

中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.3—2023

代替 GB/T 5750.3—2006

生活饮用水标准检验方法 第 3 部分：水质分析质量控制

Standard examination methods for drinking water—
Part 3: Water analysis quality control

2023-03-17 发布

2023-10-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 质量控制要求	2
5 分析误差	3
6 方法验证	3
7 质量控制方法	7
8 数据处理	9
9 测定结果的报告	10
10 数据的正确性判断	10
参考文献	12

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—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。

本文件是 GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》的第 3 部分。GB/T 5750 已经发布了以下部分：

- 第 1 部分：总则；
- 第 2 部分：水样的采集与保存；
- 第 3 部分：水质分析质量控制；
- 第 4 部分：感官性状和物理指标；
- 第 5 部分：无机非金属指标；
- 第 6 部分：金属和类金属指标；
- 第 7 部分：有机物综合指标；
- 第 8 部分：有机物指标；
- 第 9 部分：农药指标；
- 第 10 部分：消毒副产物指标；
- 第 11 部分：消毒剂指标；
- 第 12 部分：微生物指标；
- 第 13 部分：放射性指标。

本文件代替 GB/T 5750.3—2006《生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制》，与 GB/T 5750.3—2006 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了术语和定义(见第 3 章)；
- b) 更改了质量控制要求(见第 4 章,2006 年版的第 3 章)；
- c) 增加了滴定法检出限(见 6.4)；
- d) 更改了校准与回归(见 6.6,2006 年版的第 5 章)；
- e) 增加了“能力验证”的质量控制方法(见 7.6)；
- f) 更改了测定结果的报告(见第 9 章,2006 年版的 9.1)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华人民共和国国家卫生健康委员会提出并归口。

本文件起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所、深圳市疾病预防控制中心、北京市疾病预防控制中心。

本文件主要起草人：施小明、姚孝元、张岚、朱英、杨艳伟、姜杰、陆一夫、刘丽萍、谢琳娜、陈永艳、吕佳。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1985 年首次发布为 GB/T 5750—1985,2006 年第一次修订为 GB/T 5750.3—2006；
- 本次为第二次修订。

引 言

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准,与 GB 5749《生活饮用水卫生标准》配套,是 GB 5749 的重要技术支撑,为贯彻实施 GB 5749、开展生活饮用水卫生安全性评价提供检验方法。

GB/T 5750 由 13 个部分构成。

- 第 1 部分:总则。目的在于提供水质检验的基本原则和要求。
- 第 2 部分:水样的采集与保存。目的在于提供水样采集、保存、管理、运输和采样质量控制的基本原则、措施和要求。
- 第 3 部分:水质分析质量控制。目的在于提供水质检验检测实验室质量控制要求与方法。
- 第 4 部分:感官性状和物理指标。目的在于提供感官性状和物理指标的相应检验方法。
- 第 5 部分:无机非金属指标。目的在于提供无机非金属指标的相应检验方法。
- 第 6 部分:金属和类金属指标。目的在于提供金属和类金属指标的相应检验方法。
- 第 7 部分:有机物综合指标。目的在于提供有机物综合指标的相应检验方法。
- 第 8 部分:有机物指标。目的在于提供有机物指标的相应检验方法。
- 第 9 部分:农药指标。目的在于提供农药指标的相应检验方法。
- 第 10 部分:消毒副产物指标。目的在于提供消毒副产物指标的相应检验方法。
- 第 11 部分:消毒剂指标。目的在于提供消毒剂指标的相应检验方法。
- 第 12 部分:微生物指标。目的在于提供微生物指标的相应检验方法。
- 第 13 部分:放射性指标。目的在于提供放射性指标的相应检验方法。

生活饮用水标准检验方法

第3部分：水质分析质量控制

1 范围

本文件规定了生活饮用水和水源水水质检验检测实验室质量控制要求与方法。
本文件适用于生活饮用水和水源水水质的测定过程。

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。

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 5749 生活饮用水卫生标准
GB/T 5750.1 生活饮用水标准检验方法 第1部分：总则
GB/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 第2部分：水样的采集与保存
GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
GB/T 27418 测量不确定度评定和表示
GB/T 32465 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求
CNAS-GL 027:2018 化学分析实验室内部质量控制指南——控制图的应用

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

质量控制 **quality control; QC**

质量管理的一部分，致力于满足质量要求。

[来源：GB/T 19000—2016, 3.3.7]

3.2

方法验证 **method verification**

针对要采用的标准方法或官方发布的方法，通过提供客观证据对规定要求已得到满足的证实。

[来源：GB/T 32467—2015, 9.2]

3.3

精密度 **precision**

在规定条件下，对同一或类似被测对象重复测量所得示值或测得的量值间的一致程度。

[来源：GB/T 27417—2017, 3.15]

3.4

准确度 **accuracy**

被测量的测得的量值与其真值间的一致程度。

[来源:GB/T 27417—2017,3.25]

3.5

检出限 limit of detection; LOD

样品中可被(定性)检测,但并不需要准确定量的最低含量(或浓度),是在一定置信水平下,从统计学上与空白样品区分的最低浓度水平(或含量)。

[来源:GB/T 32467—2015,9.19]

3.6

方法检出限 method detection limit; MDL

通过分析方法的全部检测过程(包括样品预处理),目标分析物产生的信号能以一定的置信度区别于空白样而被检测出来的最低浓度或含量。

[来源:GB/T 32467—2015,9.20]

3.7

定量限 limit of quantification; LOQ

样品中被测组分能被定量测定的最低浓度或最低量,此时的分析结果应能保证一定的准确度和精密度。

[来源:GB/T 27417—2017,3.14]

3.8

方法定量限 method quantification limit; MQL

在特定基质中在一定可信度内,用某一方法可靠地检出并定量被分析物的最低浓度或最低量。

注:水质分析中,以最低检测质量和最低检测质量浓度表示。

[来源:GB/T 27417—2017,5.4.3]

3.9

校准曲线 calibration curve

表示目标分析物浓度或含量和响应信号之间的关系的数学函数表达式或图形。

[来源:GB/T 32467—2015,5.5]

3.10

标准物质 reference material; RM

具有足够均匀和稳定的特定特性的物质,其特性适用于测量或标称特性检查中的预期用途。

[来源:JJF 1005—2016,3.1]

3.11

有证标准物质 certified reference material; CRM

附有由权威机构发布的文件,提供使用有效程序获得的具有不确定度和溯源性的一个或多个特性值的标准物质。

[来源:JJF 1005—2016,3.2]

3.12

质量控制样品 quality control sample

一种要求的存储条件能得到满足、数量充足、稳定且充分均匀的材料,其物理或化学特性与常规试样相同或充分相似,用于长期确定和监控系统的精密度和稳定性。

[来源:GB/T 32467—2015,6.3]

4 质量控制要求

4.1 质量控制的目的是把分析工作中的误差减小到一定限度以获得准确可靠的测试结果。

4.2 质量控制应贯穿水质分析工作的全过程,如样品采集与保存、样品分析、数据处理等。理化指标、微生物指标、放射性指标检验的质量控制应符合 GB/T 5750.1 和 GB/T 5750.2 及相关指标检验方法的相关要求。

4.3 实验室首次采用标准方法之前,应对其进行验证。

4.4 质量控制是发现、控制和分析产生误差来源的过程,用以控制和减小误差,可通过使用标准物质或质量控制样品、进行比对试验(如人员比对、方法比对、仪器比对、留样再测等)、参加能力验证计划或实验室间比对、平行双样法、加标回收法及其他有效技术方法来实现,以保证分析结果的准确可靠。

5 分析误差

5.1 误差的分类

分析工作中的误差有三类:系统因素影响引起的误差、随机因素影响引起的误差和过失行为引起的误差。

5.2 误差的表示方法

5.2.1 精密度反映了随机误差的大小,可用重复测定结果的标准偏差或相对标准偏差表述精密度。

5.2.2 准确度反映了分析方法或测量系统中系统误差和随机误差的大小,可通过有证标准物质或质量控制样品检验结果的偏差评价分析工作的准确度;或通过测定加标回收率表述准确度。

6 方法验证

6.1 基本要求

实验室应按照 GB/T 32465 对标准方法进行验证,以了解和掌握分析方法的原理、条件和特性。验证内容包括但不限于系统适应性试验、空白值测定、方法检出限估算、校准曲线绘制及检验、方法误差预测(如精密度、准确度)、干扰因素排查等。

6.2 系统适应性检验

实验室应详细研究拟采用方法所要求的相关条件,最终确定分析系统所要求的条件。

6.3 空白值测定

空白值是指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相同的操作过程所测得的值。影响空白值的因素有实验用水质量、试剂纯度、器皿洁净度、计量仪器性能及环境条件、分析人员的操作水平和经验等。空白值应小于对应的方法检出限。

空白值的测定方法是每批做平行双样测定,分别在一段时间内(隔天)重复测定一批,共测定 5 批~6 批。

按式(1)计算空白平均值:

$$\bar{b} = \frac{\sum X_b}{p \times n} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

\bar{b} ——空白平均值;

X_b ——空白测定值;

p ——批数;

n ——平行份数。

按式(2)计算空白平行测定(批内)标准偏差:

$$S_{wb} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n x_{ij}^2 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^p (\sum_{j=1}^n x_{ij})^2}{p \times (n - 1)}} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

S_{wb} ——空白平行测定(批内)标准偏差;

p ——批数;

i ——代表批;

n ——平行份数;

j ——代表同一批内各个测定值;

x_{ij} ——为各批所包含的各个测定值。

6.4 方法检出限确定

6.4.1 按全程序空白值确定方法检出限

6.4.1.1 当空白测定次数 ≥ 20 时,按式(3)计算:

$$MDL = 4.6 \times \sigma_{wb} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

MDL ——方法检出限;

σ_{wb} ——空白平行测定(批内)标准偏差。

6.4.1.2 当空白测定次数 < 20 时,按式(4)计算:

$$MDL = 2\sqrt{2} \times t_f \times S_{wb} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

MDL ——方法检出限;

t_f ——显著性水平为 0.05(单侧)、自由度为 f 的 t 值;

S_{wb} ——空白平行测定(批内)标准偏差;

f ——批内自由度,等于 $p(n-1)$, p 为批数, n 为每批平行测定个数。

当遇到某些仪器的分析方法空白值测定结果接近于 0 时,可配制接近零浓度的基质加标溶液来代替实验用水进行空白值测定,以获得有实际意义的数据进行计算。当空白有本底值时,方法检出限应考虑空白值。

6.4.2 不同分析方法的具体规定

6.4.2.1 光学分析法

光学分析法可通过测量最小分析信号 X_L ,按式(5)和式(6)确定:

$$X_L = \overline{X_b} + K \times S_b \dots\dots\dots(5)$$

式中:

X_L ——样品中可测量的最小分析信号;

$\overline{X_b}$ ——空白多次测量平均值;

K ——根据一定置信水平确定的系数,当置信水平约为 90%时, $K = 3$;

S_b ——空白多次测量的标准偏差。

与 $X_L - \overline{X_b}$ (即 KS_b)相应的样品中浓度或量即为方法检出限 MDL。

$$\text{MDL} = \frac{X_L - \overline{X}_b}{S} = \frac{3 S_b}{S} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

MDL ——方法检出限；

S ——方法的灵敏度(即校准曲线的斜率)。

为了评估 \overline{X}_b 和 S_b ，空白测定次数应足够多，宜不少于20次。

分光光度法通常以吸光度(扣除空白)为0.010相对应样品中的浓度值为方法检出限。

6.4.2.2 色谱法

检测器能产生与基线噪声相区别的响应信号时所需进入检测器的样品中物质最小量为色谱法方法检出限，一般为基线噪声的三倍。

6.4.2.3 离子选择电极法

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，其交点所对应的样品中浓度值即为离子选择电极法的方法检出限。

6.4.2.4 滴定法

一般以所用滴定管产生最小液滴的体积所对应的样品中浓度值作为方法检出限。

6.5 方法定量限

方法定量限的确定主要从其可信性考虑，如测试是否是基于法规要求、目标测量不确定度和可接受准则等。通常建议将空白值加上10倍的重复性标准偏差作为方法定量限，也可以3倍检出限或高于方法确认中使用最低加标量的50%作为方法定量限。特定的基质和方法，其方法定量限可能在不同实验室之间或在同一个实验室内由于使用不同设备、技术和试剂而有差异。分光光度法中通常按净吸光度0.020所对应的质量或质量浓度作为方法定量限。物理、感官分析方法等，方法定量限根据具体情况确定。实验室也可根据行业规则使用其他参数。

6.6 校准与回归

6.6.1 校准曲线

校准曲线描述了待测物质浓度或含量与检测仪器响应值或指示量之间的定量关系，分为“工作曲线”(标准溶液处理程序及分析步骤与样品完全相同)和“标准曲线”(标准溶液处理程序较样品有所省略，如样品预处理)。

6.6.2 校准曲线的制作

6.6.2.1 在测量范围内，配制标准溶液系列，已知浓度点不得少于6个(可含空白或一个低浓度标准点，最低浓度标准点可为定量限或略高于定量限)，根据浓度值与响应值绘制校准曲线，必要时还应考虑基质的影响。

6.6.2.2 制作校准曲线用的容器和量器，应经检定(或自校准)合格，如使用比色管应成套使用，必要时应进行容积校正。

6.6.2.3 校准曲线绘制应与样品测定同时进行。

6.6.2.4 在校正系统误差之后，校准曲线可用最小二乘法对测试结果进行处理后绘制。

6.6.2.5 校准曲线的相关系数(r)绝对值至少应大于0.99。

6.6.2.6 使用校准曲线时,应选用曲线的最佳测量范围,不得任意外延。

6.6.2.7 理想情况下用校准曲线测定一批样品时,仪器的响应在测定期间是不变的(不漂移)。实际上,由于仪器本身存在漂移,需要经常进行再校准,如通过间隔分析已知浓度的标准样或样品进行校正。

6.6.3 回归校准曲线统计检验

必要时,采用校准曲线法进行定量之前,需对校准曲线的线性、截距和斜率进行统计检验,检查其是否满足标准方法的要求。

6.7 精密度检验

6.7.1 精密度检验方法

检测分析方法精密度时,通常以空白溶液(实验用水)、标准溶液(浓度可选在校准曲线上限浓度值的0.1倍和0.9倍)、生活饮用水、生活饮用水加标样等几种分析样品,求得批内、批间标准偏差和总标准偏差。各类偏差值应小于或等于分析方法规定的值。

6.7.2 精密度表示

6.7.2.1 平行双样的精密度用相对偏差表示,计算方法见式(7),多次平行测定结果的精密度用相对偏差表示,计算方法见式(8):

$$R_v = \frac{|x_1 - x_2|}{x_1 + x_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

R_v ——平行双样的相对偏差;

x_1, x_2 ——同一水样两次平行测定结果。

$$\eta_i = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

η_i ——相对偏差;

x_i ——某一次测定结果;

\bar{x} ——多次测定结果的平均值。

6.7.2.2 一组测定结果的精密度常用标准偏差或相对标准偏差表示。标准偏差或相对标准偏差的计算方法见式(9)和式(10):

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

S ——标准偏差;

n ——测定次数;

x_i ——某一测定结果;

\bar{x} ——一组测定结果的平均值;

RSD ——相对标准偏差。

6.8 准确度检验

6.8.1 使用标准物质进行分析测定,比较测得值与参考值,其绝对误差或相对误差应符合方法规定的

要求,相对误差的计算方法见式(11):

$$E = \frac{X - \mu}{\mu} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

- E ——相对误差;
- X ——测定值;
- μ ——参考值。

6.8.2 测定加标回收率(向实际水样中加入标准物质,加标量一般为样品含量的 0.5 倍~2 倍,且加标后的总浓度不应超过方法的测定上限浓度值,低浓度点建议选择方法的最低检测质量浓度),回收率应符合方法规定的要求;以加标回收率评价准确度时,计算方法见式(12):

$$P = \frac{\mu_a - \mu_b}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

- P ——回收率, %;
- μ_a ——加标水样测定结果;
- μ_b ——原水样测定结果;
- m ——加入标准的质量。

6.8.3 对同一样品用不同原理的分析方法测定比对。

6.9 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。

7 质量控制方法

7.1 质量控制图法

化学分析实验室用到的最重要的控制图有两类,即 X-图(单值图或均值图)和 R-图(极差图)。空白值-X 图和回收率 X-图是 X-图的特殊应用。图 1 为最常用的由均值绘制的 X-图。

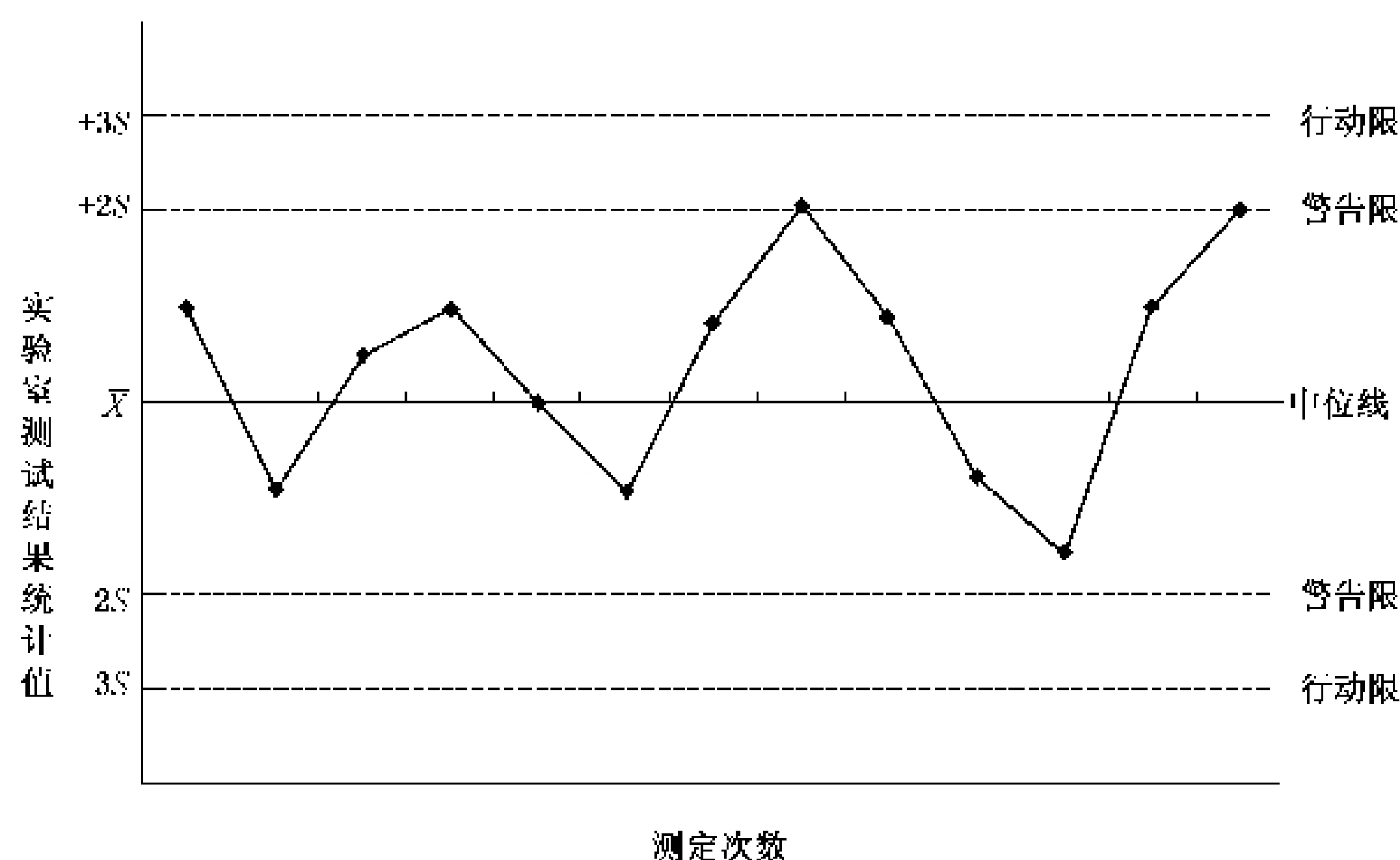


图 1 质量控制图

质量控制图应按如下原则绘制和使用。

- a) 逐日分析质量控制样品达 20 次以上后,计算统计值。绘制中位线、警告限、行动限,按测定次序将相对应的各统计值在图上标注,用直线连接各点即成质量控制图。当积累了新的 20 批数据,应绘制新的质量控制图,作为下一阶段的控制依据。其中中位线代表测定值的平均值或参考值;警告限于中位线两侧的两倍标准偏差(2S)距离处;行动限于中位线两侧的三倍标准偏差(3S)距离处。
- b) 日常测量过程中,应同时分析质量控制样品和实际被测样品,并将质量控制样品测定结果标于质量控制图中,判断分析过程是否处于控制状态。
- c) 如果测定值在警告限之内,或测定值在警告限和行动限之间,但前两个测定值在警告限之内,在这种情况下,分析过程处于控制状态。
- d) 如果所有测定值落在警告限之内(最后 3 个测定值中最多有 1 个落在警告限和行动限之间),且连续 7 个测定值单调上升或下降;或连续 11 个测定值中有 10 个落在中位线的同一侧,在这种情况下,存在失控风险。
- e) 如果一个测量值超出行动限(3S),立刻重新分析。如果重新测量的结果在行动限内,则可以继续分析工作;如果重新测量的结果超出行动限,则应停止测定并查找问题予以纠正。
- f) 如果连续 3 个点中有 2 个超过警告限(2S),分析另一个样品。如果下一个点在警告限内,则可以继续分析工作;如果下一个点仍超出警告限,则需要评价潜在的偏差并查找问题予以纠正。
- g) 实验室应从目的适宜性原则出发建立控制程序,包括选择合适的质量控制样品、确定质量控制图的类型、建立控制限,以及确定控制分析的频度等。具体按照 CNAS-GL027:2018。

7.2 平行双样法

7.2.1 每批样品随机抽取 10%~20%的样品进行平行双样测定。若样品数量较少,应增加平行双样测定比例。

7.2.2 不同浓度平行双样测定结果的相对偏差应符合要求,最大允许值见表 1。相对偏差的计算方法见式(7)。

表 1 平行双样测定结果的相对偏差最大允许值

被测样品的质量浓度水平/(mg/L)	100	10	1	0.1	0.01	0.001	0.000 1
相对偏差最大允许值/%	1	2.5	5	10	20	30	50

7.3 加标回收分析法

测定样品时,于同一样品中加入一定量的标准物质进行测定,将测定结果扣除样品测定值,计算回收率。加标回收分析法在一定程度上能反映测定结果的准确度,但在实际应用过程中应注意加标物质的形态、加标量和样品基体等因素的影响。每批相同基体类型的被测样品应随机抽取 10%~20%的样品进行加标回收分析。

7.4 有证标准物质或质量控制样品测定法

测定样品时,同步测定有证标准物质或质量控制样品,将有证标准物质或质量控制样品的测定结果与参考值进行比较,通过计算相对误差,评价其准确度,检查实验室内(或个人)是否存在系统误差。

7.5 比对试验

实验室可根据工作需要制定比对计划,进行比对试验。比对试验形式可以是人员比对、方法比对、仪器比对、留样再测及其他比对形式。实验室完成比对试验后应对结果进行汇总、分析和评价。

7.6 能力验证

可行及适当时参加能力验证及能力验证之外的实验室间比对。

8 数据处理

8.1 离群值的判断和处理

8.1.1 离群值的判断和处理按照 GB/T 4883 执行。

8.1.2 格拉布斯(Grubbs)检验法可用于检验多组测量均值的一致性和剔除多组测量值均值中的离群值,亦可用于检验一组测量值的一致性和剔除一组测量值中的离群值,检出的离群值个数不超过 1。

8.1.3 狄克逊(Dixon)检验法用于检验一组测量值的一致性和剔除一组测量值中的离群值,适用于检出一个或多个离群值。检出离群值的显著性水平 α (即检出水平)适宜取值是 5%。对于检出的离群值,按规定以剔除水平 α^* 代替检出水平 α 进行检验,若在剔除水平下此检验是显著的,则判此离群值为高度异常。剔除水平 α^* 一般采用 1%。上述规则的选用应根据实际问题的性质,权衡寻找产生离群值原因的代价以及正确权衡离群值的得益和错误剔除正常值的风险而定。

8.1.4 科克伦(Cochran)最大方差检验法用于检验多组测量值的方差一致性或剔除多组测量值中精密度较差的一组数据。

8.1.5 实验室内对于测定结果中的离群值判断和处理可用格拉布斯(Grubbs)检验法或狄克逊(Dixon)检验法;多个实验室平均值中的离群值判断和处理可用格拉布斯(Grubbs)检验法;测定结果方差中的离群值判断和处理可用科克伦(Cochran)最大方差检验法。

8.2 测定结果的数值修约

8.2.1 测定结果的数值修约按照 GB/T 8170 执行。

8.2.2 有效数字用于表示测量数字的有效意义。指测量中实际能测得的数字,由有效数字构成的数值,其倒数第二位以上的数字应是可靠的(确定的),只有末位数是可疑的(不确定的)。对有效数字的位数不能任意增删。

8.2.3 测定结果的有效数字位数主要取决于原始数据的正确记录和数值的正确计算。在记录测量值时,要同时考虑到计量器具的精密度和准确度,以及测量仪器本身的读数误差。对检定合格的计量器具,有效位数可以记录到最小分度值,最多保留一位不确定数字(估计值)。以实验室最常用的计量器具为例:

- 用天平(最小分度值为 0.1 mg)进行称量时,有效数字可以记录到小数点后面第四位,如 1.223 5 g,此时有效数字为五位;称取 0.945 2 g,则为四位;
- 用玻璃量器量取体积的有效数字位数是根据量器的容量允许差和读数误差来确定的,如单标线 A 级 50 mL 容量瓶,准确容积为 50.00 mL;单标线 A 级 10 mL 移液管,准确容积为 10.00 mL,有效数字均为四位;用分度移液管或滴定管,其读数的有效数字可达到其最小分度后一位,保留一位不确定数字;

- 分光光度计最小分度值为 0.001,因此,吸光度一般可记到小数点后第三位,有效数字位数最多只有三位;
- 带有计算机处理系统的分析仪器,往往根据计算机自身的设定,打印或显示结果,可以有很多位数,但这并不增加仪器的精度和可读的有效位数;
- 在一系列操作中,使用多种计量仪器时,有效数字以精确位数或有效位数最少的一种计量仪器的位数表示。

8.2.4 数字“0”是否为有效数字,与其在数值中的位置有关。当它位于非零数字前仅起定位作用,而与测量的准确度无关时,不是有效数字;当它用于表示与测量准确度有关的精确位数时,即为有效数字。

8.2.5 倍数、分数、不连续物理量的数值,以及不经测量而完全根据理论计算或定义得到的数值,其有效数字的位数可视为无限,这类数值在运算过程中按照需要定位。

8.2.6 由有效数字构成的测定值必然是近似值,因此,测定值的运算应按近似计算规则进行。

8.2.7 运算过程中,有效数字位数确定后,其余数字应按修约规则修约后舍去。

8.2.8 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 0.999 89 → 0.999 8。如果小数点后都是 9,最多保留小数点后 4 位。校准曲线的斜率 b 的有效位数,应与自变量 x 的有效数字位数相等,或最多比 x 多保留一位。截距 a 的最后一位数,则和因变量 y 数值的最后一位取齐,或最多比 y 多保留一位。校准曲线的斜率和截距有时小数点后位数很多,一般保留 3 位有效数字,并以幂表示。

8.2.9 表示精密度的相对标准偏差的有效数字根据分析方法和待测物的浓度不同,一般只取 1 位~2 位有效数字。

9 测定结果的报告

9.1 测定结果的计量单位应采用中华人民共和国法定计量单位。

9.2 化学分析指标的测定结果一般以毫克每升(mg/L)表示,浓度较低时,则以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

9.3 放射性指标的测定结果以贝可每升(Bq/L)表示。

9.4 其他指标的测定结果表示应按照 GB 5749 的限值要求执行。

9.5 平行样测定结果应在允许偏差范围内,并以其平均值表示测定结果。

9.6 测定结果有效位数与方法最低检测质量浓度保持一致,一般不超过 3 位有效数字。例如,一个方法的最低检测质量浓度为 0.02 mg/L,而测定结果报 0.088 mg/L 就不合理,应报 0.09 mg/L。

9.7 低于方法最低检测质量浓度的测定结果,应以小于方法最低检测质量浓度表示,如 $<0.005 \text{ mg/L}$ 。

9.8 需要时,应给出测定结果的不确定度范围,具体应按照 GB/T 27418 执行。

10 数据的正确性判断

各种离子在水体中处于相互影响、相互制约的平衡状态,任何一种影响因素的变化,都必然会使原有的平衡发生改变,达到新的平衡。因此,利用化学平衡理论,如电荷平衡、沉淀平衡等,可以及时发现较大的分析误差和失误,控制和核对数据的正确性,弥补质量控制不能对每份样品提供可靠控制的不足。表 2 中列出了水体中各种化学平衡、误差计算公式及评价标准。为计算方便,可建立测定数据的正确性检验程序,在报告测定结果的同时,报告正确性检验的计算结果。

表2 水体中各种化学平衡、误差计算公式及评价标准

化学平衡	误差计算公式	评价标准
阴离子与阳离子 ^a	$\frac{\sum \text{阴离子毫摩尔} - \sum \text{阳离子毫摩尔}}{\sum \text{阴离子毫摩尔} + \sum \text{阳离子毫摩尔}} \times 100\%$ 阴离子: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , F^- , ... 阳离子: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , ...	-10%~10%
溶解性总固体与离子总量 ^b	$\left[\frac{\text{溶解性总固体计算值(mg/L)}}{\text{溶解性总固体测定值(mg/L)}} - 1 \right] \times 100\%$ 计算值 = $\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + (60/122)\text{HCO}_3^-$	-10%~10%
溶解性总固体与电导率	$\frac{\text{溶解性总固体计算值(或测定值)}}{\text{电导率}}$	0.55~0.70
电导率与阴离子或阳离子 ^c	$\left[(\sum \text{阴离子毫摩尔} \times 100 / \text{电导率}) - 1 \right] \times 100\%$ 或 $\left[(\sum \text{阳离子毫摩尔} \times 100 / \text{电导率}) - 1 \right] \times 100\%$	-10%~10%
钙、镁等金属与总硬度(按 CaCO_3 计)	$\left[\frac{\text{总硬度计算值(mg/L)}}{\text{总硬度测定值(mg/L)}} - 1 \right] \times 100\%$ 计算值 = $(\text{Ca}^{2+} / 20 + \text{Mg}^{2+} / 12 + \text{Fe}^{3+} / 18.6 + \text{Mn}^{2+} / 27.5) \times 50$	-10%~10%
沉淀溶解平衡	$\frac{(\text{Ca}^{2+}) \times (\text{CO}_3^{2-})}{(\text{Ca}^{2+}) \times (\text{SO}_4^{2-})}$	$\frac{3.8 \times 10^{-9}}{2.4 \times 10^{-5}}$
	$\frac{(\text{Pb}^{2+}) \times (\text{CrO}_4^{2-})}{(\text{Pb}^{2+}) \times (\text{SO}_4^{2-})}$	$\frac{1.8 \times 10^{-14}}{1.7 \times 10^{-8}}$
^a 阴离子与阳离子的化学平衡计算中需考虑价态。 ^b 灼烧过程中, 大约有 1/2 的重碳酸盐分解, 以二氧化碳(CO_2)形式挥发, 故以 60/122 计算。 ^c 测量数据通常以质量浓度(mg/L)表示。计算离子和电导率的平衡时, 将质量浓度 $B^{Z\pm}$ 转换成毫摩尔浓度 c [$B^{Z\pm} / (M_B / Z)$], 并考虑离子的价态。具体方式如下: SO_4^{2-} 换算成 $\text{SO}_4^{2-} / 48$; Cl^- 换算成 $\text{Cl}^- / 35.5$; Ca^{2+} 换算成 $\text{Ca}^{2+} / 20$; Mg^{2+} 换算成 $\text{Mg}^{2+} / 12$; Fe^{3+} 换算成 $\text{Fe}^{3+} / 18.6$; Mn^{2+} 换算成 $\text{Mn}^{2+} / 27.5$; HCO_3^- 换算成 $\text{HCO}_3^- / 61$; 等等。其中, B 表示化合物, Z 表示化合价, M_B 表示化合物 B 的摩尔质量。		

参 考 文 献

- [1] GB/T 19000—2016 质量管理体系 基础和术语
 - [2] GB/T 27417—2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南
 - [3] GB/T 32467—2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制 术语及定义
 - [4] JJF 1005—2016 标准物质通用术语和定义
-