

能力验证中总硬度标准品均匀性及稳定性分析

王舒婷¹, 田渭花^{1*}, 蔺凯², 周弛¹, 窦蓓蓓¹, 杏艳¹
(1. 陕西省环境监测中心站, 陕西 西安 710054; 2. 西安市水环境监测中心, 陕西 西安 710100)

摘 要:研究用氯化钙和硫酸镁配制总硬度标准品的均匀性和稳定性, 根据《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》(CNAS – GL03:2006), 随机抽取样品进行检验。结果表明, 4 种浓度的样品在 pH 值 < 2, 室温 25 ℃ 时, 样品内和样品间均无显著性差异, 样品均匀性合格, 在一年内稳定性较好。

关键词:总硬度; 标准样品; 均匀性; 稳定性

中图分类号: X830.5 文献标志码: B 文章编号: 1674 – 6732(2016)05 – 0042 – 03

Research of Homogeneity and Stability of Total Hardness Samples Used for Proficiency Testing

WANG Shu-ting¹, TIAN Wei-hua^{1*}, LIN Kai², ZHOU Chi¹, DOU Bei-lei¹, XING Yan¹

(1. Shanxi Province Environmental Monitoring Central Station, Xi'an, Shanxi 710054, China; 2. Xi'an Water Environmental Monitoring Center, Xi'an, Shanxi 710100, China)

Abstract: The homogeneity and stability of the standard samples which contain calcium chloride and magnesium sulfate for total hardness were investigated. Randomly selected samples were tested for homogeneity and stability according to the “Guidance on Evaluating the Homogeneity and Stability of Samples Used for Proficiency Testing” (CNAS – GL03:2006). The results showed that four different concentrations of samples were stable and homogeneous in room temperature 25 ℃, pH < 2 within a year, without significant difference in between the samples.

Key words: Total hardness; Standard sample; Homogeneity; Stability

能力验证试样的均匀性和稳定性是进行能力验证的基础, 确保能力验证中出现任何可疑结果或离群结果皆不能归于试样之间的差异, 而是实验室间能力差异所致。因此, 能力验证试样在分发给各参加实验室前, 进行均匀性和稳定性检验是非常必要的^[1-2]。

能力验证试样分发前需要有正确配制试样的过程、合适的贮存条件及保存时间。现对总硬度能力验证试样进行研究, 分析配置试样的均匀性和稳定性^[3-5], 以期对总硬度能力验证过程中的样品分装、保存容器、保存温度、保存期限等有深入的了解, 为总硬度能力验证顺利进行提供重要依据和保证。

1 实验部分

1.1 仪器试剂

BS210S 型分析天平 (Sartorius 公司, 德国); 50 mL 酸式滴定管 (天津天波仪器公司); 超纯水制备仪 (Millipore 公司, 美国); 250 mL 样品瓶 (塑料

瓶); 75 L 塑料桶。

无水氯化钙 (优级纯, 120 ℃ 干燥 2 h), 无水硫酸镁 (优级纯), 氯化铵, 硫酸镁, EDTA 二钠 (优级纯), 碳酸钙, 铬黑 T, 氯化钠, 氨水和盐酸购自西安试剂厂。以上试剂除特别说明外, 均为分析纯。实验用水均为一级水。

1.2 样品配制

A 样: 取 12.476 7 g 无水氯化钙, 于 100 mL 烧杯中, 溶解后, 转移至 75 L 塑料桶中, 定容至 50 L;

B 样: 取 14.415 1 g 无水氯化钙, 于 100 mL 烧杯中, 溶解后, 转移至 75 L 塑料桶中, 定容至 50 L;

C 样: 取 12.754 1 g 无水氯化钙和 11.120 0 g 无水硫酸镁分别溶解于 100 mL 烧杯中, 然后转移至同一 75 L 塑料桶中, 定容至 50 L;

D 样: 取 15.238 9 g 无水氯化钙和 11.120 0 g

收稿日期: 2016 – 02 – 14; 修订日期: 2016 – 03 – 11
作者简介: 王舒婷 (1984—), 女, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

*通讯作者: 田渭花 E-mail: shirley_hb@163.com

无水硫酸镁分别溶于 100 mL 烧杯中,然后转移至同一 75 L 塑料桶中,定容至 50 L;保存条件:加入 100 mL 浓硝酸调整 pH 值 <2,搅匀,放置 24 h 后,分装于 250 mL 塑料瓶中,于 20 ~ 25 ℃ 保存^[6]。

1.3 样品测定

吸取 50.0 mL 试样于 250 mL 锥形瓶中,加 4 mL 缓冲溶液和 3 滴铬黑 T 指示剂,用 EDTA 二钠进行滴定,刚出现天蓝色时即为终点^[4,7]。

2 样品的均匀性和稳定性检验

2.1 样品均匀性和稳定性检验的依据

根据《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》(CNAS – GL03:2006)规定进行样品的均匀性和稳定性检验^[8],其中样品均匀性按“单因子方差分析”进行评定,稳定性按“*t* 检验”进行评定。

2.2 样品的均匀性

从 A、B、C、D 4 组样品中分别随机抽取 10 个样品,每个样品平行测定 2 次,验证样品的均匀性,结果见表 1。

由表 1 可见, A、B、C、D 4 个浓度的总硬度标准品的 *F* 值均 < 3.02,样品内和样品间均无显著性差异,样品均匀一致,均匀性检测结果为合格。

表 1 总硬度样品均匀性分析结果

样品	测定次数	测定结果/(mg · L ⁻¹)										平均值 10/(mg · L ⁻¹)	方差来源	自由度	平方和	均方	<i>F</i>	评价
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10							
A	第 1 次	227	230	228	229	227	227	227	228	228	227	228.1	样品间	9	5.800	0.644 4	0.460	<i>F</i> _{0.05 (9, 10)} = 3.02, <i>F</i> <
	第 2 次	228	227	227	229	230	228	228	229	229	229		样品内	10	14.00	1.400		
B	第 1 次	254	255	253	255	255	253	253	255	252	253	253.9	样品间	9	12.80	1.422	1.58	<i>F</i> _{0.05 (9, 10)} , 说明在 0.05 显
	第 2 次	255	256	253	254	253	255	254	253	253	254		样品内	10	9.000	0.900 0		
C	第 1 次	417	413	417	413	415	414	417	413	417	413	415.0	样品间	9	25.50	2.833	1.62	著性水平时, 样品是均匀的
	第 2 次	415	415	416	415	416	417	416	414	414	414		样品内	10	17.50	1.750		
D	第 1 次	461	458	462	458	461	461	459	461	461	458	460.0	样品间	9	29.00	3.222	2.93	
	第 2 次	462	459	460	458	460	461	460	458	462	460		样品内	10	11.00	1.100		

2.3 样品的稳定性

从 A、B、C、D 4 组样品中分别随机抽取 10 个样品,进行 4 次检测,每次每个样品进行 2 次平行

测定,采用 *t* 检验中的两个平均值之间一致性方法进行样品的稳定性检测^[8],结果显示 *t* 值均 < 2.10 (见表 2),即样品稳定。

表 2 总硬度样品稳定性分析结果^①

样品	测定次数	测定均值 /(mg · L ⁻¹)	标准偏差 /(mg · L ⁻¹)	测定样数	<i>t</i>	<i>f</i> = <i>n</i> ₁ + <i>n</i> ₂ - 2	<i>t</i> _{0.05, (18)}	评价
A	第 1 次	228.1	0.316 2	10				<i>t</i> ≤ <i>t</i> _{0.05, (18)} , 说明该特性 量值在被比较的时间段 内没有显著性变化,样品 是稳定的
	第 2 次	228.2	0.918 9	10	0.325	18	2.10	
	第 3 次	228.2	0.986 7	10	0.397	18	2.10	
	第 4 次	228.2	1.033	10	0.292	18	2.10	
B	第 1 次	253.9	0.994 4	10				
	第 2 次	253.7	1.418	10	0.365	18	2.10	
	第 3 次	254.1	0.842 3	10	0.551	18	2.10	
	第 4 次	254.5	1.559	10	0.948	18	2.10	
C	第 1 次	415.2	1.033	10				
	第 2 次	415.8	1.398	10	1.09	18	2.10	
	第 3 次	415.7	0.928 1	10	1.25	18	2.10	
	第 4 次	415.5	1.694	10	0.532	18	2.10	
D	第 1 次	460.1	1.449	10				
	第 2 次	460.9	1.100	10	1.39	18	2.10	
	第 3 次	460.9	1.210	10	1.41	18	2.10	
	第 4 次	461.0	1.631	10	1.28	18	2.10	

① 第 1 次分析时间为 2013 年 8 月,第 2 次分析与第 1 次相隔 10 天,第 3 次分析时间为 2014 年 3 月,第 4 次分析时间为 2014 年 8 月;以上各项数据均为与第 1 次测定进行比较的结果。

3 结语

A、B、C、D 4 个浓度的总硬度标准样品在 pH 值 <2, 室温 25 ℃, 塑料瓶内保存的条件下, 样品内和样品间无显著性差异, 样品均匀性合格, 在一年之内样品稳定性合格。总硬度标准样品具有足够的均匀性和良好的稳定性, 可确保对各参试能力验证的实验室做出公平的评价, 可满足能力验证的要求。

[参考文献]

[1] 唐梦涵, 司蔚. 环境监测能力建设项目管理思路与实现[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(4): 50 - 52.
[2] 王承忠. 实验室质量体系运行中的技术难点及解决方法 第七讲 其他情况下测定结果间的比较及测定结果质量保证的管理[J]. 理化检验: 物理分册, 2012(10): 372 - 376.

[3] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法: GB 5750—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
[4] 国家环境保护局. 水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法: GB/T 7477—1987 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
[5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2009: 415 - 418.
[6] 解敏丽, 邢文洁, 刘丽萍, 等. 黄河水体中 pH、电导率、碱度、总硬度的保存方法试验研究[J]. 山东水利科技, 1996(2): 49 - 51.
[7] 蒋耀梅, 蔡裕丰. EDTA 滴定法测定水中总硬度缓冲溶液配制的改进[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(3): 21 - 27.
[8] 中国合格评定国家认可委员会. 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南: CANS—GL03: 2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

栏目编辑 胡伟

欢迎订阅 2017 年《化学分析计量》

《化学分析计量》为双月刊, 公开发刊, 国际刊号为 ISSN 1008 - 6145, 国内统一刊号为 CN 37 - 1315/O6, 国防科技工业应用化学一级计量站(中国兵器工业集团第五三研究所) 主办, 1992 年创刊, 中国科技核心期刊, 美国 CA 收录期刊(2009 年入选千种表), 中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊, 中国石油化工行业优秀期刊, 中国兵器工业优秀期刊, 华东地区优秀期刊。主要报道分析测试、化学计量专业最新技术和学术成果, 包括标准物质的研制, 分析测试方法, 分析和计量仪器设备的设计、研制、使用和维修, 相关专业法规、标准、管理经验探讨, 技术发展趋势分析和预测, 专业研究综合评述, 优秀企业介绍等。主要栏目: 标准物质、分析测试、计量管理、仪器设备、经验交流和综述。

《化学分析计量》2017 年全年定价 90 元, 国内邮局发行代号为 24 - 138, 中国国际图书贸易总公司办理国外国外订阅, 国外发行代号为 4794 BM, 同时本社自办发行。

通信地址: 山东省济南市天桥区田家庄东路 3 号 邮编: 250031 网址: www.cam1992.com/zzs 电子信箱: anameter@126.com

微信公众号: chem_1992 作者读者 QQ 群: 205995600 联系电话: 0531 - 85878278, 85878132, 85878148, 85878224 传真: 0531 - 85947355

欢迎订阅 2017 年《电力科技与环保》

《电力科技与环保》是由中国国电集团公司主管、国电科学技术研究院主办的技术性刊物(刊号: ISSN 1674 8069; CN 32 1808/X), 目前为双月刊。机构用户包括美国、法国、日本、港澳台、国家图书馆等。目前, 本刊已覆盖整个电力系统, 深入到设计院、科研院所及所有电厂。此外, 本刊在冶金、建材、化工、煤炭、城乡环保等行业及大专院校中也拥有大批读者, 是电力科技方面较有影响的科技期刊之一。

刊物办刊宗旨: 倡导电力科技创新, 报导先进电力技术, 引导科技技术与成果转化, 将电力科技与环保相结合, 构建电力行业与相关行业的技术交流平台。主要栏目有: 环境评价与管理; 环境污染与防治; 工程治理与综合利用; 环境监测与设备; 生态与水土保持; 节能技术与评价; 安全技术与评价; 清洁发电技术; 自动化; 信息动态等。本刊为双月刊, 大 16 开国际标准版, 64 页双月中旬出版。国内订价(含邮费): 15 元/期, 全年 90 元。全国各地邮局均可订阅。

邮发代号: 28 - 263 广告许可证号: 3201004950025 编辑部地址: 南京市浦口区浦东路 10 号 邮编: 210031 联系人: 许勇 E-mail: eptep@nepri.com <http://www.eptep.com>