

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXXX—20XX

## 地质实验测试标准方法研制技术导则

Technical guidelines for geological experiment testing standard methods

（报批稿）

20XX – XX – XX 发布

20XX – XX – XX 实施

中华人民共和国自然资源部 发布



目 次

前 言 ..... III

1 范围 ..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 总则 ..... 3

5 研制程序..... 4

6 通用要求..... 4

7 预研与方案策划..... 4

8 方法技术条件优化研究..... 5

    8.1 一般技术条件优化研究..... 5

    8.2 关键技术条件优化研究..... 5

    8.3 草拟方法文本 ..... 5

9 实验室内方法确认..... 5

    9.1 一般要求 ..... 5

    9.2 资源性确认 ..... 6

    9.3 技术性确认 ..... 6

10 实验室间协作试验..... 8

    10.1 一般要求 ..... 8

    10.2 协作试验方案设计..... 9

    10.3 协作试验作业指导书..... 9

    10.4 协作实验室 ..... 9

    10.5 协作试验样品 ..... 10

11 试验结果评估与方法技术参数确定..... 11

    11.1 协作试验数据 ..... 11

    11.2 单一实验室数据 ..... 11

12 方法文本编写..... 11

    12.1 构成要素 ..... 11

    12.2 一般要求 ..... 12

    12.3 标准名称 ..... 12

    12.4 范围 ..... 12

    12.5 原理 ..... 13

    12.6 试验条件 ..... 13

    12.7 试剂或材料 ..... 13

    12.8 仪器设备 ..... 14

    12.9 样品 ..... 14

    12.10 试验步骤 ..... 15

12.11 试验数据处理 ..... 16

12.12 准确度 ..... 16

12.13 质量保证和控制 ..... 18

12.14 注意事项 ..... 18

12.15 警示 ..... 18

13 编制说明与记录 ..... 18

附 录 A （资料性） 实验室间协作试验报告格式..... 20

A.1 实验室间协作试验报告格式 ..... 20

## 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。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会(SAC/TC 93)归口。

本文件起草单位:国家地质实验测试中心、中国标准化研究院、中国地质调查局南京地质调查中心、山东省地质科学研究所。

本文件主要起草人:王苏明、安子怡、许春雪、王亚平、孙德忠、于振凡、朱家平、洪飞。



# 地质实验测试标准方法研制技术导则

## 1 范围

本文件确立了研制地质实验测试标准方法的总则、通用要求和预研与方案策划、方法技术条件优化研究、实验室内方法确认、实验室间协作试验、试验结果评估与方法技术参数确定、方法文本编写、编制说明与记录等各研制程序的技术工作规则。

本文件适用于地质实验测试标准方法的研制与修订，也适用于非标方法和实验室自制方法的研制与修订。

注：本文件基于化学分析方法编制，物性等其它类试验方法可参考使用。

## 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 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/T 3101 有关量、单位和符号的一般原则
- GB/T 6379 （所有部分）测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）（ISO/IEC 5725）
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定
- GB/T 15000.2 标准样品工作导则 第2部分：常用术语及定义
- GB/T 15000.3 标准样品工作导则(3) 标准样品 定值的一般原则和统计方法
- GB/T 20001.4 标准编写规则 第4部分：试验方法标准
- GB/Z 22553 利用重复性、再现性和正确度的估计值评估测量不确定度的指南
- GB/T 27025 检测和校准实验室能力的通用要求（ISO/IEC 17025）
- GB/T 27417 合格评定 化学分析方法确认和验证指南
- GB/T 28043 利用实验室间比对进行能力验证的统计方法
- DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范
- JJF 1001 通用计量术语及定义
- JJF 1059 测量不确定度评定与表示

## 3 术语和定义

GB/T 6379.1 、GB/T 27417和 JJF1001界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**准确度** accuracy

测试结果与接受参照值间的一致程度。

[来源：GB/T 6379.1-2004，3.6]

### 3.2

**正确度** trueness

由大量测试结果得到的平均数与接受参照值间的一致程度。

[来源：GB/T 6379.1-2004，3.7]

3.3

精密度 precision

在规定条件下，独立测试结果间的一致程度。

[来源：GB/T 6379.1-2004，3.12]

3.4

重复性 repeatability

重复性条件下的精密度。

[来源：GB/T 6379.1-2004，3.13]

3.5

重复性条件 repeatability conditions

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试条件。

[来源：GB/T 6379.1-2004，3.14]

3.6

重复性限 repeatability limit (r)

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值的概率为95 %。

[来源：GB/T 6379.1-2004，3.16]

3.7

再现性 reproducibility

再现性条件下的精密度。

[来源：GB/T 6379.1-2004，3.17]

3.8

再现性条件 reproducibility conditions

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，从同一被测对象相互独立进行的测试条件。

[来源：GB/T 6379.1-2004，3.18]

3.9

再现性限 reproducibility limit (R)

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值的概率为95 %。

[来源：GB/T 6379.1-2004，3.20]

3.10

方法确认 method validation

实验室通过试验，提供客观有效证据证明特定检测方法满足预期的用途。

[来源：GB/T 27417-2017，3.1]

3.11

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。

[来源：GB/T 27417-2017，3.2]

## 3.12

**实验室内方法确认 in-house method validation**

在一个实验室内，在合理的时间间隔内，用一种方法在预定条件下对相同或不同样品进行的分析试验，以证明特定检测方法满足预期的用途。

[来源：GB/T 27417-2017，3.3]

## 3.13

**实验室间方法确认 interlaboratory method validation**

在两个或多个实验室之间实施的方法确认。实验室依照预定条件用相同方法对相同样品的测定，以证明特定检测方法满足预期的用途。

[来源：GB/T 27417-2017，3.4]

## 3.14

**方法检出限 method detection limit**

某特定分析方法在给置信度内能够从试样中检出待测组分的最小浓度或最小量。

注1：这里说的“检出”是指“定性检出”，即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。可见检出限只是一种定性判断依据，而不是可以定量检出的待测物质的浓度。

注2：由一个实验室通过实验得到的方法检出限，为实验室方法检出限，由实验室间协作试验得到的方法检出限，为实验室间方法检出限。

## 3.15

**定量限 determination limit**

某特定分析方法在给置信度和允许误差范围内能够从试样中定量检出待测组分的最小浓度或最小量。

注1：也称报告限或定量检测下限。

注2：当检出待测组分的最小浓度或最小量介于检出限和定量限之间时，检测出来的值不一定准确（准确度就没有保障）。

## 3.16

**计量溯源性 metrological traceability**

通过具备证明文件的不间断的校准链，将测量结果与参照对象联系起来的测量结果的特性，校准链中的每项校准均会引入测量不确定度。

[来源：JJF1001，4.14]

## 3.17

**标准物质/标准样品 reference material (RM)**

具有一种或多种规定特性足够均匀且稳定的材料，已被确定其符合测量过程的预期用途。

[来源：GB/T 15000.2-2019，2.1.1]

## 3.18

**有证标准物质/有证标准样品 certified reference material (CRM)**

采用计量学上有效程序测定的一种或多种规定特性的标准样品，并附有证书提供规定特性值及其不确定度和计量溯源性的陈述。

[来源：GB/T 15000.2-2019，2.1.2]

## 4 总则

4.1 研制地质实验测试标准方法的目的是规范和统一不同实验室、不同人员对同类样品目标参数检测的技术方法和操作程序，为实验室检测活动及相应技术能力的确认评价提供技术依据。

4.2 研制地质实验测试标准方法的任务是提供准确测量各类地质样品一个或多个参数量值的检测方法，通过对前期建立和应用的检测方法的标准化研究，准确表述标准方法的操作步骤和测量方法等试验过程，

科学量化标准方法给出正确结果的能力（正确度）和重复结果的能力（精密度），有效确认标准方法具有与其目标用途相适宜的技术水平和适用范围。

## 5 研制程序

地质实验测试标准方法的研制程序一般应包括（但不限于）以下步骤：

- a) 预研和方案策划；
- b) 方法技术条件优化研究；
- c) 实验室内方法确认；
- d) 实验室间协作试验；
- e) 试验结果评估与方法技术参数确定；
- f) 方法文本编写；
- g) 编制说明与记录。

## 6 通用要求

6.1 地质实验测试标准方法应准确可靠、科学合理、成熟适用，应明确界定方法适用的检测样品、检测参数、测量范围、操作步骤和测量方式等技术内容。

6.2 地质实验测试标准方法的技术内容应依据试验研究结果确定，应建立计量溯源性，直接或间接溯源至相应的国际或国家计量标准。

6.3 地质实验测试标准方法的主要技术性能参数如方法检出限、测量范围、准确度（正确度和精密度）、结果的测量不确定度等应依据实验室内方法确认或实验室间协作试验数据确定，并经过有效验证。

6.4 地质实验测试标准方法的各项技术参数水平应满足相关地质规范的要求，应关注与相关标准技术要求的衔接并协调一致。

6.5 地质实验测试标准方法的编写应符合 GB/T 1.1 和 GB/T 20001.4 的规定，相关技术内容应符合 GB/T 14505 的要求。当某一检测项目有多种不同原理或分析技术方法时，应优先绿色分析方法，应将每种方法作为单独的标准或单独的部分予以编制。

6.6 地质实验测试标准方法的文字表述应结构严谨、层次分明、内容完整、逻辑性强、用词准确、叙述清楚，易于理解，无歧义。应结构统一、文体统一、术语统一和形式统一。量和单位应采用法定计量单位，并执行 GB 3101 等相关标准的规定。

6.7 地质实验测试标准方法应符合国家有关法律、法规的规定，不应有商业化的内容，不应影响标准的公正性。

## 7 预研与方案策划

7.1 通常在选择和确定研制标准方法项目时，应首先开展预研。预研一般包括但不限于以下内容：

- a) 拟研制标准方法需求调研；
- b) 相关领域国际、国外标准和国内标准的调研及比对分析；
- c) 相关领域分析技术进展及应用现状、标准技术水平及预期作用和效益情况；
- d) 相关法律法规和标准化相关规定及相关领域标准体系情况等。

7.2 通过对需求和相关资料综合分析研究确定标准研制项目后，应进行研制方案策划，研制方案一般包括但不限于以下内容：

- a) 研制目标与要求；
- b) 拟研制标准方法初步框架；
- c) 方法技术参数选择及确认方法；
- d) 方法条件优化试验设计；
- e) 试验所需试剂、材料、仪器设备、环境条件及试验样品等准备；
- f) 协作实验室选择与协作试验组织；

- g) 试验数据统计分析;
- h) 研制项目负责人、工作组、进度安排等。

## 8 方法技术条件优化研究

### 8.1 一般技术条件优化研究

8.1.1 方法技术条件优化研究一般包括但不限于以下内容:

- a) 样品前处理条件优化试验;
- b) 仪器测量条件优化试验;
- c) 干扰试验(选择性);
- d) 测量范围试验等。

8.1.2 一般可通过单因素试验或正交试验结果确定方法技术条件。

示例: 火焰原子吸收光谱法测定土壤中铜含量方法, 安排的技术条件优化试验为:

- a) 样品溶解体系选择试验:
    - 1) 硝酸( $\text{HNO}_3$ )-氢氟酸( $\text{HF}$ )-高氯酸( $\text{HClO}_4$ )样品溶解体系;
    - 2) 硝酸( $\text{HNO}_3$ )-盐酸( $\text{HCl}$ )-高氯酸( $\text{HClO}_4$ )样品溶解体系;
    - 3) 硝酸( $\text{HNO}_3$ )-盐酸( $\text{HCl}$ )样品溶解体系。
  - b) 样品溶解温度选择试验。选择 170℃、190℃、210℃、230℃、250℃和 270℃等 6 个温度点开展温度选择试验。
  - c) 仪器测量条件优化试验。对灯电流、原子化器高度、乙炔流量和光谱通带等仪器测量条件开展选择试验。
- 通过上述试验确定了该方法样品酸溶体系、溶解温度和火焰原子吸收光谱仪最佳测量条件等方法技术条件。

### 8.2 关键技术条件优化研究

关键技术条件优化研究主要针对标准中的关键问题、难点问题或争议较大的问题进行专门研究, 在对问题产生的背景、影响等进行试验研究的基础上, 提出合理的解决办法, 为确定标准内容提供基础数据和技术依据。

### 8.3 草拟方法文本

依据方法技术条件优化研究结果, 按照标准编写要求, 草拟方法文本, 供开展实验室内方法确认使用。方法文本内容一般包括但不限于以下内容:

- a) 适用范围;
- b) 方法原理;
- c) 试验条件;
- d) 试剂材料;
- e) 仪器设备;
- f) 样品要求;
- g) 试验步骤;
- h) 试验数据处理;
- i) 质控措施;
- j) 注意事项;
- k) 安全提示。

## 9 实验室内方法确认

### 9.1 一般要求

9.1.1 标准研制单位应按照 GB/T 27025 和 GB/T 27417 的要求, 对草拟方法文本(8.3)开展实验室内方法确认工作, 确认拟研制的标准方法满足预期用途或应用领域的需要后, 方可组织实施实验室间协作试验。

9.1.2 安排方法确认试验应依据方法预期用途选择合适的技术性能参数, 一般可选择正确度、精密度、

方法检出限和定量限、测量范围、线性相关系数、干扰试验（选择性）等主要技术性能参数。

9.1.3 开展方法确认的试验样品和标准物质应覆盖相应方法的样品基体类型和含量水平范围。

9.1.4 确认过程应有质控措施，以保证方法确认数据的有效性。

9.1.5 确认得到的方法技术性能参数应补充至方法草案文本中。

9.2 资源性确认

9.2.1 研制单位相关人员应掌握拟确认方法原理，熟悉方法流程和相关仪器设备的使用，并已获得授权。

9.2.2 研制单位应具备拟确认方法所要求的所有仪器设备（包括制样设备）和试剂材料，并在实施方法确认前核查满足方法要求，需校准的测量仪器和计量器具完成校准后还应确认符合拟确认方法的要求。

9.2.3 实验室环境设施条件应满足拟确认方法要求，当文本方法中涉及的相关仪器设备、试验样品、标准物质和人身安全等对环境条件有要求时，应按规定监测、控制和记录环境条件。

9.3 技术性确认

9.3.1 正确度

9.3.1.1 通过有证标准物质或已知量值的样品测定结果评估方法正确度，依据所得结果评估方法正确度。一般可通过下列途径（不限于）获得正确度试验的样品，按照以下次序，已知值的不确定度逐渐增大：

- a) 有证标准物质的标准值；
- b) 根据特定配方（如制备或稀释）确定的已知值；
- c) 使用已确认的、有较高准确度的方法确定的已知值；
- d) 加标回收。

9.3.1.2 正确度评估可采用以下方法（不限于）。

- a) 按DZ/T 0130《地质矿产实验室测试质量管理规范》中有关要求，一般至少应安排3个不同含量水平的样品，每个样品在重复性条件下平行测定3次，通过试验得到相对误差（RE）或对数差（ $\Delta \lg C$ ），依据相对误差或对数差允许限评估方法正确度。
- b) 使用t检验法进行统计检验。一般至少应安排3个不同含量水平的样品，每个样品在重复性条件下平行测定不少于6次，统计量t按公式（1）计算，当统计量t小于给定显著性水平（ $\alpha$ ）和自由度（ $f = n - 1$ ）时的临界值 $t_{\alpha} (n - 1)$ ，表明有证标准物质多次测定的平均值（ $\bar{x}$ ）与标准值（ $\mu$ ）无显著差异，方法的正确度可接受，反之为不可接受。

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S\sqrt{n}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $\bar{x}$ —— CRM多次检测结果平均值；
- $\mu$ —— CRM证书中给出特性量值或已知准确量值；
- $S$ —— CRM的检测结果的标准偏差；
- $n$ —— 测定次数（一般要求 $n \geq 6$ ）。
- c) 使用添加标准的回收率评估。加标样品至少3个即在方法测量范围内应高、中、低3个浓度水平，平行测试，可接受的回收率范围与分析物样品浓度及预期目标相关，通常可接受的回收率要求见表1。加标回收率按公式（2）计算：

$$P = (m_1 - m_2)/m_3 \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $P$  ——加标回收率（%）；
- $m_1$  ——加标样品测定值；
- $m_2$  ——空白样品或待测样品测定值；

$m_3$  ——标准加入量。

注：一般在无法获得适宜的有证标准物质时，可通过添加标准和加标回收率评估方法的偏差。加标后的总量应不超过方法测量上限，加标量过大计算得到的回收率存在不真实的风险。

表1 可接受的回收率范围

| 被测组分含量<br>(mg/kg) | 加标回收率<br>% |
|-------------------|------------|
| > 100             | 95 ~ 105   |
| 1 ~ 100           | 90 ~ 110   |
| 0.1~1             | 80 ~ 110   |
| < 0.1             | 60 ~ 120   |

### 9.3.2 精密度

9.3.2.1 通过在重复性条件下样品测定结果评估方法精密度。一般至少应安排 3 个不同含量水平的样品，每个样品在重复性条件下平行测定不少于 6 次，依据所得结果评估方法精密度。

9.3.2.2 精密度评估方法可采用以下方法（不限于）。

a) 按DZ/T 0130《地质矿产实验室测试质量管理规范》中有关要求通过试验得到相对偏差，依据相对偏差允许限评估方法精密度。

b) 利用相对标准偏差（RSD）。当已知相对标准偏差（RSD）允许限时，可利用RSD评估精密度。在重复性条件下得到的两个单一检测结果进行比较时，可按公式（3）进行评价。若满足公式（3），表明方法的精密度可接受；若不满足公式（3），表明方法的精密度不可接受。

$$|x_1 - x_2| \leq 2.8 \times \bar{x} \times RSD \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$x_1$ —— 第1次检测结果；

$x_2$ —— 第2次检测结果；

$\bar{x}$  —— 2次检测结果的平均值；

$RSD$  —— 相对标准偏差允许限。

在重复性条件下得到多个检测结果（ $n \geq 6$ ）时，可按公式（4）进行评价。若满足公式（4），表明方法的精密度可接受；若不满足公式（4），表明方法的精密度不可接受。

$$(S / \bar{x}) \times 100 \% \leq RSD \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\bar{x}$  ——  $n$ 次检测结果的平均值；

$S$  ——  $n$ 次检测结果的的标准偏差；

$RSD$  —— 相对标准偏差允许限。

### 9.3.3 方法检出限

9.3.3.1 评估方法检出限，一般采用方法为对全流程空白样品（或添加少量目标物的样品），重复  $n$ （ $n \geq 7$ ）次试验，得到  $n$  个测定值  $y_k$ （ $k=1, 2, \dots, n$ ），按公式（5）（6）计算出标准差，按公式（7）计算方法检出限。

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_k \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

$s$  ——  $n$ 次重复测定的标准偏差;  
 $n$  —— 样品重复测定次数;  
 $y_k$  —— 空白样品测定值 ( $k=1, 2, \dots, n$ );  
 $\bar{y}$  ——  $n$ 次重复测定的平均值。

$$MDL = 3s \dots\dots\dots (7)$$

式中:  
 $MDL$  —— 方法检出限。

- 9.3.3.2 对于特定类型的分析方法,也可按下列方法(不限于)确定方法检出限:
- a) 分光光度法,以扣除空白后的与0.01吸光度相对应的浓度值做为方法检出限。
  - b) 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点位且平行与浓度轴的直线相交时,其交点所对应的浓度即为该离子选择电极法的方法检出限。
  - c) 气相色谱法,一般为检测器恰能产生与噪音相区别的响应信号时所需进入色谱柱的被测物质的最小检测浓度,最小检测浓度系指最小测量单位体积所对应的浓度,即为方法检出限。

9.3.4 方法定量限

通常3倍的方法检出限或10倍空白标准偏差为方法定量限。当对检测数据质量要求较高或有特殊要求时,可为5-10倍的方法检出限。

9.3.5 测量范围

方法的测量范围通常取方法的定量限为测量下限,取校准曲线弯曲处作为方法测量范围的上限。通常该范围能够达到准确测定要求,如预估或测量后得知样品不在该方法测量范围内时,可通过调整取样品量、稀释或浓缩等方式保证测量的有效性。

9.3.6 校准与线性

一般应根据校准曲线的线性范围和样品预处理后预计的浓度或含量范围确定校准曲线工作范围。在预计校准曲线的浓度范围内考察线性范围,一般应在0%~150%(低含量)或50%~150%(高含量)范围内,均匀分布6个校准点(包括一个空白点)。制备的6个校准点至少要重复测定2次,建议3次或更多,检测顺序随机确定,由此得到的相关系数( $r$ )应不小于0.999。

9.3.7 干扰试验

- 9.3.7.1 通常干扰试验用于考察某一种或多种成分对目标物测量的影响。
- 注:焰原子吸收光谱法测定土壤中铜含量,铜为微量元素,干扰元素应主要考虑Ca、Mg、K、Na、Fe、Al等主量元素。干扰试验选择5.0  $\mu\text{g/mL}$ 的铜标准溶液,其中分别加入了不同浓度的干扰元素标准溶液,在同一条件下进行测量,通过测量结果评估各主量元素对目标元素铜的干扰情况。
- 9.3.7.2 干扰试验表明样品基体对检测结果有影响时,可通过试验确定消除或减少基体效应的方法。如光谱分析中有基体干扰、元素间谱线干扰、电离干扰等多种干扰因素,分析过程中可以考虑基体匹配、扣除谱线间干扰、加入释放剂等措施来降低或者减小干扰对目标测量物造成的影响。
- 9.3.7.3 分析方法常用的校准曲线测量法应在没有基体效应或已知基体对目标物测量的影响可忽略时才能使用。

10 实验室间协作试验

10.1 一般要求

- 10.1.1 协作试验安排执行 GB/T 6379.2,一般协作实验室(可用的实验室结果)不少于8家( $p \geq 8$ ),协作试验样品不少于5个水平( $q \geq 5$ ),每一个实验室都在重复性条件下对每一水平得到同样不少于3次( $n \geq 3$ )的重复性结果。
- 10.1.2 标准研制单位应有效组织实验室间协作试验计划,通过简洁明确的指导原则,使参与实验室可

以容易地遵守这些指导原则。指导原则中至少应包括试验目标、单元数量、每单元重复测定的数量、报告数据的方法和约定完成时间等内容，还应明确协作试验样品检测结果的验收准则。

## 10.2 协作试验方案设计

实验室间协作试验方案设计应便于协作试验的有效组织和实施，编制实验室间协作试验设计方案一般应包括但不限于以下内容：

- a) 协作试验目标；  
注：实验室间协作试验依据试验目标可分为精密度试验、正确度试验和方法检出限试验等。
- b) 协作实验室的数量和选择实验室的要求；
- c) 提供给参加协作试验实验室的作业指导书及主要内容；
- d) 协作试验样品数量、水平，试验样品的收集、制备、均匀性和稳定性评估方法，以及样品包装、标识、贮存、传递和运输方法；
- e) 协作实验室重复性检测数据可接受准则，一般应不大于拟研制标准方法给出的实验室内精密度，也可参照DZ/T 0130给出的相关精密度的要求给出可接受限值，以及出现不可接受数据的复测要求；
- f) 设计协作试验报告表格，结果报告时间；
- g) 数据汇总方式、拟采用的各项统计技术、异常结果（包括离群值）的处理和调查策略、拟给出的方法技术参数等。

## 10.3 协作试验作业指导书

10.3.1 标准研制单位应提供标准方法草案，同时为确保协作试验人员能正确理解标准方法草案，顺利开展协作试验，还应编制协作试验作业指导书。

10.3.2 协作试验作业指导书一般应包括下列内容：

- a) 协作试验所涉及的仪器设备、试剂、环境及一些关键操作步骤等必要说明和相关要求；
- b) 开展标准方法草案方法验证工作的要求和有关说明；
- c) 协作试验样品的数量、编号、保存方法、大致含量范围及样品制备说明和均匀性稳定性检验情况等相关内容；
- d) 协作试验样品重复次数、重复检测结果的验收准则，协作试验结果报告格式、报出数据的个数、有效位数、结果计量单位以及返回试验结果时间等相关要求；
- e) 注：协作试验结果一般可按比标准方法规定的有效数字位数至少多一位的方式报出；
- f) 要求参与实验室在重复性条件下独立进行样品检测，在规定时间内提交协作试验结果，实施有效的质量监控，并反馈试验中出现的异常和对该标准方法的修改建议。每个参加协作试验的单位应提交协作试验报告，协作试验报告格式见附录A。

## 10.4 协作实验室

### 10.4.1 协作实验室数量

10.4.1.1 协作实验室一般应不少于8家（ $p \geq 8$ ）。当由于方法技术局限、仪器设备昂贵或其它等原因，参加协作试验的实验室无法满足8家时，可选择5-6家实验室，但提交协作试验数据不能少于8组，需有实验室提交2组数据，要求提交的2种数据应出自不同时间、不同人员和/或不同仪器设备。

10.4.1.2 协作实验室一般应从预期将使用研制标准方法的实验室中随机抽取。选择的协作实验室应有足够的代表性，必要时还应考虑参加实验室所处地域的代表性。

10.4.1.3 协作试验组织方应采用适当的方法对拟选择的协作实验室进行评价，应能证实其有能力且按照相关作业指导书的要求完成协作试验工作，包括确认其具备协作试验标准方法相关技术领域的工作经历，具备相应的仪器设备和设施环境，具备有经验的协作试验人员，开展了方法验证工作等，并对其协作试验结果进行可接受性评价。

### 10.4.2 协作实验室任务

10.4.2.1 协作实验室应严格按照“协作试验作业指导书”的要求，开展协作试验样品检测工作。

10.4.2.2 检测协作试验样品前，应首先对标准方法草案实施方法验证工作，方法验证与方法确认的程

序相同，可依据本文件第 8 章的要求实施资源性验证和技术性验证，但方法验证的技术参数可结合实际情况需要酌情选定。完成方法验证，确认能够正确实施标准方法草案并符合方法要求后，才能开展协作试验样品检测工作。

10.4.2.3 协作实验室应对协作试验样品检测工作进行全流程的质量控制，应对每个样品每项检测特性的重复性检测数据进行可接受性评估，评估合格后方可提交协作试验结果。

## 10.5 协作试验样品

### 10.5.1 一般要求

10.5.1.1 协作试验样品数量应不少于 5 个水平 ( $q \geq 5$ )。由于样品制备困难等其它原因无法获得 5 个水平样品以及样品量不能满足 10.1.1 要求的测量次数时，应在可接受评估的基础上酌情减少，一般至少应有高中低 3 个水平的试验样品。

10.5.1.2 协作试验样品应与所研制标准方法适用的检测对象相同。

10.5.1.3 协作试验样品的制备、粒度要求等参照相关标准规范。

10.5.1.4 协作试验样品发放前均应统一编号，明确标识。当采用有证标准物质做为协作试验样品时，应重新编号发放（盲样形式）。

10.5.1.5 协作试验样品发放前，其检测特性量应通过均匀性检验和稳定性检验，确保协作试验数据的差异不是由于样品之间或样品本身的变异所致。均匀性检验和稳定性检验的方法、检测结果的评估和判定可依据 GB/T 28043 之附录 B 执行和/或 GB/T 15000.3 等标准物质研制的要求进行。

a) 当使用有证标准物质作为协作试验样品时，无需做均匀性检验和（或）稳定性检验。如需分装，应避免分装过程中的交叉污染，确保分装容器的洁净和瓶口密封。

b) 当使用多个有证标准物质按一定比例混合后作为协作试验样品时，需做均匀性检验和（或）稳定性检验。

c) 对于岩石矿物等已经证明性质稳定的样品，可以不做稳定性检验。对于地下水样品、生物样品等较不稳定的样品，一般至少在样品发放前和结果回收后进行稳定性检验。

10.5.1.6 当协作试验样品的特性量值可能随时间而改变时，应规定每个样品的检测时间，协调参加实验室尽量在大致的相同时间内进行检测，协作实验室应报告收到样品的时间和每个样品的检测时间。

10.5.1.7 如精密度试验、正确度试验和方法检出限试验三个试验合并进行时，协作试验样品应分别满足每个试验对样品水平和量值范围的要求。

### 10.5.2 精密度协作试验样品要求

10.5.2.1 精密度协作试验样品检测特性值的 5 个水平（浓度）应尽量覆盖标准方法的有效测量范围，兼顾高中低含量水平。当一个样品含多个特性值时，应尽量保证每个检测特性值的水平值范围。

10.5.2.2 化学物相分析用精密度协作试验样品，应覆盖涉及矿种的主要矿物类型，在满足检测元素总量不少于 5 个水平的同时，还应包含主要相态的 3 个 ~ 4 个水平。化学形态和价态分析用精密度协作试验样品，也应尽量分别按检测元素总量和各形态分量准备 3 个 ~ 5 个水平样品。

### 10.5.3 正确度协作试验样品要求

10.5.3.1 正确度协作试验样品应首选有证标准物质。

10.5.3.2 自行制备的正确度协作试验样品，应有效确定特性量的参考值（指定值）。一般可采用以下方法确定特性量参考值：

a) 根据特定配方制备（如制造或稀释）已知样品（含量）所确定的参考值；

b) 使用绝对法或已确认的、与研制标准方法不同原理且有较高准确度的方法所确定的参考值；

c) 根据有证标准物质的并行检测或比对所确定的参考值；

d) 通过权威实验室定值或多家实验室比对确定的参考值。

10.5.3.3 对于化学物相分析，无有证标准物质时，宜采用下列方法进行综合评估：

a) 单矿物选择性分离试验；

b) 单矿物加标回收试验；

- c) 其它物理分析方法对比验证;
- d) 化学物相分析实验结果与矿物相理论计算结果的比对验证。

11 试验结果评估与方法技术参数确定

11.1 协作试验数据

11.1.1 汇总协作试验数据

将协作试验数据汇总于表2，并经核查确认无误。对粗大存疑数据应分析原因，必要时可要求参加实验室核查其存疑数据。

表2 某测量特性（组分）协作试验原始数据汇总表

| 实验室<br>( <i>p</i> =8) | 水平 ( <i>q</i> =5) (单位: ) |   |   |   |   |
|-----------------------|--------------------------|---|---|---|---|
|                       | 1                        | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1                     |                          |   |   |   |   |
|                       |                          |   |   |   |   |
|                       |                          |   |   |   |   |
| 2                     |                          |   |   |   |   |
|                       |                          |   |   |   |   |
|                       |                          |   |   |   |   |
| ...                   |                          |   |   |   |   |
| 8                     |                          |   |   |   |   |
|                       |                          |   |   |   |   |
|                       |                          |   |   |   |   |

11.1.2 试验结果的一致性和离群值检查

依据GB/T 6379.2，采用检验数据一致性图方法（h统计量和k统计量）、柯克伦（Cochran）法、格拉布斯（Grubbs）法等方法检验试验结果的一致性、离群实验室或离群数据。应经综合分析确定是否剔除离群实验室或离群数据。

11.1.3 方法技术参数统计

11.1.3.1 GB/T 6379.2 给出了方法精密度参数统计方法。一个实验室和一个水平测试数据的组合称为协作试验的一个单元。平衡均匀水平试验的数据应为：一项有 *p* 个实验室和 *q* 个水平的测试，列成 *p* *q* 个单元的表，每个单元包含  $n_{ij}$  次重复测试结果，以此来计算重复性标准差和再现性标准差等标准方法的技术参数。可计算各水平的总均值、重复性限（*r*）和再现性限（*R*）的最终结果，有函数关系的 *r* 和 *R* 值，应附函数拟合曲线图。

11.1.3.2 GB/T 6379.4 给出方法正确度参数统计方法，可计算方法偏倚（ $\delta$ ）及范围。

11.1.3.3 当无法给出正确度时，可给出测量不确定度。测量不确定度可依据 JJF 1059 给出的方法评估，也可参照 GB/Z 22553，采用实验室间协作实验数据评定研制标准方法所得结果的测量不确定度。

11.1.3.4 计算加标回收率。

11.2 单一实验室数据

一般方法检出限、测量范围，线性等方法参数由研制单位依据试验数据给出，见本文件9.3。对于无法组织实施协作试验的方法技术参数，也可依据见本文件9.3给出。

12 方法文本编写

12.1 构成要素

12.1.1 地质实验测试标准方法由必备要素、必备/可选要素和可选要素构成（见表 3），应按表 3 序

号顺序编写。

12.1.2 必备要素分别为封面、前言、范围、原理、试剂材料、仪器设备、样品、试验步骤、试验数据处理、准确度、质量保证和质量控制等要素，编制每项标准均应包含必备要素。

12.1.3 必备/可选要素分别为规范性引用文件、术语和定义，编制每项标准均应包含必备/可选要素的章编号和标题设置，其内容可根据文件的具体情况选择有或空白。

12.1.4 可选要素分别为目次、引言、符号和缩略语、试验条件、注意事项、附录、参考文献和警示等要素，编制每项标准时根据文件的具体情况选取可选要素。

表3 地质实验测试标准方法构成要素

| 序号 | 标准构成要素  | 要素类型    | 编写规则（本章中涉及的对应条款） |
|----|---------|---------|------------------|
| 1  | 封面      | 必备要素    |                  |
| 2  | 目次      | 可选要素    |                  |
| 3  | 前言      | 必备要素    |                  |
| 4  | 引言      | 可选要素    |                  |
| 5  | 范围      | 必备要素    | 12.4             |
| 6  | 规范性引用文件 | 必备/可选要素 |                  |
| 7  | 术语和定义   | 必备/可选要素 |                  |
| 8  | 符号和缩略语  | 可选要素    |                  |
| 9  | 原理      | 必备要素    | 12.5             |
| 10 | 试验条件    | 可选要素    | 12.6             |
| 11 | 试剂或材料   | 必备要素    | 12.7             |
| 12 | 仪器设备    | 必备要素    | 12.8             |
| 13 | 样品      | 必备要素    | 12.9             |
| 14 | 试验步骤    | 必备要素    | 12.10            |
| 15 | 试验数据处理  | 必备要素    | 12.11            |
| 16 | 准确度     | 必备要素    | 12.12            |
| 17 | 质量保证和控制 | 必备要素    | 12.13            |
| 18 | 注意事项    | 可选要素    | 12.14            |
| 19 | 附录      | 可选要素    |                  |
| 20 | 参考文献    | 可选要素    |                  |
| 21 | 警示      | 可选要素    | 12.5             |

12.2 一般要求

地质实验测试标准方法文本应按 GB/T 1.1和 GB/T 20001.4 的规定编写，适用时部分要素的编写应按下列内容细化。

12.3 标准名称

标准名称由三段名称元素构成：引导元素、主体元素和补充元素。对应地质实验测试标准方法的名称元素构成即为：分析方法适用的对象+所测的指定特性+分析方法。

示例：铜矿石 铜含量的测定 原子吸收光谱法

12.4 范围

12.4.1 应简要说明标准方法适用的检测对象、所测的指定特性和分析方法，必要时可给出样品制备方式（酸溶、碱熔或密闭）、实施试验的场所（实验室、现场或在线等）。

12.4.2 应给出方法检出限和测定范围。当该标准方法包含多个测定特性时，应逐一给出方法检出限和测定范围。

12.4.3 应明确该标准方法的适用界限、不适用情况及相关说明。当该标准方法中包含几种方法时，应分别给出适用范围。

示例：

本文件规定了原子吸收光谱法测定铜矿石中铜的含量。方法检出限为XX (mg/kg) 和（或）测量范围为XX (mg/kg) –XX (mg/kg) ”。

本文件适用于原子吸收光谱法测定铜矿石中铜的含量。

本文件不适用于基质中X元素含量大于XX (mg/kg) 的铜矿石中铜含量的测定（对于涉及基体干扰的方法）。

## 12.5 原理

应简明表述标准方法的基本原理、方法性质和定量/定性依据。化学分析方法还应给出主要反应式。

## 12.6 试验条件

12.6.1 当标准方法应在规定试验条件下实施全过程时，如温度、湿度、洁净度等应在本条款明确描述开展试验的条件要求。

12.6.2 当标准方法中某个环节需在规定的试验条件下实施时，在明确描述开展试验的条件要求的同时，应标注条款号或直接在分析步骤条款中给出。

示例：氯化钙法提取土壤中重金属元素，6.3 提取：在  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  恒温条件下，以 25 r/min 翻转振荡提取 120 min。方法规定了温度、转数和时间的试验条件。

## 12.7 试剂或材料

12.7.1 试剂材料由引导语和详述试验中所使用的试剂或材料的清单构成。试剂或材料清单的引导语，应根据试剂或材料的具体情况适当描述引出。

示例1：除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

示例2：5.1 纯水，符合 GB/T 6682 规定的二级水。

12.7.2 当分析方法需要使用特殊要求的实验用水时，应简要给出制备方法、检测指标和检测验证方法。

12.7.3 试剂和/材料的清单应依次给出：

- a) 以市售形态使用的试剂或材料（不包含溶液）。直接使用的市售形态试剂应给出化学名称、分子式、纯度（或浓度、密度等）、化学文献登记号（CAS号），固体产品应注明结晶水。仅在制备某试剂和/或材料过程中所使用的试剂和/或材料不应列出。

示例1：硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )： $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ ，分析纯。

示例2：无水四硼酸锂 ( $\text{B}_4\text{H}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ )，分析纯，99.0%。CAS 号：12007-60-2。

- b) 溶液和悬浮液（不包括标准滴定溶液和标准溶液）。应给出溶液浓度（或大约浓度）和制备方法，必要时给出使用期限（有效期）。溶液的浓度以质量分数或体积分数给出，应用毫克每千克 (mg/kg)，克每克 (g/g) 或毫升每升 (mL/L) 或其分倍数表示；若以质量浓度给出，应用克每升 (g/L) 或其分倍数表示。如果溶液由另一种特定溶液稀释配制，可用“稀释V1 至V2”表示，将体积V1特定溶液稀释为总体积为V2的最终混合物；也可以用“V1 + V2”表示，将体积为V1特定溶液加入到体积为V2的溶剂中。

示例1：氢氧化钠溶液 (10 g/L)：称取氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ) 10g，用少量纯水溶解并稀释至 1L，冷却至室温。

示例2：硝酸溶液 (1+9)：将 100 mL 硝酸 ( $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ ，分析纯) 缓慢加入到 900 mL 纯水中，摇匀。

- c) 标准滴定溶液和标准溶液。应给出标准滴定溶液和标准溶液的浓度、制备方法、标定方法和/或比对验证方法，必要时给出使用期限（有效期）。如使用有证溶液标准物质需核查包装、标签、证书、有效期等内容。标准滴定溶液浓度应表示为物质的量浓度，单位为摩尔每升 (mol/L) 或摩尔每立方米 (mol/m<sup>3</sup>)。浓度的数值应用整数或小数，符号为c。用于标定标准溶液的溶液浓度表示与标准滴定溶液相同。标准溶液浓度应用克每升 (g/L) 或其分倍数表示。

示例1：

乙二胺四乙酸二钠标准溶液 (0.01 mol/L)。

- a) 配制：称取乙二胺四乙酸二钠盐 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 3.72 g，加纯水微热溶解，冷至室温，移入1000 mL 容量瓶中，加纯水稀释至刻度，摇匀。至少放置1天后标定。
- b) 标定：吸取钙标准溶液（见X.X）10.0mL于250mL锥形瓶中，用纯水稀释至50mL，加入氢氧化钠溶液（见X.X）2mL、酸性铬蓝K-萘酚绿B混合溶液（见X.X）3滴~4滴，立即用乙二胺四乙酸二钠溶液（见X.X）滴定到试液由酒红色变为蓝色为终点。随同标定做空白试验。

c) 计算：乙二胺四乙酸二钠溶液的浓度按公式（1）计算：

$$c(EDTA - 2Na) = \frac{c \times V_1}{V - V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$c(EDTA-2Na)$  —— 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

$c$  —— 钙标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

$V_1$  —— 移取钙标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V$  —— 滴定时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V_0$  —— 空白溶液消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)。

示例2：

5.5 铅标准贮备溶液（1000.0 mg/L）：称取金属铅（ $w_{pb} \geq 99.99\%$ ）1.0000g，置于250ml烧杯中，加入硝酸溶液（见X.X）10mL 于电热板上加热至完全溶解，微沸除去氮的氧化物，取下冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，加纯水稀释至刻度，摇匀。

5.6 铅标准中间溶液（100.0 mg/L）：移取铅标准贮备溶液（见5.5）10.00 mL于100 mL容量瓶中，加入硝酸溶液（见X.X）1mL，加纯水稀释至刻度，摇匀。

5.7 铅标准工作溶液（10.0 mg/L）：移取铅标准中间溶液（见5.56）10.00 mL于100 mL容量瓶中，加入硝酸溶液（见X.X）1mL，加纯水稀释至刻度，摇匀。

d) 指示剂。应给出指示剂的浓度（或大约浓度）制备方法，必要时给出使用期限（有效期）。

示例：酚酞乙醇溶液（5g/L）：称取酚酞（ $C_{20}H_{14}O_4$ ）0.5 g，溶于乙醇（ $C_2H_6O$ ，95%）中，并用乙醇稀释到 100mL，混匀，冷藏保存。

e) 辅助材料（干燥剂等）。应给出辅助材料的规格和性能。

示例：慢速定量滤纸  $\Phi = 11\text{ cm}$ 。

12.7.4 适用时，应特别指明各类溶液的贮存条件、注意事项和贮存期。

## 12.8 仪器设备

12.8.1 应给出标准方法中所使用的仪器设备的通用名称，应规定出所使用的仪器设备应满足的最低性能要求，包括仪器设备的功能、主要性能指标、精度等级、检定或校准要求及相关特殊要求等。实验室常规仪器设备除外。

示例1：电子天平，最大称量值 200 g，可读精度：0.0001 mg。

示例2：气相色谱/质谱仪：具电子轰击（E）电离源。

12.8.2 编写仪器设备的顺序为：

- a) 制样设备（适用时）；
- b) 测量仪器；
- c) 辅助设备或装置等。

12.8.3 不注明仪器设备型号、商标等信息。

12.8.4 对于非市售仪器设备应给出规格和要求，特殊类型的仪器设备或非商品装置应给出图示以及安装和调试方法。组装后的仪器性能如需验证，应在“分析步骤”中给出具体方法。

12.8.5 当仪器设备对环境条件和安全性有明确规定时，应明示。

## 12.9 样品

12.9.1 应给出试验样品的制备方法、预处理方法等所有步骤（例如研磨、干燥等），明确样品应满足的条件。对于固体试样应给出标准方法对试样的粒径、大约质量等要求；对于液体试样应给出对试样的体积、保护剂、保存条件、容器类型等具体要求。必要时，应给出样品的保存方法、保存时间、贮存条件以及其它特殊要求等内容。

示例1：样品粒径不大于 0.074 mm。样品应在 100℃-105℃烘 1 h 后，置于干燥器中，冷却至室温。

示例2：采集的水样应置于玻璃瓶中，并尽快分析，如不能立即分析时，应加入硫酸至  $pH < 2$ ，置于 4℃保存，保存时间不超过 5 d。

12.9.2 应给出称取或量取样品的方法及对准确程度和份数的要求。适用时，可根据预估待测目标物的大致含量，分别给出称取的样品重量。

示例1：样品用质量表示时，称取确定量表示方法为：“称取 5 g 试料，精确至 0.0001 g ” 或“ $m=(5.0000 \pm 0.0001)$  g”。

示例2：

|                                      |          |
|--------------------------------------|----------|
| 根据预估样品中锌的含量，按表 1 称取试料量，精确至 0.0001 g。 |          |
| 表1 试料量                               |          |
| 锌的质量分数<br>%                          | 试料量<br>g |
| 2.00 ~ 20.00                         | 0.30     |
| 20.00 ~ 30.00                        | 0.20     |

示例3：试料用体积表示时，量取体积量表示为：“量取 10.00 mL  $\pm$  0.05 mL 的试验溶液” 或 “量取 10.0 mL  $\pm$  0.5 mL 的试验溶液”。

12.9.3 试验过程中，如有必要保留某一试验步骤得到的产物（例如，滤液、沉淀、残余物）作为以后某试验步骤的“样品”，应明确说明，并用大写拉丁字母标识，当以后的试验过程用到它时，便于识别。

示例1：保留滤液 B，用于后续钠含量的测定。

示例2：溶液 A——由测定硫酸钙得到的滤液 C。

12.10 试验步骤

12.10.1 一般要求

12.10.1.1 应按操作步骤顺序分条编写标准方法的所有试验步骤。一般包括但不限于以下内容（适用时）：

- a) 仪器调试；
- b) 校准曲线绘制；
- c) 样品测试；
- d) 空白样品测试；
- e) 标准物质和质控样品测试等。

12.10.1.2 试验步骤中涉及到仪器设备、试剂材料等，应在其名称后用括号注明在本标准文件中相应的条款号。

12.10.2 仪器调试

一般应给出仪器参考条件，给出仪器使用前的调试和核查的方法、步骤和要求，以及核查频率的要求等。

示例：气相色谱参考条件

进样口温度：280 ℃，不分流；

进样量：1.0 μL，柱流量：1.0 mL/min（恒流）；

柱温：35 ℃开始保持2 min；以15 ℃/min升温至150 ℃，保持 5 min；以3 ℃/min 升温至290 ℃，保持2.0 min。

12.10.3 校准曲线绘制

12.10.3.1 应给出绘制校准曲线所用标准溶液的制备方法和步骤，给出校准曲线系列的点数和每个点的含量（水平），明确校准曲线含量的计量单位。

注：校准曲线也称“标准曲线”和“工作曲线”。

12.10.3.2 校准曲线的浓度范围应覆盖正常操作条件下的被测量范围，校准曲线的点数一般除零点外应不少于 5 点，一般浓度值应等距离的分布在被测量范围。使用时可给出相关系数的要求，例如应不小于 0.999。如果一条校准曲线在最低浓度到最高浓度范围内不能满足相关要求，可考虑分多段制作校准曲线。

12.10.3.3 当基体效应对测试结果有效性的影响不可忽略时，应使用含有与实际样品类似基体的标准溶液系列进行校准曲线的绘制。

- 12.10.3.4 当标准方法需使用有证标准物质进行校准时，应给出标准物质的选择要求。
- 12.10.3.5 适用时，可给出校准曲线的核查要求。

12.10.4 样品测试

- 12.10.4.1 应按样品测定过程的先后顺序表述每一个分析测定步骤，包括测定条件、相关参数等详细内容。
- 12.10.4.2 适用时，应明确给出分析步骤中的所有实验工作参数和环境条件要求。

12.10.5 空白试验样品测试

- 12.10.5.1 标准方法需要验证试剂纯度、实验室环境和仪器背景时，应要求进行空白试验。
- 12.10.5.2 应给出标准方法对空白试验样品的制备要求，空白试验样品应与实际样品测试同时进行，即在相同的操作条件下进行，除不加实际样品外，实验步骤和操作方法同实际样品完全一样。

注：所用试剂应取自同一试剂瓶。

- 12.10.5.3 空白试验样品一般应制备 2~3 份。

12.10.6 标准物质和/或质控样品测试

- 12.10.6.1 应给出标准方法计量溯源性的验证要求。
- 12.10.6.2 一般用有证标准物质或加标回收的方法，验证方法的有效性、检查实际样品检测过程的受控情况。必要时，应明确使用有证标准物质的名称、数量、编号等相关内容。
- 12.10.6.3 验证试验应与试料测试平行进行，验证试验步骤同试料完全一样。

12.11 试验数据处理

- 12.11.1 应给出试验结果的表示方法或结果计算方法，应说明试验结果的计算公式、公式中使用符号的含义、表示量和结果的单位、计算结果表示到小数点后位数或有效位数。

示例：

按公式（1）计算固体样品中待测物的质量分数：

$$w(B) = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- $w(B)$ ——样品中待测物B的质量分数，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）；
- $\rho$ ——测定溶液中待测物质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- $\rho_0$ ——空白溶液中待测物质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- $V$ ——测定溶液体积，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）；
- $m$ ——被称取样品的质量，单位为克（ $\text{g}$ ）。

- 12.11.2 表示量的单位的符号应符合 GB/T 3101。
- 12.11.3 计算结果表示的小数点后位数或有效位数，应根据所用仪器及相关计量器具的实际精度给出，数值修约应符合 GB/T 8170。

12.12 准确度

12.12.1 一般要求

- 12.12.1.1 方法准确度一般由精密度、正确度和测量不确定度表征。
- 12.12.1.2 所以方法均应给出方法精密度。
- 12.12.1.3 可获得有证标准物质或可以按照 10.5.3 的要求确定协作试验样品特性量值时，应给出方法正确度。
- 12.12.1.4 当不能或不便于给出方法正确度时，可给出方法所得结果的测量不确定度。
- 12.12.1.5 对于无法开展实验室间协作试验的方法，应依据 GB/T 27025 的要求，给出实验室内方法确认获得的相关技术参数。

12.12.1.6 实验室间协作试验数据统计参数和结果可在资料性附录中给出。

12.12.2 精密度

12.12.2.1 应给出通过实验室间协作试验获得实验室内和实验室间方法精密度的相关技术参数，如重复性限（*r*）和再现性限（*R*）等，可依据方法特性按照 GB/T 20001.4 附录 B 和/或 GB/T 6379.2 给出的示例表征精密度，还应给出参加协作试验的实验室数量、协作试验样品类型、数量、测试组分、浓度水平等相关信息，

示例：

8个实验室对5个不同含量的XX试验样品开展精密度协作试验，表X 给出了协作试验获得的与样品含量（浓度）相关的重复性限（*r*）和再现性限（*R*），可依据表中给出的公式计算求得相应含量的重复性限（*r*）和再现性限（*R*）。

表X 矿石中锰元素测试方法精密度技术参数表

| 测定组分 | 单位   | 水平范围（ <i>m</i> ） | 重复性限（ <i>r</i> ）           | 再现性限（ <i>R</i> ）           |
|------|------|------------------|----------------------------|----------------------------|
| Mn   | μg/g | 109~1169         | $r = 9.223\ 3 + 0.144\ 9m$ | $R = 0.389\ 4m^{0.980\ 1}$ |

在同一实验室，由同一检测人员使用相同的设备，按相同的测试方法（本文件给出的方法），在短时间内对同一试验获得的两次独立测试结果的均对值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5 %。

在不同实验室，由不同的检测人员使用不同的设备，按相同的测试方法（本文件给出的方法），在短时间内对同一试验获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5 %。

12.12.2.2 对于无法开展实验室间协作试验的方法，可给出实验室内方法确认获得的方法精密度，如相对偏差（*RD*%）或相对标准偏差（*RSD*%）等。

12.12.3 正确度

12.12.3.1 应给出通过实验室间协作试验或获得方法正确度的相关技术参数，如方法偏倚（*δ*），还应给出参加协作试验的实验室数量、协作试验用有证标准物质编号、特性量值等相关信息。

示例：

8个实验室对编号为GBW07156、GBW07157和GBW07186铅矿石标准物质开展了正确度协作试验，表X 给出了协作试验获得的方法正确度参数。

表X 铅矿石中铅元素测试方法正确度参数表

| 测定组分                | Zr（%）    |          |          |
|---------------------|----------|----------|----------|
| CRM 编号              | GBW07156 | GBW07157 | GBW07186 |
| 标准值（%）              | 0.138    | 0.925    | 3.46     |
| 测试平均值（%）            | 0.139    | 0.930    | 3.44     |
| 方法偏倚（ <i>δ</i> ）（%） | 0.001    | 0.005    | -0.023   |
| $\delta - AS_R$ （%） | -0.003   | -0.009   | -0.056   |
| $\delta + AS_R$ （%） | 0.005    | 0.019    | 0.010    |

12.12.3.2 对于无法开展实验室间协作试验的方法，可给出实验室内方法确认获得的方法正确度，如误差（*RE*）、相对误差（*RE*%）或加标回收率（*P*%）等。

示例：

实验室对GBW XXXX和GBW YYYY有证标准物质中某组分进行测定，

GBW XXXX的相对误差分别为：*RE*%<sub>(min)</sub>——*RE*%<sub>(max)</sub>。

12.12.4 测量不确定度

当给出研制标准方法所得结果的测量不确定度时，应给出测量不确定度的评估方法，即依据 JJF 1059 或 GB/Z 22553 给出，测量不确定度的表示一般为1-2位有效数字。

### 12.13 质量保证和控制

12.13.1.1 针对研制标准方法的特点，应给出质量保证和控制的关键点、控制方法、控制频率、质量控制的接受限及特殊要求等相关内容。

12.13.1.2 可给出首次采用本标准方法开展方法验证的建议，执行相关质量控制标准的建议。

12.13.1.3 当测试结果与其它数值有相关性时，应给出对结果进行综合性评估的方法和建议。

12.13.1.4 当存在干扰时，应说明可能的干扰物、限量、消除方法和具体步骤。

### 12.14 注意事项

12.14.1 为指导正确使用本标准，应给出的必要提示。

12.14.2 对容易形成疑义或引起歧义的内容，应给出的必要提示。

12.14.3 实验操作过程中一些经验和技巧，不便在标准正文中表述的内容。

12.14.4 应给出产生“三废”的相关试剂的处理事项说明。

### 12.15 警示

标准文件涉及的测试样品、试剂、分析步骤，如对健康或环境可能有危险或可能造成伤害，应指明所需的注意事项，以引起该标准使用者的警惕。

a) 属于一般性的或来自于测试样品，应在标准文件正文首页标准名称下给出。

示例：

警示—— 使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

b) 来自于特定的试剂或材料，应在“试剂或材料”标题下给出。

示例：

警示—— 配制硫酸溶液，不当稀释会发生危险！应在搅拌情况下，将硫酸缓慢倒入水中！

c) 属于分析步骤所固有的，则应在“分析步骤”的开始给出。

示例：

警示—— 分析步骤中所用到的试剂硝酸、硫酸、高氯酸、氢氟酸具有强腐蚀性，检测人员应按规定要求佩戴防护器具，并在通风厨内操作。

警示—— 使用原子吸收光谱仪测定样品溶液，应按规定方法点燃或熄灭空气—乙炔火焰，以避免可能引起的爆炸危险！

## 13 编制说明与记录

### 13.1 编制说明

13.1.1 标准方法编制说明一般应包括如下内容：

- 研制工作简况：包括任务来源、协作单位、主要工作过程、标准主要起草人及其所做的工作等；
- 标准编制原则和确定标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据）。修订标准时，应列出与原标准的主要差异和理由及新旧标准水平的对比；
- 采用国际标准和国外先进标准的情况（包括采用对象的选取，采标一致性程度的确定，与采标对象差异的原因），与国际、国外同类标准水平的对比情况；
- 主要试验验证情况和预期达到的效果；
- 与现行法律、法规、政策及相关标准的协调性；
- 重大分歧意见的处理经过和依据（应包括对征求意见中比较集中的主要技术问题的处理情况）；
- 标准作为强制性标准或推荐性标准的建议；
- 贯彻标准的要求和措施建议（组织措施、技术措施、过渡办法等内容）；
- 废止现行有关标准的建议；
- 其他应予说明的事项。

13.1.2 地质实验测试标准方法编制说明中应汇总研制过程中的方法技术条件优化研究、实验室内方法确认和实验室间协作试验等相关原始数据。

### 13.2 记录

研制单位至少（不限于）应保存以下方法研制记录：

- a) 方法预研与策划方案相关资料与记录；
- b) 方法技术条件优化研究相关原始数据（原始谱图）及结论；
- c) 实验室内方法确认全部原始（原始谱图）及结论；
- d) 实验室间协作试验策划方案及作业指导书；
- e) 实验室间协作试验样品制备记录及均匀性和稳定性检验数据；
- f) 参加协作试验实验室的结果报告；
- g) 协作试验数据统计过程和结果等记录；
- h) 方法文本草案、征求意见稿、送审稿、报批稿及征求意见记录。

附 录 A  
(资料性)  
实验室间协作试验报告格式

实验室间协作试验报告格式

# 实验室间协作试验报告

标准名称： \_\_\_\_\_  
委托单位： \_\_\_\_\_  
标准研制负责人： \_\_\_\_\_  
协作试验单位： \_\_\_\_\_  
协作试验负责人： \_\_\_\_\_  
提交报告时间： \_\_\_\_\_

## 1. 协作试验概况

### 1.1 参加协作试验人员

表 1-1 参加协作试验人员汇总表

| 序号  | 姓名 | 学历 | 职称 | 承担协作试验的工作内容 |
|-----|----|----|----|-------------|
| 1   |    |    |    |             |
| 2   |    |    |    |             |
| ... |    |    |    |             |
| n   |    |    |    |             |

### 1.2 协作试验样品及质控样品

### 1.3 协作试验主要测量仪器

表 1-2 协作试验主要测量仪器汇总表

| 序号  | 仪器名称 | 规格/型号 | 仪器编号 | 溯源方式 | 校准/检定报告编号 |
|-----|------|-------|------|------|-----------|
| 1   |      |       |      |      |           |
| 2   |      |       |      |      |           |
| ... |      |       |      |      |           |
| n   |      |       |      |      |           |

## 2. 协作试验方法验证

### 2.1 测量仪器参数（优化后的仪器测量条件）

### 2.2 方法验证获得的技术参数

开展协作实验前，协作实验室开展协作试验方法的验证工作，应通过试验获得方法检出限、精密度、正确度、回收率等技术参数，表明能够正确使用协作试验方法。试验数据和获得技术参数应列于表 2-1 至表 2-5（不限于）。

### 2.3 协作试验方法改进建议（适用时）

当认为协作试验方法有关键内容的改进或不使用时，应尽快通知该方法研制单位。

由于协作试验的目标是多个实验室同时对协作试验的方法进行评价，因此试验中对验证方法文字规定的内容的任何偏离，均应说明，必要时也应及时通知方法研制单位统一修改。

表 2-1 方法验证技术参数汇总表

| 检测项目  | 检测项目 1 |          | 检测项目 2 |          | 检测项目 n |          |
|-------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
|       | 方法给出参数 | 方法验证获得参数 | 方法给出参数 | 方法验证获得参数 | 方法给出参数 | 方法验证获得参数 |
| 方法检出限 |        |          |        |          |        |          |
| 精密度   |        |          |        |          |        |          |
| 正确度   |        |          |        |          |        |          |
| ...   |        |          |        |          |        |          |

表 2-2 方法检出限数据表

| 项目               | 检测项目 1 | 检测项目 2 | ... | 检测项目 n |
|------------------|--------|--------|-----|--------|
| n 次测量结果（单位）      |        |        |     |        |
| 平均值（ $\bar{x}$ ） |        |        |     |        |
| 标准偏差（s）          |        |        |     |        |
| 检出限（3s）          |        |        |     |        |
| 备注（适用时）          |        |        |     |        |

表 2-3 方法精密度数据表

| 项目               | 检测项目 1 | 检测项目 2 | ... | 检测项目 n |
|------------------|--------|--------|-----|--------|
| 试验样品编号           |        |        |     |        |
| n 次测量结果（单位）      |        |        |     |        |
| 平均值（ $\bar{x}$ ） |        |        |     |        |
| 相对标准偏差（RSD%）     |        |        |     |        |
| 备注（适用时）          |        |        |     |        |

表 2-4 方法正确度数据表

| 项目               | 检测项目 1 | 检测项目 2 | ... | 检测项目 n |
|------------------|--------|--------|-----|--------|
| 标准物质编号（CRM）      |        |        |     |        |
| CRM 标准值±不确定度（单位） |        |        |     |        |
| 实验室测量结果（单位）      |        |        |     |        |
| 相对误差（RE%）        |        |        |     |        |
| 备注（适用时）          |        |        |     |        |

表 2-5 方法测量范围数据表

| 项目       | 检测项目 1              | 检测项目 2 | ... | 检测项目 n |
|----------|---------------------|--------|-----|--------|
| 测定下限（单位） |                     |        |     |        |
| 测定上限（单位） |                     |        |     |        |
| 备注（适用时）  | 取样量、定容体积或校准曲线个点浓度等。 |        |     |        |

注：方法验证获得的其它参数可参照上述表式给出。

3、协作试验结果

3.1 依据协作试验结果，对协作试验方法进行评价（主要对方法的检出限、精密度、正确度、可操作性、适用性给出评价）。

3.2 对标准方法的改进意见和建议。

3.3 试验中出现的问题及解决方法。

3.4 协作试验数据

表 3-1 某组分精密度数据汇总表（以单元素测试数据为例）

| 检测序号            | 检测结果（单位： ）   |              |              |              |              | 备注 |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----|
|                 | 水平 1<br>样品编号 | 水平 2<br>样品编号 | 水平 3<br>样品编号 | 水平 4<br>样品编号 | 水平 5<br>样品编号 |    |
| 1               |              |              |              |              |              |    |
| 2               |              |              |              |              |              |    |
| 3               |              |              |              |              |              |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |              |              |              |              |              |    |
| 标准偏差            |              |              |              |              |              |    |
| 相对标准偏差          |              |              |              |              |              |    |

注：i 为实验室代码

表 3-2 某组分有证标准物质/标准样品测试（CRM）数据汇总表

| 检测序号            | 检测结果（单位： ） |          |     |   | 备注 |
|-----------------|------------|----------|-----|---|----|
|                 | CRM 1 编号   | CRM 2 编号 | ... | n |    |
| 1               |            |          |     |   |    |
| 2               |            |          |     |   |    |
| 3               |            |          |     |   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |            |          |     |   |    |
| CRM 标准值         |            |          |     |   |    |
| 相对误差（RE%）       |            |          |     |   |    |

注：i 为实验室代码

表3-3 某组分加标回收数据汇总表（适用时）

| 检测序号            | 检测结果（单位： ） |       |       |       |       |       | 备注 |
|-----------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
|                 | 样品编号       | 加标量 1 | 加标量 2 | 加标量 3 | 加标量 4 | 加标量 5 |    |
| 1               |            |       |       |       |       |       |    |
| 2               |            |       |       |       |       |       |    |
| 3               |            |       |       |       |       |       |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |            |       |       |       |       |       |    |
| 回收率%            |            |       |       |       |       |       |    |

注：i 为实验室代码