

ICS 号

中国标准文献分类号

T/CHES

中国水利学会标准

T/CHES XX—2020

**水质监测分析方法标准编制
技术导则**

Water quality monitoring—Technical guideline on drawing up of
analytical method standards

(征求意见稿)

2020-xx-xx发布

2020-xx-xx实施

中国水利学会 发布

目 次

前 言	I
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 基本要求	3
5 标准结构	5
6 方法验证	6
7 编制要求	8
附录 A	16
附录 B	22
附录 C	30

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2020 和 GB/T 20001.4-2015 给出的规则起草。

本标准规定了水质监测分析方法标准的基本要求、标准结构、标准文本、方法验证、验证报告的编制要求。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由中国水利学会组织制定。

本标准起草单位：中国水利水电科学研究院、辽宁省河库管理服务中心

本标准起草人：万晓红 李云鹏 彭文启 李昆 滕凡全 吴文强 高博 张悦 赵晓辉 宋飞

刘晓茹 李旭春 周怀东

本标准由中国水利学会解释。

水质监测分析方法标准编制技术导则

1 适用范围

本标准规定了水质监测分析方法标准的基本要求、标准结构、标准文本、方法验证、验证报告的编制要求。

本标准适用于水质监测分析方法标准的编制及验证工作。

2 规范性引用文件

下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新有效版本适用于本标准。

GB/T 1.1 标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则

GB 3100~3102 量和单位

GB/T 4883 数据的统计处理和解释正态样本离群值的判断和处理

GB/T 6379 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 7714 信息与文献 参考文献著录规则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示与判定

GB/T 20001.4 标准编写规则 第4部分：试验方法标准

GB/T 27417 合格评定化学分析方法确认和验证指南

JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 方法检出限 method detection limit

用特定分析方法在给定的置信度内可从样品中定性检出待测物质的最低浓度或最小量。

3.2 测定下限 minimum quantitative detection limit

在限定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确定量测定待测物质的最低浓度或最小量。

3.3 测定上限 maximum quantitative detection limit

在限定误差能满足预定要求的前提下,用特定方法能够准确定量测定待测物质的最高浓度或最大量。

3.4 测定范围 determination range

在限定误差能满足预定要求的前提下,用特定方法能够准确定量的测定下限和测定上限之间的浓度范围。

3.5 精密度 precision

在规定条件下,相互独立测试结果之间的一致程度。

注:精密度仅依赖于随机误差的分布,与真值或接受参照值无关。

3.6 重复性 repeatability

指在同一实验室,由同一操作者按相同的方法、使用相同的仪器和设备对同一被测对象,在相同的测试条件下,相互独立的测试结果之间的一致程度。

3.7 重复性限 repeatability limit

一个数值,在重复性条件下,两次测试结果的绝对差值不超过此数的概率为 95%。

注:重复性限符号为 r 。

3.8 再现性 reproducibility

指在不同实验室,由不同操作者按相同的方法、使用相同仪器和设备对同一被测对象,在相同的测试条件下,相互独立的测试结果之间的一致程度。

3.9 再现性限 reproducibility limit

一个数值,在再现性条件下,两次测试结果的绝对差值不超过此数的概率为 95%。

注:再现性限符号为 R 。

3.10 正确度 trueness

多次重复测量所测得的量值的平均值与一个参考量值的一致程度。

注 1:正确度的度量通常用偏倚表示。

3.11 偏倚 bias

系统测量误差的估计值。

3.12 准确度 accuracy

测试结果与被测量真值或约定真值间的一致程度。

注 1:准确度的度量通常用误差表示。

注 2:测量结果的准确度由正确度和精密度两个指标进行表征。

3.13 不确定度 uncertainty

表征合理地赋予被测量值的分散性，与测量结果相联系的参数。

注 1：此参数可以是标准差或其倍数，或是说明了置信区间的半宽度。

注 2：不确定度由多个分量组成，对每一分量均要评定其标准不确定度。评定方法分为 A、B 两类。A 类评定是用对观测列进行统计分析的方法，以实验标准差表征；B 类评定则用不同于 A 类的其他方法，以估计的标准差表征。

注 3：测量结果应理解为被测量的最佳估计值，而所有的不确定度分量均贡献给了分散性，包括那些由系统效应引起的分量。

3.14 实验室样品 laboratory sample

送往实验室供检测而制备的样品。

3.15 试样 test sample

从实验室样品中取得，并用来进行检测或观察的一定量的样品。

3.16 统一样品 unified sample

标准编制组统一分发给各验证实验室的样品，或各验证实验室按照统一要求配制的样品。

3.17 空白试验 blank test

指对不含待测物质的样品用与实际样品同样的操作步骤进行的试验，对应的样品称为空白样品，简称空白。

3.18 校准 calibration

在规定条件下，为确定计量仪器或测量系统的示值或标准物质所代表的值与相对应的被测量的已知值之间关系的一组操作。

3.19 方法验证 method verification

实验室通过核查，提供客观有效证据证明满足检测方法规定的要求。

4 基本要求

4.1 一般要求

4.1.1 方法标准应内容完整、表述准确、易于理解、便于实施，具有科学性、合理性、实用性，能满足水文水资源管理工作需求。

4.1.2 针对同一水质监测对象，由于适用的监测指标不同、基于的方法原理和测试技术不同等原因需要多种分析方法时，宜将每种分析方法作为单独的标准或单独的部分予以编写。

4.1.3 应明确规定水质监测分析方法的测定范围和方法检出限。

4.1.4 方法标准中不得使用国家命令禁止或淘汰使用的试剂和材料。

4.2 方法条件试验研究

分析方法的各项技术参数均应进行条件试验。条件试验过程、原始数据和试验结论应在编制说明中写明。

4.2.1 干扰消除条件研究

- a) 分析对特定样品干扰物的干扰情况，必要时，应明确干扰元素或物质、干扰量。
- b) 根据方法特点(如常规化学分析、光谱分析、色谱分析等)，在检测的所有阶段(如提取、蒸馏、检测等)研究可能存在的干扰情况。
- c) 检测目标组分是多种组分，应单独和全面检测这些组分，研究相互之间是否有干扰。
- d) 针对待测物质和实验条件进行具体分析，研究提出消除干扰的方法。
- e) 结合文献资料，根据干扰发生的原因、过程和来源，研究提出消除干扰的方法。

4.2.2 样品采集及保存条件研究

- a) 在水环境监测规范的基础上，研究提出方法对样品采集的特殊要求，包括采样设备、试剂和材料等。
- b) 研究提出方法对样品保存器具、保存剂、保存时间和保存措施等条件要求。

4.2.3 样品制备及处理条件研究

- a) 研究提出采样现场对样品预处理的技术要求。
- b) 研究提出方法对样品消解、提取、富集等前处理的条件要求。
- c) 研究提出对测试样品制备和空白试样制备的条件要求。
- d) 研究样品稀释(浓缩)后使用该方法测定的适用性，提出样品稀释(浓缩)操作要求。

4.2.4 分析测试条件试验研究

- a) 研究提出试剂纯度和标准溶液制备的方法要求。
- b) 研究提出仪器调试参考条件和校准参数的要求。
- c) 若采用校准曲线进行定量分析时，校准用的标准点应尽可能均匀地分布在关注的浓度范围并能覆盖样品的浓度范围；校准曲线最低浓度点的选择，应考虑样品中被测元素或物质的浓度下限；定量方法线性回归方程的相关系数不低于0.995。
- d) 研究提出测定分析步骤、条件参数和环境条件等。

4.3 方法特性指标确认

4.3.1 方法特性指标确认首先应明确监测对象特定的需求，包括样品的特性等，并应满足管理的特殊需要，同时应根据方法的预定用途，选择需要确认的方法特性参数。

4.3.2 通常情况下，需要确认的方法特性指标包括方法的检出限、测定下限、测定范围、线性范围、精密度、正确度等，特性指标确认的具体方法见附录 A。

4.3.3 测定下限应尽可能满足质量标准、控制标准等水资源管理工作中对被测物质的最低限值浓度（含量）水平的测定要求。

4.3.4 在不具备获得方法的准确度（精密度、正确度）条件时，可采用比对等方式说明方法的可靠性。

4.4 方法验证

4.4.1 方法验证按第 6 章的要求执行。

4.4.2 验证报告格式内容要求见附录 B。

4.5 标准文本

4.5.1 标准文本按第7章的要求编写。

4.5.2 标准文本格式内容要求见附录 C。

5 标准结构

水质监测分析方法标准的结构要素见表 1。

表 1 水质监测分析方法标准结构要素

序号	要素	类型	本标准中对应的条文
1	封面	必备要素	7.1
2	目次	必备要素	7.2
3	前言	必备要素	7.3
4	标准名称	必备要素	7.4
5	警示	可选要素	7.5
6	适用范围	必备要素	7.6
7	规范性引用文件	可选要素	7.7
8	术语和定义	可选要素	7.8
9	方法原理	必备要素	7.9
10	试剂和材料	必备要素	7.10
11	仪器和设备	必备要素	7.11
12	样品	必备要素	7.12
13	分析步骤	必备要素	7.13
14	实验数据处理	必备要素	7.14
15	精密度和正确度	必备要素	7.15
16	不确定度	可选要素	7.16
17	质量保证和控制	必备要素	7.17
18	废物处理	可选要素	7.18

序号	要素	类型	本标准中对应的条文
19	注意事项	可选要素	7.19
20	附录	可选要素	7.20
21	参考文献	可选要素	7.21

6 方法验证

6.1 一般要求

6.1.1 方法标准草案应由6家及以上通过资质认定或实验室认可、具备验证实验条件和能力的实验室验证。

6.1.2 标准编制单位应编制方法验证方案，根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计的要求，选择合适的实验室、分析人员、仪器设备、分析时间等内容，并根据各验证实验室的数据最终确定方法的特性指标。

6.1.3 方法验证的特性指标包括检出限、测定下限、精密度、正确度和质量保证与质量控制要求等，特性指标确认的具体方法见附录 A。

6.1.4 使用有证标准物质/标准样品（或标样配制的样品）和实际样品进行方法验证，实际样品应尽量覆盖方法标准的适用范围。

6.1.5 在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程，必要时应接受培训。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法的相关要求。

6.1.6 标准编制单位及参加验证的操作人员应按照要求如实填写《方法验证报告》中的“原始测试数据表”，并附上与该原始测试数据表内容相符的图谱或由仪器产生的记录打印条等。

6.1.7 标准编制单位根据方法验证数据及统计、分析、评估结果，最终形成《方法验证报告》。

6.2 具体要求

6.2.1 检出限的验证

使用附录 A.1.1 方法确定检出限，各验证实验室需使用标准编制单位提供的统一样品，按方法操作步骤及流程进行分析操作，计算结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

6.2.2 精密度的验证

有证标准物质/标准样品（或标样配制的样品）的测定：各验证实验室采用高（校准曲线线性范围上限 90%附近的浓度或含量）、中（校准曲线线性范围中间点附近的浓度或含量）、

低（校准曲线线性范围下限附近的浓度或含量）3种不同浓度或含量水平的统一样品，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算各浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

实际样品的测定：各验证实验室对1~3个浓度或含量水平的同类型样品（尽可能包含适用范围里所涉及的样品）进行分析测试，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。如无法获得适宜的浓度或含量的实际样品，可采用实际样品基体加标进行验证（加标浓度应为样品浓度的0.5~2倍）。

标准编制单位对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 。

6.2.3 正确度的验证

有证标准物质/标准样品（或标样配制的样品）的测定：各验证实验室采用高、中、低3个不同浓度或含量（与精密度验证相同）的统一样品，按全程序每个样品至少平行测定6次，分别计算各浓度或含量样品的相对误差。

实际样品的测定：各验证实验室对每个样品类型的1~3个不同浓度或含量的样品中分别加入一定量的有证标准物质/标准样品（或标样配制的样品）进行测定（加标浓度应为样品浓度的0.5~2倍），按全程序每个加标样品至少平行测定6次，分别计算各类型样品中各浓度或含量样品的加标回收率。

标准编制单位对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。采用统一样品的，计算实验室间相对误差均值和加标回收率最终值；采用非统一样品的，计算各实验室间相同类型样品的相对误差和加标回收率范围。

6.2.4 质量保证与质量控制要求

方法标准的质量保证和质量控制指标应根据各家实验室验证情况，结合文献资料和经验数据进行规定。

标准编制组汇总各验证实验室建立的校准曲线线性相关系数及中间点浓度测定偏差，结合文献资料和经验数据，提出方法应达到的线性相关系数及中间点浓度测定偏差要求。

标准编制组汇总各验证实验室平行样品测定偏差、重复性限等数据，结合文献资料和经验数据，提出精密度控制指标要求。

标准编制组汇总各验证实验室加标回收率范围等数据，结合文献资料和经验数据，提出正确度控制指标要求。

7 编制要求

7.1 封面

封面要求见附录 C。

7.2 目次

目次要求见附录 C。

7.3 前言

前言要求见附录 C。

7.4 标准名称

标准的名称采用三段式表达方式,即分析方法所适用的监测对象、监测要素(监测指标)、分析方法的名称。

示例 1:

水质 砷的测定 原子荧光光度法

Water quality-determination of arsenic-atomic fluorescence spectrometric method

示例 2:

水质 联苯胺的测定 高效液相色谱法

Water quality-Determination of benzidine- High performance liquid chromatography

7.5 警示

应给出使用该标准方法时,涉及剧毒、易燃易爆、腐蚀性、放射性、强挥发性等的试剂,以及需要特别注意的安全和防护事项。表达警示要素的文字应使用黑体字。

7.6 适用范围

7.6.1 应说明该标准适用的监测对象(如地表水、地下水等),被分析对象名称以及分析方法。

7.6.2 应说明被分析对象的检出限、测定下限和测定上限(必要时)或测定范围。如需要,应给出不同采样情况、不同样品量、不同测试条件时对应的检出限和测定下限。对于有多种待测物的分析方法标准,其方法检出限、测定下限等内容可在标准中以“规范性附录”列出。

7.6.3 如果标准中包括几种分析方法,应清楚地指明各分析方法的适用范围。

7.6.4 必要时,应明确标准不适用的界限或限制情况。

7.7 规范性引用文件

7.7.1 规范性引用文件指标准文本中所引用的国家标准、行业标准、团体标准、国际标准等。国家已废止的标准均不得引用。

7.7.2 一般采用如下表达作为导语：“下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新有效版本适用于本标准。”

7.7.3 引用文件按 GB、GB/T、SL、其他标准的次序，编号由小到大的顺序排列。

7.8 术语和定义

7.8.1 术语和定义按 GB/T1.1 和 GB/T20001.1 的规定编写。

7.8.2 应给出为理解标准中术语所必需的定义。

7.8.3 应尽量采用国家标准、行业标准、团体标准和国际标准中的定义。

7.9 方法原理

7.9.1 简要叙述方法的基本原理、方法特征及基本步骤。

7.9.2 涉及化学反应时，原则上应写出化学方程式。如果反应不能一步完成，应详尽地给出每一步的反应方程式。

7.10 试剂和材料

7.10.1 一般采用如下表达作为导语，“除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为不含待测物的纯水”。当需要使用无酚水、无二氧化碳水、无氨水和不含锌的水等特殊用途水时，应注明控制要求，如“无酚水”中酚的限值及特殊用途水制备方法。

7.10.2 应列出测试中所使用的所有试剂和材料的清单，说明试剂的化学名称、分子式、浓度（含量）、密度、纯度级别、是否含有结晶水等主要特性，以及实验材料的规格和性能。

7.10.3 试剂和材料应连续编号，编排先后次序如下：

- 市售产品（不包括溶液）；
- 溶液和悬浮液；
- 有证标准物质/标准样品；
- 标准溶液；
- 指示剂；
- 辅助材料。

7.10.4 需自行制备的试剂和材料，应说明其制备方法及其环境条件等。必要时，应给出相应的计算公式和制备流程图。

7.10.5 应说明标准溶液的制备方法及其标定方法。

7.10.6 对需要贮存的试剂和材料，应写明贮存方法和条件、贮存时间、注意事项等。

7.10.7 量和单位的表达执行 GB 3100~3102 的规定。

示例：

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为蒸馏水或去离子水。

5.1 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

5.2 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

5.3 正己烷 (C_6H_{14})。

使用前于波长 225 nm 处，以水做参比测定透光率，透光率大于 90% 方可使用，否则需脱芳处理。脱芳处理方法：将 500 ml 正己烷加入 1 000 ml 分液漏斗 (6.3) 中，加入 25 ml 硫酸 (5.2) 萃洗 10 min，弃去硫酸相，重复上述操作，直至硫酸相近无色，再用蒸馏水萃洗 3 次，至透光率大于 90% 即可。

5.4 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)。

5.5 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

于 550℃ 下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。

5.6 硅酸镁 (MgSiO_3)：150 μm ~250 μm (100 目~60 目)。

于 550℃ 下灼烧 4 h，冷却后称取适量硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据硅酸镁的重量，按 6% (m/m) 的比例加入适量蒸馏水，密塞并充分振摇数分钟，放置 12 h，备用。

5.7 石油类标准贮备液： $\rho = 1\ 000 \text{ mg/L}$ 。

直接购买市售正己烷体系适用于紫外分光光度法测定的有证标准物质/样品。

5.8 石油类标准使用液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 5.00 ml 石油类标准贮备液 (5.7) 于 50 ml 容量瓶中，用正己烷 (5.3) 定容，摇匀。可保存 24 h。

5.9 玻璃棉。

用正己烷 (5.3) 浸洗至少 15 min，晾干后置于干燥玻璃瓶中，备用。

5.10 硅酸镁吸附柱。

将内径 10 mm、长约 200 mm 的玻璃层析柱出口处填塞少量玻璃棉 (5.9)，再将硅酸镁 (5.6) 缓缓倒入玻璃层析柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度约为 80 mm。

7.11 仪器和设备

7.11.1 应列出在测试中所使用的仪器和设备的名称，并进行连续编号，编排顺序为：

- 采样设备
- 分析仪器
- 辅助设备等

7.11.2 应说明仪器和设备的功能、主要性能指标和特殊要求，特殊情况下，还应提出计量检定、校准要求。

7.11.3 对于特殊类型的仪器或设备及其安装方法应用图进行表示。

7.11.4 不应在标准中出现仪器和设备的生产制造单位、商标及带有厂家特征编号等内容。

示例：

6.1 采样瓶：500 ml 棕色硬质玻璃瓶。

6.2 紫外分光光度计：波长200 nm~400 nm，并配备2 cm 石英比色皿。

6.3 分液漏斗：1 000 ml，具聚四氟乙烯旋塞。

6.4 锥形瓶：50 ml，具塞磨口。

6.5 振荡器：转速可达300 r/min。

6.6 离心机：转速可达3 000 r/min，并配备50 ml 玻璃离心管。

6.7 一般实验室常用器皿和设备。

7.12 样品

7.12.1 采样应注意与现行的水环境监测技术规范相衔接，如果没有相关现行标准，应制定采集样品的方案和步骤。

7.12.2 应明确采样器具、采样方式、采样量、样品保存方法、样品保存时间等，如有特殊要求，应具体说明。

7.12.3 应分别说明实验室样品、试样的制备方法，包括预处理方法及操作步骤（例如，研磨、干燥等），明确测试前样品应满足的条件。

7.12.4 如样品浓度（含量）较高或较低，在稀释或富集条件试验的基础上，提出样品稀释或富集的操作步骤及要求。

7.12.5 必要时提出对空白试样的制备要求。

7.13 分析步骤

7.13.1 一般要求

应按分析操作顺序列出分析过程中的所有实施步骤，一般包括试样制备、仪器调试与校准、测定、空白试验等内容。

如果分析的步骤很多，可将条款进行必要的细分，逐条给出规定的分析步骤。如其他标准中已有对某分析步骤的规定，可直接引用该标准的相关条款。

可在使用的试剂和材料、仪器和设备名称后的括号内注明相应的编号，以避免重复说明其特性。如果不会引起混淆，则不必每次重复相应的编号。

应说明分析步骤中可能存在的危险（例如，爆炸、着火或中毒），以及采取专门的防护措施。必要时，可在附录中给出有关安全措施和急救措施的细节。

7.13.2 干扰和消除

在进行干扰实验的基础上，提出对方法产生干扰的环节和因素。

存在干扰时，应说明干扰的组分及其限量，以及产生干扰的程度。

应说明干扰的消除方法及操作步骤。若消除方法或操作步骤在“试剂和材料”、“样品”或“分析步骤”中详细描述，则可以直接引用其条款编号。

7.13.3 试样制备

应说明从实验室样品中制备试样的操作步骤，包括称量或量取试样的方法、试样的质量或体积和称量的准确程度、试样的份数等内容。

7.13.4 仪器调试

说明仪器调试的方法、步骤和要求。

7.13.5 校准曲线绘制

应说明仪器校准的方法、步骤以及校准频率等要求。若需要建立校准曲线，应说明校准所用标准样品系列的制备方法和步骤，以及校准曲线的表达方式和质量要求。

校准曲线斜率 b 的有效位数应与自变量的有效数字位数一致，或最多比自变量多保留 1 位；截距 a 的末位数应和因变量的末位数取齐，或最多比因变量多保留 1 位。

校准曲线的相关系数只舍不入，保留到小数点后出现非 9 的一位，如 0.99989 → 0.9998；如果小数点后都是 9 时，最多保留 4 位。

7.13.6 样品测定

应按测定过程的先后顺序分段叙述，每一步操作应准确地叙述，并说明测定的所有操作参数和环境条件。

7.13.7 空白试验

如果需要空白试验，应说明进行空白试验的条件和要求。

空白试验应与测试平行进行，并采用相同的分析步骤，取相同量的试剂，但不加样品。

7.14 实验数据处理

7.14.1 应说明测定结果的表示方法或结果计算的方法，包括计算公式、量的单位、公式中使用量符号的含义及结果表示到小数点后的位数或有效位数。

7.14.2 如样品处理中包含稀释步骤，计算公式中应体现稀释倍数的量的符号。

7.14.3 公式编辑、量和单位的表达以及数值修约执行GB 3100~3102、GB/T 8170的规定。

7.14.4 结果表达中一般要求小数位数与检出限保持一致，但一般不超过3位有效数字。

7.14.5 异常值的判断和处理执行GB/T 4883，原因不明的异常高值不应随意剔除。

示例：

9 实验数据处理

9.1 结果计算

水中石油类的质量浓度 ρ (mg/L) 按照公式 (1) 计算：

$$\rho = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1}{b \times V}$$

式中： ρ ——水中石油类的质量浓度，mg/L；

A ——试样的吸光度值；

A_0 ——空白试样的吸光度值；

a ——标准曲线的截距；

V_1 ——萃取液体积，ml；

b ——标准曲线的斜率；

V ——水样体积，ml。

9.2 结果表示

结果保留小数位数与检出限一致，最多保留三位有效数字。

7.15 精密度和正确度

7.15.1 应分别说明实验室内和实验室间的方法精密度。

7.15.2 实验室内的精密度主要用实验室内相对标准偏差表示。实验室间的精密度需要对验证实验数据汇总统计分析，用实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 表示。计算方法见附录 A（规范性附录）。

7.15.3 应分别说明实验室内和实验室间的方法正确度。

7.15.4 实验室内的正确度可以通过对有证标准物质/标准样品进行测定的相对误差或实际样品加标回收率来表示。实验室间的正确度需要对验证实验数据进行汇总统计分析，用实验室间相对误差均值和加标回收率最终值或加标回收率范围表示。计算方法见附录 A（规范性附录）。

7.15.5 对于有多种目标物的监测分析方法标准，其精密度和正确度可在标准中以“规范性附录”列出。

7.15.6 “精密度和正确度”一章的一般表达方式为：

10 精密度和正确度

10.1 精密度

l 个实验室分别对含××浓度为 a 、 b 、 c 的统一有证标准物质/标准样品（或某类型统一实际样品）进行了 n 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为： $(RSD_1 \sim RSD_2)_a$ ， $(RSD_1 \sim RSD_2)_b$ ， $(RSD_1 \sim RSD_2)_c$

实验室间相对标准偏差分别为： RSD'_a ， RSD'_b ， RSD'_c

重复性限分别为： r_a ， r_b ， r_c

再现性限分别为： R_a ， R_b ， R_c

或： l 个实验室分别对含××平均测定浓度为 a 、 b 、 c 的某类型实际样品进行了 n 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为： $(RSD_1 \sim RSD_2)_a$ ， $(RSD_1 \sim RSD_2)_b$ ， $(RSD_1 \sim RSD_2)_c$

10.2 正确度

l 个实验室分别对含××浓度为 $a \pm a'$ 、 $b \pm b'$ 、 $c \pm c'$ 的统一有证标准物质/标准样品进行了 n 次重复测定：

相对误差分别为： $(P_1 \sim P_2)_a$ ， $(P_1 \sim P_2)_b$ ， $(P_1 \sim P_2)_c$

相对误差最终值： $(\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}})_a$ ， $(\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}})_b$ ， $(\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}})_c$

l 个实验室分别对含××平均测定浓度为 a 、 b 、 c ，加标浓度为 a' 、 b' 、 c' 的某类型统一实际样品进行了 n 次重复加标分析测定：

加标回收率分别为： $(P_1 \sim P_2)_a$ ， $(P_1 \sim P_2)_b$ ， $(P_1 \sim P_2)_c$

加标回收率最终值分别为： $(\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}})_a$ ， $(\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}})_b$ ， $(\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}})_c$

或： l 个实验室分别对含××平均测定浓度为 a 、 b 、 c ，加标浓度为 a' 、 b' 、 c' 的某类型实际样品进行了 n 次重复加标分析测定：

加标回收率分别为： $(P_1 \sim P_2)_a$ ， $(P_1 \sim P_2)_b$ ， $(P_1 \sim P_2)_c$

7.16 不确定度

应列出不确定度的主要分量，给出扩展不确定度的值。评定方法可参考 JJF1059.1。

7.17 质量保证和控制

7.17.1 应针对水质监测分析方法的特点，说明质量保证和控制的措施和要求，以及过程失控时，应采取的措施。

7.17.2 质量控制可以包括但不限于下列内容：

- a) 仪器性能的检查方法和控制指标；
- b) 空白试验的具体要求和具体指标，如空白试验的测定结果一般不应超过检出限等；
- c) 校准的控制指标要求，如校准曲线线性相关系数、中间点浓度检查要求等；
- d) 精密度控制指标要求，如平行样品测定偏差等；
- e) 正确度控制指标要求，如加标回收率的范围等；
- f) 质量控制图的绘制等内容。

7.18 废液处理

7.18.1 应说明分析过程中产生的废液的处理处置方式。

7.18.2 对于危险废液，应说明按照相关危险废液处理处置规定执行。

7.19 注意事项

7.19.1 对于实验操作过程中可能出现的异常现象及其处理办法、使用该方法的特殊要求、操作过程中需要注意的事项等，可采用“注”的形式置于相关条款或子条款的末尾。

7.19.2 如有必要，可在“注意事项”条款中说明其他应重点注意的事项。

7.20 附录

可采用附录的方式对标准的补充性内容进行说明。应明确说明附录是“规范性附录”，还是“资料性附录”。

7.21 参考文献

7.21.1 在标准编制过程中参考过的文献应列入标准的“参考文献”中。

7.21.2 参考文献按 GB/T1.1 和 GB/T7714 的规定编写。

附录 A

(规范性附录)

方法特性指标确定方法

A.1 方法检出限

A.1.1 方法检出限的一般确定方法

①空白试验中检测出目标物质

按照样品分析步骤重复 n ($n \geq 7$)次空白试验, 将各测定结果换算为样品中的浓度或含量, 计算 n 次平行空白试验的标准偏差, 按公式(A.1)计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (A.1)$$

式中: MDL —方法检出限;

n —样品的平行测定次数;

t —自由度为 $n-1$, 置信度为99%时的 t 分布(单侧);

S — n 次平行测定的标准偏差。

其中, 当自由度为 $n-1$, 置信度为99%时的 t 值可参考表A.1取值。

表 A.1 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

如果空白试验的测定值过高, 或变动较大时, 无法计算检出限。因此, 本方法计算的检出限以下述条件为前提: 任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值 \pm 估计检出限的1/2”以内。

②空白试验中未检测出目标物质

按照样品分析步骤, 对浓度值或含量为估计方法检出限值2~5倍的样品进行 n ($n \geq 7$)次平行测定。计算 n 次平行测定的标准偏差, 按公式(A.1)计算方法检出限。

MDL 值计算出来后, 需判断其合理性。

对于针对单一组分的分析方法，如果样品浓度超过计算出的方法检出限 3~5 倍，或者样品浓度低于计算出的方法检出限，则都需要调整样品浓度重新进行测定。在进行重新测定后，将前一批测定的方差 (S^2) 与本批测定的方差相比较，较大者记为 S_A^2 ，较小者记为 S_B^2 。若 $S_A^2/S_B^2 > 3.05$ ，则将本批测定的方差标记为前一批测定的方差，再次调整样品浓度重新测定。若 $S_A^2/S_B^2 < 3.05$ ，则按公式 (A.2) 计算方法检出限：

$$S_P = \sqrt{\frac{v_A S_A^2 + v_B S_B^2}{v_A + v_B}} \quad (\text{A.2})$$

$$MDL = t_{(v_A + v_B, 0.99)} \times S_P \quad (\text{A.3})$$

式中： v_A —方法较大批次的自由度， $n_A - 1$ ；

v_B —方法较小批次的自由度， $n_B - 1$ ；

S_P —组合标准偏差；

t —自由度为 $v_A + v_B$ ，置信度为 99% 时的 t 分布。

对于针对多组分的分析方法，一般要求至少有 50% 的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10% 的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。若满足上述条件，说明用于测定 MDL 的初次样品浓度比较合适。对于初次加标样品测定平均值与 MDL 比值不在 3~5 之间的化合物，要增加或减少浓度，重新进行平行分析，直至比值在 3~5 之间。选择比值在 3~5 之间的 MDL 作为该化合物的 MDL。

A.1.2 分光光度法

可以用 A.1.1 中的一般确定方法计算方法检出限。在没有前处理的情况下，也可以以扣除空白值后的与 0.01 吸光度相对应的浓度值作为检出限，按公式 (A.4) 进行计算。

$$MDL = 0.01/b \quad (\text{A.4})$$

式中： b —回归直线斜率。

A.1.3 滴定法

可以用 A.1.1 的方法计算方法检出限。在没有前处理的情况下，也可根据所用的滴定管产生的最小液滴的体积来计算，计算公式为 (A.5)：

$$MDL = k\lambda \frac{\rho V_0 M_1}{M_0 V_1} \quad (\text{A.5})$$

式中： λ —被测组分与滴定液的摩尔比；

ρ —滴定液的质量浓度，g/mL；

V_0 —滴定管所产生的最小液滴体积, mL;

M_0 —滴定液的摩尔质量, g/mol;

V_1 —被测组分的取样体积, mL;

M_1 —被测组分的摩尔质量, g/mol;

k —当为一次滴定时, $k=1$; 当为反滴定或间接滴定时, $k=2$ 。

A.1.4 离子选择电极法

可以用 A.1.1 的方法计算方法检出限。在没有前处理的情况下, 当校准曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时, 其交点所对应的浓度值即为该离子选择电极法的检出限。

A.2 测定下限

一般情况下以 4 倍检出限作为测定下限。

A.3 测定上限

有条件时, 结合方法校准曲线的上限、适宜的稀释倍数以及一定条件下的吸附富集容量等因素, 提出方法测定上限。

A.4 精密度

一般分析方法直接采用 A.4.1~A.4.3 确定方法精密度。

A.4.1 实验室内相对标准偏差

对某一水平浓度的样品在第 i 个实验室内进行 n 次平行测定, 实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算:

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \quad (\text{A.6})$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{A.7})$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\% \quad (\text{A.8})$$

式中: x_k —第 i 个实验室内对某一浓度水平样品进行的第 k 次测试结果;

\bar{x}_i —第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值;

S_i —第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差;

RSD_i —第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

A.4.2 实验室间相对标准偏差

对某一水平浓度的样品在 l 个实验室内进行测定，实验室间相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^l \bar{x}_i}{l} \quad (\text{A.9})$$

$$S' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{l-1}} \quad (\text{A.10})$$

$$RSD' = \frac{S'}{\bar{\bar{x}}} \times 100\% \quad (\text{A.11})$$

式中： \bar{x}_i —第 i 个实验室内对某一浓度水平样品测试的平均值；

$\bar{\bar{x}}$ — l 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S' —实验室间的标准偏差；

RSD' —实验室间的相对标准偏差。

A.4.3 重复性限 r 和再现性限 R

对某一水平浓度的样品进行 l 个实验室的验证实验，每个实验室平行测定 n 次，按如下公式进行重复性限 r 和再现性限 R 的计算：

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l S_i^2}{l}} \quad (\text{A.12})$$

$$S_r = \sqrt{\frac{l \sum_{i=1}^l \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^l \bar{x}_i)^2}{l(l-1)} - \frac{S_r^2}{n}} \quad (\text{A.13})$$

$$S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2} \quad (\text{A.14})$$

$$r = 2.8 \sqrt{S_r^2} \quad (\text{A.15})$$

$$R = 2.8 \sqrt{S_R^2} \quad (\text{A.16})$$

式中： \bar{x}_i —第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i —第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

S_r —重复性限标准差；

S_R —再现性限标准差；

S_L —实验室间标准差；

l —参加验证实验的实验室总数；

n —每个实验室对某一浓度水平样品进行平行测定的次数；

r —重复性限；

R —再现性限。

A.5 正确度

一般分析方法直接采用 A.5.1~A.5.2 确定方法正确度。

A.5.1 相对误差

对某一浓度或含量水平标准物质在 l 个实验室内进行测定, 相对误差按如下公式进行计算:

$$RE_i = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (\text{A.17})$$

$$\overline{RE} = \frac{\sum_{i=1}^l RE_i}{l} \quad (\text{A.18})$$

$$S_{\overline{RE}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (RE_i - \overline{RE})^2}{l-1}} \quad (\text{A.19})$$

相对误差最终值: $\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$

式中: \bar{x}_i —第 i 个实验室对某一浓度或含量水平标准物质测试的平均值;

μ —标准物质的浓度或含量;

RE_i —第 i 个实验室对某一浓度或含量水平标准物质测试的相对误差;

\overline{RE} — l 个验证实验室的相对误差均值;

$S_{\overline{RE}}$ — l 个验证实验室的相对误差的标准偏差。

A.5.2 加标回收率

对某一浓度或含量水平的实际样品在 l 个实验室内进行加标回收试验, 加标回收率按如下公式进行计算:

$$P_i = \frac{\bar{y}_i - \bar{x}_i}{\mu} \times 100\% \quad (\text{A.20})$$

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^l P_i}{l} \quad (\text{A.21})$$

$$S_{\bar{P}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (P_i - \bar{P})^2}{l-1}} \quad (\text{A.22})$$

加标回收率最终值: $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$

式中: \bar{x}_i —第 i 个实验室对某一浓度或含量水平样品测试的平均值;

\bar{y}_i —第 i 个实验室对加标样品测试的平均值;

μ —加标量, 加标后的浓度不应超过方法线性范围的上限;

P_i —第 i 个实验室的加标回收率;

\bar{P} — l 个验证实验室加标回收率的均值；

$S_{\bar{P}}$ — l 个验证实验室加标回收率的标准偏差。

A.6 有效数字的要求

A.6.1 检出限一般保留 1 位有效数字，最多 2 位有效数字，且只入不舍。

A.6.2 标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。重复性限 r 和再现性限 R 小数位数应与检出限保持一致，但一般不超过 2 位有效数字。

A.6.3 相对误差一般保留 2 位有效数字，加标回收率保留 3 位有效数字。

附录 B

(资料性附录)

方法验证报告的内容要求

方法验证报告

方法名称：

主编单位：

项目负责人：

通讯地址：

联系电话：

报告编写人：

验证单位：

报告日期：

B.1 原始测试数据

(以下表格以一个实验室、单组份物质分析测定为例,多组分物质的分析测定可参考使用)

B.1.1 实验室基本情况

表 B1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或称	所学专业	从事相关分析工作年限

表 B1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (检定/校准状态、量程、灵敏度等)	备注

表 B1-3 使用试剂和溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注

B.1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 B1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：

测试日期：

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (单位)	1		
	2		
	3		
	4		
	5		
	6		
	7		
	...		
平均值 \bar{x}_i (单位)			
标准偏差 S_i (单位)			
t 值			
检出限 (单位)			
测定下限 (单位)			
注： i 为实验室编号。			

B.1.3 方法精密度测试数据

表 B1-5 精密度测试数据表

验证单位：

测试日期：

平行样品号		试样			备注
		浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	
测定结果 （单位）	1				
	2				
	3				
	4				
	5				
	6				
平均值 \bar{x}_i （单位）					
标准偏差 S_i （单位）					
相对标准偏差 RSD_i （%）					
注1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。					
注2： i 为实验室编号。					

A.1.4 方法正确度测试数据

表 B1-6 有证标准物质/标准样品测试数据表

验证单位：

测试日期：

平行样品号		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	
测定结果 （单位）	1				
	2				
	3				
	4				
	5				
	6				
平均值 \bar{x} （单位）					
有证标准物质/标准样品 浓度（含量）（单位）					
相对误差 RE_i （%）					
注： i 为实验室编号。					

表 B1-7 实际样品加标测试数据表

验证单位：

测试日期：

平行样品号		实际样品						备注
		样品 1		样品 2		样品 3		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (单位)	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6							
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (单位)								
加标量 μ (单位)								
加标回收率 P_i (%)								
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值; \bar{y}_i 为加标样品测试均值。								
注 2: i 为实验室编号。								

B.1.5 其他需要说明的问题

- (1) 测试中的异常情况说明。
- (2) 对方法的适用性、分析步骤、干扰消除等方面的意见和建议。

B.2 方法验证数据汇总

B.2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 B2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (单位)	测定下限 (单位)
1		
2		
3		
4		
5		
6		
...		

结论：

B.2.2 方法精密度数据汇总

表 B2-2 方法精密度汇总表

实验室号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i (单位)	S_i (单位)	RSD_i (单位)	\bar{x}_i (单位)	S_i (单位)	RSD_i (单位)	\bar{x}_i (单位)	S_i (单位)	RSD_i (单位)
1									
2									
3									
4									
5									
6									
...									
$\bar{\bar{x}}$ (单位)									
S' (单位)									
RSD' (%)									
重复性 r (单位)									
再现性 R (单位)									

结论:

B.2.3 方法准确度数据汇总

表 B2-3 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	浓度 (含量) 1		浓度 (含量) 2		浓度 (含量) 3	
	\bar{x}_i (单位)	\overline{RE}_i (%)	\bar{x}_i (单位)	\overline{RE}_i (%)	\bar{x}_i (单位)	\overline{RE}_i (%)
1						
2						
3						
4						
5						
6						
...						
\overline{RE} (%)						
$S_{\overline{RE}}$ (%)						

结论:

表 B2-4 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 1	样品 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1			
2			
3			
4			
5			
6			
...			
\bar{P} (%)			
$S_{\bar{P}}$ (%)			

结论:

B.3 方法验证结论

- (1) 验证过程中的异常情况说明。
- (2) 各测试水平的检出限、测定下限、重复性限、再现性限、相对误差最终值、加标回收率最终值的最终结果。
- (3) 方法各项特性指标是否达到预期要求。
- (4) 各验证实验室达到的方法质控指标范围。
- (5) 根据各验证单位提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由。

附录 C

(资料性附录)

标准文本格式的内容要求

ICS 号

中国标准文献分类号

团体标准

T/CHES XX—202X

水质 XXX 的测定 XXX 法

Water quality –XXXX

20xx – xx – xx 发布

20xx – xx – xx 实施

中国水利学会发布

目 次

前言	
1 适用范围	
2 规范性引用文件	
3 术语和定义	
4 方法原理	
5 试剂和材料	
6 仪器和设备	
7 样品	
8 分析步骤	
9 实验数据处理	
10 精密度和正确度	
11 质量保证与控制	
12 废液处理	
13 注意事项	
附录 A	
附录 B	
附录 C	
参考文献	

前言

本标准按照 GB/T1.1-××××和 GB/T20001.4-×××× 给出的规则起草。

本标准规定了测定×××、×××、×××水中×××××的×××××法。

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由×××××组织制定。

本标准起草单位:×××××、×××××

本标准起草人:×××、×××、×××、×××、×××、×××

本标准验证单位:×××××、×××××、×××××、×××××

本标准由×××××解释。