

22

水文地质工程地质  
选 辑



# 水分析技术

地质出版社

# — 水 分 析 技 术

水文地质工程地质选辑第二十二辑

江苏工业学院图书馆  
藏书章

地 质 出 版 社

# 前 言

为适应地质工作发展的需要，地质矿产部系统各实验室在近几年来对水分析技术做了一些系统的研究工作，取得了一系列的成果，并于一九八五年十月在石家庄召开了地质矿产部系统全国水分析学术讨论会。为了迎接地质矿产部成立三十五周年，部科学技术司组织各有关单位，选择了部份科研成果编写了这本专辑，期望能对水分析工作的发展起到促进作用。

本专辑由地质矿产部水文地质专业实验测试中心雷颢韵同志主编，参加编辑工作的有周金生、王晋强等同志。

一九八六年九月

## 水 分 析 技 术 水文地质工程地质选辑第二十二辑 雷颢韵、王晋强 等编

责任编辑：卢时望

地质出版社出版  
(北京西四)

河北蔚县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub>；印张：13<sup>3</sup>/<sub>4</sub>；字数：364,000

1987年8月北京第一版·1987年8月北京第一次印刷

印数：1—2405册 国内定价：3.85元

ISBN 7-116-00008-9/P·008

统一书号：13038·新441

# 目 录

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| 水分析质量保证与质量管理 .....                   | ( 1 )  |
| 水分析现状与动向 .....                       | ( 26 ) |
| 催化极谱波及其应用 .....                      | ( 47 ) |
| 高频感耦等离子体原子发射光谱法在水分析中的<br>应用现状 .....  | ( 71 ) |
| 水样保存技术试验研究 .....                     | ( 84 ) |
| 原子吸收光谱分析法在水分析中的应用 .....              | (110)  |
| 离子选择电极在水分析中的应用 .....                 | (137)  |
| 极谱分析方法文献摘引 .....                     | (144)  |
| 稳定同位素分析简介 .....                      | (163)  |
| 离子色谱及其应用简介 .....                     | (190)  |
| 水中氟的测定技术 .....                       | (198)  |
| 略论天然水分析样品的保存技术 .....                 | (205)  |
| 水分析十六项常规项目实验室际对比试验结果初探 .....         | (211)  |
| 第二松花江流域地下水环境背景值调研样品测试与<br>质量控制 ..... | (233)  |
| 气相色谱在水分析中的应用 .....                   | (247)  |
| 过硫酸盐冷氧化光度法测定水中锰 .....                | (255)  |
| 水中微量磷的新光度法研究 .....                   | (260)  |
| 水中铀、钍的离子交换分离及偶氮氯膦Ⅲ光度法测定 .....        | (267)  |
| 催化光度法测定地下水中微量碘 .....                 | (273)  |
| 吸附指示剂容量法测定水中的硫酸根 .....               | (281)  |
| 电位溶出法测定地下水中铜、铅、镉、锌 .....             | (295)  |
| 水中痕量钒的催化极谱测定 .....                   | (301)  |
| 水中痕量铬(总铬及六价铬)的催化极谱测定 .....           | (305)  |

|                                                                                            |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 水中微量铜铅镉锌的示波极谱连续测定 .....                                                                    | (311) |
| 混合标准溶液在离子选择电极测定地下水中氯、钠的<br>应用 .....                                                        | (317) |
| 水中碘化物的测定 .....                                                                             | (320) |
| 螯合树脂分离、富集原子吸收法测定卤水中痕量元素铜、<br>铅、锌、铁、锰、钴、镍、镉 .....                                           | (324) |
| 氢化物—无色散原子荧光光谱法测定水中砷、硒、汞 (摘<br>要) .....                                                     | (335) |
| ICP发射光谱法测定水样中铜铬锰 .....                                                                     | (340) |
| 对硫磷等常见有机磷农药气相色谱分离条件的研究 .....                                                               | (344) |
| 气相色谱法测定有机氯农药 .....                                                                         | (349) |
| 气相色谱法测定土壤中碳酸钙的简易装置 .....                                                                   | (364) |
| 离子色谱法测定水中阴离子 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $Br^-$ 、<br>$SO_4^{2-}$ 和阳离子 $K^+$ 、 $Na^+$ ..... | (371) |
| 天然水中氟的测定方法 .....                                                                           | (382) |
| 土壤易溶盐分析新流程 .....                                                                           | (387) |
| 快速澄清土样水浸液方法中某些问题的探讨(摘要) .....                                                              | (392) |
| P-E103型原子吸水分光光度计保养、维修点滴经验 .....                                                            | (397) |
| 水分析数据处理通用程序 .....                                                                          | (403) |
| 微型计算机在分光光度法和原子吸收分析数据处理中的<br>应用 .....                                                       | (417) |
| 用PC-1500微机进行回归分析和绘制质量控制图 .....                                                             | (423) |
| 编后语 .....                                                                                  | (433) |

# 水分析质量保证与质量管理

储亮 江宝林 郭业勤

(湖北省地质实验研究所)

在工程地质、环境地质、环境保护和水化学找矿等工作中，分析测试数据作为评价、设计、推断、判断或裁决的依据之一。分析测试数据要有时间可比性，地区可比性，甚至要有国际可比性，因而对水分析质量要求越来越高。

由于水是流动的，采样点水的组成随时在变化；水中某些待测组份不甚稳定，难以长期保存；水中有些关键性组分含量甚微，在采集、转移、贮存、分样等过程中极易损失和污染；水中某些组份存在的价态和形态还不都很清楚等等特点，加上代表不同主要类型水的标样不易制备，长期以来对水分析质量管理没有岩矿分析那样完善，因而对如何确保水分析质量已引起广泛的重视。

国外对水分析质量保证也有报导，提出过一些质量监控方案。国内也有人验证和试行过，从我们的经验看，如果要确保分析质量，只有搞好水分析实验室内部的各项质量管理。而质量监控仅是质量管理内容之一。

水分析实验室提交的分析测试数据的质量应有广泛的理解。它不仅是指分析测试数据本身的质量。而且还指与之有关联的多种质量。例如，分析方法的质量、纯水、药品、试剂的质量、仪器设备的质量、环境的质量、分析人员和管理人员的工作质量等等，这些可以统称之为分析实验室全室性的和综合性的质量，它们所引起的误差都积累到最终发出的分析测试数据的质量上。全面质量管理就必须要对上述各种影响质量的因素，制订并执行

以确保水分析质量为主要内容的一系列质量管理细则和可行的严密的具体措施。

水分析测试在某些国家中或某些部门内，规定采用统一的分析方法。从质量监控和数据可比性等方面来说，它有一定的优点。目前，在地质系统中约有100个以上的不同类型的不同级别的实验室进行水分析。这些实验室的仪器设备、工作环境和技术水平等均不相同。有些差别甚大，对有条件的实验室不规定采用统一的分析方法，可以使其充分发挥各级实验室现有仪器设备的作用；促进采用新的分析方法和提高技术水平都是有利的。基于当前的实际情况，加强全地质系统水分析质量管理更有必要。

为了确保水分析质量，一方面应加强实验室内部的质量管理；另一方面通过实验室之间进行某些协作试验，逐步规定或修改一些管理办法和具体措施。

质量管理可分为五个环节：（1）采样与保存；（2）分析方法；（3）分析测试；（4）质量监控和（5）质量评估，它们互相有关联，不能分割开来，

## 一、水样采集与保存

水样与岩石、矿石和矿物样品相比有其自己的特殊性。水样分析数据如何真实或基本真实反映水体情况是一个普遍关心的问题。在进行分析时分取的水样能否代表采样点当时的实际情况，这是影响分析数据可靠性的主要因素之一。

当地下水样从地下采集后，即脱离了原始水体的自然环境。水中原有的某些物质的溶解平衡以及其它化学平衡和氧化还原体系势必要遭到破坏。难溶的化合物可能发生沉淀，并使水体中某些微量组分因吸附、包藏或混晶而发生共沉淀；原水体中具有还原性的某些组分，会由于与空气中的氧接触被氧化，而改变其浓度；溶解于水中的气体，因压力的骤然变化会逸散。从而引起某些组分浓度的变化。

地表水存在的无机元素的来源甚广，有矿山的开采、冶炼、燃料的燃烧、酸雨、飘尘、生活废物等。在水中无机元素可能以多种价态和形态存在，按金属络合物稳定性可分为游离的金属离子、不甚稳定的络合物、中等稳定的络合物和很稳定的络合物；按分散度大小可分为真溶解的分子或离子形态，各种大小级别的胶体形态和大于0.45微米的颗粒形态；在大于0.45微米部分的颗粒中又可分为交换态、碳酸盐结合态、铁锰水合氧化物结合态、有机结合态和晶格结合态等[1,2]。

水样采集到容器后，由于瓶壁的吸附和离子交换作用，也会引起某些组分浓度的变化。与此同时，盛样容器处理不善，如果环境适宜，菌解作用也会应运而生，水分析结果应尽可能反映地下水实际情况。关于地下水采集与保存是确保分析质量至关重要的一环，在《水样的采集与保存技术试验综合报告》中有详细论述和应采取的有关措施。

目前，在地质系统内，采样人员与水分析人员分属于两个单位，虽有明确分工和采样规范，但分析人员也应对水样的采集、保存和运输应有足够的注意和关心，因为送到水分析实验室来的水样，如果不符合要求，即使分析方法正确严谨工作。严格监控，认真评估，实验室报出的数据，仍不能代表水体的实际情况，不仅无用，反而有害。也浪费了时间和金钱。过去有一种看法，分析工作者只对来样负责，就水分析来说这种观点更为有害。

## 二、分析方法

分析方法质量好是获得水样分析正确结果的可靠因素之一。

水中主要元素的测定，要求分析方法有较高的测量精度和较宽的动态线性范围；痕量元素的测定，要求高的灵敏度；水质调查和监测要求进行大批量样品的多元素分析，因此要求简便快速，易于实现分析的自动化并具有多元素同时分析的能力。

水中常见元素的测定已有较成熟的经验，痕量元素的准确测

定, 对任何一种分析方法来说, 目前都还是一个难题, 随着分析方法的发展, 水中痕量元素分析结果的可靠性也随之增加, 例如有人列出了不同年代测得的海水中几种元素的含量<sup>[3]</sup>, 见表1。不同年代所得结果的差异似乎不可能是由于海水成份本身的变化, 而很可能是在早期的分析, 由于水样的采取和保存、沾污的控制、干扰的清除等不够完善以及分析方法灵敏度不足而影响分析结果的可靠性。因此水中痕量元素分析的准确度和灵敏度应予特别注意。在痕量元素分析中, 分析方法的检出限是最重要的, 并且最好应低于水中正常含量的5~10倍。因为测定常常需要在很低的浓度下进行, 复杂基质中的待测物浓度是在 $\mu\text{g/L}$ , 甚至 $\text{ng/L}$ 的范围进行测定。分析方法进一步发展, 更低浓度范围也能测定。反过来更低浓度测定的需要, 又促进了分析方法的发展。在这些低含量的范围内, 在其它测定中没有影响或影响很小的许多因素, 而对影响水分析结果的可靠性就显得非常重要了。

表 1 海水中重金属元素报导值  
( $\mu\text{g/kg}$ ) 之变迁<sup>[3]</sup>

| 元素 | 年    |      |           |
|----|------|------|-----------|
|    | 1965 | 1975 | 1980      |
| Al | 10   | 2    | —         |
| Mn | 2    | 0.2  | 0.02—0.1  |
| Fe | 10   | 2    | 0.2—0.5   |
| Co | 0.1  | 0.05 | 0.005     |
| Ni | 2    | 1.7  | 0.2—0.6   |
| Cu | 3    | 0.5  | 0.02—0.3  |
| Zn | 10   | 4.9  | 0.01—0.6  |
| Pb | 0.03 | 0.03 | 0.02—0.03 |
| Cd | 0.11 | 0.1  | 0.01—0.1  |

目前, 尚无一个测定水中多种痕量元素非常完善的分析方法。在许多分析方法中, 分析质量与费用和时间之间尚存在一定的矛盾。

分析的目的不能根据人为要求去设定, 常常需要在分析者和结果利用者之间进行讨论, 如分析的要求是什么, 分析的结果如何利用, 希望获得什么级别的结果等, 双方直接取得一致性的意见, 或者遵循已公布的有关规范要求。分析方法在检出限、精密度、准确度、可靠性、干扰、基质影响、费用和时间等方面必须能适应上述要求。

为了保证分析测试数据质量, 必须对采用的或制定的分析方法质量水平和适应范围进行考查, 它们是保证水分析数据质量的基础。作为常规分析而选用的分析方法, 要求满足以下的要求: 要有足够低的检出限, 对水样中被测组份具有高的检出率; 对可能遇见到的各类样品都能适用, 并且有适当的精密度和准确度; 快速、经济、容易掌握, 适用大宗样品分析。

检出限, 精密度和准确度是衡量分析方法质量水平的主要参数, 选择性和适应范围也很重要, 在地球化学样品分析中, 对这些质量参数的含义, 测量和计算已有协商规定。〔4〕结合水分析情况, 其质量参数介绍如下。

### 1. 检出限

检出限是指能产生一个确证在试样中存在被测组分的分析信号所需的该组分的最小量或最小浓度。由于测定中存在误差, 测定值的分布有统计性, 因此, 所谓确证某组分存在也是统计意义上在一定置信概率下肯定试样中存在该被测组分〔5〕。

在文献中见到的有仪器检出限和分析方法检出限, 前者是指用纯水或纯溶液在仪器最佳工作条件下测得的; 后者是指不含待测元素的实际样品或代用品在分析方法规定的折衷条件下测得的。仪器检出限往往优于分析方法检出限。

在水样分析中检出限有两种计算方式:

$$(1) \text{ 检出限} = 2\sqrt{2} t_{(a, n)} S_b \quad (1)$$

式中 $t_{(\alpha, \gamma)}$ 为显著性水平取5%，自由度为 $\gamma$ 的t分布临界值， $S_b$ 空白值（指纯水空白）的标准偏差。

(2) 根据检出限的定义，则有

$$X_L - \bar{X}_b = K S_b \quad (2)$$

式中 $X_L$ 为最小检出信号值； $\bar{X}_b$ 为空白信号的平均值， $S_b$ 为空白样品（不含待测元素）进行测定的标准偏差， $K$ 一般取3。由 $X_L$ 相应的最小检出浓度 $C_L$ 则为：

$$C_L = \frac{X_L - \bar{X}_b}{b} \quad (3)$$

式中 $b$ 为校正曲线 $X = f(c)$ 的斜率。 $C_L$ 为检出限。也可写成

$$C_L = \frac{K S_b}{b} \quad (4)$$

计算检出限的上述两个不同公式是出自两个不同的概念。公式(1)的推导思想是：给定置信水平（取95%），分析结果与零浓度试样（指纯水空白）有显著性差异的试样浓度为检出限浓度，它相当于仪器的检出限。公式(2)的推导思想是：给定置信水平，分析结果与空白浓度（指不含待测元素的空白样品）有显著性差异的试样浓度称为检出限浓度。它相当于分析方法的检出限。

在实际应用中，当 $S_b$ 很小时，按公式(1)估算出来的检出限很低，这时用公式(2)可能比较合理。但是当 $\bar{X}_b$ 很高时，用公式(2)显著不合理。因为当 $\bar{X}_b$ 较高时，一般的 $S_b$ 也较大。因此，用公式(1)估算出来的检出限是适用的。

在公式(1)和公式(2)中用于测量检出限的样品不相同，前者为纯水空白，是指取一定体积（与样品分析相同体积）的纯水（指很纯的水）和与样品分析相同的各项药品试剂。后者是指为不含待测元素而其它组份与分析样品相同的空白样品，实际上极难找到。从理论上说，后者比较合理，从实际应用考虑，在分析中空白是用纯水作空白，前者比较适用，因此，在水分析方法推荐采用公式(1)。

在水样分析中，由于水中待测元素含量有时低于检出限，这样的分析测试数据如何报结果，目前尚未统一。按理来说，应该按照分析方法的检出限或实际工作多次测量得的总体标准偏差

$$\left(\sigma = \sqrt{\frac{\sum S_i^2}{n}}\right) \text{ 计算得的检出限作为报出分析数据的下限,}$$

小于此值，报告结果以小于若干报出（具体数值表示），表2中列出报出数据的依据。

**表2 报出数据的依据**

| 分析物浓度（以S为单位） | 可靠性范围         |
|--------------|---------------|
| <3S          | 可疑检出范围（不能被接受） |
| 3S           | 检出限（CL）       |
| 3—6S         | 未达到定量范围       |
| 6S           | 测定限（CQ）       |
| >6S          | 定量范围          |

由于目前地质系统内各级实验室采用的分析方法不尽相同。不可能按照各自采用的分析质量水平确定报出数据的下限。因此，建议根据环境地质要求或地矿部质量管理制度中规定的要求作为下限的标准，见表3。如果某一实验室采用分析方法的检出限达不到要求时，不得进行该水体的日常分析，必须采用符合要求的分析方法。如某些实验室采用的方法优于表3中所列要求时，应按照实际已经达到的水平，报出分析数据的下限。此表所列有效位的多少，只是从实用考虑。

## 2. 精密度

精密度一般是指某特定的分析方法在特定条件下，两次或多次分析测试同一均匀样品所得分析测试数据之间的离散程度，如果是同人同时分析测试，它描述了分析测试的偶然误差；如果是不同人或不同时间分析测试，它不仅有偶然误差，也还有系统误

表3 水样中痕量组分检出限的要求及报出结果的有效位 ( $\mu\text{g/L}$ )

| 项 目       | 饮用水水质标准<br>TJ-20-76 | 分析方法检<br>出限要求 | 报 出 结 果 | 有 效 位   |
|-----------|---------------------|---------------|---------|---------|
| 酚类        | 2                   | 2             | <2      | x x x   |
| 氟         | 50                  | 10            | <10     | x x x   |
| 砷         | 40                  | 10            | <10     | x x x   |
| 氟         | 1000                | 100           | <100    | x x x x |
| 硝酸盐 (以氮计) | 1                   | 3000          | <3000   | x x x x |
| 汞         | 50                  | 0.1           | <0.1    | x x x   |
| 铬 (VI)    | 50                  | 10            | <10     | x x x   |
| 铬 (III)   | 100                 | 10            | <10     | x x x   |
| 铅         | 100                 | 10            | <10     | x x x   |
| 锌         | 100                 | 10            | <10     | x x x   |
| 铜         | 100                 | 10            | <10     | x x x   |
| 镉         | 10                  | 1             | <1      | x x x   |
| 锰         | 100                 | 10            | <10     | x x x   |
| 铁         |                     | 30            | <30     | x x x x |
| 钼         |                     | 10            | <10     | x x x   |
| 钡         |                     | 10            | <10     | x x x   |
| 硒         | 10                  | 2             | <2      | x x x   |

差。

精密度常用的表示方式列于表4中，表4列出的计算式中， $X_{max}$ 为一组分析测试数据中最大者； $X_{min}$ 为一组分析测试数据中最小者； $X_i$ 为第*i*次分析值； $\bar{X}$ 为平均值； $X_{iA}$ 为第*i*个样品第一次分析值； $X_{iB}$ 为第*i*个样品第2次分析值；*n*为某一样品测定次数，*l*为双份分析的样品数。

在岩矿分析和水分析中常用相对标准偏差（或标准偏差）和

表4 精密度表示方法

| 名 称         | 符号             | 计 算 式                                                  |
|-------------|----------------|--------------------------------------------------------|
| 极 差         | R              | $ X_{max} - X_{min} $                                  |
| 绝对偏差        | d              | $ X_i - \bar{X} $ 或 $ X_{iA} - \bar{X} $               |
| 相对偏差        | D              | $ X_i - \bar{X}  / \bar{X} \times 100$                 |
| 平均相对偏差      | ARD            | $ X_{iA} - X_{iB}  / 1/2(X_{iA} + X_{iB}) \times 100$  |
| 标准偏差（总体）    | $\sigma$       | $\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$    |
| 标准偏差（样本）    | S              | $\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$  |
| 多样双份偏差的标准偏差 | $S_{\text{双}}$ | $\sqrt{\frac{1}{2l} \sum_{i=1}^l (X_{iA} - X_{iB})^2}$ |
| 相对标准偏差      | RSD            | $S / \bar{X} \times 100$                               |

平均相对标准偏差（绝对偏差）表示精密度，前者为单样多次测定；后者为多样双份测定，在样品组成，含量和分析人员操作水平相近的条件下，可以认为两者的误差分布来自同一总体，并且它们之间存在着下列关系 [4]。

$$ARD = 2\sqrt{2} \text{ RSD}$$

即在95%的置信度下,多样双份分析的容忍平均相对偏差(ARD)为单样多次测定的相对标准偏差(RSD)的 $2\sqrt{2}$ 倍。

当用某一分析方法测定不同浓度的待测元素时,其相对标准偏差是待测元素浓度的函数。在一般情况下,在极低浓度时的相对标准偏差变化甚大,并随浓度增大而迅速减小,当待测元素的浓度增加至某一浓度后,其相对标准偏差变化甚小。

同人同条件多次测定计算得相对标准偏差可以作为分析方法的精密度,不同人在日常工作条件下多人次测定计算得的相对标准偏差,可以作为实际分析工作的精密度,前者往往优于后者,但在它们之间无内在的和统计性的联系。以手工操作为主的分析方法这种差别比较明显,精密度很好的分析方法(如XRF法)这种现象并不明显。

相对标准偏差实质上应该表示不精密度,精密度系数(Coefficient of Precision CP)为

$$CP = 100 - CV, \text{ 或}$$

$$CP = 100 - RSD$$

### 3. 准确度

准确度常指某分析方法多次测定标准样品的平均值与标准样保证值之间的符合程度,它可用来衡量分析方法的准确度,也是可以表示一组分析数据的正确性,直接与误差相联系,分析结果与保证值之间的差值叫误差。

准确度是对分析测试的系统误差而言,在实际工作中,如果某一样品只进行很少数几次测定,其准确度实际表示结果的总误差,亦即准确度代表分析结果的偶然误差和系统误差。

表示准确度有下列几种方式,见表5中列出。表5中列出的 $X_i$ 第 $i$ 次测定值; $X_0$ 为保证值; $\bar{X}$ 为平均值。

相对误差或平均相对误差(RE)又称为偏差系数,用以测量检验结果的偏离程度,是分析结果不准确的一个尺度,准确度系数(Coefficient of Accuracy, CAc)为

$$CAc = 100 - CB \text{ 或}$$

表5 准确度表示方法

| 名 称    | 符号     | 计 算 式                              |
|--------|--------|------------------------------------|
| 绝对误差   | $e$    | $X_i - X_0$                        |
| 平均绝对误差 | $E$    | $\bar{X} - X_0$                    |
| 相对误差   | $R, e$ | $(X_i - X_0) / X_0 \times 100$     |
| 平均相对误差 | $R, E$ | $(\bar{X} - X_0) / X_0 \times 100$ |

$$CA_c = 100 - RE$$

在用标准样确定分析方法的准确度时，选用标准样应有较多的种类（岩性、矿性）和不同的浓度。从选用标准样的种类可以确定分析方法适用范围（岩性、矿性），从选用标准样的不同含量可以考查系统误差与浓度的相关关系。采用极少数标准样容易对分析方法产生片面性的评价。

在水样分析中，由于目前尚无合适的标准样，常用水样加标回收试验和人工合成样品来评估分析方法的准确度。这在多数情况下是可信的，但在下述情况，加标回收试验不一定能说明分析方法是否准确。

(1) 在水样加标回收的试验中，加入的标准物一般都是以纯物质即标准溶液的形式加入至水样中，水样中存在待测元素的价态和形态与加入标准溶液中待测元素的价态和形态不一定相同，前者往往要复杂得多，有些目前还不清楚。特别是在水样未经处理，直接分取进行测定或者分离，而一些测定方法或分离技术对某一种价态或形态被测量或被分离，其它价态或形态不被测量或不被分离，从加标回收率 ( $R = \frac{A - B}{C} \times 100$ ) 来

推算准确度不能反映分析方法的实际情况，即使回收率为100%，也不能说明分析方法用于这一类样品是否可得到准确的结果（式中A为加标水样测得值；B为水样测得值，C为加标量）。

(2) 基体干扰, 例如将同一水样, 加入不同量标准物质, 在测量时, 由于基体干扰, 可能有两种情况, 一是对不同加标量, 产生的干扰值为一定值; 一是干扰值与加标量成比例, 前后不管

是正恒定干扰或负恒定干扰, 其回收率 ( $R = \frac{A-B}{C} \times 100$ ) 均很好 ( $R = \frac{A-B}{C} \times 100$  为 100% 左右); 后者回收率则与干扰系数

一致, 反映出基体干扰影响准确度的实际情况。

(3) 空白问题是水分析中的潜在问题, 空白样品应以纯净水中加入必要的药品试剂, 并与实际分析样品一起测定, 若纯净水中含有待测元素, 分析样品减去空白, 计算得的样品结果, 则往往产生偏低的误差。在加标回收的试验中, 由于加标样和未加标样均减去或均不减去空白样品测量值, 计算得的回收率仍然很好, 对实际样品产生偏低的误差也判断不出来。

在讨论准确度时, 水样分析与岩矿样分析不完全相同, 在岩矿样品分析时, 样品必须经过溶解或熔融, 待测元素和共存元素均以简单的、可溶的形态存在于试液中, 用标样评估分析方法的准确度, 是可靠的, 并且已得到公认。如果将这个分析方法用于与标样性质相近的实际分析样品时, 实际样品分析结果的准确度可以推断, 应与标样的准确度相近。在水析分析中, 由于水样一般不经过溶解, 熔融或破坏, 直接进行测定, 待测元素在水中存在的价态和形态的不同, 影响某些分析方法 (POL COL ISE) 对元素的总量进行测定, 也会影响某些分离手段的完全分离 (如 I<sub>E</sub>)。因而, 即使以人工合成样品测定或加标回收试验测得准确度很好, 它只能说分析方法的准确度很好, 但不能说这样准确度好的分析方法应用于实际样品分析, 一定能得出准确的结果。

在目前尚未有合适的水标准样时, 除采用加标回收试验评估分析方法准确度外, 还要用不同原理的分析方法对多种类型和不同含量水样进行对照, 最好对水样中待测组份存在的价态和形态