

附件 9

《水质 全盐量的测定 重量法
(征求意见稿)》
编制说明

《水质 全盐量的测定 重量法》

标准编制组

二〇二三年八月

项目名称：水质 全盐量的测定 重量法

项目统一编号：982

项目承担单位：江苏省南京环境监测中心

编制组主要成员：徐 荣、孙 娟、严 瑾、窦艳艳、何青青、
宋祖华

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华、余若祯

生态环境部生态环境监测司负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准修订的必要性分析.....	3
2.1	全盐量的环境危害.....	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	3
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况与存在问题.....	6
3	国内外相关分析方法研究.....	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.2	国内相关分析方法研究.....	8
3.3	文献资料研究.....	11
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	12
4.1	标准制修订的基本原则.....	12
4.2	标准制修订的技术路线.....	12
5	方法研究报告.....	14
5.1	修订后标准增删情况说明.....	14
5.2	方法研究的目标.....	15
5.3	方法原理.....	15
5.4	试剂和材料.....	15
5.5	仪器和设备.....	15
5.6	样品.....	16
5.7	分析步骤.....	19
5.8	结果计算与表示.....	27
5.9	方法检出限和测定下限.....	27
5.10	精密度.....	28
5.11	正确度.....	29
5.12	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.....	31
7	方法验证.....	37
7.1	方法验证方案.....	37
7.2	方法验证过程及结论.....	38
8	与开题报告的差异说明.....	39
9	标准征求意见稿技术审查情况.....	39
10	标准实施建议.....	40
11	参考文献.....	41
	附件一 方法验证报告.....	44

《水质 全盐量的测定 重量法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2009年，原环境保护部发布了《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2009〕221），下达了《水质 总矿化度的测定 重量法》标准制修订项目，列入环境保护部2009年计划，项目统一编号为：982。本标准制修订项目承担单位为南京市环境监测中心站（自2018年7月已更名为江苏省南京环境监测中心）。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

江苏省南京环境监测中心在接到此项标准制订任务后，立即成立标准编制组，专门承担此项标准的制订工作。根据原环境保护部对国家环境保护标准制修订项目的相关要求，标准编制组开展了国内外相关标准、文献等的资料收集，在整理、借鉴资料的基础上确定了方法的技术路线和主要研究内容。对方法的精密度、正确度及检出限等技术参数、样品前处理方法、方法不确定度等方面做了细致的研究和探讨，形成了方法标准草案，同时编写了开题论证报告。

1.2.2 召开开题论证会

2010年10月，由原环境保护部科技标准司组织专家召开开题论证会并通过论证，进一步明确了技术路线、标准编写的内容和方法验证方案，开题论证会上专家提出4条具体修改意见和建议：（1）标准名称修改为《水质 全盐量的测定 重量法》，作为对《水质 全盐量的测定 重量法》（HJ/T 51-1999）的修订；（2）适用范围包括地表水、地下水、生活污水，在分析步骤中增加恒重控制指标；（3）完善质量保证和质量控制的措施与指标，包括全程序空白实验的频次和控制指标、全程序平行样品的频次和控制指标；（4）实验室内方法验证工作使用有证标准物质和有代表性的实际样品加标验证方法参数。实验室间验证采用有证标准物质、用统一实际样品加标来评价精密度和正确度。编制组根据专家意见，结合相关调研资料和环保工作需求，进一步明确标准名称变更为修订《水质 全盐量的测定 重量法》（HJ/T 51-1999）。

1.2.3 开展方法验证工作

标准编制组按照任务计划书的要求，以及开题论证会的意见，参照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），研究建立标准项目实验方案并推进验证工作。2010年11月~2015年11月，标准编制组主要成员岗位调整，实验室内方法研究处于标准物质的精密度、正确度实验阶段；2015年12月重新建立标准编制组，梳理前期工作，细化

责任分工，2016年2月~2018年5月，选取饮用水源水、城镇地下水、河道灌溉水、生活污水等代表性水样，综合恒重容器、加热设备、温度与时间控制、恒重差判定等实验条件，进一步完善检出限、测定下限、精密度、正确度等技术指标。2018年6月~2019年2月，标准编制组整理实验数据，修改标准文本与编制说明，编制方法验证方案。2019年3月~11月，经质询，决定增加富含矿物质的地热水的实验验证，补充统计相关数据并完善方法验证方案。按照实验室间方法验证要求，考虑验证单位资质、兼顾南北地域差异、覆盖不同检测实验室等因素，2020年10月~12月，标准编制组与长江水利委员会水文局长江下游水环境监测中心、江苏省地质调查研究院、辽宁省大连生态环境监测中心、江苏华测品标检测技术有限公司、福建省厦门市环境监测站、江苏省泰州环境监测中心6家有资质的实验室商定验证方案，准备验证样品，2021年1月~3月组织推进方法验证工作，所选样品覆盖城市内河水、农田灌溉水、城镇地下水、人工地热水、城市生活污水和工业废水。2021年4月~7月，完成各实验室验证数据的汇总分析工作，于2021年8月~12月核算所有实验数据并进一步完善标准文本和编制说明中有关验证数据统计与方法特性指标内容，2022年1月~3月组织内部审查并规范有关文献引用，增加方法比对内容和有关海水中盐度监测情况，进一步完善标准文本和编制说明有关内容。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2022年4月~6月，组织专家对标准文本和编制说明征求意见稿进行函审，2022年7月根据专家组反馈意见进行修改完善，按照有关工作程序提请召开征求意见稿技术审查会。

1.2.5 召开标准集中审查会

2023年3月16日~17日，生态环境部生态环境监测司组织专家集中审查，专家组对标标准文本提出了3条问题与建议：（1）将注意事项以注的形式放在相关条款；（2）删除资料性附录A；（3）简化质控措施，删除加标回收的质控措施，减少频次。同时对标准编制说明提出了4条问题与建议：（1）细化样品采集要求；（2） t 检验的7个样本不是独立采样，检验方法不合理；（3）开题报告的论证意见中关于全程序空白等问题没有回应；（4）补充完善参考文献，补充标注。标准编制组认真研究了专家组提出的问题与建议，并结合实际情况进一步修改完善相应内容。

1.2.6 召开标准征求意见稿技术审查会

2023年5月18日，未通过生态环境部生态环境监测司组织召开的标准征求意见稿技术审查会，专家组形成的审查意见为：（1）标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整；（2）标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了调研；（3）标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容较完善。建议按照以下3点意见修改完善：（1）编制说明中进一步补充调研有关可滤残渣、溶解性总固体及矿化度等术语与本标准全盐量适用的排放控制标准等管理要求，完善术语定义表述；（2）标准文本中完善原理、干扰和消除、实验用水、仪器和设备等内容表述；（3）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2023年7月17日，通过生态环境部生态环境监测司再次组织召开的标准征求意见稿技

术审查会，专家组形成的审查意见为：（1）标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；（2）标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；（3）标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：（1）进一步确认干扰和消除章节使用碳酸盐消除干扰的可行性，完善试样制备中腐蚀性样品处理相关内容；（2）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。

标准编制组认真研究了专家组提出的问题与建议，并结合实际情况进一步修改完善相应内容，提交修改完善后的《水质 全盐量的测定 重量法》（征求意见稿），待公开征求意见。

2 标准修订的必要性分析

2.1 全盐量的环境危害

全盐量，是水化学成分测定的重要指标，主要用于评价水中的含盐量，是指易溶于水的盐类总和，主要是钙、镁、钠、钾所形成的硫酸盐、盐酸盐和碳酸盐等含量^[1-3]。水样中可通过孔径 0.45 μm 的滤膜或滤器并于 105 °C ± 2 °C 烘干至恒重的残渣重量。具体描述为，水样经过滤去除漂浮物及沉降性固体物，放在称至恒重的蒸发容器内蒸发近干，并用过氧化氢去除有机物后，在 105 °C ± 2 °C 下烘干至恒重，得到的重量增加值即为全盐量。

盐分循环以水循环为载体，而水循环贯穿生命和生产活动的每个环节，某个环节盐分过度增加都会给人类的生命健康、生产活动或生态环境造成危害。据了解，我国不少内陆河流、湖泊，近年来盐分指标呈持续上升趋势，如不提前谋划和加以控制，将对水生态环境造成较大影响^[4]。

高盐废水^[5-9]危害极大且容易被忽视。高盐废水的危害没有重金属及危化物那么直接，因而不易被人重视，但其实际危害并不小，主要表现在 6 个方面：（1）腐蚀金属管道和设备，影响废水输送和处理设施寿命。（2）冲击污水生化处理系统，致使污水处理设施不能正常运行。（3）影响中水的进一步回用。（4）影响水体生态环境，对水生生物造成一定影响。（5）用于灌溉会引起土壤盐渍化，抑制植物生长甚至导致其死亡。（6）通过下渗污染地下水。

研究发现，灌溉水含盐量在 1000 mg/L 以上，对作物生长有抑制作用，有使土壤积盐的可能性。含盐 2000 mg/L 以上，使土壤积盐明显，会导致作物产量下降。土壤盐分增加，土壤溶液浓度提高，物质形态变化，造成植物吸收水分和养分的困难，植物因缺乏养料导致减产甚至死亡。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 相关生态环境标准

经查阅现行国家标准及各行业标准，《农田灌溉水质标准》（GB 5084-2021）作为控制全盐量指标的排放标准，该标准自 1985 年首次发布，1992 年第一次修订，2005 年第二次修订，2021 年第三次修订。经比较核实，新版标准在重点指标上新增了总镍、苯胺等 9 项控

制项目限值，其中全盐量指标无变更。国标《农田灌溉水质标准》（GB 5084-2021）是 2021 年 7 月 1 日实施的，归口于中华人民共和国生态环境部，该标准规定了农田灌溉水质要求，明确了全盐量排放限值，规定非盐碱地区 ≤ 1000 mg/L、盐碱地区 ≤ 2000 mg/L，适用于以地表水、地下水、城镇污水（工业废水和医疗污水除外）以及未综合利用的畜禽养殖废水、农产品加工废水和农村生活污水。具体相关生态环境质量标准与污染物排放标准详见表 2.1。

表 2.1 全盐量的相关环境质量与排放标准^[10]

标准号	标准名称	排放限值	项目	方法标准
GB 5084-2021	农田灌溉水质标准	≤ 1000 mg/L（非盐碱土地区） ≤ 2000 mg/L（盐碱土地区）	全盐量	《水质 全盐量的测定 重量法》 (HJ/T 51-1999)

在收集国外相关标准的时候编制组发现，目前溶解性总固体的评价标准体系相对成熟，大部分现行质量标准将溶解性总固体列入控制指标，其中加拿大、美国和日本的饮用水水质标准的控制浓度水平均在 500 mg/L 以下。经比较，全盐量与溶解性总固体测定方法原理和检测条件均存在一定差异，相应的管理要求也不尽统一。有关水质溶解性总固体指标国内相关生态环境质量标准与污染物排放标准详见表 2.2。

表 2.2 溶解性总固体相关环境质量与排放标准^[11-20]

标准号	标准名称	排放限值	项目	方法标准
GB 14848-2017	地下水环境标准	I级 ≤ 300 mg/L II级 ≤ 500 mg/L III级 ≤ 1000 mg/L IV级 ≤ 2000 mg/L V级 > 2000 mg/L	溶解性总固体	表B.1推荐方法为105℃干燥重量法180℃干燥重量法
GB/T 1576-2018	工业锅炉水质	锅水 ≤ 5000 mg/L	溶解固形物	附录B 溶解固形物的测定重量法
GB 5749-2022	生活饮用水卫生标准	≤ 1000 mg/L	溶解性总固体	《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》 (GB/T 5750.4-2023) 第11项
GB/T 18920-2020	城市污水再生利用 城市杂用水水质	≤ 1000 mg/L, ≤ 2000 mg/L (沿海级本地水源中含量较高区域)	溶解性总固体	
GB/T 20922-2007	城市污水再生利用 农田灌溉用水水质	纤维作物、旱地谷物、油料作物、水田谷物 ≤ 1000 mg/L（非盐碱地地区） 纤维作物、旱地谷物、油料作物、水田谷物 ≤ 2000 mg/L（盐碱地地区） 露地蔬菜 ≤ 1000 mg/L	溶解性总固体	
GB/T 19772-2005	城市污水再生利用 地下水回灌水质	地表回灌 ≤ 1000 mg/L, 井灌 ≤ 1000 mg/L	溶解性总固体	
CJ 244-2016	游泳池水质标准	与原水溶解性总固体相比 增量 ≤ 1000 mg/L	溶解性总固体	
GB 8537-2018	食品安全国家标准 饮用天然矿泉水	≥ 1000 mg/L	溶解性总固体	

标准号	标准名称	排放限值	项目	方法标准
				8538-2022) 第7项
GB/T 31962-2015	污水排入城镇下水道水质标准	A 等级≤1500 mg/L B 等级≤2000 mg/L C 等级≤2000 mg/L	溶解性总固体	《城镇污水水质标准检验方法》(CJ/T 51-2018) 第9项
CJ/T 206-2005	城市供水水质标准	≤1000 mg/L	溶解性总固体	

2.2.2 生态环境管理工作的需要

标准编制组在收集整理资料时发现, 现行各类标准排放限值、各行业国家标准中, 因不同部门对水质考量目标和管理要求存在一定差异, 涉及到全盐量、总矿化度、溶解性总固体、可滤残渣等术语, 造成一定概念和引用上的不尽相同。经查阅相关方法和文献, 总矿化度、溶解性总固体及全盐量的应用分析^[21-23], 总矿化度这一概念来源于前苏联, 是指地下水中离子、分子和各种化合物的总含量, 通常以 1 L 水中含有各种盐分的总克数来表示 (g/L), 主要用于水利部门, 适用范围主要是天然水, 一般用 M 表示; 溶解性总固体 (Total dissolved solids) 是溶解于水中的固相物质的总量, 包括无机物和有机物。目前在城镇供水、污水处理、天然矿泉水、泳池水等专属功能性水质方面均使用溶解性总固体指标, 常用简称 TDS 表示; 全盐量明确为溶于水并去除有机物的盐类总和, 主要用于生态环境部门、农业部门, 目前重点控制农田灌溉水等水质; 可滤残渣是指通过滤器的全部残渣, 也称为溶解性固体。具体相关术语的定义和适用范围详见表 2.3。

表 2.3 全盐量、总矿化度、溶解性总固体和可滤残渣定义与适用范围^[24-27]

项目	全盐量	(总) 矿化度	溶解性总固体	可滤残渣
定义	通过孔径 0.45 μm 的滤膜或滤器, 105 °C ± 2 °C 烘干至恒重的残渣重量。(如有有机物过多, 应采取过氧化氢处理)	水样经过滤去除漂浮物及沉降性固体物, 放在称至恒重的蒸发皿内蒸干并用过氧化氢去除有机物, 然后在 105 °C ~ 110 °C 下烘干至恒重。	水样经过滤后, 在一定温度下烘干, 所得的包括不易挥发的可溶性盐类、有机物及通过滤器的不溶性微粒的固体残渣。	过滤后的样品放在称至恒重的蒸发皿内蒸干, 在 103 °C ~ 105 °C、180 °C 中烘至恒重, 增加的重量。
适用范围	农田灌溉水质、地下水、城市污水	天然水	生活饮用水及水源水	天然水、饮用水、生活污水、工业废水
方法标准	《水质 全盐量的测定 重量法》(HJ/T 51-1999)	《矿化度的测定 (重量法)》(SL 79-1994)	《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》(GB/T 5750.4-2023)	《水和废水监测分析方法》(第四版)

为厘清实际管控需求, 规范引用目标物检测方法, 经相关标准文献综合比较, 从各术语的定义、原理上可以看出, 全盐量和总矿化度的定义基本一致, 均为采用过氧化氢去除有机物后的残渣; 溶解性总固体和可滤残渣的定义基本一致, 均为无需去除有机物后的残渣。而从目前相关的质量和排放标准可知, 仅有全盐量和溶解性总固体被相关管理部门列入控制对象, 有相应的管控标准要求。综上, 溶解性总固体与全盐量的定义主要区别在于是否包含有

机物，本标准目标物确定为全盐量，主要适用于控制农田灌溉水中的含盐量，以更加精准管控水质全盐量指标从而有效保障农作物的正常生长、产量和品质，避免环境质量和农产品质量受到威胁。

当前，随着经济发展和人类生产生活活动增多，高盐废水主要来源于工业生产、生活用水和食品加工、盐化工、精细化工、石油化工、造纸、皮革加工、合成氨以及热电厂等行业。水体盐分上升主要有 3 个原因：（1）我国现行水环境标准体系中缺少对全盐量（各类含盐因子的总和）的总体控制，虽然部分行业标准中规定了氯化物之类盐分指标，但大部分行业的外排废水和外排清净下水未对全盐量提出控制要求，导致企业在工艺选择和废水处理过程中忽视了排放废水中所含的盐分，甚至采取了增加盐分的措施。（2）实施化学需氧量、氨氮指标总量控制以及大力推行清洁生产审核，加大了节约用水和中水回用力度，提高了水循环利用效率，但同时导致企业排水量减少，循环水盐分累积，所排放的废水盐分浓度增高。企业为了满足国家减排任务和水环境质量改善需求，应对严格的水污染物排放标准，确保 COD_{cr} 等综合性指标达标排放，在污水处理过程中加入了过多的絮凝剂、酸、碱等化学试剂，导致外排废水中盐分浓度大量增高。部分企业作为清净下水排放的废水中，虽然 COD_{cr} 浓度不高，但污染物全盐量浓度很高，部分企业高达 10000 mg/L~20000 mg/L。（3）全球气候变暖，干旱年份偏多，降水少，蒸发量大，地表水体生态流量较小，致使水体盐分浓度增高，地表水、地下水生态失衡，影响植被生长。

“十四五”时期，生态环境保护工作进一步强调落实源头控制与末端治理相结合的工作成效，有关水环境质量和水污染物管控工作都需要配套的水质全盐量分析方法标准作为技术支撑。在新一轮行业水污染物排放标准编制工作中，全盐量指标已计划纳入部分行业水污染物排放标准体系。所以在当前生态环境管理工作中，需要开展关于全盐量对水生态环境的影响研究，较全面地掌握水体全盐量指标的基础水平，为进一步明确相关排放限值提供参考依据。当前及今后，全盐量指标对地表水、地下水、生活污水、生产废水等影响生态环境平衡的综合评价具有重要参考价值。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况与存在问题

现行环境监测分析方法标准《水质 全盐量的测定 重量法》（HJ/T 51-1999）由原国家环境保护总局发布于 1999 年 8 月 18 日，正式实施时间是 2000 年 1 月 1 日。该标准明确适用于农田灌溉水质、地下水和城市污水中全盐量的测定，主要作为《农田灌溉水质标准》（GB 5084-2021）中全盐量指标的分析方法。对照实际监测工作需要，现行方法在适用范围、干扰去除、样品保存、质量保证和质量控制等方面均有待完善。具体来说，在适用范围上，相对缺少地表水、工业废水的适用性研究；在干扰去除方面，尚未明确过氧化氢和碳酸钠使用量参考值；在样品采集与保存方面，缺少样品的保存温度和时间等条件；在质量保证和质量控制方面，尚未明确空白、精密度和正确度指标的测试要求；在结果表示方面，缺少保留测定结果有效位数的相关规定。综上，现行《水质 全盐量的测定 重量法》（HJ/T 51-1999）方法已不能满足现阶段的生态环境监测技术与质量管理要求，也不能全面保证数据的代表性、正确性、精密性、可比性和完整性，需开展方法标准修订工作。

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

国外标准在测定溶解性总固体时均采用重量法。

美国 EPA 方法^[28], METHOD160.1-160.4 分别介绍了可滤残渣、不可滤残渣、总残渣及挥发性残渣的测定方法。其中, 经比较与我国全盐量定义相似的是可滤残渣。

EPA METHOD 160.1: Standard Methods for Determination of Residue Filterable in Water. Residue, Filterable (Gravimetric, Dried at 180 °C) 规定了用重量法测定可滤残渣, 恒重温度 180 °C, 适用范围包括饮用水、地表水、盐水、生活和工业用水。测定范围为 10 mg/L~20000 mg/L, 烘干方式为蒸气浴, 恒重温度 180 °C ± 2 °C, 烘 1 h, 恒重要求两次称重的重量差不超过 0.5 mg。

EPA METHOD 160.2: Standard Methods for Determination of Residue Non-Filterable in Water. Residue, Non-Filterable (Gravimetric, Dried at 103 °C~105 °C) 规定了用重量法测定不可滤残渣, 恒重温度 103 °C~105 °C, 测定范围为 4 mg/L~20000 mg/L。

EPA METHOD 160.3: Standard Methods for Determination of Total Residue in Water. Residue, Total (Gravimetric, Dried at 103 °C~105 °C) 规定了用重量法测定总残渣, 恒重温度 103 °C~105 °C, 测定范围为 10 mg/L~20000 mg/L。

EPA METHOD 160.4: Standard Methods for Determination of Volatile Residue in Water. Residue, Volatile (Gravimetric, Ignition at 550 °C) 挥发性残渣的测定方法规定了用重量法测定挥发性残渣, 设置温度 550 °C, 设备为马弗炉。

美国材料与试验协会, ASTM D5907-13^[29]: Standard Test Methods for Filterable Matter (Total Dissolved Solids) and Nonfilterable Matter (Total Suspended Solids) in Water, 是将过滤的水样利用沸水浴蒸发至干, 再将蒸发皿于 103 °C ± 2 °C 下干燥至恒重, 测定范围为 10 mg/L~15000 mg/L。

欧洲在测定溶解性总固体时采用重量法, 以英国为例, 英国 BS EN 15216-2007^[30]: Characterization of waster-Determination of total dissolved solids (TDS) in water and eluates, 采用 105 °C ± 3 °C 烘干恒重, 在干燥器中冷却半小时, 然后称重, 直至重量变化小于 0.5% 或 2 mg, 确保烘干蒸发后蒸发皿中至少有 20 mg 的残渣。

日本工业标准 JIS K 0102 2013^[31]: Testing methods for industrial wastewater 中 14.3: soluble evaporation residue 中采用 105 °C~110 °C 温度下烘干 2 h, 然后在干燥器内冷却, 重复称重至恒重。

对比国外水质全盐量相关分析方法特性, 汇总有关方法名称、截留干燥方法、检测条件以及目标物名称等主要信息, 见表 3.1。

表 3.1 全盐量的国外相关分析方法

方法编号	方法特性	检测条件	对应名称
EPA METHOD 160.1: Standard Methods for Determination of Residue Filterable in Water	Residue, Filterable (Gravimetric, Dried at 180 °C)	重量法, 180 °C	可滤残渣
EPA METHOD 160.2:	Residue, Non-Filterable	重量法,	不可滤残渣

方法编号	方法特性	检测条件	对应名称
Standard Methods for Determination of Residue Non-Filterable in Water	(Gravimetric,Dried at 103 °C~105 °C)	103 °C~105 °C	
EPA METHOD 160.3: Standard Methods for Determination of Total Residue in Water	Residue,Total (Gravimetric,Dried at 103 °C~105 °C)	重量法, 103 °C~105 °C	总残渣
EPA METHOD 160.4: Standard Methods for Determination of Volatile Residue in Water	Residue,Volatile (Gravimetric,Ignition at 550 °C)	重量法, 550 °C	挥发性残渣
ASTM D5907-13: Standard Test Methods for Filterable Matter (Total Dissolved Solids) and Nonfilterable Matter (Total Suspended Solids) in Water	Filterable matter (Gravimetric,Dried at 180 °C)	重量法, 180 °C	可过滤物 (总溶解固体)
	Non-Filterable matter (Gravimetric,Dried at 103 °C~105 °C)	重量法, 103 °C~105 °C	不可过滤物 (总悬浮固体)
BS EN 15216-2007: Characterization of waster-Determination of total dissolved solids (TDS) in water and eluates	total dissolved solids (Gravimetric,Dried at 105 °C±3 °C)	重量法, 105 °C±3 °C	溶解性总固体
日本工业标准 JIS K 0102 2013: Testing methods for industrial wastewater 中 14.3: soluble evaporation residue	soluble evaporation residue (Gravimetric,Dried at 105 °C~110 °C)	重量法, 105 °C~110 °C	可溶性蒸发残渣
Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th) 中 Section 2540C	Total Solids (Gravimetric,Dried at 180 °C)	重量法, 180 °C	溶液中总固体

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内现行有效的水中全盐量分析方法标准为《水质 全盐量的测定 重量法》(HJ/T 51-1999)。我国台湾地区相关标准分析方法名称为《水中总溶解固体及悬浮固体检测方法-103 °C~105 °C干燥》(NIEA W210.57A, 2006)^[32]。其中“总溶解固体重”与全盐量指标存在一定关联与差异^[33-34]。其方法是将水样先经玻璃纤维滤片过滤后,其滤液置于已知重量蒸发皿中,并在水浴槽或干燥箱中蒸干后,将蒸发皿移入 103 °C~105 °C干燥箱内烘 1 h 后,冷却称重,以前后两次重量差在±0.5 mg 范围内为恒重标准。水利部门发布实施的《矿化度的测定(重量法)》(SL 79-1994)^[25]中,明确了测定天然水矿化度的方法,其中提到了使用过氧化氢去除有机物的干扰,加入碳酸钠、提高干燥温度去除部分硫酸盐结晶水的方法,干燥温度为 105 °C~110 °C、时长 2 h、恒重差为 0.4 mg。国家质监总局发布实施的《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB/T 8538-2022)^[35]中,明确针对不同样品选择在 105 °C、时长 1 h 和 180 °C、时长 2 h 两种干燥条件下,以恒重差为 0.5 mg 为标准,重量法测定饮用天然矿泉水中的溶解性总固体含量。自然资源部发布实施的《地下水水质分析

方法》（DZ/T 0064.9-2021）^[36]中，明确对不同水质硬度的样品选择在 105 °C±2 °C、时长 1 h 和 180 °C±2 °C、时长 1 h 两种干燥条件下进行测定。采用重量法，修订符合我国生态环境保护监测工作要求的标准分析方法，所涉及的实验设备都比较常见，主要包括电子天平、水浴锅、恒温干燥箱等，市场上大部分技术设备都能满足本方法的实施要求。国内全盐量相关分析方法详见表 3.2。

表 3.2 全盐量国内相关分析方法^[24-26,35,37]

项目	全盐量	(总)矿化度	溶解性总固体		
定义	通过孔径0.45 μm的滤膜或滤器, 105 °C±2 °C烘干至恒重的残渣重量。(如有有机物过多, 应采取过氧化氢处理)。	水样经过滤去除漂浮物及沉降性固体物, 放在称至恒重的蒸发皿内蒸干并用过氧化氢去除有机物然后在105 °C~110 °C下烘干至恒重。	水样经过滤后, 在一定温度下烘干, 所得的包括不易挥发的可溶性盐类、有机物及通过滤器的不溶性微粒等固体残渣。	过滤后的实验样品, 放在称至恒重的蒸发皿内蒸干, 在103 °C~105 °C中烘至恒重, 增加的重量为溶解性固体。	水样经0.45 μm滤膜过滤除去悬浮物, 取一定体积滤液蒸干, 在105 °C、180 °C下干燥至恒重, 重量法测定蒸发残渣含量。
适用范围	农田灌溉水质、地下水、城市污水	天然水	生活饮用水及水源水	城镇污水、地面水	饮用天然矿泉水
烘干温度	105 °C±2 °C	105 °C~110 °C	105 °C±3 °C、180 °C±3 °C	103 °C~105 °C	105 °C、180 °C
滤器	0.45 μm滤膜	0.45 μm滤膜 或中速定量滤纸	0.45 μm滤膜 或中速定量滤纸	0.45 μm滤膜 或中速定量滤纸	0.45 μm滤膜
烘干时间	2 h	2 h	空蒸发皿干燥30 min 载样蒸发皿第一次干燥1 h 第二次干燥30 min/次至恒重	空蒸发皿干燥30 min 载样蒸发皿干燥1 h	对不同样品选择在105 °C、时长1 h和180 °C、时长2 h两种干燥条件
去除杂质	滴加过氧化氢溶液去除有机物; 采取减少取样量、快速称重法减少易吸水物的影响。	少量多次滴加过氧化氢溶液去除有机物。	加入适量碳酸钠溶液降低含多量氯化镁、氯化钙、硝酸镁、硝酸钙等强吸湿性物质影响; 选择180 °C±3 °C提高干燥温度去除高矿化度盐类结晶水。	/	预先加入适量碳酸钠, 使钙、镁离子蒸干后形成碳酸盐, 并在180 °C干燥, 消除永久硬度干扰。
恒重差值	0.5 mg	0.4 mg	0.4 mg	0.5 mg	0.5 mg
标准方法	《水质 全盐量的测定 重量法》 (HJ/T 51-1999)	《矿化度的测定(重量法)》 (SL 79-1994)	《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》 (GB/T 5750.4-2023) 第11项	《城镇污水水质标准检验方法》 (CJ/T 51-2018) 第9项	《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB/T 8538-2022)

本标准修订方法研究以《水质 全盐量的测定 重量法》（HJ/T 51-1999）为基础，仍采用水浴法干燥、重量法定量，着力细化水样蒸干方式、干燥时间、恒重要求以及样品保存时间等试验条件，量化干扰去除试剂用量，进一步补充质控指标参数要求。

3.3 文献资料研究

全盐量的测定方法目前主要有重量法和电导法^[38-40]。电导法主要用水溶液中盐的浓度与电导率的关系，根据实验绘制出模拟水样电导率与全盐量关系的定量关系，通过测定待测溶液的电导率计算出水样的全盐量浓度。与重量法相比，具有测定快速、简便、稳定性好的特点。但电导法受温度影响大，仅在一定浓度范围内体现全盐量与电导率成正比关系，且对水样类型、组成有相对固定要求。比较之下，重量法测试范围宽、抗干扰能力强、测试设备易操作维护，加热设备更新换代较快，干燥、恒重稳定性得到大幅提高，适用性良好。国内对水中全盐量（或溶解性总固体）测定方法研究，见表3.3。研究内容主要集中在电导法测定及重量法条件改进方面。王伟等^[38]介绍了用电导法测定水样中全盐量的新方法，即通过测定电导率，按一定的比例推算水中全盐量的含量。徐立等^[41]提出了用高型烧杯恒重，以减少蒸发皿体积大蒸发过程中易落灰的问题。刘丽菁等^[42]提出了用直接烘干法代替水浴蒸干，以适用于批量样品同时分析测定。郭浩等^[43]通过重量法研究典型行业高盐废水。刘盼盼等^[44]研究电导法和重量法对不同含盐量范围准确性。师帅等^[45]采用电导法分析复杂水样中干扰去除情况。李津立^[46]采用重量法和电导法测定土壤和灌溉水中全盐量，并建立了两种方法的换算关系。季竹敏等^[47]依据不确定度评价准则，对重量法测定水中全盐量的不确定度开展研究，确定了不确定度分量并计算出标准不确定度。

有关文献报道着重在水样蒸干方式、重量法定量方法的质量控制等方面进行试验条件优化，并针对特殊水样分析，研究与电导法的差异，提出方法具有一定的抗干扰性，规范方法的适用范围，提高重量法检测水质全盐量的精准度。

表 3.3 国内有关水中全盐量测定研究的主要文献

序号	文献	技术相关性	发表刊物	作者	年份
1	水中全盐量的电导法测定	电导率指示全盐量含量	中国环境监测	王伟	1996
2	溶解性总固体测定方法的改进	干燥容器由高型烧杯代替蒸发皿	中国公共卫生	徐立	2003
3	称量法测定水中溶解性总固体方法改进的探讨	干燥方法由直接烘干法代替水浴干燥法	海峡预防医学杂志	刘丽菁	2003
4	废纸制浆造纸废水高含盐量处理方式探讨	重量法定量高浓度含盐废水	设备管理与维修	郭浩	2017
5	重量法和电导法测定无机盐含盐量的比较	电导法与重量法测试范围比较	中国环境管理干部学院学报	刘盼盼	2015
6	电导法测定垃圾渗沥液中全盐量的探讨	电导法定量复杂水样的干扰去除	环境卫生工程	师帅	2014
7	重量法测定水中悬浮物和全盐量的不确定度评定	重量法定量水质全盐量	油气田环境保护	尹桂兰	2016
8	天津园林绿化土壤及灌溉水全盐量测定质量法和电导法的数理统计关系	重量法和电导法测定土壤和灌溉水中全盐量，	黑龙江农业科学	李津立	2020
9	水中全盐量的重量法不确定度评定及测定	重量法定量水质全盐量	广东化工	季竹敏	2021

上述文献资料对本标准修订内容具有参考价值。在水样蒸干方式、干扰消除方法研究以及提高重量法定量测定的质量指标等方面的研究结论为方法研究的条件方案设计、路线选择提供基础性参考；在高盐、含油等复杂水样分析方面，提供干扰消除研究的基本思路；在分析方法选择方面，比较了电导法和重量法的优缺点，明确了重量法分析中的不确定度评定方法，为进一步提高重量法测定批量全盐量样品的正确度奠定研究基础。经以上研究分析，为标准编制组进一步确定科学、高效、可行的标准修订技术路线提供了较为充实的参考。

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

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）要求修订本标准，本着重点突出，研究内容准确，技术路线清晰，实验数据真实可靠，方法可操作性强的原则制修订本标准。本方法的检出限和测定范围能够满足相关生态环境标准和生态环境保护工作的要求；本方法准确可靠，能满足各项方法特性指标的要求；本方法具有较好的普适性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准制修订的技术路线图，见图 1。

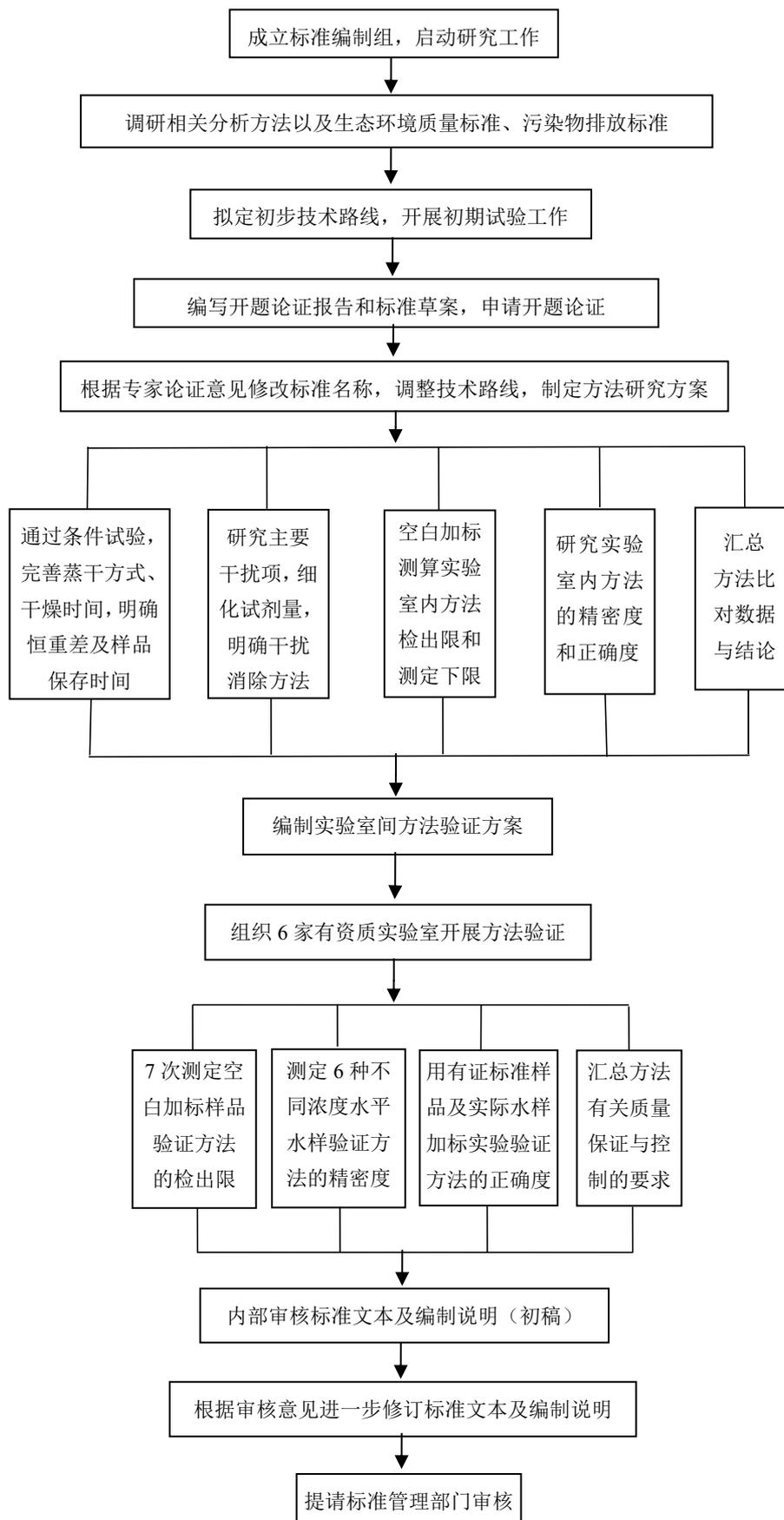


图 1 本标准制修订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 修订后标准增删情况说明

本标准是对《水质 全盐量的测定 重量法》(HJ/T 51-1999)的第一次修订,鉴于现行标准方法的适用范围较窄、试剂与设备需求不够完善、采集与保存方法不够明确、干扰及消除不够量化、质量保证与质量控制内容不够完整等实际问题,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)有关要求修订主要内容为:修改了适用范围,增加了方法测定下限;细化了试剂、设备要求;完善了样品采集、处理和保存方法;细化了样品测定步骤,明确了碳酸钠、过氧化氢的使用量;完善了质量保证和质量控制的内容;增加了规范性引用文件、术语和定义、方法原理、干扰及消除、结果表示要求等条款。具体内容见表 5.1。

表 5.1 水质全盐量标准修订的有关增删内容说明

序号	增删条款	增删内容	主要原因
1	删除 1.1 主题内容 删除 1.2 检测下限 增加 1 适用范围	适用范围由“农田灌溉水质、地下水和城市污水”拓展为“地表水、地下水、生活污水和工业废水”;纳入方法规定的内容;增加方法检出限和测定下限。	按照规范结合生态环境管理工作需求
2	删除 2 定义 增加 2 规范性引用文件 增加 3 术语和定义	增加 2 规范性引用文件, HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 增加 3 术语和定义,“全盐量 total salt”“水样中可通过孔径 0.45 μm 的滤膜或滤器,经过氧化氢去除有机物,并于 105 °C±2 °C 烘干至恒重的残渣重量。”;“恒重 constant weight”“连续 2 次干燥称重所得质量差值不大于 0.5 mg”。	依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)相关要求
3	增加 4 方法原理	4 方法原理 将混匀后水样经孔径 0.45 μm 的滤膜或滤器过滤,蒸气浴蒸发后使用过氧化氢溶液去除有机物,在 105 °C±2 °C 条件下烘干至恒重,经重量法定量。	明确方法的目标物
4	增加 5 干扰及消除	5 干扰和消除 由于钙、镁的氯化物易吸水,钙、镁的硫酸盐结晶水不易去除,会使测定结果偏高,可通过加入碳酸钠使其转化为碳酸盐消除其影响。在空蒸发皿中加入无水碳酸钠 0.1 g~0.2 g,可消除总质量浓度不大于 1000 mg/L 的钙、镁的氯化物或硫酸盐等易潮解物带来的干扰。	提高方法选择性
5	增加 8.1 样品保存部分	于 2 °C~5 °C 下冷藏,可保存 14 d。	规范样品的保存
6	增加 8.3 空白试样制备	以实验用水代替样品,按照与试样制备相同步骤制备实验室空白试样。	核查本底提高样品测试质量
7	增加 9.3 空白试验	按照 9.2 相同操作步骤测定空白试样。	
8	增加 10.2 结果表示	样品测定结果统一保留至整数位。	保证结果有效性
9	删除 8 精密度和准确度 增加 11 准确度	删除 8.1、8.2 和 8.3 有关内容,增加修订中 6 家实验室对统一分发 6 种代表性实际样品测定精密度结果;3 种有证标准物质测定的相对误差范围和最终值;3 种不同浓度水平的实际样品的加标回收率及加标回收最终值。	作为方法质量控制条款的可靠依据
10	增加 12 质量保证和质量控制	12.1 每批样品应至少测定 1 个空白试样,其测定结果应低于方法检出限。 12.2 每批样品(少于 20 个)应至少测定 1 个平行样,测定结果的相对偏差应在±20.0%以内。 12.3 每批样品应至少测定 1 个有证标准样品,测定结果	规范统一质量保证和质量控制

序号	增删条款	增删内容	主要原因
		应在保证值范围内。	

5.2 方法研究的目标

本方法明确不包括海水的原因主要有两点。（1）本方法不满足现有评价体系的客观需求。海水含盐量的控制指标用海水盐度表述，海水盐度的测定结果与海水样品的温度密切相关，因此海水盐度测定中需要满足设备便携、现场快速测定的要求；（2）本方法不满足含盐量较高的海水样品测定需求，研究表明^[48-56]，我国海水盐度通常为 30‰以上，约合含盐量 30000 mg/L 左右，该浓度水平超出本方法检测范围，无法准确定量，故本方法不适用于海水样品分析。经对比现行海水盐度测定方法，本方法在精准、快速、便捷等方面不能满足海水盐度检测要求，故方法的适用范围应不包括海水。

本方法确定全盐量作为目标物，主要基于两点考虑。（1）满足二十多年来生态环境领域历史监测数据的可比性；（2）满足生态环境保护领域对水质含盐量的考量需求。故沿用原标准中规定的全盐量作为本方法的目标物。

本方法标准的特性指标要求，关于方法检出限、测定下限，综合水样过滤、蒸发皿干燥、重量法定量全过程进行规范性测算，目标是满足现行该指标管控标准准确定量需求。关于方法精密度，选取覆盖适用范围的代表性水样进行验证，统计的精密度测定结果；关于方法正确度，选取来源充足、覆盖不同浓度水平且具有一定代表性的实际水样进行加标试样，选择市售有证标准物质，配制低、中、高浓度水平水样进行多次测定，统计加标回收率、标准物质相对误差，汇总方法正确度结果。

5.3 方法原理

水样经孔径 0.45 μm 的滤膜或滤器过滤，蒸气浴蒸发后，使用过氧化氢溶液去除有机物，在 105 °C ± 2 °C 条件下烘干至恒重，经重量法定量。

5.4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

编制组比较了超纯水机出水电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25 °C) 的去离子水、实验室纯水系统制备的去离子水和实验室自制蒸馏水，用于全盐量测定的实验室空白分析，结果显示三种实验用水都能满足空白低于检出限的要求。因此将实验用水确定为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.4.1 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。

5.4.2 过氧化氢 (H_2O_2)： $\rho=1.11 \text{ g/ml}$ 。

5.4.3 过氧化氢溶液。

将过氧化氢和实验用水1:1体积比混合。

5.5 仪器和设备

5.5.1 分析天平：实际分度值至少为 0.1 mg。

5.5.2 过滤装置：真空泵，抽气瓶。

过滤装置可选用常用的过滤设备，也可选真空抽滤设备，以增快过滤速度。

5.5.3 滤膜：孔径 0.45 μm ，微孔滤膜。

水系滤膜包括醋酸纤维素膜、硝酸纤维素膜，混酯膜再生纤维素膜、聚醚砜等。一般用于纯水相的过滤，在过滤含有机相的混合溶剂时应尽量避免使用水系滤膜，以防滤膜被溶解，因为水系滤膜一般由纤维素类的材料制成，纤维素类膜材料的特点是亲水性好、成孔性好、来源广泛，但耐酸碱和有机溶剂能力差，抗蠕变性能差。查阅原标准 HJ 51/T-1999 文本 4.1 中明确为使用有机微孔滤膜，经核实有机系滤膜用于有机溶剂的过滤，常用有机系微孔膜有聚四氟乙烯膜（PTFE）、聚偏二氟乙烯膜（PVDF）、聚偏氟乙烯。因此本实验主要以水系滤膜为主，含有机相的特殊样品可以选用有机系滤膜或混合滤膜，各类滤膜均可使用。

5.5.4 蒸发皿：容积 125 ml 及以上，陶瓷材质。

5.5.5 水浴锅：室温至 100 $^{\circ}\text{C}$ ，温度可调。

5.5.6 烘箱：温度可控在 105 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

5.5.7 干燥器：用硅胶作干燥剂。

干燥剂是一种从大气中吸收潮气的除水剂，它的干燥原理就是通过物理方式将水分子吸附在自身的结构中或通过化学方式吸收水分子并改变其成分结构，变成另外一种物质。物理吸附的常用干燥剂有硅胶干燥剂、粘土干燥剂、分子筛干燥剂、矿物干燥剂、纤维干燥剂、蒙脱石干燥剂等。化学吸附常用的干燥剂又分酸性、中性、碱性干燥剂，其中酸性干燥剂有浓硫酸、五氧化二磷，用于干燥酸性或中性气体；中性干燥剂如无水氯化钙，一般气体都能干燥；碱性干燥剂有碱石灰（CaO 与 NaOH、KOH 的混合物）、生石灰（CaO）、NaOH 固体，用于干燥中性或碱性气体。考虑到硅胶干燥剂的安全稳定、使用便捷、易循环利用等优点，本实验选用最常用的硅胶作干燥剂。

5.5.8 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 样品

5.6.1 样品采集

按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 相关规定执行。采集有代表性水样至少 500 ml 于玻璃瓶或塑料瓶中。样品采集时遇有大量浮油脂时，应尽量避免表面浮油脂。

5.6.2 样品保存

原标准中未明确样品保存方法及时间，《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）无全盐量项目的规定。标准编制组收集并整理了全盐量关联的悬浮物、溶解性总固体等项目保存方法与保存时间，见表 5.2。相关项目保存时间从 24 h 到 14 d 不等，相差较大。标准编制组参照该类项目保存方法时间进行全盐量保存时间研究。对不同浓度水平的标准物质 S1（78.8 mg/L）、标准物质 S2（788 mg/L）和地下水样品 S3、地表水样品 S4、生活污水排口样品 S5、污水处理厂进口样品 S6、污水处理厂出口样品 S7 共 7 个代表性水样，进行保存条件实验，统计测定均值（ $n \geq 3$ ）结果见表 5.3，对实验数据进行比较分析，结果

见图 2。

表 5.2 保存方法与保存时间

项目	保存方法	可保存时间	采样容器	标准名称与标准号
悬浮物	1 °C~5 °C, 暗处	14 d	塑料或玻璃容器	《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493-2009)
	4 °C, 冷藏	7 d	塑料或玻璃容器	《水质 悬浮物的测定 重量法》(GB 11901-1989)
溶解性总固体	1 °C~5 °C, 冷藏	24 h	塑料或玻璃容器	《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493-2009)
	0 °C~5 °C, 避光保存	24 h	塑料或玻璃容器	《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)
总固体(总残渣、干残渣)	1 °C~5 °C, 冷藏	24 h	塑料或玻璃容器	《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493-2009)

表 5.3 保存时间实验 1 (2 °C~5 °C)

单位: mg/L

样品类型	样品保存天数					
	立即分析	1 d	7 d	14 d	21 d	30 d
标准物质 S1	79.1	78.4	76.9	80.1	77.3	77.6
标准物质 S2	794	801	789	775	771	786
地下水 S3	694	690	683	701	677	705
地表水 S4	150	152	155	146	158	144
生活污水 S5	502	512	489	477	433	359
生活污水 S6	881	874	867	859	800	677
生活污水 S7	370	371	367	376	362	377

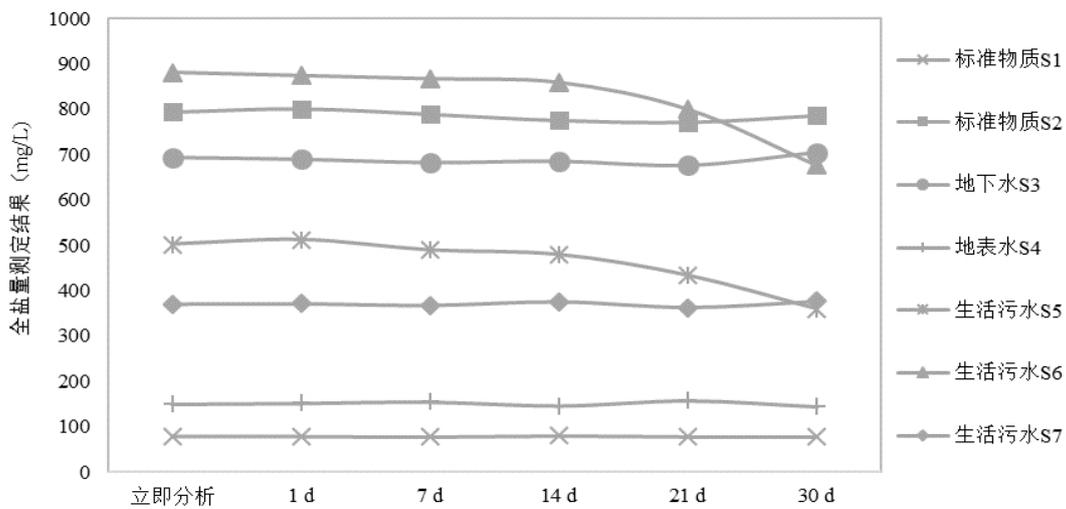


图 2 全盐量保存时间实验 1

上述图表可见, 标准物质、地下水、地表水中全盐量含量在 30 d 内的测定结果相对稳

定，生活污水中全盐量含量随时间变化较明显，但质变时间点略有不同，其中生活污水 S6 和 S5 样品分别在保存 14 d 和 21 d 之后发生变化。

为进一步摸清样品保存时间质变的拐点，选择 5 种不同浓度水平的生活污水，重点跟踪监测水样保存期至 24 d 的样品变化情况，所含全盐量测定均值 ($n \geq 3$) 统计结果见表 5.4，变化趋势见图 3。

表 5.4 保存时间实验 2 (2 °C~5 °C)

单位: mg/L

样品类型	样品保存时间								
	立即分析	7 d	12 d	14 d	16 d	18 d	20 d	22 d	24 d
生活污水 S5	502	489	482	479	470	472	466	430	413
生活污水 S6	881	867	855	859	833	811	798	670	652
生活污水 S7	370	367	372	376	381	374	371	380	375
生活污水 S8	1030	1026	1027	1020	945	805	761	703	689
生活污水 S9	629	626	630	633	580	543	500	491	482

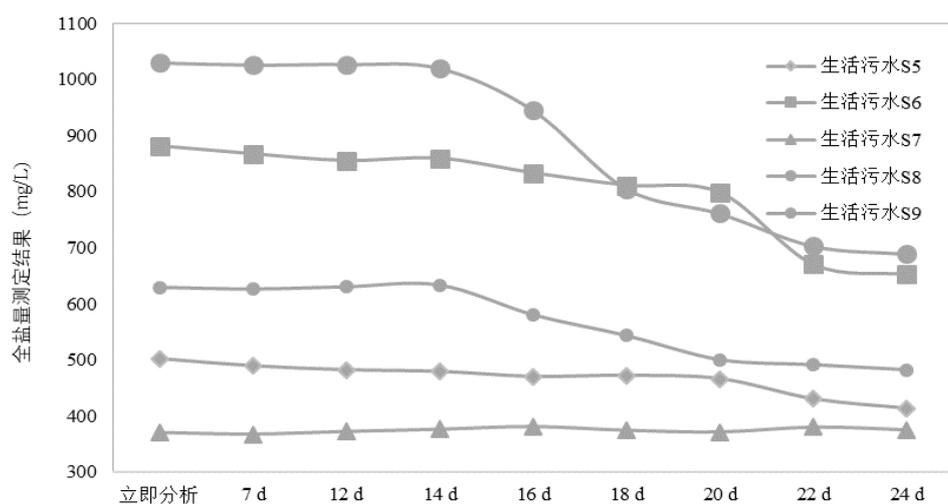


图 3 全盐量保存时间实验 2

结果显示，14 d 后，有 4 种水样全盐量结果随时间发生不同程度的衰减。为确保样品有效，实验数据准确、可靠，确定样品保存条件为：水样采集于 500 ml 聚乙烯瓶或玻璃瓶中，采集后样品应尽快分析，若不能及时分析，应于 2 °C~5 °C 下冷藏，最长可保存 14 d。

5.6.3 试样制备

取充分混匀水样通过孔径 0.45 μm 的滤膜 (5.5.3) 过滤，弃去初滤液 10 ml~15 ml，收集滤液待测。

当水样具有大量浮油脂时，应尽量避开表面浮油脂取样。如无法避开，可使用搅拌器或振荡仪充分混匀后再分取；当水样具有一定腐蚀性时，应使用耐腐蚀的砂芯玻璃容器抽滤。

5.6.4 空白试样制备

以实验用水代替样品，按照与试样制备（5.6.3）相同步骤制备实验室空白试样。

5.7 分析步骤

5.7.1 考量恒重差

恒重差的考量重点考虑达到方法预期的正确度要求，同时结合有关质量标准限值及实际水质样品的测定需求进行综合分析确定。《水质 全盐量的测定 重量法》（HJ/T 51-1999）中 2 次恒重误差允许值为 0.5 mg，分析实验中使用的陶瓷容器空载质量约为 65 g，称量中 1 次恒重合格率为 50.5%，2 次恒重合格率为 85.6%，3 次恒重合格率达 100%。标准编制组考虑到实际分析需求，尝试将恒重差值放大至 1.0 mg、1.5 mg，发现 1 次恒重合格率分别提高至 80.1%和 83.9%，可见恒重差值为 1.0 mg 时 1 次恒重合格率明显提高。统计结果见图 4。

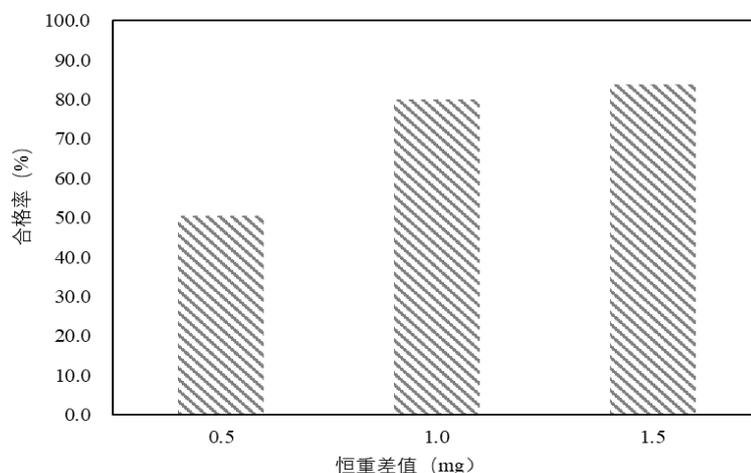


图 4 不同恒重差合格率统计

选取不同浓度水平的标准样品、实际样品，分别按照恒重差值为 0.5 mg、1.0 mg 进行分析比较，结果见表 5.5 和表 5.6。结果显示，恒重差值为 1.0 mg 时，标准样品与实际样品准确度能达到基本要求，但是标准物质相对误差、实际样品加标回收率的波动范围均明显增大。结合理论测算结果，以 0.5 mg 和 1.0 mg 为恒重差计算样品质量浓度波动极大值分别为 20 mg/L 和 40 mg/L，后者对含全盐量质量浓度较低的水样测试结果精准度影响较大，故沿用 0.5 mg 为恒重差。

表 5.5 标准样品不同恒重差值测试结果比较

样品类型	恒重差值 0.5 mg 测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	恒重差值 1.0 mg 测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)
标准物质 1 (200 mg/L)	194, 200, 205	-3.0~2.5	188, 204, 221	-6.0~10.5
标准物质 2 (400 mg/L)	401, 404, 411	0.2~2.8	383, 391, 425	-4.2~6.2
标准物质 3 (800 mg/L)	786, 802, 824	-1.8~3.0	752, 815, 833	-6.0~4.1

表 5.6 实际样品不同恒重差值回收率结果比较

样品类型	恒重差值 0.5 mg 测定结果 (mg/L)			恒重差值 1.0 mg 测定结果 (mg/L)			加标量 (mg/L)
	本底	加标后	平均回收率 (%)	本底	加标后	平均回收率 (%)	
地表水	185	377	96.0	190	408	109	200
地下水	242	650	102	237	625	97.0	400
生活污水	1171	1739	94.7	1189	1728	89.8	600
工业废水	792	1567	96.9	778	1551	96.6	800

5.7.2 筛选蒸干方式

5.7.2.1 干燥箱加热法

在《水质 全盐量的测定 重量法》(HJ/T 51-1999)中,水样用水浴或蒸气浴的方式蒸干。考虑到大批量样品分析时受加热孔限制,尝试使用干燥箱直接烘干法测定全盐量。取样 100 ml 于瓷蒸发器(5.5.4)中,按顺序转置于干燥箱(5.5.6),将温度调至 105 °C±2 °C,待载样蒸发皿蒸干后再干燥 1 h,随后取出,放在干燥器内冷却后称量,反复干燥、冷却、称量,直至恒重。

5.7.2.2 电热板加热法

考虑到电热板加热干燥效率较高,适合批量样品分析,标准编制组尝试采用电热板加热代替蒸气浴的方式干燥蒸发容器,待接近蒸干时转置干燥箱内干燥、恒重。

针对电热板加热干燥方式,标准编制组配制含全盐量质量浓度为 197 mg/L 的标准物质,分别在温度为 200 °C、250 °C、300 °C 时置于电热板加热,测试结果见表 5.7,加热蒸干时间统计结果见表 5.8。

表 5.7 电热板不同温度蒸干结果比较

平行号		200 °C 加热结果	250 °C 加热结果	300 °C 加热结果
测定结果(mg/L)	1	209	190	174
	2	209	207	196
	3	214	204	178
	4	202	208	185
	5	204	198	184
	6	207	200	161
平均值 (mg/L)		208	201	180
标准偏差 (mg/L)		4.2	6.7	11.8
相对标准偏差 (%)		2.0	3.3	6.6

平行号	200 °C加热结果	250 °C加热结果	300 °C加热结果
相对误差 (%)	5.6	2.0	-8.6

表 5.8 3 种不同方式加热蒸干时间比较

蒸干方式	温度 (°C)	蒸干所需时间 (min)
电热板	200	180~200
	250	150~180
	300	120~150
水浴/蒸气浴	沸腾	150~180
干燥箱加热蒸干	105±2	900~1200

表 5.7 和表 5.8 结果显示, 200 °C、250 °C 电热板加热条件下精密度、正确度结果较理想, 300 °C 电热板加热时接近全干时极易出现喷溅现象, 数据易偏低; 与水浴/蒸气浴蒸干时长相比较, 200 °C 加热蒸干所需时间较长, 250 °C 加热蒸干所需时间相当、300 °C 加热时间较短。综合实验结果, 考虑到电热板接触性加热对含盐量高的样品, 局部接触温度过高容易导致蒸干过程中出现迸溅现象, 另外对含全盐量质量浓度较低的地表水样品, 使用电热板加热时的局部迸溅虽损失较少, 但电热板在蒸干所需时间上并无优势, 并难以控制局部迸溅的可能性, 故不建议选用电热板加热蒸干方式。标准编制组按照 5.7.2.1 步骤, 尝试采用干燥箱直接蒸干的方式进行测定, 对比电热板、水浴等方式, 发现干燥箱直接干燥的实验耗时长达 15 h~20 h, 且批量分析的样品数量越多, 同一空间的样品干燥时间越长。综上, 在水样蒸干方式上, 主要沿用原标准中的水浴或蒸气浴方式。

5.7.3 明确恒重时间

原标准中对于蒸发皿恒重表述为: 将蒸发皿洗净, 放在 105 °C ± 2°C 干燥箱中烘 2 h, 取出, 放在干燥器内冷却后称量。反复烘干、冷却、称量, 直至恒重。经查, 现行标准中采用重量法测定相关项目时, 干燥箱内恒重时间间隔集中在 0.5 h 或 1 h; 美国 EPA 方法及我国台湾地区测定相关项目的方法中恒重时间均为 1 h, 经比较分析, 原标准中全盐量恒重时间相对较长。经研究, 标准编制组分别选择 0.5 h, 1 h 和 2 h 为蒸发恒重时间作比较试验, 统计实验结果见表 5.9、表 5.10 和表 5.11, 结果比较分析见图 5 和图 6。

表 5.9 不同项目恒重时间比较

项目	蒸发皿恒重时间 (h)	载样蒸发皿恒重时间 (h)	标准来源
悬浮物	0.5	1	GB 11901-89
溶解性总固体	0.5	第 1 次 1 h 第 2 次 0.5 h, 至恒重	GB/T 5750.4-2006
溶解性总固体	0.5	1	CJ/T 51-2004
可滤残渣	1	1	EPA METHOD 160.1

项目	蒸发皿恒重时间 (h)	载样蒸发皿恒重时间 (h)	标准来源
总溶解固体重	1	1	NIEA W210.57A
全盐量	2	2	HJ/T 51-1999

表 5.10 蒸发皿恒重时间比较

序号	0.5 h 恒重差 (mg)	1 h 恒重差 (mg)	2 h 恒重差 (mg)
1	0.8	0.1	0.2
2	0.6	0.4	0.2
3	1.0	0.3	0.3
4	1.2	0.5	0.4
5	0.6	0.3	0.2
6	1.4	0.6	0.4

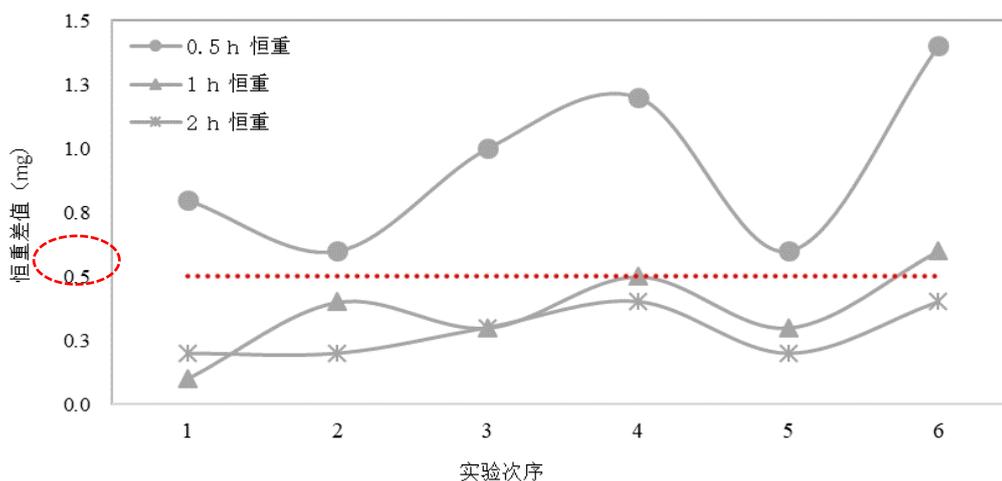


图 5 蒸发皿恒重时间比较

结果显示，标准编制组选择以恒重差为 0.5 mg 作为标准，当空蒸发皿恒重干燥时间为 0.5 h 时，统计其 1 次恒重合格率为零，当干燥时间延长至 1 h 时，1 次恒重合格率超过 80%，当时间延长至 2 h 时，1 次恒重合格率可达 100%。综合实验可操作性，空蒸发皿恒重干燥时间当选择 1 h 为宜，1 次恒重不达标的空蒸发皿应继续干燥直至恒重。

表 5.11 载样蒸发皿恒重时间比较

序号	1 h 恒重差 (mg)	2 h 恒重差 (mg)
1	0.4	0.5
2	0.5	0.2
3	0.6	0.5
4	0.4	0.4
5	0.9	0.5

序号	1 h 恒重差 (mg)	2 h 恒重差 (mg)
6	0.2	0.7

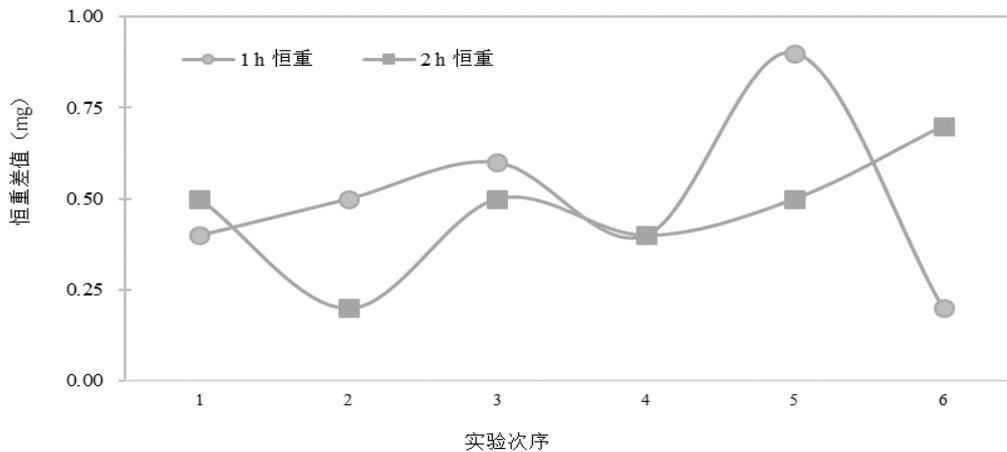


图 6 载样蒸发皿恒重时间比较

选择全盐量浓度为 300 mg/L 和 800 mg/L 的标准样品进行恒重时间实验。统计结果显示，载样蒸发皿恒重时间为 1 h 时，一次恒重达标率超过 60%。载样蒸发皿恒重时间延长到 2 h 时，恒重结果合格率高于 80%，考虑到分析效率，实际操作过程中选择恒重干燥时长为 1 h，一次恒重不合格的样品应重复干燥恒重过程，如恒重差偏离较大的样品，可适当延长恒重干燥时间至 2 h。

5.7.4 氧化剂的选择和使用量

现有标准中有机物去除均采用过氧化氢溶液，过氧化氢与水体积比为 1:1。相关标准中有机物去除方式见表 5.12。

表 5.12 现有方法标准中有机物去除方式

标准号	标准名称	氧化剂	去除方式
HJ/T 51-1999	《水质 全盐量的测定 重量法》	过氧化氢溶液，1+1(V/V)	如蒸干残渣有色，待蒸发皿稍冷后，滴加过氧化氢溶液数滴
SL 79-1994	《矿化度的测定（重量法）》	过氧化氢溶液，1+1(V/V)	如蒸干残渣有色，待蒸发皿稍冷后，滴加过氧化氢溶液数滴

试样测定时蒸气浴可去除低沸点挥发性有机物，所以该步骤有机物去除主要考虑可通过 0.45 μ m 滤膜水中部分溶解性有机物。

水中溶解性有机物可用氧化处理法去除。常见的强氧化剂有：臭氧、氧气、浓硝酸、浓硫酸、氯酸钾、次氯酸、过氧化氢、溴、高锰酸钾、过氧化钠、三价铁离子等。其中浓硝酸、浓硫酸、氯酸钾、次氯酸、溴、过氧化钠、三价铁离子、高锰酸钾等均会引入其它盐类，影响全盐量测定结果。臭氧、氧气等气体不便于水浴加热法操作。

过氧化氢是一种常见的氧化剂，当水中存在多种有机污染物时，对含有 C-H 或者 C-C

键有机污染物的反应速度都非常快，几乎可使有机污染物同时得到去除；同时过氧化氢作为一种清洁型的氧化剂，氧化还原后的副产物仅为水，不产生二次污染且无任何盐类生成。综上所述，全盐量测定时有机物去除仍沿用原标准，选择滴加 30%过氧化氢溶液(1+1(V/V))。

此次标准修订，水样蒸气浴后均需经过氧化氢处理。考虑到原标准只在蒸干残渣有色后加入过氧化氢，标准编制组分别对标准物质和实际样品（蒸干残渣无色）滴加过氧化氢与不加过氧化氢进行全盐量测定，测定结果见表 5.13。根据结果来看，结果无显著性差别。

表 5.13 过氧化氢滴加测定结果比较

样品类型	残渣滴加过氧化氢测定均值 (mg/L)	残渣不加过氧化氢测定均值 (mg/L)	相对偏差 (%)
空白	ND	ND	—
标准物质 1 (200 mg/L)	197	199	-0.5
标准物质 2 (800 mg/L)	802	804	-0.1
实际样品 1	425	420	0.6
实际样品 2	949	952	-0.2

过氧化氢作为一种清洁型的化学氧化剂，在受热情况下，能够在短时间内去除水样中有机物并不产生二次污染。参考标准《矿化度的测定（重量法）》（SL 79-1994）有关内容，选择化学需氧量浓度为 38 mg/L~810 mg/L 的 4 种水样进行过氧化氢加入量试验。按照方法分析步骤操作，在样品体积剩余 5 ml~10 ml 且呈现黄色或黄褐色的蒸干末期，分别加入 0 ml、0.2 ml~0.5 ml、0.6 ml~1.0 ml 的过氧化氢溶液（5.4.3），结果表明加入适量的过氧化氢溶液，可以有效去除悬浮于水样表面的有机物，改善水样的蒸干效果，提高水样分析结果的精准度。统计结果见表 5.14。

表 5.14 过氧化氢溶液使用量实验结果 (n=6)

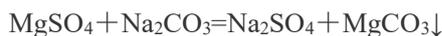
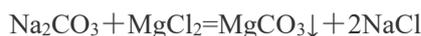
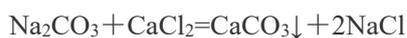
样品	化学需氧量(mg/L)	H ₂ O ₂ 溶液加入量(ml)	蒸干耗时 (min)	测定结果 (mg/L)	\bar{x} (mg/L)	RSD (%)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
地表水	38	0	185~200	468,504,463,546,472,457	485	7.0	500	86.4~110
		0.2~0.5	165~170	514,481,466,498,458,493	485	4.3		90.2~106
		0.6~1.0	170~180	461,506,476,519,483,470	486	4.6		89.2~108
地下水	129	0	180~200	812,905,940,801,814,936	868	7.6	750	85.8~112
		0.2~0.5	155~165	870,913,882,824,847,861	866	3.5		91.9~106
		0.6~1.0	160~170	903,828,856,890,831,894	867	3.8		90.4~107
生活污水	372	0	195~215	2497,2208,2071,2509,2352,2595	2372	8.5	1500	78.5~116
		0.2~0.5	150~160	2339,2415,2254,2426,2287,2421	2357	3.2		90.1~106
		0.6~1.0	150~165	2233,2401,2330,2435,2311,2426	2356	3.3		89.4~108

样品	化学需氧量(mg/L)	H ₂ O ₂ 溶液加入量(ml)	蒸干耗时(min)	测定结果(mg/L)	\bar{x} (mg/L)	RSD(%)	加标量(mg/L)	加标回收率(%)
工业废水	810	0	190~210	2612,2890,2876,2698,2720,2998	2799	5.2	2000	75.1~122
		0.2~0.5	140~155	2732,2662,2886,2740,2784,2750	2759	2.7		90.7~106
		0.6~1.0	150~165	2610,2702,2790,2798,2836,2794	2755	3.0		90.4~109

结果显示, 4种水样分析实验的蒸干耗时、精密度及加标回收率结果变化趋势基本一致, 样品蒸干末期加入 0.2 ml~0.5 ml 过氧化氢溶液可缩短 10%~30%的蒸干时间, 4种浓度水平的样品测定结果 ($n=6$) 的相对标准偏差均小于 5.0%, 加标回收率在 90.1%~106%之间。

5.7.5 干扰与消除

实际分析过程中, 发现样品中易潮解的物质有钙、镁的氯化物和硫酸盐。由于钙、镁的氯化物易吸水, 钙、镁的硫酸盐结晶水不易去除, 会使测定结果偏高, 加入碳酸钠使其转化为不易潮解的碳酸钙、碳酸镁, 以消除其影响。相关的化学反应方程式为:



无水碳酸钠具有较好的吸水性和较强的稳定性, 可用于水质全盐量分析过程中的脱水剂。在《矿化度的测定(重量法)》(SL 79-1994)、《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB/T 8538-2022)和《地下水水质分析方法》(DZ/T 0064.1-2021)等相关分析方法中均使用了一定量的碳酸钠作为脱水剂^[24,35-36], 以消除带来的恒重影响

为进一步验证无水碳酸钠在本方法 105 °C±2 °C烘干温度条件下消除干扰的可行性, 标准编制组在空蒸发皿中分别加入 0 g、0.05 g、0.1 g 和 0.2 g 无水碳酸钠, 按照方法分析步骤操作, 选择 3 种不同浓度水平的水样进行碳酸钠加入量试验。统计结果见表 5.15。

表 5.15 无水碳酸钠使用量实验结果 ($n \geq 6$)

样品属性	碳酸钠加入量(g)	空皿恒重 1 次合格率(%)	载样恒重 1 次合格率(%)	测定结果(mg/L)	\bar{x} (mg/L)	RSD(%)	分析耗时(h)
地表水	0	83.3	81.8	322,347,354,312,301,340	329	6.4	24
	0.05	91.7	83.3	337,344,315,350,318,310	329	5.1	19
	0.1	100	100	321,313,342,314,337,329	326	3.7	14
	0.2	100	100	328,317,309,327,346,329	326	3.8	14
地下水	0	84.6	75.0	569,558,517,579,501,509	539	6.3	24
	0.05	92.3	83.3	513,554,502,568,560,517	536	5.3	19
	0.1	100	100	522,531,526,539,515,553	531	2.5	14
	0.2	100	100	509,538,541,546,521,532	531	2.6	14
生活污水	0	81.8	75.0	1104,995,967,1145,1033,972	1036	7.1	27
	0.05	90.9	83.3	974,997,1123,1026,1078,941	1023	6.6	23
	0.1	100	95.2	955,1036,1005,1059,971,1050	1013	4.2	16

样品属性	碳酸钠加入量 (g)	空皿恒重 1 次合格率 (%)	载样恒重 1 次合格率 (%)	测定结果 (mg/L)	\bar{x} (mg/L)	RSD (%)	分析耗时 (h)
	0.2	100	100	1079,987,1030,1023,1005,956	1013	4.1	14

经统计, 3 种样品分析实验的恒重效果、精密度及分析效率变化趋势相对一致, 加入 0.1 g~0.2 g 无水碳酸钠作为脱水剂可将 1 次恒重合格率提高至 95.0% 以上, 分析总耗时缩短约 10 h, 样品测定结果 ($n=6$) 的相对标准偏差为 2.5%~4.2%。实验表明在本方法 105 °C \pm 2 °C 烘干温度条件, 加入 0.1 g~0.2 g 适量的无水碳酸钠脱水剂可优化恒重效果, 在达到良好的精密度同时提高分析效率。

为进一步确定碳酸钠消除干扰物的浓度范围, 选用市售氯化钙、硫酸镁标准物质, 配制全盐量浓度为 800 mg/L、1000 mg/L、1200 mg/L、1500 mg/L 的 12 种不同组成的样品, 以 0.1 g~0.2 g 无水碳酸钠作为脱水剂, 分别重复测定 3 次以上, 统计相对标准偏差、相对误差和恒重次数, 结果见表 5.16。

表 5.16 不同浓度水平的干扰项比对实验结果 ($n\geq 3$)

干扰物	理论值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	RSD (%)	RE (%)	恒重次数
CaCl ₂	800	817	1.4	2.1	1
CaCl ₂	1000	991	2.7	-0.9	1
CaCl ₂	1200	1299	5.6	8.3	2~3
CaCl ₂	1500	1663	6.2	10.9	2~4
MgSO ₄	800	786	2.5	-1.8	1
MgSO ₄	1000	1023	3.1	2.3	1
MgSO ₄	1200	1277	5.1	6.4	2~3
MgSO ₄	1500	1619	5.5	7.9	2~3
CaCl ₂ :MgSO ₄ =1:1	800	809	3.2	1.1	1
CaCl ₂ :MgSO ₄ =1:1	1000	986	4.0	-1.4	1
CaCl ₂ :MgSO ₄ =1:1	1200	1139	5.2	-5.1	1~2
CaCl ₂ :MgSO ₄ =1:1	1500	1587	5.4	5.8	2~3

统计分析实验结果, 可得出 2 点结论: 第一, 当理论浓度 \leq 1000 mg/L 时, 样品平行测定结果的相对标准偏差和相对误差均 $<$ 5%; 第二, 当理论浓度 $>$ 1000 mg/L 时, 样品平行测定结果的相对标准偏差和相对误差均 $>$ 5%, 恒重次数增至 2~4 次, 表明易干扰物质超过 1000 mg/L 时加入 0.1 g~0.2 g 无水碳酸钠后的干燥效果有所降低, 干燥恒重过程中吸湿潮解情况增加, 影响测定精密度和正确度。综上结果表明, 加入无水碳酸钠 0.1 g~0.2 g 能消除总质量浓度不大于 1000 mg/L 的钙、镁的氯化物或硫酸盐等易潮解物质带来的干扰。

5.7.6 方法分析步骤

5.7.6.1 容器恒重

将已编号的蒸发皿（5.5.4）放入烘箱（5.5.6）中，于 105 °C ± 2 °C 下干燥 2 h 后转移至干燥器（5.5.7）内，冷却至室温后用分析天平（5.5.1）称重记录；再将蒸发皿（5.5.4）放入烘箱（5.5.6）中，于 105 °C ± 2 °C 下干燥 1 h 后移至干燥器（5.5.7）内，冷却至室温后再次用分析天平（5.5.1）称重记录，当连续两次称重差值不大于 0.5 mg 时，取 2 次称重值均值记为蒸发皿的重量。

5.7.6.2 试样测定

准确量取试样（5.6.3）100 ml（可根据全盐量含量减少试样量）于已恒重的蒸发皿（5.5.4）中，平稳放置于水浴锅（5.5.5）内槽中，用蒸气浴蒸发至残余体积约 5 ml~10 ml。

待蒸发皿稍冷后，加入 0.2 ml~0.5 ml 过氧化氢溶液（5.4.3），若试样呈现黄色或黄褐色，继续加入过氧化氢溶液（5.4.3）直至残渣完全变白或颜色稳定不变为止。

将载样蒸发皿（5.5.4）放入烘箱（5.5.6）中，按照 5.7.6.1 步骤，干燥载样蒸发皿（5.5.4）至恒重，取 2 次称重值均值记为载样蒸发皿的重量。

5.7.6.3 空白试验

按照 5.7.6.2 相同操作步骤测定空白试样（5.6.4）。

5.8 结果计算与表示

水中全盐量计算，按照公式（1）计算：

$$\rho = \frac{w - w_0}{V} \times 10^6 \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中全盐量，mg/L；

w ——载样蒸发皿重量，g；

w_0 ——蒸发皿重量，g；

V ——水样体积，ml；

10^6 ——g 转变为 mg，ml 转变为 L 的单位转换系数。

5.9 方法检出限和测定下限

原标准中未明确检出限与检测下限区别，仅规定检测下限为 10 mg/L。综合天平感量、预处理过程带来的波动以及样品测定实际需求，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）要求，购置市售全盐量质量浓度为 2000 mg/L 的有证标准物质，首先制得原标准检测下限的 3~5 倍之间的 40 mg/L 空白加标样品，在实验室内进行检出限试验，结果算得的检出限为 22 mg/L，计算其 3~5 倍测算结果均大于 40 mg/L。依此类推尝试 60 mg/L 和 80 mg/L，计算的检出限均不满足所设样品浓度在检出限 3~5 倍范围内的要求。同理准确移取 $\rho=2000$ mg/L 的水质全盐量标准物质 50.00 ml 至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀制得含全盐量浓度为 100 mg/L 的空白加标样品，按照分析步骤，全过

程平行重复 7 次测定，计算测定结果的标准偏差 S ，按照公式（2）计算方法检出限。

$$MDL=S \times t_{(n-1,0.99)} \quad (2)$$

式中：MDL——方法检出限；

S —— n 次平行测定的标准偏差

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）；

n ——样品平行测定的次数。

本实验室按照方法中规定的分析步骤试验，对代表性实际样品重复测定 7 次，计算 7 次测定结果的标准偏差，依据检出限计算公式算得方法检出限与测定下限，统计结果见表 5.17。

表 5.17 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		A 组	B 组	C 组
测定结果 (mg/L)	1	104	93	107
	2	90	105	92
	3	91	93	101
	4	101	90	108
	5	93	105	90
	6	90	102	101
	7	105	106	105
平均值 (mg/L)		96	99	101
标准偏差 (mg/L)		6.78	6.87	7.09
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		21.3	21.6	22.3
测定下限 (mg/L)		85.2	86.4	89.2

经统计，3 组平行测定的平均值均满足相应检出限计算结果的 3~5 倍要求，考虑到实验结果的波动性，拟定方法检出限为 25 mg/L，以 4 倍检出限计算方法的测定下限为 100 mg/L。

5.10 精密度

按照标准适用范围，标准编制组选择 4 种不同类型的实际样品，涵盖地表水、地下水、生活污水和工业废水 4 类共 6 个不同浓度水平的样品，按照 5.7、5.8 中分析和计算步骤，采用水浴蒸干-重量法定量，分别进行样品平行 6 次测试水中全盐量的含量，计算标准偏差和相对标准偏差，统计结果见表 5.18。

表 5.18 实际样品精密度测试结果统计

平行样编号	地表水	地下水	生活污水	工业废水
-------	-----	-----	------	------

		内河水	灌溉水	井水	地热水	收集池水	废水
测定结果 (mg/L)	1	221	713	505	2769	1632	3502
	2	259	695	476	3045	1606	3433
	3	251	731	510	2676	1703	3479
	4	236	683	488	2760	1654	3492
	5	222	725	500	2648	1711	3525
	6	233	713	479	2852	1570	3697
平均值 (mg/L)		237	710	493	2792	1646	3521
标准偏差 (mg/L)		15.3	18.1	14.1	144	55.0	91.3
相对标准偏差 (%)		6.5	2.5	2.9	5.2	3.3	2.6

经统计, 含全盐量质量浓度水平在 237 mg/L~3521 mg/L 之间的 4 类 6 种代表性水样平行 6 次测定结果的相对标准偏差范围为 2.5%~6.5%。分析过程中, 地热水、废水含盐量高, 干燥恒重需要延长至 2 h。

5.11 正确度

准确称取 2.000 g 氯化钠、1.000 g 氯化镁、1.000 g 氯化钙于 50 ml 烧杯中, 用水溶解后转至 100 ml 容量瓶中, 混匀制得 40 g/L 的标准溶液, 分别以 200 mg/L、400 mg/L、800 mg/L、1000 mg/L、2000 mg/L 和 3200 mg/L 为加标量, 对 5.10 中 6 种代表性水样进行加标测定, 计算其加标回收率, 统计结果见表 5.19。同步测定 $\rho=1500$ mg/L (编号 BWZ7084-2016) 的全盐量标准样品, 6 次测定均值为 1493 mg/L, 相对误差为-0.5%, 满足证书 $\pm 2\%$ 的质控要求。

表 5.19 水中全盐量实际样品加标回收测试结果

编号			测定结果 (mg/L)							加标量	回收率范围 (%)
			1	2	3	4	5	6	均值		
地表水	内河水	本底	254	238	241	229	224	236	237	200	91.0~108
		加标后	436	453	457	443	409	421	437		
	灌溉水	本底	743	670	745	699	734	700	715	800	90.8~106
		加标后	1557	1429	1496	1569	1488	1437	1496		
地下水	井水	本底	515	463	510	490	501	479	493	400	92.1~109
		加标后	903	886	911	801	864	891	876		
	地热水	本底	2819	3037	2676	2810	2648	2869	2810	2000	90.7~110
		加标后	4763	5236	4709	4730	4507	4728	4779		
生活污水	收集池	本底	1569	1649	1744	1603	1760	1581	1651	1000	93.1~105
		加标后	2587	2611	2697	2510	2859	2679	2657		
工业废水	废水	本底	3517	3401	3626	3593	3430	3775	3557	3200	92.7~108

编号		测定结果 (mg/L)								
		1	2	3	4	5	6	均值	加标量	回收率范围 (%)
	加标后	6549	6445	7096	6977	6395	6804	6711		

经统计, 6 种水样在加标量为 200 mg/L~3200 mg/L 范围内的加标回收率为 90.7%~110%。

5.12 质量保证和质量控制

5.12.1 空白试验

每批样品应至少测定 1 个空白试样, 其测定结果应低于方法检出限。

5.12.2 平行样测定

每批样品 (少于20个) 应至少测定1个平行样, 测定结果的相对偏差应在±20%以内。

5.12.3 带标测试

每批样品应至少测定1个有证标准样品, 测定结果应在保证值范围内。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 要求, 新方法标准的目标物已有现行环境监测分析方法标准的, 应将新方法标准与现行标准进行比对。鉴于本方法属于修订标准方法, 且《水质 全盐量的测定 重量法》(HJ/T 51-1999) 是唯一现行有效测定水质全盐量的环境监测分析方法标准, 故重点考察新老方法各方面性能指标的差异性。经标准编制组梳理, 主要针对新老标准的适用范围、方法检出限及测定下限、试剂要求、样品保存、干扰及消除方法、质量保证与质量控制等内容逐一进行比较。统计见表 6.1。

结合新老方法特性, 按照配对样品 t 检验判定方法差异性有关实验要求, 采集地表水、地下水、工业废水、生活污水 4 类实际样品共 8 组、64 个。标准编制组对不同浓度含量的每个样品分别采用新方法 with 比对方法进行平行双样测定, 统计配对差结果并进行 t 检验判定。

表6.1 水质全盐量新老方法内容对比情况统计表

比较项目	新修订标准方法	原标准分析方法 (HJ/T 51-1999)	对比新老方法是否有优越性
适用范围	地表水、地下水、生活污水和工业废水	农田灌溉水质、地下水和城市污水	是
检出限与测定下限	取样量为 100 ml, 检出限: 25 mg/L 测定下限: 100 mg/L	取样量为 100 ml, 检测下限: 10 mg/L	是
试剂要求	新增无水碳酸钠试剂要求、增加了过氧化氢溶液配制。	缺少试剂配制要求	是

比较项目	新修订标准方法	原标准分析方法 (HJ/T 51-1999)	对比新老方法 是否有优越性
样品保存	采集后样品应尽快分析, 若不能及时分析, 应于 2 ℃~5 ℃下冷藏, 可保存 14 d。	无相关内容	是
干扰及消除	由于钙、镁的氯化物易吸水, 钙、镁的硫酸盐结晶水不易去除, 会使测定结果偏高, 可通过加入碳酸钠使其转化为碳酸盐消除其影响。在空蒸发皿中加入无水碳酸钠 0.1 g~0.2 g, 可消除总质量浓度不大于 1000 mg/L 的钙、镁的氯化物或硫酸盐等易潮解物带来的干扰。	无相关内容	是
结果表示	样品测定结果统一保留至整数位	无相关内容	是
质量保证与质量控制	规定了空白、平行和质控样品的检测频率及控制要求	无相关内容	是

6.2 方法比对过程及结论

标准编制组按照方法比对要求, 综合考虑比对方法的检出限、精密度、正确度等特性要求, 兼顾不同样品类别与目标物浓度高低水平, 选取了饮用水源水和灌溉用水2组共16个地表水样品、农村井水和人工地热水2组共16个地下水样品、污水排水口和污水收集池2组共16个生活污水、废水排口废水2组共16个工业废水样品为测试对象, 选择浓度为750 mg/L和2000 mg/L的标准样品进行同步带标分析, 用新老两种分析方法分别进行全过程配对测定, 比较样品分析结果, 进行配对样品测定t检验并判定两种方法是否存在显著差异。有关结果统计见表6.2。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)附录 B 有关方法比对的内容, 标准编制组依次分析统计了 8 组 64 个实际样品全盐量浓度均值水平覆盖 154 mg/L~2507 mg/L 的样品测定结果, 统计新老方法每组测定结果的配对差均值和配对差值标准偏差 S_d , 依据附录中公式 (B.1) 计算检验统计值 $t_{(n-1,0.95)}$, 并于查表对照值进行比较。经统计, 8 组样本数量为 8 个的检验统计量在 1.828~2.232 之间, 其结果均小于对照值 2.365; 同步分析的 2 个浓度水平全盐量标准样品测定结果均满足准确度要求。因此, 可判定选取的 8 组 64 个代表性样品的新老 2 种方法测定结果没有显著差异。鉴于本标准方法在各类样品分析结果上与原方法具有可比性, 且在方法特性指标控制方面优势明显, 建议加快推进该新修订标准的出台、实施。

表6.2 新方法与原标准配对测定结果统计表

水样类型		样本数量 (n)	新方法测定值 (mg/L)	比对方法测定值 (mg/L)	配对差值 (mg/L)	检验统计量 (t)	$t_{(n-1,0.95)}$	是否有显著差异
地表水	饮用水源水	1	179	173	6	1.854	2.365	否
		2	202	200	2			
		3	157	161	-4			
		4	192	189	3			
		5	178	174	4			
		6	154	156	-2			
		7	221	217	4			
		8	185	179	6			
	灌溉用水	1	298	300	-2	2.168	2.365	否
		2	341	334	7			
		3	401	396	5			
		4	239	241	-2			
		5	315	311	4			
		6	277	278	-1			

水样类型		样本数量 (n)	新方法测定值 (mg/L)	比对方法测定值 (mg/L)	配对差值 (mg/L)	检验统计量 (t)	$t_{(n-1,0.95)}$	是否有显著差异
		7	439	430	9			
		8	317	309	8			
地下水	农村井水	1	407	401	6	2.039	2.365	否
		2	332	321	11			
		3	480	476	4			
		4	473	467	6			
		5	298	302	-4			
		6	355	350	5			
		7	435	439	-4			
		8	278	272	6			
	人工地热水	1	1495	1487	8	2.134	2.365	否
		2	1582	1575	7			
		3	997	988	9			
		4	1265	1254	11			
		5	1399	1402	-3			
		6	1009	1016	-7			

水样类型		样本数量 (n)	新方法测定值 (mg/L)	比对方法测定值 (mg/L)	配对差值 (mg/L)	检验统计量 (t)	$t_{(n-1,0.95)}$	是否有显著差异
		7	1591	1587	4			
		8	1608	1596	12			
生活污水	污水排水口	1	719	708	11	1.828	2.356	否
		2	547	539	8			
		3	659	655	4			
		4	877	883	-6			
		5	614	607	7			
		6	495	500	-5			
		7	829	822	7			
		8	616	610	6			
	污水收集池	1	1930	1914	16	2.204	2.365	否
		2	1498	1493	5			
		3	2293	2289	4			
		4	2507	2518	-11			
		5	2020	2006	14			
		6	1522	1509	13			

水样类型		样本数量 (n)	新方法测定值 (mg/L)	比对方法测定值 (mg/L)	配对差值 (mg/L)	检验统计量 (t)	$t_{(n-1,0.95)}$	是否有显著差异
		7	1079	1074	5			
		8	1677	1670	7			
工业废水	废水排口	1	461	453	8	2.011	2.356	否
		2	675	678	-3			
		3	417	415	2			
		4	505	499	6			
		5	381	386	-5			
		6	319	311	8			
		7	563	557	6			
		8	555	548	7			
	锅炉废水	1	2205	2195	10	2.232	2.356	否
		2	1335	1327	8			
		3	1138	1130	8			
		4	1745	1749	-4			
		5	1128	1116	12			
		6	1502	1509	-7			

水样类型		样本数量 (n)	新方法测定值 (mg/L)	比对方法测定值 (mg/L)	配对差值 (mg/L)	检验统计量 (t)	$t_{(n-1,0.95)}$	是否有显著差异
		7	1059	1050	9			
		8	1825	1817	8			

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证单位与验证人员情况

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中有关方法验证工作的要求，进一步考察方法在各环境条件下的适用性和可操作性。考虑验证单位资质、水平及综合环境条件等因素，选取符合条件的6家实验室开展验证工作。包括：1）长江水利委员会水文局长江下游水环境监测中心（水利部门实验室）、2）江苏省地质调查研究院（国土部门实验室）、3）辽宁省大连生态环境监测中心（北方地区实验室）、4）江苏华测品标检测技术有限公司（第三方机构实验室）、5）福建省厦门市环境监测站（南方地区实验室）、6）江苏省泰州环境监测中心（长三角区域实验室）。

6家实验室参与验证人员均具备重量法测定水质全盐量样品的分析技术能力。按照验证方案，各家实验室组织2~4人开展相关实验工作，合计15名分析技术人员。经统计，各单位方法验证的负责人，从事相关分析工作年限均满足10年以上，具有工程师资格4名，高级工程师资格6名。参与验证人员符合本方法验证规定的人员条件。具体情况详见表7.1。

表 7.1 参与方法验证人员情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
长江水利委员会水文局长江下游水环境监测中心	朱锐	女	26	助理工程师	环境工程	4年
	张靓靓	女	26	助理工程师	化学	3年
	刘飞	女	31	工程师	环境科学	10年
江苏省地质调查研究院	杨程	男	37	高级工程师	分析化学	12年
	刘秋香	女	38	高级工程师	分析化学	13年
辽宁省大连生态环境监测中心	张倩	女	36	高级工程师	微生物学	12年
	杨硕	女	35	工程师	生物科学	13年
江苏华测品标检测技术有限公司	吴萍	女	39	高级工程师	农药学	13年
	刘宁	女	25	技术员	分析与检验	4年
福建省厦门市环境监测站	黄辰	男	42	高级工程师	林学	19年
	林水益	男	36	工程师	化学	13年
江苏省泰州环境监测中心	毛慧	女	36	高级工程师	物理化学	11年
	吴晶	女	32	工程师	环境工程	8年
	王海燕	女	29	助理工程师	制药工程	5年
	徐燕	女	31	技术员	环境工程	1年

7.1.2 方法验证方案说明

7.1.2.1 方法检出限、测定下限的确定

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A.1.1 和 A.2 要求，本方法的空白试验中未检出目标物，故选定空白加标样品试验方式确定检出限。标准编制组购置市售含全盐量质量浓度为 2000 mg/L 的有证标准物质，准确移取 $\rho=2000$ mg/L 的水质全盐量标准物质 50.00 ml 至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀制得含全盐量浓度为 100 mg/L 的空白加标样品。统一分发上述样品，组织 6 家实验室按照分析步骤，分别重复 7 次及以上测定并计算方法检出限和测定下限。将统计结果中最大值作为本标准方法检出限和测定下限。

7.1.2.2 方法精密度的确定

标准编制组向验证单位提供统一的实际样品，6 家有资质的实验室按照验证方案进行方法验证，汇总有关数据统计方法精密度指标参数。选取全盐量浓度在 200 mg/L~3500 mg/L 之间涵盖适用范围的 4 类 6 个不同浓度水平的实际样品，即以城市内河水、农田灌溉水为代表的地表水，以井水、地热水为代表的地下水，以污水收集池为代表的生活污水，以废水排口为代表的工业废水，按照本方法规定的分析步骤，采用水浴蒸干-重量法定量，计算平行 6 次测定结果的标准偏差和相对标准偏差，统计 6 家实验室测定结果计算重复性限和再现性限结果。

7.1.2.3 方法正确度的确定

标准编制组向验证单位提供统一的标准样品和实际样品，6 家有资质的实验室按照验证方案进行方法验证，汇总有关数据统计方法正确度指标参数。购置质量浓度为 1500 mg/L（编号 BWZ7084-2016）的水质全盐量标准物质，配制并统一分发浓度为 300 mg/L、750 mg/L 和 1500 mg/L 的标准样品至各实验室进行方法准确度验证，统计平行 6 次测定的相对误差结果。选取样品量充足、涵盖本方法水质类别且覆盖低、中、高 3 种浓度水平的代表性实际样品进行加标回收试验（ $n \geq 6$ ），依据实际样品浓度水平选择加标量分别为 300 mg/L、500 mg/L 和 1000 mg/L，计算其加标回收率并统计加标回收率最终值结果。

7.2 方法验证过程及结论

2020 年 12 月~2021 年 3 月，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，综合考虑仪器设备、人员技能、环境条件等因素，标准编制组选取了长江水利委员会水文局长江下游水环境监测中心、江苏省地质调查研究院、辽宁省大连生态环境监测中心、江苏华测品标检测技术有限公司和福建省厦门市环境监测站共 6 家具备资质的代表性实验室，按照验证方案要求，顺利完成方法验证工作，未提出相关方法的改进建议。

标准编制组汇总统计 6 家实验室验证数据，对照 GB/T 6379.6-2009 标准，在统计分析时未发现异常值。统计方法检出限、测定下限，精密度和正确度指标验证结果如下。

关于方法检出限和测定下限：标准编制组根据验证方案，统一分发全盐量浓度为 100 mg/L 的空白加标样品，组织 6 家实验室按照方法步骤，分别重复 7 次及以上测定，计算方法检出限和测定下限。经统计，各实验室算得方法检出限为 20.0 mg/L~23.3 mg/L，测定下限为 80.0 mg/L~93.2 mg/L，对空白加标样品的测定均值为 97 mg/L~102 mg/L，满足样品浓度在所得方法检出限 3~5 倍的要求。故本方法检出限为 25 mg/L、测定下限为 100 mg/L。

关于方法精密度：标准编制组统一分发涵盖方法适用范围的 4 类 6 个（编号 A~F）不同全盐量浓度水平的实际水样，6 家实验室按照方法步骤分别对 6 种实际水样平行 6 次测定。经统计，实验室间相对标准偏差分别为 7.4%、3.7%、7.5%、3.6%、2.6%和 2.7%；重复性限依次为 37.0 mg/L、37.8 mg/L、40.3 mg/L、178 mg/L、89.3 mg/L 和 182 mg/L，再现性限依次为 56.6 mg/L、75.0 mg/L、100 mg/L、288 mg/L、135 mg/L 和 304 mg/L。

关于方法正确度：标准编制组统一分发全盐量浓度为 300 mg/L、750 mg/L 和 1500 mg/L 的标准物质，6 家实验室按照方法步骤分别对 3 种标准物质进行 6 次重复测定。经统计，各实验室对 3 种浓度水平全盐量有证标准物质测定结果均满足准确度要求，测试结果的相对误差范围为-2.0%~1.0%、-0.8%~0.8%和-1.5%~0.5%，实验室间相对误差最终值依次为：-0.20%±2.40%、0.11%±1.26%和-0.20%±1.64%。标准编制组选定覆盖低、中、高 3 种浓度水平的代表性实际样品进行加标回收试验（ $n \geq 6$ ），加标量分别为 300 mg/L、500 mg/L 和 1000 mg/L，加标回收率范围分别为 90.0%~111%、90.2%~111%和 89.4%~111%；统计加标回收率最终值依次为 99.0%±6.6%、98.4%±10.6%、100%±7.4%。

本方法具有较好地重复性和再现性，方法各项特性指标均达到预期要求。根据方法验证有关结论，进一步明确方法质量保证和质量控制要求。

（1）空白实验：规定每批样品应至少测定 1 个空白试样，其测定结果应低于方法检出限。

（2）精密度：规定每批样品（少于 20 个）应至少测定 1 个平行样，测定结果的相对偏差应在±20.0%以内。

（3）正确度：规定每批样品应至少测定 1 个有证标准样品，测定结果应在保证值范围内。

8 与开题报告的差异说明

根据开题论证会上专家意见将标准名称更改为《水质 全盐量的测定 重量法》（HJ 51-1999）标准的修订。

9 标准征求意见稿技术审查情况

2023 年 5 月 18 日，由生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿技术审查会（视频会），专家组听取了标准编制单位所作的标准征求意见稿及标准说明的内容介绍，经质询、讨论，未通过该标准征求意见稿的技术审查。形成的审查意见为：（1）标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整；（2）标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了调研；（3）标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容较完善。建议按照以下

3点意见修改完善：（1）编制说明中进一步补充调研有关可滤残渣、溶解性总固体及矿化度等术语与本标准全盐量适用的排放控制标准等管理要求，完善术语定义表述；（2）标准文本中完善原理、干扰和消除、实验用水、仪器和设备等内容表述；（3）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2023年7月17日，由生态环境部生态环境监测司再次组织召开了本标准征求意见稿技术审查会（视频会），专家组听取了标准编制单位所作的标准征求意见稿及标准说明的内容介绍，经质询、讨论，通过该标准征求意见稿的技术审查。形成的审查意见为：（1）标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；（2）标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；（3）标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：（1）进一步确认干扰和消除章节使用碳酸盐消除干扰的可行性，完善试样制备中腐蚀性样品处理相关内容；（2）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，进一步修改完善了标准征求意见稿和编制说明。

10 标准实施建议

无。

11 参考文献

- [1] 吴昌娟, 张玉龙, 虞娜, 等. 保护地节点渗灌下水肥耦合对土壤全盐量的影响[J]. 土壤通报, 2013, 44(4):897-904.
- [2] 韩丙芳, 田军仓, 杨金忠. 膜上灌水对玉米田土壤水盐变化特征的影响[J]. 水土保持学报, 2015, 29(6): 252-257.
- [3] 李津立. 天津园林绿化土壤及灌溉水全盐量测定质量法和电导法的数理统计关系[J]. 黑龙江农业科学, 2020, 7(1):81-83, 87.
- [4] Dae Hyun Kim. A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates[J]. Desalination, 2011, 270: 1-8.
- [5] 于永辉, 孙承林, 杨旭, 等. 合成化工高盐废水的零排放工艺设计及研究[J]. 城市环境与城市生态, 2013, 26(1): 44-46.
- [6] 张新妙, 刘正, 赵鹏. 膜蒸馏技术在石化废水处理领域的应用进展 [J]. 化工环保, 2009, 29(1):35-37.
- [7] 郭森, 童莉, 周学双, 等. 煤化工行业高含盐废水处理探讨[J]. 煤化工, 2011, 17(1): 27-30.
- [8] 钟璟, 韩光鲁, 陈群. 高盐有机废水处理技术研究新进展 [J]. 化工进展, 2012, 31(4): 920-926.
- [9] 颜培东, 张进明, 张刚, 等. 造纸企业污水全盐量过程控制[J]. 科技创新导报, 2019, 16(26):112, 114.
- [10] GB 5084-2021 农田灌溉水质标准[S].
- [11] GB 14848-2017 地下水质量标准[S].
- [12] GB/T 1576-2018 工业锅炉水质[S].
- [13] GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准[S].
- [14] GB/T 18920-2020 城市污水再生利用 城市杂用水水质[S].
- [15] GB/T 20922-2007 城市污水再生利用农田灌溉用水水质[S].
- [16] GB/T 19772-2005 城市污水再生利用 地下水回灌水质[S].
- [17] CJ 244-2007 游泳池水质标准[S].
- [18] GB 8537-2018 食品安全国家标准 饮用天然矿泉水[S].
- [19] GB/T 31962-2015 污水排入城镇下水道水质标准[S].
- [20] CJ/T 206-2005 城市供水水质标准[S].
- [21] DB32/939-2020 《化学工业水污染物排放标准》[S].
- [22] 沈照理, 朱宛华, 钟佐燊. 水文地球化学基础[M]. 北京出版社, 1993:83-86.
- [23] 张启新. 地下水中溶解性总固体、含盐量、矿化度之间关系分析[J]. 地下水, 2016, 38(6):42-43.
- [24] HJ/T 51-1999 水质 全盐量的测定 重量法[S].
- [25] SL79-1994 中华人民共和国国家水利部 矿化度的测定(重量法)[S].
- [26] GB/T 5750.4-2023 生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标[S].

- [27] 水和废水监测技术分析方法（第四版）[M].中国环境科学出版社, 2006:106-107.
- [28] EPA Method 160.1 Total Dissolved Solids[S].
- [29] ASTM D5907-2013 Standard Test Methods for Filterable Matter (Total Dissolved Solids) and Nonfilterable Matter (Total Suspended Solids) in Water[S].
- [30] BS EN 15216-2007 Characterization of waste - Determination of total dissolved solids (TDS) in water and eluates[S].
- [31] JIS K 0102-2013 Testing methods for industrial wastewater[S].
- [32] NIEA W210.57A-2006 水中总溶解固体及悬浮固体检测方法-103℃~105℃干燥[S].
- [33] 温丽, 吴王芳. 水中悬浮物相关标准对比探讨[J]. 环境监控与预警, 2015, 7(6):59-62.
- [34] 水和废水无机及综合指标监测分析方法. 北京: 中国环境出版集团[M].
- [35] GB/T 8538-2022 食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法[S].
- [36] DZ/T 0064.9-2021 地下水水质分析方法 第9部分: 溶解性固体总量的测定 重量法[S].
- [37] CJ/T 51-2018 城市污水水质检验方法标准[S].
- [38] 尹桂兰. 重量法测定水中悬浮物和全盐量的不确定度评定[J]. 油气田环境保护, 2016, 26(2):47-48, 62.
- [39] 王伟, 鲁东霞. 水中全盐量的电导法测定. 中国环境监测, 1996, 12(5):26-27.
- [40] 王学艳, 张忠萍. 基于电导率与 TDS 及全盐量的关系研究[J]. 黑龙江水利科技, 2008, 36(1):7-8.
- [41] 徐立, 陈文革. 溶解性总固体测定方法的改进. 中国公共卫生, 2003, 19(1):86.
- [42] 刘丽菁, 邱文倩. 称量法测定水中溶解性总固体方法改进的探讨. 海峡预防医学杂志, 2003, 9(6):44.
- [43] 郭浩, 刘昕松, 马振英. 废纸制浆造纸废水高含盐量处理方式探讨[J]. 设备管理与维修, 2017, 402(6):125-126.
- [44] 刘盼盼, 白玲. 重量法和电导法测定无机盐含盐量的比较[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2015, 25(6):83-86.
- [45] 师帅, 宁夏, 刘小芳, 等. 电导法测定垃圾渗沥液中全盐量的探讨[J]. 环境卫生工程, 2014, 22(4):27-28.
- [46] 李津立. 天津园林绿化土壤及灌溉水全盐量测定质量法和电导法的数理统计关系[J]. 黑龙江农业科学, 2020, No.308(02):81-83+87.
- [47] 季竹敏, 魏苏凤. 水中全盐量的重量法不确定度评定及测定[J]. 广东化工, 2021, 48(23):185-187.
- [48] 丁森, 王珍珍. 日照海洋环境监测站海域表层海水盐度的变化特征[J]. 海洋开发与管
理, 2020, 20(2):63-65.
- [49] 方长芳, 修义瑞, 张学宏, 等. 东北亚海温度盐度主要特征研究[J]. 海洋测绘, 2019, 39(6):73-78.
- [50] 武云龙, 陈括, 匡翠萍, 等. 长江口枯季盐度锋对深水航道及横沙东滩圈围工程的响应特征[J]. 水动力学研究与进展 2022, 37(1):115-124.
- [51] 许金电, 邱云, 靖春生, 等. 印度洋混合层盐度季节变化机制研究[J]. 海洋学报, 2021,

43(11):32-45.

[52] 施思, 骆政, 徐昕. 2018 年长江口枯季盐度监测与分析[J]. 水利水电快报, 2021, 43(10):75-80,87.

[53] 梅思钰, 余珂, 陈保卫. 盐度影响珠江口浮游细菌形成特殊生态位[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2021, 57(5):903-915.

[54] 牛原, 邱志伟, 刘瑞翔, 等. SMAP 卫星海表盐度产品精度评定与全球海表盐度特征分析[J]. 海洋学研究, 2021, 39(3):53-62.

[55] 李桂敏, 杜雨蒙, 张浩男, 等. 唐山三岛海洋站水文要素特征分析[J]. 科学技术创新, 2022, 17(7):21-24.

[56] 李禹辉, 邱云, 杨龙奇, 等. 大亚湾及其邻近海域夏季温度、盐度的分布特征[J]. 应用海洋学学报, 2021, 40(2):284-292.

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 全盐量的测定 重量法

项目承担单位：江苏省南京环境监测中心

验证单位：长江水利委员会水文局长江下游水环境监测中心、江苏省地质调查研究院、辽宁省大连生态环境监测中心、江苏华测品标检测技术有限公司、福建省厦门市环境监测站、江苏省泰州环境监测中心

项目负责人及职称：徐荣（高级工程师）、孙娟（高级工程师）

通讯地址及电话：南京市鼓楼区虎踞路 175 号 电话：025-83336980

报告编写人及职称：孙娟（高级工程师）、严瑾（工程师）

报告日期：2022 年 3 月 25 日

1 原始测试数据

1.1 参加验证实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见表 1-1~表 1-3。其中实验室编号 1 为长江水利委员会水文局长江下游水环境监测中心，编号 2 为江苏省地质调查研究院，编号 3 辽宁省大连生态环境监测中心，编号 4 江苏华测品标检测技术有限公司，编号 5 福建省厦门市环境监测站，编号 6 江苏省泰州环境监测中心。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

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
长江水利委员会水文局长江下游水环境监测中心	朱锐	女	26	助理工程师	环境工程	4年
	张靓靓	女	26	助理工程师	化学	3年
	刘飞	女	31	工程师	环境科学	10年
江苏省地质调查研究院	杨程	男	37	高级工程师	分析化学	12年
	刘秋香	女	38	高级工程师	分析化学	13年
辽宁省大连生态环境监测中心	张倩	女	36	高级工程师	微生物学	12年
	杨硕	女	35	工程师	生物科学	13年
江苏华测品标检测技术有限公司	吴萍	女	39	高级工程师	农药学	13年
	段秀锋	男	31	工程师	环境工程	9年
	刘宁	女	25	技术员	分析与检验	4年
福建省厦门市环境监测站	黄辰	男	42	高级工程师	林学	19年
	林水益	男	36	工程师	化学	13年
江苏省泰州环境监测中心	毛慧	女	36	高级工程师	物理化学	11年
	吴晶	女	32	工程师	环境工程	8年
	王海燕	女	29	助理工程师	制药工程	5年
	徐燕	女	31	技术员	环境工程	1年

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	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）
长江水利委员会水文局长江下游水环境监测中心	分析天平	梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司，AL204	1231260699	量程 1 mg~1000 kg；不确定度±0.004 mg~±15 g；准确度I级
	水浴锅	江苏金坛市金城固胜实验仪器厂 HH-S8	140910421	温度误差 0.4 ℃；温度波动度±0.2 ℃；温度均匀度 0.3 ℃。
	干燥箱	上海一恒科学仪器有限公司	1009442	温度误差-0.5 ℃；温度波动

验证实验室	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）
		DHG-9140A		度±0.3℃；温度均匀度1.5℃
江苏省地质调查研究院	分析天平	梅特勒-托利多 XSR105DU/A	HX095-4	已校准
	水浴锅	江苏金坛杰瑞尔电器有限公司 HH-6	38360	良好
	干燥箱	上海三发 DHG-9623A	HX100	已校准
辽宁省大连生态环境监测中心	分析天平	赛多利斯科学仪器有限公司, BSA224S-CW	23991467	已检定, 最大量程 220 g, 最小感量 0.0001 g。
	电热恒温水浴锅	上海喆图科学仪器有限公司, TWS-28 型	Zt19074548-1042	良好
	电热恒温鼓风干燥箱	上海森信实验仪器有限公司, DGG-9070A	11112426	已校准
	纯水机	威立雅水处理技术（上海）有限公司, Option-S15	0700457	/
江苏华测品标检测认证技术有限公司	分析天平	上海海康, FA2004	TTE20161055	良好, 0.1 mg~210 mg
	水浴锅	上海恒一, HWS-28	TTE20161078	良好, 0℃~100℃。
	干燥箱	上海精宏, DHG9203A	TTE20161310	良好, 室温+20℃~400℃。
厦门市环境监测站	分析天平	Sartorius,BS210S	DQ-51	已检定, 最大量程 210 g, 最小感量 0.0001 g。
	水浴锅	常州国华 HH-6	DQ-F13	良好
	干燥箱	上海博迅实业有限公司 GZX-9030MBE	DQ-F10	校准, RT+5℃~250℃, 偏差±1℃。
	电热鼓风干燥箱	上海一恒科技有限公司 DHG-9070A	SZ-F17	校准, RT+10℃~250℃, 偏差±1℃。
	纯水机	MILLPORE, TM-D24UV	SZ-F20	/
江苏省泰州环境监测中心	分析天平	梅特勒-托利多,EL-104	THJ-A-238	已检定, 最大量程 210 g, 最小感量 0.0001 g。
	电热鼓风干燥箱	上海博迅实业有限公司医疗设备厂, GZX-9140MBE	THJ-A-337	校准
	电热鼓风干燥箱	上海博迅实业有限公司医疗设备厂, GZX-9140MBE	THJ-A-184	校准
	水浴锅	上海双捷实验设备有限公司, HH-10	THJ-A-277	良好
	水浴锅	上海双捷实验设备有限公司, HH-10	THJ-A-278	良好
	纯水机	威立雅水处理技术（上海）有限公司, PURELAB FLEX 超纯水仪	THJ-A-154	/

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证实验室	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
长江水利委员会水文局长江下游	标准物质	北京北方伟业计量技术研究院	/
	无水碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)	国药集团化学试剂有限公司	分析纯

验证实验室	名称	生产厂家、规格	纯化处理办法
水环境监测中心	过氧化氢 (H ₂ O ₂)	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
江苏省地质调查研究院	标准物质	北京北方伟业计量技术研究院	/
	无水碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	过氧化氢 (H ₂ O ₂)	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
辽宁省大连生态环境监测中心	标准物质	北京北方伟业计量技术研究院	/
	无水碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)	上海虹光化工厂有限公司	分析纯
	过氧化氢 (H ₂ O ₂)	天津津科精细化工研究所	优级纯
江苏华测品标检测认证技术有限公司	标准物质	北京北方伟业计量技术研究院	/
	无水碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)	天津科密欧化学试剂有限公司	分析纯
	过氧化氢 (H ₂ O ₂)	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
厦门市环境监测站	标准物质	北京北方伟业计量技术研究院	/
	无水碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
	过氧化氢 (H ₂ O ₂)	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
江苏省泰州环境监测中心	标准物质	北京北方伟业计量技术研究院	/
	无水碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
	过氧化氢 (H ₂ O ₂)	国药集团化学试剂有限公司	优级纯

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)附录 A.1.1 和 A.2 要求,标准编制组根据验证方案,购置市售含全盐量质量浓度为 2000 mg/L 的有证标准物质,准确移取 $\rho=2000$ mg/L 的水质全盐量标准物质 50.00 ml 至 1000 ml 容量瓶中,用水定容至标线,混匀制得含全盐量浓度为 100 mg/L 的空白加标样品。统一分发上述样品,组织 6 家实验室按照分析步骤,分别重复 7 次及以上测定并计算方法检出限和测定下限。

表 1-4 全盐量的检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 长江水利委员会

水文局长江下游水环境监测中心

测试日期: 2021 年 1~3 月

平行样品编号	试样	
测定结果 (mg/L)	1	107
	2	104
	3	96
	4	90
	5	98
	6	93
	7	91
平均值 (mg/L)	97	
标准偏差 (mg/L)	6.48	
<i>t</i> 值	3.143	

平行样品编号	试 样
方法检出限 (mg/L)	20.4
测定下限 (mg/L)	81.6

表 1-5 全盐量的检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省地质调查研究院

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行样品编号	试 样	
测定结果 (mg/L)	1	92
	2	105
	3	106
	4	103
	5	95
	6	103
	7	91
平均值 (mg/L)	99	
标准偏差 (mg/L)	6.40	
<i>t</i> 值	3.143	
方法检出限 (mg/L)	20.1	
测定下限 (mg/L)	80.4	

表 1-6 全盐量的检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行样品编号	试 样	
测定结果 (mg/L)	1	105
	2	91
	3	93
	4	107
	5	92
	6	106
	7	105
平均值 (mg/L)	99	
标准偏差 (mg/L)	7.40	
<i>t</i> 值	3.143	
方法检出限 (mg/L)	23.3	
测定下限 (mg/L)	93.2	

表 1-7 全盐量的检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏华测品标检测技术有限公司

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行样品编号		试 样
测定结果 (mg/L)	1	91
	2	105
	3	107
	4	108
	5	93
	6	107
	7	105
平均值 (mg/L)		102
标准偏差 (mg/L)		7.13
<i>t</i> 值		3.143
方法检出限 (mg/L)		22.4
测定下限 (mg/L)		89.6

表 1-8 全盐量的检出限、测定下限测试数据表

验证单位：福建省厦门市环境监测站

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行样品编号		试 样
测定结果 (mg/L)	1	95
	2	103
	3	90
	4	104
	5	90
	6	92
	7	103
平均值 (mg/L)		97
标准偏差 (mg/L)		6.42
<i>t</i> 值		3.143
方法检出限 (mg/L)		20.2
测定下限 (mg/L)		80.8

表 1-9 全盐量的检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行样品编号	试 样	
测定结果 (mg/L)	1	104
	2	93
	3	91
	4	105
	5	102
	6	91
	7	93
平均值 (mg/L)	97	
标准偏差 (mg/L)	6.35	
<i>t</i> 值	3.143	
方法检出限 (mg/L)	20.0	
测定下限 (mg/L)	80.0	

1.3 方法精密度测试数据

选取全盐量浓度范围在 200 mg/L~3500 mg/L 之间，涵盖本方法适用范围的 4 类 6 个不同浓度水平的实际样品，即地表水（样 A 和样 B）、地下水（样 C 和样 D）、生活污水（样 E）、工业废水（样 F），平行测定 6 次及以上，统计标准偏差及相对标准偏差结果。

表 1-10 水质全盐量精密度测定结

验证单位：长江水利委员会

水文局长江下游水环境监测中心

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行样编号	实际样品（全盐量）						
	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E	样品 F	
测定结果 (mg/L)	1	221	642	406	2396	1475	3252
	2	215	628	414	2426	1467	3356
	3	208	626	401	2332	1480	3208
	4	212	638	422	2432	1454	3324
	5	211	634	408	2284	1472	3152
	6	205	641	426	2332	1462	3084
平均值 (mg/L)	212	635	413	2367	1468	3229	
标准偏差 (mg/L)	5.6	6.7	9.7	59.8	9.4	103.0	
相对标准偏差 (%)	2.6	1.1	2.3	2.5	0.6	3.2	

表 1-11 水质全盐量精密度测定结果

验证单位：江苏省地质调查研究院

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行样编号		实际样品（全盐量）					
		样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E	样品 F
测定结果 (mg/L)	1	218	628	448	2494	1482	3450
	2	214	632	456	2466	1520	3468
	3	216	640	460	2508	1518	3434
	4	212	628	454	2516	1526	3470
	5	242	640	476	2510	1538	3538
	6	250	656	480	2530	1518	3470
平均值 (mg/L)		225	637	462	2504	1517	3472
标准偏差 (mg/L)		16.3	10.6	12.8	22.0	18.8	35.5
相对标准偏差 (%)		7.2	1.7	2.8	0.9	1.2	1.0

表 1-12 水质全盐量精密度测定结果

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行样编号		实际样品（全盐量）					
		样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E	样品 F
测定结果 (mg/L)	1	237	670	546	2286	1406	3170
	2	259	713	465	2290	1364	3230
	3	250	670	513	2280	1354	3394
	4	268	704	488	2360	1453	3308
	5	228	689	501	2245	1475	3140
	6	264	652	489	2397	1404	3250
平均值 (mg/L)		251	683	500	2310	1409	3249
标准偏差 (mg/L)		15.8	23.1	27.5	56.9	47.7	92.7
相对标准偏差 (%)		6.3	3.4	5.5	2.5	3.4	2.9

表 1-13 水质全盐量精密度测定结果

验证单位：江苏华测品标检测技术有限公司

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行样编号		实际样品（全盐量）					
		样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E	样品 F
测定结果 (mg/L)	1	201	613	406	2306	1419	3304
	2	219	630	424	2294	1542	3180
	3	196	607	418	2300	1462	3246
	4	203	624	403	2298	1475	3348
	5	210	636	409	2012	1440	3274
	6	212	628	420	2358	1439	3272
平均值 (mg/L)		207	623	413	2261	1463	3271
标准偏差 (mg/L)		8.4	11.0	8.5	124.4	43.4	56.5
相对标准偏差 (%)		4.1	1.8	2.1	5.5	3.0	1.7

表 1-14 水质全盐量精密度测定结果

验证单位：福建省厦门市环境监测站

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行样编号		实际样品（全盐量）					
		样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E	样品 F
测定结果 (mg/L)	1	209	635	457	2386	1511	3350
	2	198	633	452	2392	1508	3372
	3	224	640	458	2412	1506	3370
	4	201	635	448	2390	1520	3374
	5	235	631	443	2400	1491	3368
	6	225	635	452	2386	1506	3362
平均值 (mg/L)		215	635	452	2394	1507	3366
标准偏差 (mg/L)		14.8	3.0	5.6	10.1	9.4	8.9
相对标准偏差 (%)		6.9	0.5	1.2	0.4	0.6	0.3

表 1-15 水质全盐量精密度测定结果

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行样编号		实际样品（全盐量）					
		样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E	样品 F
测定结果 (mg/L)	1	230	613	442	2275	1490	3350
	2	209	626	413	2365	1435	3365
	3	227	634	434	2310	1445	3285
	4	195	606	443	2275	1535	3395
	5	200	587	429	2340	1460	3345
	6	207	616	438	2350	1500	3300
平均值 (mg/L)		211	614	433	2319	1478	3340
标准偏差 (mg/L)		14.2	16.4	11.2	38.7	37.8	41.0
相对标准偏差 (%)		6.7	2.7	2.6	1.7	2.6	1.2

1.4 方法正确度测试数据

购置市售含全盐量质量浓度为 1500 mg/L、扩展不确定度 ($k=2$) 为 2% 的标准物质 (产品编号 BW27084-2016)，使用实验用水准确稀释 5 倍、2 倍后，制得不同浓度水平的全盐量标准样品，分别对含全盐量浓度 300 mg/L、750 mg/L 和 1500 mg/L 的标准物质进行 6 次重复测定，计算有证标准物质测定结果的平均值和相对误差。

选取地表水、地下水、生活污水覆盖低、中、高 3 种浓度水平的代表性实际样品进行加标回收试验 ($n \geq 6$)，加标量分别为 300 mg/L、500 mg/L 和 1000 mg/L，计算其加标回收率并统计结果。

表 1-16 有证标准物质测试数据

验证单位：长江水利委员会

水文局长江下游水环境监测中心

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行号		有证标准物质		
		S1 (300 mg/L)	S2 (750 mg/L)	S3 (1500 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	304	742	1495
	2	290	761	1526
	3	300	779	1479
	4	309	750	1482
	5	293	767	1529
	6	288	737	1527
平均值 (mg/L)		297	756	1506
扩展不确定度 ($k=2$)		3%	2%	2%
相对误差 (%)		-0.9	0.8	0.4

表 1-17 有证标准物质测试数据

验证单位：江苏省地质调查研究院

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行号		有证标准物质		
		S1 (300 mg/L)	S2 (750 mg/L)	S3 (1500 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	294	761	1502
	2	301	743	1518
	3	309	756	1500
	4	312	753	1480
	5	305	747	1526
	6	291	752	1516
平均值 (mg/L)		302	752	1507
扩展不确定度 (k=2)		3%	2%	2%
相对误差 (%)		0.7	0.3	0.5

表 1-18 有证标准物质测试数据

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行号		有证标准物质		
		S1 (300 mg/L)	S2 (750 mg/L)	S3 (1500 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	301	745	1488
	2	310	739	1467
	3	306	749	1482
	4	300	751	1500
	5	297	760	1484
	6	304	744	1504
平均值 (mg/L)		303	748	1488
扩展不确定度 (k=2)		3%	2%	2%
相对误差 (%)		1.0	-0.3	-0.8

表 1-19 有证标准物质测试数据

验证单位：江苏华测品标检测技术有限公司

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行号		有证标准物质/标准样品		
		S1 (300 mg/L)	S2 (750 mg/L)	S3 (1500 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	294	733	1456
	2	300	751	1472
	3	290	742	1518
	4	287	739	1474
	5	301	749	1456
	6	292	750	1486
平均值 (mg/L)		294	744	1477

平行号	有证标准物质/标准样品		
	S1 (300 mg/L)	S2 (750 mg/L)	S3 (1500 mg/L)
扩展不确定度 ($k=2$)	3%	2%	2%
相对误差 (%)	-2.0	-0.8	-1.5

表 1-20 有证标准物质测试数据

验证单位：福建省厦门市环境监测站

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行号	有证标准物质/标准样品			
	S1 (300 mg/L)	S2 (750 mg/L)	S3 (1500 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	302	759	1480
	2	293	745	1526
	3	313	751	1514
	4	289	737	1510
	5	306	762	1529
	6	309	740	1489
平均值 (mg/L)		302	749	1508
扩展不确定度 ($k=2$)		3%	2%	2%
相对误差 (%)		0.7	-0.1	0.5

表 1-21 有证标准物质测试数据

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行号	有证标准物质/标准样品			
	S1 (300 mg/L)	S2 (750 mg/L)	S3 (1500 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	309	764	1497
	2	299	759	1506
	3	292	748	1487
	4	285	766	1503
	5	303	759	1500
	6	300	740	1483
平均值 (mg/L)		298	756	1496
扩展不确定度 ($k=2$)		3%	2%	2%
相对误差 (%)		-0.7	0.8	-0.3

表 1-22 实际样品加标测试数据

验证单位：长江水利委员会

水文局长江下游水环境监测中心

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行号		实际样品					
		样品 A 加标 1		样品 C 加标 2		样品 E 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	221	509	406	891	1475	2405
	2	215	494	414	889	1467	2377
	3	208	520	401	861	1480	2540
	4	212	539	422	876	1454	2380
	5	211	523	408	919	1472	2492
	6	205	529	426	936	1462	2510
平均值 (mg/L)		212	519	413	895	1468	2451
加标量 (mg/L)		300		500		1000	
加标回收率 (%)		102.3		96.5		98.2	

表 1-23 实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省地质调查研究院

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行号		实际样品					
		样品 A 加标 1		样品 C 加标 2		样品 E 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	218	503	448	900	1482	2488
	2	214	484	456	930	1520	2540
	3	216	531	460	937	1518	2578
	4	212	545	454	941	1526	2606
	5	242	518	476	936	1538	2489
	6	250	526	480	935	1518	2599
平均值 (mg/L)		225	518	462	930	1517	2550
加标量 (mg/L)		300		500		1000	
加标回收率 (%)		97.5		93.5		103.3	

表 1-24 实际样品加标测试数据

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行号		实际样品					
		样品 A 加标 1		样品 C 加标 2		样品 E 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	237	510	546	997	1406	2386
	2	259	547	465	990	1364	2448

	3	250	535	513	983	1354	2442
	4	268	544	488	959	1453	2520
	5	228	558	501	966	1475	2434
	6	264	534	489	949	1404	2512
平均值 (mg/L)		251	538	500	974	1409	2457
加标量 (mg/L)		300		500		1000	
加标回收率 (%)		95.7		94.7		104.8	

表 1-25 实际样品加标测试数据

验证单位: 江苏华测品标检测技术有限公司

测试日期: 2021 年 1 月~3 月

平行号		实际样品					
		样品 A 加标 1		样品 C 加标 2		样品 E 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	201	492	406	961	1419	2340
	2	219	537	424	954	1542	2436
	3	196	523	418	947	1462	2482
	4	203	488	403	902	1475	2450
	5	210	528	409	934	1440	2410
	6	212	545	420	955	1439	2416
平均值 (mg/L)		207	519	413	942	1463	2422
加标量 (mg/L)		300		500		1000	
加标回收率 (%)		104.0		105.8		96.0	

表 1-26 实际样品加标测试数据

验证单位: 福建省厦门市环境监测站

测试日期: 2021 年 1 月~3 月

平行号		实际样品					
		样品 A 加标 1		样品 C 加标 2		样品 E 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	209	485	457	932	1511	2552
	2	198	501	452	967	1508	2468
	3	224	506	458	918	1506	2546
	4	201	513	448	914	1520	2510
	5	235	508	443	930	1491	2560
	6	225	513	452	917	1506	2586
平均值 (mg/L)		215	504	452	930	1507	2537

加标量 (mg/L)	300	500	1000
加标回收率 (%)	96.3	95.6	103.0

表 1-27 实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021 年 1 月~3 月

平行号		实际样品					
		样品 A 加标 1		样品 C 加标 2		样品 E 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	230	512	442	967	1490	2510
	2	209	527	413	943	1435	2340
	3	227	500	434	924	1445	2400
	4	195	487	443	963	1535	2466
	5	200	503	429	954	1460	2500
	6	207	513	438	973	1500	2480
平均值 (mg/L)		211	507	433	954	1478	2449
加标量 (mg/L)		300		500		1000	
加标回收率 (%)		98.6		104.2		97.2	

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 2-1 方法检出限、测定下限测试数据汇总表

实验室编号	水质全盐量	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	20.4	81.6
2	20.1	80.4
3	23.3	93.2
4	22.4	89.6
5	20.2	80.8
6	20.0	80.0

结论：6 家实验室测定方法检出限为 20.0 mg/L~23.3 mg/L，计算测定下限为 80.0 mg/L~93.2 mg/L。经统计，各实验室对空白加标样品的测定均值为 97 mg/L~102 mg/L，满足样品浓度在所得方法检出限 3~5 倍的要求，故本方法的检出限为 25 mg/L、测定下限

为 100 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

表 2-2 水质全盐量精密度测试数据汇总表（一）

实验室编号	样品 A (mg/L)			样品 B (mg/L)			样品 C (mg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	212	5.6	2.6	635	6.7	1.1	413	9.7	2.3
2	225	16.3	7.2	637	10.6	1.7	462	12.8	2.8
3	251	15.8	6.3	683	23.1	3.4	500	27.5	5.5
4	207	8.4	4.1	623	11.0	1.8	413	8.5	2.1
5	215	14.8	6.9	635	3.0	0.5	452	5.6	1.2
6	211	14.2	6.7	614	16.4	2.7	433	11.2	2.6
\bar{x} (mg/L)	220			638			446		
S' (mg/L)	16.3			23.8			33.3		
RSD' (%)	7.4			3.7			7.5		
重复性限 (mg/L)	37.0			37.8			40.3		
再现性限 (mg/L)	56.6			75.0			100		

表 2-2 水质全盐量精密度测试数据汇总表（二）

实验室编号	样品 D (mg/L)			样品 E (mg/L)			样品 F (mg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	2367	59.8	2.5	1468	9.40	0.6	3229	103.0	3.2
2	2504	22.0	0.9	1517	18.8	1.2	3472	35.5	1.0
3	2310	56.9	2.5	1409	47.7	3.4	3249	92.7	2.9
4	2261	124.4	5.5	1463	43.4	3.0	3271	56.5	1.7
5	2394	10.1	0.4	1507	9.40	0.6	3366	8.9	0.3
6	2319	38.7	1.7	1478	37.8	2.6	3340	41.0	1.2
\bar{x} (mg/L)	2359			1474			3321		
S' (mg/L)	84.8			38.3			90.9		
RSD' (%)	3.6			2.6			2.7		
重复性限 (mg/L)	178			89.3			182		
再现性限 (mg/L)	288			135			304		

结论：6家实验室对涵盖本方法适用范围的的实际样品 A、B、C、D、E、F 中全盐量分别进行测定。经统计，实验室间相对标准偏差为 A 样 7.4%、B 样 3.7%、C 样 7.5%、D 样 3.6%、E 样 2.6%、F 样 2.7%；重复性限依次为 37.0 mg/L、37.8 mg/L、40.3 mg/L、178 mg/L、

89.3 mg/L 和 182 mg/L, 再现性限依次为 56.6 mg/L、75.0 mg/L、100 mg/L、288 mg/L、135 mg/L 和 304 mg/L。

2.3 方法正确度数据汇总

表 2-3 有证标准物质测试数据汇总表

实验室编号	标样 S1 (300 mg/L)		标样 S2 (750 mg/L)		标样 S3 (1500 mg/L)	
	x_i	RE_i (%)	x_i	RE_i (%)	x_i	RE_i (%)
1	297	-0.89	756	0.80	1506	0.42
2	302	0.67	752	0.27	1507	0.47
3	303	1.0	748	-0.27	1488	-0.83
4	294	-2.0	744	-0.80	1477	-1.5
5	302	0.67	749	-0.13	1508	0.53
6	298	-0.67	756	0.80	1496	-0.27
RE (%)	-0.20		0.11		-0.20	
S _{RE} (%)	1.20		0.63		0.82	
RE±2S _{RE} (%)	-0.20±2.40		0.11±1.26		-0.20±1.64	

结论：6 家实验室对 3 种浓度水平全盐量有证标准物质测定结果均满足准确度要求，实验室间相对误差最终值依次为：-0.20%±2.40%、0.11%±1.26%和-0.20%±1.64%。

表 2-4 实际水样加标测试数据汇总

实验室编号	样品 A (加标 300 mg/L)	样品 C (加标 500 mg/L)	样品 E (加标 1000 mg/L)
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	102	96.5	98.2
2	97.5	93.5	103
3	95.7	94.7	105
4	104	106	96.0
5	96.3	95.6	103
6	98.6	104	97.2
P (%)	99.0	98.4	100
S_P (%)	3.3	5.3	3.7
$P\pm 2S_P$ (%)	99.0±6.6	98.4±10.6	100±7.4

结论：6 家实验室分别对 3 种不同浓度水平实际水样进行加标测试，加标回收率分别为 A 样 90.0%~111%、C 样 90.2%~111%、E 样 89.4%~111%；统计加标回收率最终值依次为 99.0%±6.6%、98.4%±10.6%、100%±7.4%。

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、变更或剔除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

3.2 方法特性指标的描述与测试最终结果

本验证方法将混匀后水样经孔径 0.45 μm 的微孔滤膜过滤，于 105 °C ± 2 °C 条件下烘干至恒重，经重量法定量，以钙、镁、钠、钾所形成的硫酸盐、盐酸盐和碳酸盐为主要成分的固体残渣重量即为全盐量。现将 6 家实验室的方法验证结果归纳如下：

3.2.1 方法检出限及测定下限

6 家实验室分别对含全盐量浓度为 100 mg/L 的空白加标样品重复 7 次及以上测定并计算方法检出限和测定下限。将统计结果中最大值（检出限 23.3 mg/L）作为本标准检出限和测定下限的限定依据。故本方法检出限为 25 mg/L，测定下限为 100 mg/L。

3.2.2 方法精密度

6 家实验室按照验证方案对涵盖方法适用范围的 4 类 6 个不同全盐量浓度水平的实际水样进行平行 6 次测定，汇总数据计算方法精密度。全盐量浓度范围在 220 mg/L ~ 3321 mg/L 之间的方法精密度结果见表 3-1。

表 3-1 方法精密度指标汇总表

项目		平均值 (mg/L)	实验室内 相对标准偏差 (%)	实验室间 相对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
全盐量	样品 A	220	2.6~7.2	7.4	37.0	56.6
	样品 B	638	0.5~3.4	3.7	37.8	75.0
	样品 C	446	1.2~5.5	7.5	40.3	100
	样品 D	2359	0.4~5.5	3.6	178	288
	样品 E	1474	0.6~3.4	2.6	89.3	135
	样品 F	3321	0.3~3.2	2.7	182	304

3.2.3 方法正确度

6 家实验室对 3 种全盐量浓度水平的统一标准物质重复 6 次测定，结果汇总见表 3-2。

表 3-2 有证标准物质/标准样品测定结果汇总表

项目		测定平均值 (mg/L)	标准值 (mg/L)	扩展不确定度 (k=2)	相对误差范围 (%)	相对误差最终值 (%)
全盐量	S1	299	300	3%	-2.0~1.0	-0.20±2.40
	S2	751	750	2%	-0.80~0.80	0.11±1.26
	S3	1497	1500	2%	-1.5~0.53	-0.20±1.64

6家实验室对3种全盐量浓度水平的统一实际样品进行加标测定，结果汇总见表3-3。

表 3-3 实际样品的加标回收率汇总表

项目		样品本底均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
全盐量	样品 A	220	300	90.0~111	99.0±6.6
	样品 C	446	500	90.2~111	98.4±10.6
	样品 E	1474	1000	89.4~111	100±7.4

3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

本方法具有较好地重复性和再现性，方法各项特性指标均达到预期要求。

3.4 各验证实验室的方法质控指标范围

3.4.1 空白实验

统计6家实验室对空白样品的测定结果，均低于方法检出限。因此，本方法拟规定每批样品应至少测定1个空白试样，其测定结果应低于方法检出限。

3.4.2 精密度

统计6家实验室对全盐量浓度范围在220 mg/L~3321 mg/L之间的统一实际样品平行6次测定结果，相对偏差范围为0%~15.8%。因此，本标准拟规定每批(≤20个)样品应至少测定一个平行样，测定结果的相对偏差应在±20.0%以内。

3.4.3 正确度

统计6家实验室对3种类别、全盐量浓度范围在220 mg/L~1474 mg/L之间的统一实际样品加标回收测定结果，加标回收率可参考范围为89.4%~111%。对统一分发含全盐量质量浓度为300 mg/L、750 mg/L和1500 mg/L的3种标准样品进行6次测定，测试结果的相对误差范围为-2.0%~1.0%、-0.80%~0.80%和-1.5%~0.53%，计算结果的相对误差最终值为-0.20%±2.40%、0.11%±1.26%和-0.20%±1.64%。因此，本标准拟规定每批样品应至少测定1个有证标准物质，测定结果应在保证值范围内。

3.5 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由

各验证实验室按照验证方案要求，顺利完成方法验证工作，未提出相关方法的改进建议。