



中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0130.6—2006
代替 DZ 0130.4—1994

地质矿产实验室测试质量管理规范
第 6 部分：水样分析

The specification of testing quality management
for geological laboratories—
Part 6: Water analysis

2006-06-05 发布

2006-09-01 实施

中华人民共和国国土资源部 发布

前 言

DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》由 16 部分组成,本部分是 DZ/T 0130—2006 的第 6 部分。

本部分自实施之日起代替 DZ 130.4—1994《地质矿产实验室测试质量管理规范 4. 水质分析质量要求和检查办法》。

本部分与 DZ 130.4—1994 相比主要变化如下:

- 本部分名称改为“地质矿产实验室测试质量管理规范 第 6 部分:水样分析”;
- 不再采用“双差”这一概念;
- 用新建立的数学模型制定了“水样重复分析相对偏差允许限”;
- 测定标准物质的允许限采用其推荐值的不确定度。
- 增加了前言和附录。

本部分的附录 A 为规范性附录。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会归口。

本部分由中国地质科学院水文地质环境地质研究所测试中心和国家地质实验测试中心起草。

本部分主要起草人:田来生、王苏明、周金生。

本部分于 1994 年 3 月首次发布,本次为第一次修订。

地质矿产实验室测试质量管理规范

第 6 部分：水样分析

1 范围

本部分规定了地质矿产实验室地下水、矿泉水等天然水水样分析质量管理的基本要求。
本部分适用于地质矿产实验室水样分析的质量管理。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

- GB/T 5750 生活饮用水标准检验法
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则
- GB 8537—1995 饮用天然矿泉水
- GB/T 8538 饮用天然矿泉水检验方法
- GB/T 12999 水质采样 样品的保存和管理技术规定
- DZ/T 0064 地下水水质检验方法

3 基本要求

3.1 实验室样品验收、管理

3.1.1 验收

接收客户样品时，实验室收样人应会同客户一起按照 GB/T 12999 中的有关规定，对包装、容器、封口、分析项目、介质、保护剂浓度、样品体积等进行认真检查、核对、验收。

3.1.2 登记、标识

样品验收合格，进行登记，作好标识，确保样品在实验室流传过程中不混淆。

3.1.3 存储

3.1.2.1 实验室应有适当的设施防止样品在存储和待检过程中发生变化、丢失或损坏。

3.1.2.2 对分析之后有可能重新使用的水样，应确保其在流传过程中不被污染、破坏和丢失。

3.2 分析方法的选择

执行 DZ/T 0130.1 中 5.2 的规定，同时参照执行 DZ/T 0130.3 中 4.2 的规定。

3.3 分析过程的质量控制

3.3.1 控制方法

3.3.1.1 分析试样的每一个批次，均应插入标准物质、重复试样和空白试验同时分析。插入数量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。

3.3.1.2 每一组标标准溶液应制备两套，进行重复分析时，应使用不同标准溶液。若由同一人进行重复分析时，应用另一套标准溶液作标准曲线中的 1~2 个点，以便检查验证。

3.3.1.3 对基体效应和干扰影响，应采用有效的消除方法。

3.3.1.4 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，每人进行四份重复分

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,直至满足要求。

3.3.1.5 待测水样应尽快开始检测,水样开瓶后,应首先分析易变组分。

3.3.2 准确度控制

3.3.2.1 标准物质

3.3.2.1.1 每一批次试样在 10 个以下,插入 1~2 个标准物质;10 以上插入 2 个或 2 个以上标准物质。插入 1 个标准物质时,其浓度范围应在标准工作曲线的中间部位;插入 2 个标准物质时,应分别安排在该批次试样的前半部和后半部;插入 2 个以上标准物质时,应分别均匀安排在该批次试样各个部分。

3.3.2.1.2 依据对准确度的要求,可选用不同级别的标准物质,应选择与待测试样的基体组成和待测成分含量相类似的标准物质,并应在标准物质的有效期限内使用。

3.3.2.1.3 判定

3.3.2.1.3.1 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定依据。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。

3.3.2.1.3.2 标准物质的分析结果为不合格时,说明该批次试料的分析条件失控,应及时查找原因,此批次样品全部返工。

3.3.2.1.3.3 标准物质分析结果合格后,试样重复分析相对偏差的合格率应大于等于 90%。

3.3.2.2 加标回收

3.3.2.2.1 无标准物质可选择时,应用加标回收控制准确度。

3.3.2.2.2 同类型试样,每一批次试样数在 10 个以下时,加标回收试样数为 2~3 份,10 个以上试样数时,加标回收试样数为 3~4 份。

3.3.2.2.3 加标物的形态应和待测物的形态相同。

3.3.2.2.4 加标回收以回收率判定

试样中某组分的加标回收率允许限见表 1。当回收率在允许限以内时判定为合格,超出允许限为不合格。

表 1 回收率允许限

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

回收率(%) = $\frac{\text{加标试样测试值} - \text{试样测试值}}{\text{加标量}} \times 100\%$

3.3.3 精密度控制

采用重复分析的方法进行控制。

3.3.3.1 每一批次试样随机抽取 20% 的试样作为检查分析样。一批少于 10 个试样的,检查分析比例应增加至 30%~50%。

3.3.3.2 重复分析应随机抽取,编成密码,由不同人员进行测试;也可由同一人承担。

3.3.3.3 重复分析相对偏差允许限

重复分析相对偏差允许限依据下列数学模型计算:

$Y = 11.0C X^{-0.28}$

式中:

Y——重复分析相对偏差允许限,单位为%;

X ——各组分分析结果的浓度值,单位为毫克每升,mg/L;

C ——重复分析相对偏差允许限系数,见附录 A 表 A.1。

注:附录 A 中未列项目, C 值依据客户对质量的要求自行确定,一般取 $C=$

3.3.3.4 判定

3.3.3.4.1 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%。

3.3.3.4.2 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时,为合格;大于重复分析相对偏差允许限时,为不合格。

3.3.3.4.3 每一批次重复分析相对偏差的合格率,应大于等于 90%。

3.3.4 空白试验

3.3.4.1 每一批次试样至少插入 2 个空白试验,与试样同时测试。

3.3.4.2 空白试验安排在该批次试样前部和后部,或均匀分布。

3.3.4.3 在痕量或超痕量组分的分析中

3.3.4.1.1 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,或采用行之有效的将空白降至可以忽略不计的程度。

3.3.4.1.2 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。

3.3.5 数据采集与处理

3.3.5.1 数据采集一般为手工采集和自动采集两种方式,如采用自动采集方式,应对采集数据所用的相关系统实施验证和控制。

3.3.5.2 数据修约执行 GB/T 8170 的有关规定。

3.4 质量评估

3.4.1 采样、运输、保存是否符合规范,样品分析是否在样品稳定时间内完成,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。

3.4.2 为了保证水质分析结果的可靠性,试样进行了较多项目的分析后,应根据化学平衡原理和经验方法或公式校核分析结果的正确性。

3.4.2.1 阴阳离子平衡,阴离子物质的量浓度之和($\sum c_a$, mmol/L)与阳离子的物质的量浓度之和($\sum c_c$, mmol/L)是否接近,其最大允许差为:

$$R = [(\sum c_a - \sum c_c) / (\sum c_a + \sum c_c)] \times 100\%$$

天然水,当 $\sum c_a + \sum c_c > 5$ mmol/L 时, $R \leq \pm 3\%$;

简项分析, K^+ 、 Na^+ 实测时, $R \leq \pm 4\%$;

卤水或严重污染水及 $\sum c_a + \sum c_c < 5$ mmol/L 时,可不考虑。

3.4.2.2 用蒸干法测得的可溶性固体总量(A),与实测的各组分含量的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:

$$E_r = [(A - B) / (A + B)] \times 100\%$$

当 $A < 100$ mg/L 时, $E_r \leq \pm 5\%$;

当 $A > 100$ mg/L 时, $E_r \leq \pm 3\%$ 。

3.4.2.3 硬度、碱度与离子间的关系:

根据测定的钙、镁及其他多价离子之和计算成总硬度。见附录 A 表 A.2。

根据附录 A 表 A.2,将离子含量乘以系数后相加即为总硬度,用 mg/L(以碳酸钙计)表示。

总硬度 $c(1/2CaCO_3)$ (mmol/L) $- [c(1/2Ca^{2+}) + c(1/2Mg^{2+})]$ (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。

硬度与碱度的关系(A 为总硬度, H 为总碱度),见附录 A 表 A.3。

3.4.2.4 pH 值、游离 CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 之间的关系

3.4.2.4.1 当含有游离 CO_2 和 HCO_3^- , 不含有机酸时:

$$\text{pH 值} = 6.37 + \lg c_1 - \lg c_2$$

c_1 —— HCO_3^- 的含量, mmol/L;

c_2 —— 游离 CO_2 的含量, mmol/L。

3.4.2.4.2 当含有 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 离子时:

$$\text{pH 值} = 10.31 - \lg c_1 + \lg c_3$$

c_3 —— CO_3^{2-} 的含量, mmol/L。

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

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