

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2019.Z1.008

水质电导率测定方法

苏玲燕,刘保锋,刘晓林,李洪智,杨品,代伟娜,蔡淑红

(中国船舶重工集团公司第七一八研究所,河北邯郸 056027)

摘要 建立一种适用于地表水、地下水、海水和废水电导率的测定方法。待测水样在4℃下密封保存,并于24 h内用校正过的电导率仪测定25℃时的电导率。当测定温度超出 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 范围时,需进行温度补偿。该方法针对不同样品,分别采用过滤法、萃取法及过滤-萃取法进行预处理,比较了干扰消除效果,结果表明过滤法适用于所有水样。对4种不同水体的水样进行测定,测定结果的相对标准偏差均小于 $0.6\%(n=6)$ 。验证结果表明,该方法具有较好的重复性和准确性。

关键词 水质电导率;干扰消除;方法验证

中图分类号: O657.91

文献标识码: A

文章编号: 1008-6145(2019)Z1-0037-04

Determination method of water conductivity

SU Lingyan, LIU Baofeng, LIU Xiaolin, LI Hongzhi, YANG Pin, DAI Weina, CAI Shuhong

(The 718th Research Institute of China Shipbuilding Industry Corporation, Handan 056027, China)

Abstract A method for the conductivity determination of surface water, ground water, sea water and waste water was established. The water sample was sealed and stored at 4°C , and the conductivity of the water sample at 25°C would be measured within 24 h by a calibrated conductivity meter. When the temperature of water sample was not at $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, the test result needed to be compensated according to the temperature of measured water sample. The interference eliminating effect of filtration method, extraction method and filtration-extraction method were compared, and the filtration method was the best for all sorts of water samples. Water samples from 4 different water bodies were tested, and the relative standard deviations of the results were less than $0.6\%(n=6)$. The verification results showed that this method had good repeatability and accuracy.

Keywords water conductivity; interference cancellation; method validation

电导率是电解质溶液的一个重要性质,电导率测量在环境监测、工业生产流程控制、电分析化学、临床医学、海洋、水文、轻工、冶金等领域中有广泛应用^[1-11]。电导是电阻的倒数,电导率是以数字表示溶液传导电流的能力。这种能力的产生取决于离子的性质和浓度、溶液的温度和粘度等^[12-15]。

水质电导率测定符合环境质量标准与污染物排放(控制)标准对污染物项目监测要求(污染物浓度限值、抗干扰能力等)。电导率与水中溶解性固体有密切的关系,可用于监测天然水与工业废水中溶解性矿物质浓度的变化,及计算水中离子化物质的量,因此电导率是评价水体被无机盐污染的重要指标之一^[5,8]。地表水、地下水、海水、废水等水体都需要进行电导率的监测。国际标准化组织和日本、欧

洲、美国等国家和地区均制定相关标准测定水质的电导率,这些标准规定了不同的分析方法和适用范围^[13-14,16-17]。电导仪法测定电导率在我国被广泛应用,我国制定了许多相关技术标准^[12,15,18-21]。目前,我国尚未制定出适用于地表水、地下水、海水和废水电导率测定的国家环保标准。

影响水质电导率测试结果的因素主要有采样地点、采样时间、采样方式、样品保存方法、测试器皿、测试温度、悬浮物等等。

基于电导仪法,笔者对待测水样的保存方法、干扰消除进行了优化试验,建立了一种适用范围广、测量范围大、操作简单快速、准确度高、重复性好的电导率测定方法,为我国环境监测及环境管理提供科学可靠的方法支持。

通讯作者 苏玲燕,硕士,主要从事环境监测工作, E-mail: 2100968859@qq.com ; 收稿日期 2019-07-15

引用格式 苏玲燕,刘保锋,刘晓林,等. 水质电导率测定方法[J]. 化学分析计量,2019,28(Z1): 37-40.

SU L Y, LIU B F, LIU X L, et al. Determination method of water conductivity [J]. Chemical analysis and meterage, 2019, 28(Z1): 37-40.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

电子分析天平:FA2004N型,感量为0.1 mg,上海精密科学仪器有限公司;

电导率仪:DDSJ-308A型,误差不超过1%,上海精密科学仪器有限公司;

温度计:精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$;

容量瓶、移液刻度管等玻璃仪器:符合国家标准

的A级玻璃量器;

氯化钾:优级纯,国药集团化学试剂有限公司;

氯仿:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

实验用水:超纯水。

1.2 样品预处理

水质电导率检测使用的是电极。水样中含有大量悬浮物、油和脂时会干扰测定,导致测定结果不准确。向不同浓度的氯化钾溶液中加入油脂,采取过滤或萃取方法消除干扰后进行测定,以考察不同样品预处理方法消除干扰的效果。

1.2.1 过滤法

取4种不同样品,每种样品1000 mL,每次取50 mL,分别制作样品空白(不添加油脂)和分别添加0.1,0.2,0.5,1,2 mL油脂的样品,过滤后测定电导率。实验分两组,一组加植物油,另一组加动物油。

1.2.2 萃取法

取4种不同样品,每种样品1000 mL,每次取50 mL,分别制作样品空白(不添加油脂)和分别添加0.1,0.2,0.5,1,2 mL油脂的样品,使用氯仿作萃取剂萃取后测定电导率。

1.2.3 萃取-过滤法

取4种不同样品,每种样品1000 mL,每次取50 mL,分别制作样品空白(不添加油脂)和分别添加0.1,0.2,0.5,1,2 mL油脂的样品,使用氯仿作萃取剂先萃取再用滤纸过滤,测定电导率。

1.3 样品保存试验

将电导率分别为1.330,151.7,1415 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的3种水样分别保存在敞口聚乙烯瓶中0,0.5,1.0,2.0,3.0,4.0,6.0,8.0,12.0,24 h后,测定其电导率变化。

1.4 定量方法

由于电导率仪的种类、型号不同,仪器工作原理与操作方法存在差异,因此电导率仪校正、操作、读数应按其使用说明书的要求进行。

1.4.1 电极的选用

每种电极都有其工作范围,超出规定范围测量

误差会增大,因此应根据水样的电导率大小选择不同测量范围的电极。表1给出了不同电导池常数的电极对应的电导率测量范围,以作为测量过程中的参考依据。最大测量范围可接近 $10^6 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

表1 不同电导池常数的电极对应的电导率测量范围

电导池常数/ cm^{-1}	电导率/($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
0.01	$\kappa < 20$
0.1	$1 < \kappa < 200$
1	$10 < \kappa < 2000$
10	$100 < \kappa < 2 \times 10^4$
50	$1000 < \kappa < 2 \times 10^5$
100	$2000 < \kappa < 10^6$

电导电极用前要检查,铂黑不得脱落和破损,否则应更换电极。保持电极表面清洁,没有油污和气泡。将选择好的电极用二级试剂水洗净,再冲洗2~3次,浸泡备用。测量电导率小于3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的水样时,需用一级试剂水冲洗浸泡电极。

1.4.2 电导池常数的校正

电极出厂时一般会给出电导池常数,使用过程中由于电极污染或磨损等,电导池常数可能发生变化,需要每6个月至少核查一次。若实验室无条件校正电导池常数时,应送技术监督部门校正。用电极在 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 温度下测定氯化钾标准溶液的电导率以校正电导池常数。

1.4.3 温度补偿

当待测水样的温度超出 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 范围时,需要进行温度修正来减少测量误差。电导率仪若带有温度自动补偿,应按仪器的使用说明结合所测水样温度进行补偿。电导率仪若没有温度自动补偿,测定数值应按相应公式^[15]换算为 25°C 的电导率值。

1.4.4 样品测量

对于精度要求高的电导率检测,被测水样在恒温水浴中 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 达到平衡后,将电极和温度计用被测水样冲洗2~3次,浸入水样中直接进行测定,从而减少温度因素引起的误差。

2 结果与讨论

2.1 国内标准现状

目前,我国测定水质电导率的标准,其方法均是使用电导率仪,通过将电极插入待测样品中直接读取或通过计算得到电导率值,测量原理和方法没有太大差异,但是不同标准的适用对象不同,操作过程中的注意事项也不尽相同^[12,15,19-21]。SL 78-1994适用于天然水;GB/T 5750.4-2006适用于生活饮用水及其水源水;GB/T 13580.3-1992适用于大气降水;DZ/T 0064.6-1993适用于地下水。这些标

准适用对象都是单一的水体,因此,我国亟待制定适用于地表水、地下水、海水和废水等多种水体水质电导率测定的统一标准方法。

上述标准方法多数未提及样品处理方法。SL 78-1994 虽有提及样品处理,规定样品中含有大量悬浮物质、油和脂干扰测定时,应过滤去除悬浮物、萃取去除油和脂再测定,但该方法存在的问题是,当样品中油脂含量较高时,用萃取法去除干扰,测定结果稳定性将变差。另外,在样品保存方法方面,上述标准方法均未提及。

2.2 样品前处理方法的选择

2.2.1 过滤法

按照 1.2.1 方法操作,添加油脂水样的电导率测定结果见表 2、表 3。

表 2 过滤法消除油脂(植物油)干扰电导率的测定结果 mS/cm

样品 编号	空白	油脂加入体积				
		0.1 mL	0.2 mL	0.5 mL	1 mL	2 mL
1	10.55	10.58	10.55	10.53	10.54	10.61
2	1.183	1.181	1.178	1.178	1.175	1.178
3	0.132 7	0.132 8	0.132 3	0.132 8	0.133 0	0.132 2
4	0.024 1	0.024 5	0.024 7	0.024 5	0.024 6	0.024 5

表 3 过滤法消除油脂(动物油)干扰电导率的测定结果 mS/cm

样品 编号	空白	油脂加入体积				
		0.1 mL	0.2 mL	0.5 mL	1 mL	2 mL
1	10.43	10.41	10.39	10.37	10.41	10.43
2	1.188	1.228	1.233	1.233	1.229	1.235
3	0.133 2	0.134 5	0.133 9	0.133 9	0.133 6	0.133 6
4	0.024 8	0.024 6	0.024 8	0.025 2	0.025 9	0.025 7

根据表 2、表 3 水样中加入植物油、动物油过滤后测定的电导率数据,计算得回收率分别为 99.5%~102.5%,99.2%~104.5%。表明两种油脂对电导率测定结果的影响不明显。采用过滤的方法,回收率在 99%~105% 之间。

2.2.2 萃取法

按照 1.2.2 方法操作,添加油脂水样的电导率测定结果见表 4。

表 4 萃取法消除油脂干扰电导率的测定结果 mS/cm

样品 编号	空白	油脂加入体积				
		0.1 mL	0.2 mL	0.5 mL	1 mL	2 mL
1	11.06	11.0	10.65	8.02	7.65	6.35
2	1.195	1.186	1.175	1.123	1.062	0.985
3	0.169 6	0.166 0	0.165 0	0.160 8	0.162 5	0.161 5
4	0.025 2	0.025 0	0.025 1	0.024 8	0.024 9	0.024 7

由表 4 数据计算可知,采用萃取法回收率在 57.4%~99.5% 之间。电导率受溶液中电解质浓度、油脂含量的影响大,电解质浓度越高,油脂含量越

高,测定值与空白值的偏差越大,而且测定数据稳定性差。萃取法适用于油脂含量低的样品。

2.2.3 萃取-过滤法

按照 1.2.3 方法操作,电导率测定结果见表 5。

表 5 萃取-过滤法消除油脂干扰电导率的测定结果 mS/cm

样品 编号	空白	油脂加入体积				
		0.1 mL	0.2 mL	0.5 mL	1 mL	2 mL
1	10.33	10.35	10.33	10.37	10.37	10.33
2	1.155	1.150	1.149	1.130	1.133	1.137
3	0.133 4	0.134 1	0.133 8	0.131 5	0.142 2	0.143 1
4	0.032 9	0.032 0	0.031 8	0.036 5	0.037 9	0.038 2

根据表 5 数据计算可知,萃取-过滤法消除油脂干扰,回收率在 96.6%~116.2% 之间。电解质溶液浓度低时相对偏差较大,主要是由于采用这种方法水样在空气中暴露时间较长,受环境影响略大。

综上,过滤法操作简便,偏差小,消除干扰效果最好;萃取法适合处理油脂含量低的水样。萃取-过滤法操作时间较长,不适合电解质含量低的水样。因此可统一采用过滤法预处理样品。

2.3 样品保存试验

水样敞口放置过程中电导率的变化见表 6。由表 6 可知,样品 1、样品 2、样品 3 敞口放置 24 h 后,其电导率相对变化分别在 30%、5%、5% 以上。水样的电导率越低,受环境影响越大,变化越明显;而电导率较高的水样,长期敞口放置后,测定结果也有较大变化。主要是由于敞口放置,水样蒸发及二氧化碳、氨气等环境气体溶解引起电导率变化。因此水样采集后应尽快分析,如果不能及时分析,则应满瓶密封,贮存于聚乙烯瓶中,于 4℃ 冷暗处保存,在 24 h 内完成测定。另外,不得在水样中加入保存剂。

表 6 水样敞口放置电导率的变化 $\mu\text{S/cm}$

时间间隔/h	样品 1	样品 2	样品 3
0	1.330	151.7	1415
0.5	1.347	151.8	1417
1.0	1.368	152.0	1420
2.0	1.392	152.2	1422
3.0	1.418	152.4	1426
4.0	1.430	152.7	1430
6.0	1.478	153.3	1438
8.0	1.519	153.8	1440
12.0	1.588	154.9	1449
24	1.795	159.9	1495
相对变化	> 30%	> 5%	> 5%

2.4 质量保证和质量控制

2.4.1 校准

(1) 使用带有校准功能的电导率仪,在测量样品前,采用氯化钾标准溶液按照说明书的要求进行校准。

(2) 测量每批样品前,使用氯化钾标准溶液进行一次校核,校核点测定值与标准溶液浓度值的相对偏差应不超过 3%。

2.4.2 平行分析

(1) 每批样品应至少做一次平行样品分析。

(2) 采用电导率仪测定平行样品的时间间隔不要太长,一般每个样品测定时间为 2 min,在实验室测定时测定结果读数相对偏差应在 $\pm 1\%$ 以内,在非实验室测定时测定结果读数相对偏差应在 $\pm 3\%$ 以内。

2.5 方法验证

针对地表水、地下水、废水、海水 4 种不同水体,每种水体各设 2 个采样点,分别进行 6 次平行测定,并计算不同样品的平均值、相对标准偏差。测定结果见表 7。由表 7 可知,本方法测定地表水、地下水、海水和废水电导率的相对标准偏差分别为 0.51%~0.57%,0.41%~0.47%,0.42%~0.56%,0.38%~0.42% ($n=6$),均小于 0.6%。表明该方法满足分析要求,适用于地表水、地下水、海水和废水中电导率的测定。

表 7 不同水样的电导率测定值及统计结果

水样	采样点	测定值/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	平均值/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	RSD/%
地表水(河水)	1	452,457,453,452,455,458	454.5	0.57
	2	463,465,462,460,466,461	462.8	0.51
地下水(井水)	1	586,588,584,583,582,587	585	0.41
	2	575,579,578,577,572,579	577	0.47
工业废水(邯郸开发区)	1	1 547,1 541,1 532,1 538,1 544,1 550	1 542	0.42
	2	1 591,1 578,1 581,1 572,1 589,1 569	1 580	0.56
海水(山东龙口)	1	46 320,46 200,46 520,46 140,46 160,46 010	46 225	0.38
	2	46 050,45 860,46 320,45 840,46 230,46 110	46 070	0.42

3 结语

采用过滤法预处理水样,以电导率仪法测定各种水样品的水质电导率,适用范围广,测量范围大,操作简便,结果准确,能够满足我国现有水质监测要求,为规范我国环境水质电导率监测提供科学依据。

参考文献

- [1] 郭照河,伊利军,隗玉霞.电导率在水质分析质量控制中的应用[J].水资源保护,2004,20(1): 21.
- [2] 许洁茹,凌仕刚,王少飞,等.锂电池研究中的电导率测试分析方法[J].储能科学与技术,2018,7(5): 926-955.
- [3] 马万征,赵芦,戴珊珊,等.不同电导率对温室黄瓜生长发育的研究[J].兰州文理学院学报(自然科学版),2018,32(4): 45-48.
- [4] 李艳萍,高小其.电导率的测定及其在地震监测和水质分析中的应用[J].内陆地震,2001,15(1): 88-92.
- [5] 王卉.自来水溶解性总固体与电导率相关性讨论[J].环境与发展,2018(8): 155-157.
- [6] 金东春,焦阔,王旭东,等.基于电导率控制的生活污水回用至脱硫系统研究[J].工业水处理,2018,38(2): 106-108.
- [7] 闻冬冬,何昌协,黄慧慧,等.电导率在线检测装置在铝合金中厚板生产中的应用[J].有色金属加工,2018,47(6): 25-27.
- [8] 郑联英.水溶液电导率的测量方法研究[D].北京:北京化工大学,2007: 1-35.

- [9] 苏永慧,刘光明.电导率温度校正计算方法的改进[J].重庆环境科学,1997(3): 57-58.
- [10] 付川.电导率仪检定中的几个问题及解决方式[J].中国计量,2015(10): 107-108.
- [11] 廖丽霞,廖春奇.水样电导率干扰因素的排除实验,地震学刊,2002,22(4): 32-35.
- [12] GB/T 5750.4-2006 生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标 电导率的测定[S].
- [13] ISO 7888: 1985 Water quality Determination of electrical conductivity [S].
- [14] EN 27888-1993 Water quality Determination of electrical conductivity [S].
- [15] SL 78-1994 电导率的测定(电导仪法)[S].
- [16] JIS K 0400-13-10-1999 Water quality Determination of electrical conductivity [S].
- [17] EPA 120.1-1982 Conductance (specific conductance, umhos at 25°C) [S].
- [18] GB/T 18932 15-2003 蜂蜜电导率测定方法[S].
- [19] GB/T 13580.3-1992 大气降水电导率的测定方法[S].
- [20] GB/T 6908-2008 锅炉用水和冷却水分析方法 电导率的测定[S].
- [21] DZ/T 0064.6-1993 地下水质检验方法 电导率的测定[S].