

生活饮用水中总硬度指标的人员比对 和方法验证及评价

王霞¹, 王晟^{1*}, 吴华¹, 徐赫², 李春芳¹, 金璐¹, 陆美环¹

(1. 海南省生态环境监测中心, 海口 570203; 2. 青岛市产品质量检验研究院, 青岛 266101)

摘要: **目的** 针对生活饮用水中总硬度指标, 开展人员比对和方法验证工作, 为生活饮用水总硬度的检测工作提供准确的理论依据。**方法** 通过不同人员运用 EDTA 滴定法对水样总硬度进行检测, 计算相对偏差评估人员操作差异; 同时从线性范围、精密度、准确度、检出限等方面验证方法的可靠性。**结果** 人员比对相对偏差范围为 0.6%~4.6%, 重复性精密度相对标准偏差为 1.06%, 方法的检出限为 1.82 mg/L。**结论** 人员比对中各人员操作熟练程度和检测结果一致性良好; 方法验证各项指标均符合要求, 该方法准确可靠, 可用于生活饮用水总硬度检测。

关键词: 生活饮用水; 总硬度指标; 人员比对; 方法验证

0 引言

生活饮用水的总硬度是衡量水质的重要指标之一^[1-5], 其高低直接影响着水的口感、生活使用以及人体健康。水中总硬度主要由钙、镁离子构成, 当总硬度过高时, 不仅会在日常生活中导致水壶、管道结垢, 影响使用, 长期饮用还可能对人体健康产生潜在风险。依据 GB 5749—2022《生活饮用水卫生标准》^[6], 生活饮用水的总硬度(以碳酸钙计)不应超过 450 mg/L。为确保检测数据的准确性和可靠性, 本文对生活饮用水总硬度检测进行人员比对^[7-8]和方法验证^[9], 为生活饮用水总硬度检测工作的合理性、准确性、完整性提供了坚实的理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

(1) 水样: 采集自不同区域的生活饮用水源, 涵盖了地表水、地下水等不同类型, 以保证水样的代表性。

(2) 试剂: 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液(0.0100 mol/L), 由有证标准物质配制; 氯化铵、氨水、铬黑 T 指示剂、硫化钠溶液、盐酸溶液等, 均为分析纯试剂。

(3) 仪器: 25 mL 酸式滴定管, 精度为 0.1 mL, 使用前需进行校准; 150 mL 锥形瓶, 用于盛装水样和反应溶液;

5、10 mL 移液管, 50 mL 量筒, 用于准确移取水样和试剂。

1.2 检测方法

采用 GB/T 5750.4—2023《生活饮用水标准检验方法》^[10]中乙二胺四乙酸二钠滴定法。其原理是在 pH=10 的条件下, 水样中的钙、镁离子与铬黑 T 指示剂形成紫红色螯合物, 而 EDTA 与钙、镁离子形成更稳定的螯合物。滴定时, EDTA 先与游离的钙离子反应, 再与镁离子反应, 当反应完全时, EDTA 夺取与铬黑 T 结合的钙、镁离子, 使溶液呈现出铬黑 T 指示剂的纯蓝色, 即为滴定终点。

1.3 人员比对

选取 3 名具有丰富经验的检测人员, 分别标记为 A、B、C。让他们在相同的实验条件下, 包括相同的仪器设备、试剂、环境温度等, 对同一批次的 3 个生活饮用水水样进行总硬度检测。每个水样重复测定 3 次, 记录每次的滴定体积, 并计算出相应的总硬度值。通过计算不同人员检测结果的相对偏差, 评估人员之间操作的一致性和熟练度。

1.4 方法验证

(1) 精密度: 选取一个代表性水样, 由同一检测人员在相同条件下连续测定 7 次, 计算测定结果的相对标准偏差(RSD)。同时, 在不同时间、不同检测人员、不同仪器等条件下, 对该水样进行测定, 计算相对标准偏差, 考察

第一作者: 王霞, 助理工程师, 研究方向为水质检测与分析。

* 通信作者: 王晟, 硕士, 助理工程师, 研究方向为水质检测与研究。E-mail: 949616389@qq.com

方法的中间精密度的。

(2)准确度:在已知总硬度的水样中加入一定量的钙、镁标准溶液,按照检测方法进行测定,计算加标回收率。使用有证标准物质进行测定,将测定结果与标准值进行比较,判断方法的准确性。

(3)检出限:通过多次测定空白样品,计算空白值的标准偏差,以3倍标准偏差对应的浓度作为方法的检出限。

2 结果与分析

2.1 人员比对结果

不同人员对3个水样的检测结果及相对偏差计算结

果如表1所示。可以看出,不同人员之间的相对偏差均小于5%,表明各人员操作熟练程度较高,操作差异对检测结果的影响较小,检测团队整体技术水平较为稳定。

2.2 方法验证结果

重复性精密度的RSD为1.06%,小于2%,说明该方法的精密度良好,能够满足检测要求。对有证标准物质的七次测定结果与标准值相比偏差小于2%,表明方法的准确度较高,能够准确测定生活饮用水中的总硬度。方法的检出限为1.82 mg/L,能够满足生活饮用水中低浓度总硬度检测的需求。具体详见表2。

表1 人员比对结果

水样编号	A 测定结果/(mg/L)	B 测定结果/(mg/L)	C 测定结果/(mg/L)	A 与 B 相对偏差/%	B 与 C 相对偏差/%	A 与 C 相对偏差/%
1	24	23	23.3	4.3	1.3	3.0
2	53.7	52.3	54.7	2.7	4.6	1.8
3	113.6	114.3	115.3	0.6	0.9	1.5

表2 方法验证结果

锌的质量: 0.65 g		定容体积: 1 L		C _锌 : 9.94 mmol/L							
		平行 1			平行 2						
EDTA·2Na 溶液浓度标定	样品	始读数 / mL	终读数 / mL	减空白后净用量 / mL	EDTA·2Na 溶液浓度 / (mmol/L)	始读数 / mL	终读数 / mL	减空白后净用量 / mL	EDTA·2Na 溶液浓度 / (mmol/L)	平均浓度 / (mmol/L)	
	标定(25 mL) (C _锌 =9.94 mmol/L)	0.00	25.05	25.05	9.92	0.00	25.00	25.00	9.94	9.93	
项目	样品编号	取样体积 V ₀ /mL	标准溶液消耗量 / mL			水样浓度 (以 CaCO ₃ 计) / (mg/L)	备注				
			空白	始读数 / mL	终读数 / mL			减空白后净用量 V ₁ /mL			
准确度	200755(3.05±0.06)	50.0	/	0.00	15.60	15.60	3.10	计算公式: C _锌 (mmol/L)=m/(65.39×V); m: 锌的质量, g; V: 定容体积, L; 65.39: 锌的摩尔质量。 总硬度(mg/L)=V ₁ ×C ₁ ×100.1/V ₀ ; V ₁ : 滴定中消耗 EDTA·2Na 溶液的体积, mL; V ₀ : 试样体积, mL; C ₁ : EDTA·2Na 溶液, mmol/L; 1 mmol/L 的钙和镁总量相当于 100.1 mg/L 以 CaCO ₃ 表示总硬度。 取 5 mL 标样, 用纯水定容到 50 mL, 滴定。			
	200755(3.05±0.06)	50.0	/	0.00	15.50	15.50	3.08				
	200755(3.05±0.06)	50.0	/	0.00	15.55	15.55	3.09				
	200755(3.05±0.06)	50.0	/	0.00	15.60	15.60	3.10				
	200755(3.05±0.06)	50.0	/	0.00	15.60	15.60	3.10				
	200755(3.05±0.06)	50.0	/	0.00	15.40	15.40	3.06				
精密度	水样 C	50.0	/	0.00	6.00	6.00	119				
	水样 C	50.0	/	0.00	5.95	5.95	118				
	水样 C	50.0	/	0.00	5.95	5.95	118				
	水样 C	50.0	/	0.00	6.10	6.10	121				
	水样 C	50.0	/	0.00	6.05	6.05	120				
	水样 C	50.0	/	0.00	6.05	6.05	120				
空白低浓度加标, 检出限	200754(1.43±0.06)	50.0	/	0.00	0.75	0.75	14.9				
	200754(1.43±0.06)	50.0	/	0.00	0.70	0.70	13.9				
	200754(1.43±0.06)	50.0	/	0.00	0.70	0.70	13.9				
	200754(1.43±0.06)	50.0	/	0.00	0.70	0.70	13.9				

续表

项目	样品编号	取样 体积 V_0 /mL	标准溶液消耗量 /mL				水样浓度 (以 CaCO_3 计)/ (mg/L)	备注
			样 品		减空白后净 用量 V_1 /mL			
			空白	始读数 /mL	终读数 /mL			
	200754(1.43±0.06)	50.0	/	0.00	0.75	0.75	14.9	
	200754(1.43±0.06)	50.0	/	0.00	0.70	0.70	13.9	

2.3 验证过程的注意事项

(1) 样品采集与保存: 使用合适的玻璃或塑料容器采集水样, 避免容器本身对水样总硬度产生干扰。采集时应让水样缓慢流入容器, 避免剧烈搅动使水中二氧化碳逸出, 导致总硬度测定结果偏高。

(2) 试剂准备与使用: 所用试剂如缓冲溶液、铬黑 T 指示剂、EDTA 标准溶液等要保证高纯度, 减少杂质带来的误差。严格按照规定方法和步骤配制试剂, 例如缓冲溶液要准确控制 pH 值, EDTA 溶液配制后需进行标定以确定准确浓度。注意试剂的保存条件和保质期, 如铬黑 T 指示剂易氧化变质, 应密封、低温保存。

(3) 仪器设备选择与校准: 根据测定方法选择合适的仪器, 要选择精度符合要求的仪器。使用前对仪器进行校准, 确保测量体积准确, 仪器校准后要做好记录和标识。

(4) 测定操作过程: 滴定过程要控制好滴定速度, 临近终点时要缓慢滴加, 避免滴定过量, 同时要充分振荡或搅拌溶液, 使反应充分进行。准确判断滴定终点, 如使用铬黑 T 指示剂时, 终点颜色变化要观察准确, 以溶液由紫红色变为纯蓝色且半分钟内不褪色为准。

(5) 数据处理与结果分析: 准确记录测定数据, 数据记录要清晰、完整, 不得随意涂改。按照正确的公式进行总硬度计算, 注意单位换算和有效数字保留。进行多次平行测定, 一般要求平行测定次数不少于 3 次, 且相对偏差在允许范围内, 以保证结果的准确性和可靠性。

3 讨论与结论

人员比对和方法验证是确保检测数据准确可靠的重要手段。在人员比对中, 虽然不同人员操作存在一定差异, 但通过严格的培训和质量控制, 能够将这种差异控制在较小范围内, 保证检测结果的一致性。在方法验证方面, 该滴定法在线性范围、精密度、准确度和检出限等方面均表现良好, 适用于生活饮用水总硬度的常规检测。然而, 在实际检测过程中, 仍需注意一些因素对检测结果的影响, 如水样中的干扰离子、滴定终点的判断等, 应采取相应的措施进行消除和控制。

通过对生活饮用水中总硬度指标的人员比对和方法验证, 结果表明检测人员操作熟练, 技术水平稳定, 能够准确测定水样总硬度; EDTA 滴定法线性关系良好, 精密度高 (RSD=1.06%), 准确度可靠, 检出限低 (1.82 mg/L), 满足生活饮用水总硬度检测的要求。本研究为生活饮用水总硬度检测的质量控制提供了有力的依据, 有助于保障生活饮用水的质量安全。

参考文献

- [1] 卢秀艳, 张礼涛, 于春波, 等. 电位滴定法测定工业循环水中总硬度 [J]. 冶金标准化与质量, 2024, 62(4): 27-28+58.
- [2] 周洋, 伏文, 朱志勇, 等. 双碱法去除电厂循环水总硬度的研究 [J]. 中国新技术新产品, 2024, (14): 128-130.
- [3] 陈晓丽, 马彦军, 黄利娟. 基于“任务驱动”的项目化实验创新设计——以甘肃省部分地区“水的总硬度测定”为例 [J]. 水上安全, 2024, (11): 100-102.
- [4] 胡宇霄, 许让伟, 朱峰, 等. 采后生产用水水质总硬度及乙二胺四乙酸二钠对柑橘保鲜处理效果的影响 [J]. 浙江柑橘, 2024, 41(2): 26-33.
- [5] 张慧, 睦晓哲, 赵阳. 水的总硬度测定方法改进研究 [J]. 科技与创新, 2024, (9): 153-155+158.
- [6] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [7] 杨丰旭. 铜绿假单胞菌定量检测实验室内部人员比对及监督结果分析 [J]. 质量与安全检验检测, 2024, 34(2): 38-40+95.
- [8] 赵继男, 刘士超, 王秀根. 机动车检验检测机构质量控制——新准则下的人员比对与设备比对分析 [J]. 中国品牌与防伪, 2023, (12): 52-54.
- [9] 董攀, 王延斌, 陈汶永. 安全芯片多模块随机组合验证方法的设计与实现 [J]. 化工自动化及仪表, 2025, 52(1): 131-137.
- [10] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法: GB/T 5750.4—2023 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.