

浅谈水样分析结果审核

钟志文

(广东省地质勘查局水文工程地质一大队,广东 湛江 524000)

摘要 本文提出了对水样分析结果进行审核的具体内容,以确定最终测试结果的可靠性。

关键词 水样;分析结果;审核

中图分类号:X832 文献标识码:A 文章编号:1004-693X(2007)S1-0111-02

实验室应建立和保持与其承担的检验工作类型、范围和工作量相适应的质量体系^[1]。对测试结果一般要进行三级质量审查。首先由测试人员计算检查,然后由另一具有相应资格的人员进行校对检查,最后由技术主管人员进行审核。本文就水样分析结果审核、审核的具体内容等问题作一探讨。

1 初始条件

首先考虑水样的采样、运输、保存是否符合规范,样品分析是否在样品稳定时期内完成,分析方法是否适用待测元素的价态和状态,以及仪器工作条件是否正常。这些因素是分析结果是否可靠的先决条件,否则,测试结果是否可靠值得怀疑。

2 质量控制结果

水分析试样的每一个批次均插入标准物质,重复试样和空白实验同时分析。插入数量应依该批次的试样数量和试样类型确定。如没有合适的标准物质时,应采用加标回收方法。因此,可以通过审核这些质量控制结果,得出该批次水分析结果是否可靠^[2]。

2.1 准确度控制结果

2.1.1 标准物质控制结果

标准物质分析结果的允许限采用其推荐值的不确定度作为判断依据。标准物质中某一组分的分析结果(包含重复分析结果)在其给定参考值的 2 倍不确定度范围内为合格,超出该范围为不合格。

标准物质的分析结果为不合格时,说明该批次试样的分析结果失控,应及时查找原因,此批次试样全部返工。

标准物质的分析结果为合格时,试样重复分析

的相对偏差的合格率应大于等于 90%。

2.1.2 加标回收结果

试样中加标回收率允许值见表 1,当回收率在允许值以内时判定为合格,超出允许值为不合格。

表 1 回收率允许值

被测组分含量	$\geq 10^{-4}$	$10^{-6} \sim 10^{-4}$	$\leq 10^{-6}$
加标回收率/(%)	95 ~ 105	90 ~ 110	80 ~ 120

2.2 精密度控制结果

重复分析允许限依据下列数学模型计算^[2]:

$$Y = 11.0CX^{-0.28} \quad (1)$$

式中:Y 为重复分析相对偏差允许限,%;X 为各组分析结果的浓度值,mg/L;C 为重复分析相对偏差允许限系数,见表 2,表 2 中未列的项目,其 C 值依据客户对质量的要求自行确定,一般取 C = 1。

表 2 水质化学成分分析允许限系数

系数	分析项目
1.0	K, Na, SiO ₂ , Cd, 酚, CN ⁻ , Hg, Li, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Sr, V, Cr, As, Se, Br, I, Ag, F, Ba, Mo, NO ₂ , HBO ₂ , NH ₄ ⁺ , H ₂ PO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻
	Ca, Mg, Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , 总硬度、游离 CO ₂ 、侵蚀性 CO ₂ , S ²⁻ 、溶解性总固体
2.0	SO ₄ ²⁻ 、COD、阴离子合成洗涤剂

注:分析项目单位 mg/L。

当试样中各组分分析结果的浓度值小于 0.025 mg/L 时,其重复分析相对偏差允许限小于等于 30%。

重复分析结果的相对偏差依据相应的重复分析相对偏差允许限判断,小于等于重复分析相对偏差允许限视为合格;大于重复分析相对偏差允许限视为不合格。

每一批次重复分析相对偏差的合格率,应大于

等于 90%。

2.3 空白试验结果

当空白试验值与试样测得值接近时,该试样的分析结果无效。应采用检出限更低的测试方法或更有效的富集手段,或采用行之有效的方法将空白降至可以忽略不计的程度。

当空白试验值基本稳定时,扣除空白,如波动较大时,应查找原因。

3 达标元素结果

对于矿泉水达标组分,其测得值在矿泉水界限值附近时,应双人同时检测,每人进行 4 份重复分析,分析结果进行 t 检验,当不存在显著性差异时,以平均值报出,并附不确定度。否则,重新分析,直至结果满足要求^[3]。

4 数据修约

数据修约执行 GB/T8170 的有关规定,即所谓的“四舍六入五看单双”的修约办法^[4]。

5 阴阳离子平衡

阴离子物质的量浓度之和($\sum Ca$)与阳离子物质的量浓度之和($\sum Ca$)是否接近,其最大允许差为:

$$R = \left[\frac{\sum Ca - \sum Cc}{\sum Ca + \sum Cc} \right] \times 100\%$$

- a. 天然水,当 $\sum Ca + \sum Cc > 5 \text{ mmol/L}$ 时, $R \leq \pm 3\%$;
- b. 简项分析 K^+ 、 Na^+ 实测时, $R \leq \pm 4\%$;
- c. 卤水或严重污染水及 $\sum Ca + \sum Cc < 5 \text{ mmol/L}$ 时,可不考虑;值得注意的是,有实验室建议,对于 $\sum Ca + \sum Cc < 5 \text{ mmol/L}$ 的水样,其最大允许差 R 不应超过 8%。

6 可溶性固体总量

用蒸干法测得的可溶性固体总量 W ,与实测的各组分含量总和减去重碳酸根离子含量的一半所得的结果 B 是否接近,其最大允许相对误差为:

$$E_r = \left[\frac{W - B}{W + B} \right] \times 100\%$$

当 $W < 100 \text{ mg}$ 时, $E_r \leq \pm 5\%$; 当 $W > 100 \text{ mg}$ 时, $E_r \leq \pm 3\%$ 。

7 硬度与离子间的关系

根据测定的钙、镁及其他多价离子之和计算成总硬度^[5],结果见表 3。

根据表 3,将离子含量乘以系数后相加即为总

硬度,用 mg/L (以 CaCO_3 计)表示。

当总硬度 $c(1/2\text{CaCO}_3)$ (mmol/L) - $[c(1/2\text{Ca}^{2+}) + c(1/2\text{Mg}^{2+})]$ (mmol/L) $\leq \pm 0.18$ (mmol/L) 时,即可用实测 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 换算总硬度出报告,否则,应以所有金属离子换算的总硬度出报告。

8 总硬度与总碱度的关系

总硬度 A 与总碱度 H 的关系:

- a. 当 $A < H$ 时,永硬度为 0,暂硬度 = A ,负硬度 = $H - A$;
- b. 当 $A = H$ 时,永硬度为 0,暂硬度 = A 或 H ,负硬度为 0;
- c. 当 $A > H$ 时,永硬度 = $A - H$,暂硬度 = H ,负硬度为 0。

表 3 钙镁等离子换算为硬度的系数

离子,	换算系数/ mg/L ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	换算为 CaCO_3 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	离子,	换算系数/ mg/L ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	换算为 CaCO_3 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
钙	0.0240	2.479	钙	0.0182	1.822
镁	0.0411	4.118	镁	0.0153	1.531
铁	0.0179	1.792	铁	0.0114	1.142

9 pH 值

- a. 当含有游离 CO_2 、 HCO_3^- ,不含有机酸时^[2]:

$$\text{pH 值} = 10.31 + \log c_1 - \log c_2 \quad (2)$$

式中: c_1 为 HCO_3^- 的浓度, mmol/L ; c_2 为游离 CO_2 的浓度, mmol/L 。

- b. 当含有 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 离子时:

$$\text{pH 值} = 10.31 - \log c_1 + \log c_3 \quad (3)$$

式中: c_3 为 CO_3^{2-} 的浓度, mmol/L 。

- c. 当只含有 HCO_3^- 离子时, $\text{pH 值} = 8.41$ 。

以上是理论计算式,实际测得的 pH 值与计算结果的误差小于 0.2 pH 单位。

10 结 语

水样分析结果经过上述各个方面审核后,如果都在允许范围之内,那么,分析结果的可靠程度便有了一定的提高,可以确保最终测试结果的可靠性。

参考文献:

[1] 国家质量技术监督局认证与实验室评审管理司. 计量认证、审查认可(验收)评审准则宣贯指南[M]. 北京:中国计量出版社, 2001.

[2] 地质矿产实验室测试质量管理规范[S]. DZ/T0130-2006.

[3] 饮用天然矿泉水检验方法[S]. GB/T8538-1995.

[4] 数据修约规则[S]. GB/T8170.

[5] 地下水检验方法[S]. DZ/T0064-93.

(收稿日期 2007-05-29 编辑 徐 娟)