

水质分析实验室内部质量控制

069

参 加 工 作 者

郑建西	岳爱钗	潘淑贞	庄定桂	程锡龙	程烈钧
胡 云	纪乃钱	周一波	王学吉	胡洪跃	陈锡廷
王乃康	黄春英	胡立成	叶 青	包其郁	胡永需
黄文贤	张锦澜	王杏青	金增福	潘岩松	陈镇国

审 阅 者

陈 镇 国	金 增 福	潘 岩 松
-------	-------	-------

温州市饮水调查协作组

一九八四年三月

前 言

根据(83)中爱卫办字第9号《关于召开全国饮水水质普查技术讨论会的通知》的要求,我市在全国预防医学中心卫研所与省卫生防疫站的统筹安排下,参加了83~85年全国饮水水质调查工作。由于本次调查是《国际饮水供应与卫生十年》规划活动的主要内容之一,是建国以来规模最大的一次饮用水调查研究工作,而且要求在严密的实验室质量控制下进行。为此,我市成立了市饮水调查协作组,召开了工作会议,明确了任务,制定了实施方案,落实具体措施,并确定在温州市与乐清县卫生防疫站设立两个中心化验室,负责九县一市的调查任务。

为了保质保量完成此项工作,我们调集了九县一市卫生检验人员24名,集中市站进行“练兵”,对每个分析方法进行探索,在实验室工作中,我们始终坚持“三严”的科学态度,分工合作,分组分项目,把好每项实验成败的关键。此后,分成两大组,分别在市站与乐清站中心化验室开展实验室内控工作。

实验室内部质量控制是保证实验室内部分析结果准确性的必要基础,是保证实验室间实验数据可比性的关键,也是科学管理实验室的一种行之有效的方法。它的主要内容包括对分析方法精密度和准确度测定和控制。对此我们做了三方面的工作:

A、检验所用方法的精密度和准确度,对此要测定空白的批内标准差、计算分析方法检出限,及0.9 C、合成水样、标准溶液的批内与批间变异及标准差、总标准差、检验变异显著性。同时测

定加标样回收率来评价方法准确度。

B、比较两种不同标准液，检验本实验室配制标准液可靠性。

C、建立与使用控制图，为此每天做15~20%控制水样的分析，建立实验室内部控制连续程序。

本资料系两实验室内部质量控制测定结果。现整理成册，供今后分析质控参考。

资料包括以下内容：

一、标准液与合成水样的配制；二、如何用评价方法进行比色法与容量法的AQC；三、如何建立精密度和准确度的控制图。

限于水平，不妥之处敬请同志们批评指正。

陈镇国

金增福 汇 编

一九八四年三月一日

目 录

标准溶液和合成水样的配制	1 ~ 5
总硬度	
(温州市防疫站)	6 ~ 19
(乐清县防疫站)	20 ~ 36
氟化物	
(温州市防疫站)	37 ~ 48
(乐清县防疫站)	49 ~ 62
氯化物	
(温州市防疫站)	63 ~ 78
(乐清县防疫站)	79 ~ 100
硫酸盐	
(温州市防疫站)	101 ~ 112
(乐清县防疫站)	113 ~ 133
硝酸盐	
(温州市防疫站)	134 ~ 146
(乐清县防疫站)	147 ~ 167
砷	
(温州市防疫站)	168 ~ 179
(乐清县防疫站)	180 ~ 194
铁	
(温州市防疫站)	195 ~ 207
(乐清县防疫站)	208 ~ 222
锰	
(温州市防疫站)	223 ~ 235
(乐清县防疫站)	236 ~ 248
两种标准溶液的比较	249 ~ 254
两种标准溶液核对结果表	255 ~ 259

标准溶液与合成水样的配制

一、标准溶液的配制

(一) 试剂准备

所有试剂均在硅胶干燥器中放置24小时以上。其中 CaCO_3 ， 110°C 烘2小时， NaCl 在 600°C 干燥。

(二) 分析天平

万分之一的半自动光电分析天平，经计量部门校正，其结果为

空秤感量 100 全量感量 99.2

偏差 8.6 空秤变动性 1.0

全量变动性 0.7

(三) 称量

试剂名称	分子式	级别	重量(克)
硝酸铅	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	进口	1.5984
硫酸锰	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	A.R	3.0764
硝酸银	AgNO_3	基准	1.5748
硝酸钴	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	G.R	
硝酸汞	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	A.R	1.6581
锌粒	Zn	高纯	1.0000
镉粒	Cd	A.R	1.0000
铁丝	Fe	进口	1.0000
铜粉	Cu	高纯	1.0000
氯化钠	NaCl	基准	32.9676
碳酸钙	CaCO_3	进口	10.0000
硝酸钾	KNO_3	基准	8.1525
			. 1 .

试剂名称	分子式	级别	重量(克)
硫酸钠	Na_2SO_4	A.R	5.9144
氯化钾	KCl	基准	23.1335
氟化钠	NaF	G.R	2.2104
磷酸二氢钾	KH_2PO_4	G.R	54.43
三氧化二砷	As_2O_3	进口	1.3203

(四) 标准贮备液的配制

1. 锌标准溶液:

1.0000 克锌粒中, 加 8 ml 1:3 HNO_3 , 在电炉上小火加热, 待完全溶解后, 继续加热数分钟以除去 NO_2 , 取下稍冷, 把此溶液移入 1000ml 容量瓶中, 用重蒸水多次洗涤盛器, 倒入容量瓶中, 最后以重蒸水稀释至刻度。此液 1.00ml = 1.0mg Zn

2. 镉标准溶液:

同上操作。溶液 1.00ml = 1.0mg Cd

3. 铁标准溶液:

铁丝先用 1:1 HCl 洗涤, 再用重蒸水洗至无 Cl^- , 烘干, 称 1.0000 克 Fe 丝, 加 1:2 HNO_3 20ml, 在电炉上小火加热, 直至完全溶解, 再继续加热, 以除去 NO_2 , 稍冷, 移入 1000ml 容量瓶中, 用重蒸水分数次洗涤盛器, 洗液并入容量瓶中, 用重蒸水加水稀释至刻度。此液 1.00ml = 1.0mg Fe。

4. 铅标准液:

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 用重蒸水溶解, 移入 1000ml 容量瓶中, 再用重蒸水分数次洗盛器, 洗液并入 1000ml 容量瓶, 加 2ml HNO_3 , 用重蒸水稀释至刻度。此液 1.00ml = 1.0mg Pb。

5. 锰标准液:

同4操作。 $1.00\text{ml} = 1.0\text{mg Mn}$

6. 银标准液:

同4操作。 $1.00\text{ml} = 1.0\text{mg Ag}$

7. 铜标准液:

同4操作。 $1.0\text{ ml} = 1.0\text{mg Cu}$

8. 钴标准液:

同4操作。 $1.00\text{ml} = 1.0\text{mg Co}$

9. 汞标准液:

同4操作。 $1.00\text{ml} = 1.0\text{mg Hg}$

10. 硝酸钾标准液:

KNO_3 用重蒸水溶解, 移入1000ml 容量瓶中, 再用重蒸水洗盛器数次, 并入容量瓶中, 加1.0ml 2.7% HgCl_2 溶液, 最后用重蒸水稀释至刻度。此液 $1.00\text{ml} = 5.0\text{mg NO}_3^-$ 。

11. 硫酸钠标准液:

同10操作。此液 $1.00\text{ml} = 4.0\text{mg SO}_4^{=}$

12. 氯化钾标准液:

同10操作。此液 $1.00\text{ml} = 11.0\text{mg Cl}^-$

13. 氟化钠标准液:

同10操作。此液 $1.00\text{ml} = 1.0\text{mg F}^-$

14. 砷标准溶液:

称 As_2O_3 1.3203g, 放入100ml 烧杯, 加入4g NaOH , 加水10ml 左右, 待完全溶解后, 移入1000ml 容量瓶中, 加重蒸水至刻度。此液 $1.00\text{ml} = 1.0\text{mg As}$

15. PH标准溶液:

称 KH_2PO_4 54.43克, 加 1.0000N-NaOH 180.2ml,
用重蒸水稀释至 1000ml。

二、合成水样的配制

溶 液 A

金属名称	取储备液的体积 (ml)	浓溶液的浓度 (mg/L)	取 5ml 浓溶液稀至 1000ml 后浓度 (mg/L)
锌	10	10	0.05
镉	4	4	0.02
铅	10	10	0.05
铁	25	25	0.125
锰	20	20	0.10
钴	8	8	0.04
银	10	10	0.05
铜	5	5	0.025
汞	1.0	1.0	0.005

说明: 1) 全部试剂均用硝酸盐

2) 配成的浓溶液需要在稀释至 1 升前, 加 HNO_3 调节
PH 为 2 左右。

溶 液 B

离子	盐 类	取储备液体积 (ml) 稀 成 1 L, 成为浓溶液	浓溶液浓度 (mg/L)	取 5ml 浓溶液稀至 1000ml 后的浓度 (mg/L)
NO_3^-	KNO_3	不稀释	5000.0	25.0
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	" "	4000.0	20.0
Cl^-	KCl	" "	11000.0	55.0
—	NaF	240.0	240.0	1.2

说明：在储备液中，每升加 1 ml 27.1 g/L 的 HgCl_2 溶液防腐

溶 液 C

取 PH 标准溶液 5 ml，用重蒸水稀释至 1000ml，则此溶液

PH 6.87

总溶解性固体 293 mg/L

电导度 303 微西门子/cm

溶 液 E

属	取储备液体积 (ml) 稀 至 1000ml, 为浓溶液	浓溶液浓度 (mg/L)	取 5ml 浓溶液稀至 1000ml 后的浓度 (mg/L)
砷	10	10	0.05

测定项目	总 硬 度	
分析方法	EDTA-2Na 络合滴定(以CaO计)	
溶液编号	1	空 白
	2	标准溶液 150 mg/L CaCO ₃
	3	合成水样 100 mg/L CaCO ₃
	4	加标合成水样标准液 $\frac{1 \text{ mg}}{10 \text{ mg}} \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \text{CaCO}_3$

一、随机顺序的滴定结果, 计算各种溶液减去空白后的浓度

批 次	随 机 号	滴 定 读 数 (mL)	读数差 (mL)	浓 度 (mg/L)	减空白 结 果 (mg/L)	平均值 (mg/L)
第 一 批	3	0.50—5.60	5.10	56.63	56.07	0.61
	2	6.00—13.55	7.55	83.83	83.27	
	1	13.60	0.05	0.56		83.27
	4	23.20	9.60	106.60	106.04	
	3	28.26	5.06	56.19	55.52	55.79
	2	36.18	7.56	83.95	83.28	
	4	36.20—45.82	9.62	106.82	106.15	106.09
	1	28.50—28.56	0.06	0.67		
第 二 批	2	0—7.60	7.60	84.39	83.83	0.44
	2	15.15	7.55	83.83	83.50	
	4	24.70	9.55	106.04	105.48	83.66
	4	34.30	9.60	106.60	106.27	
	1	34.35	0.05	0.56		56.46
	1	34.38	0.03	0.33		
	3	37.15—42.20	5.15	57.18	56.62	105.87
	3	47.30	5.10	56.63	56.30	

批 次	随 机 号	滴 定 读 数 (mL)	读 数 差 (mL)	浓 度 (mg/L)	减空白 结 果 (mg/L)	平均值 (mg/L)
第 三 批	1	8.60—8.65	0.05	0.56		0.39
	4	18.20	9.55	106.04	105.48	
	3	23.28	5.08	56.41	55.85	83.72
	4	23.50—33.10	9.60	106.60	106.38	
	3	38.20	5.10	56.63	56.41	56.13
	2	45.78	7.58	84.17	83.61	
	1	45.80	0.02	0.22		105.93
	2	23.60—41.17	7.57	84.06	83.84	
第 四 批	3	0—5.06	5.06	56.19	55.97	0.22
	1	5.08	0.02	0.22		
	1	5.10	0.02	0.22		83.95
	3	10.17	5.07	56.30	56.08	
	4	10.20—19.78	9.58	106.37	106.15	56.02
	2	19.80—27.40	7.60	84.39	84.17	
	4	37.00	9.60	106.60	106.38	106.26
	2	44.56	7.56	83.95	83.73	
第 五 批	3	2.00—7.10	5.10	56.63	56.07	0.39
	1	7.15	0.05	0.56		
	1	7.20—7.22	0.02	0.22		83.55
	2	14.74	7.52	83.50	82.94	
	4	15.00—25.05	10.05	111.59	111.03	55.96
	4	25.10—35.16	10.06	111.70	111.48	
	2	35.20—42.80	7.60	84.39	84.17	111.25
	3	47.89	5.09	56.52	56.30	

批 次	随 机 号	滴 定 读 数 (mL)	读 数 差 (mL)	浓 度 (mg/L)	减空白 结 果 (mg/L)	平 均 值 (mg/L)
第 六 批	3	0—5.03	5.03	55.85	55.63	0.27
	4	5.10—15.09	9.99	110.93	110.71	
	1	15.11	0.02	0.22		83.67
	2	22.68	7.57	84.06	83.84	
	2	22.70—30.25	7.55	83.83	83.50	55.49
	4	40.30	10.05	111.59	111.26	
	3	45.34	5.04	55.96	55.36	110.98
	1	45.37	0.03	0.33		
第 七 批	1	0—0.03	0.03	0.33		0.38
	3	0.10—5.17	5.07	56.30	55.97	
	3	5.20—10.26	5.06	56.19	55.75	83.78
	1	10.30	0.04	0.44		
	2	17.85	7.56	83.95	83.62	55.86
	4	17.90—29.91	12.01	133.36	133.03	
	4	30.00—42.06	12.06	133.91	133.47	133.25
	2	42.20—49.80	7.60	84.39	83.95	
第 八 批	4	0—12.02	12.02	183.47	133.14	0.33
	1	12.05	0.03	0.33		
	1	12.08	0.03	0.33		83.50
	3	12.10—17.15	5.05	56.07	55.74	
	4	29.16	12.01	133.36	133.03	56.02
	2	29.20—36.77	7.57	84.06	83.73	
	3	36.80—41.90	5.10	56.63	56.30	133.08
	2	49.43	7.53	83.61	83.28	

批 次	随 机 号	滴 定 读 数 (m L)	读 数 差 (mL)	浓 度 (mg/L)	减空白 结 果 (mg/L)	平均值 (mg/L)
第 九 批	4	0—13.02	13.02	144.57	144.24	0.27
	1	13.05	0.03	0.33		
	3	18.10	5.05	56.07	55.74	84.00
	3	23.18	5.08	56.41	56.19	
	2	23.20—30.78	7.58	84.17	83.84	55.96
	1	30.80	0.02	0.22		
	2	38.40	7.60	84.39	84.17	143.77
	4	11.70—24.65	12.95	143.79	143.30	
第 十 批	4	0—14.01	14.01	155.56	155.34	0.27
	3	19.08	5.07	56.30	56.08	
	1	19.10	0.02	0.22		83.61
	2	26.66	7.56	83.95	83.73	
	4	26.70—40.75	14.05	156.01	155.68	55.91
	2	48.30	7.55	83.83	83.50	
	1	37.75—37.78	0.03	0.30		155.51
	3	37.80—42.85	5.05	56.07	55.74	
第 十 一 批	1	0—0.04	0.04	0.44		0.50
	2	7.65	7.61	84.50	84.06	
	4	7.70—17.30	9.60	106.60	106.16	83.72
	2	24.86	7.56	83.95	83.39	
	3	24.90—30.05	5.15	57.18	56.74	56.35
	1	30.10	0.05	0.56		
	4	39.72	9.62	106.82	106.26	106.21
	3	44.81	5.09	56.52	55.96	

批 次	随 机 号	滴 定 读 数 (mL)	读 数 差 (mL)	浓 度 (mg/L)	减空白 结 果 (mg/L)	平 均 值 (mg/L)
第十二批	2	0.10-7.67	7.57	84.06	83.62	0.38
	3	12.70	5.03	55.85	55.41	
	4	26.35	13.65	151.57	151.13	83.56
	4	26.40-40.00	13.60	151.01	150.68	
	1	40.04	0.04	0.44		55.57
	2	40.10-47.65	7.55	83.83	83.50	
	1	30.45-30.48	0.03	0.33		150.90
	3	30.50-35.55	5.05	56.07	55.74	
第十三批	1	0.47-0.50	0.03	0.33		0.33
	1	0.53	0.03	0.33		
	4	0.55-13.08	12.53	139.13	138.80	83.61
	3	18.14	5.06	56.19	55.86	
	2	25.73	7.59	84.28	83.95	55.91
	4	38.32	12.59	139.80	139.47	
	3	43.39	5.07	56.30	55.97	139.13
	2	5.30-12.83	7.53	83.61	83.28	
第十四批	1	12.90-12.94	0.04	0.44		0.50
	1	12.99	0.05	0.56		
	3	18.05	5.06	56.19	55.75	83.55
	4	30.60	12.55	139.35	138.91	
	2	38.20	7.60	84.39	83.95	55.80
	2	45.74	7.54	83.72	83.16	
	3	26.20-31.28	5.08	56.41	55.85	138.68
	4	43.80	12.52	139.02	138.46	

批 次	随 机 号	滴 定 读 数 (mL)	读 数 差 (mL)	浓 度 (mg/L)	减空白 结 果 (mg/L)	平均值 (mg/L)
第十五批	1	0-0.03	0.03	0.33		0.37
	1	0.07	0.04	0.44		
	3	0.10-5.20	5.10	56.63	56.30	83.73
	2	12.76	7.56	83.95	83.62	55.96
	3	17.81	5.05	56.07	55.63	
	2	25.40	7.59	84.28	83.84	149.74
	4	38.38	13.48	149.68	149.35	
	4	0.90-14.46	13.56	150.57	150.13	
第十六批	3	0-5.07	5.07	56.30	56.08	0.22
	2	12.60	7.53	83.61	83.39	
	4	13.20-26.79	13.59	150.90	150.68	83.89
	3	26.80-31.88	5.08	56.41	56.19	
	1	31.90	0.02	0.22		56.13
	1	31.92	0.02	0.22		
	2	39.54	7.62	84.61	84.39	150.62
	4	20.60-34.18	13.58	150.79	150.57	
第十七批	1	0-0.07	0.07	0.78		0.61
	3	5.12	5.05	56.07	55.29	
	4	16.75	11.63	129.14	128.36	83.45
	2	24.33	7.58	84.17	83.39	
	3	29.41	5.08	56.41	55.97	55.63
	4	41.01	11.60	128.80	128.36	
	1	41.05	0.04	0.44		128.36
	2	48.61	7.56	83.95	83.51	

批 次	随 机 号	滴 定 读 数 (mL)	读 数 差 (mL)	浓 度 (mg/L)	减 空 白 果 结 (mg/L)	平 均 值 (mg/L)
第 十 八 批	2	0—7.60	7.60	84.39	83.49	0.73
	1	7.68	0.08	0.90		
	3	7.70—12.75	5.05	56.07	55.17	83.49
	3	17.83	5.08	56.41	55.85	
	4	29.47	11.64	129.25	128.35	55.51
	1	29.52	0.05	0.56		
	4	41.13	11.61	128.92	128.36	128.35
	2	48.70	7.57	84.06	83.50	
第 十 九 批	2	0—7.58	7.58	84.17	83.50	0.55
	3	12.64	5.06	56.19	55.52	
	1	12.70	0.06	0.67		83.44
	1	12.74	0.04	0.44		
	4	23.84	11.10	123.25	122.58	55.57
	4	34.90	11.06	122.81	122.37	
	3	39.95	5.05	56.07	55.63	122.47
	2	47.50	7.55	83.83	83.39	
第 二 十 批	3	0—5.07	5.07	56.30	55.74	0.5
	3	10.13	5.06	56.19	55.75	
	1	10.18	0.05	0.56		83.42
	1	10.22	0.04	0.44		
	4	21.29	11.07	122.92	122.36	55.74
	2	28.85	7.56	83.95	83.39	
	2	36.45	7.60	84.39	83.45	122.31
	4	47.50	11.05	122.70	122.26	

二、计算五批实验结果的平均值 (mg/L)

	第一批	第二批	第三批	第四批	第五批	平均值
标准溶液	83.27	83.66	83.72	83.95	83.72	83.66
天然水样	55.79	56.46	56.13	56.02	56.45	56.15
加标天然水样	106.09	105.87	105.93	106.20	106.21	106.06

三、计算五批各种溶液的总标准差

溶液		第一批	第二批	第三批	第四批	第五批	
标准溶液	离均差 ($X-\bar{X}$)	-0.39	0	0.06	0.29	0.06	
	($X-\bar{X}$) ²	0.1521	0	0.0036	0.0841	0.0036	$\Sigma(X-\bar{X})^2=0.2434$
	总标准差 $S_t = \sqrt{\frac{\Sigma(X-\bar{X})^2}{n-1}} = 0.2467$						mg/L
天然水样	离均差 ($X-\bar{X}$)	-0.36	0.31	-0.02	-0.13	0.20	
	($X-\bar{X}$) ²	0.1296	0.0961	0.0004	0.0169	0.0400	$\Sigma(X-\bar{X})^2=0.2830$
	总标准差 $S_t = \sqrt{\frac{\Sigma(X-\bar{X})^2}{n-1}} = 0.2660$						mg/L
加标天然水样	离均差 ($X-\bar{X}$)	0.03	-0.19	-0.13	0.14	0.15	
	($X-\bar{X}$) ²	0.0009	0.0361	0.0169	0.0196	0.0225	$\Sigma(X-\bar{X})^2=0.0960$
	总标准差 $S_t = \sqrt{\frac{\Sigma(X-\bar{X})^2}{n-1}} = 0.1549$						mg/L