CS 13.060.50
CCS D51

T/QAS

青 海 省 标 准 化 协 会 团 体 标 准

T/QAS XX—XX

卤水 水质分析质量控制

2021-XX-XX 发布 2021-XX-XX 实施

青海省标准化协会 发布

前　　言

本文件依据GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由青海省柴达木综合地质勘查院提出。

本文件由青海省标准化协会归口。

本文件起草单位：青海省柴达木综合地质勘查院、青海省地质矿产测试应用中心、青海省盐化工产品质量监督检测中心。

本文件主要起草人：郭敏、薛超群、曹宏杰、王培艳、马成冰、李海明、石华、朱琳、杜作朋、刘宏、王兴权。

卤水 水质分析质量控制

1 范围

本文件规定了卤水水质分析质量控制的原则、要求与方法。

本文件适用于卤水水质的检测过程。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ 493 水质采样 样品的保存和管理技术规定

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要定义的术语和定义。

4 水质分析质量控制的要求

4.1 水质分析质量控制的目的是把分析工作中的误差，减少到一定的限度，以获得准确可靠的测试结果。

4.2 分析质量控制是发现和控制分析过程产生误差的来源，用以控制和减少误差的措施。

4.3 分析质量控制过程包括样品的验收、登记、标识、存储及样品分析过程中通过对控制样品检验结果的偏差和加标回收试验结果来评价分析工作的准确度;通过对样品重复测定之间的偏差来评价分析工作的精密度。

5 样品的验收、登记、标识、存储

5.1 实验室接收样品时要按照《HJ 493 水质采样 样品的保存和管理技术规定》，对包装、容器、封口、样品编号、数量、分析项目、介质、保护剂浓度、样品体积等进行逐项检查、核对、验收。同时应记录不符合情况和对可检性的偏离并与客户协商解决办法。

5.2 样品验收合格后做好登记，粘贴唯一性标识，确保样品在实验室流转过程不产生混淆。

5.3 实验室应采取适当的措施防止样品在存储和检测过程中被污染、丢失或损坏。

6 校准曲线

6.1　在测量范围内，配置的标准溶液系列，已知浓度点不得少于6个（含空白浓度），根据浓度值与响应值绘制校准曲线，必要时还应考虑基体的影响。
6.2　制作校准曲线用的容器和量器，应经检定或校准合格，如使用比色管应配套，必要时进行容积的校正。
6.3　校准曲线绘制应与批样测定同时进行。
6.4　校准曲线的相关系数绝对值一般应大于或大于0.999，否则需从分析方法、仪器、量器及操作等因素查找原因，改进后重新制作。
6.5　使用校准曲线时，应选用曲线的直线部分和最佳测量范围，不得任意外延。
6.6　测试过程中，由于仪器本身存在飘移，需要经常进行再校准，如间隔分析已知浓度的标准样品或样品校正。

7　分析方法的适用性试验

7.1　适用性试验的目的

分析人员应对项目的分析方法进行适用性试验，包括空白值的测定，分析方法检出限的估算，检测范围的确定，校准曲线的绘制及检验，方法的误差预测，如精密度、准确度及干扰因素等，以了解和掌握分析方法的原理、条件和特性。

7.2　空白试验

以实验用水代替样品，其他分析步骤及所加试液与样品测定完全进行空白试验。影响空白值的因素有：实验用水质量、试剂纯度、器皿洁净程度、仪器性能及环境条件、分析人员的操作水平和经验等。空白值随同每批次做平行双样测定。

7.3　检出限的确定

考虑卤水基体的复杂性，采用保守原则可选择全程序空白平行测定标准偏差(S)结果的3～10倍来作为检出限(DL)。当遇到某些仪器的分析方法空白值测定结果接近于0.000时，可配制接近零浓度的标准溶液来代替纯水进行空白值测定，已获得有实际意义的数据进行计算。

7.4　测定下限的确定

以3～10倍检出限作为卤水水质检测的测定下限。

7.5　干扰试验

通过干扰试验，检验实际样品中可能存在的共存物是否对测定有干扰，了解共存物的最大允许浓度。干扰可能导致正或负的系统误差，干扰作用导致正或负的系统误差，干扰作用大小与待测物浓度和共存物浓度大小有关。应选择两个或多个待测物浓度值和不同浓度水平的共存物溶液进行干扰试验测定。

8　分析质量控制方法与要求

8.1　准确度控制

8.1.1　标准物质

使用标准物质进行分析测定，比较测定值与保证值，其绝对误差或相对误差应符合方法规定的要求。

8.1.2　加标回收分析

在测定样品时，于同一样品中加入一定量的标准物质，将测定结果扣除样品的测定值，计算回收率。在实际应用时应注意加标物质的形态、加标量和样品基体等。每批相同基体类型的测试样品应随机抽取10%～20%的样品进行加标回收分析。

回收率的计算见式（1）：

$$P(\%)=\frac{X_1-X_0}{X}\times 100\% \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

P—加标回收率，%；

X_1—加标试样测定值；

X_0—原试样测定值；

X—加标量。

试样中某组分的加标回收率允许范围见表 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　回收率允许范围

主成分回收率允许范围			
分析结果的质量浓度水平(g/L)	1-10	10-100	>100
加标回收率（%）	97～103	98～102	99～101
微量成分回收率允许范围			
分析结果的质量浓度水平(mg/L)	<0.1	1-100	>100
加标回收率（%）	80～120	90～110	95～105

8.2　精密度控制

8.2.1　控制方法：分析试样的每一个批次，均应插入重复试样和空白试验同时分析，重复分析应随机抽取，编成密码，插入的数量依据批次的试样和试样类型确定。一般情况下重复分析数量为每批次试样数量的20-30%。每批次分析试样数不超过5个时，重复分析样品数为100%。特殊试样或要求较高的试样，重复分析样品数为100%。

8.2.2　主成分精密度计算：卤水中的主成分包括K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}，依据岩石矿物试样化学成分重复分析相对偏差允许限的数学模型计算重复分析结果精密度的允许限（Yc）。重复分析结果的相对偏差小于等于允许限（Yc）时为合格，大于允许限（Yc）时为不合格。

主成分重复分析相对偏差允许限依据式（2）计算：

$$Yc=C\times(14.37X^{-0.1263}-7.659) \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：Yc------重复分析试样中某组分的相对偏差允许限，%；

X------重复分析试样中某组分平均质量分数，%；

C------某组分重复分析相对偏差允许限系数，（见表2）

卤水主成分重复分析的检测结果均换算为百分含量后进行计算，当Yc的计算值>30%时，一律按30%执行。

8.2.3 其余成分精密度计算：重复分析相对偏差允许限依据式（3）计算：

$$Y=11.0CX^{-0.28} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：Y---重复分析相对偏差允许限，%；

X---重复分析结果的浓度值；

C---重复分析相对偏差允许限系数，（见表2）

表2 重复分析相对偏差允许限系数表

系数C	成分	质量浓度单位
1.0	K^+ Na^+ Ca^{2+} Mg^{2+} Cl^- SO_4^{2-}	g/L
1.5	CO_3^{2-} HCO_3^- B Li Rb Cs Sr Ba Fe Cu Pb Zn As Sb Cd Cr Co Mo V Se Mn Si Hg Br I NO_3^- F	mg/L、μg/L

表2中未列出的其他成分均按1.5的系数执行。

9 水质分析数据的正确性与判断

9.1 化学离子平衡：依据每升卤水中阴离子物质的量浓度之和与阳离子物质的量浓度之和相等来判定。两者的相对误差依据式（4）计算：

$$R=[(\sum_{Ca}-\sum_{Cc})-(\sum_{Ca}+\sum_{Cc})]\times 100\% \quad (4)$$

式中：R---相对误差，%；

$\sum_{Ca}$---阴离子物质的量浓度之和， mmol/L；

$\sum_{Cc}$---阳离子的物质的量浓度之和， mmol/L。

最大允许相对误差为：R≤±3%（卤水简项分析）；R≤±2%（卤水多项分析或全分析）。

9.2 实测各组分含量总和与蒸干法测得可溶性固体总量判断：按式(5)计算两者相对误差：

$$Er=[(A-B)/(A+B)]\times 100\% \quad (5)$$

式中：Er---相对误差，%；

A---蒸干法测得的可溶性固体总量；

B---实测的各组分含量的总和减去重碳酸根离子含量的一半。

最大允许相对误差为：R≤±3%。对Ca^{2+}、Mg^{2+}含量很高，SO_4^{2-}、Cl^-含量也很高的卤水，直接蒸干法测得的可溶性固体总量在蒸干过程中生成$MgCl_2$、$CaCl_2$等化合物，$MgCl_2$在蒸发烘干的过程中受到水解作用形成MgO,使结果偏低。$CaCl_2$或$CaSO_4$在蒸干过程中形成$CaCl_2 \cdot 2H_2O$及$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$,在300℃以下不易烘去全部结晶水，而且吸水性强，难于烘干。在蒸干的过程中加入一定量的NaF消除某些结晶化合物及转变碱土金属氯化物为碳酸盐或氟化物进行蒸干，碱金属所生成的结晶水易在180℃失去，成无水状态，因此，在180℃再烘干至恒重可消除干扰。对于含硼酸盐较多的卤水，加入NaF应在280℃以下烘干至恒重。固形物中由于HCO_3^-在蒸发与烘干时完全分解，因此在计算各组分含量总和时，只计算其含量的一半。

9.3 密度与各组分含量总和：在同一条件下，卤水测定各组分总和与密度成正比关系（见表3）。依据实测各组分总和与密度的关系，如果实测的密度与各组分含量总和（含盐量）的值差别较大，说明密度测定错误或卤水样品中的一项或几项含量较高的离子分析结果有误。

表3 15℃时实测各组分总和与密度关系对照表

密度（g/mL）	含盐量（g/L）	密度（g/mL）	含盐量（g/L）	密度（g/mL）	含盐量（g/L）	密度（g/mL）	含盐量（g/L）

1.001	2.0	1.036	51.8	1.125	180.0	1.252	363.1
1.002	4.0	1.043	62.6	1.143	205.7	1.262	378.6
1.003	6.0	1.051	73.6	1.161	232.4	1.273	394.0
1.005	8.0	1.058	82.5	1.190	273.7	1.283	409.2
1.007	10.1	1.063	90.4	1.210	302.5	1.294	424.1
1.014	20.3	1.071	101.7	1.220	317.2	1.304	439.2
1.021	30.6	1.087	125.0	1.230	332.1	1.314	454.1
1.029	41.2	1.107	155.0	1.240	347.5	1.325	470.5

9.4 不同类型的卤水各主要离子之间的关系：依据卤水中主要离子之间的关系来判断卤水的检测质量，检测结果应满足下列离子之间的关系。

碳酸盐型卤水：

$$C\frac{1}{2}(Ca^{2+})/mmol/L+C\frac{1}{2}(Mg^{2+})/mmol/L<C(HCO_3^-)/mmol/L+C\frac{1}{2}(CO_3^{2-})/mmol/L$$

硫酸盐型卤水：

$$C\frac{1}{2}(Ca^{2+})/mmol/L+C\frac{1}{2}(Mg^{2+})/mmol/L>C(HCO_3^-)/mmol/L+C\frac{1}{2}(CO_3^{2-})/mmol/L$$

$$C(HCO_3^-)/mmol/L+C\frac{1}{2}(CO_3^{2-})/mmol/L+C\frac{1}{2}(SO_4^{2-})/mmol/L>C\frac{1}{2}(Ca^{2+})/mmol/L$$

氯化物型卤水：

$$C\frac{1}{2}(Ca^{2+})/mmol/L>C(HCO_3^-)/mmol/L+C\frac{1}{2}(CO_3^{2-})/mmol/L$$

9.5 pH值、游离CO_2、HCO_3^-、CO_3^{2-}之间的关系：当含有游离CO_2、HCO_3^-，不含有机酸时按式（6）计算PH值，如有大量的硼酸盐存在时式（6）不成立；当含有HCO_3^-、和CO_3^{2-}离子时按式（7）计算PH值;当只含有HCO_3^-离子时,pH=8.41。实际测得的pH与理论计算结果的误差应小于0.2pH单位。

$$pH=6.37+lgC1-lgC2 \quad (6)$$

$$pH=10.31-lgC1+lgC3 \quad (7)$$

式中： C1---HCO_3^-的含量，mmol/L；

C2---游离CO_2的含量，mmol/L；

C3---CO_3^{2-}的含量，mmol/L。

9.6 硬度、碱度、和离子之间的关系：Ca^{2+}（mol/L）+ Mg^{2+}（mol/L）=总硬度（mol/L）

当有永久硬度时，应当没有负硬度存在，此时分析结果中总硬度大于总碱度：

Cl^-（mol/L）+ SO_4^{2-} ≥K^+（mol/L）+ Na^+（mol/L）

当有负硬度时，总硬度等于暂时硬度，总硬度（mol/L）小于总碱度（mol/L）；

负硬度（mol/L）=总碱度（mol/L）-总硬度（mol/L）；

9.7 比对试验

可以采用不同的检测方法、不同的检测仪器进行比对，比对结果应不存在系统误差，满足相对偏差的要求。可以进行实验室内部比对及实验室间比对，计算测定结果的合格率，合格率均要求达到90%。