

水质分析质量控制

陈守建 鄂学礼 张宏陶

编

徐幼云 张春明

陈昌杰 审

人民卫生出版社

水质分析质量控制

陈守建 等编

人民卫生出版社出版

(北京市崇文区天坛西里10号)

北京市卫顺排版厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米32开本 9印张 196千字

1987年9月第1版

1987年9月第1版第1次印刷

印数：00,001—6,200

ISBN 7-117-00535-1/R·536 定价：1.85元

统一书号：14048·5472

〔科技新书目 151 — 85〕

前 言

近年来，保证分析工作的质量已经被所有水质分析工作者所重视，不论是国际间的科学技术合作或者是国内较大规模的调查研究，分析质量的保证都以重要的组成部份列入工作计划之中。为重视分析的质量，各水质实验室正在建立各种分析质量控制的规程和方法。随着多年来的实践和改进，有关保证和控制分析质量的理论和方法，正在不断地深入和力求简化。

水分析结果的质量保证是实验室科学管理水平和检验人员技术素质的体现，它的内容贯穿于从水样的采集起，经过实验室分析到分析结果的报告为止的全过程。

分析质量控制的目的是对一个经过研究和验证后制订的分析方法，在一个实验室中预测分析过程中的误差，根据容许的误差范围，判断实验室或分析者对该分析方法的适应情况，帮助发现和纠正实验室管理以及化验人员的技术方面存在的问题，从而把分析误差控制在允许的范围之内。在误差预测的基础上建立控制常规分析工作质量的控制图，以保证分析结果的可靠性。实验室之间的误差用标准溶液的核对和未知样的测试比对予以纠正，从而保证了分析结果的可比性。分析结果的可靠性和可比性是分析质量的主要含义。

分析质量的具体内容是指分析数据的精密度、准确度以及明确的检测限（包括定性的和定量的）。这是本书各章节讨论所围绕的中心。

本书主要供水分析实验室的管理和分析人员参考。为适

应各实验室建立常规质量控制规程的需要，重点讨论的内容为实验室内部分析质量控制和实验室间分析质量控制。对水样的采集与保存和实验室管理只作一般的叙述，因为已有很多这方面的专著、手册和教科书可供参考。鉴于目前部份基层化验人员中系统的统计学知识的不足，本书以实用的方式、介绍了有关的统计学方法。对于进一步的探讨，尚需参考统计学教科书。统计学是一门不断发展的学科，内容极为丰富，我们只是承认和使用了统计学的理论和假设，来估计和判断分析结果的质量。

本书共分水样的采集与保存；实验室管理与分析质量的关系；分析数据的统计和处理；实验室内部分析质量控制和实验室之间分析质量控制等五章。是在 1983 年全国饮用水水质调查技术培训教材的基础上，参考了全球水质监测系统（GEMS/WATER）有关水分析质量控制的规程和近年来参加国际间的和组织全国范围的分析质量控制协作活动的经验，以及1983~1985年全国饮用水水质调查的实践，总结修改编写而成。由全国地面水、生活饮用水分析方法科研协作组的主要成员担任编写。本书的出版希望能有助于各级卫生防疫站的实验室在使用《生活饮用水水质标准检验法》和《地面水水质监测检验方法》时，提高分析结果的质量。

分析质量控制活动在国内开展的时间不久。它的理论、内容和方法都正在发展之中，由于我们的水平限制，编写之中谬误之处在所难免，望给予批评指正。

编 者

目 录

第一章 水样的采集与保存	1
一、水样的采集	1
二、采样容器	2
三、水样的保存	3
四、对一些项目的具体要求	5
五、水样采集的质量保证	9
第二章 实验室管理与分析质量的关系	12
一、实验室环境对分析质量的影响	12
二、测定项目之间的互相干扰	16
三、来自仪器和用品的沾污与损失	17
(一) 玻璃器皿	17
(二) 塑料及橡胶制品	31
(三) 滤纸	34
四、实验室用纯水	36
(一) 纯水	36
(二) 纯水的规格	38
(三) 纯水的制取	41
五、试剂	46
(一) 试剂规格的选择	46
(二) 试剂的纯化	47
第三章 分析数据的统计和处理	51
一、平均数	51
(一) 均数	51
(二) 几何均数	51
(三) 中位数	53

二、标准差	53
(一) 标准差的意义	53
(二) 标准差的应用	56
三、正态分布曲线和 t 分布曲线	57
(一) 正态分布曲线	57
(二) t 分布曲线	60
四、标准误	61
五、两均数差别的显著性检验—— t 检验	62
(一) 一组成对测定数据的比较	62
(二) 两样本均数的比较	64
六、变异数一致性的测验—— F 检验	66
七、方差分析	67
八、直线回归	72
(一) 回归方程的推算	73
(二) 绘制理论标准曲线	74
九、有效数字与计算法则	77
(一) 有效数字	78
(二) 有效数字的修约	79
(三) 有效数字计算法则	80
十、误差	80
十一、分析方法的精密度和准确度	81
十二、分析方法的灵敏度、检出限和测量限	83
(一) 灵敏度	83
(二) 检出限	84
(三) 测量限	84
十三、分析数据的取舍	84
第四章 实验室内部分析质量控制	95
一、误差的预测	97
(一) 预测分析误差的必要性	97
(二) 精密度、偏性试验	97

(三) 精密度、偏性试验规程	103
二、误差的控制	155
(一) 控制图的原理	155
(二) 精密度控制图	156
(三) 准确度控制图	167
三、实验室内部的常规分析质量控制	170
(一) 对校准标准的质量控制	170
(二) 对空白的控制	177
(三) 对测定限的控制	179
(四) 控制采样过程中的误差	184
(五) 控制重复试样的精密度	184
(六) 用标准样品控制分析的准确度	184
(七) 测定水样中加标回收率控制准确度	185
第五章 实验室间分析质量控制	187
一、实验室间分析质量控制的规划设计	187
(一) 中心实验室	188
(二) 标准溶液的校正	190
(三) 未知样品的测定	195
二、标准合成水样的配制和分发	235
(一) 标准合成水样的性质	236
(二) 标准合成水样的保存	237
(三) 标准合成水样的确定值	238
(四) 标准合成水样的配制	239
(五) 标准合成水样的分发	256
附表 1 t 值表	259
附表 2 F 值表 (方差分析用)	262
附表 3 随机数字表	274

第一章 水样的采集与保存

为了使水质分析的数据准确可靠，必须注意水样采集、保存与分析操作诸方面的问题。采集的水样要有代表性，选择合适的容器并按要求的条件保存。否则，虽采用精密的设备与良好的分析技术，所获得的数据亦不能反映出水质的真实情况。

一、水样的采集

采样是分析的基础，样品要有代表性。对被监测的水体（如海域、河流、湖泊、水库、工业废水与生活污水等）的采样断面、采样点、采样时间与次数、样品数，必须进行周密的调查与设计，使采集的样品经过分析所获得的数据能真实反映水体的实际情况。

采样时应考虑可影响水质的各种因素，它包括地理的、气候的、水文的及城市居民与工农业生产等方面，以及这些因素可能的变化情况，并作好记录，供分析数据时参考。

采集水样应注意：

1. 采集水样的采样器，使用前及使用后应充分洗净。测定溶解氧、生化需氧量、硫化物等指标的样品，应隔绝空气采集。采集供细菌检验的样品，须用无菌技术，注意不受污染。采集水样的体积，视测定指标多少而定，一般采集2~3升，即可满足理化分析的要求。对于不稳定的指标，应根据其性质单独采集和固定。

2. 采集自来水或具有抽水设备的井水，应先放水数分

钾，以冲洗积留在水管中的杂质。

3. 江河受城市及工农业生产废水或支流的影响，要考虑废水的排放周期、时间、排放量及河床结构、流速与湍流、温差等对水体混合的影响。由于湖泊、水库横向混合好，但垂直混合差，宜分层采样。由于昼夜气温变化的影响，也可使水体出现不同的混合结果，白天气温高，下层水不易与上层混合，夜间气温低，上层水则易与下层混合。因此，应考虑到断面上采样点的分布、采样深度以及采样的时间间隔与次数。

二、采样容器

样品瓶可用硼硅玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶，必须能够用塞或盖紧密封。玻璃瓶容易洗涤和可校验体积，也可以加热消毒。聚乙烯瓶不易破碎或冻裂，便于运送。选择样品容器应考虑三方面的化学问题：

1. 从容器溶入水样中的物质。如从塑料溶下的增塑剂、未聚合的单体等有机物质以及催化剂等，由玻璃可溶出多量的钠、硅、硼、钙和镁。无论塑料与玻璃，均可能含有多种金属杂质，但塑料瓶一般含量甚微，所以测定金属的水样，多选用塑料瓶。如用硼硅玻璃盛的水样，可使锌的浓度增高。

2. 从水样转入容器。如玻璃吸附金属，塑料吸附有机物质。聚乙烯塑料也可吸附某些金属离子、磷酸盐和油类等。

3. 与容器直接发生反应，如氟化物与玻璃。

以上三方面的问题，对测定低浓度的组分更为重要，应按测定组分的特性，选择合适的容器。如用塑料瓶盛含有机氯农药的水样，有严重影响，六六六各异构体普遍增高，滴滴涕则显著降低。聚乙烯塑料能渗透碳氢化物，不能盛测油

的水样。汞可从聚乙烯塑料瓶挥发损失，实验室空气中的汞也可经聚乙烯瓶进入水样，故用聚乙烯瓶盛测汞的水样时，除加酸保存外应防止受到污染。盛测定六价铬水样的容器，旧的、表面有磨损的玻璃瓶将有严重吸附。

采样瓶应充分洗净。新的采样瓶，应经稀硝酸浸泡。采集测铬的水样瓶，决不能用铬酸清洁液洗涤，应先用合成洗涤剂清洗后用硝酸浸泡。测有机氯农药的玻璃瓶，则应先经铬酸清洁液浸泡，以破坏原来沾污的有机氯。采集测油的玻璃瓶，还应用有机溶剂洗涤。盛过高浓度样品的容器一般不易清洗，最好不再用于采集测定相同组分的水样。经高浓度汞沾污的瓶子，用一般方法（如硝酸浸泡）也不易洗净。用过的水样瓶应及时清洗，防止存放中水份蒸发生成水垢，结有水垢的容器很难清洗，造成对水样的污染。这一点在日常工作中常被疏忽。

三、水样的保存

水样中的各种组分，均可能发生变化，原则上应尽快测定。有些指标由于可在瞬间改变，如水温、余氯等应在现场采样后立即测定。一些项目虽然改变较慢，也应在一定时间内完成测定。不论是天然水、生活污水或工业废水，期望每个组分都完全稳定，实际上是不可能的。这些改变了的结果，使分析的样品不具有代表性。水样保存技术，就是要从采样到分析这段时间内，尽可能将这些改变减低至最小限度。样品在放置期间，测定组分的浓度受下列因素的影响：

1. 生物的因素 微生物的代谢活动，可影响许多测定指标的浓度。如溶解氧与生化需氧量可迅速改变。硫酸盐可被还原为硫化物，硝酸盐氮也可能被还原。

2. 化学的因素 测定的组分可能被氧化或还原。六价铬在低 pH 下易被还原为三价，高铁可氧化为高铁。二氧化碳的改变，能引起水样 pH-总碱度组成的体系发生变化。由于铁、锰等价态的改变，使沉淀与溶解型式改变，导致测定结果与水样实际情况不符。

3. 物理的因素 如测定组分被吸附于容器壁或悬浮粒子的表面。其他如光照、温度均可能对水样保存产生影响。

水样的保存，一般希望达到：抑制生物或微生物的作用，减慢化合物或络合物水解，避免分解，减少挥发以及容器吸附的损失。保存方法可采用控制 pH、加入化学试剂、冷藏或冷冻。各种保存方法的选用，应根据具体测定项目而定。

冷藏：样品在大约 4℃ 保存，最好存放在暗处，以阻止微生物的活动。减缓物理作用和化学作用的速度，如测定生物化学需氧量。这种保存方法对以后的其它项目分析没有影响。如不能冷藏，也可将水样置于隔热箱中，放在冷暗处。

化学法保存：加一种杀菌剂，以抑制生物的作用。对金属可加硝酸使 $\text{pH} \leq 2$ ，测砷的水样可加盐酸或硫酸。加酸降低了水样的 pH，即可减低容器壁对金属离子的吸附。一些测定项目须加碱保存。加酸或加碱，也可以抑制生物的作用。

加入化学试剂的水样不宜作多种项目的测定。加酸或加其它保存剂时，要求将试剂先加入采样瓶中。

水样的保存方法，由于水样组成(含盐量与有机组分)、浓度与化学形态、容器材料的性质、容器内表面积与体积的比例、加入络合剂或酸等固定剂的不同，导致测定结果的不同。

减低接触时间与比表面，有助于降低吸附损失。吸附损失为水样保存的一个主要问题，有关吸附损失的各种因素可分为四类：第一类为分析物质本身，特别是化学型式与浓度。

第二类为溶液特征，如含酸（pH 值）、溶解物（含盐量、硬度）、络合剂。溶解气体（特别是氧可影响氧化状态）、悬浮物质（为吸附过程的竞争者）及生物（如藻类可消耗微量元素）。第三类为容器的性质，如容器的化学组成、表面的粗糙程度，表面的清洁等。推荐用 1+1 硝酸（或浓硝酸）浸泡；容器的使用历史（如使用时间、清洗方法、以前盛过的样品的性质等）也是很重要的；这些都可影响吸附活性区的形式与数量。第四类包括外部因素，如气温、贮存时间、光与搅动等。所有这些因素，对防止吸附损失有很重要的意义。

四、对一些项目的具体要求

1. 应在现场测定的项目 余氯、二氧化碳与 pH 值均应在采样后立即测定。特别对地下水，抽出后压力的改变和接触空气，可使 pH 值有较大的改变。余氯的保存还应避免日光与搅动。

2. 应隔绝空气采样，并在现场固定或测定的项目 硫化物、溶解氧与生化需氧量等应隔绝空气采集。溶解氧在采样后立即测定，如不能在现场滴定，也应先固定后在数小时内滴定。测硫化物的水样，如不在现场固定，可使以后的测定毫无意义。

3. 金属 测定溶解性金属，应在现场用 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤，并加硝酸使 $\text{pH} \leq 2$ 。

测定微量银的样品，有氯离子存在时，形成 AgCl_2^- ，可加盐酸保存，也可用硝酸保存。

测铬的样品，pH 低时六价铬迅速被还原为三价，三价铬在 $\text{pH} \leq 2$ 是稳定的。所以，测总铬可加硝酸保存，测六价铬则只能在接近于中性保存。

表 1-1 各种测定指标的水样保存
(摘自美国《水及废水标准检验法》)

项目	容器	保存方法	最长保 存时间	EPA 规定*
酸度	P, G(B)	冷藏	24小时	14天
碱度	P, G	冷藏	24小时	14天
BOD	P, G	冷藏	6 小时	48小时
硼	P	不要求	28天	28天
溴化物	P, G	不要求	28天	28天
总有机碳	G	立即分析, 或加硫酸使 $\text{pH} < 2$, 冷藏	7 天	28天
二氧化碳	P, G	立即分析		
COD($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	P, G	尽快分析或加硫酸使 $\text{pH} < 2$	7 天	28天
余氯	P, G	立即分析	0.5小时	2 小时
色	P, G	冷藏	48小时	48小时
电导率	P, G	冷藏	28天	28天
总氰化物	P, G	加NaOH使 $\text{pH} > 12$, 冷藏, 避光 (经氯处理的水样, 每升加 100mg 硫代硫酸 钠)	24小时	14天
氟化物	P	不要求	28天	28天
油及脂	G(S)、广 口具刻度	加硫酸使 $\text{pH} < 2$, 冷藏	28天	28天
硬度	P, G	加硝酸使 $\text{pH} < 2$	6 个月	6 个月
碘	P, G	立即分析	0.5小时	—
金属				
一般	P(A), G(A)	溶解性金属应立即过滤, 加硝酸使 $\text{pH} < 2$	6 个月	6 个月
六价铬	P(A), G(A)	冷藏	24小时	48小时
铜* (比色法)	P(A), G(A)	尽快分析或每 100 毫升水 样加0.5毫升1+1盐酸		
汞	P(A), G(A)	加硝酸使 $\text{pH} < 2$, 冷藏	28*天	28天
氨氮	P, G	尽快分析, 或加硫酸使 $\text{pH} < 2$, 冷藏	7 天	28天
硝酸盐氮	P, G	加硫酸使 $\text{pH} < 2$, 冷藏	48小时	48小时
亚硝酸盐氮	P, G	尽快分析, 冷藏或 -20°C 保存	无	48小时

项目	容器	保存方法	最长保存时间	EPA规定*
有机氮(克氏法)	P, G	加硫酸使pH<2, 冷藏	7天	28天
臭	G	尽快分析, 冷藏	6小时	—
有机氮杀虫剂	G(S), 聚 四氟乙烯垫 盖	冷藏, 如有余氯, 每升水 样加100毫克硫代硫酸钠	7天	7天
酚	P, G	加硫酸使pH<2, 冷藏	■	28天
溶解氧	G, (BOD 瓶)			
电极法		立即分析	0.5小时	1小时
温克勒氏法		现场固定	8小时	8小时
臭氧	G	立即分析	0.5小时	—
pH	P, G	立即分析	2小时	2小时
磷酸盐	G(A)	溶解性磷, 立即过滤, 冷 藏或-10℃冷冻	48小时	48小时
残渣	P, G	冷藏	7天	7~14天
砷	P	冷藏(不能冷冻)	28天	28天
硫酸盐	P, G	冷藏	28天	28天
硫化物	P, G	每100毫升样品中加4滴 2N醋酸锌, 冷藏	28天	28天
味	G	尽快分析, 冷藏	24小时	—
浑浊度	P, G	取样后当天分析, 避光可 保存24小时	24小时	48小时

P: 聚乙烯

G: 玻璃

G(A), P(A): 用1+1硝酸洗

G(B): 硼硅玻璃

G(S): 经有机溶剂清洗的玻璃瓶

冷藏: 指在4℃时

■: 尽快分析, 冷藏

*: 美国环保局(EPA)资料规定可存放的时间。

汞可为容器壁吸附, 也可被水中悬浮颗粒所吸附。挥发为汞损失的另一种因素, 任何天然存在的还原剂(如微生物、腐植酸)或水样中的还原性杂质, 可将 Hg^{2+} 还原为 Hg^+ , Hg^+ 经歧化作用还原为金属汞, 自水样中挥发失去。汞也可

与其它金属结合成汞齐，形成难溶解的物质。水样在聚乙烯瓶中加入硝酸使浓度为 0.5%，汞可在一周内稳定，如加入重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$) 使浓度为 0.05%，则汞可在一月内稳定不变。单用硝酸酸化至 $pH = <2$ ，在玻璃瓶中可在一月内稳定，在塑料瓶中则只能保持半个月。

4. 砷与硒 在酸性条件下，生成带负电荷的含氧酸阴离子。加酸使 $pH \leq 2$ ，一般可稳定六个月。

5. 含氮物质 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮中某一种氮改变时，可影响其它含氮物质的浓度。细菌可还原硝酸盐生成亚硝酸盐、进一步还原为氨，亚硝酸盐也可被氧化为硝酸盐。水中氨氮可能由于氧化、细菌分解或蒸发而引起损失，加硫酸或氯化汞均不能完全阻止其损失，最好在采样时即加入试剂显色（如酚盐法测氨），避光送回实验室测定。

6. 酚 主要由于生物降解而损失，可加酸或加碱保存，但各有其优点。加氢氧化钠使 $pH \geq 12$ 保存，可用同一水样测定氰化物。加磷酸-硫酸铜虽可保存水样，但由于 $pH 4$ 不能阻止某些抗酸菌的活动。另一种方法是每升水样加 2 毫升浓硫酸并于 $4^\circ C$ 保存，可稳定 28 天，且有利于除去硫化物与保存营养成分及有机胺。加碱并 $4^\circ C$ 保存，也可稳定 26 天。

7. 有机磷农药 多种有机磷农药均易降解。在 $25^\circ C$ 时敌敌畏与马拉硫磷迅速分解，采样后应尽快测定，并应在 $4^\circ C$ 保存。

8. 化学耗氧量 加硫酸使 $pH < 2$ ，虽可保存一周，但亦需视水样组成而定。造纸废水等是稳定的。水样中某些组分可挥发损失，一些物质聚合后不易分解，如氯丁废水、炼焦废水的化学耗氧量可逐日降低。苯系物中苯和甲苯等是可

被硫酸-重铬酸钾分解的，而这些芳烃也是可挥发的。表 1-1 提供了不同测定指标的采样瓶选择、保存方法及水样保存时间。

五、水样采集的质量保证

上述水样采集中的各个因素都直接影响分析数据的质量。为发现和控制采样过程中以及分析过程中的误差来源，可按下列程序进行评定。

在一个监测点上采取 A、B 二份平行样品，同时将实验室分析用的纯水，与采样的同时装入水样瓶中，成为 D（即空白）。以 S 表示加标，F 表示现场，L 表示实验室，将 A、B 和 D 配成下述试样：

- A₁ A 样品的第一次分析试样；
- A₂ A 样品的第二次分析试样；
- B 和 A 样品用时采取的平行样品；
- B_{sf} 在现场加标准到 B 样品中；
- B_{sl} 在实验室加标准到 B 样品中；
- D_{sf} 在现场加标准到纯水中；
- D_{sl} 在实验室加标准到纯水中。
- T 向试样或空白溶液中所加标准的真值。

（一）在现场进行的工作

1. 采取平行样品 A、B，并将 A 水样等分成 A₁ 及 A₂。
2. 将 B 样品分成二份，其中一份加入浓度为 T 的标准，称为 B_{sf}，另一份仍为 B。
3. 将相同的 T 浓度标准加到纯水中为 D_F。

以上试样按常规方法（体积、容器、保存方法及运输方法）处理和操作。

(二) 实验室的工作

1. 分析空白和标准溶液，其结果应符合实验室常规分析质量控制的要求（见第四章）。

2. 分析 D_F ，如果已知加标值（ T ）的回收率* 失去控制，再分析 D_L ，如果 D_L 溶液的回收率在控制之内，则系

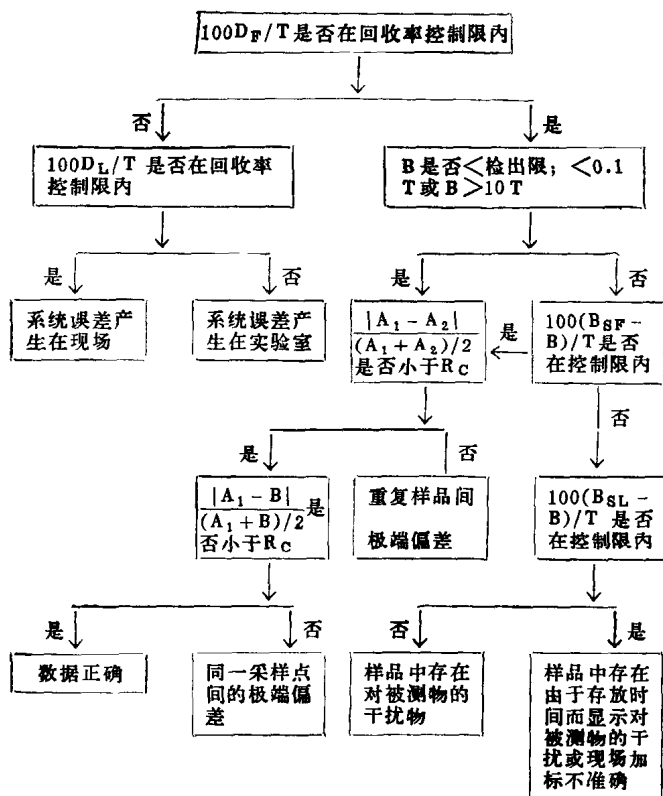


图 1-1 水样采集质量控制程序

* 有关空白和标准液的控制限，回收率以及相对偏差临界限值（ R_c ）等的详细内容，可见第四章。