

# 中国地质调查局地质调查技术标准

DD2014—15

---

## 地下水污染调查评价样品分析 质量控制技术要求

中国地质调查局

---

2014年7月



# 目 次

前言 .....	III
引言 .....	IV
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语与定义 .....	1
4 总则 .....	4
5 地下水样品分析内部质量控制 .....	5
5.1 无机分析内部质量控制 .....	5
5.1.1 无机分析检测项目 .....	5
5.1.2 无机分析检测样品 .....	6
5.1.3 无机分析方法 .....	7
5.1.4 无机分析过程控制要求 .....	9
5.2 有机分析内部质量控制 .....	11
5.2.1 有机分析检测项目 .....	11
5.2.2 有机分析检测样品 .....	13
5.2.3 有机分析方法 .....	14
5.2.4 有机分析过程控制 .....	15
6 地下水样品分析外部质量控制 .....	18
6.1 现场考核 .....	18
6.1.1 现场考核依据 .....	18
6.1.2 现场考核程序 .....	18
6.1.3 现场考核实施 .....	18
6.2 比对考核 .....	19
6.2.1 比对考核方法 .....	19
6.2.2 比对工作程序 .....	19
6.2.3 比对考核范围 .....	19
6.2.4 比对频次 .....	19
6.2.5 比对项目 .....	19
6.2.6 比对结果判定 .....	19
6.2.7 比对结果处理 .....	20
6.3 质量监控样考核 .....	20
6.3.1 质量监控样考核方法 .....	20
6.3.2 质量监控样品制备 .....	20
6.3.3 质量监控样考核频次: .....	20
6.3.4 质量监控样考核结果评价 .....	21
6.3.5 质量监控样考核结果处理 .....	21

6.4	结果抽查.....	21
6.4.1	结果抽查方法.....	21
6.4.2	抽查频次次数.....	22
6.4.3	抽查结果处理.....	22
6.5	检查验收.....	22
附录 A (规范性附录)	地下水样品测试结果报告格式及检测结果汇总表.....	23
附录 B (规范性附录)	地下水检测项目、目标检出限和推荐的分析方法.....	29
附录 C (资料性附录)	气相色谱/质谱调谐物质特征离子丰度.....	39
附录 D (资料性附录)	地下水污染调查评价样品分析质量报告格式.....	40

## 前 言

本标准按照GB1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由中国地质调查局提出并归口。

本标准起草单位：国家地质实验测试中心、中国地质大学（北京）。

本标准主要起草人：王苏明 刘 菲 饶 竹 安子怡 王亚平 孙德忠 许春雪 徐志杰。

本标准由中国地质调查局负责解释。

# 引 言

《地下水污染调查评价样品分析质量控制技术要求》以国内外现行实验测试技术质量控制标准为基础，针对全国地下水污染调查评价对实验测试工作的需要，依据相关国家标准、DZ/T 0130《地质矿产实验室测试质量管理规范》和DD 2008-01《地下水污染地质调查评价规范》的要求，结合地下水污染调查评价样品分析特点，在对前期地下水污染调查评价样品分析质量控制成果全面总结基础上编制而成。

《地下水污染调查评价样品分析质量控制技术要求》是DD 2008-01《地下水污染地质调查评价规范》中“样品检测”部分的实施细则。使用DD 2008-01《地下水污染地质调查评价规范》时，“样品检测”部分按《地下水污染调查评价样品分析质量控制技术要求》执行。

# 地下水污染调查评价样品分析质量控制技术要求

## 1 范围

本标准规定了地下水污染调查评价样品分析质量控制总则和内部及外部质量控制的技术要求。

本标准适用于地下水污染调查评价样品分析的质量控制,也适用于地下水污染调查评价样品分析质量的检查验收,其它地下水样品分析可参照执行。

## 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,仅所注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 4650 工业用化工产品采样词汇

GB/T 6379 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 12999 水质采样 样品的保存和管理技术规定

GB/T 27025 检测和校准实验室能力的通用要求(ISO/IEC 17025)

GB/T 27043 合格评定 能力验证的通用要求(ISO/IEC 17043)

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

DD 2008-01 地下水污染地质调查评价规范

ISO Guide 30 Terms and definitions used in connection with reference materials (标准样品常用术语及定义)

ISO/IEC GUIDE 99 International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (国际计量学词汇——基础和通用概念及相关术语)

ISO11843-1 Capability of detection -- Part 1: Terms and definitions (检测能力 第一部分:术语和定义)

## 3 术语与定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**实验室样品 laboratory sample**

为送往实验室供检验或测试而制备的样品。

[ GB/T 4650 ]

### 3.2

**试样 test sample**

由实验室样品制备的从中抽取试料的样品。

[ GB/T 4650 ]

### 3.3

#### **试料 test portion**

从试样中取得的（如试样与实验室样品两者相同，则从实验室样品中取得），并用以进行检验或观测的一定量的物料。

[ GB/T 4650 ]

### 3.4

#### **测试结果 test result**

用规定的测试方法所确定的特性值。

[ GB/T 6379 ]

### 3.5

#### **分析批 analytical run**

用相同的方法、相同的试剂、同时或在连续时间内对每个分析的样品作同样的操作。每批内的样品应有相似的组成。

注：分析批是分析质量控制的基本单元。

### 3.6

#### **准确度 accuracy**

测试结果与接受参照值间的一致程度。

注：术语准确度，当用于一组测试结果时，由随机误差分量和系统误差即偏倚分量组成。

[ GB/T 6379 ]

### 3.7

#### **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。

注1：正确度的度量通常用术语“偏倚”表示。

注2：正确度曾被称为“均值的准确度”，一般不推荐这样做。

[ GB/T 6379 ]

### 3.8

#### **偏倚 bias**

测试结果的期望与接受参照值之差。

注：与随机误差相反，偏倚是系统误差的总和。偏倚可能由一个或多个系统误差引起。系统误差与接受参照值之差越大，偏倚就越大。

[ GB/T 6379 ]

### 3.9

#### **精密度 precision**

在规定条件下，独立测试结果间的一致程度。

注1：精密度仅仅依赖于随机误差的分布而与真值或规定值无关。

注2：精密度的度量通常以不精密度表达，其量值用测试结果的标准差来表示，精密度越低，标准差越大。

注3：“独立测试结果”指的是对相同或相似的测试对象所得的结果不受以前任何结果的影响。精密度的量化度量严格依赖于规定的条件，重复性条件和再现性条件为其中两种极端情况。

[ GB/T 6379 ]

### 3.10

#### **验证 Varification**

提供客观证据证明给定项目满足规定的要求。

示例1: 证实在测量取样量小至 10 mg 时, 对于相关量值和测量程序而言, 给定参考物质如同声称的一样均匀。

示例2: 证实已达到测量系统的性能和法定要求。

示例3: 证实满足目标不确定度。

注1: 适用时, 应考虑测量不确定度。

注2: 物品可以是, 例如一个程序、测量程序、物质、化合物或测量系统。

注3: 规定要求可以是诸如满足生产商的规定。

注4: 法制计量的验证, 在 VIML (国际法制计量术语) 中和通常的合格评定中的定义, 是属于对测量系统的检查和加标记和/或出具检定证书。

[ ISO/IEC GUIDE 99 ]

### 3.11

#### 确认 **Validation**

规定要求满足预期用途的验证。

注: 确认包含三个重要组成部分:

—— 分析要求特定的最终用途;

—— 从有计划的实验过程中获得的数据, 从中可以计算出适当的方法性能参数;

—— 证实, 是通过将性能数据与诸如方法适用性方面的要求进行充分的比较来进行。

示例: 例: 一个通常用于测量水中氮的质量浓度的测量程序, 其测量结果间可比较的特性。

[ ISO/IEC GUIDE 99 ]

### 3.12

#### 标准物质/标准样品 (**RM**) **reference material**

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。

注 1: RM 是一个通用术语。

注 2: 特性可以是定量的或定性的 (例如: 物质或物种的特征属性)。

注 3: 用途可包括测量系统的校准、测量程序的评估、给其他材料赋值和质量控制。

注 4: 在同一测量过程中, 单一 RM 不能既用于校准又用于结果的确认。

注 5: VIM 有一个类似的定义 (见 ISO/IEC 指南 99: 2007, 5.13), 但限定“测量”的术语仅用于定量而不能用于定性。然而, ISO/IEC 指南 99: 2007, 5.13 的注 3 中明确包括定性的概念, 称作“名义特性”。

[ ISO Guide 30 ]

### 3.13

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

采用计量学上有效程序测定了一种或多种规定特性的标准物质/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。

注1: 值的概念包括定性, 如特征属性或序列, 该特性的不确定度可用概率来表示。

注2: 标准样品生产和定值所采用的计量学上有效程序已在本部分和 GB/T 15000.3 中给出 (ISO Guide 34 和 ISO Guide 35 中给出)。

注3: GB/T 15000.4 给出了证书内容的导则。

注4: VIM 有一个类似的定义 (见 ISO/IEC 指南 99: 2007, 5.14)。

[ ISO Guide 30 ]

### 3.14

#### 方法检出限 **method detection limit**

某特定分析方法在给定的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: 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。

[ ISO11843-1 ]

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份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：当检出待测组份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）。

[ ISO11843-1 ]

3.16

**空白试验 blank test**

空白试验又称空白测定，指与试料测试同时进行，除不加试料外，其余完全与试料测试相同的独立试验。空白试验所得结果称为空白试验值。

3.17

**基体效应（基质效应） matrix effect**

试样中待测组分以外的一种或多种特性对被测量值的影响总和。

3.18

**校准曲线 calibration curve**

校准曲线是用于描述待测试样的浓度或量与相应的测量仪器的响应量或其他指示量之间的定量关系的曲线。

3.19

**加标回收率 recovery ratio of standard addition**

在测定试样的同时，于同一试样的子样中加入一定量的已知标准进行测定，将其测定结果扣除样品的测定值，计算回收率。

$$\text{回收率}(\%) = [(\text{加标试样测得量} - \text{试样测得量}) / \text{加标量}] \times 100\%$$

3.20

**目标检出限 goal detection limit**

规定的实验室选用分析方法检出限的最低要求。

## 4 总则

4.1 承担地下水污染调查评价样品分析任务的实验室（以下简称实验室）应在其实验室资质认定或实验室认可授权的技术能力范围内，承担地下水污染调查评价样品相关检测项目的分析任务。

4.2 实验室应将地下水污染调查评价样品分析工作纳入本单位的质量管理体系，应对承担地下水污染调查评价样品分析任务实施合同评审，制定相应的工作计划，明确从样品接收（含协助采集样品）、样品保存、样品检测和结果报告等各主要流程环节上的责任、权限和全过程质量控制措施等相关要求。

4.3 实验室应有足够的人员开展地下水污染调查评价样品分析，承担有机分析的技术人员应不少于3名，主要技术骨干应通过地下水污染调查评价相关标准、规范和分析技术培训，取得培训合格证书和授权。应确认负责有机分析报告授权签字人的相关技术能力，并保持主要技术骨干和分析人员的相对稳定。

4.4 实验室的设施和环境条件应满足地下水样品对环境条件的要求，满足仪器设备正常工作对环境条件或设施的要求，满足地下水检测项目相对应技术标准规定的环境要求，满足分析人员的健康、安全与环保要求。

a) 地下水分析的实验室应确认检测设施和环境不对检测结果产生不良影响，实验室应确保互不相容检测的相对独立的实验空间，防止交叉污染，以满足地下水污染样品检测项目的要求。

注：例如挥发性有机污染物和半挥发性有机污染物分析实验室的隔离。

b) 实验室应有冷藏室或足够空间的冷藏设备，确保所有送到实验室的、需要在约 4℃ 条件下冷藏保存的地下水样品按相应标准规定的条件存放。

4.5 实验室仪器设备的配置应满足地下水污染调查评价样品检测工作的需要，包括测量仪器、测量标准、标准物质和辅助设备等。测试仪器的准确度、检出限、灵敏度等技术参数应达到相应标准、规范的要求。

a) 地下水样品无机分析实验室一般应配备：电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES）和/或电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）、原子吸收光谱仪（AAS）、原子荧光光谱仪（AFS）、分光光度分析仪（COL）、离子选择性电极（ISE）、离子色谱仪（IC）等分析仪器。

b) 地下水样品有机分析实验室一般应配备：气相色谱仪（GC）、气相色谱-质谱仪（GC-MS）、高效液相色谱仪（HPLC）、吹扫捕集、固相萃取、旋转蒸发等有机分离富集配套装置。

4.6 实验室应能够证实其地下水污染调查评价样品分析工作所涉及的全部量值能溯源至国家计量基（标）准或国际测量标准。

4.7 实验室应及时向送样单位提交地下水样品检测结果报告，报告的内容应按照 GB/T 27025 要求，包含应有的各项信息，电子版检测报告的审核与控制与文本报告一致，地下水有机污染物分析报告应包含质量控制报告，报告格式见附录 A。

a) 实验室在某测试项目测定完成后，应有专人立即检查室内质量控制结果是否在允许限以内，核对有无漏项，结果与其它相关项目有无矛盾。一旦发现问题，应及时查找原因，尽量杜绝差错。

b) 送样单位对检测结果有异议时，如水样还在有效期内，应及时安排复测；如水样超期或已经没有样品，双方协商解决。必要时重新采样。

## 5 地下水样品分析内部质量控制

### 5.1 无机分析内部质量控制

#### 5.1.1 无机分析检测项目

5.1.1.1 区域调查地下水样品无机分析检测项目 35 项，其中现场检测项目 7 项，室内检测项目 28 项，见表 1。

5.1.1.2 重点区调查地下水样品无机分析检测项目 5 项，其中现场检测项目 7 项，室内必测项目 28 项、选测项目 19 项，见表 2。

5.1.1.3 重点区调查土壤理化和无机分析选测检测项目 20 项，见表 3。

5.1.1.4 除上述检测项目外，还可结合研究区的特点及实际情况增加相关无机分析选测检测项目。

表1 区域调查地下水样品无机分析检测项目表

项目类型	检测项目名称	项目数
现场	气温、水温、pH 值、电导率、氧化还原电位、溶解氧、浊度	7
无机	溶解性总固体、总硬度、高锰酸盐指数、偏硅酸、硝酸根、亚硝酸根、铵根、硫酸根、碳酸根、重碳酸根、氯离子、氟离子、碘离子、钠、钾、钙、镁、铁、锰、铅、锌、铜、镉、六价铬、汞、砷、硒、铝	28

表2 重点区调查地下水样品无机分析检测项目表

项目类型		检测项目名称	项目数
现场		气温、水温、pH值、电导率、氧化还原电位、溶解氧、浊度	7
无机	必测	溶解性总固体、总硬度、高锰酸盐指数、偏硅酸、硝酸根、亚硝酸根、铵根离子、硫酸根、碳酸根、重碳酸根、氯离子、氟离子、碘离子、钠、钾、钙、镁、铁、锰、铅、锌、铜、镉、六价铬、汞、砷、硒、铝	28
	选测	挥发性酚类（以苯酚计）、氰化物、阴离子合成洗涤剂（水源地必测）、硫化物（特殊地区必测）、总磷、溴、总铬、钡、铍、钼、镍、硼、锑、银、铊 可按总样量的10-20%比例，增加总 $\alpha$ 放射性和总 $\beta$ 放射性、总大肠菌群和细菌总数、高氯酸盐	19

表3 重点区调查土样无机分析检测项目表

项目类型	检测项目名称	项目数
理化	土壤含水量、土壤酸碱度、可溶盐、氧化还原电位、阳离子交换容量(CEC)、土壤颗粒级配、土壤有机质含量、土壤粘土矿物组成	8
无机	镉、汞、砷、铜、铅、总铬、锌、镍、总磷(TP)、总氮(TN)、氟化物、氰化物	12

### 5.1.2 无机分析检测样品

#### 5.1.2.1 样品接收

5.1.2.1.1 接收样品时，应核对采样记录、送样编号、容器、保存条件、样品体积、采样时间等内容，符合规定要求方可签收。

5.1.2.1.2 地下水无机分析样品的采样体积、容器、保护剂、保存时间和保存方法见表4。

5.1.2.1.3 重点区和其它无机检测项目样品的送样要求参照相应分析标准或其它相关规定执行。

5.1.2.1.4 对于个别不符合送样要求、确实无条件重新采集的样品，且经评估其送样的轻微不符合对检测结果的影响基本可忽略时，可双方商定解决，在签收单中明确记录，并在实验室提交的检测报告中注明。

#### 5.1.2.2 样品标识

实验室接收样品后，应及时登记编号，作好唯一性标识和状态标识，确保样品在实验室分析流通过程中不被混淆。

#### 5.1.2.3 样品存储

实验室应按照相关要求保存地下水无机分析样品。对检测之后有可能重新使用的样品，应确保其在流传过程中不被污染、变质和丢失。各类样品及检测项目应在规定保存时间内完成检测工作。

表 4 地下水无机分析样品体积、容器与保存要求

序号	检测项目	采样容器和体积	保存方法	保存时间	备注
1	溶解性总固体、总硬度、高锰酸盐指数、偏硅酸、硝酸根、亚硝酸根、铵根离子、硫酸根、碳酸根、重碳酸根、氯离子、氟离子、碘离子、钠、钾、钙、镁、铁、阴离子合成洗涤剂、总磷、溴、pH 值、六价铬、砷、硼	G 或 P 1L	原样	10d	1. 水样应尽快测定； 2. 亚硝酸根、高锰酸盐指数、碳酸根、重碳酸根等项目开瓶立即先测。
2	锰、铅、锌、镉、总铬、硒、铝、铜、钡、铍、钼、镍、锑、银、铊、汞	G, 0.5L	HNO <sub>3</sub> , pH≤2	30 d	保护剂应预先加入采样瓶中
3	挥发酚类、氰化物	G, 1L	NaOH, pH≥12, 冷藏	24h	
4	硫化物	G (棕色) 0.5L	每 100 mL 水样加入 4 滴已酸锌溶液 (200 g/L) 和氢氧化钠溶液 (40 g/L), 避光	7 d	
注1: G — 硬质玻璃瓶; P — 聚乙烯瓶; d — 天; h — 小时。					

### 5.1.3 无机分析方法

#### 5.1.3.1 方法选择

5.1.3.1.1 实验室应依据地下水污染调查评价样品分析的特点和检测项目的要求，建立一套以大型仪器设备为主体的分析方法配套方案，选择分析方法的原则为：

- a) 应满足客户的要求。
- b) 应符合相应的法规、标准和规范要求。
- c) 所选择分析方法的检出限、准确度（正确度、精密度）等质量参数符合相关规定要求。
- d) 应统筹考虑仪器设备配置、技术优势、分析成本、周期和效率等因素，为了提高分析工作效率，在满足多组分分析质量的前提下，应优先选择多组分同时测定的分析方法。

5.1.3.1.2 实验室应首选标准方法（国家标准、行业标准或国际标准），在没有标准方法的情况下可采用通过确认的非标准方法。实验室应关注所选标准方法中给出的适用范围、浓度水平和样品基体，确保选择的标准方法适用于地下水污染调查评价样品分析。

5.1.3.1.3 当一个待测组分有多种分析方法可选时，应根据待测组分大致含量范围、基体情况和质量要求优选分析方法。

5.1.3.1.4 所有被选用的无机分析方法，都应进行方法确认。只有经证实其质量参数满足要求的分析方法，才可用于地下水污染调查评价样品的检测。实验室选用分析方法的检出限应不高于 DD2008-01 规定的目标检出限（见附录 B）。

注1：目标检出限是选用分析方法至少应达到的检出限水平。

注2：方法检出限的要求原则是：首选方法检出限低于相应组分的背景值，次之是方法检出限低于相应组分的限值，再次之为方法检出限等于相应组分的限值。

5.1.3.1.5 分析方法的准确度（正确度和精密度）采用检测标准物质或加标回收率试验的方法确定，依据检测结果分别计算分析方法的准确度（正确度和精密度）。一般应尽量选择某组分高、中、低三个含量段的标准物质，采用选定的分析方法对每一个标准物质的每个目标物进行 12 次测定，每个标准物

质的单次测量值和 12 次测量的平均值均符合表 5 “选择无机分析方法的准确度（正确度和精密度）允许限”的要求为合格。如没有适宜的标准物质，可采用加标回收的方法。选择高、中、低三个含量加标，采用选定的分析方法对每一个加标测定 12 次，测得的每个单次加标回收率和 12 次检测的平均加标回收率均符合表 5 的要求为合格。

注：加标回收的加标量可以关注方法检出限 10-20 倍的含量点、地下水质量标准规定的界限点和方法校准曲线有效测量范围的高点。

5.1.3.1.6 实验室应建立地下水污染调查评价样品检测项目的分析方法列表，跟踪标准方法变更，定期更新方法质量参数。

**表 5 选择无机分析方法的准确度（正确度和精密度）允许限**

控制项目	正确度允许限	精密度允许限	备注
标准物质单次检测结果	$\leq C \pm 2S$	相对偏差 $\leq 15\%$	1. C 为标准推荐值； 2. $RD(\text{相对偏差}) = (X_1 - X_2) / (X_1 + X_2) \times 100\%$ 。
标准物质 12 次检测平均值	$\leq C \pm S$	相对偏差 $\leq 10\%$	
无机组分单次回收率	90-110%	相对偏差 $\leq 20\%$	相对偏差按回收量和加标量计算，公式同上。
无机组分平均回收率	95-105%	相对偏差 $\leq 15\%$	同上

### 5.1.3.2 分析方法确认

5.1.3.2.1 方法确认是对一个分析方法的系统评价，通过实验证明某方法能够满足特定检测目标的需要和相关规定要求。实验室应按 GB/T 27025 和 DZ/T 0130 的要求，对所使用的标准方法和/或非标方法进行确认。在证实方法可以满足专门需要的同时，也证明实验室能够正确运用相关方法的技术能力。

5.1.3.2.2 方法确认通常包含以下步骤：

- a) 确定分析要求；
- b) 设计一组实验；
- c) 进行实验；
- d) 实验数据处理，计算方法参数；
- e) 评估方法适用性；
- f) 编制确认报告和作业指导书。

5.1.3.2.3 方法确认应得到如下技术参数（但不仅限于）：

- a) 方法灵敏性（方法检出限）；
- b) 正确度（误差、相对误差或回收率）；
- c) 精密度（偏差、相对偏差或变异系数等，或重复性和再现性）；
- d) 测量范围；
- e) 耐久性/抗干扰性。

5.1.3.2.4 方法确认通常在以下情况下进行：

- a) 首次采用的任一方法（标准方法、非标方法）进行样品分析前；
- b) 实验室研发建立的方法；
- c) 仪器设备、实施或工作环境发生变化或长期停用后应重新确认；

- d) 方法改进或方法偏离;
  - e) 对分析方法获得的结果作趋势分析, 发现系统性偏差;
  - f) 已确认标准方法发生变更涉及到检测方法原理、仪器设施、操作方法时。
- 5.1.3.2.5 方法确认的技术方法通常应为下列一项或多项的组合:
- a) 有证标准物质和标准物质;
  - b) 内部制备的质控样品(已知值样品);
  - c) 实际样品;
  - d) 统计方法;
  - e) 与其它标准方法或已经确认的准确方法得到结果的比对;
  - f) 不同人、不同仪器设备得到结果的比对;
  - g) 不同实验室得到结果的比对。
- 5.1.3.2.6 在方法确认过程中, 若标准方法中的关键步骤表述过于简单, 有可能影响检测结果, 应结合实验室仪器设备配置和方法条件优化实验结论, 将详细操作步骤编制成内部作业指导书。
- 5.1.3.2.7 完成方法确认后, 应编制方法确认报告。方法确认报告至少应包括下列内容:
- a) 方法名称和方法编号;
  - b) 适用范围;
  - c) 实验试剂与仪器设备;
  - d) 方法步骤及条件;
  - e) 注意事项, 如干扰、关键步骤或重要实验条件的把握等;
  - f) 验证试验数据汇总与分析, 主要包括校准曲线(各点浓度水平、相关系数)、方法正确度(有证标准物质、回收率等)、方法精密度(重复性、RSD等)、方法检出限、实际样品测试和各类比对结果等;
  - g) 评定使用该方法所得结果的不确定度(适用时);
  - h) 方法确认结论。
- #### 5.1.4 无机分析过程控制要求
- ##### 5.1.4.1 空白试验
- 5.1.4.1.1 每一分析批次试样至少平行插入 2-3 个空白试验, 与试样同时测试。
- 5.1.4.1.2 痕量或超痕量组分的分析, 当空白试验值与试样测得值接近时, 试样的分析结果无效。应采用检出限更低的测试方法或更有效的富集手段, 或采用行之有效的将空白降至可以忽略不计的程度。
- 5.1.4.1.3 当空白试验值基本稳定时, 扣除空白; 如波动较大时, 应查找原因。
- ##### 5.1.4.2 标准溶液
- 5.1.4.2.1 应使用检定/校准合格的计量器皿配制标准溶液或购买有证标准物质(标准溶液)。
- 5.1.4.2.2 制备各类标准溶液应依据 GB/T 601 和 GB/T 602 或相应测试方法的要求。
- 5.1.4.2.3 制备标准溶液时, 所用溶剂应为 GB 6682 规定的二级以上实验用水或优级纯(不得低于分析纯)溶剂。
- 5.1.4.2.4 标定标准滴定溶液时, 应两人进行实验, 分别各做四平行, 取两人八份平行测定结果的平均值为标准滴定溶液的浓度, 其扩展不确定度一般不应大于 0.2 %。
- 5.1.4.2.5 制备的标准溶液应进行溯源, 证实浓度量值准确后方可使用, 并定期比对和核查。
- 5.1.4.2.6 仪器分析所使用的多元素混合标准溶液, 应充分注意元素之间的影响和介质影响。

5.1.4.2.7 标准溶液一经倒出，不得倒回。保存于冰箱内的标准溶液，取用时应将标准溶液瓶置于室温使其温度与室温平衡后再量取。

5.1.4.2.8 应确认各浓度水平标准溶液的有效期，确保在有效期内使用，并定期进行核查。

#### 5.1.4.3 校准曲线（工作曲线）

用校准曲线定量时，一次校准曲线的相关系数应在0.99-1之间，校准曲线应与试样同时进行测试，制作校准曲线的浓度点一般应不少于5个点(不包含零点)，其中一个浓度应当接近但要高于方法检测限。

#### 5.1.4.4 正确度控制

5.1.4.4.1 每一分析批次（按20件计）试样中均匀地以密码方式插入1~2个不同含量水平的有证标准物质（CRM）与试样同时进行分析，每种组分的每次检测结果在CRM标准推荐值的2倍不确定度以内为合格（即： $X_i \leq C \pm 2S$ ）。如出现CRM某组分检测不合格的情况，应及时查找原因，安排复测，第一次复测应对不合格CRM及其前后各3个样品同时进行，如仍不合格，应扩大复测范围直至合格。合格率要求见表6。所选水质标准物质的浓度与实际样品预期浓度应尽量匹配。

5.1.4.4.2 如没有适宜的标准物质，可采用加标回收的方法，每一分析批次（按20件计）试样中均匀地插入1-2个加标回收样品，选择标准加入量应关注低含量水平（如方法检出限的10-20倍含量水平）和相关水质标准的界限值，依据加标量和回收量计算单次回收率，合格判定见表5，如判定不合格应及时查找原因，安排复测，直至合格。

5.1.4.4.3 根据每个图幅(包括1:250000或1:50000)的地下水质特点，选择或配制若干不同的质控样，密码插入每一分析批，与试样同时分析，依据已知值和测定值计算相对偏差，合格判定见表6。

注：质控样可以使用有证标准物依据实际浓度水平的需要稀释配制。

**表6 无机组分测试质量控制要求**

质量控制项目	每分析批加入数量 (以20个计)	控制要求	备注
实验室空白	2-3	当 $X_i \leq 20 \text{ MDL}$ , $X_o \leq 2 \text{ MDL}$ ; 当 $X_i > 20 \text{ MDL}$ , $X_o \leq 10 \text{ MDL}$ 。	$X_i$ : 样品测定值 $X_o$ : 空白测定值 MDL: 方法检出限
标准物质	1-2	$X_i \in [C-2S, C+2S]$ , 合格率为100%。	尽量选择有证CRM
加标回收	1-2	浓度 $\geq 10^{-4}$ 时, 回收率为95-105 %; 浓度 $10^{-4}$ - $10^{-6}$ 时, 回收率为90-110 %; 浓度 $\leq 10^{-6}$ 时, 回收率为80-120 %; 合格率为 100 % 。	没有标准物质 时采用
质量监控样	1	$X_i \in [C-2S, C+2S]$ , 合格率100% 。	制备
实验室重复样	3-4	$Y = C \cdot 11.0 \cdot x^{-0.28}$ 式中: Y—— 重复分析相对偏差允许限 %; X—— 各组分分析结果的浓度值 mg/L; C—— 重复分析相对偏差允许限系数。 当含量低于 5 mg/L 时, $RD \leq 10 \%$ ; 当含量 10- 20倍MDL时, $RD \leq 15 \%$ ; 合格率: 不小于95 %。	当含量大于5 mg/L时, 执行DZ/T 0130.6-200X《地质矿产 实验室测试质量管理 规范 第6部分: 水 样分析》

#### 5.1.4.5 精密度控制

每一分析批次试样随机抽取10%的试样进行重复分析，安排重复分析应编成密码，交由不同人员进行测试（样品少时可由同一人承担）。如一个分析批少于10个试样时，重复样品分析比例应增加至20~30%，计算原始分析数据与重复样品分析数据的相对偏差，合格判定见表6。如判定不合格应及时查找原因，安排复测，直至合格。

#### 5.1.4.6 质量监控图

##### 5.1.4.6.1 质量监控图制作

依据GB/T 4091的要求绘制质量监控图，选择测试过程中的一个特定统计量（平均值、相对偏差、极差等），统计分析变化趋势，及时判断测试过程是否处于统计控制中，适时采取相应措施，确保测试质量。

##### 5.1.4.6.2 监控规则

具体监控规则有：

- a) 标准物质的某个项目的测定值大于  $C \pm 2S$  时，为警告界限；
- b) 标准物质的某个项目的测定值大于  $C \pm 3S$  时，判定监控失效；
- c) 标准物质的某个项目的连续七个测定值大于  $C \pm 2S$  时，提示存在系统偏差；
- d) 同一批次、同一标准物质的某个项目的测定值的最大值和最小值的差大于  $C \pm 4S$  时，提示存在严重的随机偏差；
- e) 4个连续标准物质的某个项目的测定值同时超过  $C+S$  或  $C-S$  时，提示存在系统偏差；
- f) 10个连续标准物质的某个项目的测定值同时落  $C$  值的一侧时，提示存在系统偏差。

## 5.2 有机分析内部质量控制

### 5.2.1 有机分析检测项目

5.2.1.1 区域调查地下水样品有机分析检测项目36项，见表7。

5.1.1.2 重点区调查地下水有机分析必测检测项目37项，选测项目51项，见表8。

5.1.1.3 重点区调查土样有机分析选测检测项目48项，见表9。

5.1.1.4 除上述检测项目外，还可结合研究区的特点及实际情况增加相关有机分析选测检测项目。

表7 区域调查地下水样品有机分析检测项目

项目类型	检测项目名称	项目数
有机	卤代烃 三氯甲烷、四氯化碳、1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2-二氯丙烷、溴二氯甲烷、一氯二溴甲烷、溴仿、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯	36
	氯代苯类 氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯	
	单环芳烃 苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯	
	有机氯农药 总六六六、 $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、 $\gamma$ -BHC、 $\delta$ -BHC、滴滴涕、p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p-DDT、p,p'-DDT、六氯苯	

表 8 重点区调查地下水样品有机分析检测项目

项目类型		检测项目名称	项目数
有机	必测	卤代烃	37
		氯代苯类	
		单环芳烃	
		有机氯农药	
		多环芳烃	
	选测	综合指标	51
		氯代苯类	
		汽油添加剂	
		有机氯农药	
		有机磷农药	
		其他农药	
		酚类	
		酯类	
		多环芳烃	
多氯联苯类			
其它			

表 9 重点区调查土样有机分析检测项目表

项目类型		检测项目名称	项目数
有机	综合	滴滴涕(总量)、六六六(总量)、总石油烃	48
	农药		
	卤代烃类		
	单环芳烃类		

多环芳烃	萘、蒽、二氢蒽、芴、菲、葱、荧蒽、芘、苯并(a)葱、屈、苯并(b)荧蒽、苯并(K)荧蒽、 苯并(a)芘、茚并(1,2,3)芘、二苯并(a,h)葱、苯并(g,h,i)芘	
其他	三氯乙醛、挥发酚、邻苯二甲酸酯	

## 5.2.2 有机分析检测样品

### 5.2.2.1 样品接收

5.2.2.1.1 接收样品时，应核对采样记录、送样编号、容器、保存条件、样品体积、采样时间等内容，符合要求方可签收。

5.2.2.1.2 地下水有机分析样品的采样体积、容器、保护剂、保存时间和保存方法见表 10。

5.2.2.1.3 接收样品时，应同时按上述要求核对地下水有机分析采样质量监控样，质量监控样一组为：现场空白样、现场重复样和现场加标样。一般要求每 20-40 组地下水有机分析样品采集质量监控样品一组。

5.2.2.1.4 重点区和其它有机分析检测项目样品的送样要求参照相应分析标准或其它相关规定执行。

5.2.2.1.5 对于个别不符合送样要求、确实无条件重新采集的样品，且经评估其送样的轻微不符合对检测结果的影响基本可忽略时，可双方商定解决，在签收单中明确记录，并在实验室提交的检测报告中注明。

**表 10 地下水有机组分样品采集保存条件**

组 分	保存温度/(°C)	保存时间/(d)	最小需要量/mL	采样容器和体积
<b>半挥发性有机污染物</b>				
含氯除草剂	4	7*	1000	2×1000mL 棕色 玻璃样品瓶
多氯联苯	4	7*	1000	
有机氯农药	4	7*	1000	
有机磷农药	4	7*	1000	
苯酚类	4	7*	1000	
多环芳烃	4	7*	1000	
半挥发性有机物(碱中酸性有机物)	4	7*	1000	
总石油烃 (>C <sub>13</sub> )	4	7*	500	
<b>挥发性有机污染物</b>				
可吹扫烃类及苯系物	4	14	40	2×40mL VOA 棕色玻璃瓶
挥发性有机物	4	14	40	
挥发性石油烃/苯系物/甲基叔丁基醚	4	14	40	
注：7* 代表7d内提取，提取液40d内完成检测。				

### 5.2.2.2 样品标识

实验室接收样品后,应及时登记编号,作好唯一性标识和状态标识,确保样品在实验室分析流通过程中不被混淆。

### 5.2.2.3 样品存储

实验室应按照相关要求保存地下水有机分析样品。对检测之后有可能重新使用的样品,应确保其在流通过程中不被污染、变质和丢失。各类样品及检测项目应在规定保存时间内完成检测工作。

## 5.2.3 有机分析方法

5.2.3.1 分析方法选择和确认按本标准 5.1.3 执行。

5.2.3.2 选择有机分析方法的准确度(正确度和精密度)允许限一般符合表 11 要求为合格。

5.2.3.3 对于检测半挥发性有机污染物的样品:其中  $\log K_{ow}$  大于 2 的组分,其回收率要求为 80-120%;对于  $\log K_{ow}$  在 0-2 之间的组分,其回收率要求为 40-100%;对于  $\log K_{ow}$  小于 0 的组分,不适用于采用液液萃取或者固相萃取的方法直接进行前处理,需要酯化、酰胺化等其他前处理手段或者换用可直接分析水基质样品的仪器。但上述情况均要求 RSD 应控制在 20% 以内。

注:  $K_{ow}$ 指化学物质的辛醇水分配系数,即化学物质在辛醇中的质量和在水中质量的比值,一般使用其对数值  $\log K_{ow}$ 。

5.2.3.4 对于检测挥发性有机污染物的样品:当被分析组分的沸点低于 50℃ 时,回收率要求为 70-130%,但 RSD 应控制在 20% 以内。

表 11 选择有机分析方法的准确度(正确度和精密度)允许限

控制项目	正确度允许限	精密度允许限	备注
标准物质单次检测结果	$\leq C \pm 2S$	相对偏差 $\leq 15\%$	3. C 为标准推荐值; 4. RD(相对偏差) = $(X_1 - X_2) / (X_1 + X_2) \times 100\%$ 。
标准物质 12 次检测平均值	$\leq C \pm S$	相对偏差 $\leq 10\%$	
有机组分单次回收率	80-120%	相对偏差 $\leq 50\%$	相对偏差按回收量和加标量计算,公式同上。同上
有机组分平均回收率	85-115%	相对偏差 $\leq 30\%$	同上

## 5.2.4 有机分析过程控制

### 5.2.4.1 空白试验

5.2.4.1.1 在处理地下水有机组分检测样品前,应进行全流程空白实验,确保所使用的试剂水(溶剂)、分析系统、玻璃器皿、试剂干扰处于受控之中。每次提取一组样品或更换试剂均需作试剂水(溶剂)空白实验。

5.2.4.1.2 每一分析批应进行全流程空白、控制样加标回收(空白样加标)和重复样分析各一次(视方法要求添加替代物分析),以证明分析系统处于受控状态。

5.2.4.1.3 替代物分析应在试样分析前将替代物标准添加到每一个空白、样品、标准、重复样、空白样加标中。

5.2.4.1.4 全流程空白应控制在目标化合物的方法检测限(见附录 B)以下。

a) 若全流程空白受到污染,样品检测结果接近污染空白值时,应重新提取样品或重新进行分析;

b) 若没有足够的样品重复分析, 也可报出检测结果, 但应在检测报告和质控报告中注明空白污染值;

c) 若样品检测结果高于污染空白值 20 倍时, 样品检测结果可以定量报出。

#### 5.2.4.2 校准标准

5.2.4.2.1 自配标准溶液或购买的标准物质应经不同源的标准物质核查合格后使用。

5.2.4.2.2 标准溶液应定期检查, 当发现与最早标准值相比, 偏差大于 15 % 时应更新标准溶液。所有储备标准溶液均应在-18℃下或更低温度下保存。对于挥发性极强的二氯甲烷、氯乙烯等组分更应加大监测频率。

5.2.4.2.3 试样分析前应用已知浓度的标准对仪器进行初始校正/校准, 建立目标物与仪器的响应关系。对每一待测组分, 初始标准至少由 5 个浓度水平的标准构成标准系列。其中一个浓度应当接近但要高于方法检测限, 其他浓度应相当于实际样品中预计的浓度范围或者限定的检测器工作范围。校准系列应在测定前用新鲜标准储备液和稀释标准配制。

5.2.4.2.4 检测过程中应使用校核标准进行持续校正。校核标准浓度一般为初始标准曲线的中间浓度。如果标准曲线中各点校正因子(响应因子)的 RSD % 低于 20 % 时, 则认为校准曲线是一个通过原点的直线, 可用校正因子(响应因子)的平均值代替校准曲线。如果响应因子系数为常数, 可单点校正。

$$\text{校正因子} = \text{色谱峰总面积} / \text{注射量} (\text{浓度或质量})$$

注: 使用内标法定量时, 其校准因子形式有所不同。

5.2.4.2.5 标准曲线可以通过仪器工作软件或 Excel 软件进行线性回归。获得  $y=kx+b$  回归方程和线性相关系数  $r$ 。方程中  $y$  为仪器响应值;  $x$  为目标化合物浓度;  $b$  为回归方程的截距;  $k$  为方法灵敏度。要求相关系数  $r \geq 0.995$ 。对通过仪器工作软件自动积分的峰面积(峰高)应逐一复查, 对不合理积分应手动积分修正。样品浓度则根据取样量、样品浓缩倍数、仪器分析浓度换算成样品最终浓度。

注:  $b$  值处理不当, 极易造成负值或者假阳性。

5.2.4.2.6 地下水样品中挥发性有机污染物替代物标准回收率控制在 80 %~120 %, 半挥发性有机污染物替代物标准回收率控制在 65 %~130 %。

注: 当替代物回收率超出控制限时, 如果还有复测的样品, 应重新提取分析样品。当重新分析的替代物回收率在控制限以内, 可以报出分析结果; 当替代物回收率仍然超出控制限, 且控制样回收率也超过控制限, 说明检测结果超差是基质效应引起的, 检测结果可以报出, 应在报告结果中注明。对于没有充足样品用于重新分析时, 检测结果也可以报出, 但在结果报告中应说明结果仅供参考。

#### 5.2.4.3 仪器调试

5.2.4.3.1 气相色谱、高效液相色谱初始分析应按各自仪器规定的方法调试, 一般采用待测目标化合物的标准溶液验证分析系统的性能。只有在仪器灵敏度、基线稳定性、峰形、峰分离度等正常的情况下, 继续下一步工作。气相色谱分析重点检查气相色谱进样口, 防止进样口污染导致待测目标化合物的降解或丢失, 并及时维护分析系统。有机氯农药分析时应用 DDT 和异狄氏剂检测进样口, 如果 DDT 和异狄氏剂的分解率大于 15%, 需要清理或更换汽化室内衬管。

5.2.4.3.2 气相色谱-质谱分析, 首先需用全氟三丁胺(FC-43)调谐仪器, 待满足全氟三丁胺特征离子丰度标准后, 再分别进行挥发性、半挥发性有机物专用调谐物质进行调谐。如果测定挥发性有机污染物, 则需用 4-溴氟苯(BFB)校核; 对于半挥发性有机物测定则需用十氟三苯基膦(DFTPP)进一步校核。各仪器调谐物质的特征离子丰度比规则见附录 C。如果系统一种或一种以上所需特征离子丰度不满足规定要求, 则应对仪器进行重新调试和校核, 只有在满足规定丰度比后再进行标准系列、样品分析。每连续 12 小时工作后应用相应调谐物质持续校正仪器以证实系统满足分析要求。

#### 5.2.4.4 定性分析

##### 5.2.4.4.1 一般要求

a) 所有目标化合物的定性应与同时分析的可靠的目标化合物标准相比较来进行。没有可靠标准，定性仅仅是推测。确证工作需在有关技术专家的指导下进行。

b) 建立目标化合物每日保留时间窗。在72h内注射3次标准溶液，计算3次保留时间的标准偏差S，3次绝对保留时间的均值作为保留时间窗的中值R，保留时间窗为 $R \pm 3S$ 。

##### 5.2.4.4.2 色谱定性

a) 采用目标化合物的保留时间与标准物质的保留时间相比较而定性。色谱峰峰高极大值对应的的时间即为保留时间(RT)。当需要定性的色谱峰落在目标化合物的标准物质每日保留时间窗内，即初步定性该色谱峰为该目标化合物。

b) 初步定性的化合物还需选用性质不同的第二根柱子进行确证；或采用气相色谱/质谱及其他公认确证技术确认。

##### 5.2.4.4.3 气相色谱-质谱定性

5.2.4.4.3.1 气/质定性应具备下列条件：目标化合物的质谱图应和文献所述的质谱图相符；或调试质谱仪满意后，在12h工作时间内获得的目标化合物物质谱图应与可靠的目标化合物的标准物质谱图相符；或所得到的目标物的质谱图与标准谱库中的谱图相匹配，或谱图解析吻合。

5.2.4.4.3.2 定性确证应满足定性的目标化合物的保留时间、质谱图与标准物质的保留时间、质谱图相一致。保留时间的偏差可以控制在 $R \pm 3S$ 之内。重点监测标准质谱中相对强度大于30%的所有离子，标准质谱中基峰离子应出现在样品质谱中，样品中监测的离子丰度与标准质谱中离子丰度符合度偏差可以达到 $\pm 30\%$ 。

注：例如在标准质谱中一个具有丰度为50%的离子，在样品中相应离子丰度应在20%-80%之间。

#### 5.2.4.5 定量分析

5.2.4.5.1 气相色谱法、高效液相色谱法一般采用外标法定量，也可以采用内标法定量。气相色谱/质谱分析法一般采用内标法定量。

5.2.4.5.2 气相色谱/质谱定量宜采用全扫描和选择性离子扫描两种方式同时采集数据，如果仪器不具有同时扫描的功能，优先选择全扫描方式定量，如果实验室的方法检测限不能满足附录B的要求，则选用选择性离子扫描方式定量。定量过程采用目标化合物定量离子的峰面积(峰高)定量，如果定量离子遇到其他离子的干扰时，可以选用其他干扰小的离子定量。选择性扫描方式定量分析至少采用三个特征离子，其中一个用于定量计算的定量离子、另外二个用于化合物定性分析的定性的离子。

注：选用选择性离子扫描方式定量，有可能丢失部分未知组分的信息。

#### 5.2.4.6 样品分析与持续校正

5.2.4.6.1 初始校正：进行任何样品分析前，至少需用5个浓度水平的标准系列对分析仪器初始校准。只有当目标化合物的空白、目标化合物响应、标准曲线的线性相关性满足定性、定量分析要求后才能开始样品分析。

5.2.4.6.2 持续校正：当分析批次大于10个样品时，至少每分析10个样品和分析结束时，需用标准曲线的中间浓度的校准标准每一待测目标化合物的校正因子，如果任一目标化合物的响应值和最初校准的响应值相差大于 $\pm 15\%$ ，则必须对这种目标化合物重新建立一条新的标准曲线，同时检查仪器是否需要维修，对超标后分析的样品须在新标准下重新进样分析。

- 5.2.4.6.3 如果样品响应值超过分析方法的线性范围，稀释提取液后再分析，使目标化合物的响应值都在线性范围内。对挥发性样品应适当少取样，使目标化合物的响应值控制在线性范围内。
- 5.2.4.6.4 分析人员每天需经常观察色谱峰形有无异常、色谱柱的分离能力、标准响应值是否超差等？需定时用 DDT、异狄氏剂化合物检查气相色谱的汽化室、毛细管柱等是否存在污染、活性点等，当 DDT 的分解率大于 15%时需要更换内衬管和清理色谱柱（分解率（%）=（DDE+DDD）/（DDE+DDD+DDT））。如有任何异常需及时予以纠正，并记录全过程。系统如有任何改变，必须重新校正分析系统。
- 5.2.4.6.5 当高、低浓度交叉分析时，进样口、色谱柱、检测器等部分可能存在污染和记忆效应导致低浓度分析误差，应采用适当溶剂清洗分析系统，防止样品之间的交叉污染。
- 5.2.4.6.6 质量控制（QC）校核样的分析，以证实分析结果的准确度和精度。质量控制效核样应与标准系列不同源。一般在更换新标准储备液时进行，或日常分析时至少每半年要进行一次。
- 5.2.4.6.7 控制样加标回收率、平行样相对偏差、替代物标准回收率的控制要求分别见表 12。

表 12 有机组分分析质量控制要求

质量控制项目	每分析批加入数量（以 20 个计）	控制要求	备注
实验室空白	1-2	当 $X_i \leq 20 \text{ MDL}$ ， $X_o \leq 2 \text{ MDL}$ ； 当 $X_i > 20 \text{ MDL}$ ， $X_o \leq 10 \text{ MDL}$ 。	$X_i$ : 样品测定值 $X_o$ : 空白测定值 MDL: 方法检出限
实验室重复样 (各种重复样)	1-2	含量 $\leq 5$ 倍 MDL, $RD \leq 75\%$ ; 含量 5-10 倍 MDL, $RD \leq 50\%$ ; 含量 $> 20$ 倍 MDL, $RD \leq 20\%$ ;	1. $RD$ (相对偏差) = $(X_1 - X_2) / (X_1 + X_2) \times 100\%$ ; 2. 体积加倍, 并装在同一容器中。
标准物质	1-2	$X_i \in [C-3S, C+3S]$ ，合格率为 100%。	尽量选择有证 CRM
质量监控样	1	$RD$ 为 10%-15% (依含量)	统一配制
实验室空白加标	1	1. 一般每个被测组分的回收率应在 70~130% 范围以内； 2. 当被测物含量在 5 倍 MDL 以下时，回收率不得低于 50%。 3. 内标物的绝对面积（或峰高）的变化值小于 30%。	采样体积 2L, 并装在同一容器中。
实验室样品 基质加标	1		
替代物标准	1	挥发性有机污染物回收率控制在 80%—120%，半挥发性有机污染物回收率控制在 65%—130%。	实验室自备

## 6 地下水样品分析外部质量控制

### 6.1 现场考核

#### 6.1.1 现场考核依据

GB/T 27025、DZ/T 0130、DD 2008-01 和实验室管理体系文件及申请确认技术能力的相关检测标准。

#### 6.1.2 现场考核内容

6.1.2.1 材料审查: 重点审查需确认的技术能力表, 要求检测能力表述清晰, 能力范围界定合理、准确; 实验室配置了与需确认技术能力相适应的所有仪器设备; 实验室授权签字人工作、教育经历与相关要求相符合; 各岗位人员配备与需确认的技术能力相匹配。

6.1.2.2 样品考核：材料审查合格后，发放盲样考核，考核结果合格，专家进入实验室现场核查确认。

6.1.2.3 现场核查：重点核查技术能力，依据现场试验操作等技术能力考核结果和专家的专业判断，同时结合跟踪关键试验过程、现场提问、核对仪器设备配置、查阅实验室参加能力验证的情况、查阅检测报告、检测原始记录以及核查量值溯源情况等方式逐项核查确认实验室的相关技术能力。

## 6.2 比对考核

### 6.2.1 比对考核方法

比对考核主要采用能力验证和样品考核两种方法，向有关实验室分发盲样或已知结果密码样品共同测试，进行结果评价。

### 6.2.2 比对工作程序

比对工作按照GB/T 27043执行。比对工作程序一般为：组建比对工作小组；确定比对工作目的并制定工作计划（包括比对实施范围、实施内容、实施方式、实施时间、比对样品制备及结果评价方法、标准等内容）；制备比对样品（通过均匀性检验和稳定性检验）；组织实施（向参加实验室发放比对样品、作业指导书，在规定时间内回收比对测试结果）；数据统计和结果报告。

### 6.2.3 比对考核范围

承担地下水污染调查评价样品分析的实验室。

### 6.2.4 比对频次

原则上每年一次。

### 6.2.5 比对项目

DD2008-01规定的地下水分析检测项目（见附录B），每次酌情分类安排其中的部分项目。

### 6.2.6 比对结果判定

6.2.6.1 盲样比对，利用 Z 比分数对参加实验室的能力进行判定，判定的标准分为三种情况：

$|Z| \leq 2$  为满意结果；  
 $2 < |Z| < 3$  为有问题的结果（可疑值）；  
 $|Z| \geq 3$  为不满意结果（离群值）。

6.2.6.2 已知样比对，依据相应规范要求判定。

### 6.2.7 比对结果处理

6.2.7.1 比对考核中出现可疑结果的实验室，应自查并采取相应的预防和纠正措施。

6.2.7.2 比对考核中出现 2 个以内（含 2 个）不满意结果的实验室，应纠正并制定纠正措施，上报纠正措施记录及纠正措施有效性的证明材料，包括：再次参加盲样的考核合格、参加相应项目的能力验证计划、测量审核或专家现场评审活动等的材料。经确认有效后，保留相应检测能力资格，可继续承担检测任务。

6.2.7.3 对于出现多个不满意结果的实验室，可质疑与不满意结果相关项目的检测能力（例如使用同类仪器，同系列的检测项目等），要求其在规定时间内提交相关项目的检测、或检查原因分析和可消除怀疑的证明材料。对于在规定时间内不能提交相关证明材料的，将暂停直至撤销其质疑范围内相关项目检测的能力资格。

## 6.3 质量监控样考核

### 6.3.1 质量监控样考核方法

6.3.1.1 通过地下水样品测试质量实时监控管理系统软件，对实验室检测质量监控样品结果的实时监控和在线评价，实现对不同地点实验室日常检测系统是否受控的远程实时质量监控。

6.3.1.2 承担地下水调查评价样品有机分析的实验室与送样单位确定送样计划后，应在开始有机样品检测前两周上报检测计划。内容包括，送样时间、样品数量、分析项目等。

6.3.1.3 根据样品分析时间和检测任务量，并确保在检测样品开始检测前，领取质量监控考核样品。

6.3.1.4 实验室应将质量监控考核样品与日常检测样品同时检测，质量监控考核样品完成检测后，每批次样品检测结束后，应及时提交质量监控考核样品检测结果至“全国地下水样品测试质量监控专家系统（V2.0）”。

### 6.3.2 质量监控样品制备

6.3.2.1 每年针对上年监控情况，确定制备质量监控考核样品的待测项目、浓度水平、制备数量、类型编码规则等。有机分析质量监控考核样测试项目分为定量项目和定性项目两类。

6.3.2.2 地下水质量监控考核样品，在分发前应进行均匀性检验和稳定性检验，从而确保样品测试过程中出现的离群值不是由于样品的差异所致确保结果表明样品的均匀性和稳定性良好。

6.3.2.3 应编制质量监控考核样品检测作业指导书，指导实验室正确检测质量监控考核样品。

### 6.3.3 质量监控样考核频次：

6.3.3.1 实验室在每个分析批（以20个计，不足20个样品时按一个分析批次处理）插入1个质量监控考核样品，质量监控样品应与生产样品同批检测。实验室应保存好相关原始记录，供专家现场核查

6.3.3.2 当一个送样单位一次送样数量少于20个时，也应至少检测1个质量监控样品。

### 6.3.4 质量监控样考核结果评价

#### 6.3.4.1 质量监控样考核结果报告

实验室对质量监控考核样品结果判断依据相应规范要求，同样品分析一致。实验室对于定量检出项目提交结果均为单次测量值，结果换算至质量监控样品原始样品浓度。定性组分应报小于检出限（检出限为实验室检出限的具体数值）。

#### 6.3.4.2 质量监控考核样结果评价内容

质量监控考核样结果评价内容包括：

- a) 一个实验室单件样品全部组分的结果评价；
- b) 一个实验室多件样品全部组分的结果评价（规定时间间隔）；
- c) 一个实验室多件样品每一个组分的全部结果评价（规定时间间隔）；
- d) 多个实验室相同样品全部组分的结果评价（规定时间间隔）；
- e) 多个实验室多件样品某单项组分的结果评价（规定时间间隔）；
- f) 所有实验室所有样品的结果评价（规定时间间隔）等。

#### 6.3.4.3 质量监控考核样结果评价参数

6.3.4.3.1 相对误差：每项测试项目单次结果依据相对误差（RE）评估，当相对误差（RE）绝对值  $\leq 10\%$ 时判定为合格，否则即为不合格。

$$RE = \frac{X_i - X_t}{X_t} \dots\dots\dots (1)$$

式中：*RE*——相对误差；  
*X<sub>i</sub>*——样品测定值；  
*X<sub>t</sub>*——标准值。

6.3.4.3.2 合格率：依据参加评估的总体数据判定结果计算合格率，要求合格率不低于 95% 。

### 6.3.5 质量监控样考核结果处理

- 6.3.5.1 当质量监控样品考核结果不符合相关规定时，应立即通知实验室停止不符合项目的检测。
- 6.3.5.2 实验室应立即自查，查找原因予以纠正，可重新申领质量监控考核样品，再次检测并上报结果合格后，通过确认后，方可恢复该项目的样品检测工作。同时实验室应在一周内（按接到结果通知之日计）将实施纠正措施的记录以及纠正措施有效性的证明材料上报确认。
- 6.3.5.3 当实验室自查纠正措施没有通过确认时，将派专家现场指导查错纠偏，确认后，恢复该项目的检测工作。
- 6.3.5.4 当存在问题严重，不能在短期内解决时，不得恢复该项目的检测，直至撤消该项目的检测资格。被撤消资格重新申请同初次申请程序。

## 6.4 结果抽查

### 6.4.1 结果抽查方法

- 6.4.1.1 现场安排密码样品考核，同时进行原始记录抽查。
- 6.4.1.2 客户密码样品分析结果抽查。由送样单位代取抽查样品送实验室或第三方实验室配制已知样品，以客户名义送实验室检测。本法主要用于有机分析质量检查。
- 6.4.1.3 原始记录抽查。一般是在批量样品检测结束后进行，主要用于无机分析质量检查。

### 6.4.2 抽查频次

依据送样单位反馈意见和比对考核结果确定抽查频次。

### 6.4.3 抽查结果处理

- 6.4.3.1 当密码样品分析抽查结果不符合相关规定，为不满意结果时，被抽查实验室应立即停止不符合项目的检测：
  - a) 被抽查实验室自查，予以纠正，并在一周内（按接到结果通知之日计）将实施纠正措施的记录以及纠正措施有效性的证明材料上报确认后，恢复该项目的检测工作。
  - b) 当被抽查实验室自查纠正措施未得到确认时，将有专家现场指导查错纠偏，确认后，恢复该项目的检测工作。
  - c) 当存在问题严重，不能在短期内实施有效纠正措施时，不得恢复该项目的检测，直至撤消该项目的检测资格。被撤消资格重新申请同初次申请程序。
- 6.4.3.2 原始记录抽查中发现不符合时：
  - a) 属于可能间接影响检测结果质量的问题，实验室应限期整改，提交整改报告确认。
  - b) 属于可能直接影响检测结果质量的问题，安排实验验证。当依据验证结果判定发出报告有误时，应及时通知客户，可以更改的发“XX 检测报告的更改报告”；无法更改的与客户协商解决。

## 6.5 检查验收

- 6.5.1 地下水样品无机组分分析质量检查验收实施抽查方式，有机组分分析质量检查验收实施专家现场检查验收方式。
- 6.5.2 承担地下水样品检测任务的实验室完成年度地下水检测任务后，应在本年度内及时编制并提交“地下水调查评价样品分析质量报告”，质量报告内容与格式见附录D。
- 6.5.3 检查验收内容主要有：
- a) 实验室已经确认的技术能力的持续符合性，实验室执行相关标准规范的情况；
  - b) 核查上次评审发现的不符合采取有效的纠正措施情况；
  - c) 核查实验室人员、仪器、标准等变更情况；
  - d) 核查实验室样品测试过程质量控制有效性情况，各类质量控制样品测试合格与否的情况；
  - e) 查阅原始记录：实验过程中所有条件参数、测试数据以及观察现象的记录，真实、准确；
  - f) 检查仪器设备：运行正常，持续保持量值溯源状态；
  - g) 实验室出具地下水测试报告的情况。
- 6.5.4 检查验收报告，应包括对分析方法、分析过程控制、样品保管、分析质量评定及测试报告是否通过验收等意见。。
- 6.5.5 通过检查验收专家组验收的测试报告为可报出的正式报告。样品测试单位向送样单位提交有机分析报告的同时应提交分析结果检测验收报告。

**附 录 A**  
**(规范性附录)**

**地下水样品测试结果报告格式及检测结果汇总表**

**A.1 地下水样品测试结果报告格式**

地下水样品无机组分测试结果报告格式见表A.1。

地下水样品有机组分测试结果报告格式见表A.2。

地下水样品有机组分测试质量控制报告见表A.3。

**A.2 检测结果汇总表**

实验室方法检出限汇总表见表A.4。

实验室质量控制样品检测结果汇总表见表A.5。

外源质量控制样品检测结果汇总表见表A.6。

野外质量控制样品检测结果汇总表见表A.7。

各种类型样品中替代物的回收率(%)汇总表见表A.8。

表A.1 地下水样品无机组分测试结果报告

委托单位:

项目名称:

委托编号:

收样日期:

采样日期:

送样编号:

分析日期:

采样地点:

检测编号:

报告日期:

阳离子	$\rho(B)/$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$C(1/Z \times B^{Z\pm})/$ ( $mmol \cdot L^{-1}$ )	$X(1/Z \times B^{Z\pm})/$ (%)	阴离子	$\rho(B)/$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$C(1/Z \times B^{Z\pm})/$ ( $mmol \cdot L^{-1}$ )	$X(1/Z \times B^{Z\pm})/$ (%)
K <sup>+</sup>				Cl <sup>-</sup>			
Na <sup>+</sup>				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
Ca <sup>2+</sup>				HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			
Mg <sup>2+</sup>				CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			
总计				总计			
检测项目	$\rho(B)/$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	检测项目	$\rho(B)/$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	检测项目	$\rho(B)/$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	检测项目	$\rho(B)/$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )
溶解性总固体		总硬度 (以 CaCO <sub>3</sub> 计)		高锰酸盐指数 (以 O <sub>2</sub> 计)		偏硅酸	
氟化物 (F <sup>-</sup> )		碘化物 (I <sup>-</sup> )		亚硝酸盐 (以 N 计)		铁	
锰		铅		锌		镉	
铬(六价)		砷		汞		硒	
总磷		溴		总铬		铝	
铜		钡		铍		钼	
镍		硼		锑		银	
铊		挥发酚类(以 苯酚计)		氰化物		阴离子合成 洗涤剂	
硫化物		总 $\alpha$ 放射性 (Bq/L)		总 $\beta$ 放射 性(Bq/L)		pH 值	

实验室:

报告批准:

报告审核:

报告编制:

表A. 2 地下水样品有机组分测试结果报告

委托单位:

项目名称:

委托编号:

收样日期:

采样日期:

送样编号:

分析日期:

采样地点:

检测编号:

报告日期:

检测项目	$\rho(B)/(\mu g \cdot L^{-1})$	检测项目	$\rho(B)/(\mu g \cdot L^{-1})$	检测项目	$\rho(B)/(\mu g \cdot L^{-1})$	检测项目	$\rho(B)/(\mu g \cdot L^{-1})$
三氯甲烷		苯		氯丹		萘	
四氯化碳		甲苯		莠去津		茚	
1,1,1-三氯乙烷		乙苯		五氯酚		二氢茚	
三氯乙烯		二甲苯		2,4,6-三氯酚		芴	
四氯乙烯		苯乙烯		2,4-二氯酚		菲	
二氯甲烷		甲基叔丁基醚		间甲酚		蒽	
1,2-二氯乙烷		总六六六		苯酚		荧蒽	
1,1,2-三氯乙烷		$\alpha$ -BHC		对硝基酚		芘	
1,2-二氯丙烷		$\beta$ -BHC		二-(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯		苯并(a)蒽	
溴二氯甲烷		$\gamma$ -BHC		二(2-乙基己基)己二酸脂		屈	
一氯二溴甲烷		$\delta$ -BHC		二(2-乙基己基)磷酸脂		苯并(b)荧蒽	
溴仿		滴滴涕		克百威		苯并(k)荧蒽	
氯乙烯		$p,p'$ -DDE		涕灭威		茚并(1,2,3)芘	
1,1-二氯乙烯		$p,p'$ -DDD		敌敌畏		二苯并(a,h)蒽	
1,2-二氯乙烯		$o,p$ -DDT		甲基对硫磷		苯并(g,h,i)芘	
氯苯		$p,p'$ -DDT		马拉硫磷		多氯联苯(PCBs)	
邻二氯苯		六氯苯		乐果		总石油烃	
间二氯苯		七氯		甲拌磷		二氯乙酸	
对二氯苯		七氯环氧		TVOC		三氯乙酸	
1,2,3-三氯苯		艾氏剂		TOC		三氯乙醛	
1,2,4-三氯苯		狄氏剂		多环芳烃总量		硝基苯	
1,3,5-三氯苯		异狄氏剂		苯并(a)芘		苯胺	

实验室:

报告批准:

报告审核:

报告编制:

表A.3 地下水样品有机测试质量控制报告

委托单位		报告编号	
项目名称		收样日期	
委托编号	XXXX 至 XXXX	分析日期	
检测编号	XXXX 至 XXXX	报告日期	
各类样品数量 (个)			
检测样品数		实验室空白样品	
野外空白		实验室空白加标样品	
野外平行		实验室基体加标样品	
野外加标		实验室重复检测样品	
		标准物质/标准样品	
		替代物	
		远程监控考核样品	

表A.4 实验室方法检出限汇总表

检测项目	目标检出限 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	方法检出限 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	检测项目	目标检出限 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	方法检出限 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
三氯甲烷	0.2		氯丹	0.02	
四氯化碳	0.2		莠去津	0.01	
1,1,1-三氯乙烷	0.2		五氯酚	0.1	
三氯乙烯	0.2		2,4,6-三氯酚	0.1	
四氯乙烯	0.2		2,4-二氯酚	0.1	
二氯甲烷	0.5		间甲酚	0.1	
1,2-二氯乙烷	0.3		苯酚	0.1	
1,1,2-三氯乙烷	0.3		对硝基酚	0.1	
1,2-二氯丙烷	0.2		二-(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	0.1	
溴二氯甲烷	0.2		二(2-乙基己基)己二酸脂	0.4	
一氯二溴甲烷	0.2		二(2-乙基己基)磷酸脂	0.3	
溴仿	0.5		克百威	0.1	
氯乙烯	0.50		涕灭威	0.1	
1,1-二氯乙烯	0.2		敌敌畏	0.02	
1,2-二氯乙烯	0.2		甲基对硫磷	0.02	
氯苯	0.1		马拉硫磷	0.02	
邻二氯苯	0.1		乐果	0.02	
间二氯苯	0.1		甲拌磷	0.02	
对二氯苯	0.1		TVOC		
1,2,3-三氯苯	0.2		TOC	500	
1,2,4-三氯苯	0.2		多环芳烃总量		
1,3,5-三氯苯	0.2		苯并(a)芘	0.002	
苯	0.3		萘	0.01	
甲苯	0.3		蒽	0.01	

表 A. 4 (续)

检测项目	目标检出限 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	方法检出限 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	检测项目	目标检出限 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	方法检出限 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
乙苯	0.3		二氢萘	0.1	
二甲苯	0.3		芴	0.005	
苯乙烯	0.3		菲	0.01	
甲基叔丁基醚	0.2		蒽	0.01	
总六六六	0.02		荧蒽	0.005	
$\alpha$ -BHC	0.02		芘	0.002	
$\beta$ -BHC	0.02		苯并(a)蒽	0.002	
$\gamma$ -BHC	0.02		屈	0.002	
$\delta$ -BHC	0.02		苯并(b)荧蒽	0.002	
滴滴涕	0.02		苯并(k)荧蒽	0.002	
p,p'-DDE	0.002		茚并(1,2,3)芘	0.002	
p,p'-DDD	0.002		二苯并(a,h)蒽	0.002	
o,p-DDT	0.02		苯并(g,h,i)芘	0.002	
p,p'-DDT	0.02		多氯联苯(PCBs)	0.025	
六氯苯	0.02		总石油烃	0.5	
七氯	0.02		二氯乙酸	0.1	
七氯环氧	0.02		三氯乙酸	0.1	
艾氏剂	0.02		三氯乙醛	0.1	
狄氏剂	0.02		硝基苯	0.2	
异狄氏剂	0.02		苯胺	1.0	

表A. 5 实验室质量控制样品检测结果汇总表

检测报告编号:								单位: $\mu\text{g}/\text{L}$	
实验室空白加标			实验室基体加标			实验室重复检测样品			
检测项目	加标结果		检测项目	加标结果		检测项目	编号 1 结果		
	加标量			加标量			编号 2 结果		
	空白值			未加标结果			相对偏差%		
	回收率 %			回收率%			判定		
注: 此表以 1 个样品其中 1 项检测项目为例, 请依据检测项目增加表格。									

表A. 6 外源质量控制样品检测结果汇总表

检测报告编号:								单位: $\mu\text{g}/\text{L}$	
标准物质/标准样品 (编号: )			标准物质/标准样品 (编号: )			标准物质/标准样品 (编号: )			
检测项目	标准值		检测项目	编号 1 结果		检测项目	编号 1 结果		
	测定值			编号 2 结果			编号 2 结果		
	相对误差%			相对偏差%			相对偏差%		
	判定			判定			判定		
注: 此表以 1 个样品其中 1 项检测项目为例, 请依据检测项目增加表格。									

表A.7 野外质量控制样品检测结果汇总表

检测报告编号:		单位: $\mu\text{g}/\text{L}$						
野外空白			野外空白加标			野外平行样品		
检测项目	野外空白值		检测项目	加标结果		检测项目	编号 1 结果	
	实验室空白			加标量			编号 2 结果	
	差值			空白值			相对偏差%	
	判定			回收率%			判定	
注: 此表以 1 个样品其中 1 项检测项目为例, 请依据检测项目增加表格。								

表A.8 各种类型样品中替代物的回收率 (%) 汇总表

检测编号	样品类型	替代物名称 添加量 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	VOC			SVOC			
			替代物 1	替代物 2	替代物 3	替代物 1	替代物 2	替代物 3	替代物 4
1	实验室空白								
2	实验室加标								
3	实验室平行								
4	质量控制样品								
5	野外空白								
	野外加标								
	野外平行								
	实际样品 1								
	实际样品 2								
	汇总								

实验室:

报告批准:

报告审核:

报告编制:

附 录 B  
(规范性附录)

地下水检测项目、目标检出限和推荐的分析方法

B.1 地下水检测项目、目标检出限和推荐的分析方法

地下水检测项目、目标检出限和推荐的分析方法见表B.1。

表B.1 地下水无机检测项目、目标检出限和推荐分析方法一览表

单位: mg/L

序号	分类	检测项目	目标检出限	推荐分析方法
1	现场	水温 (°C)	0.5	水温度计法
2		pH 值	0.1	便携式 pH 法; 实验室 pH 法
3		电导率	/	便携式电导率法
4		氧化还原电位	/	便携式氧化还原电位法
5		溶解氧		便携式溶解氧仪法
6		浑浊度 (NTU)	0.5	便携式浊度计法
7	必测	溶解性总固体	4	105°C干燥重量法; 180°C干燥重量法
8		总硬度 (以 CaCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 计)	20	EDTA 滴定法
9		耗氧量 (COD <sub>Mn</sub> 法, 以 O <sub>2</sub> 计)	0.5	酸性高锰酸盐法; 碱性高锰酸盐法
10		偏硅酸 (H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	2.0	硅钼黄分光光度法; 硅钼蓝分光光度法
11		硝酸盐 (以 N 计)	0.2	离子色谱法; 紫外分光光度法
12		氨氮 (以 N 计)	0.02	离子色谱法; 纳氏试剂比色法
13		亚硝酸盐 (以 N 计)	0.004	离子色谱法; α-萘胺分光光度法
14		硫酸盐 (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	2	离子色谱法; 硫酸钡比浊法; 硫酸钡重量法; EDTA 滴定法
15		碳酸根 (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	3	容量法
16		重碳酸根 (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	3	容量法
17		氯化物 (Cl <sup>-</sup> )	2	离子色谱法; 硝酸银滴定法
18		氟化物 (F <sup>-</sup> )	0.1	离子色谱法; 离子选择电极法; 茜素络合剂比色法
19		碘化物 (I <sup>-</sup> )	0.01	淀粉比色法; 催化还原比色法; 离子色谱法; ICP-MS
20		钾 (K <sup>+</sup> )	0.1	ICP-AES; 原子吸收分光光度法; 离子色谱法; 火焰发射法
21		钠 (Na <sup>+</sup> )	1	ICP-AES; 原子吸收分光光度法; 离子色谱法; 火焰发射法
22		钙 (Ca <sup>2+</sup> )	3	ICP-AES; 原子吸收分光光度法; EDTA 滴定法
23		镁 (Mg <sup>2+</sup> )	3	ICP-AES; 原子吸收分光光度法; EDTA 滴定法

表 B.1 (续)

单位: mg/L

序号	分类	检测项目	目标检出限	推荐分析方法
24		铁	0.05	ICP-AES; 原子吸收分光光度法; 二氮杂菲分光光度法 磺基水杨酸分光光度法
25		锰	0.01	ICP-AES; ICP-MS; 原子吸收分光光度法
26		铅	0.002	ICP-MS; 石墨炉原子吸收分光光度法
27		锌	0.001	ICP-MS; 原子吸收分光光度法
28		镉	0.0002	ICP-MS; 石墨炉原子吸收分光光度法
29		铬(六价)	0.004	ICP-MS; 石墨炉原子吸收分光光度法; 二苯碳酰二肼分光光度法
30		砷	0.001	原子荧光法; ICP-MS
31		汞	0.0001	原子荧光法; 冷原子吸收分光光度法
32		硒	0.0002	原子荧光法
33		选测	挥发酚类(以苯酚计)	0.002
34	氰化物		0.002	吡啶-吡唑啉酮比色法; 硝酸银滴定法; 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法
35	阴离子合成洗涤剂 (水源地必测)		不得检出	分光光度法
36	硫化物 (特殊地区必测)		0.02	碘量法
37	总磷		0.01	磷钼钼蓝分光光度法
38	溴		0.01	分光光度法
39	总铬		0.002	ICP-MS; 石墨炉原子吸收分光光度法; 二苯碳酰二肼分光光度法
40	铝		0.01	ICP-AES
41	铜		0.003	ICP-MS; 原子吸收分光光度法
42	钡		0.001	ICP-MS; ICP-AES
43	铍		0.0001	ICP-MS; ICP-AES
44	钼		0.0005	ICP-MS; 催化极谱法
45	镍		0.002	ICP-MS; ICP-AES
46	硼		0.02	ICP-MS; H 酸-甲亚胺分光光度法; 姜黄素分光光度法
47	铈		0.0001	ICP-MS; 原子荧光法
48	银		0.001	石墨炉原子吸收分光光度法; ICP-MS
49	铊		0.0001	ICP-MS
50	总 $\alpha$ 放射性 (Bq/L)		0.01	放射化学法
51	总 $\beta$ 放射性 (Bq/L)		0.01	放射化学法

## B.2 区域地下水有机检测项目、目标检出限和推荐分析方法

区域地下水有机检测项目、目标检出限和推荐分析方法见表B.2。

表B.2 区域地下水有机检测项目、目标检出限和推荐分析方法一览表

单位：μg/L

挥发性有机污染物						
序号	项目分类	测试项目	推荐分析仪器		采样体积	目标检出限要求
			1	2		
1	卤代烃	三氯甲烷	GC-MS	GC-ECD	2×40ml	0.2
2		四氯化碳				0.2
3		1,1,1-三氯乙烷				0.2
4		三氯乙烯				0.2
5		四氯乙烯				0.2
6		二氯甲烷				0.5
7		1,2-二氯乙烷				0.3
8		1,1,2-三氯乙烷				0.3
9		1,2-二氯丙烷				0.2
10		溴二氯甲烷				0.2
11		一氯二溴甲烷				0.2
12		溴仿				0.5
13		氯乙烯				0.5
14		1,1-二氯乙烯				0.2
15		1,2-二氯乙烯				0.2
16	氯代	氯苯				0.1
17		邻二氯苯				0.1

表 B.2 (续 1)

单位:  $\mu\text{g/L}$

序号	项目分类	测试项目	推荐分析仪器		采样体积	目标检出限要求	
			1	2			
18	苯类	间二氯苯				0.1	
19		对二氯苯				0.1	
20		1,2,4 三氯苯				0.2	
21	单环芳烃	苯				GC-FID	0.3
22		甲苯					0.3
23		乙苯					0.3
24		二甲苯					0.3
25		苯乙烯					0.3
<b>半挥发性有机污染物</b>							
26	有机氯农药	总六六六	GC-MS	GC-ECD	1L	0.02	
27		$\alpha$ -BHC				0.02	
28		$\beta$ -BHC				0.02	
29		$\gamma$ -BHC				0.02	
30		$\delta$ -BHC				0.02	
31		总滴滴涕				0.02	
32		p,p'-DDE				0.002	
33		p,p'-DDD				0.002	
34		o,p-DDT				0.02	
35		p,p'-DDT				0.02	
36		六氯苯				0.02	

表 B.2 (续 2)

单位:  $\mu\text{g/L}$ 

序号	项目分类	测试项目	推荐分析仪器		采样体积	目标检出限 要求
			1	2		
37		苯并(a)芘 <sup>[6]</sup>				0.002
<p>注1: * 为选测项目。</p> <p>注2: 克百威包括三羟基克百威。</p> <p>注3: 涕灭威包括涕灭威砒和涕灭威亚砒。</p> <p>注4: TVOC 为用GC-MS检测, 在C<sub>12</sub>的正构烷烃前, 所出的峰(溶剂峰除外), 以C<sub>6</sub>的正构烷烃计。</p> <p>注5: 苯并(a)芘可并入GC-MS方法, 与有机氯必测项目同时测定。</p> <p>注6: 以aroclor1242、1248、1254、1260四种工业品混合物为标准物质检测到的多氯联苯的总量。</p> <p>注7: 石油烃指C<sub>6</sub> — C<sub>36</sub>的组分, 其中C<sub>6</sub> — C<sub>9</sub>以C<sub>9</sub>的正构烷烃计, C<sub>10</sub> — C<sub>36</sub>以C<sub>12</sub>、C<sub>16</sub>、C<sub>22</sub>的平均响应因子计。</p>						

### B.3 重点地区地下水有机检测项目、目标检出限和推荐分析方法

重点地区地下水有机检测项目、目标检出限和推荐分析方法见表B.3。

表B.3 重点地区地下水有机检测项目、目标检出限和推荐分析方法

单位：μg/L

挥发性有机污染物						
序号	项目分类	测试项目	推荐分析方法		采样体积	目标检出限要求
			1	2		
1	卤代烃	三氯甲烷	GC-MS	GC-ECD	2×40ml	0.2
2		四氯化碳				0.2
3		1,1,1-三氯乙烷				0.2
4		三氯乙烯				0.2
5		四氯乙烯				0.2
6		二氯甲烷				0.5
7		1,2-二氯乙烷				0.3
8		1,1,2-三氯乙烷				0.3
9		1,2-二氯丙烷				0.2
10		溴二氯甲烷				0.2
11		一氯二溴甲烷				0.2
12		溴仿				0.5
13		氯乙烯				0.50
14		1,1-二氯乙烯				0.2
15		1,2-二氯乙烯				0.2

表 B.3 (续 1)

单位:  $\mu\text{g/L}$ 

序号	项目分类	测试项目	推荐分析方法		采样体积	目标检出限要求
			1	2		
16	氯代苯类	氯苯	GC-MS	GC-ECD	2×40ml	0.1
17		邻二氯苯				0.1
18		间二氯苯				0.1
19		对二氯苯				0.1
20		1,2,3 三氯苯 * <sup>[2]</sup>				0.2
21		1,2,4 三氯苯				0.2
22		1,3,5 三氯苯 *				0.2
23	单环芳烃	苯	GC-FID	GC-FID	2×40ml	0.3
24		甲苯				0.3
25		乙苯				0.3
26		二甲苯				0.3
27		苯乙烯				0.3
28	汽油添加剂	甲基叔丁基醚 (MTBE) *				0.2
<b>半挥发性有机污染物 (I)</b>						
29	有机氯农药	总六六六	GC-MS	GC-ECD	1L	0.02
30		$\alpha$ -BHC				0.02
31		$\beta$ -BHC				0.02
32		$\gamma$ -BHC				0.02
33		$\delta$ -BHC				0.02
34		滴滴涕				0.02
35		p,p' -DDE				0.002
36		p,p' -DDD				0.002

表 B.3 (续 2)

单位:  $\mu\text{g/L}$ 

序号	项目分类	测试项目	推荐分析方法		采样体积	目标检出限 要求
			1	2		
37	有机氯农药	o,p-DDT	GC-MS	GC-ECD	1L	0.02
38		p,p'-DDT				0.02
39		六氯苯				0.02
40		七氯 *				0.02
41		七氯环氧 *				0.02
42		艾氏剂 *				0.02
43		狄氏剂 *				0.02
44		异狄氏剂 *				0.02
45		氯丹 *				0.02
46		其他农药				莠去津 (阿特拉津) *
47	酚 类	五氯酚 *		HPLC	1L 和有机氯 共用	0.1
48		2,4,6-三氯酚 *				0.1
49		2,4-二氯酚 *				0.1
50		间甲酚 *				0.1
51		苯酚 *				0.1
52		对硝基酚 *				0.1
53	酯 类	二-(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯 *	GC-MS	GC-ECD 或 GC-FID		0.1
54		二(2-乙基己基)己二酸酯*				0.4
55		二(2-乙基己基)磷酸酯 *				0.3

表 B.3 (续 3)

单位:  $\mu\text{g/L}$ 

序号	项目分类	测试项目	推荐分析方法		采样体积	目标检出限要求
			1	2		
56	其他农药	克百威 *[3]	GC-MS	GC-NPD	1L 和有机氯 共用	0.1
57		涕灭威 *[4]				0.1
58	有机磷农药	敌敌畏 *		GC-FPD		0.02
59		甲基对硫磷 *				0.02
60		马拉硫磷 *				0.02
61		乐果 *				0.02
62		甲拌磷 *				0.02
63	综合指标	TVOC *[5]		GC-FID		
64		TOC *	TOC 分析仪		500	
<b>半挥发性有机污染物 (II)</b>						
序号	指标分类	测试指标	推荐分析方法		采样体积	目标检出限要求
65	多环芳烃	多环芳烃总量 *	HPLC GC-MS	1L		
66		苯并(a)芘 [6]			0.002	
67		萘 *			0.01	
68		芘 *			0.01	
69		二氢芘 *			0.1	
70		芴 *			0.005	
71		菲 *			0.01	
72		蒽 *			0.01	
73		荧蒽 *			0.005	
74		芘 *			0.002	

表 B.3 (续 4)

单位:  $\mu\text{g/L}$ 

序号	指标分类	测试指标	推荐分析方法	采样体积	目标检出限要求
75	多环芳烃	苯并(a)蒽*	HPLC GC-MS	1L	0.002
76		屈*			0.002
77		苯并(b)荧蒽*			0.002
78		苯并(K)荧蒽*			0.002
79		茚并(1,2,3)芘*			0.002
80		二苯并(a,h)蒽*			0.002
81		苯并(g,h,i)花*			0.002
82	多氯联苯类	多氯联苯*(PCBs) <sup>[7]</sup>	GC-MS	1L 和农药共用	0.025
83	综合指标	总石油烃 <sup>※[8]</sup>	GC-FID	1L 和农药共用	0.5
84	其他	二氯乙酸*	GC-ECD	1L	0.1
85		三氯乙酸*			0.1
86		三氯乙醛*			0.1
87		硝基苯*	GC-MS	2 L	0.2
88		苯胺*	GC-NPD	2 L	1.0
<p>注1: * 为选测项目。</p> <p>注2: 克百威包括三羟基克百威。</p> <p>注3: 涕灭威包括涕灭威砒和涕灭威亚砒。</p> <p>注4: TVOC 为用GC-MS检测, 在C<sub>12</sub>的正构烷烃前, 所出的峰(溶剂峰除外), 以C<sub>6</sub>的正构烷烃计。</p> <p>注5: 苯并(a)芘可并入GC-MS方法, 与有机氯必测项目同时测定。</p> <p>注6: 以aroclor1242、1248、1254、1260四种工业品混合物为标准物质检测到的多氯联苯的总量。</p> <p>注7: 石油烃指C<sub>6</sub>—C<sub>36</sub>的组分, 其中C<sub>6</sub>—C<sub>9</sub>以C<sub>9</sub>的正构烷烃计, C<sub>10</sub>—C<sub>36</sub>以C<sub>12</sub>、C<sub>16</sub>、C<sub>22</sub>的平均响应因子计。</p>					

附 录 C  
(资料性附录)  
气相色谱/质谱调谐物质特征离子丰度

气相色谱/质谱调谐物质特征离子丰度见表C.1。

表C.1 气相色谱/质谱调谐物质特征离子丰度表

全氟三丁胺 (FC-43)		溴氟苯 (BFB)		十氟三苯基膦 (DFTPP)	
质荷比 (m/z)	相对离子丰度 (%)	质荷比(m/z)	相对丰度范围	质荷比(m/z)	相对丰度范围
50	1.0	50	是质荷比 95 离子丰度的 15%~40%	51	是质荷比 198 丰度的 8%~82%
69	100	75	是质荷比 95 离子丰度的 30%~80%	68	小于质荷比 69 丰度的 2%
131	55.0	95	基峰, 相对丰度为 100%	69	是质荷比 198 丰度的 11%~91%
219	45.0	96	是质荷比 95 离子丰度的 5%~9%	70	小于质荷比 69 丰度的 2%
414	3.5	173	小于质荷比 174 离子丰度的 2%	127	是质荷比 198 丰度的 32%~59%
502	2.5	174	大于质荷比 95 离子丰度的 50%	197	小于质荷比 198 丰度的 1%
614		175	是质荷比 174 离子丰度的 5%~9%	198	基峰, 相对丰度的 100%
		176	是质荷比 174 离子丰度的 95%~101%	199	是质荷比 198 丰度的 4%~9%
		177	是质荷比 176 离子丰度的 5%~9%	275	是质荷比 198 丰度的 11%~30%
				441	是质荷比 442 丰度的 44%~110%
				442	是质荷比 198 丰度的 30%~86%
				443	是质荷比 442 丰度的 14%~24%

附 录 D  
(资料性附录)  
地下水污染调查评价样品分析质量报告格式

# 地下水污染调查评价样品 分析质量报告

(20XX 年)

样品测试单位: \_\_\_\_\_

法定代 表 人: \_\_\_\_\_

技术负 责 人: \_\_\_\_\_

联系人及电话: \_\_\_\_\_

填 报 日 期: \_\_\_\_\_

中国地质调查局编制

# 地下水污染调查评价样品分析质量报告编写提纲

## 一、任务概况

- 1、送样单位名称；
- 2、样品所属项目名称、采样地点（区域）；
- 3、接收样品时间，样品保存；
- 4、测试进度，完成时间等。

## 二、分析方法配套方案

- 1、简述本实验室分析方法配套方案；
- 2、分析方法质量参数表；

表D.1 分析方法质量参数表

分析方法	测定组分	方法检出限	方法准确度 (回收率%)	方法精密度 (相对偏差%)

注：自行按组分展开表格

## 三、测试过程的质量控制

- 1、测试过程质量控制方法
- 2、测试过程质量控制数据汇总

主要包括：表D2、实验室空白数据汇总表，表D3、实验室空白添加数据汇总表，表D4、实验室重复样数据汇总表，表D5、实验室标准物质数据汇总表、表D6、实验室加标回收数据汇总表以及质控图等。

注：表格依据测定项目数量自行增减。

表D.2 实验室空白数据汇总表

分析日期								
检测批号								
检测编号								
检测项目 1	检测数据							
检测项目 2	检测数据							
...								
检测项目 n								

表D.3 实验室空白添加数据汇总表

分析日期								
检测批号								
检测编号								
检测项目 1	测定值							
	添加值							
	空白值							
	回收率 %							
检测项目 2	测定值							
	添加值							
	空白值							
	回收率 %							
...	测定值							
	添加值							
	空白值							
	回收率 %							
检测项目 n	测定值							
	添加值							
	空白值							
	回收率 %							

表D.4 实验室重复样数据汇总表

分析日期								
检测批号								
检测编号								
检测项目 1	重复样 X <sub>1</sub>							
	重复样 X <sub>2</sub>							
	相对偏差%							
检测项目 2	重复样 X <sub>1</sub>							
	重复样 X <sub>2</sub>							
	相对偏差%							
...	重复样 X <sub>1</sub>							
	重复样 X <sub>2</sub>							
	相对偏差%							
检测项目 n	重复样 X <sub>1</sub>							
	重复样 X <sub>2</sub>							
	相对偏差%							

表D.5 实验室标准物质数据汇总表

分析日期								
检测批号								
检测编号								
检测项目 1	标准值							
	测定值							
	相对误差%							
检测项目 2	标准值							
	测定值							
	相对误差%							
...	标准值							
	测定值							
	相对误差%							
检测项目 n	标准值							
	测定值							
	相对误差%							

表D.6 实验室加标回收数据汇总表

分析日期								
检测批号								
检测编号								
检测项目 1	测定值							
	添加值							
	原始值							
	回收率 %							
检测项目 2	测定值							
	添加值							
	原始值							
	回收率 %							
...	测定值							
	添加值							
	原始值							
	回收率 %							
检测项目 n	测定值							
	添加值							
	原始值							
	回收率 %							

四、样品采集过程质量控制数据汇总

表D.7 样品采集过程现场空白数据汇总表

分析日期								
检测批号								
检测编号								
检测项目 1								
检测项目 2								
...								
检测项目 n								

表D.8 样品采集过程现场加标数据汇总表

采样日期								
送样编号								
检测批号								
检测编号								
检测项目 1	测定值							
	现场空白值							
检测项目 2	测定值							
	现场空白值							
...	测定值							
	现场空白值							
检测项目 n	测定值							
	现场空白值							

五、实验室测试质量自我评述

---