

水中溶解性总固体能力验证结果分析

Verification Results Analysis of TDS Determining in Water Quality

朱玉娇 杨艳杰*

Yujiao Zhu Yanjie Yang*

中国铁路武汉局集团有限公司武汉疾病预防控制中心 中国·湖北 武汉 430000

Wuhan Disease Prevention and Control Center, China Railway Wuhan Bureau Group Co.,Ltd., Wuhan, Hubei, 430000, China

摘要: 目的: 通过参加生活饮用水中感官性状和物理指标溶解性总固体的实验室能力验证, 对离群结果的分析, 提高实验室检测能力。方法: 依据 GB/T 5750.4—2006《生活饮用水标准检验方法》中的溶解性固体称量法。从技术角度分析根本原因, 开展有效纠正活动, 对之前出具的结果进行分析评价。结果: 结果离群后进行了分析, 纠正措施主要在对称量室温度的控制, 蒸发烘干过程和延长干燥时间、冷却时间达到稳定称量过程。结论: 经对溶解性总固体离群结果的探讨进行纠正措施验证, 获得满意结果, 达到实验室全面提高生活饮用水中溶解性总固体检测能力。

Abstract: Objective: Improve the laboratory detection ability by participating in the laboratory capability verification of sensory properties and physical indicators of dissolved total solids in drinking water and analyzing the outlier results. **Methods:** According to the dissolved solid weighing method in GB/T 5750.4-2006 *Standard Test Methods for Drinking Water*. Analyze the root cause from a technical perspective, take effective corrective actions, and analyze and evaluate the results previously issued. **Result:** The results were analyzed after the outlier. The corrective measures were mainly to control the temperature of the weighing room, evaporate the drying process, and extend the drying time and cooling time to stabilize the weighing process. **Conclusion:** Through the discussion on the results of total dissolved solids (TSS), the corrective measures were verified, and satisfactory results were obtained, so that the laboratory could comprehensively improve the detection capacity of total dissolved solids in domestic drinking water.

关键词: 生活饮用水; 溶解性总固体; 实验室能力评价

Keywords: drinking water; total dissolved solids; ability verification

DOI: 10.12346/pmr.v4i5.7477

1 引言

溶解性总固体 (TDS) 反映的是水样经过过滤后, 在一定温度下烘干, 所得的固体残渣, 包括可溶性盐类、有机物及能通过滤器的不溶性微粒^[1]。是生活饮用水中的一个指标。如何准确测定以及消除干扰正确评价水质是十分重要的。

某单位在 2022 年度由武汉市疾病预防控制中心组织的能力验证活动中, 出现 1 例 (2206200001) 离群结果。结果报告到达单位后, 实验室立即组织质量负责人、检测人员对不满意结果的成因进行分析。从“5M1E: 人、机、料、法、环、测”质量管理体系入手, 仔细分析检测结果偏离的原因, 认真排查, 最终锁定引起偏差的原因并及时纠正, 在复测时

取得满意结果^[1]。

2 材料与方法

2.1 仪器

十万分之一电子天平, 型号: MSE255-ICE-D^a, 编号: 32102538, Sartorius; 电热恒温鼓风干燥箱, 型号: 101-3EBS, 编号: 2318, 北京市永光明医疗仪器厂; 恒温水浴锅, 型号: BLHH-4N, 编号: SH220116, 上海丙林电子科技有限公司; 干燥器: 用硅胶做干燥剂; 玻璃漏斗; 中速定量滤纸: 孔径 0.45 μm; 蒸发皿; 烧杯; 无分度吸管。

溶解性总固体溶液标准物质: 400.0mg/L, 不确定度

【作者简介】朱玉娇 (1986-), 女, 中国江苏扬州人, 硕士, 副主任技师, 从事预防医学技术研究。

【通讯作者】杨艳杰 (1993-), 女, 中国湖北襄阳人, 硕士, 主管技师, 从事理化检验研究。

20.0mg/L,北京伟业计量技术研究所,BWZ8306-2016,产品批次:20220510,有效期:2022年11月10日。

2.2 检测方法及原理

测定方法执行 GB/T 5750.4—2006《生活饮用水标准检验方法》中的溶解性固体称量法。比对样经 0.45 μm 滤膜过滤后,在一定温度下烘干,称量所得固体残渣的重量。预实验判断比对样(编号:2206200001)中溶解性总固体小于 1000mg/L,故本次试验采用 105℃ ± 3℃ 烘烤。

2.3 分析步骤

①将蒸发皿洗净,放置在 105℃ ± 3℃ 的烘箱内 30min。取出然后放置于干燥器内冷却 30min。

②在分析天平上称量,烘烤,称量,直至恒重,两次称量相差不超过 0.0004g。

③将样品上清液过滤后,用无分度吸管吸取过滤样品各 100.00mL 于 1#、2# 蒸发皿中,3# 中加入 100.00mL 标准物质溶液(1.2)。

④将上述 1#、2#、3# 蒸发皿置于水浴上蒸干,确保水浴液面不接触皿底。

⑤将蒸发皿放置于 105℃ ± 3℃ 烘箱内 30min,干燥器内冷却 30min,再次称量。将称过质量的蒸发皿再放入 105℃ ± 3℃ 烘箱内 30min,干燥器内再次冷却 30min,称量直至恒重。

2.4 计算公式

$$\rho(TDS) = \frac{(m_1 - m_0) \times 1000 \times 1000}{V}$$

3 结果

检测实验结果见表 1。

表 1 检测实验结果 (mg/L)

	1#	2#	3# (质控)
蒸发皿质量 m_0 ; g	93.08225	399	105.93956
蒸发皿和溶解性总固体质量 m_1 ; g	93.12898	102.01758	405.97976
TDS; mg/L	467.3	466.8	402.0
参考值		342.9	400 ± 20

在全市疾控机构实验室间比对中,结果离群。

3.1 成因分析

3.1.1 人: 检测人员

实验室检测人员具有数年的水质检测工作经验,对检测方法、标准及仪器性能均较为了解,检测者和复核者均是持证上岗。查阅检测数据及同时进行测定的实验室质量控制样品数据可知,该实验过程受控,且三组平行数据间无明显偏差,可以排除检测人员的误差^[2]。

3.1.2 机: 仪器设备

本实验所用电热恒温鼓风干燥箱、十万分之一分析天平及所用玻璃仪器经深圳来约计量检测有限公司检定且均在

有效检定周期内,可以排除设备因素。

3.1.3 料: 有证标准物质核查

本实验所用质控样品为北京伟业计量技术研究院生产的尚未开封的并且在定值期内的标准物质,可以排除标准物质因素。

样品溶质:实验时对比对样溶质不了解,也未做任何处理,从称量的结果波动较大来看,样品溶质可能为钙、镁的氯化物等具有较强的吸水性^[2],使称量不易恒重。

3.1.4 法: 检测方法

采用国家标准检测方法:GB/T 5750.4—2006(8)称量法,其中有三种通道,一般当水中溶解性总固体小于 1000mg/L 时,采用 105℃ ± 3℃ 烘干温度;第二种当水中溶解性总固体大于 1000mg/L 时为采用 180℃ ± 3℃ 烘干温度^[3];第三种为采用碳酸钠处理并 180℃ ± 3℃ 烘干温度。本实验前进行了预试验,属于第一种情况,水中溶解性总固体小于 1000mg/L 时,采用 105℃ ± 3℃ 烘干温度。但是离群结果可能反馈出 105℃ ± 3℃ 不能彻底除去水样中盐类所含的结晶水。

3.1.5 环: 环境因素

分析天平所处的温、湿度:实验所用十万分之一分析天平对温、湿度要求极高。当温度变化超过 1.5℃ 时,将触发完全自动化的校准功能,所以室内温度波动不得超过 1.5℃。室内湿度由除湿机确保在正常范围内。

称量室内外的温差:称量室内温度由空调进行调节,但鼓风干燥机所在的外室为室温。由于夏季室内温度较高,且鼓风干燥机处于工作状态,故内外温差较大^[3]。

3.2 测: 测量过程成因分析

玻璃器皿洁净度:玻璃器皿均采用 10% 硝酸浸泡 24h 后,按照一级洗涤方法洗涤。

蒸发皿:实验过程中采用 250mL 蒸发皿为恒重容器,但 250mL 蒸发皿体积大,重量大,影响称量精度。

样品质量控制:水样经 0.45 μm 滤膜过滤后水浴蒸干,过滤时滤纸、滤器均干燥,检测人员严格按照过滤操作规范操作。

蒸发及烘干过程:蒸发皿体积大,加热过程中暴露在环境中容易落灰^[4],烘干时,由于鼓风干燥机内热风循环,易被内部灰尘及不明物质污染。

干燥:按照标准操作方法,在干燥器内干燥半小时即可冷却至室温。在本次实验中由于室内外温差较大,蒸发皿的室温不等于称量室的室温,故在称量时可能会因为温差原因造成称量不准。

称量:由于未能恒重,蒸发皿置于分析天平上称量时间过久,导致比对样溶质吸湿,使称量结果偏高。

3.3 纠正措施

①温度的控制:称量室内外的温度由空调统一进行调节,同时对温度进行实时监控,确保温度波动不超过 1.5℃。

②蒸发烘干过程：采用 100mL 蒸发皿，并且在水浴锅加热蒸发全过程在水浴锅上覆盖罩，烘干时在蒸发皿上覆盖无灰滤纸盖，可确保在蒸发及烘干过程无灰尘及异物干扰实验结果。

③称量：延长在干燥器中的干燥时间，延长冷却时间使蒸发皿冷却至天平室温度相同后再取出。由于样品溶质未知，且称量时易波动，以分析天平第一次平衡的数据作为称量的最终数据。

3.4 纠正措施验证

经验证，采取纠正措施后，申请样品复测时检测数据为满意结果，说明纠正措施有效。采取纠正措施后检测的实验结果见表 2。

表 2 采取纠正措施后检测实验结果 (mg/L)

	第一组	第二组	质控
第一次测定	398	399	402
第二次测定	400	398	404
均值	399	398.5	403
参考值			400 ± 20

4 讨论

水中溶解性总固体是衡量水质好坏的重要指标之一，目前常用的检测方法主要有称量法及电导率法。采用称量法测定溶解性总固体时，存在以下几个方面的问题：第一，检测时间较长，通常一个水样需要 5~6h 甚至更长的时间，并且一次性检测样品的数量受到水浴锅孔数的制约；第二，影响准确性的因素比较多，比如烘干温度、烘干时间、蒸发皿的大小、室内的相对湿度、干燥器的体积及放置时间等都会影响结果的准确性^[4,5]。虽然电导率法简便快捷，但是直接采用 TDS 模式读取结果导致水中溶解性总固体的结果偏低，这是因为各类离子的导电性不同造成导电系数产生差异产生的^[5]。

称量法测定水样中 TDS 含量时，水样中可能存在永久硬度，在蒸发时形成钙、镁的硫酸盐，其所含的结晶水在干燥时不能完全去除，使得结果偏高。同时水中含有大量的氯化钙、氯化镁、硝酸钙、硝酸镁等盐类，这些盐类具有强烈的吸潮性，极易吸收空气中的水分，使称量时不易恒重，这也是本实验中的难点。纠正措施主要在对称量室温度的控制，蒸发烘干过程和延长干燥时间、冷却时间达到稳定称量过程^[6]。江梅^[2]的实验研究表明采用重量法测定 TDS，在 105℃与

180℃条件下烘干 $\frac{\rho(180^\circ\text{C})}{\rho(105^\circ\text{C})} \approx 0.9$ ；采用 180℃烘干时，加入 0.05g 碳酸钠粉末可以取得较好的试验效果；同时试验数据表明： $\rho(180^\circ\text{C加药}) \approx \rho(180^\circ\text{C}) \approx \rho(105^\circ\text{C加药})$ 。建议采用 180℃条件下烘干 2h 不加碳酸钠的试验方法。

电导率法测定水样中 TDS 含量时，通过电导率仪的 TDS 功能能够测定水样中溶解性物质的含量，其原理为对水样的电导率进行测定后直接与标准系列进行回归运算从而得到 TDS 结果，此方法操作简便并且检出限低。水中 TDS 多数以无机离子状态存在，TDS 浓度较低时，水样中电解质浓度与水的电导率成正比，具有线性关系。当 TDS 含量较高时^[7]，受极化效应和离子活度下降影响，TDS 含量与电导率之间是呈现非线性关系。对于被有机物污染的水样，因有机物不能离解或离解极弱，导电能力也会弱，所以对于这类样品用电导率仪测定溶解性总固体，是不能准确反映其实际含量的。因此，实际应用电导率仪测定溶解性总固体时需要进行校正。余秀娟^[8]等人通过测定电导率值进行多点曲线校正的结果接近标准值，准确度和精密度良好，优于 TDS 模式直读的结果。电导率法因为其简便快速，可以提高检测效率，具有较强实用性，满足大部分实验室水样中溶解性总固体批量检测的这项需求。

称量法测定水中的 TDS，操作方法虽然简单，但是很多细节会影响结果的准确度和精密度。实验室通过参加水中溶解性总固体的能力验证、室间比对等活动，进行了成因分析，纠正措施进行纠正措施验证，并得到了准确结果，增强了实验室信心，有利于日常工作的开展，同时也便于查找差距，发现和消除称量法中不易核查的误差来源和影响因素，保证实验室水中溶解性总固体结果的准确性，提高实验室水中溶解性总固体的检测水平。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部 中国国家标准化管理委员会.GB/T 5750.4—2006生活饮用水标准检验方法[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [2] 江梅,范秀清.水中溶解性总固体测定方法探讨[J].环境保护工程,2012,1(30):121-123.
- [3] 张宏陶.生活饮用水标准检验方法注解[M].重庆:重庆大学出版社,1993.
- [4] 张宏陶,卢玉祺,孙淑庄,等.水质分析大全[M].重庆:科学技术文献出版社重庆分社,1989.
- [5] 魏建荣,姜丽娟,李勇,等.仪器法测定涉水产品水样中的溶解性总固体[J].中国卫生检验杂志,2002,12(5):576-577.
- [6] 袁小雪,赵咏梅,雍莉,等.水中溶解性总固体检测方法研究进展[J].广州化工,2017,45(14):2.
- [7] 闫定国,王明明,胡守东,等.溶解性总固体与电导率关系实验研究[J].科技创新导报,2020,17(27):82-85.
- [8] 余秀娟,樊继鹏,魏晓培,等.水中溶解性总固体的不同测定方法研究[J].环保科技,2017(1):3.