出限和测定下限。本方法检出限按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的相关规定，采用样品分析的全部步骤^[3]，做 7 个空白样品，根据公式 (1) 计算方法检出限（土壤重量按照 20.00g 计算）。本标准以 4 倍检出限作为方法测定下限。测定结果见表 1。

$$\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (1)$$

式中：MDL ——方法检出限；

n ——一样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值为 3.143。由表 1 可以看出，本方法的检出限为 $0.28 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，测定下限为 $0.80 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

表 1 检出限和测定下限的测定结果

平行样品编号		试样
测定结果 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	1	1.219
	2	1.223
	3	1.225
	4	1.238
	5	1.218
	6	1.236
	7	1.215
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{s}/\text{cm}$)		1.225
标准偏差 S_i ($\mu\text{s}/\text{cm}$)		0.009
检出限 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)		0.28
测定下限 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)		0.80

5.4 方法原理

本标准中将提取液离心后,温度校正到 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 时测定提取液的电导率值与 ISO 11265-1994 将提取液过滤后测定电导率值进行比较,离心后测定提取液的电导率值具有测定时间短,数据稳定等特点。

5.5 干扰和消除

本标准增加了在加热提取液时,容易产生气泡,测量时若观察到电极表面附有小气泡,应轻轻敲击振动容器,将其排除。消除的原因是:空气中的二氧化碳对电导率测定产生误差,应将其消除后再进行测定,以保证测量数据的准确。

5.6 试剂和材料

等效采用 ISO 11265-1994 中规定的试剂和材料。

5.7 仪器和设备

ISO 11265-1994 中未规定实验所用玻璃器皿的洁净程度、处理方法和器皿级别。本标准规定了实验所用玻璃器皿均应清洗干净,必要时使用重铬酸钾洗液浸泡后用自来水、蒸馏水反复冲洗,干燥后待用。

5.7.1 电导率仪: ISO 11265-1994 中未规定精度,本标准规定精度为 $\pm 1\%$ F.S。

5.7.2 离心分离机: ISO 11265-1994 中未涉及该设备,而是采用滤纸过滤的方式获得提取液,本标准采用该仪器来获得提取液,得到的实验效果更好。

5.8 样品

ISO 11265-1994 中未提到土壤样品采集与保存以及试样制备时需要注意的要求等内容,本标

准增加了该内容，使其更加完善。

5.8.1 采集与保存

按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166-2004)规定采集。将采集好的土壤样品用棉布袋盛装，送至实验室后置于托盘中室温风干，应尽快分析。如不能立即进行分析的，样品应低温避光保存，样品保存环境为 4℃，样品保存期不应超过 14d。

5.8.2 试样的制备

采集后的土壤样品风干至近干后，要去除砂砾、植物根系等杂物，并将土壤样品用研钵研磨后，过筛土壤样品 <2mm，装入带磨口的玻璃瓶中待用。

5.9 分析步骤

5.9.1 验证电导常数

5.9.1.1 电导电极常数的标定

ISO 11265-1994 中未涉及电导电极常数标定的相关内容，本标准对其进行了补充说明。

电导电极出厂时,每支电极都标有电极常数值。用以下步骤进行标定：根据电极常数，选择合适的标准溶液：

- a. 将电导电极接入仪器,将温度电极拔去，仪器则认为温度为 25℃，此时仪器所显示的电导率值是未经温度补偿的绝对电导率值；
- b. 用蒸馏水清洗电导电极，再用校准溶液清洗一次电极；
- c. 将电导电极浸入校准溶液中，控制溶液温度恒定为 25.0℃±0.1℃。选好电极常数的档次,待仪器读数稳定后,仪器将自动计算出电极常数值并贮存。

5.9.2 土样提取

等效转化 ISO 11265-1994 中的部分内容，本标准增加了震荡后静止时间，并且对土壤上清液的提取采用离心分离的办法，效果优于使用滤纸过滤，使测定结果更加稳定。

5.9.3 提取液电导率的测定

等效转化 ISO 11265-1994 中的内容，按照我国水质监测和土壤普查的需求，电导率的测定结果，单位由 ms/m，改为 μs/cm，使其结果更具有普遍性和适用性。

5.10 结果表示

等效转化ISO 11265-1994中的内容，本标准增加了结果应保留三位有效数字。

5.11 精密度

ISO 11265-1994 中未规定方法精密度，本标准对精密度进行了补充说明。实验室内对江西红

壤和广东水稻土两份标准样品平行六次测定，相对标准偏差为 2.2%，1.8%。本实验标准土是由地球物理地球化学勘查研究所监制，由于标准土壤为地球物理地球化学勘查研究所采集我国土壤覆盖区适中部位，经过晾干、过筛，110℃烘 24h 去负水、灭活及研磨而成，因此水分忽略不计。具体测定结果见表 3。

表 3 实验室内标准土壤样品的测定结果

样品编号	试样	
	ASA-5A	ASA-6A
测定结果 (ms/m)	1	68.5
	2	69.8
	3	71.6
	4	68.7
	5	72.4
	6	70.5
平均值 $\bar{x}_i$ (μs/cm)		70.25
标准偏差 S_i (μs/cm)		1.56
相对标准偏差 RSD_i		2.2
		1.8

5.12 质量保证和质量控制

本标准与 ISO 11265-1994 相比，增加了质量保证和控制相关内容。

5.12.1 每批样品应至少测定一个全程序空白。即在在空的 250ml 振荡瓶中，加入 100ml 实验用水，按照测定步骤在 25℃±1℃时，空白样品提取液的电导率不能超过 2μs/cm。如果超过该范围，会使测定结果的准确度降低。

5.12.2 本标准结合 ISO 11265-1994 的相关内容，规定了如果使用已知电导常数的电导池，可用氯化钾标准溶液校准仪器，取平行测定 3 次的平均值作为本次电导常数，与已知电导常数误差不应大于 5%。

5.13 注意事项

本标准与 ISO11265-1994 相比，增加了注意事项条款。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

(1) 验证实验室及人员情况。

有 6 家实验室参加了方法验证：辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心、郑州市环境保护监测中心站、大连市环境监测中心、鞍山市环境监测中心站、营口市环境监测中心站。参加验证的人员情况见表 4。

表 4 参加人员情况表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年限	所在单位名称
薛程	女	27	工程师	环境工程	2 年	辽宁省环境监测实验中心
罗敏	女	33	助理工程师	外语	6 年	沈阳市环境监测中心站
李迎芳	女	36	工程师	环境科学	13 年	郑州市环境保护监测中心站
周宇	女	26	助理工程师	生物工程	3 年	大连市环境监测中心
丁岚	女	26	助理工程师	环境工程	1 年	鞍山市环境监测中心站
李明	男	28	工程师	应用化学	4 年	营口市环境监测中心站

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10 号)的要求,组织 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,验证数据主要包括检出限和精密度。

6.2 方法验证过程

(1) 首先,通过筛选确定方法验证单位。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。

(2) 方法精密度统计结果能满足方法特性指标要求。

(3) 《方法验证报告》见附件一。

7 标准实施建议

《土壤 电导率的测定》标准适用范围更广,更具有操作性,也更加准确,能够适应我国现有的监测能力现状,并能够满足将来的环境管理要求。但是国内现行的各质量标准和排放标准中,均未对土壤中电导率做出规定,建议在以后相关质量标准和排放标准制定时给出限值标准。

8 参考文献

- [1] 赵春江,王成,侯瑞峰,等.土壤三参数测量方法研究[J].现代科学仪器,2007(5):101.
- [2] 张俊宁,李民赞,等.基于“电流—电压四端法”的温室栽培基质电导率测量[J].吉林大学学报:工学版,2007(2):444—448.
- [3] ISO11265:1994 (E) .Soil quality—Determination of the specific electrical conductivity.
- [4] 《土壤农业化学常规分析方法》.第四版.中国环境科学出版社.
- [5] 土壤环境监测技术规范.(HJ/T166-2004)国家环境保护总局.
- [6] 中国科学院南京土壤研究所编.土壤理化分析.上海:上海科学技术出版社,1978.196—2.

附件一：

方法验证报告

方法名称：土壤 电导率的测定

项目主编单位：锦州市环境监测中心站

验证单位：辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站、
郑州市环境保护监测中心站、大连市环境监测中心、鞍山市环境
监测中心站和营口市环境监测中心站

项目负责人及职称：张祯 高级工程师

地址：辽宁省锦州市古塔区天安里91号 电话：0416-2656550

报告编写人及职称：张祯 高级工程师

报告日期： 年 月 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定，组织 6 家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为辽宁省环境监测实验中心，实验室 2 为沈阳市环境监测中心站，实验室 3 为郑州市环境保护监测中心站，实验室 4 为大连市环境监测中心，实验室 5 为鞍山市环境监测中心站，6 号为营口市环境监测中心站。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

方法验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析 工作年限
辽宁省环境监测实验中心	薛程	女	27	工程师	环境工程	2 年
沈阳市环境监测中心站	罗敏	女	33	助理工程师	外语	6 年
郑州市环境保护监测中心站	李迎芳	女	36	工程师	环境科学	13 年
大连市环境监测中心	周宇	女	26	助理工程师	生物工程	3 年
鞍山市环境监测中心站	丁岚	女	25	助理工程师	环境工程	1 年
营口市环境监测中心站	李明	男	28	工程师	应用化学	4 年

表 1-2 使用仪器情况登记表

方法验证单位	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)
辽宁省环境监测实验中心	电导率仪	Seven Multi	1226037002/0376	良好
	数显双功能水浴恒温振荡器	SHA-BA	0005009	良好
	低速离心机	LD4-2A	L45005	良好
	恒温水箱	天津莱斯特 4 联	1410	良好
	分析天平	DL602-S	1227360484	良好
沈阳市环境监测中心站	电导率仪	DDSJ-308A	610710030030	良好

	数显双功能水浴恒温振荡器	SHA-BA	0005009	良好
	低速离心机	LD4-2A	L45005	良好
	三（单）用恒温水箱	HH-W420	0087	良好
	分析天平	AEG-220G	D419600080	良好
郑州市环境保护监测中心站	电导率仪	EC215	K015515	良好
	数显双功能水浴恒温振荡器	SHA-BA	0005009	良好
	离心机	800	311	良好
	恒温水箱	DZKW-4	0040056	良好
	分析天平	AE-200	1215251337	良好
大连市环境监测中心	电导率仪	DDSJ-308A	050263	良好
	回旋式水浴恒温振荡器	HY-5	6066	良好
	多管架自动平衡离心机	L-530	550701181	良好
	不锈钢电热恒温水浴锅	GSY-II	748	良好
	电子天平	BSA224S-CW	23991467	良好
鞍山市环境监测中心站	电导率仪	DDS-307	030201	良好
	数显双功能水浴恒温振荡器	HZS-H	0014	良好
	离心机	TDL-40B	B2313	良好
	恒温水箱	HH-W420	0087	良好

	分析天平	AB204-S	040501	良好
营口市环境监测中心站	电导率仪	THS-L	323-09	良好
	数显双功能水浴恒温振荡器	THZ-82	H050	良好
	低速离心机	LD4-8	L040612013	良好
	恒温水箱	DK-98-1	110	良好
	分析天平	AEI-160	33580	良好

附表 1-3 使用试剂及样品登记表

方法验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
辽宁省环境监测实验中心	氯化钾电导率溶液	中国计量科学研究院 (国家标准物质)	无
	江西红壤 (ASA-5a)	地球物理地球化学勘察研究所 (土壤有效态成分分析标准物质)	无
	广东水稻土 (ASA-6a)	地球物理地球化学勘察研究所 (土壤有效态成分分析标准物质)	无
	超纯水	和泰-圣斯特实验室超纯水系统 (Master-SUV)	有
沈阳市环境监测中心站	氯化钾电导率溶液	中国计量科学研究院 (国家标准物质)	无
	江西红壤 (ASA-5a)	地球物理地球化学勘察研究所 (土壤有效态成分分析标准物质)	无
	广东水稻土 (ASA-6a)	地球物理地球化学勘察研究所 (土壤有效态成分分析标准物质)	无
	超纯水	和泰-圣斯特实验室超纯水系统 (Master-SUV)	有
郑州市环境保护监测中心站	氯化钾电导率溶液	中国计量科学研究院 (国家标准物质)	无
	江西红壤 (ASA-5a)	地球物理地球化学勘察研究所 (土壤有效态成分分析标准物质)	无
	广东水稻土 (ASA-6a)	地球物理地球化学勘察研究所 (土壤有效态成分分析标准物质)	无
	超纯水	和泰-圣斯特实验室超纯水系统 (Master-SUV)	有

方法验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
大连市环境监测中心	氯化钾电导率溶液	中国计量科学研究院 (国家标准物质)	无
	江西红壤 (ASA-5a)	地球物理地球化学勘察研究所 (土壤有效态成分分析标准物质)	无
	广东水稻土 (ASA-6a)	地球物理地球化学勘察研究所 (土壤有效态成分分析标准物质)	无
	超纯水	和泰-圣斯特实验室超纯水系统 (Master-SUV)	有
鞍山市环境监测中心站	氯化钾电导率溶液	中国计量科学研究院 (国家标准物质)	无
	江西红壤 (ASA-5a)	地球物理地球化学勘察研究所 (土壤有效态成分分析标准物质)	无
	广东水稻土 (ASA-6a)	地球物理地球化学勘察研究所 (土壤有效态成分分析标准物质)	无
	超纯水	和泰-圣斯特实验室超纯水系统 (Master-SUV)	有
营口市环境监测中心站	氯化钾电导率溶液	中国计量科学研究院 (国家标准物质)	无
	江西红壤 (ASA-5a)	地球物理地球化学勘察研究所 (土壤有效态成分分析标准物质)	无
	广东水稻土 (ASA-6a)	地球物理地球化学勘察研究所 (土壤有效态成分分析标准物质)	无
	超纯水	和泰-圣斯特实验室超纯水系统 (Master-SUV)	有

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 2-1-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

测试时间: 2010 年 5 月 21 日

平行样品编号		试样
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	1.219
	2	1.410
	3	1.207
	4	1.390

	5	1.259
	6	1.225
	7	1.275
平均值 $\bar{x}_i$ (μS/cm)		1.284
标准偏差 S_i (μS/cm)		0.0831
t 值		3.143
检出限 (μS/cm)		0.261
测定下限 (μS/cm)		1.045

附表 2-1-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 沈阳市环境监测中心站

测试时间: 2010 年 5 月 20 日

平行样品编号		试样
测定结果 (μS/cm)	1	1.050
	2	1.238
	3	1.265
	4	1.311
	5	1.147
	6	1.234
	7	1.078
平均值 $\bar{x}_i$ (μS/cm)		1.189
标准偏差 S_i (μS/cm)		0.0987
t 值		3.143
检出限 (μS/cm)		0.310
测定下限 (μS/cm)		1.241

附表 2-1-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：郑州市环境保护监测中心站

测试时间：2010 年 6 月 18 日

平行样品编号		试样
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	1.290
	2	1.273
	3	1.197
	4	1.223
	5	1.276
	6	1.351
	7	1.128
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		1.248
标准偏差 S_i ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		0.0724
t 值		3.143
检出限 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		0.228
测定下限 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		0.912

附表 2-1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：大连市环境监测中心

测试时间：2010 年 5 月 18 日

平行样品编号		试样
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	1.275
	2	1.289
	3	1.076
	4	1.215

	5	1.304
	6	1.297
	7	1.188
平均值 $\bar{x}_i$ (μS/cm)		1.235
标准偏差 S_i (μS/cm)		0.0827
t 值		3.143
检出限 (μS/cm)		0.260
测定下限 (μS/cm)		1.040

附表 2-1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 鞍山市环境监测中心

测试时间: 2010 年 5 月 19 日

平行样品编号		试样
测定结果 (μS/cm)	1	1.202
	2	1.243
	3	1.397
	4	1.218
	5	1.288
	6	1.242
	7	1.069
平均值 $\bar{x}_i$ (μS/cm)		1.237
标准偏差 S_i (μS/cm)		0.0984
t 值		3.143
检出限 (μS/cm)		0.309
测定下限 (μS/cm)		1.237

附表 2-1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：营口市环境监测中心站

测试时间：2010 年 5 月 17 日

平行样品编号		试样
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	1.236
	2	1.348
	3	0.991
	4	1.297
	5	1.184
	6	1.055
	7	1.205
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		1.188
标准偏差 S_i ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		0.1269
t 值		3.143
检出限 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		0.399
测定下限 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		1.596

1.3 方法精密度测试数据

附表 3-1-1 精密度测试数据表

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试时间：2010 年 5 月 21 日

平行号		试样	
		电导率值 (ASA-5a)	电导率值 (ASA-6a)
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	68.7	357
	2	68.5	356
	3	71.1	359

	4	70.8	354
	5	71.8	362
	6	72.0	360
平均值 $\bar{x}_i$ (μS/cm)		70.5	358
标准偏差 S_i (μS/cm)		1.525	2.898
相对标准偏差 RSD_i		2.164	0.809

附表 3-1-2 精密度测试数据表

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试时间：2010 年 5 月 20 日

平行号		试样	
		电导率值 (ASA-5a)	电导率值 (ASA-6a)
测定结果 (μS/cm)	1	69.1	356
	2	68.9	353
	3	68.6	366
	4	68.7	359
	5	68.1	363
	6	67.9	360
平均值 $\bar{x}_i$ (μS/cm)		68.6	360
标准偏差 S_i (μS/cm)		0.464	4.680
相对标准偏差 RSD_i		0.676	1.302

附表 3-1-3 精密度测试数据表

验证单位：郑州市环境保护监测中心站

测试时间：2010 年 6 月 18 日

平行号	试样
-----	----

		电导率值 (ASA-5a)	电导率值 (ASA-6a)
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	64.7	351
	2	64.0	354
	3	64.0	358
	4	65.5	360
	5	66.2	353
	6	65.2	354
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		64.9	355
标准偏差 S_i ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		0.871	3.347
相对标准偏差 RSD_i		1.342	0.943

附表 3-1-4 精密度测试数据表

验证单位: 大连市环境监测中心

测试时间: 2010 年 5 月 18 日

平行号		试样	
		电导率值 (ASA-5a)	电导率值 (ASA-6a)
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	69.1	364
	2	69.5	360
	3	70.0	359
	4	70.3	357
	5	70.0	356
	6	71.2	362
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		70.0	360
标准偏差 S_i ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		0.719	3.011

相对标准偏差 RSD_i	1.027	0.837
----------------	-------	-------

附表 3-1-5 精密度测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心

测试时间：2010 年 5 月 19 日

平行号		试样	
		电导率值 (ASA-5a)	电导率值 (ASA-6a)
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	68.0	359
	2	67.9	356
	3	69.2	365
	4	68.7	362
	5	68.2	361
	6	68.5	363
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		68.4	361
标准偏差 S_i ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		0.488	3.162
相对标准偏差 RSD_i		0.713	0.876

附表 3-1-6 精密度测试数据表

验证单位：营口市环境监测中心站

测试时间：2010 年 5 月 17 日

平行号		试样	
		电导率值 (ASA-5a)	电导率值 (ASA-6a)
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	69.0	359
	2	70.0	374
	3	71.0	365
	4	71.0	357

	5	71.2	359
	6	71.4	361
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{S/cm}$)		70.6	363
标准偏差 S_i ($\mu\text{S/cm}$)		0.921	6.253
相对标准偏差 RSD_i		1.305	1.725

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检测限、测定下限和测定上限汇总

附表 4 方法检出限、测定下限、测定上限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 ($\mu\text{S/cm}$)	测定下限 ($\mu\text{S/cm}$)
1	0.261	1.045
2	0.310	1.241
3	0.228	0.912
4	0.260	1.040
5	0.309	1.237
6	0.399	1.596

结论：6 家实验室验证结果，最大值确定最终结果。本方法检出限为 $0.40\mu\text{S/cm}$ ，测定下限为 $1.60\mu\text{S/cm}$ 。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 5 精密度测试数据汇总表

实验室号	ASA-5A			ASA-6A		
	平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{S/cm}$)	标准偏差 S_i ($\mu\text{S/cm}$)	相对标准偏差 RSD_i (%)	平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{S/cm}$)	标准偏差 S_i ($\mu\text{S/cm}$)	相对标准偏差 RSD_i (%)
1	70.5	1.525	2.164	358	2.898	0.809
2	68.6	0.464	0.676	360	4.680	1.302
3	64.9	0.871	1.342	355	3.347	0.943
4	70.0	0.719	1.027	360	3.011	0.837
5	68.4	0.488	0.713	361	3.162	0.876
6	70.6	0.921	1.305	363	6.253	1.725
$\bar{x}$ ($\mu\text{S/cm}$)	68.8			360		
S' ($\mu\text{S/cm}$)	2.14			2.74		
RSD' (%)	3.11			0.76		

重复性限 r	2.53	11.41
再现性现 R	14.77	12.94

结论：6家实验室分别对江西红壤(ASA-5A)和广东水稻土(ASA-6A)的统一两份样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.676%~2.164%和 0.809%~1.725%，实验室间相对标准偏差为 3.11%和 0.76%，重复性限为 2.53 μ s/cm和 11.41 μ s/cm，再现性限为 14.77 μ s/cm和 12.94 μ s/cm。

3 方法验证结论

6家实验室验证结果表明，本标准的检出限为 0.40 μ s/cm、测定下限为 1.60 μ s/cm。方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。