

附件3

《水质 电导率的测定 电极法（征求意见稿）》 编制说明

《水质 电导率的测定 电极法》

标准编制组

二〇二五年七月

项目名称：水质 电导率的测定 电极法

项目统一编号：2007-985

承担单位：四川省生态环境监测总站

编制组主要成员：曹 阳、蒋雪梅、何吉明、史 箴、赵云芝、艾 莲、
庞妍娇、张 帆、张璐涛、黄 菲

环境标准研究所技术管理负责人：张虞、裴淑玮、余若祯

中国环境监测总站技术管理负责人：韦超

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	2
2.1	环境危害	2
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	3
3	国内外相关分析方法研究	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	5
3.2	国内相关分析方法研究	5
3.3	文献资料研究	7
4	标准制订的基本原则和技术路线	7
4.1	标准制订的基本原则	7
4.2	标准制订的技术路线	7
5	方法研究报告	8
5.1	方法研究的目标	8
5.2	方法原理	9
5.3	试剂和材料	9
5.4	仪器和设备	11
5.5	样品	16
5.6	分析步骤	20
5.7	结果计算	30
5.8	质量保证和质量控制	30
6	方法比对	30
6.1	方法比对方案	30
6.2	方法比对过程及结论	30
7	方法验证	32
7.1	方法验证方案	32
7.2	方法验证过程	34
8	与开题报告的差异说明	34

9 参考文献	36
附件一：方法验证报告	38
1 原始测试数据	39
1.1 实验室基本情况	39
1.2 方法精密度测试数据	42
1.3 方法正确度测试数据	53
1.4 其他需要说明的问题	60
2 方法验证数据汇总	60
2.1 方法精密度汇总	60
2.2 方法正确度汇总	65
3 方法验证结论	66
3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由	66
3.2 方法特性指标的描述	66

《水质 电导率的测定 电极法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

（1）项目列入国家生态环境标准制修订计划的年度及下达计划的文件号。

2021年2月26日，生态环境部生态环境监测司发布《关于开展〈空气和废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法〉等13项生态环境监测标准制修订工作的通知》（监测函〔2021〕13号），其中《水质 电导率的测定 电导率仪法》的标准制订工作由四川省生态环境监测总站承担，项目统一编号为2007-985。

（2）标准制修订项目的承担单位：四川省生态环境监测总站。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2021年3月，四川省生态环境监测总站在接到标准《水质 电导率的测定 电导率仪法》的制订任务后，成立标准编制组。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2021年4~7月，标准编制组按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）、《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[1]及《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）^[2]相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，对现有方法和监测工作需求开展深入研究，制定标准研究技术路线和实验方案。

1.2.3 开展现场及实验室内条件试验，编制标准开题报告和文本草案

2021年3月~2024年12月，标准编制组结合工作方案和技术路线，赴乐山市、成都市武侯区、广安市一些企业进行现场调研，并采集地表水、地下水、工业废水、生活污水实际样品，同时对海水、盐湖水等水体进行采集并测定其电导率；同期开展实验室内条件试验，编制完成《水质 电导率的测定 电极法》开题论证报告和标准文本草案。

1.2.4 召开技术研讨会

2022年7月，邀请外部专家进行技术研讨，听取专家意见。与会专家指出应进一步完善环境管理需求分析、国内外主要参照标准和仪器设备及电极种类调研，细化质量保证和质量控制措施，指出方法验证实验的仪器选择包含市场主流仪器种类，水样类型要涵盖适用范围内的水体类型。

根据与会专家的意见，编制组进一步细化了和完善了技术路线和实验方案。

1.2.5 召开开题论证会

2024年4月，由生态环境部生态环境监测司委托生态环境标准研究所组织召开了标准

开题论证会，与会专家经过咨询、讨论，提出了如下修改意见：标准名称改为《水质 电导率的测定 电极法》；标准的适用范围确定为“地表水、地下水、生活污水和工业废水”，同时对此进行补充论证；进一步补充条件实验研究，完善现场实验测定的要求；完善方法性能指标研究，选择有代表性的实际样品（地表水、地下水、生活污水和工业废水）开展方法验证；通过实验室间方法验证结果确定质量控制与质量保证指标；按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020），《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

会后，标准编制组针对专家提出的意见，及时调整实验方案，补充相关实验。

1.2.6 方法验证工作

2024 年 12 月，组织了六家有资质的实验室开展实验室间方法验证工作，于 2025 年 1 月完成对收回数据的汇总分析工作，编写《水质 电导率的测定 电极法》方法验证汇总报告。

1.2.7 编写标准征求意见稿和编制说明

根据实验室间的验证数据汇总结果，对《水质 电导率的测定 电极法》标准征求意见稿和编制说明进行了再次修改，于 2025 年 3 月将标准意见征求稿及编制说明提交给中国环境监测总站进行审查。

1.2.8 召开征求意见技术审查会

2025 年 6 月 27 日，生态环境部生态环境监测司组织召开标准征求意见稿技术审查会，专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，通过了该标准征求意见稿的技术审查，并提出以下修改意见：编制说明中进一步确认样品的保存时间，补充电极的调研，细化不同种类水质的电极选择要求，完善温度补偿的说明，补充检出限、方法测定范围、质量控制指标的确定依据；标准文本中进一步完善干扰和消除的文字的表述，细化电导率仪的性能指标和电极的选择要求，增加电极选择、精密度、正确度的资料性附录；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。

会后，标准编制组根据征求意见稿技术审查会意见，补充相关实验，进一步修改完善了标准征求意见稿文本和编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 环境危害

水的电导率衡量水传导电流的能力，与水中溶解性矿物质有密切的关系。水中电解质的浓度不同，则水的导电的程度也不同。电导率可反映天然水、生活污水和工业废水中溶解性矿物质浓度的变化，是表征水体溶解性固体物质和盐度的重要参照，是评价水体无机盐污染的重要指标。

水中电导率较高，水中电解质的浓度会较大，易造成水质污染，导致水环境质量恶化，

对水生生物产生潜在毒害作用，影响其生长、繁殖和生存。高电导率值的水渗入地下，可能会对地下水资源造成污染，影响地下水质量，进而影响依赖地下水的生态系统和人类用水安全。电导率较高的水体，通常含有较多的电解质以及过多的有机体和无机体，当人类接触或饮用这类水时，可能会对人体带来危害，例如引起人体皮肤、消化系统等方面的疾病。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

水中电导率作为估算水体被无机盐污染的重要指标，取决于水溶液的离子浓度、离子性质、溶液温度、溶液粘度。一般天然水的电导率在（50~1500） $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间，清洁河水电导率约为 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，高矿化度的水质可达到 10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上，海水电导率大约为 30000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ^[19,27]。

目前，国内的生态环境质量标准、排放标准没有对水质电导率限值做出规定，但在部分特定行业有限值要求，具体如下：

（1）《分析实验室用水规格和试验方法》（GB/T 6682-2008）^[3]电导率的要求，见表 1。

表 1 《分析实验室用水规格和试验方法》（GB/T 6682-2008）电导率要求

名称 \ 级别	一级	二级	三级
电导率（25℃）， $\text{mS}/\text{m}\leq$	0.01	0.10	0.50

（2）《电子级水》（GB/T 1146.1-2013）^[4]电导率的要求，见表 2。

表 2 《电子级水》（GB/T 1146.1-2013）电导率要求

指标 \ 级别	一级	二级
电阻率 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ （25℃） $\leq$	18 以上，（95%时间）不低于 17	15（95%时间），不低于 13
注：电导率为电阻率的倒数。		

（3）《工业锅炉水质》（GB/T 1576-2018）^[5]采用锅外水处理的自然循环蒸汽锅炉和汽水两用锅炉的给水和锅炉水水质电导率的要求，见表 3。

表 3 采用锅外水处理的自然循环蒸汽锅炉和汽水两用锅炉水质电导率要求

项目	额定蒸汽压力 /MPa	1.0<p≤1.6		1.6<p≤2.5		2.5<p<3.8	
	补给水类型	软化水	除盐水	软化水	除盐水	软化水	除盐水
给水	电导率（25℃） / $\mu\text{S}/\text{cm}$	$\leq 5.5 \times 10^2$	$\leq 1.1 \times 10^2$	$\leq 5.0 \times 10^2$	$\leq 1.0 \times 10^2$	$\leq 3.5 \times 10^2$	≤ 80.0

(4)《瓶装饮用纯净水》(GB 17323-1998)^[6]规定了瓶装饮用纯净水的水质电导率限值要求,见表4。

表4 《瓶装饮用纯净水》(GB 17323-1998)电导率要求

项目	指标
电导率(25℃±1℃), μS/cm≤	10

国际上未见水质电导率的排放标准限值要求,但部分行业或组织对电导率有一定限值要求,主要有美国试药级用水标准(美国临床病理学会CAP和国立临床检查标准化委员会NCCLS)、美国材料试验学会ASTM纯水水质标准(1983)及美国半导体工业用纯水标准,电阻率的要求见表5。

表5 美国部分行业和机构水质电阻率要求

行业或机构 \ 级别	一级	二级	三级	四级
美国临床病理学会CAP	≥10	0.5	0.2	/
国立临床检查标准化委员会NCCLS	≥10	/	/	/
美国材料与试验学会ASTM纯水水质标准,1983	18 ^①	15 ^②	2	0.5
美国半导体工业用纯水标准	18.3	17.9	17.5	17.0
注:①90%时间纯水电阻率应≥18 MΩ.cm,允许短时间不小于17 MΩ.cm。 ②90%时间纯水电阻率应≥15 MΩ.cm,允许短时间不小于12 MΩ.cm。				

饮用水指标方面,世界卫生组织(WHO)《饮用水水质准则》和美国环境保护署(USEPA)《美国饮用水水质标准》无电导率项目。欧盟(EU)《欧盟饮用水水质指令》有电导率项目。以欧盟(EU)为基础的部分欧洲国家水质标准,如法国《生活饮用水水质标准》和德国《饮用水水质标准》均有饮用水电导率的限值要求,见表6。

表6 主要国家或地区饮用水电导率要求

国家或地区	限值(μS/cm)	其他
欧盟(EU)(20℃)	≤2500	/
法国(20℃)	≤400	/
德国(20℃)	≤2000	允许测量误差为±100 μS/cm

另外,《生态环境监测网络建设方案实施计划》(2016-2020年)将电导率纳入河流断面监测指标;《“十四五”国家地表水环境质量监测网断面设置方案》(试行)(环办监测〔2

020) 3 号) [7]将电导率纳入基本监测指标;《国家生态环境监测方案》(2020~2022 年) [8-10]将电导率纳入酸雨监测、地表水水质人工监测、地表水水质自动监测、呼伦湖水生态环境状况专项监测、三峡库区水华预警和应急专项监测、南水北调工程专项监测指标,《2020 年国家生态环境监测方案》将电导率纳入长江及重要支流水生态环境质量专项监测指标、《2021 年国家生态环境监测方案》将电导率纳入重点流域水生态状况调查监测指标、《2022 年国家生态环境监测方案》将电导率纳入长江经济带水质自动监测指标;《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020) [11]将电导率连续三次测定的变化范围限值($\pm 10\%$)作为洗井结束的依据之一。

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

国外与环境监测有关的电导率方法标准,见表 7[12-18]。

表 7 国外水质电导率方法标准

国家/组织	标准编号	标准方法名称	适用范围	测量范围 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
ISO	ISO 7888-1985	Water quality - Determination of electrical conductivity	地表水、供给和处理过程中的水以及废水	/
欧盟	EN 27888-1993	Water quality - Determination of electrical conductivity (ISO 7888:1985)	等效 ISO 7888-1985	/
英国	BS EN 27888-1993	Water quality - Determination of electrical conductivity	等效 ISO 7888-1985	/
德国	DIN EN 27888-1993	Water quality - Determination of electrical conductivity	等效 ISO 7888-1985	/
美国 EPA	method 9050 A-1996	SPECIFIC CONDUCTANCE	饮用水、地下水、地表水、海水、生活污水、工业污水	
美国 ASTM	ASTM D1125-23	Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water	水、锅炉给水、冷却水以及盐水、微咸水等	10~200000
日本	JIS K 0130-2008	电导率测定方法通则	电解质水溶液以及水(包括地表水、海水、大气降水、蒸馏水和去离子水等)	

主要国家和国际组织发布的水质电导率方法标准适用范围广泛,对方法原理、仪器和电极选择、样品保存、仪器校准和试验内容均做出明确规定,但对干扰排除和质量控制措施没有说明,除个别标准外无样品保存期规定。

3.2 国内相关分析方法研究

国内各行业制订的测量水中电导率的方法标准,见表 8[19-30]。

表 8 国内相关电导率方法标准

序号	标准方法名称编号	适用范围	校准方式	测量范围 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	检出限 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1	《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）	/	0.01mol/L 氯化钾在 $25^{\circ}\text{C}\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中测定电阻，计算电导池常数， 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$	/	/
2	《大气降水电导率的测定方法》（GB/T 13580.3-1992）	大气降水	0.01mol/L 氯化钾在 $25^{\circ}\text{C}\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中测定电阻，计算电导池常数， 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$	/	/
3	《地下水水质分析方法 第 6 部分：电导率的测定 电极法》（DZ/T 0064.6-2021）	地下水	25 $^{\circ}\text{C}$ 时测定标准溶液的电导值，通过查询其相应的电导率值除以电导值，计算出电导池常数	/	/
4	《电导率的测定（电导仪法）》（SL 78-1994）	天然水	0.01mol/L 氯化钾在 $25^{\circ}\text{C}\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中测定电阻，计算电导池常数， 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$	/	/
5	《生活饮用水中电导率的测定》（GB/T 5750.4-2023）	生活饮用水及其水源水	0.01mol/L 氯化钾在 $25^{\circ}\text{C}\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中测定电导或电阻，计算电导池常数， 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$	/	/
6	《锅炉用水和冷却水分析方法电导率的测定》（GB/T 6908-2018）	锅炉用水、冷却水、除盐水，天然水及生活用水	选择氯化钾标准溶液在 25°C 进行校正	0.055~ 10^6	/
7	《纸、纸板和纸浆水抽提液电导率的测定标准》（GB/T 7977-2007）	纸、纸板和纸浆水提取液	/	/	/
8	《表面活性剂试验用水或水溶液电导率的测定》（HG/T 3506-1999）	试验用水或水溶液	25 $^{\circ}\text{C}$ 时测定标准溶液的电导值，通过查询其相应的电导率值除以电导值，计算出电导池常数	/	/
9	《活性炭水萃取液电导率测定方法》（LY/T 1616-2004）	活性炭水萃取液	/	0~ 10^5	/
10	《发电厂纯水电导率在线测量方法》（DL/T 1207-2013）	发电厂流动纯水	将被检电极置入已知标准电导率值的标准溶液中（恒温 $25^{\circ}\text{C}\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ），测量溶液的电导 G，计算出电导池常数	0.055~ 150	/

国内发布的水质电导率方法标准，对仪器校准和试验内容均有明确规定，但适用范围较为单一。近年来，国家对环境水体监测及考核力度加大、范围增广，水质电导率作为重要的监测指标，有助于评估水体中的溶解物质和离子浓度，判断水的纯净程度和潜在污染情况。因此，建立一个适用于多种水体的电导率方法标准，对环境水体电导率监测具有重要的意义。

3.3 文献资料研究

水质电导率测定的相关分析方法，除现行方法标准外，主要来源于文献研究。电导率的测定方法主要有两类：直接法和间接法。直接法通过电导率仪直接进行测量读数；间接法通过测量水质的电导池常数和水质电阻，通过一定的公式计算得出。相较于间接法，直接法省去了计算环节，时间短、操作简便、灵活度高，在保证数据准确性的同时能够满足日常监测分析工作特别是现场监测工作需要。

廖丽霞等^[31]详细罗列了影响水质电导率测定的因素，包括取样地点、取样时间及取样方式、测试过程中器皿选择、温度控制、时间控制以及读数等。李建文^[32]认为电导池电极极化、温度和水的流速均对电导率测定产生影响，在测量时应通过设备更换、精确控温和控制流速的方式，确保测量准确。标准和文献显示，大部分水质样品可不经前处理直接测定，但对于部分有悬浮物及油脂类的样品，可采用一定方式进行前处理。苏玲燕等人^[33]列出了萃取法、过滤-萃取法和过滤法三种前处理方式，经比对后认为：萃取法适合处理油脂含量低的水样，当样品中油脂含量较高时，测定结果稳定性将变差；萃取-过滤法操作时间较长，不适合电解质含量低的水样；过滤法操作简便，偏差小，消除干扰效果最好，能够满足我国现有水质监测要求。

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

（1）方法测定范围满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

目前国家暂无水中电导率的生态环境质量标准和排放标准。本标准适用范围涵盖地表水、地下水、生活污水和工业废水，满足水环境监测管理需求。

（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

开展标准样品和实际水质样品分析测试，验证方法对实际样品的适用性；组织 6 家有资质的检验检测机构开展方法验证，对标准进行可行性验证，以确保本标准采用的分析技术和各项技术指标准确可靠。

（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

国内外品牌电导率仪均能满足方法要求，仪器设备和试剂耗材易于获取且采购成本较低，标准实验流程操作难度小，能够适应我国绝大部分环境监测机构现有装备水平和人员技术能力，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

本标准研究内容以及采用的研究方法主要有以下几个方面：

（1）方法研究和文献调研：对国内外主要的现行标准进行对比，对其适用范围、试验内容和要求进行研究；查阅国内外相关文献资料，对试验条件、内容及注意事项进行研究。

（2）仪器调研：针对目前市面上常见的电导率仪和电极开展调研，了解仪器精度级别和使用情况，了解电极常数对应的适用范围。研究温度补偿的适用条件。

（3）干扰因子的排除。参考文献内容，通过试验对主要干扰因子的排除进行研究并提

出具体方法。
本标准的技术路线见图 1。

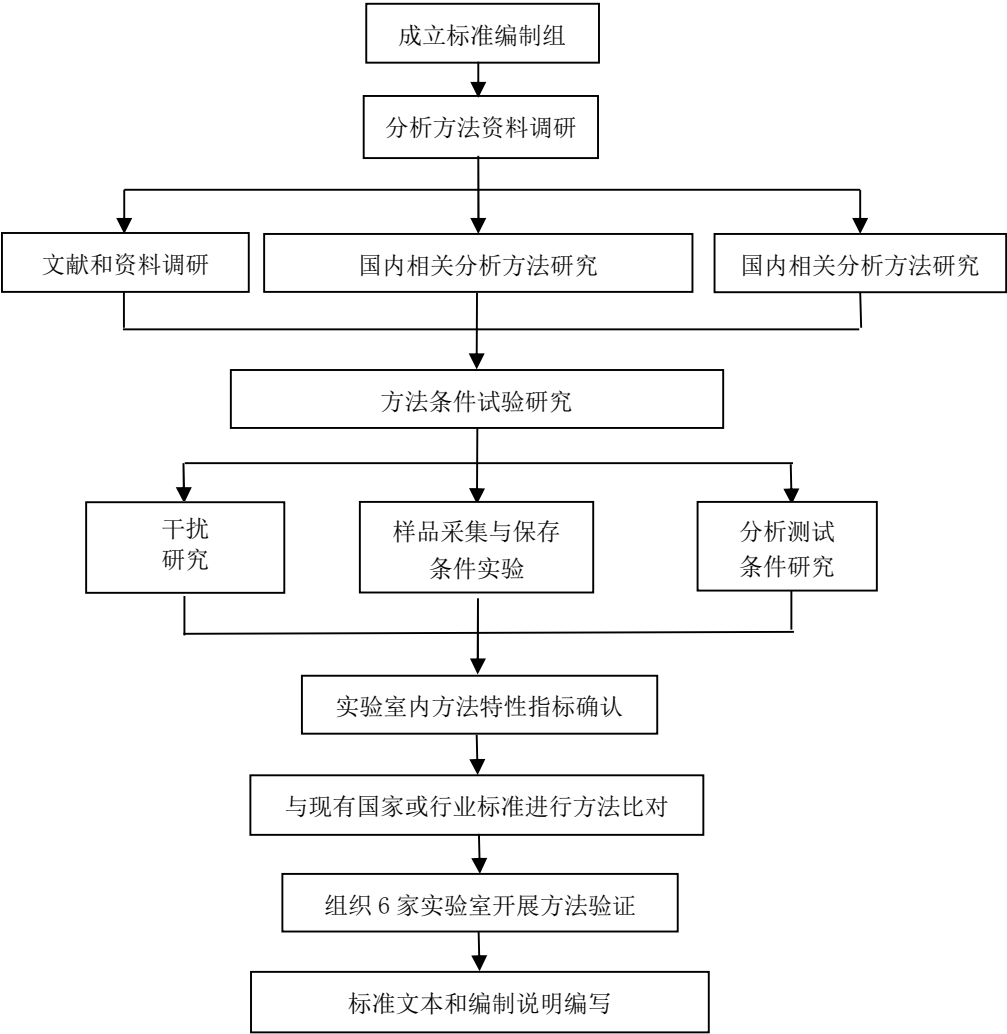


图 1 技术路线图

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。本方法标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水电导率的测定。删除海水原因如下：

1）电导率不属于海洋监测指标和海洋观测指标。在《海洋监测规范第 4 部分：海水分析》（GB17378.4-2007）^[34]、《海洋调查规范第 2 部分：海洋水文观测》（GB/T 12763.2-2007）^[35]、《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）^[36]所规定的监测项目中均不包括电导率。

2）盐度在 1969 年正式建立起电导盐度定义，即首先应用标准海水，准确地测定水样的氯度值，然后测定具有不同盐度的水样与盐度为 35‰、温度为 15℃ 的标准海水、在一个标

准大气压下的电导比，从而得到盐度相比电导率的关系式，称为 1969 年电导盐度定义。为了克服盐度标准受海水成分影响的问题，进而建立了 1978 年实用盐标（PSS78）。《海洋调查规范第 2 部分：海洋水文观测》（GB 12763.2-2007）中盐度有三种测量方法（温盐深即 CTD 定点测量、走航测量和实验室盐度计法）、《海洋监测规范第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）中盐度有两种测量方法（盐度计法、CTD 法）均围绕盐度定义建立测量方法，相关盐度设备也据此进行设计定型，国家市场监督管理总局先后配套发布了相关仪器检定规程《感应式盐度计检定规程》（JJG 392-1996）^[37]、《电极式盐度计检定规程》（JJG 761-1991）^[38]、《温盐深测量仪检定规程》（JJG 763-2019）^[39]。

3）盐度广泛运用于海洋监测和海洋观测，《近岸海域环境监测技术规范 第八部分 直排海污染源及对近岸海域水环境影响监测》（HJ 442.8-2020）^[40]、《近岸海域环境监测技术规范 第九部分 近岸海域应急与专题监测》（HJ 442.9-2020）^[41]中的赤潮和大型海藻应急监测、赤潮多发区环境监测、危险化学品泄漏应急监测、潮间带监测明确盐度为必测项目。

经验证，电导率仪匹配相应电极可以测量包括海水在内的高电导率值样品，因海洋监测无电导率项目测量需求，海洋监测所使用的盐度测量设备与本标准所使用的电导率仪从结构和功能上均存在差异，按照开题报告论证专家组意见，标准编制确定适用范围为地表水、地下水、生活污水和工业废水。

（2）通过实验验证，确定方法的可行性和适用性。

5.2 方法原理

将电导电极插入样品，测出电阻 R ，温度一定时，电阻 R 与电导率 γ 呈反比，即 $\gamma=Q/R$ ，当已知电导池常数 Q 时，即可求得电导率。

5.3 试剂和材料

国内外环境监测相关标准中对试剂纯度和实验用水的要求，见表 9^[12-13,19-21,26-27,42-44]。

表 9 不同方法对试剂和实验用水的要求

序号	方法标准名称及编号	氯化钾纯度要求	实验用水要求
1	水质 电导率的测定 《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）	优级纯	<1 μS/cm
2	《大气降水电导率的测定方法》 （GB/T 13580.3-1992）	/	<1 μS/cm
3	《地下水水质分析方法 第 6 部分：电导率的测定 电极法》 （DZ/T 0064.6-2021）	分析纯	<0.1 μS/cm
4	《电导率的测定（电导仪法）》（SL 78-1994）	/	<1 μS/cm
5	《生活饮用水中电导率的测定》 （GB/T 5750.4-2023）	优级纯	<1 μS/cm
6	《电导率水质自动分析仪技术要求》 （HJ/T 97-2003）	/	<1 μS/cm
7	《土壤 电导率的测定 电极法》（HJ 802-2016）	优级纯	≤2 μS/cm
8	《水质电导率的测定》（ISO 7888-1985）	分析纯	≤1 μS/cm

序号	方法标准名称及编号	氯化钾纯度要求	实验用水要求
9	《电导率测量标准》（method 9050-A-1996）	分析纯	$<1\ \mu\text{S}/\text{cm}$
10	《标准试验方法 水的电导率和电阻率》（ASTM D1125-23）	优级纯	$\leq 1.5\ \mu\text{S}/\text{cm}$

相关标准实验用水主要用于配制校准用氯化钾溶液。在配制 $0.01\ \text{mol/L}$ 氯化钾（ $1413\ \mu\text{S}/\text{cm}$, $25\ ^\circ\text{C}$ ）时，纯水（ $<1\ \mu\text{S}/\text{cm}$, GB/T 6682-2008 二级水标准）带来的理论误差很小，相比之下因纯水接触空气后会溶解 CO_2 ，电导率可能从 $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 上升至 $2\sim 4\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 带来的误差更大。本标准参照《生活饮用水中电导率的测定》（GB/T 5750.4-2023）确定实验用水要求。

从表 9 可见，除部分标准未对氯化钾纯度做要求外，其余标准均要求使用分析纯或优级纯的氯化钾。因氯化钾在本标准中是校准仪器用的标准溶液，故本实验规定所用氯化钾为优级纯。在使用前，经 $105\ ^\circ\text{C}\sim 110\ ^\circ\text{C}$ 烘干 $2\ \text{h}$ 。

氯化钾校准液配制方法：

称取烘干后的氯化钾（KCl） $0.7456\ \text{g}$ ，溶于实验用水中，定容至 $1000\ \text{ml}$ 后转入聚乙烯瓶中密闭备用。 $25\ ^\circ\text{C}$ 时，此溶液（ $0.01\ \text{mol/L}$ ）电导率为 $1413\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

如需配制其他电导率值的标准溶液，参考表 10（《地下水水质分析方法 第 6 部分：电导率的测定 电极法》（DZ/T 0064.6-2021）^[21]）进行配制。

表 10 氯化钾浓度与电导率值对应表

氯化钾浓度（mol/L）	电导率值（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）	氯化钾浓度（mol/L）	电导率值（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）
0.0001	14.94	0.05	6668
0.0005	73.90	0.1	12900
0.001	147.0	0.2	24820
0.005	717.8	0.5	58640
0.02	2767	/	/

综合以上数据，本实验规定：

实验用水：新制备的纯水， $25\ ^\circ\text{C}$ 时的电导率不高于 $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

氯化钾（KCl）：优级纯。

使用前于 $105\ ^\circ\text{C}\sim 110\ ^\circ\text{C}$ 干燥 $2\ \text{h}$ ，待用。

氯化钾标准溶液： $c(\text{KCl}) = 0.0100\ \text{mol/L}$

称取 $0.7456\ \text{g}$ 烘过的氯化钾，溶于水中，定容至 $1000\ \text{ml}$ 后转入聚乙烯瓶中密闭备用。 25°C 时，此溶液电导率为 $1413\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。亦可购买市售有证标准溶液。

5.4 仪器和设备

5.4.1 电导率仪

电导率仪可分为台式电导率仪和在线电导率仪两种。台式电导率仪可分为实验室电导率仪和便携式电导率仪。实验室电导率仪按形式可分为指针式电导率仪和数显式电导率仪^[34]。随着科技进步和技术变革,数显式电导率得到广泛应用,量程档位的切换方式也逐步由手工切换向自动切换变革。

便携式电导率仪可分为两种。一种是笔式电导率仪,其电计与电极部分为一体,电极通常不可更换,电导池常数多为 0.1 cm^{-1} ,分辨率多为 $1\text{ }\mu\text{S/cm}$,量程通常在 $0\sim 2000\text{ }\mu\text{S/cm}$ 或 $0\sim 20\text{ mS/cm}$,最大允许误差最高为 $\pm 2.0\%\text{F}\cdot\text{S}$,主要用于现场快速检测;另一种便携式电导率仪与台式电导率仪相近,大多数电计与电极可分别计量,可以配置电导池常数为 0.01 cm^{-1} 、 0.1 cm^{-1} 的、 0.5 cm^{-1} 、 1.0 cm^{-1} 和 10 cm^{-1} 的电极,分辨率可达 $0.01\text{ }\mu\text{S/cm}$,仪器最大允许误差可达到 $\pm 1.0\%\text{F}\cdot\text{S}$ 。笔式电导率仪大多无法计量,只能根据量程进行单点校准。便携式电导率仪电极可选择单点或两点校准。便携式电导率仪方便携带,更适用于环境监测现场使用^[45]。

电导率仪生产厂家众多,有些品牌可提供不同产品系列的电导率仪。目前市面上最常见的几款电导率仪功能和参数,见表 11。

表 11 常见电导率仪功能和参数汇总表

国别	品牌	类别	型号	级别	精度	测量范围	温度补偿	被测溶液 温度范围 (℃)
美国	梅特勒-托利多	便携式	S3 -Meter	1.0	$\pm 0.5\%$	$0.010\text{ }\mu\text{S/cm}\sim 500\text{ mS/cm}$	自动	$-5\sim 105$
美国	梅特勒-托利多	台式	FE38	0.5	$\pm 0.5\%$	$0.01\text{ }\mu\text{S/cm}\sim 500\text{ mS/cm}$	自动	$-5\sim 105$
美国	梅特勒-托利多	台式	FE32	0.5	$\pm 0.5\%$	$0.01\text{ }\mu\text{S/cm}\sim 200\text{ mS/cm}$	自动	$0\sim 100$
美国	梅特勒-托利多	便携式	F3	1.0	$\pm 0.5\%$	$0.01\text{ }\mu\text{S/cm}\sim 200\text{ mS/cm}$	自动	$0\sim 100$
美国	赛默飞	台式	410C-01A	0.5	读数的 0.5%	$0.001\text{ }\mu\text{S/cm}\sim 3000\text{ mS/cm}$	自动	$-5\sim 105$
美国	赛默飞	便携式	320C-01A	1.0	读数的 0.5%	$0.001\text{ }\mu\text{S/cm}\sim 3000\text{ mS/cm}$	自动	$-5\sim 105$
德国	WTW	台式	Multi 9310	0.5	$\pm 0.5\%$ 测量值	$0.0\sim 1999\text{ mS/cm}$	自动	$5\sim 55$
德国	WTW	便携式	Cond1970i	1.0	$\pm 0.5\%$	$0\sim 500\text{ mS/cm}$	自动	$-5\sim 105$
中国	雷磁	台式	DDSJ-318T	0.5	$\pm 0.5\%$	$0.000\text{ }\mu\text{S/cm}\sim 2000\text{ mS/cm}$	自动	$-10\sim 135.0$
中国	雷磁	台式	DDSJ-307F	1.0	$\pm 1.0\%$	$0.000\text{ }\mu\text{S/cm}\sim 1000\text{ mS/cm}$	自动	$-5.0\sim 110.0$
中国	雷磁	便携式	DDBJ-351L	0.5	$\pm 0.5\%$	$0.000\text{ }\mu\text{S/cm}\sim 3000\text{ mS/cm}$	自动	$-10\sim 135.0$

国别	品牌	类别	型号	级别	精度	测量范围	温度补偿	被测溶液温度范围(℃)
中国	雷磁	便携式	DDBJ-350F	1.0	±1.0%	0.000 μS/cm~1000 mS/cm	自动	-5.0~105.0
中国	世纪方舟	台式	DDS-608	0.5	±0.5%	(0~2×10 ⁵) μS/cm	自动	-9.9~135.0
中国	世纪方舟	便携式	DDS-200	1.0	±1.0%	0~2×10 ⁵ μS/cm	自动	-15.0~125.0
中国	三信	台式	EC700	/	±0.5%	0~200 mS/cm	自动	0~100
中国	三信	便携式	SX8	/	±0.1%±1 个字	0~200 mS/cm	自动	0~50
备注：1 个字是指仪器分辨率的最后一位数								

从表 11 可见，目前电导率仪测量范围均能达到 0~200.0 mS/cm，一些品牌可达到 0~3000 mS/cm，最小分辨率能达到 0.01 μS/cm，部分可达到 0.001 μS/cm；温度补偿以自动补偿为主。

《电导率仪检定规程》（JJG 376-2007）^[46]按电子单元引用误差的检定结果将电导率仪分为 0.2 级、0.5 级、1.0 级、1.5 级、2.0 级、2.5 级、3.0 级和 4.0 级 8 个级别，见表 12。

表 12 电导率仪计量性能及分级

计量性能		仪器级别							
		0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
电子单元 检定	电子单元重复性/%FS	0.07	0.17	0.3	0.5	0.7	0.8	1.0	1.3
	电子单元引用误差/%FS	±0.20	±0.50	±1.0	±1.5	±2.0	±2.5	±3.0	±4.0
	电导池常数示值误差/cm ⁻¹	±0.003	±0.005	±0.010	±0.010	±0.010	±0.020	±0.020	±0.020
	温度系数示值误差/(%/℃)	±0.05	±0.08	±0.15	±0.15	±0.15	±0.30	±0.30	±0.30
配套 检定	温度测量示值误差/℃	±0.2	±0.4	±0.6	±0.8	±1.0	±1.2	±1.5	±2.0
	仪器引用误差/%FS	±0.40	±0.80	±1.5	±0.2	±2.5	±3.0	±3.5	±4.5
	仪器重复性/%FS	0.20	0.40	0.70	1.0	1.2	1.5	1.7	2.2

市场调研表明：国产品牌精度级别主要有 0.5 级和 1.0 级，这也是目前国内环境监测机构所装备电导率仪能达到的精度级别。《电导率的测定（电导仪法）》（SL 78-1994）、《大气降水电导率的测定方法》（GB/T 13580.3-1992）、《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）均规定电导率仪误差不超过 1%，根据《电导率仪检定规程》（JJG 376-2007）分级标准，1 级电导率仪可以满足环境监测要求。因此，本标准对电导率仪性能指标提出如下

要求：具可调节量程设定和温度补偿功能，仪器测量误差不超过 1%。

5.4.2 电导电极

目前市面上常见的电导率仪电极主要有二电极式和多电极式两种电极类型，多电极式主要为四电极式。电极板材料主要为铂金、镀铂铂金、石墨、不锈钢、钛，电极杆材料通常为环氧树脂、玻璃。

二电极式电导率仪电极是国内使用最多的电极类型，电极结构是将两片铂片烧结在两个平行玻璃片或圆形玻璃管内壁上，调节铂片面积和距离，制成不同电导池常数（又称电极常数， Q ）的电极。

多电极式电极，一般在支持体上有几个环状的电极，通过环状电极串联和并联的不同组合，制成不同常数的电极。优点是内部电极板内电流非常小，不会产生影响测量的极化效应，特别适合测量高电导率值样品。

电极常数有 0.01 cm^{-1} 、 0.05 cm^{-1} 、 0.1 cm^{-1} 、 1 cm^{-1} 、 5 cm^{-1} 、 10 cm^{-1} 等不同类型，常见的电极常数范围在 $0.1\text{ cm}^{-1}\sim 1\text{ cm}^{-1}$ 之间，生产厂家在配套电极出厂前会给定电极常数。电极常数与待测样品类型的对应关系，见图 2。

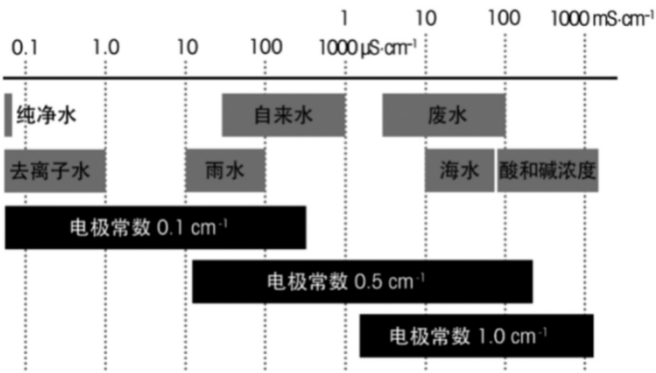


图 2 电极常数与样品类型的对应关系^[45]

电导率仪测量范围由所选用的电极决定，具体测量范围与电极的电极常数和结构类型有关，电极材质则与使用场景有关。通常情况下，预期的样品电导率越低，选用电极的电极常数应越小。

ISO 7888-1985 和 DZ/T 0064.6-2021 分别对标准适用的电导率值区间与电极常数的对应关系提出推荐标准，见表 13 和表 14。

表 13 ISO 7888-1985 测量范围与电极常数对应关系

测量范围（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）	电极常数（ cm^{-1} ）
<20	0.01
$1<\gamma<200$	0.1
$10<\gamma<2000$	1
$100<\gamma<2\times 10^4$	10
$1000<\gamma<2\times 10^5$	50

表 14 DZ/T 0064.6-2021 测量范围与电极常数对应关系

水样类型	电导率范围, $\mu\text{S}/\text{cm}$	选用电极
溶解性固体总量极低的水或纯净水	$<1\times 10$	光亮铂电极
一般地下水	$1\times 10\sim 1\times 10^4$	铂黑电极 Q 为 1 左右
溶解性固体总量高的地下水	$>1\times 10^4$	铂黑电极 Q 为 1 左右

标准编制组对市场主流电导率品牌所配套的电极性能进行了调研, 见表 15。

表 15 电导电极及电导率仪性能表

电极类别 (cm^{-1})	电导常数 (cm^{-1})	适用范围	品牌	电极材质/ 电极杆材质	电极类型
0.01	0.01	$0.0001\sim 1000\ \mu\text{S}/\text{cm}$	梅特勒	钛/钛	二环
	0.01	$0\sim 2\ \mu\text{S}/\text{cm}$	雷磁	钛	/
	0.01	$0.050\mu\text{S}/\text{cm}\sim 100.0\ \text{mS}/\text{cm}$	赛默飞	铂黑	/
	0.01	$0.1\mu\text{S}/\text{cm}\sim 2\text{mS}/\text{cm}$	哈希	钛	二环
0.1	0.06	$0.1\sim 500\ \mu\text{S}/\text{cm}$	梅特勒	铂金/玻璃	二环
	0.1	$0.055\mu\text{S}/\text{cm}\sim 300\ \mu\text{S}/\text{cm}$	力辰	/	/
	0.1	$0.2\mu\text{S}/\text{cm}\sim 20\mu\text{S}/\text{cm}$	雷磁	铂黑	二环
	0.1	$0.05\mu\text{S}/\text{cm}\sim 200\mu\text{S}/\text{cm}$	雷磁	铂金/玻璃	/
	0.1	$0.1\mu\text{S}/\text{cm}\sim 10\text{mS}/\text{cm}$	HORIBA	/	/
	0.1	$0.01\mu\text{S}/\text{cm}\sim 300\mu\text{S}/\text{cm}$	赛默飞	铂/玻璃	二环
	0.105	$0.001\sim 500\ \mu\text{S}/\text{cm}$	梅特勒	不锈钢/不锈钢	二环
0.5	0.475	$1\mu\text{S}/\text{cm}\sim 2\text{S}/\text{cm}$	WTW	石墨/环氧树脂	/
	0.475	$10\mu\text{S}/\text{cm}\sim 200\text{mS}/\text{cm}$	赛默飞	铂/玻璃	二环
	0.57	$10\mu\text{S}/\text{cm}\sim 1000\text{mS}/\text{cm}$	梅特勒	石墨/环氧树脂	四环
1	0.8	$0.01\sim 500\text{mS}/\text{cm}$	梅特勒	铂金/玻璃	四环
	0.84	$1\mu\text{S}/\text{cm}\sim 20\ \text{mS}/\text{cm}$	WTW	石墨/环氧树脂	/
	1.0	$10\mu\text{S}/\text{cm}\sim 100\ \text{mS}/\text{cm}$	梅特勒	铂金/玻璃	二环
	1.0	$2\mu\text{S}/\text{cm}\sim 10\ \text{mS}/\text{cm}$	雷磁	铂黑	/
	1.0	$1\mu\text{S}/\text{cm}\sim 3000\ \mu\text{S}/\text{cm}$	雷磁	铂黑	二环
	1.0	$50\mu\text{S}/\text{cm}\sim 2000\ \mu\text{S}/\text{cm}$	力辰	铂黑/玻璃	/
	1.0	$1\mu\text{S}/\text{cm}\sim 100\text{mS}/\text{cm}$	HORIBA	/	/
10	10	$2\sim 100\ \text{mS}/\text{cm}$	力辰	铂黑/玻璃	/
	10	$2\sim 200\ \text{mS}/\text{cm}$	雷磁	铂黑	二环
	10	$10\sim 100\ \text{mS}/\text{cm}$	雷磁	铂黑	/
	10	$10\ \mu\text{S}/\text{cm}\sim 300\text{mS}/\text{cm}$	哈希	不锈钢	二环
	10	$10\mu\text{S}/\text{cm}\sim 1\text{S}/\text{cm}$	HORIBA	/	/

从表 13、表 15 可见, 各设备厂家通过对电极结构和材质的不断优化, 单一电极的适用范围得到很大拓展, 电极常数 $0.5\ \text{cm}^{-1}\sim 1.0\ \text{cm}^{-1}$ 的电极已可满足环境监测绝大多数运用场景需要。但因各厂家电极性能存在差异, 实际工作中仍应根据待测样品电导率的大致范围确定

电极的选择。

5.4.3 恒温水浴锅

电导率测量与温度密切相关。溶液离子浓度一定的情况下，随着样品温度升高，溶液粘性降低，离子移动性增强从而导致电导率增大。为使测量的电导率值具有可比性，需要指定参比温度（通常为 25℃）。当测量温度不是 25℃时，温度补偿至 25℃。25℃电导率值通过两种方式得出：一种是实际温度测量的电导率值换算为 25℃的值，另一种则是将样品恒温至 25℃后测定电导率值。后者不存在温度补偿误差，但须配备性能符合要求的恒温装置，使用场景多为仪器检定和校准。

与环境监测相关标准对恒温水浴锅的要求，见表 16^[12,17,19-21,26,27,44]。

表 16 现有方法标准对恒温水浴锅性能要求汇总表

序号	方法标准名称及编号	控温要求
1	水质电导率的测定《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）	25 ℃±0.2 ℃
2	《大气降水电导率的测定方法》（GB/T 13580.3-1992）	25 ℃±0.2 ℃
3	《地下水水质分析方法 第 6 部分：电导率的测定 电极法》 （DZ/T 0064.6-2021）	/
4	《电导率的测定（电导仪法）》（SL 78-1994）	25 ℃±0.2 ℃
5	《生活饮用水中电导率的测定》（GB/T 5750.4-2023）	25 ℃±0.1 ℃
6	《水质电导率的测定》（ISO 7888-1985）	25.0 ℃±0.1 ℃ 常规测量：25.0 ℃±0.5 ℃
7	《标准试验方法 水的电导率和电阻率》（ASTM D1125-23）	25.0 ℃±0.1 ℃
8	《电导率测定方法通则》（JIS K 0130-2008）	25 ℃±0.1 ℃

从表 16 可见，对恒温水浴锅控温精度要求最为严格的是 ISO 7888-1985、ASTM D1125-23、JIS K 0130-2008，要求达到 25 ℃±0.1 ℃，这与上述标准适用范围包括纯水有关，并与 JJG376-2007 表 2 中 0.5 级电导率仪（可用于纯水检测）标准溶液控温要求（±0.1 ℃）相一致。

ISO 7888-1985 同时规定：对于常规测量，恒温水浴的精度可以放宽至±0.5℃。以电导率温度系数 2%/℃计，0.5℃温度变化带来的 1%测量值变化已近似达到仪器规定误差，标准编制组依据 JJG376-2007 表 2 中 1.0 级电导率仪标准溶液控温要求提出恒温水浴锅控温精度：25 ℃±0.2 ℃。

5.4.4 温度计

本标准涉及温度计的使用，现有标准对温度计的精度要求，见表 17^[12,17,19-21,26,27,44]。

表 17 现有方法标准对温度计精度要求汇总表

序号	方法标准名称及编号	要求
1	水质电导率的测定《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）	精确至 0.1 °C
2	《大气降水电导率的测定方法》（GB/T 13580.3-1992）	能读至 0.1 °C
3	《地下水质分析方法 第 6 部分：电导率的测定 电极法》 （DZ/T 0064.6-2021）	0~50 °C，精确至±0.1 °C
4	《电导率的测定（电导仪法）》（SL 78-1994）	分度值 0.1 °C
5	《生活饮用水中电导率的测定》（GB/T 5750.4-2023）	/
6	《水质电导率的测定》（ISO 7888-1985）	精确到±0.1 °C
7	《电导率测量标准》（method 9050 A-1996）	23 °C~27 °C 精确到±0.1 °C
8	《电导率测定方法通则》（JIS K 0130-2008）	/

从表 17 可见，各标准对温度计的精度要求为±0.1 °C。温度计在本标准中一个主要用途是核验恒温水浴锅实时温度，恒温水浴锅控温精度为 25 °C±0.2 °C，温度计精度应达到 0.1 °C。

5.5 样品

5.5.1 样品采集

部分标准对电导率样品的采集要求做出了规定，见表 18^[12,13,17,19,47]。

表 18 现有标准样品采集要求汇总表

序号	方法标准名称及编号	采集要求
1	《水质 样品的保存和管理技术规定》 （HJ 493-2009）	聚乙烯瓶或者硼硅酸盐玻璃瓶，满瓶，不加保存剂
2	水质电导率的测定《水和废水监测分析方法》 （第四版增补版）	聚乙烯瓶，满瓶，不加保存剂
3	《水质电导率的测定》（ISO 7888-1985）	聚乙烯瓶，满瓶，无合适保存剂
4	《电导率测量标准》（method 9050 A-1996）	塑料瓶或玻璃瓶，满瓶

序号	方法标准名称及编号	采集要求
5	《电导率测定方法通则》（JIS K 0130-2008）	聚乙烯瓶或者硼硅玻璃瓶，满瓶

从表 18 可见，电导率样品采集容器多为聚乙烯瓶，《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）^[47]、《电导率测定方法通则》（JIS K 0130-2008）^[17]规定可选用硼硅酸盐玻璃瓶。考虑到实际采样工作的便捷性和样品瓶在运输过程的抗破损等因素，本标准规定采样瓶为聚乙烯瓶。

5.5.2 样品保存

部分标准对电导率样品的保存条件及时限做出了规定，见表 19^[12-30,47]。

表 19 现有标准保存条件要求汇总表

序号	方法标准名称及编号	保存条件
1	水质电导率的测定《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）	4℃，暗处保存，24 h 内完成测定
2	《大气降水电导率的测定方法》（GB/T 13580.3-1992）	/
3	《地下水水质分析方法 第 6 部分：电导率的测定 电极法》（DZ/T 0064.6-2021）	/
4	《锅炉用水和冷却水分析方法电导率的测定》（GB/T 6908-2018）	/
5	《纸、纸板和纸浆水抽提液电导率的测定标准》（GB/T 7977-2007）	/
6	《表面活性剂试验用水或水溶液电导率的测定》（HG/T 3506-1999）	/
7	《活性炭水萃取液电导率测定方法》（LY/T 1616-2004）	/
8	《电导率的测定（电导仪法）》（SL 78-1994）	/
9	《生活饮用水中电导率的测定》（GB/T 5750.4-2023）	/
10	《发电厂纯水电导率在线测量方法》（DL/T 1207-2013）	/
11	《水质电导率的测定》（ISO 7888-1985）	4℃，避光保存
12	《电导率测量标准》（method 9050-A-1996）	4℃，28 d
13	《电导率测定方法通则》（JIS K 0130-2008）	/
14	《水的电导率》（USP 34 <645>）	/
15	《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）	12 h

从表 19 可见，凡对保存条件有所规定的标准均要求 4℃暗处保存。

标准编制组先后开展两期保存期试验。第一期选取 4 个实际样品（1 个生活污水、2 个工业废水、1 个地表水和 1 个地下水样品），在 4℃冷藏 1 h、2 h、4 h、8 h、24 h、48 h 和 72 h 后进行测定。第二期选取 11 个实际样品（2 个地表水、1 个地下水、1 个生活污水、3 个工业废水、1 个屠宰废水和 3 个畜牧养殖废水样品），在 4℃冷藏 1 d、2 d、3 d、4 d、5 d、6 d、7 d 和 8 d 后进行测定。结果见表 20 和表 21。

表 20 样品保存时间试验（一）

样品序号	有效期实验（4℃冷暗处密封保存）							
	现场	1 h	2 h	4 h	8 h	24 h	48 h	72 h
1（μS/cm）（地表水）	58.04	60.25	62.89	63.26	63.68	64.29	64.97	65.24
						10.7%	11.9%	12.4%
2（μS/cm）（地下水）	1078	1082	1080	1077	1085	1084	1086	1085
						0.56%	0.74%	0.65%
3（μS/cm）（生活污水）	677.1	680.3	682.9	683.2	688.9	693.2	709.8	710.3
						2.4%	4.8%	4.9%
4（mS/cm）（工业废水）	46.48	46.57	46.61	46.84	46.78	46.86	46.92	46.95
						0.8%	0.9%	1.0%
5（mS/cm）（工业废水）	29.87	29.91	30.30	29.98	30.17	30.22	30.21	30.16
						1.2%	1.1%	1.0%
注：1 号地表水为某饮用水源水，2 号为某地下水考核点，3 号为某园区生活污水，4 号为某电镀厂总排口，5 号为某电镀行业车间排口。								

表 21 样品保存时间试验（二）

样品序号	有效期实验（4℃冷暗处密封保存）								
	现场	1 d	2 d	3d	4d	5d	6d	7d	8d
1（μS/cm） （地表水）	128.1	137.4	137.9	139.5	139.3	139.6	139.3	139.3	141.3
	相对误差 （%）	7.3	7.6	9.0	8.7	9.0	8.7	8.7	10.3
2（μS/cm） （地表水）	483.4	479.2	482.1	486.4	487.3	487.9	486.0	487.8	491.4

	相对误差 (%)	-0.87	-0.27	0.62	0.81	0.93	0.54	0.91	1.7
3 (μS/cm) (地下水)	649.8	679.9	681.9	682.8	684.3	687.7	686.3	689.3	691.6
	相对误差 (%)	4.6	4.9	5.01	5.3	5.8	5.6	6.1	6.4
4 (μS/cm) (生活污水)	1038	1031	1033	1038	1039	1043	1039	1041	1046
	相对误差 (%)	-0.67	-0.48	0.0	0.096	0.48	0.096	0.29	0.77
5 (μS/cm) (工业废水)	1583	1565	1570	1574	1584	1583	1576	1557	1569
	相对误差 (%)	-1.2	-0.82	-0.57	0.063	0.0	-0.44	-1.6	-0.88
6 (μS/cm) (工业废水)	2650	2700	2790	2770	2700	2690	2750	2700	2680
	相对误差 (%)	1.9	5.3	4.5	1.9	1.5	3.8	1.9	1.1
7 (μS/cm) (工业废水)	2760	2690	2720	2750	2680	2700	2680	2750	2660
	相对误差 (%)	-2.5	-1.4	-0.4	-2.9	-2.2	-2.9	-0.36	-3.6
8 (μS/cm) (屠宰废水)	1619	1572	1579	1599	1577	1586	1584	1581	/
	相对误差 (%)	-2.9	-2.5	-1.2	-2.6	-2.0	-2.2	-2.3	/
9 (μS/cm) (养殖废水)	2770	2710	2710	2730	2710	2730	2710	2700	/
	相对误差 (%)	-2.2	-2.2	-1.4	-2.2	-1.4	-2.2	-2.5	/
10 (μS/cm) (养殖废水)	4470	4240	4280	4290	4220	4220	4240	4290	/
	相对误差 (%)	-5.1	-4.3	-4.0	-5.6	-5.6	-5.1	-4.0	/
11 (μS/cm) (养殖废水)	11800	11450	11440	11540	11370	11320	11310	11520	/
	相对误差 (%)	-3.0	-3.1	-2.2	-3.6	-4.1	-4.2	-2.4	/
备注：样品 1、2 为河流水，样品 3 为地下水，样品 5 为某电子企业废水，样品 6、7 为某电镀厂污水总排放口和车间排放口废水。样品 8 为某屠宰场废水，样品 9、10 为养殖场废水，样品 11 为养殖场未发酵处理废水。									

表 20 数据表明，样品保存 24 h 内的电导率值变化幅度区间为 0.8%~10.7%、48 h 内电导率值变化幅度区间为 0.9%~11.9%、72 h 内电导率值变化幅度区间为 1.0%~12.4%。表

21 数据表明, 样品保存 1d 内的电导率值变化幅度区间为-5.1%~7.3%、7d 内变化最大值为 8.7%, 8d 测定时, 最大变化幅度为 10.3%。

《地表水环境监测技术规范》(HJ 91.2-2022)^[48]和《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)^[11]将电导率列为现场监测项目,《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493-2009)^[47]虽规定有保存时间但要求尽量现场测定, ISO 7888-1985^[12]虽规定样品在 4℃以下避光保存, 但要求尽快分析。从表 20 和表 21 可见, 电导率值越低的样品越易受干扰影响, 从而在保存期试验中变化值较大。因电导率属于现场监测指标, 低电导率值测量亦是环境监测运用场景, 因此, 本标准规定: 尽量现场测定, 不能现场测定时, 采集样品于采样瓶中, 样品充满采样瓶后立即密闭, 于 4℃以下避光保存, 24h 内完成测定。

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器校准

电极出厂时, 每支电极都有固定的电导池常数值, 在使用过程中由于污染或磨损等因素可能会出现局部非均匀电场, 需要进行校准。

校准的方式有两种。一种是将校准液恒温至 25℃, 选择与氯化钾标准溶液相对应的校准点进行校准; 一种是使用电导率仪自动校准功能, 开启自动补偿功能, 将温度补偿至 25℃进行仪器校准。

为比较两者校准方式对实际样品测量结果的影响, 标准编制组采取不温度补偿(恒温至 25℃, 恒温水浴锅控温精度: 25℃±0.2℃)和自动温度补偿两种方式进行仪器校准, 以自动温度补偿方式进行实际样品和标准品测量, 结果见表 22。

表 22 不同校准方式的测定影响

样品序号	自动补偿测定值	恒温测定值	相对偏差 (%)
1	603	609	0.50
2	647	642	0.39
3	11100	11110	0.05
质控样品(编号 207147)	81.9	81.4	0.31
备注: 样品 1 为河流水、样品 2 为某生活污水处理厂进口废水、样品 3 为某化工厂总排口废水。 质控样品(编号 207147): 78.9 μS/cm±4.4 μS/cm			

从表 22 可见, 两种校准方式的测量结果无显著差异。标准编制组规定: 用氯化钾标准溶液冲洗电极, 将电极插入装有标准溶液的烧杯, 放入恒温水浴锅, 温度恒定为 25℃, 选择与氯化钾标准溶液相对应的校准点, 完成仪器校准; 日常工作中也可使用电导率仪自动校准功能, 将温度设定为 25℃进行仪器校准。

为研究单点和多点校准问题, 标准编制组选取电导率值分别为 73.90 μS/cm、147.0 μS/cm、717.8 μS/cm 和 2767 μS/cm 的 4 种标准溶液以及 1 个浓度为 140 μS/cm±7 μS/cm 的标准样品(编号为 207136), 分别用 5 种品牌的电导率仪(编号: 1~5 号), 在自动温度补偿模式下使用单点校准(1413 μS/cm)方式进行测定, 结果见表 23。

表 23 不同品牌电导率仪的样品测定影响

样品信息	电导率仪编号									
	1		2		3		4		5	
	测量值 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	相对误差 (%)	测量值 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	相对误差 (%)	测量值 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	相对误差 (%)	测量值 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	相对误差 (%)	测量值 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	相对误差 (%)
1	74.4	0.68	77.1	4.3	74.73	1.1	71.7	-3.0	74.4	0.68
2	146.7	-0.20	159.3	8.4	148.5	1.0	143.6	-2.3	146.9	-0.068
3	715	-0.39	728	1.4	721.0	0.45	700	-2.5	715	-0.39
4	2720	-1.7	2880	4.2	2784	0.61	2800	1.2	2766	-0.037
标准样品 207136	138.3	-1.2	146.4	4.56	140.4	0.29	134.7	-3.8	138.4	-1.1

表 23 数据表明, 使用的 5 种品牌电导率仪均能准确测得样品结果。其中, 1~5 号电导率仪测定结果相对误差分别为-1.7%~0.68%、1.4%~8.4%、0.29%~1.1%、-3.8%~1.2%、-1.1%~0.68%。

使用仪器中, 5 号电导率仪同时具备单点和多点校准功能。为研究单点和多点校准两种方式对电导率值测定结果的影响, 标准编制组选取电导率值分别为 $73.90 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $147.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $717.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ 和 $2767 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的 4 种标准溶液以及 1 个浓度为 $140 \mu\text{S}/\text{cm} \pm 7 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的标准样品 (编号为 207136), 分别采用 $1413 \mu\text{S}/\text{cm}$ 单点校准、 $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 和 $1413 \mu\text{S}/\text{cm}$ 两点校准的方式对仪器进行校准, 结果见表 24。

表 24 单点校准和两点校准对样品测定的影响

样品信息	单点校准 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	相对误差 (%)	两点校准 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	相对误差 (%)
1	74.4	0.68	72.7	-1.6
2	146.9	-0.07	143.5	-2.4
3	715	-0.39	716	-0.25
4	2766	-0.04	2774	0.25
标准样品 207136	138.4	-1.1	135.2	-3.4

表 24 数据表明, 5 号电导率仪单点校准和两点校准方式对样品测定的结果具有一定的影响。单点校准和两点校准后的结果相对误差分别是-1.1%~0.68%和-3.4%~0.25%。

从表 24 可见，电导率仪的校准多使用单点校准，多点校准更适用于样品电导率值范围跨度较大的情况，两种校准方式均能满足精密度、正确度要求。从操作的便捷性和市售仪器更多只具备单点校准功能的角度出发，标准编制组选用单点校准方式。

为研究校准液的选择问题，编制组分别用 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、12.88 mS/cm 两种浓度的校准点分别对仪器进行单点校准，再测定标准样品溶液（按照表 10 进行配制），结果见表 25。

表 25 不同校准点校准测量标准品的结果对比

样品信息（氯化钾浓度，mol/L）	理论值（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）	1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 校准后测定值（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）	相对误差（%）	12.88 mS/cm 校准后测定值（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）	相对误差（%）
1	111.9 mS/cm	110.2 mS/cm	-1.5	111.1 mS/cm	-0.71
0.5	58640 $\mu\text{S}/\text{cm}$	58.43 mS/cm	-0.36	57.89 mS/cm	-1.3
0.2	24820 $\mu\text{S}/\text{cm}$	24.65 mS/cm	-0.68	24.74 mS/cm	-0.32
0.1	12900 $\mu\text{S}/\text{cm}$	12.85 mS/cm	-0.39	12.80 mS/cm	-0.78
0.05	6668 $\mu\text{S}/\text{cm}$	6701 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.49	6818 $\mu\text{S}/\text{cm}$	2.2
0.02	2767 $\mu\text{S}/\text{cm}$	2807 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1.4	2791 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.87
0.01	1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1412 $\mu\text{S}/\text{cm}$	-0.07	1435 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1.6
0.005	717.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$	716.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$	-0.18	719.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.20
0.001	147 $\mu\text{S}/\text{cm}$	147.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.41	149.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1.4
0.0005	73.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$	74.55 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.88	77.92 $\mu\text{S}/\text{cm}$	5.4
0.0001	14.94 $\mu\text{S}/\text{cm}$	16.08 $\mu\text{S}/\text{cm}$	7.6	15.75 $\mu\text{S}/\text{cm}$	5.4

表 25 数据表明，分别使用 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 12.88 mS/cm 两个校准点对仪器进行单点校准后测定标准溶液，其相对误差均在 10%以内，能够满足标准适用范围样品的测量要求。结合现有标准均使用 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 校准点对仪器进行校准的规定，标准编制组规定：使用 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 氯化钾标准溶液进行校准。

标准编制组参考《水质电导率的测定》（ISO 7888-1985）^[12]、《电导率测定方法通则》（JIS K 0130-2008）^[17]和《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）^[19]规定：电导率仪使用前需进行校准。

5.6.2 温度补偿

为衡量电导率对温度的依赖性，引入温度系数的概念。

温度系数 $\alpha_{\theta,25}$ ，由如下方程定义^[15]：

α_{θ, 25} = \frac{1}{γ_{25}} (\frac{γ_{θ} - γ_{25}}{θ - 25}) × 100

式中，γ_θ和γ₂₅ 分别为θ℃和 25℃下测得的电导率值。

α_{θ, 25}取决于样品的种类、浓度和温度，电导率的温度系数α值因溶液的种类、溶液浓度、温度不同而不同，不同种类样品的典型温度系数见表 26^[49]，同一种类样品不同浓度和温度的对应关系见表 27^[49]。

表 26 不同种类电解质温度系数表

样品	温度系数α（%/℃）
酸	1.0~1.6
碱	1.8~2.2
盐	2.2~3.0
饮用水	2.0
纯水	2.3~7.4

表 27 氯化钾溶液的 α 值与浓度和温度的对照表（参比温度 25℃）

温度（℃）	温度系数α（%/℃）		
	0.001mol/L	0.01mol/L	0.1mol/L
0	1.81	1.81	1.78
15	1.92	1.91	1.88
35	2.04	2.02	2.03
45	2.08	2.06	2.02
100	2.27	2.22	2.14

从表 26 和表 27 可见，即使是同一种电解质溶液，在溶液浓度不同或温度不同时温度系数α也不同。为方便运算，典型的方法是使用平均系数（线性补偿），通常以氯化钾为校准溶液，温度系数设定为 2%/℃^[13]。

需要说明的是最准确的测量是不采取温度补偿，即样品温度恒温至参比温度（25℃）下进行实测，这需要符合要求的恒温装置（如水浴锅、恒温槽等），因此使用场景受限，主要用于仪器检定、校准。

另需说明的是线性补偿适用于强导电性溶液^[17,35]，但对于温度依赖性更高的样品如低电导率值的水体和纯水，温度系数α是一个变量，需要采取非线性补偿乃至特殊补偿模式。

温度补偿有一定的温度适用范围，为此标准编制组用 1 个标准样品（编号 207136）和 1 个实际样品，在不同温度梯度下，分别采用自动温度补偿和人工温度补偿模式进行测量，结果见表 28。

表 28 温度以及自动补偿与人工补偿对测定结果的影响

样品信息			测定方式		温度（℃）					
					5	10	15	20	25	30
标准样品 （207136）	人工 补偿	仪器读数 （μS/cm）	88.07	98.05	113.2	126.5	141.0	156.7	176.0	189.6
		换算至 25℃电导 率值 （μS/cm）	146.8	140.1	141.5	140.6	141.0	142.5	146.7	145.8
	自动补偿（μS/cm）		132.3	141.0	141.3	141.0	140.8	140.8	146.1	146.0
实际样品	人工 补偿	仪器读数 （μS/cm）	/	174.1	195.2	216.8	245.9	268.7	286.2	318.2
		换算至 25℃电导 率值 （μS/cm）	/	248.7	244.0	240.9	245.9	244.3	238.5	244.8
	自动补偿（μS/cm）		/	246.2	243.8	240.8	246.1	245.3	239.0	245.9

注：1、标准样品（207136）的浓度范围为：140 μS/cm±7 μS/cm

2、人工补偿的情况下按以下公式进行计算：

$$\gamma_{25}=\gamma/[1+\alpha(t-25)]$$

式中：γ₂₅——25℃时电导率（μS/cm 或 mS/cm）；

γ_t——t 温度下测定的电导率值（与γ₂₅的单位相同）；

α——钾盐电导率温度平均系数，取 2%/℃；

t——测定时水体温度（℃）。

表 28 数据表明：5℃时，使用两种补偿模式测量结果均不在标准样品给定的浓度范围内；10℃~40℃时，仪器自动补偿模式下标准样品和实际样品最大相对偏差分别为 4.85% 和 2.21%，人工补偿模式下通过温度系数公式换算出的标准样品测定值均在给定的范围内，且测量时的温度越接近 25℃，测定值相对误差越小。因此，在实际样品测量时，应控制样品温度在 25℃ $\pm$ 15℃范围内进行测量；现场监测时因缺乏控温条件，须使用有自动温度补偿功能的电导率仪，样品温度低于 10℃时，建议将样品带回实验室后测定。

5.6.3 干扰及消除

《水质电导率的测定》（ISO 7888-1985）^[12]、《电导率测定方法通则》（JIS K0130-2008）^[17]和《电导率的测定（电导仪法）》（SL 78-1994）^[26]均提到悬浮物及油类会对水质电导率

测定结果产生干扰。

为研究悬浮物对电导率测定的影响，标准编制组采集实际样品，分别进行现场、静置后以及过滤后的测量，结果见表 29。

表 29 悬浮物对水质电导率测定的影响

样品序号	悬浮物浓度（g/L）	现场摇匀测定 （μS/cm）	静置后测定（μS/cm）			过滤后测定 （μS/cm）
			0.5 h	1 h	2 h	
1	1.59	368.2	368.6	369.3	367.5	362.3
		345.3	368.1	369.0	367.4	362.5
		370.1	369.2	369.5	367.1	362.1
		361.8	368.8	368.9	367.6	362.3
		363.4	367.9	369.2	367.5	362.4
		373.2	368.3	369.5	367.4	364.4
		345.3	368.1	369.0	367.4	362.5

表 29 数据表明：悬浮物对电导率的测量有一定影响，但此影响不呈现出正相关或者负相关。为研究油类对电导率测定的影响，标准编制组选用两种含油类实际水样，参照苏玲燕^[33]等人的做法，采用过滤（中速定量滤纸）和萃取（四氯乙烯）两种方式对样品进行前处理。采用萃取法时，量取一定体积的水样于分液漏斗中，按四氯乙烯/水样（V/V）1:20 的体积比加入四氯乙烯，萃取后进行测量。见表 30。

表 30 油类对水质电导率测定的影响

样品编号	样品电导率测定值		
	原水样	过滤法	萃取法
含油样品 1（μS/cm）	1223	1143	1168
含油样品 2（mS/cm）	4.00	3.68	3.87
含油样品 3（μS/cm）	561.3	558.9	560.7
含油样品 4（mS/cm）	13.79	13.68	13.61

备注：含油样品 1 为某石化厂炼油污水总进口，含油样品 2 为某石化厂化工污水总进口，含油样品 3 为含油生活污水样品，含油样品 4 为含油海水样品。

另外，标准编制组用四种类型的实际水样，分为加标组和原样对照组样品，并采用过滤法和萃取法对样品进行前处理。加标组中地表水、地下水样品加标浓度为 0.5 mg/L 和 1.0 mg/L，生活污水和工业废水样品加标浓度为 5.0 mg/L 和 10.0 mg/L。见表 31。

表 31 消除油类干扰的测定结果

样品信息	油类含量（mg/L）								
	原样	0.5		1.0		5.0		10.0	
		过滤	萃取	过滤	萃取	过滤	萃取	过滤	萃取
地表水（μS/cm）	162.1	163.7	164.6	164.5	166.1	/	/	/	/
地下水（μS/cm）	156.1	157.8	158.1	160.1	159.8	/	/	/	/
生活污水（μS/cm）	638.8	/	/	/	/	647.7	649.2	650.3	654.0
工业废水（mS/cm）	46.11	/	/	/	/	45.43	45.78	45.92	45.87

备注：地表水为某河流断面水样，地下水为某省控点位地下水，生活污水为某污水处理厂排口，工业废水为某电镀厂废水。

表 30 数据表明：油类对水质电导率的测定有一定影响，采用过滤或者萃取方式处理后的样品电导率值与原样测定结果值有一定变化。对比过滤法和萃取法数据，过滤法处理的样品与原样品电导率值的偏差较小，干扰消除效果较好。

综上，过滤法操作简便，偏差小，消除干扰效果较好。采用萃取法时，增加了样品在空气中的暴露时间，易于带入新的干扰和误差。因此，本标准规定：当样品中的悬浮物和油脂干扰测定时，可通过中速定量滤纸过滤的方式去除。

《电导率测定方法通则》（JIS K0130-2008）^[17]、《电导率水质自动分析仪技术要求》（HJ/T 97-2003）^[31]规定在电极受沾污情况下用中性清洗剂洗净电极表面。本标准沿用此方式。

5.6.4 实验室内方法验证

5.6.4.1 检出限和测定下限

标准编制组按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[1]附录 A.1.1 有关规定，按照样品分析的全部步骤，重复测定 7 次空白试验，计算 7 次平行测定的标准偏差，结果见表 32。

表 32 方法检出限和测定下限

序号	测定值 (μS/cm)	序号	测定值 (μS/cm)
1	0.760	1	1.474
2	0.634	2	1.527
3	0.593	3	1.549

4	0.594	4	1.791
5	0.535	5	1.730
6	0.564	6	1.744
7	0.590	7	1.774
均值	0.610	均值	1.656
标准偏差	0.0728	标准偏差	0.133
检出限	0.3	检出限	0.5
测定下限	1.2	测定下限	2.0
注：本实验使用的电极电导池常数为 0.1，校准溶液为 84.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。		注：本实验使用的电极电导池常数为 0.58，校准溶液为 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。	

通常将 $<100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的水视为低电导率水， $<10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 视为“极低/高纯水”， $<1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 则归为“超低/超纯水”。 $<10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的水溶液，其离子的迁移率以及解离常数随温度的变化不是线性的。由此，电导率随温度的变化率（温度系数 α ）不是恒定值，如果采用线性补偿（如氯化钾温度补偿系数： $2\%/^{\circ}\text{C}$ ）无法准确反映这种复杂的非线性关系，会导致显著的换算误差，尤其是测量温度偏离参比温度（通常是 25°C ）较多时，误差会进一步放大。大多数电导率仪预设的固定补偿系数（如 $2.0\%/^{\circ}\text{C}$ 或 $2.1\%/^{\circ}\text{C}$ ）是针对相对较高离子强度的溶液（如饮用水、盐水、大多数工业水）的经验值。将固定的线性系数应用于极低、超低电导率水时，会高估或低估实际温度影响。一些专门设计用于超低电导率测量的电导率仪会提供非线性温度补偿模式，这些模式是各仪器厂家研究的基于电导率随温度变化的实际物理模型或更精确的经验数据拟合曲线，能够准确计算出在参考温度（ 25°C ）下的电导率值，显著减少温度带来的误差。市场上的电导率仪支持线性补偿功能的机型很普遍，但支持非线性功能则通常局限于品牌的高端机型。最准确的方式是不温度补偿，即恒温测量（如 GB/T 5750.4-2006 生活饮用水标准）。将样品严格控制在参考温度（通常是 $25.0^{\circ}\text{C}\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 或更严格）下进行测量。这种实验需要使用高精度恒温水浴，难以用于现场监测。另外须使用专用电极，如电导池常数为 0.1 cm^{-1} 的电极（常为四环式电极或特殊结构的二环式电极），以最大限度地减少电容效应。

综上，选用环境监测常用电极（电极常数 $0.5\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ）、采取自动温度补偿（线性补偿）模式得出的检出限和测定下限是一个理论值。这个理论值实际被要求用样品恒温（最准确）配合非线性补偿模式（需要仪器支持）测量和采用特定电导池常数的电极（电极常数 0.1 cm^{-1} ，适用范围较窄，不能涵盖本标准的适用范围），且 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下的水，大气中二氧化碳的溶解会导致电导率增加从而需要更严格的保存条件（如 JIS K 0130-2008 规定：对于 $1 \text{ mS}/\text{m}$ 以下的水，大气中二氧化碳的溶解会导致电导率增加。可向容器中通入氮气或者氦气等惰性气体，避免其与空气接触）和更复杂的测量条件（如 ISO 7888-1985 规定：对于测量小于 $1 \text{ mS}/\text{m}$ 的样品时，须使用排除空气的流通池）以上实验过程不适用于本标准，故对检出限和测定下限不做规定。

5.6.4.1 精密度验证

标准编制组分别对 5 个浓度水平的标准样品进行了精密度测定，平行测定了 6 组数据，计算其相对标准偏差，结果见表 33。

表 33 标准样品精密度测试数据

平行样编号		标准样品				
		标样 1	标样 2	标样 3	标准样品 B21050159	标准样品 207138
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	75.08	720.2	2785	478.1	97.71
	2	74.56	721.3	2776	478.2	97.26
	3	74.46	720.7	2769	478.6	97.11
	4	74.51	721.4	2771	479.0	97.28
	5	74.39	721.7	2768	479.2	96.98
	6	74.47	721.6	2764	478.8	97.28
平均值 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		74.6	721	2772	479	97.3
标准偏差 S_i ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		0.25	0.58	7.4	0.44	0.25
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.34	0.08	0.27	0.09	0.26

另外，标准编制组采集了实际样品（地表水、生活污水、工业废水、入海口海水、涨潮水、退潮水和地下水）进行精密度分析，平行测定 6 组数据，计算其相对标准偏差，结果见表 34。

表 34 实际样品精密度测试数据

平行样编号		地表水 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	生活污水 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	工业废水 (mS/cm)	地下水 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	盐湖水 (mS/cm)	入海口海水 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	涨潮水 (mS/cm)	退潮水 (mS/cm)
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	232.3	677.1	29.45	170.8	190.1	6679	48.07	38.94
	2	233.8	678.5	29.73	170.9	190.7	6721	48.08	38.91
	3	234.2	678.0	29.56	171.2	190.8	6727	48.06	38.89
	4	235.8	679.5	29.43	171.0	191.0	6725	48.05	38.87
	5	235.6	679.6	29.50	171.0	191.4	6751	48.05	38.87
	6	237.3	680.1	29.57	171.0	191.1	6728	48.06	38.86
平均值		235	679	30.0	171	191	6722	48.1	38.9

平行样编号	地表水 ($\mu\text{S/cm}$)	生活污水 ($\mu\text{S/cm}$)	工业废水 (mS/cm)	地下水 ($\mu\text{S/cm}$)	盐湖水 (mS/cm)	入海口海水 ($\mu\text{S/cm}$)	涨潮水 (mS/cm)	退潮水 (mS/cm)
标准偏差 S_i	1.8	1.1	0.11	0.13	0.44	23	0.012	0.030
相对标准偏差 RSD_i (%)	0.75	0.17	0.36	0.078	0.23	0.35	0.024	0.078

表 33、表 34 数据表明：标准样品的相对标准偏差范围为 0.08%~0.34%；实际样品的相对标准偏差为 0.024%~0.75%。表明本方法具有较好的重复性与再现性。

5.6.4.3 正确度验证

标准编制组对五个浓度水平的标准样品进行了正确度测定，平行测定了 6 组数据，计算其相对标准偏差，结果见表 35。

表 35 正确度测试数据

平行样编号		标准样品				
		标样 1	标样 2	标样 3	标准样品 207136	标准样品 B21050159
测定结果 ($\mu\text{S/cm}$)	1	75.08	720.2	2785	139.3	478.1
	2	74.56	721.3	2776	140.2	478.2
	3	74.46	720.7	2769	140.7	478.6
	4	74.51	721.4	2771	139.8	478.4
	5	74.39	721.7	2768	139.8	479.0
	6	74.47	721.6	2764	139.6	479.2
平均值 ($\mu\text{S/cm}$)		74.6	721.2	2772	140	479
标准偏差 S_i ($\mu\text{S/cm}$)		0.25	0.58	7.41	0.49	0.44
平均相对误差 (%)		0.92	0.47	0.18	0.07	2.92
相对误差范围 (%)		0.66~1.6	0.33~0.54	-0.11~0.65	-0.50~0.50	-3.0~-2.8
注：标样 1：73.9 $\mu\text{S/cm}$ ，标样 2：717.8 $\mu\text{S/cm}$ ，标样 3：2767 $\mu\text{S/cm}$ ，标准样品 207136 的标准值为 140 $\mu\text{S/cm}$ ，扩展不确定度为 7 $\mu\text{S/cm}$ ；标准样品 B21050159 的标准值为 493 $\mu\text{S/cm}$ ，扩展不确定度为 32 $\mu\text{S/cm}$ 。						

表 35 数据表明：五种标准样品的测定值均在给定的不确定度范围内，绝对误差范围分别为 0.49 $\mu\text{S/cm}$ ~1.18 $\mu\text{S/cm}$ 、2.4 $\mu\text{S/cm}$ ~3.9 $\mu\text{S/cm}$ 、-3 $\mu\text{S/cm}$ ~18 $\mu\text{S/cm}$ 、-0.7 $\mu\text{S/cm}$ ~0.7 $\mu\text{S/cm}$ 和 -14.9 $\mu\text{S/cm}$ ~13.8 $\mu\text{S/cm}$ ；相对误差范围分别为 0.66%~1.6%、0.33%~0.54%、-0.11%~0.65%、-0.50%~0.50%和 -3.0%~-2.8%。表明本标准方法测定结果准确，测定结果

可靠。

5.7 结果计算

测定结果直接从仪器上读取。当测定结果小于 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 时，保留小数点后一位；测定结果大于或等于 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 时，保留至整数位。

5.8 质量保证和质量控制

结合六家实验室验证结果，确定了本标准的质量保证与质量控制措施。

正确度控制措施：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应分析 1 个有证标准样品，测定结果应在标准样品给定不确定度范围内，否则应重新校准仪器。

精密度控制措施：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应分析至少 1 个平行样。平行样应随机选择，相对偏差不超过 10%。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

国内现行与本标准相关的方法标准有《地下水水质分析方法 第 6 部分：电导率的测定 电极法》（DZ/T 0064-2021），常用方法汇编《水和废水监测分析方法.第 4 版（增补版）》适用范围包括地表水、地下水、生活污水、工业废水以及自动监测。

方法比对原则参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）5.6 执行。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 验证过程

编制组按照 HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 493 等相关规定采集地下水、生活污水和工业废水 4 种不同类型水样。每种类型水体采集 7 个浓度水平接近的样品，按照与标准相对应的分析方法进行测定，结果见表 36、表 37。

表 36 与 DZ/T 0064-2021 比对结果

单位： $\mu\text{S}/\text{cm}$

序号	本方法 测定值（A）	DZ/T 0064 测定值（B）	配对差值 （ $d=A-B$ ）	配对差值的算术 平均值 $\bar{d}$	标准差 S_d	检验统计量 t	$t_{(n-1, 0.95)}$	P
1	170.8	171.2	-0.4	-0.14	0.26	-1.425	2.447	0.2
2	170.9	171.3	-0.4					
3	171.2	171.1	0.1					
4	171.0	171.1	-0.1					
5	171.0	171.2	-0.2					

序号	本方法 测定值（A）	DZ/T 0064 测定值（B）	配对差值 （ $d=A-B$ ）	配对差值的算术 平均值 $\bar{d}$	标准差 S_d	检验统计量 t	$t_{(n-1, 0.95)}$	P
6	171.0	171.3	-0.3					
7	171.4	171.1	0.3					
注：选用样品为地下水								

表 37 与《水和废水监测分析方法. 第 4 版（增补版）》比对结果

单位：μS/cm

水体 类型	序号	本方法 测定值 (A)	水和废水监测分析 方法. 第 4 版（增补 版）测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	配对差值的算 术平均值 $\bar{d}$	标准差 S_d	t	$t_{(n-1, 0.95)}$	P
生活 污水	1	647	650	-3	0.429	1.99	0.570	2.447	0.2
	2	649	649	0					
	3	649	650	-1					
	4	650	649	1					
	5	649	648	1					
	6	650	648	2					
	7	650	647	3					
工业 废水	1	11100	11110	-10	2.86	12.5	-0.605	2.447	0.2
	2	11110	11100	10					
	3	11110	11100	10					
	4	11090	11100	-10					
	5	11090	11110	-20					
	6	11100	11090	10					
	7	11070	11080	-10					

6.2.2 验证结论

表 36 和表 37 数据表明：采用本标准方法与现行有效标准方法《地下水水质分析方法 第 6 部分：电导率的测定 电极法》（DZ/T 0064-2021）和经典方法《水和废水监测分析方法.第 4 版（增补版）》分别测定地下水、生活污水和工业废水，测定结果的 t 值计算结果在-1.425~0.570 之间，均小于 $t_{(6, 0.95)}=2.447$ ，双侧检验结果 $P>0.05$ ，表明测定结果之间无显著差异。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证实验室和验证人员

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）的要求，组织六家有资质的实验室进行验证，其中实验室 1 为重庆市生态环境监测中心，实验室 2 为吉林省生态环境监测中心，实验室 3 为青海省生态环境监测中心，实验室 4 为四川省巴中生态环境监测中心站，实验室 5 为乐山生态环境监测中心站，实验室 6 为四川省广安生态环境监测中心站。参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表 38，参与验证的仪器情况见表 39。

表 38 方法验证实验室及人员情况一览表

实验室编号	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（年）
1	重庆市生态环境监测中心	秦荣	女	38	工程师	环境工程	14
		钟声	男	32	工程师	环境工程	5
		张国贤	女	36	工程师	环境工程	5
2	吉林省生态环境监测中心	丰硕	女	38	工程师	分析化学	12
		王熳	女	36	高级工程师	应用化学	10
		赵欣	女	38	高级工程师	分析化学	11
3	青海省生态环境监测中心	陈周杰	女	36	助理工程师	环境科学	7
		李继莲	女	37	工程师	化学工程与工艺	16
4	四川省巴中生态环境监测中心站	何琳	女	34	助理工程师	应用化学	4
5	四川省乐山生态环境监测中心站	张兵	女	55	高级工程师	生物教育	30
		杨丽	女	37	工程师	化学	10
		周飞	男	34	工程师	电气工程及其自动化	9

6	四川省广安生态环境监测中心站	陈平	男	42	高级工程师	环境工程	17
		张雯	男	26	技术员	应用化学	3

表 39 方法验证情况一览表

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）	验证单位
台式电导率仪	HQ430D	181200010187	校准：2023.06.29 -2024.06.28 量程：10μS/cm~200 mS/cm 灵敏度：0.1μS/cm	重庆市生态环境监测中心
便携式电导率仪	S7	B943462539	校准：2024.06.28-2024.06.27 量程：10μS/cm~1000 mS/cm 灵敏度：0.01μS/cm	重庆市生态环境监测中心
多参数测试仪	HQ40d	200700039137	检定：2024.05.14-2025.05.13 量程：0.01 μS/cm-200.0 mS/cm 灵敏度：0.01 μS/cm	吉林省生态环境监测中心
电导率仪	DDS-307A	610611120186	检定：2024.05.14-2025.05.13 量程：0 μS/cm-199.9 mS/cm 灵敏度：0.01 μS/cm	吉林省生态环境监测中心
实验室电导率仪	FE30	1231285918	检定：2023.12.05-2024.12.04 量程：0.00 μS/cm-199.9 mS/cm 灵敏度：0.01 μS/cm	青海省生态环境监测中心
便携式水质多参数测定仪	HQ40D	200800040020	检定：2024.05.31-2025.05.30 量程：0.01 μS/cm-200.0 mS/cm 灵敏度：0.001 μS/cm	青海省生态环境监测中心
便携式 PH/OPR 计	ORION STAR A325	G09356	校准：2024.10.17-2025.10.16 量程：1μS/cm-200mS/cm 灵敏度：0.001μS/cm	四川省巴中生态环境监测中心站
精密电导率仪	DDS-310 型	D03508057	校准：2024.10.17-2025.10.16 量程：1μS/cm-20mS/cm 灵敏度：0.001μS/cm	四川省巴中生态环境监测中心站
多参数水质综合分析仪	HQ4300	231884300056	检定：2024.01.11-2025.01.10 量程：0.000μS/cm~3000 mS/cm 灵敏度：0.001μS/cm	四川省乐山生态环境监测中心站
电导率仪	DDS-307A 型	610606070006	检定：2024.08.30-2025.08.29 量程：0.000μS/cm~3000 mS/cm 灵敏度：0.001μS/cm	四川省乐山生态环境监测中心站
便携式电化学多参数分析仪	DZB-718L	651721N00220500 40	检定：2024.02.25-2025.04.24 量程：0.000μS/cm~3000 mS/cm 灵敏度：0.001μS/cm	四川省广安生态环境监测中心站
电导率仪	DDS-307A	610610N00210401 147	检定：2024.10.12-2025.10.11 量程：0.000μS/cm~3000 mS/cm	四川省广安生态环境监测中心站

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）	验证单位
			灵敏度：0.001 μ S/cm	

7.1.2 验证方案

（1）选取地下水、地表水、工业废水和生活污水作为实验室内和实验室间方法验证的实际样品。

（2）六家实验室采取同时监测的方式进行验证，分为现场测试和实验室测试两部分。

（3）六家实验室使用的仪器设备品牌、电极种类和标准缓冲溶液的品牌各不相同，尽量覆盖国产和进口常见品牌。

（4）精密度的验证：各验证实验室对 4 种代表性水体实际样品和 3 种有证标准物质平行测定 6 次，计算相对标准偏差，有证标准物质的测定值应在保证值范围内。

（5）准确度的验证：各验证实验室对有证标准物质进行测定，测定结果应在保证值范围内并计算相对误差。

7.2 方法验证过程

7.2.1 验证过程

2024 年 12 月 9 日～2024 年 12 月 12 日，邀请了 6 家具有相关分析仪器的实验室，分析人员利用本单位现有的仪器设备，按照统一的方法验证方案进行统一的验证准备工作。开展方法验证工作前，参与验证的人员均熟悉和掌握了方法原理，操作步骤及流程，方法验证过程中所使用的试剂和材料、仪器设备及分析步骤均符合方法相关要求。

7.2.2 验证结论

（1）精密度

6 家方法验证单位实验室内的相对偏差为 0.05%～3.5%，实验室间相对标准偏差最大为 5.5%。因此本标准规定每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测一个平行样，平行样测定结果的相对偏差在 10%以内。

（2）正确度

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测一个有证标准物质，其测定值应在给定的不确定度围内。

方法验证的指标均满足方法特性指标要求，方法验证数据具体见附件一《方法验证报告》。

8 与开题报告的差异说明

2024 年 4 月，由监测司组织专家召开了开题论证会，论证委员会建议将标准名称改为“水质 电导率的测定 电极法”；确定标准的适用范围为“地表水、地下水、生活污水和工业废水”；进一步补充条件实验研究，完善现场实验测定的要求；完善方法性能指标研究，

选择有代表性的实际样品（地表水、地下水、生活污水和工业废水）开展方法验证。为了方法的统一性和普遍适用性，标准编制组对上述意见和建议进行了实验补充和内容修改。

9 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家生态环境标准[S].环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168-2020.
- [2] 中华人民共和国国家环境保护标准[S].环境保护标准编制出版技术指南: HJ 565-2010.
- [3] 中华人民共和国国家标准[S].分析实验室用水规格和试验方法: GB/T 6682-2008.
- [4] 中华人民共和国国家标准[S].电子级水: GB/T 1146.1-2013.
- [5] 中华人民共和国国家标准[S].工业锅炉水质: GB/T 1576-2018.
- [6] 中华人民共和国国家标准[S].瓶装饮用纯净水: GB 17323-1998.
- [7] 中华人民共和国生态环境部.“十四五”国家地表水环境质量监测网断面设置方案(试行): 环办监测〔2020〕3号.
- [8] 中华人民共和国生态环境部办公厅.2020年国家环境监测方案附件: 环办监测函(2020) 69号.
- [9] 中华人民共和国生态环境部办公厅.2021年国家环境监测方案附件: 环办监测函(2021) 88号.
- [10] 中华人民共和国生态环境部办公厅.2022年国家环境监测方案附件: 环办监测函(2022) 58号.
- [11] 中华人民共和国国家环境保护标准[S].地下水环境监测技术规范: HJ 164-2020.
- [12] International Organization For Standardization - Water quality - Determination of electrical conductivity ISO 7888: 1985[S].
- [13] United States Environment Protection Agency - method 9050A: Specific Conductance:1996[S].
- [14] BRITISH STANDARD Water quality - Method for the Determination of electrical conductivity BS EN 27888: 1993[S].
- [15] Water quality; determination of electrical conductivity (ISO 7888:1985); German version EN 27888:1993.
- [16] Water quality - Determination of electrical conductivity EN 27888: 1993[S].
- [17] Water quality of electrical conductivity: JIS K0130: 2008 [S].
- [18] United States Pharmacopeia - Water Conductivity USP34 <645> [S].
- [19] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].第4版(增补版).北京:中国环境科学出版社,2002: 110-113.
- [20] 中华人民共和国国家标准[S].大气降水电导率的测定方法: GB/T 13580.3-1992.
- [21] 中华人民共和国地质矿产行业标准[S].地下水水质分析方法 第6部分: 电导率的测定 电极法: DZ/T 0064.6-2021 :17-19.
- [22] 中华人民共和国国家标准[S].锅炉用水和冷却水分析方法电导率的测定: GB/T 6908-2018.
- [23] 中华人民共和国国家标准[S].纸、纸板和纸浆水抽提液电导率的测定标准: GB/T 7977-2007.

- [24] 中华人民共和国化工行业标准[S].表面活性剂试验用水或水溶液电导率的测定: HG/T 3506-1999.
- [25] 中华人民共和国林业行业标准[S].活性炭水萃取液电导率测定方法: LY/T 1616-2004.
- [26] 中华人民共和国行业标准[S].电导率的测定(电导仪法): SL 78-1994.
- [27] 中华人民共和国国家标准[S].生活饮用水中电导率的测定《生活饮用水标准检验方法 第4部分: 感官性状和物理指标》(GB/T 5750.4-2023)
- [28] 中华人民共和国海洋行业标准[S].海水电导率测量仪检测方法: HY/T 267-2018.
- [29] 中华人民共和国电力行业标准[S].发电厂纯水电导率在线测量方法: DL/T 1207-2013.
- [30] 中华人民共和国国家标准[S].塑料 环氧树脂 水萃取液电导率的测定: GB/T 41880-2022.
- [31] 廖丽霞, 廖春奇.水样电导率干扰因素的排除实验[J].地震学刊 2002, 22(4): 32-35.
- [32] 李建文. 除盐水电导率影响因素及控制方法研究[J].山西化工 2021, 4: 63-64.
- [33] 苏玲燕, 刘保锋等.水质电导率测定方法[J].化学分析计量 2019, 28(Z1): 37-40.
- [34] 中华人民共和国国家标准[S].海洋监测规范第4部分:海水分析: GB17378.4-2007.
- [35] 中华人民共和国国家标准[S].海洋调查规范第2部分:海洋水文观测 GB/T 12763.2-2007.
- [36] 中华人民共和国国家计量检定规程[S].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.
- [37] 中华人民共和国国家计量检定规程[S].感应式盐度计检定规程: JJG392-1996.
- [38] 中华人民共和国国家计量检定规程[S].电极式盐度计检定规程: JJG761-1991.
- [39] 中华人民共和国国家计量检定规程[S].温盐深测量仪检定规程: JJG 763-2019.
- [40] 中华人民共和国国家环境保护标准[S].近岸海域环境监测技术规范 第八部分 直排海污染源及对近岸海域水环境影响监测: HJ 442.8-2020
- [41] 中华人民共和国国家环境保护标准[S].近岸海域环境监测技术规范 第九部分 近岸海域应急与专题监测: HJ 442.9-2020)
- [42] 中华人民共和国国家环境保护行业标准[S].电导率水质自动分析仪技术要求: HJ/T 97-2003.
- [43] 中华人民共和国国家环境保护行业标准[S].土壤 电导率的测定 电极法》(HJ 802-2016
- [44] American Society for Testing and Materials: Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water: D1125 – 23 [S].
- [45] 刘冉, 赵海波等. 浅谈电导率仪的发展和计量方法的研究[J].分析仪器 2021, 3:112-116.
- [46] 国家质量监督检验检疫总局[S]. 电导率仪检定规程:JJG 376-2007.
- [47] 中华人民共和国国家环境保护标准[S].水质 样品的保存和管理技术规定: HJ 493-2009.
- [48] 中华人民共和国国家环境保护标准[S].地表水环境质量监测技术规范: HJ 91.2-2022.
- [49] 梅特勒—托利多国际有限公司. 电导率理论指导—电导率测量指南: 电导率应用理论与实践[Z].2013

附件一：

方法验证报告

方法名称： 水质 电导率的测定 电极法

项目承担单位： 四川省生态环境监测总站

验证单位： 重庆市生态环境监测中心、吉林省生态环境监测中心、青海省生态环境监测中心、四川省广安生态环境监测中心站、四川省乐山生态环境监测中心站、四川省巴中生态环境监测中心站

项目负责人及职称： 曹阳（高级工程师）

通讯地址及电话： 成都市青羊区光华东三路 88 号 电话： 13981821075

报告编写人及职称： 蒋雪梅（高级工程师）

报告日期： 2024 年 12 月 30 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

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 1-1-1~附表 1-1-3。其中实验室编号 1 为重庆市生态环境监测中心，编号 2 为吉林省生态环境监测中心，编号 3 为青海省生态环境检测中心，编号 4 为四川省巴中生态环境监测中心站，编号 5 为四川省乐山生态环境监测中心站，编号 6 为四川省广安生态环境监测中心站。

附表 1-1-1 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（年）
1	重庆市生态环境监测中心	秦荣	女	38	工程师	环境工程	14
		钟声	男	32	工程师	环境工程	5
		张国贤	女	36	工程师	环境工程	5
2	吉林省生态环境监测中心	丰硕	女	38	工程师	分析化学	12
		王熳	女	36	高级工程师	应用化学	10
		赵欣	女	38	高级工程师	分析化学	11
3	青海省生态环境监测中心	陈周杰	女	36	助理工程师	环境科学	7
		李继莲	女	37	工程师	化学工程与工艺	16
4	四川省巴中生态环境监测中心站	何琳	女	34	助理工程师	应用化学	4
5	四川省乐山生态环境监测中心站	张兵	女	55	高级工程师	生物教育	30
		杨丽	女	37	工程师	化学	10
		周飞	男	34	工程师	电气工程及其自动化	9
6	四川省广安生态环境监测中心站	陈平	男	42	高级工程师	环境工程	17
		张雯	男	26	技术员	应用化学	3

附表 1-1-2 使用仪器情况登记表

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）	验证单位
台式电导率仪	HQ430D	181200010187	校准：2023.06.29 -2024.06.28 量程：10 μ S/cm~200 mS/cm 灵敏度：0.1 μ S/cm	重庆市生态环境监测中心
便携式电导率仪	S7	B943462539	校准：2024.06.28-2024.06.27 量程：10 μ S/cm~1000 mS/cm 灵敏度：0.01 μ S/cm	重庆市生态环境监测中心
多参数测试仪	HQ40d	200700039137	检定：2024.05.14-2025.05.13 量程：0.01 μ S/cm-200.0 mS/cm 灵敏度：0.01 μ S/cm	吉林省生态环境监测中心
电导率仪	DDS-307A	610611120186	检定：2024.05.14-2025.05.13 量程：0 μ S/cm-199.9 mS/cm 灵敏度：0.01 μ S/cm	吉林省生态环境监测中心
实验室电导率仪	FE30	1231285918	检定：2023.12.05-2024.12.04 量程：0.00 μ S/cm-199.9 mS/cm 灵敏度：0.01 μ S/cm	青海省生态环境监测中心
便携式水质多参数测定仪	HQ40D	200800040020	检定：2024.05.31-2025.05.30 量程：0.01 μ S/cm-200.0 mS/cm 灵敏度：0.001 μ S/cm	青海省生态环境监测中心
便携式 PH/OPR 计	ORION STAR A325	G09356	校准：2024.10.17-2025.10.16 量程：1 μ S/cm-200mS/cm 灵敏度：0.001 μ S/cm	四川省巴中生态环境监测中心站
精密电导率仪	DDS-310 型	D03508057	校准：2024.10.17-2025.10.16 量程：1 μ S/cm-20mS/cm 灵敏度：0.001 μ S/cm	四川省巴中生态环境监测中心站
多参数水质综合分析仪	HQ4300	231884300056	检定：2024.01.11-2025.01.10 量程：0.000 μ S/cm~3000 mS/cm 灵敏度：0.001 μ S/cm	四川省乐山生态环境监测中心站
电导率仪	DDS-307A 型	610606070006	检定：2024.08.30-2025.08.29 量程：0.000 μ S/cm~3000 mS/cm 灵敏度：0.001 μ S/cm	四川省乐山生态环境监测中心站
便携式电化学多参数分析仪	DZB-718L	651721N0022050040	检定：2024.02.25-2025.04.24 量程：0.000 μ S/cm~3000 mS/cm 灵敏度：0.001 μ S/cm	四川省广安生态环境监测中心站
电导率仪	DDS-307A	610610N00210401147	检定：2024.10.12-2025.10.11 量程：0.000 μ S/cm~3000 mS/cm 灵敏度：0.001 μ S/cm	四川省广安生态环境监测中心站

附表 1-1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	验证单位
水质 电导率	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所, 规格: 20ml; 207145: 55.1±4.2μS/cm	重庆市生态环境监测中心
电导率水质标样	河南标准物质研发中, 20ml; TI65929: 102±3%μS/cm	重庆市生态环境监测中心
电导率水质标样	河南标准物质研发中心, 20ml; AM62255: 503±3%μS/cm	重庆市生态环境监测中心
电导率校准溶液	河南标准物质研发中心, 20ml; GY66112, 1413μS/cm	重庆市生态环境监测中心
电导率标准溶液	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所, 规格: 20ml; 207145: 55.1±4.2μS/cm	吉林省生态环境监测中心
电导率标准溶液	河南标准物质研发中, 20ml; TI65929: 102±3%μS/cm	吉林省生态环境监测中心
电导率标准溶液	河南标准物质研发中心, 20ml; AM62255: 503±3%μS/cm	吉林省生态环境监测中心
氯化钾标准溶液	河南标准物质研发中心, 20ml; GY66112, 1413μS/cm	吉林省生态环境监测中心
校准液	河南标准物质研发中心, 20ml; 1413μS/cm	青海省生态环境监测中心
电导率水质标样	河南标准物质研发中心, 规格 20mL, 批次编号: AM62255 标准值: 503±3%μS/cm	四川省巴中生态环境监测中心站
电导率水质标样	河南标准物质研发中心, 规格 20mL, 批次编号: TI65929, 标准值: 102±3%μS/cm	四川省巴中生态环境监测中心站
水质电导率	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所, 规格 20mL, 批号: 207145, 标准值 (25℃): 55.1μS/cm±4.2μS/cm	四川省巴中生态环境监测中心站
水质电导率	ThermoFisher, 规格 60mL, 批号: 011007, 标准值 (25℃): 1413μS/cm±7μS/cm	四川省巴中生态环境监测中心站
电导率水质标样	河南标准物质研发中心, 规格 20mL, 批次编号: AM62255 标准值: 503μS/cm±3%	四川省乐山生态环境监测中心站
电导率水质标样	河南标准物质研发中心, 规格 20mL, 批次编号: TI65929 标准值: 102μS/cm±3%	四川省乐山生态环境监测中心站
水质电导率	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所, 规格 20mL 207145: 55.1μS/cm±4.2μS/cm	四川省乐山生态环境监测中心站
水质电导率	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所, 规格 20mL, 207145: 55.1μS/cm±4.2μS/cm	四川省广安生态环境监测中心站
电导率水质标样	河南标准物质研发中心, 规格 20mL, 批次编号: TI65929, 标准值: 102μS/cm±3%	四川省广安生态环境监测中心站
电导率水质标样	河南标准物质研发中心, 规格 20mL, 批次编号: AM62255, 标准值: 503±3%μS/cm	四川省广安生态环境监测中心站

1.2 方法精密度测试数据

1.2.1 实际样品方法精密度测试数据

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）规定，6 家实验室分别对地表水、地下水、生活污水、工业废水实际样品进行了现场测试和实验室测试。现场测试结果和平均值、标准偏差和相对标准偏差见附表 1-2-1~附表 1-2-6，实验室测试结果和平均值、标准偏差和相对标准偏差见附表 1-2-7~1-2-12。

附表 1-2-1 精密度测试数据（现场测试）

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	109.8	744.9	998.6	1504	电极常数 0.519cm^{-1}
	2	109.9	738.5	996.0	1499	
	3	110.1	737.5	997.7	1497	
	4	110.0	734.0	999.7	1495	
	5	110.7	738.3	997.6	1502	
	6	110.4	735.4	995.9	1498	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		110	738	998	1499	/
标准偏差 S_5 (单位)		0.34	3.8	1.5	3.3	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		0.31	0.51	0.15	0.22	/

附表 1-2-2 精密度测试数据（现场测试）

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	109.9	751	1025	1593	/
	2	110.4	754	1025	1587	
	3	110.7	758	1024	1606	
	4	110.7	754	1024	1595	
	5	111.6	754	1024	1590	
	6	111.5	751	1024	1589	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		111	754	1024	1593	/

标准偏差 S_5 （单位）	0.65	2.6	0.52	6.8	/
相对标准偏差 RSD_5 （%）	0.59	0.34	0.051	0.43	/

附表 1-2-3 精密度测试数据（现场测试）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	109.8	758	1025	1551	/
	2	112.5	753	1023	1565	
	3	112.2	752	1022	1561	
	4	110.7	750	1023	1559	
	5	109.8	751	1023	1556	
	6	109.5	753	1022	1554	
平均值 $\bar{x}_5$ （单位）		111	753	1023	1558	/
标准偏差 S_5 （单位）		1.3	2.8	1.1	5.0	/
相对标准偏差 RSD_5 （%）		1.2	0.37	0.11	0.32	/

附表 1-2-4 精密度测试数据（现场测试）

验证单位：四川省巴中生态环境监测中心站

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	110.6	766.9	1150	1542	/
	2	110.2	761.5	1148	1547	
	3	110.0	767.9	1147	1545	
	4	110.1	761.7	1141	1539	
	5	110.0	764.2	1138	1543	
	6	110.1	768.5	1136	1555	
平均值 $\bar{x}_5$ （单位）		110	765	1143	1545	/
标准偏差 S_5 （单位）		0.23	3.1	5.8	5.5	/
相对标准偏差 RSD_5 （%）		0.21	0.41	0.51	0.36	/

附表 1-2-5 精密度测试数据（现场测试）

验证单位：四川省乐山生态环境监测中心站

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	107.8	764	1016	1575	/
	2	107.8	753	1015	1541	
	3	107.8	749	1016	1567	
	4	108.1	748	1015	1542	
	5	109.3	753	1014	1535	
	6	109.3	754	1015	1532	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		108	754	1015	1549	/
标准偏差 S_5 (单位)		0.74	5.7	0.75	17.9	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		0.69	0.75	0.074	1.2	/

附表 1-2-6 精密度测试数据（现场测试）

验证单位：四川省广安生态环境监测中心站

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	111.3	732	987	1496	电极常数： 0.980cm ⁻¹
	2	111.4	731	986	1497	
	3	111.4	730	987	1497	
	4	111.5	730	987	1497	
	5	111.5	730	986	1497	
	6	111.6	729	987	1498	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		111	730	987	1497	/
标准偏差 S_5 (单位)		0.10	1.0	0.52	0.63	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		0.090	0.14	0.053	0.042	/

附表 1-2-7 精密度测试数据（实验室测试）

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	109.8	737	1012	1524	电极常数: 0.382cm^{-1}
	2	110.4	737	1011	1527	
	3	110.7	738	1009	1528	
	4	110.5	739	1010	1526	
	5	110	738	1010	1525	
	6	110.4	738	1009	1526	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		110	738	1010	1526	/
标准偏差 S_5 (单位)		0.33	0.75	1.2	1.4	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		0.30	0.10	0.12	0.093	/

附表 1-2-8 精密度测试数据（实验室测试）

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	113.0	747	1014	1539	/
	2	112.9	747	1014	1537	
	3	112.9	748	1013	1538	
	4	112.7	749	1013	1539	
	5	113.2	747	1013	1537	
	6	113.1	748	1013	1538	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		113	748	1013	1538	/
标准偏差 S_5 (单位)		0.18	0.82	0.52	0.89	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		0.16	0.11	0.051	0.058	/

附表 1-2-9 精密度测试数据（实验室测试）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
测定结果	1	112.2	753	1026	1553	/

(μS/cm)	2	113.9	755	1024	1555	
	3	115.0	739	1023	1557	
	4	116.6	740	1025	1560	
	5	115.4	746	1023	1556	
	6	116.2	750	1025	1558	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		114	747	1024	1556	/
标准偏差 S_5 (单位)		1.6	6.7	1.2	2.4	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		1.4	0.89	0.12	0.16	/

附表 1-2-10 精密度测试数据（实验室测试）

验证单位：四川省巴中生态环境监测中心站

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
测定结果 (μS/cm)	1	112.0	740	1057	1461	/
	2	112.0	741	1057	1462	
	3	113.0	742	1058	1464	
	4	113.0	742	1058	1465	
	5	114.0	744	1058	1466	
	6	116.0	744	1059	1467	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		113	742	1058	1464	/
标准偏差 S_5 (单位)		1.5	1.6	0.75	2.3	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		1.3	0.22	0.071	0.16	/

附表 1-2-11 精密度测试数据（实验室测试）

验证单位：四川省乐山生态环境监测中心站

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
测定结果 (μS/cm)	1	109.3	727	1022	1478	/
	2	109.7	735	1019	1487	
	3	110.9	736	1018	1491	
	4	111.8	738	1017	1493	

	5	111.9	741	1016	1494	
	6	112.1	739	1013	1496	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		111	736	1018	1490	/
标准偏差 S_5 (单位)		1.2	4.9	3.0	6.6	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		1.1	0.67	0.30	0.44	/

附表 1-2-12 精密度测试数据（实验室测试）

验证单位：四川省广安生态环境监测中心站

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	113.9	749	1022	1549	电极常数： 0.988cm^{-1}
	2	114.1	749	1023	1548	
	3	114.0	750	1022	1547	
	4	114.1	750	1022	1548	
	5	114.1	750	1022	1548	
	6	114.1	750	1022	1548	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		114	750	1022	1548	/
标准偏差 S_5 (单位)		0.084	0.52	0.41	0.63	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		0.073	0.069	0.040	0.041	/

1.2.2 标准样品方法精密度测试数据

6 家实验室分别对电导率标准样品 207145，TI65929 和 AM62255 进行了现场测试和实验室测试。现场测试结果和平均值、标准偏差和相对标准偏差见附表 1-2-13~附表 1-2-18，实验室测试结果和所得的平均值、标准偏差和相对标准偏差见附表 1-2-19~附表 1-2-24。

附表 1-2-13 精密度测试数据（现场测试）

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	55.11	101.1	506.2	电极常数 0.519cm^{-1}
	2	54.62	101.6	506.1	
	3	54.51	101.7	505.8	

	4	54.62	100.7	505.7	
	5	54.30	101.1	506.0	
	6	54.48	100.6	505.5	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		54.6	101	506	/
标准偏差 S_5 (单位)		0.27	0.45	0.26	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		0.49	0.45	0.051	/
注：标准物质207145：55.1μS/cm±4.2μS/cm，TI65929：102μS/cm±3μS/cm，AM62255：503μS/cm±15μS/cm。					

附表 1-2-14 精密度测试数据（现场测试）

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 (μS/cm)	1	54.6	102.8	511	/
	2	54.6	102.6	511	
	3	54.5	102.6	512	
	4	54.3	102.7	513	
	5	54.2	102.7	512	
	6	54.2	103.0	512	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		54.4	103	512	/
标准偏差 S_5 (单位)		0.19	0.15	0.75	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		0.35	0.15	0.15	/
注：标准物质207145：55.1μS/cm±4.2μS/cm，TI65929：102μS/cm±3μS/cm，AM62255：503μS/cm±15μS/cm。					

附表 1-2-15 精密度测试数据（现场测试）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 (μS/cm)	1	54.1	99.6	512	/
	2	53.9	99.9	511	
	3	53.8	100.0	510	
	4	53.9	100.1	511	

	5	54.0	99.3	511	
	6	53.7	99.5	512	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		53.9	99.7	511	/
标准偏差 S_5 (单位)		0.14	0.31	0.75	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		0.26	0.31	0.15	/
注：标准物质207145：55.1μS/cm±4.2μS/cm，TI65929：102μS/cm±3μS/cm，AM62255：503μS/cm±15μS/cm。					

附表 1-2-16 精密度测试数据（现场测试）

验证单位：四川省巴中生态环境监测中心站

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 (μS/cm)	1	53.62	102.7	494.5	/
	2	53.76	102.6	495.0	
	3	53.78	102.4	495.5	
	4	53.80	102.2	496.2	
	5	53.81	101.7	496.7	
	6	53.79	101.2	495.9	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		53.8	102	496	/
标准偏差 S_5 (单位)		0.071	0.58	0.80	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		0.13	0.57	0.16	/
注：标准物质207145：55.1μS/cm±4.2μS/cm，TI65929：102μS/cm±3μS/cm，AM62255：503μS/cm±15μS/cm。					

附表 1-2-17 精密度测试数据（现场测试）

验证单位：四川省乐山生态环境监测中心站

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 (μS/cm)	1	55.3	100.7	516	/
	2	55.2	100.6	514	
	3	55.4	100.9	513	
	4	56.0	100.8	512	
	5	56.2	101.0	513	

	6	57.4	100.5	512	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		55.9	101	513	/
标准偏差 S_5 (单位)		0.83	0.19	1.5	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		1.5	0.19	0.29	/
注：标准物质207145：55.1μS/cm±4.2μS/cm，TI65929：102μS/cm±3μS/cm，AM62255：503μS/cm±15μS/cm。					

附表 1-2-18 精密度测试数据（现场测试）

验证单位：四川省广安生态环境监测中心站

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 (μS/cm)	1	54.7	101.9	512	电极常数： 0.980cm ⁻¹
	2	54.7	102.0	512	
	3	54.8	102.0	512	
	4	54.8	102.0	511	
	5	54.8	101.9	512	
	6	54.7	102.0	513	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		54.8	102.0	512	/
标准偏差 S_5 (单位)		0.055	0.052	0.63	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		0.10	0.051	0.12	/
注：标准物质207145：55.1μS/cm±4.2μS/cm，TI65929：102μS/cm±3μS/cm，AM62255：503μS/cm±15μS/cm。					

附表 1-2-19 精密度测试数据（实验室测试）

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 (μS/cm)	1	53.7	101.1	507	电极常数： 0.519cm ⁻¹
	2	54.0	102.6	507	
	3	54.0	102.4	506	
	4	53.6	102.5	507	
	5	53.4	102.0	506	
	6	54.0	101.2	506	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		53.8	102	506	/

标准偏差 S_5 （单位）	0.26	0.67	0.55	/
相对标准偏差 RSD_5 （%）	0.48	0.66	0.11	/
注：标准物质207145：55.1 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 4.2\mu\text{S}/\text{cm}$ ，TI65929：102 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 3\mu\text{S}/\text{cm}$ ，AM62255：503 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 15\mu\text{S}/\text{cm}$ 。				

附表 1-2-20 精密度测试数据（实验室测试）

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	55.0	102.3	518	/
	2	55.0	102.4	518	
	3	55.2	102.5	518	
	4	55.0	102.6	518	
	5	55.2	102.5	518	
	6	55.2	102.5	517	
平均值 $\bar{x}_5$ （单位）		55.1	102	518	/
标准偏差 S_5 （单位）		0.11	0.10	0.41	/
相对标准偏差 RSD_5 （%）		0.20	0.10	0.079	/
注：标准物质207145：55.1 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 4.2\mu\text{S}/\text{cm}$ ，TI65929：102 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 3\mu\text{S}/\text{cm}$ ，AM62255：503 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 15\mu\text{S}/\text{cm}$ 。					

附表 1-2-21 精密度测试数据（实验室测试）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	52.8	104.3	509	/
	2	53.8	104.1	514	
	3	55.2	104.0	515	
	4	55.7	104.3	516	
	5	56.0	103.7	515	
	6	56.6	104.6	514	
平均值 $\bar{x}_5$ （单位）		55.0	104	514	/
标准偏差 S_5 （单位）		1.4	0.31	2.5	/
相对标准偏差 RSD_5 （%）		2.5	0.30	0.49	/

注：标准物质207145：55.1μS/cm±4.2μS/cm，TI65929：102μS/cm±3μS/cm，AM62255：503μS/cm±15μS/cm。

附表 1-2-22 精密度测试数据（实验室测试）

验证单位：四川省巴中生态环境监测中心站

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 (μS/cm)	1	54.8	102.9	509	/
	2	54.9	102.9	510	
	3	54.9	103.0	510	
	4	55.0	103.0	510	
	5	55.0	103.0	510	
	6	55.0	103.0	510	
平均值 $\bar{x}_5$ （单位）		54.9	103	510	/
标准偏差 S_5 （单位）		0.082	0.052	0.41	/
相对标准偏差 RSD_5 （%）		0.15	0.050	0.080	/
注：标准物质207145：55.1μS/cm±4.2μS/cm，TI65929：102μS/cm±3μS/cm，AM62255：503μS/cm±15μS/cm。					

附表 1-2-23 精密度测试数据（实验室测试）

验证单位：四川省乐山生态环境监测中心站

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 (μS/cm)	1	54.3	102.3	507	/
	2	54.4	101.9	513	
	3	54.6	101.6	516	
	4	54.4	101.6	515	
	5	54.7	101.5	513	
	6	54.8	101.4	515	
平均值 $\bar{x}_5$ （单位）		54.5	102	513	/
标准偏差 S_5 （单位）		0.20	0.33	3.3	/
相对标准偏差 RSD_5 （%）		0.37	0.32	0.64	/
注：标准物质207145：55.1μS/cm±4.2μS/cm，TI65929：102μS/cm±3μS/cm，AM62255：503μS/cm±15μS/cm。					

附表 1-2-24 精密度测试数据（实验室测试）

验证单位：四川省广安生态环境监测中心站

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	55.5	103.5	518	电极常数： 0.988cm^{-1}
	2	55.6	103.6	517	
	3	55.6	103.6	516	
	4	55.7	103.6	516	
	5	55.6	103.6	517	
	6	55.6	103.6	517	
平均值 $\bar{x}_5$ (单位)		55.6	104	517	/
标准偏差 S_5 (单位)		0.063	0.041	0.75	/
相对标准偏差 RSD_5 (%)		0.11	0.039	0.15	/
注：标准物质207145： $55.1\mu\text{S}/\text{cm}\pm 4.2\mu\text{S}/\text{cm}$ ，TI65929： $102\mu\text{S}/\text{cm}\pm 3\mu\text{S}/\text{cm}$ ，AM62255： $503\mu\text{S}/\text{cm}\pm 15\mu\text{S}/\text{cm}$ 。					

1.3 方法正确度测试数据

6 家实验室对电导率有证标准物质 207145、TI65929 和 AM62255 分别进行了现场测试和实验室测试。现场测试测定结果和平均值、标准偏差和相对标准偏差见附表 1-3-1~附表 1-3-6，实验室测试结果和平均值、标准偏差和相对标准偏差见附表 1-3-7~附表 1-3-12。

附表 1-3-1 标准物质正确度测试数据表（现场测试）

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	55.11	101.1	506.2	电极常数： 0.519cm^{-1}
	2	54.62	101.6	506.1	
	3	54.51	101.7	505.8	
	4	54.62	100.7	505.7	
	5	54.30	101.1	506.0	
	6	54.48	100.6	505.5	
平均值 $\bar{x}_l$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		54.6	101	506	/
有证标准物质浓度 μ^a ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		55.1	102	503	/

相对误差 RE_I (%)	-0.91	0.98	0.60	/
注：标准物质207145：55.1 μ S/cm $\pm$ 4.2 μ S/cm，TI65929：102 μ S/cm $\pm$ 3 μ S/cm，AM62255：503 μ S/cm $\pm$ 15 μ S/cm。				

附表 1-3-2 标准物质正确度测试数据表（现场测试）

验证单位：吉林省生态环境监测中心
测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 (μ S/cm)	1	54.6	102.8	511	/
	2	54.6	102.6	511	
	3	54.5	102.6	512	
	4	54.3	102.7	513	
	5	54.2	102.7	512	
	6	54.2	103.0	512	
平均值 $\bar{x}_2$ (μ S/cm)		54.40	103	512	/
有证标准物质浓度 μ^a (μ S/cm)		55.1	102	503	/
相对误差 RE_2 (%)		-1.3	0.98	1.8	/
注：标准物质207145：55.1 μ S/cm $\pm$ 4.2 μ S/cm，TI65929：102 μ S/cm $\pm$ 3 μ S/cm，AM62255：503 μ S/cm $\pm$ 15 μ S/cm。					

附表 1-3-3 标准物质正确度测试数据表（现场测试）

验证单位：青海省生态环境监测中心
测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 (μ S/cm)	1	54.1	99.6	512	/
	2	53.9	99.9	511	
	3	53.8	100.0	510	
	4	53.9	100.1	511	
	5	54.0	99.3	511	
	6	53.7	99.5	512	
平均值 $\bar{x}_I$ (μ S/cm)		53.9	99.7	511	/
有证标准物质浓度 μ^a (μ S/cm)		55.1	102	503	/
相对误差 RE_I (%)		-2.2	-2.2	1.6	/
注：标准物质207145：55.1 μ S/cm $\pm$ 4.2 μ S/cm，TI65929：102 μ S/cm $\pm$ 3 μ S/cm，AM62255：503 μ S/cm $\pm$ 15 μ S/cm。					

附表 1-3-4 标准物质正确度测试数据表（现场测试）

验证单位: 四川省巴中生态环境监测中心站

测试日期: 2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	53.62	102.7	494.5	/
	2	53.76	102.6	495.0	
	3	53.78	102.4	495.5	
	4	53.80	102.2	496.2	
	5	53.81	101.7	496.7	
	6	53.79	101.2	495.9	
平均值 $\bar{x}_l$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		53.8	102	496	/
有证标准物质浓度 μ^a ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		55.1	102	503	/
相对误差 RE_l (%)		-2.4	0	-1.4	/
注：标准物质207145：55.1 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 4.2\mu\text{S}/\text{cm}$ ，TI65929：102 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 3\mu\text{S}/\text{cm}$ ，AM62255：503 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 15\mu\text{S}/\text{cm}$ 。					

附表 1-3-5 标准物质正确度测试数据表（现场测试）

验证单位: 四川省乐山生态环境监测中心站

测试日期: 2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	55.3	100.7	516	/
	2	55.2	100.6	514	
	3	55.4	100.9	513	
	4	56.0	100.8	512	
	5	56.2	101.0	513	
	6	57.4	100.5	512	
平均值 $\bar{x}_l$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		56.0	101	513	/
有证标准物质浓度 μ^a ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		55.1	102	503	/
相对误差 RE_l (%)		1.6	-0.98	2.0	/
注：标准物质207145：55.1 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 4.2\mu\text{S}/\text{cm}$ ，TI65929：102 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 3\mu\text{S}/\text{cm}$ ，AM62255：503 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 15\mu\text{S}/\text{cm}$ 。					

附表 1-3-6 标准物质正确度测试数据表（现场测试）

验证单位：四川省广安生态环境监测中心站

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		试 样			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	54.7	101.9	512	电极常数： 0.980cm^{-1}
	2	54.7	102.0	512	
	3	54.8	102.0	512	
	4	54.8	102.0	511	
	5	54.8	101.9	512	
	6	54.7	102.0	513	
平均值 $\bar{x}_I$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		54.8	102	512	/
有证标准物质浓度 μ^a ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		55.1	102	503	/
相对误差 RE_I (%)		-0.54	0	1.8	/
注：标准物质207145：55.1 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 4.2\mu\text{S}/\text{cm}$ ，TI65929：102 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 3\mu\text{S}/\text{cm}$ ，AM62255：503 $\mu\text{S}/\text{cm}\pm 15\mu\text{S}/\text{cm}$ 。					

附表 1-3-7 标准物质正确度测试数据表（实验室测试）

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		有证标准物质			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	53.7	101.1	507	/
	2	54.0	102.6	507	/
	3	54.0	102.4	506	/
	4	53.6	102.5	507	/
	5	53.4	102.0	506	/
	6	54.0	101.2	506	/
平均值 $\bar{x}_I$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		53.8	102	506	/
有证标准物质浓度 μ^a ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		55.1	102	503	/
相对误差 RE_I (%)		-2.4	0	0.60	/

附表 1-3-8 标准物质正确度测试数据表（实验室测试）

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		有证标准物质			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	55.0	102.3	518	/
	2	55.0	102.4	518	/
	3	55.2	102.5	518	/
	4	55.0	102.6	518	/
	5	55.2	102.5	518	/
	6	55.2	102.5	517	/
平均值 $\bar{x}_2$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		55.1	102	518	/
有证标准物质浓度 μ^a ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		55.1	102	503	/
相对误差 RE_2 (%)		0	0	3.0	/

附表 1-3-9 标准物质正确度测试数据表（实验室测试）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：2024年12月10日~2024年12月12日

编号		有证标准物质			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1	52.8	104.3	509	/
	2	53.8	104.1	514	/
	3	55.2	104.0	515	/
	4	55.7	104.3	516	/
	5	56.0	103.7	515	/
	6	56.6	104.6	514	/
平均值 $\bar{x}_3$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		55.0	104	514	/

有证标准物质浓度 μ^a (μS/cm)	55.1	102	503	/
相对误差 RE_3 (%)	-0.18	2.0	2.2	/

附表 1-3-10 标准物质正确度测试数据表（实验室测试）

验证单位: 四川省巴中生态环境监测中心站

测试日期: 2024年12月10日~2024年12月12日

编号		有证标准物质			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 (μS/cm)	1	54.8	102.9	509	/
	2	54.9	102.9	510	/
	3	54.9	103.0	510	/
	4	55.0	103.0	510	/
	5	55.0	103.0	510	/
	6	55.0	103.0	510	/
平均值 $\bar{x}_4$ (μS/cm)		54.9	103	510	/
有证标准物质浓度 μ^a (μS/cm)		55.1	102	503	/
相对误差 RE_4 (%)		-0.36	0.98	1.4	/

附表 1-3-11 标准物质正确度测试数据表（实验室测试）

验证单位: 四川省乐山生态环境监测中心站

测试日期: 2024年12月10日~2024年12月12日

编号		有证标准物质			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 (μS/cm)	1	54.3	102.3	507	/
	2	54.4	101.9	513	/
	3	54.6	101.6	516	/
	4	54.4	101.6	515	/

	5	54.7	101.5	513	/
	6	54.8	101.4	515	/
平均值 $\bar{x}_5$ (μS/cm)		54.5	102	513	/
有证标准物质浓度 μ^a (μS/cm)		55.1	102	503	/
相对误差 RE_5 (%)		-1.1	0	2.0	/

附表 1-3-12 标准物质正确度测试数据表（实验室测试）

验证单位: 四川省广安生态环境监测中心站

测试日期: 2024年12月10日~2024年12月12日

编号		有证标准物质			备注
		207145	TI65929	AM62255	
测定结果 (μS/cm)	1	55.5	103.5	518	电极常数: 0.988cm ⁻¹
	2	55.6	103.6	517	
	3	55.6	103.6	516	
	4	55.7	103.6	516	
	5	55.6	103.6	517	
	6	55.6	103.6	517	
平均值 $\bar{x}_5$ (μS/cm)		55.6	104	517	/
有证标准物质浓度 μ^a (μS/cm)		55.1	102	503	/
相对误差 RE_5 (%)		0.91	2.0	2.8	/

1.4 其他需要说明的问题

无。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法精密度汇总

对地表水、地下水、生活污水、工业废水实际样品分别进行了现场测试和实验室测试。数据汇总表见附表 2-1-1、附表 2-1-2；对电导率标准物质 207145，TI65929 和 AM62255 分别进行了现场测试和实验室测试，数据汇总表见附表 2-1-3、附表 2-1-4。

附表 2-1-1 实际样品方法精密度测试数据汇总表（现场测试）

实验室编号	地表水			地下水			生活污水			工业废水		
	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)
1	110	0.34	0.31	738	3.8	0.51	998	1.5	0.15	1499	3.3	0.22
2	111	0.65	0.59	754	2.6	0.34	1024	0.52	0.051	1593	6.8	0.43
3	111	1.3	1.2	753	2.8	0.37	1023	1.1	0.11	1558	5.0	0.32
4	110	0.23	0.21	765	3.1	0.41	1143	5.8	0.51	1545	5.5	0.36
5	108	0.74	0.69	754	5.7	0.75	1015	0.75	0.074	1549	17.9	1.2
6	111	0.10	0.090	730	1.0	0.14	987	0.52	0.053	1497	0.63	0.042
I	6											
均值 $\bar{x}$ (μS/cm)	110			749			1032			1540		
标准偏差 S' (μS/cm)	1.2			13			56			37		
相对标准偏差 RSD' (%)	1.1			1.7			5.5			2.4		
重复性限 r (μS/cm)	1.9			9.7			7.1			24		
再现性限 R (μS/cm)	3.7			37			158			105		

附表 2-1-2 实际样品方法精密度测试数据汇总表（实验室测试）

实验室编号	地表水			地下水			生活污水			工业废水		
	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)
1	110	0.33	0.30	738	0.75	0.10	1010	1.2	0.12	1526	1.4	0.093
2	113	0.18	0.16	748	0.82	0.11	1013	0.52	0.051	1538	0.89	0.058
3	115	1.6	1.4	747	6.7	0.89	1024	1.2	0.12	1556	2.4	0.16
4	113	1.5	1.3	742	1.6	0.22	1058	0.75	0.071	1464	2.3	0.16
5	111	1.2	1.1	736	4.9	0.67	1018	3.0	0.30	1490	6.6	0.44
6	114	0.084	0.073	750	0.52	0.069	1022	0.41	0.040	1548	0.63	0.041
I	6											
均值 $\bar{x}$ (μS/cm)	113			744			1024			1520		
标准偏差 S' (μS/cm)	1.9			5.7			17			36		
相对标准偏差 RSD' (%)	1.6			0.77			1.7			2.4		
重复性限 r (μS/cm)	2.9			9.8			4.1			8.6		
再现性限 R (μS/cm)	5.8			18			49			101		

附表 2-1-3 标准物质方法精密度测试数据汇总表（现场测试）

实验室编号	207145			TI65929			AM62255		
	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)
1	54.6	0.27	0.49	101	0.45	0.45	506	0.26	0.051
2	54.4	0.19	0.35	103	0.15	0.15	512	0.75	0.15
3	53.9	0.14	0.26	99.7	0.31	0.31	511	0.75	0.15
4	53.8	0.071	0.13	102	0.58	0.57	496	0.80	0.16
5	55.9	0.83	1.5	101	0.19	0.19	513	1.5	0.29
6	54.8	0.055	0.10	102	0.052	0.051	512	0.63	0.12
I	6								
均值 $\bar{x}$ (μS/cm)	54.6			101			508		
标准偏差 S' (μS/cm)	0.80			1.1			6.5		
相对标准偏差 RSD' (%)	1.5			1.1			1.3		
重复性限 r (μS/cm)	1.0			0.95			2.4		
再现性限 R (μS/cm)	2.4			3.3			18		

附表 2-1-4 标准物质方法精密度测试数据汇总表（实验室测试）

实验室编号	207145			TI65929			AM62255		
	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	S_i (μS/cm)	RSD_i (%)
1	53.8	0.26	0.48	102	0.67	0.66	506	0.55	0.11
2	55.1	0.11	0.20	102	0.10	0.10	518	0.41	0.079
3	55.0	1.4	2.5	104	0.31	0.30	514	2.5	0.49
4	54.9	0.082	0.15	103	0.052	0.050	510	0.41	0.080
5	54.5	0.20	0.37	102	0.33	0.32	513	3.3	0.64
6	55.6	0.063	0.11	104	0.041	0.039	517	0.75	0.15
I	6								
均值 $\bar{x}$ (μS/cm)	54.8			103			513		
标准偏差 S' (μS/cm)	0.61			0.98			4.5		
相对标准偏差 RSD' (%)	1.1			0.95			0.88		
重复性限 r (μS/cm)	1.7			0.93			4.9		
再现性限 R (μS/cm)	2.3			2.9			13		

6家实验室对地表水、地下水、生活污水和工业废水样品进行了6次重复测定。其中，现场测试的实验室内相对标准偏差范围分别为0.090%~1.2%，0.14%~0.75%，0.051%~0.51%和0.042%~1.2%；实验室间相对标准偏差分别为：1.1%、1.7%、5.5%和2.4%；重复性限分别为1.9 $\mu\text{S/cm}$ 、9.7 $\mu\text{S/cm}$ 、7.1 $\mu\text{S/cm}$ 和24 $\mu\text{S/cm}$ ；再现性限分别为3.7 $\mu\text{S/cm}$ 、37 $\mu\text{S/cm}$ 、158 $\mu\text{S/cm}$ 和105 $\mu\text{S/cm}$ 。

实验室测试的实验室内相对标准偏差范围分别为0.07%~1.4%，0.07%~0.89%，0.040%~0.30%、0.041%~0.44%；实验室间相对标准偏差分别为1.6%、0.77%、1.7%和2.4%；重复性限分别为2.9 $\mu\text{S/cm}$ 、9.8 $\mu\text{S/cm}$ 、4.1 $\mu\text{S/cm}$ 和8.6 $\mu\text{S/cm}$ ；再现性限分别为5.8 $\mu\text{S/cm}$ 、18 $\mu\text{S/cm}$ 、49 $\mu\text{S/cm}$ 和101 $\mu\text{S/cm}$ 。

6家实验室对编号为207145、TI65929和AM62255的有证标准物质进行了6次重复测定。现场测试的实验室内相对标准偏差范围分别为0.10%~1.5%、0.051%~0.57%、0.051%~0.29%；实验室间相对标准偏差分别为1.5%、1.1%和1.3%；重复性限分别为1.0 $\mu\text{S/cm}$ 、0.95 $\mu\text{S/cm}$ 和2.4 $\mu\text{S/cm}$ ；再现性限分别为2.4 $\mu\text{S/cm}$ 、3.3 $\mu\text{S/cm}$ 和18 $\mu\text{S/cm}$ 。

实验室测试的实验室内相对标准偏差范围分别为0.11%~2.5%、0.039%~0.66%、0.079%~0.64%；实验室间相对标准偏差分别为1.1%、0.95%、0.88%；重复性限分别为1.7 $\mu\text{S/cm}$ 、0.93 $\mu\text{S/cm}$ 、4.9 $\mu\text{S/cm}$ ；再现性限分别为2.3 $\mu\text{S/cm}$ 、2.9 $\mu\text{S/cm}$ 、13 $\mu\text{S/cm}$ 。

2.2 方法正确度汇总

对电导率有证标准物质207145，TI65929和AM62255分别进行了现场测试和实验室测试。数据汇总表见附表2-2-1、附表2-2-2。

附表 2-2-1 标准物质测试数据汇总表（现场测试）

实验室 编号	207145			TI65929			AM62255		
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{S/cm}$)	RE_i (%)	$ RE_i $ (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{S/cm}$)	RE_i (%)	$ RE_i $ (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{S/cm}$)	RE_i (%)	$ RE_i $ (%)
1	54.6	-0.91	0.91	101	0.98	0.98	506	0.60	0.60
2	54.4	-1.3	1.3	103	0.98	0.98	512	1.8	1.8
3	53.9	-2.2	2.2	99.7	-2.2	2.2	511	1.6	1.6
4	53.8	-2.4	2.4	102	0	0	496	-1.4	1.4
5	56.0	1.6	1.6	101	-0.98	0.98	513	2.0	2.0
6	54.8	-0.54	0.54	102	0	0	512	1.8	1.8
I	6								
$\overline{RE}$ (%)	1.5			0.86			1.5		
$S_{\overline{RE}}$ (%)	0.73			0.81			0.50		
相对误差	1.5 $\pm$ 1.5			0.86 $\pm$ 1.62			1.5 $\pm$ 1.0		

最终值 $\overline{RE}$ $2S_{RE}$ (%)			
---	--	--	--

附表 2-2-2 标准物质测试数据汇总表（实验室测试）

实验室 编号	207145			TI65929			AM62255		
	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	RE_i (%)	$ RE_i $ (%)	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	RE_i (%)	$ RE_i $ (%)	$\bar{x}_i$ (μS/cm)	RE_i (%)	$ RE_i $ (%)
1	53.8	-2.4	2.4	102	0	0	506	0.60	0.60
2	55.1	0	0	102	0	0	518	3.0	3.0
3	55.0	-0.18	0.18	104	2.0	2.0	514	2.2	2.2
4	54.9	-0.36	0.36	103	0.98	0.98	510	1.4	1.4
5	54.5	-1.1	1.1	102	0	0	513	2.0	2.0
6	55.6	0.91	0.91	104	2.0	2.0	517	2.8	2.8
l	6								
$\overline{RE}$ (%)	0.83			0.83			2.0		
S_{RE} (%)	0.88			0.98			0.89		
相对误差 最终值 $\overline{RE}$ $2S_{RE}$ (%)	0.83±1.76			0.83±1.96			2.0±1.78		

结论：6 家实验室对编号为 207145、TI65929 和 AM62255 的有证标准物质进行了 6 次复测定。

现场测试的实验室内相对误差范围分别为-2.4%~1.6%、-2.2%~0.98%和-1.4%~2.0%，相对误差最终值分别为 1.5%±1.48%、0.86%±1.72%和 1.5%±1.0%。

实验室测试的实验室内相对误差范围分别为-2.4%~0.91%、0~2.0%和 0.6%~3.0%；相对误差最终值分别为 0.83%±1.76%、0.83%±1.96%、2.0%±1.78%。

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由

方法验证过程中未出现异常值。

3.2 方法特性指标的描述

3.2.1 方法精密度

6家实验室对地表水、地下水、生活污水和工业废水样品进行了6次重复测定。其中，现场测试的实验室内相对标准偏差范围分别为0.090%~1.2%，0.14%~0.75%，0.051%~0.51%和0.042%~1.2%；实验室间相对标准偏差分别为：1.1%、1.7%、5.5%和2.4%；重复性限分别为1.9 $\mu\text{S/cm}$ 、9.7 $\mu\text{S/cm}$ 、7.1 $\mu\text{S/cm}$ 和24 $\mu\text{S/cm}$ ；再现性限分别为3.7 $\mu\text{S/cm}$ 、37 $\mu\text{S/cm}$ 、158 $\mu\text{S/cm}$ 和105 $\mu\text{S/cm}$ 。

实验室测试的实验室内相对标准偏差范围分别为0.07%~1.4%，0.07%~0.89%，0.040%~0.30%、0.041%~0.44%；实验室间相对标准偏差分别为1.6%、0.77%、1.7%和2.4%；重复性限分别为2.9 $\mu\text{S/cm}$ 、9.8 $\mu\text{S/cm}$ 、4.1 $\mu\text{S/cm}$ 和8.6 $\mu\text{S/cm}$ ；再现性限分别为5.8 $\mu\text{S/cm}$ 、18 $\mu\text{S/cm}$ 、49 $\mu\text{S/cm}$ 和101 $\mu\text{S/cm}$ 。

6家实验室对编号为207145、TI65929和AM62255的有证标准物质进行了6次重复测定。现场测试的实验室内相对标准偏差范围分别为0.10%~1.5%、0.051%~0.57%、0.051%~0.29%；实验室间相对标准偏差分别为1.5%、1.1%和1.3%；重复性限分别为1.0 $\mu\text{S/cm}$ 、0.95 $\mu\text{S/cm}$ 和2.4 $\mu\text{S/cm}$ ；再现性限分别为2.4 $\mu\text{S/cm}$ 、3.3 $\mu\text{S/cm}$ 和18 $\mu\text{S/cm}$ 。

实验室测试的实验室内相对标准偏差范围分别为0.11%~2.5%、0.039%~0.66%、0.079%~0.64%；实验室间相对标准偏差分别为1.1%、0.95%、0.88%；重复性限分别为1.7 $\mu\text{S/cm}$ 、0.93 $\mu\text{S/cm}$ 、4.9 $\mu\text{S/cm}$ ；再现性限分别为2.3 $\mu\text{S/cm}$ 、2.9 $\mu\text{S/cm}$ 、13 $\mu\text{S/cm}$ 。

3.2.2 方法正确度

6家实验室对编号为207145、TI65929和AM62255的有证标准物质进行了6次重复测定。现场测试的实验室内相对误差范围分别为-2.4%~1.6%、-2.2%~0.98%和-1.4%~2.0%；相对误差最终值分别为1.5% $\pm$ 1.48%、0.86% $\pm$ 1.72%和1.5% $\pm$ 1.0%。

实验室测试的实验室内相对误差范围分别为-2.4%~0.91%、0~2.0%和0.6%~3.0%；相对误差最终值分别为0.83% $\pm$ 1.76%、0.83% $\pm$ 1.96%、2.0% $\pm$ 1.78%。

验证结果表明，本方法各项特性指标均达到预期要求。