

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 168-20□□

代替 HJ 168-2010

环境监测 分析方法标准制修订 技术导则

**Environmental monitoring—Technical guideline for the development of
analytical method standards**

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
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 环境监测分析方法分类.....	3
6 标准制修订技术路线.....	4
7 方法验证.....	7
8 标准的结构要素.....	9
9 主要技术内容.....	10
附录 A（规范性附录） 方法特性指标确定方法.....	18
附录 B（资料性附录） 方法比对：测定结果显著性差异检验.....	25
附录 C（资料性附录） 开题论证报告的内容要求.....	26
附录 D（资料性附录） 标准编制说明的内容要求.....	29
附录 E（资料性附录） 方法验证报告的内容要求.....	34

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国大气污染防治法》《中华人民共和国土壤污染防治法》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，规范环境监测分析方法标准制修订工作，制定本标准。

本标准规定了环境监测分析方法标准制修订的基本要求、技术路线，环境监测分析方法标准的主要技术内容，以及方法验证、标准开题报告和标准编制说明的内容要求。

本标准是对《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的修订。

本标准首次发布于 2004 年，原标准起草单位为中国环境监测总站、南京市环境监测中心站；2010 年第一次修订，起草单位为中国环境科学研究院、国家环境分析测试中心和江苏省环境监测中心。本次为第二次修订。本次修订的主要内容有：

1. 删除了标准制修订工作程序的有关要求；
2. 增加了环境监测分析方法的分类及对应的特性指标要求；
3. 增加了标准制修订技术路线；
4. 细化了各类环境监测分析方法特性指标确定的方法；
5. 增加了方法标准比对的技术要求；
6. 完善了对方法验证的要求；
7. 完善了对标准文本及编制说明编制的内容要求。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B～附录 E 为资料性附录。

自本标准实施之日起，《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）废止。

本标准由生态环境部法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境科学研究院。

本标准生态环境部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境监测 分析方法标准制修订技术导则

1 适用范围

本标准规定了环境监测分析方法标准制修订的基本要求、技术路线，以及标准文本及相关技术文件的技术要求。

本标准适用于环境监测分析方法标准的制修订工作。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- GB/T 6379 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）（ISO 5725）
- 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和判定
- HJ 565 环境保护标准编制出版技术指南
- JF 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定量检测限。

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定量检测限。

3.4

测定范围 determination range

测定下限和测定上限之间的范围。

3.5

精密度 precision

在规定条件下，独立测试结果间的一致程度。

3.6

重复性 repeatability

指在同一实验室，使用同一方法由同一操作者对同一被测对象使用相同的仪器和设备，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

又称“复现性”，指在不同的实验室，使用同一方法由不同的操作者对同一被测对象使用相同的仪器和设备，在相同的测试条件下，所得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。

3.11

准确度 accuracy

被测量的测得的量值与其真值间的一致程度。

注：测量结果的准确度由正确度和精密度两个指标进行表征。

3.12

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。

3.13

实验室样品 laboratory sample

送往实验室供检测而制备的样品。

3.14

试样 test sample

由实验室样品制备并从中抽取试料的样品。

3.15

试料 test portion

从试样中取得（如试样与实验室样品两者相同，则从实验室样品中取得），并用来进行

检测或观察的一定量的物料。

3.16

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。

3.17

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实物量具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。

3.18

定性方法 qualitative method

根据物质的化学、生物或物理性质对其进行鉴定的分析方法。

3.19

定量方法 quantitative method

测定被测物质的质量或质量分数的分析方法，可用适当单位的数值表示。

3.20

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。

4 基本要求

4.1 方法标准应能满足环境质量标准、污染物排放（控制）标准实施等生态环境管理工作的需求。

4.2 方法标准应与相关环境监测技术规范等生态环境标准相衔接。

4.3 方法标准采用的方法应稳定可靠，具有科学性、合理性、实用性，并且能够实现量值溯源。

4.4 方法标准内容完整、表述准确、易于理解、便于实施。

4.5 方法标准相关技术文件和数据资料完整。

4.6 方法标准中不得规定采用特定企业的技术、产品和服务，不得出现特定企业的商标名称，不得采用尚在保护期内的专利技术和配方不公开的试剂。

4.7 方法标准中不得使用国家明令禁止或淘汰使用的试剂。

5 环境监测分析方法分类

5.1 环境监测分析方法分为定量方法、定性方法。

5.2 各类方法需确认的特性指标见表 1。

表1 各类环境监测分析方法标准确认特性指标表

方法特性指标		定量方法	定性方法 ^b
检出限 ^a		√	△
测定下限		√	—
测定范围（或测定上限）		△	—
准确度	精密度	√	△
	正确度	△	—
不确定度		△	—
注：√表示正常情况下需要确认的特性指标；—表示正常情况下不需要确认的特性指标；△表示有条件时需确认的特性指标。			
^a 检出限的实际意义根据具体方法确定。			
^b 生物毒性测试方法的特性指标参照定性方法确定，可根据具体方法增加其他指标。			

6 标准制修订技术路线

6.1 一般要求

环境监测分析方法标准制修订技术路线见图 1。

6.2 标准制修订需求分析

6.2.1 分析环境质量标准、污染物排放（控制）标准等中对控制指标项目监测要求，包括控制指标项目内涵、浓度限值等。

6.2.2 分析履行国际公约及其他生态环境管理重点工作涉及的指标项目监测要求，明确标准服务对象和方法标准类型（见 5.1）。

6.3 方法建立的技术路线调研

6.3.1 调研其他国家和国际组织相关分析方法标准的情况，明确国外相关分析方法的特点、应用情况，以及拟借鉴参考的内容。

6.3.2 调研我国相关分析方法标准的情况，明确各相关分析方法的特点、应用情况，以及拟借鉴参考的内容。

6.3.3 收集相关分析方法的文献资料，研究方法建立的条件因素，明确拟借鉴参考的内容。

6.3.4 明确方法标准目标化合物及拟采取的分析方法，明确方法建立过程中需研究分析的各条件因素，提出试验方案和主要工作内容，形成方法建立的技术路线。

6.4 方法条件试验研究

6.4.1 样品采集及保存条件试验研究

- a) 在相关环境监测技术规范的基础上，研究提出方法对样品采集的特殊要求，包括采样设备、试剂材料等。必要时开展采样效率或穿透试验研究；
- b) 研究提出方法对样品保存器具、保存剂、保存时间和温度等条件的要求；
- c) 必要时研究提出采样现场对样品预处理的要求。

6.4.2 样品前处理条件试验研究

- a) 研究提出方法对样品消解、提取、富集等前处理的条件要求；
- b) 开展必要的穿透试验，提出一定条件下的吸附、富集容量，及适宜的采样量和测定浓度范围；
- c) 研究高浓度（含量）样品经稀释后使用该方法进行测定的适用性，提出稀释操作的要求。

6.4.3 干扰试验研究

- a) 分析对目标化合物的干扰（信号、峰等）情况；
- b) 条件具备时，应明确干扰物质、干扰量；
- c) 结合文献资料，研究提出消除干扰的方法。

6.4.4 分析测试条件试验研究

- a) 研究提出试料制备的方法和要求；
- b) 研究提出仪器调试、校准参数等要求；
- c) 若需建立校准曲线，校准曲线浓度范围应覆盖样品的浓度范围，尽可能覆盖环境质量标准、污染物排放（控制）标准中的限值浓度（含量）水平；应提出至少 6 个校准点（包括零浓度）要求且尽可能均匀的分布在线性范围内；定量方法线性回归方程的相关系数不低于 0.99；
- d) 研究提出测定的操作步骤和条件参数等。

6.4.5 研究过程中结果近似值计算规则

- a) 近似值相加减时，其和或差的有效数字位数，与各近似值中小数点后位数最少者相同。运算过程中，可以多保留一位小数，计算结果数值修约按 GB/T 8170 要求处理。
- b) 近似值相乘除时，所得积与商的有效数字位数，与各近似值中有效数字位数最少者相同。运算过程中，可先将各近似值修约至比有效数字位数最少者多保留一位，最后将计算结果按上述规则处理。
- c) 近似值乘方或开方时，计算结果的有效数字位数与原近似值有效数字位数相同。
- d) 近似值的对数计算中，结果的小数点后的位数（不包括首数）应与原数的有效数字位数相同。
- e) 求四个或四个以上准确度接近的数值的平均值时，其有效位数可增加一位。

- f) 如果某一类物质的定量值由多个组分的测定结果加和得到（如二甲苯总量、有机氯农药总量等），应先计算后修约，不得进行二次修约。

6.5 实验室内方法特性指标确认

6.5.1 方法的特性指标包括检出限、测定下限、测定范围、准确度(精密度、正确度)等，各类型方法需确认的特性指标见表 1，特性指标确认的具体方法见附录 A。

6.5.2 测定下限应尽可能满足环境质量标准、污染物排放（控制）标准、国际履约等生态环境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。

6.5.3 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，具体方法及要求见 6.6 节。

6.6 方法比对

6.6.1 新方法标准的目标化合物已有现行环境监测分析方法标准的，应将新方法标准与现行标准进行比对。具有多个现行标准的，综合考虑以下原则选择 1 个标准作为比对方法标准：

- a) 公认的经典环境监测分析方法标准；
- b) 相关环境质量标准、污染物排放（控制）标准已引用的方法标准；
- c) 同类型环境监测分析方法标准；
- d) 正确度高、干扰少、选择性强的环境监测分析方法标准。

6.6.2 修订标准的，除按 6.6.1 的要求进行方法比对外，还应与原标准进行比对。

6.6.3 应对适用范围内的每类环境介质各至少采集 1 种实际样品开展方法比对，适用于污染源监测的方法应至少采集 2 种不同污染源的 actual 样品开展方法比对。

6.6.4 对每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品，分别采用新方法 with 比对方法标准进行测定，获得至少 7 组配对测定数据。当无法获得足够的实际样品量时，可采用实际样品基体加标的方式获得至少 7 组配对测定数据。可采用配对样本 t 检验法判定两种方法的测定结果是否具有显著差异，具体方法见附录 B；也可根据具体情况采用其他适用的统计检验方法。

6.7 方法验证

方法验证按第 7 节的要求执行。

6.8 标准文本及编制说明

6.8.1 标准文本的结构要素按第 8 节的要求执行。

6.8.2 标准文本按第 9 节的要求进行编写。

6.8.3 标准开题报告及编制说明按附录 C、附录 D 的要求进行编写。

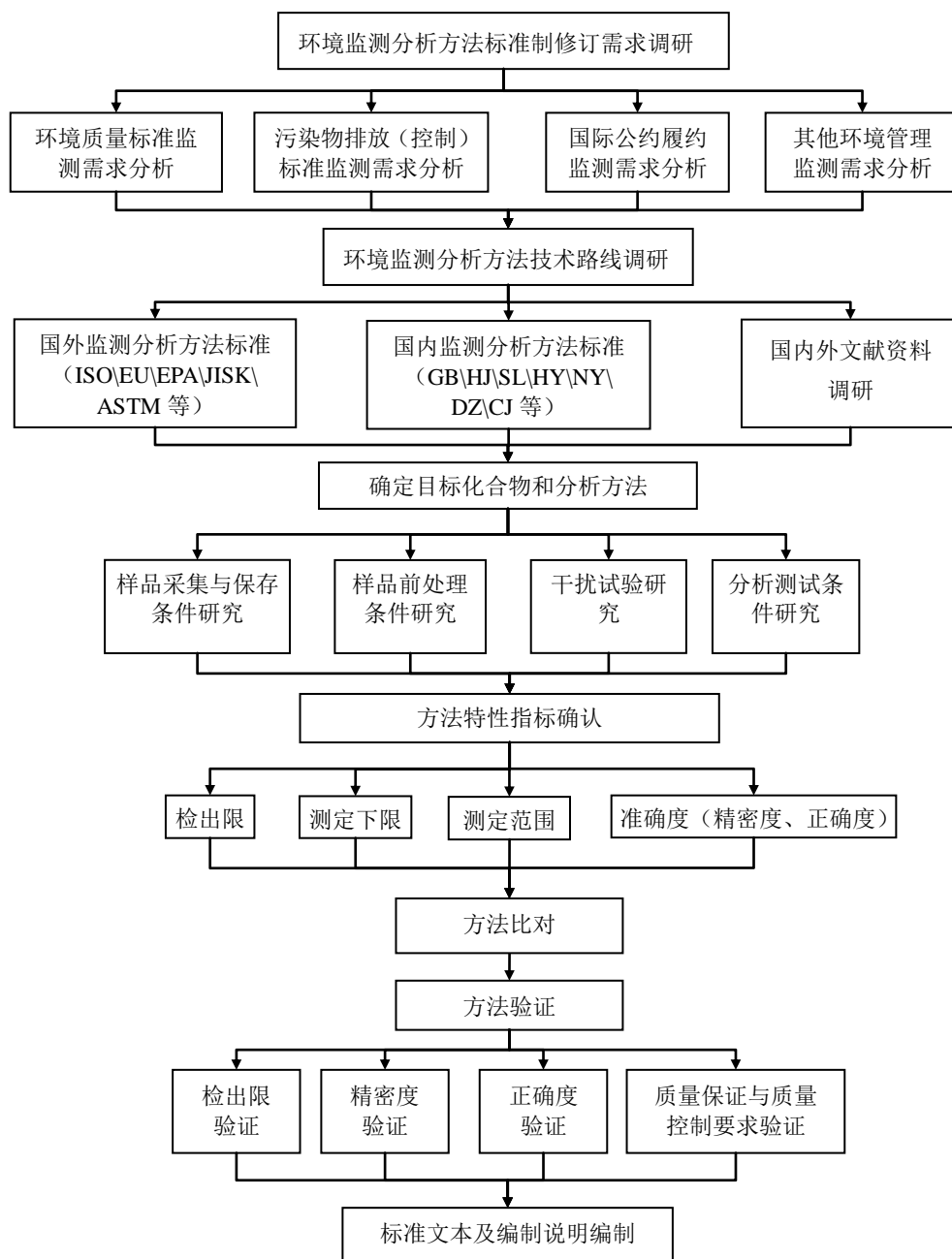


图1 环境监测分析方法标准制修订技术路线图

7 方法验证

7.1 一般要求

7.1.1 方法验证的目的是进一步确认方法的科学性，考察方法在各类实验室环境下的可操作性，并根据各验证实验室的数据最终确定方法的特性指标。

7.1.2 各类型方法验证的特性指标与实验室内确认的特性指标相同，具体见表 1。

7.1.3 方法标准草案应通过 6 家及以上通过计量认证或实验室认可、具备验证实验条件的实验室验证。参加方法验证的实验室应覆盖全国各地理区域（或典型环境条件），并能覆盖

全国环境监测机构的各类水平。若无法获得 6 家验证实验室，可采取同一家实验室按不同人员分组，尽可能采用不同仪器设备、环境条件和不同批次的试剂材料开展验证。

7.1.4 标准编制组应编制方法验证方案，根据影响方法的准确度（精密度、正确度）的主要因素和数理统计的要求，选择合适的样品类型、分析设备、分析时间等内容。以各类便携式、集成式仪器为基础建立的方法标准，验证仪器类型应覆盖市场主要的仪器类型。

7.1.5 应使用有证标准物质/标准样品（或采用市售试剂、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。验证样品应尽可能为统一样品。验证样品原则上应是高度均匀的样品，当样品不能均质化时（如金属、橡胶或纺织纤维等固体样品），验证数据需注明仅适用于测试的样品类型。

7.1.6 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。

7.1.7 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相关要求。

7.1.8 参加验证的操作人员及标准编制组应按照要求如实填写《方法验证报告》（附录 E）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其他由仪器产生的记录打印条等。验证实验中异常值的剔除方法参考 GB/T 6379 中的相关内容。

7.1.9 标准编制组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》。

7.2 具体要求

7.2.1 检出限的验证

若使用附录 A.1.1 方法确定检出限，各验证实验室使用统一样品，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：实验室内及各验证实验室所得数据的最高值，与仪器最低信号值进行比较，取较大值。

7.2.2 精密度的验证

有证标准物质/标准样品（或采用市售试剂、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（校准曲线中间点附近浓度或含量）、低（测定下限附近的浓度或含量）3 个不同浓度或含量的统一样品，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平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

实际样品的测定：各验证实验室应对适用范围内每个样品类型的 1~3 个浓度或含量（应尽可能包含适用的环境质量标准、污染物排放（控制）标准限值的浓度或含量）的样品，按全程序每个样品至少平行测定 6 次，分别计算各类型样品中各浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。如无法获得适宜的浓度或含量的实际样品，可采取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）。

标准编制组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，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R （数据呈偏态分布时计算实验室间 95%置信区间）；

采用非统一样品的，给出各验证实验室对各类型样品的相对标准偏差等参数的范围。

7.2.3 正确度的验证

有证标准物质/标准样品（或采用市售试剂、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：各验证实验室应对适用范围内每个样品类型的 1~3 个浓度或含量（应尽可能包含适用的环境质量标准、污染物排放（控制）标准限值的浓度或含量）的样品中分别加入一定量的有证标准物质/标准样品（或采用市售试剂、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。

标准编制组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，给出各验证实验室对各类型样品的相对误差和加标回收率范围。

7.2.4 质量保证与质量控制要求的确定

方法标准的质量保证和质量控制指标应根据多家实验室验证情况，并结合其他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，结合其他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，结合其他文献资料和经验数据，提出精密度控制指标要求；必要时，可根据方法的情况分段给出质控指标。

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

8 标准的结构要素

环境监测分析方法标准的结构要素，见表 2。

表2 环境监测分析方法标准的要素

序号	要素	类型	本标准中对应的条文
1	封面	必备要素	9.1
2	目次	必备要素	9.2
3	前言	必备要素	9.3
4	标准名称	必备要素	9.4
5	警告	可选要素	9.5
6	适用范围	必备要素	9.6
7	规范性引用文件	可选要素	9.7

序号	要素	类型	本标准中对应的条文
8	术语和定义	可选要素	9.8
9	方法原理	必备要素	9.9
10	干扰和消除	可选要素	9.10
11	试剂和材料	必备要素	9.11
12	仪器和设备	必备要素	9.12
13	样品	必备要素	9.13
14	分析步骤	必备要素	9.14
15	结果计算与表示	必备要素	9.15
16	准确度	定量方法：必备要素 定性方法：可选要素	9.16
17	不确定度	可选要素	9.17
18	质量保证和质量控制	必备要素	9.18
19	检测报告	可选要素	9.19
20	废物处理	可选要素	9.20
21	注意事项	可选要素	9.21
22	规范性附录	可选要素	9.22
23	资料性附录	可选要素	9.22
24	参考文献	可选要素	9.23

9 主要技术内容

9.1 封面

按 HJ 565 中的规定。

9.2 目次

按 HJ 565 中的规定。

9.3 前言

按 HJ 565 中的规定。

9.4 标准名称

9.4.1 标准名称采用三段式表达方式，即：分析方法标准所适用的环境监测要素、所分析的指定成分或特性以及分析方法的名称。

示例 1：水质 溶解氧的测定 电化学探头法

Water quality—Determination of dissolved oxygen—Electrochemical probe method

示例 2：环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法

9.4.2 应写出标准的英文名称。

9.5 警告

应给出使用该方法标准时，涉及剧毒、易燃易爆、腐蚀性、放射性、强挥发性等的试剂，以及需特别注意的安全和防护事项。

9.6 适用范围

9.6.1 应说明该标准适用的环境监测要素，被分析对象名称以及分析方法。

9.6.2 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。对于有多种目标物的监测分析方法标准，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。

9.6.3 如果标准中包括几种分析方法，则应清楚地指明各分析方法的适用范围。

9.6.4 标准名称中没有包括，但需要说明的内容。

9.6.5 必要时，应明确标准的不适用情况。

9.6.6 必要时，应说明标准涉及的方法类型，适用的工作内容等（如筛查、应急、现场快速监测等）。

9.7 规范性引用文件

9.7.1 规范性引用文件指标准文本中所引用的国家生态环境保护标准、其他的国家标准、行业标准和国际标准等。国家已废止的标准确需引用的，需注明标准年号和具体条款。

9.7.2 一般采用如下表达作为导语：“本标准引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。”

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

9.8 术语和定义

9.8.1 应给出为理解标准中术语所必需的定义。

9.8.2 术语和定义应尽量采用国家生态环境保护标准、其他的国家标准、行业标准和国际标准中的定义。

9.9 方法原理

9.9.1 简要叙述方法的基本原理、方法特征及主要步骤。

9.9.2 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。

9.10 干扰和消除

9.10.1 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。

9.10.2 存在干扰时，应说明干扰的组分及其限量，产生干扰的程度。

9.10.3 应说明干扰的消除方法及操作步骤。若该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。

9.11 试剂和材料

9.11.1 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，实验用水为蒸馏水。”

9.11.2 应列出测试中使用的所有试剂和材料，包括特殊用途水。例如，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，及特殊用水制备方法。

9.11.3 试剂和材料应连续编号，顺序为：

- 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。

9.11.4 应说明试剂的化学名称、分子式、纯度或纯度级别、浓度（含量）、密度、是否含有结晶水等主要特性，以及实验材料的规格和性能。

9.11.5 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。

9.11.6 应说明标准溶液的制备方法以及其标定方法。

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

9.11.8 量和单位的表达执行 HJ 565 的规定。

示例：

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为蒸馏水。

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

6.2 硫酸溶液：1+9。

6.3 硫酸溶液：1+5。

6.4 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}$ 。

取 55 ml 硫酸（6.1）缓慢倒入少量水中，稀释至 1 L。

6.5 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=0.02 \text{ g/ml}$ 。

取 20 g 氢氧化钠溶于少量水中，稀释至 1 L。

6.6 硫酸汞（ HgSO_4 ）—硫酸溶液

称取 30.0 g 硫酸汞溶解于 100 ml 硫酸溶液（6.2）中。

6.7 硫酸银（ Ag_2SO_4 ）—硫酸溶液

向 1 L 硫酸（6.1）中加入 10 g 硫酸银，放置 1~2 d 使之溶解，并混匀，使用前小心摇动。

6.8 重铬酸钾标准溶液： $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0417 \text{ mol/L}$ 。

将 12.258 g 重铬酸钾在 105℃干燥 2 h 后溶于水中，稀释至 1000 ml。

6.9 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 。

称取 12.4 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于新煮沸并加盖冷却的水中, 加 1.0 g 无水碳酸钠 (Na_2CO_3), 移入 1 000 ml 棕色容量瓶, 用水稀释至标线, 摇匀。放置一周后标定其准确浓度。溶液如出现混浊, 必须过滤。

在 250 ml 碘量瓶中, 加入 1.0 g 碘化钾 (KI) 和 50 ml 水, 加 5.00 ml 重铬酸钾标准溶液 (6.8), 振摇至完全溶解后, 加 5 ml 硫酸溶液 (6.3), 立即密塞摇匀, 于暗处放置 5 min 后, 用待标定的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时, 加 1 ml 淀粉溶液 (6.10), 继续滴定至蓝色刚好消失为终点。记录硫代硫酸钠标准溶液的用量, 同时作空白试验。

硫代硫酸钠标准溶液浓度由公式 (1) 进行计算。

$$c_1 = \frac{c_2 \times V_2}{V_1 - V_0} \quad (1)$$

式中: c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

c_2 ——重铬酸钾标准溶液浓度, mol/L;

V_0 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

V_1 ——滴定重铬酸钾标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

V_2 ——取用重铬酸钾标准溶液体积, ml。

6.10 淀粉溶液: $\rho = 0.01 \text{ g/ml}$ 。

称取 1.0 g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 慢慢倒入 100ml 沸水, 继续煮沸至溶液澄清, 冷却后贮存于试剂瓶中。临用现配。

6.11 1,10-邻菲罗啉指示剂溶液。

溶解 0.7 g 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 于 50 ml 水中, 加入 1.5 g 1,10-邻菲罗啉, 搅拌至溶解, 加水稀释至 100 ml。

6.12 防爆沸玻璃珠。

9.12 仪器和设备

9.12.1 应列出在方法中所使用的仪器和设备的名称, 并进行连续编号, 顺序为:

——采样设备

——分析仪器

——辅助设备等

9.12.2 应说明仪器和设备的功能、主要性能指标和特殊要求。

9.12.3 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。

9.12.4 不应在标准中出现仪器和设备的生产制造单位及商标, 带有厂家特征的编号等内容。

示例:

7.1 采样瓶: 1 L 或 2 L 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

7.2 液相色谱仪: 具有可调波长紫外检测器或荧光检测器和梯度洗脱功能。

7.3 色谱柱: 填料为 5 μm ODS, 柱长 25 cm, 内径 4.6 mm 的反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

7.4 浓缩装置: 旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、浓缩仪等性能相当的设备。

7.5 液液萃取净化装置

7.6 分液漏斗：2 000 ml，玻璃活塞不涂润滑油。

7.7 干燥柱：长 250 mm，内径 10 mm，玻璃活塞不涂润滑油的玻璃柱。在柱的下端，放入少量玻璃毛或玻璃纤维滤纸，加入 10 g 无水硫酸钠。

7.8 一般实验室常用仪器和设备。

9.13 样品

9.13.1 采样应注意与现行的环境监测技术规范相衔接。

9.13.2 应明确采样器具、采样量、样品的保存方法、保存时间等，如有特殊要求，应具体说明。

9.13.3 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。

9.13.4 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。样品富集时，必要时需给出富集装置的容量，或给出防止目标化合物穿透的方法。

9.13.5 必要时应提出对空白样品、试样的制备要求。

9.14 分析步骤

9.14.1 一般要求

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

应对分析步骤进行必要的细分，表达应简明扼要。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其相应的编号，以避免重复说明其特性。

应说明分析步骤中可能存在的安全隐患（如爆炸、着火、中毒等），及必须采取专门的防护措施。

9.14.2 试料制备

应说明从试样中制备试料的操作步骤，包括称量或量取试料的方法、试料的质量或体积和称量的准确程度、试料的份数等内容。

9.14.3 仪器调试

说明仪器调试的方法、步骤和要求。

9.14.4 校准

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 的末位数应与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。

9.14.5 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。

9.14.6 空白试验

应说明方法对空白试验的要求。

9.15 结果计算与表示

9.15.1 应说明结果计算的方法，包括计算公式、量的单位、公式中使用量符号的含义，及结果表示的有效数字等内容。

9.15.2 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。

9.15.3 公式编辑、量和单位的表达以及数值修约执行 GB/T 8170、HJ 565 的规定。

9.15.4 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。

9.16 准确度

9.16.1 应分别说明实验室内和实验室间的方法精密度。

9.16.2 实验室内的精密度主要用实验室内相对标准偏差、实验室内 95% 置信区间(必要时)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，采用统一样品的，用实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R (数据呈偏态分布时采用实验室间 95% 置信区间)表示；采用非统一样品的，给出各验证实验室对各类型样品的相对标准偏差等参数范围。

9.16.3 应分别说明实验室内和实验室间的方法正确度。

9.16.4 实验室内的正确度通过对有证标准物质/标准样品进行测定的相对误差和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，采用统一样品的，用实验室间相对误差均值和加标回收率最终值表示；采用非统一样品的，给出各验证实验室对各类型样品的相对误差和加标回收率范围。

9.16.5 “准确度”一章的一般表达方式为：

11 准确度

11.1 精密度

l 个实验室分别对含 $\times\times$ 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： $(RSD_{1\sim RSD_{2a}})$ ， $(RSD_{1\sim RSD_{2b}})$ ， $(RSD_{1\sim RSD_{2c}})$

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 $\times\times$ 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： $(RSD_{1\sim RSD_{2a}})$ ， $(RSD_{1\sim RSD_{2b}})$ ， $(RSD_{1\sim RSD_{2c}})$

11.2 正确度

l 个实验室分别对含 $\times\times$ 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: $(P_1\sim P_2)_a$, $(P_1\sim P_2)_b$, $(P_1\sim P_2)_c$

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

l 个实验室分别对 $\times\times$ 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 $\times\times$ 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: $(P_1\sim P_2)_a$, $(P_1\sim P_2)_b$, $(P_1\sim P_2)_c$

9.16.6 对于有多种目标物的监测分析方法标准, 其准确度可在标准中以“规范性附录”列出。

9.17 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 JJF 1059.1。

9.18 质量保证和质量控制

9.18.1 应针对环境监测分析方法的特点, 说明质量保证和质量控制的措施和要求, 以及当过程失控时, 应采取的措施。

9.18.2 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, 如实验室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, 有证标准物质的测定值应在其测量不确定度范围内等;
- f) 质量控制图的绘制等内容。

9.19 检测报告

根据方法特点, 说明对检测报告的特殊要求。

9.20 废物处理

9.20.1 应说明分析过程中产生的废物的处理处置方式。

9.20.2 对于危险废物, 应说明按照相关危险废物处理处置规定执行。

9.21 注意事项

9.21.1 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，可以采用“注”的形式置于有关条款或子条款的末尾。

9.21.2 如有必要，可在“注意事项”中说明其他应重点注意的事项。

9.22 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”。

9.23 参考文献

9.23.1 在标准编制过程中参考过的文件应列入标准的“参考文献”中。

9.23.2 参考文献按照 GB/T 7714 的要求进行编写。

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

按照样品分析的全部步骤，重复 n ($n \geq 7$) 次空白试验（以各类便携式、集成式仪器为基础建立的方法标准应根据仪器的性能尽可能增加重复测定次数），将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，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。

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

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 分布值（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±估计检出限的 1/2”以内。

② 空白试验中未检测出目标物质

按照样品分析的全部步骤，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.2) 和公式 (A.3) 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（即 S^2 ）与本批测定的方差相比较，较大者记为 S^2_A ，较小者记为 S^2_B 。若 $S^2_A/S^2_B > 3.05$ ，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 $S^2_A/S^2_B < 3.05$ ，则按下列公式计算方法检出限：

$$S_p = \sqrt{\frac{v_A S^2_A + v_B S^2_B}{v_A + v_B}} \quad (\text{A.2})$$

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

式中： v_A ——方差较大批次的自由度， $n_A - 1$ ；

v_B ——方差较小批次的自由度， $n_B - 1$ ；

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 的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：

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

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 ——被测项目的摩尔质量，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. 1. 5 微生物计数法

微生物计数法的检出限基于泊松概率分布，指在单次计数过程中，发现的概率不低于 99% 时最低的微生物密度。计算方法如下：

$$\lambda = -\frac{1}{n} \ln 0.01 \quad (\text{A.6})$$

式中： λ ——单个计数单元中微生物平均数量，个；

n ——观察的计数单元数量，个。

$$MDL = \frac{N\lambda}{V} \quad (\text{A.7})$$

式中： λ ——单个计数单元中微生物平均数量，个；

MDL——方法检出限，个/L；

N ——计数单元的总数，个；

V ——参与计数的样品总体积，L。

A. 1. 6 定性方法

在空白样品中添加若干个不同浓度水平的标液，每个浓度水平检测 10 次，记录检出结果（阳性或阴性），绘制样品检出的阳性率（%）或阴性率（%）对添加浓度的曲线，临界浓度即为方法检出限。

A. 1. 7 其他

其他物理分析方法、生物毒性测试方法等，方法检出限的确定根据具体情况确定。

A. 2 测定下限

一般情况下以 4 倍检出限作为测定下限。

微生物计数法测定下限与检出限一致。

其他物理分析方法、生物毒性测试方法等测定下限的确定根据具体情况确定。

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

A. 4. 1 总体要求

一般分析方法直接采用 A. 4. 2~A. 4. 4 确定方法精密度；测定数据呈偏态分布的方法(如微生物测定方法等)，测定结果需经对数转换后再按 A. 4. 2~A. 4. 3 确定实验室内相对标准偏差和实验室间相对标准偏差，按照 A. 4. 5~A. 4. 6 确定实验室内和实验室间 95%置信区间。

A. 4. 2 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：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \quad (\text{A.8})$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{A.9})$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\% \quad (\text{A.10})$$

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. 3 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：

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^l \bar{x}_i}{l} \quad (\text{A.11})$$

$$S' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{l-1}} \quad (\text{A.12})$$

$$RSD' = \frac{S'}{\bar{x}} \times 100\% \quad (\text{A.13})$$

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；

\bar{x} —— l 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

s' ——实验室间标准偏差；

RSD' ——实验室间相对标准偏差。

A. 4. 4 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：

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l S_i^2}{l}} \quad (\text{A.14})$$

$$S_L = \sqrt{\frac{l \sum_{i=1}^l \bar{x}_i^2 - \left(\sum_{i=1}^l \bar{x}_i\right)^2}{l(l-1)} - \frac{S_r^2}{n}} \quad (\text{A.15})$$

$$S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2} \quad (\text{A.16})$$

$$r = 2.8\sqrt{S_r^2} \quad (\text{A.17})$$

$$R = 2.8\sqrt{S_R^2} \quad (\text{A.18})$$

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. 4. 5 实验室内 95%置信区间

采用如下公式计算测定结果对数值的 95% 置信区间，再取反对数得到测定结果的 95% 置信区间：

$$\bar{x} \pm t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{A.19})$$

式中： \bar{x} ——样品测试结果对数值的平均值；

s ——样品测试结果对数值的标准差；

n ——测定次数；

$t_{\alpha/2}$ ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 95% 的 t 分布值（双侧）。

A. 4. 6 实验室间 95%置信区间

采用如下公式计算测定结果对数值的 95%置信区间，再取反对数得到测定结果的 95%置信区间：

$$\bar{x} \pm t_{a/2} \frac{s'}{\sqrt{l}} \quad (\text{A.20})$$

式中： \bar{x} —— l 个实验室对某一浓度水平样品测试结果对数值的平均值

s' ——实验室间样品测试结果对数值的标准差；

l ——参加验证实验的实验室总数；

$t_{a/2}$ ——自由度为 $l-1$ ，置信度为 95%的 t 分布值（双侧）。

A. 5 正确度

A. 5. 1 总体要求

一般分析方法直接采用 A.5.2~A.5.3 确定方法正确度；测定数据呈偏态分布的方法（如微生物测定方法等），测定结果需经对数转换后再按 A.5.2~A.5.3 确定方法正确度。

A. 5. 2 相对误差

$$RE_i = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (\text{A.21})$$

$$\overline{RE} = \frac{\sum_{i=1}^l RE_i}{l} \quad (\text{A.22})$$

$$S_{\overline{RE}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (RE_i - \overline{RE})^2}{l-1}} \quad (\text{A.23})$$

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. 3 加标回收率

$$P_i = \frac{\bar{y}_i - \bar{x}_i}{\mu} \times 100\% \quad (\text{A.24})$$

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^l P_i}{l} \quad (\text{A.25})$$

$$S_{\bar{P}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (P_i - \bar{P})^2}{l-1}} \quad (\text{A.26})$$

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，加标量应为本底量的 0.5~2 倍，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。必要时采用科学计数法进行表达。

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)

方法比对：测定结果显著性差异检验

采用配对样品 t 检验判定两种方法的测定结果是否具有显著差异，具体方法如下：

- a) 对每类实际样品采集至少 7 个浓度（含量）水平接近的样品，分别采用新方法 with 对比方法标准进行测定，获得至少 7 组配对测定数据。当无法获得足够实际样品量时，可采用实际样品基体加标的方式获得至少 7 组配对测定数据。分别记录新方法和对比方法的测定结果，并得到配对差值（表 B.1）。

表 B.1 配对测定记录表

样本数量 (n)	新方法 (A)	对比法标准 (B)	配对差值 (d=A-B)
1	A ₁	B ₁	d ₁
2	A ₂	B ₂	d ₂
3	A ₃	B ₃	d ₃
4	A ₄	B ₄	d ₄
5	A ₅	B ₅	d ₅
6	A ₆	B ₆	d ₆
7	A ₇	B ₇	d ₇
8

- b) 获得配对差值的算术平均值 \bar{d} ，及配对差值的标准差 S_d 。

- c) 计算检验统计量：

$$t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} \sim t(n-1, 0.95) \quad (\text{B.1})$$

- d) 若 “P (T ≤ t) 双尾” < α = 0.05，则两种方法的测定结果有显著差异；反之，则两种方法的测定结果没有显著差异。

附录 C
（资料性附录）
开题论证报告的内容要求

C.1 项目背景

C.1.1 任务来源

- (1) 项目列入国家生态环境保护标准制修订计划的年度及下达计划的文件号。
- (2) 标准制修订项目的承担单位、参加单位的全称。

C.1.2 工作过程

任务下达后标准编制组所开展的相关调查、研究工作（简要说明）。

C.2 标准制修订的必要性分析

C.2.1 被测对象（目标）对环境的影响

- (1) 目标化合物的基本理化性质。
- (2) 目标化合物对环境的影响等。

C.2.2 相关环保标准和环保工作的需要

- (1) 环境质量标准与污染物排放（控制）标准对目标化合物监测要求（污染物浓度限值、抗干扰能力等）。
- (2) 环境保护重点工作涉及的目标化合物监测要求。

C.2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

（适用于修订标准的情况。）

C.3 国内外相关分析方法研究

C.3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

- (1) 说明国外相关环境监测分析方法的特点、应用情况。
- (2) 说明国外相关环境监测分析方法的发展趋势。
- (3) 说明与本方法标准的关系。

主要国家、地区及国际组织包括：

- 1) 国际标准化组织，ISO
- 2) 美国环境保护局，EPA
- 3) 美国材料与试验协会，ASTM

- 4) 日本标准化组织, JIS
- 5) 欧盟
- 6) 其他国家或地区

C.3.2 国内相关分析方法研究

- (1) 说明国内相关分析方法的特点、应用情况。
- (2) 国内环境监测工作应用拟采用的分析测试技术方案前景分析, 包括目前国内环境监测系统相关仪器设备的装备情况等。
- (3) 说明与本方法标准的关系等。

C.3.3 文献资料研究

- (1) 说明文献资料中对相关分析方法研究情况。
- (2) 说明与本方法标准的关系等。

C.4 标准制修订的基本原则和标准适用范围

C.4.1 标准制修订的基本原则

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (2) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求。
- (3) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

C.4.2 标准的适用范围和主要技术内容

- (1) 介绍标准的适用范围, 包括适用的环境介质、目标化合物种类。
- (2) 说明确定目标化合物种类的依据和理由。
- (3) 介绍标准的主要技术内容。

C.5 拟开展的主要工作

C.5.1 方法条件试验研究

- (1) 介绍标准拟采用的样品采集、保存等方案及理由。
- (2) 介绍标准拟采用的样品前处理技术方案及理由。
- (3) 介绍标准拟采用的分析测试技术方案及理由。

C.5.2 方法比对

- (1) 说明拟选取的比对方法标准及理由。
- (2) 介绍开展方法比对的初步方案和工作方法。

C.5.3 方法验证

- (1) 说明方法验证实验室的选择情况。

- (2) 介绍方法验证拟采用的验证样品的情况。
- (3) 介绍方法验证的初步方案和工作方法。

C.5.4 工作计划

- (1) 绘制详细的技术路线图。
- (2) 工作计划及时间进度安排。

C.6 拟提交的工作成果

- (1) 标准开题论证报告及标准草案。
- (2) 标准征求意见稿及编制说明（含验证报告）。
- (3) 标准送审稿及编制说明（含验证报告及意见汇总处理表）。
- (4) 标准报批稿及编制说明（含验证报告及意见汇总处理表）。

C.7 需要讨论确定的主要问题

说明在项目开展过程中遇到的及预计在将来可能遇到的需讨论确定的主要问题及解决措施建议。

C.8 项目组织与管理

C.8.1 本单位与标准制修订有关的工作基础条件

- (1) 包括实验室环境、仪器设备配置等。
- (2) 包括科研技术水平、与项目有关的工作基础及技术成果等。

C.8.2 合作单位与任务分工

- (1) 合作单位的法定名称。
- (2) 承担单位与合作单位的明确分工。

C.8.3 经费使用方案及人员投入情况

- (1) 经费预算，按序号、支出科目、预算金额、备注列表给出。
- (2) 编制组成员，列表给出姓名、职称、单位和在项目中承担的工作等。

C.9 参考文献

列出查阅的有关标准、文献、研究报告。

附录 D
(资料性附录)
标准编制说明的内容要求

D.1 项目背景

D.1.1 任务来源

- (1) 项目列入国家生态环境保护标准制修订计划的年度及下达计划的文件号。
- (2) 标准制修订项目的承担单位、参加单位的全称。

D.1.2 工作过程

任务下达后标准编制组所开展的相关调查、研究工作(简要说明)。

D.2 标准制修订的必要性分析

D.2.1 被测对象(目标化合物)的环境危害

- (1) 目标化合物的基本理化性质。
- (2) 目标化合物的环境危害等。

D.2.2 相关环保标准和环保工作的需要

- (1) 环境质量标准与污染物排放(控制)标准对目标化合物监测要求(污染物浓度限值、抗干扰能力等)。
- (2) 环境保护重点工作涉及的目标化合物监测要求。

D.2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

(适用于修订标准的情况。)

D.3 国内外相关分析方法研究

D.3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

- (1) 说明国外相关污染物分析方法的特点、应用情况。
- (2) 说明国外相关污染物分析方法的发展趋势。
- (3) 说明与本方法标准的关系。

主要国家、地区及国际组织包括:

- 1) 国际标准化组织, ISO
- 2) 美国环境保护局, EPA
- 3) 美国材料与试验协会, ASTM

- 4) 日本标准化组织, JIS
- 5) 欧盟
- 6) 其他国家或地区

D.3.2 国内相关分析方法研究

- (1) 说明国内相关分析方法的特点、应用情况。
- (2) 国内环境监测工作应用拟采用的分析测试技术方案前景分析, 包括目前国内环境监测系统相关仪器设备的装备情况等。
- (3) 说明与本方法标准的关系等。

D.3.3 文献资料研究

- (1) 说明文献资料中对相关分析方法研究情况。
- (2) 说明与本方法标准的关系等。

D.4 标准制修订的基本原则和技术路线

D.4.1 标准制修订的基本原则

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (2) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求。
- (3) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

D.4.2 标准制修订的技术路线

- (1) 介绍标准拟采用的分析测试技术方案的理由, 含各种技术方案的优劣和适用性比较(适用于有多种方案可供选择的情况)。
- (2) 绘制详细的技术路线图等。

D.5 方法研究报告

(若为修订标准时, 应说明增删条款及增删内容原因。)

D.5.1 方法研究的目标

- (1) 说明方法标准适用的环境要素、被测目标化合物。
- (2) 说明确定目标化合物种类的依据和理由。
- (3) 说明方法标准拟达到的特性指标要求, 包括: 方法的检出限、测定范围、精密度(如相对标准偏差)、正确度(如加标回收率)等。测定多个目标化合物的应列表分别说明。

D.5.2 方法原理

- (1) 说明方法的基本原理。
- (2) 必要时, 写出化学方程式, 尽可能用离子反应式表示。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。

D. 5. 3 试剂和材料

- (1) 分别说明采用某种试剂和材料的理由。
- (2) 分别说明试剂和材料的特殊要求，如制备方法、制备操作步骤等。

D. 5. 4 仪器和设备

- (1) 分别说明选用某种仪器和设备的理由。
- (2) 分别说明仪器和设备的特殊要求，如灵敏度、规格等。
- (3) 如需安装某种仪器，说明安装的步骤及需要的环境条件等。

D. 5. 5 样品

(1) 说明实验室样品和试样的准备方法，包括采样的特殊要求、样品量、制备方法、贮存条件等。

(2) 说明确定实验室样品和试样准备方法的理由，如为什么要有采样的特殊要求，为什么要采用特定的制备方法，为什么要采取一定的贮存措施等。(实验数据、权威的引用文献)。

- (3) 必要时，开展样品采集和保存的条件选择试验。

D. 5. 6 分析步骤

(1) 说明确定分析步骤的主要过程，包括所进行的预测性试验，记录的每次试验的试验数据，及根据试验数据进行的分析和对试验方案进行的调整等过程。(操作条件的选择理由，实验数据，权威的引用文献)

- (2) 说明进行方法选择性试验的过程，包括各步骤试验数据、分析结论等。
- (3) 说明进行方法稳健性试验的过程，包括各步骤试验数据、分析结论等。
- (4) 说明最后确定的方法分析步骤及环境条件。

(5) 说明方法检出限、测定范围的确定过程，包括记录的试验数据，统计分析方法、计算公式等内容。

D. 5. 7 结果计算

说明结果计算的方法公式。

D. 6 方法比对

D. 6. 1 方法比对方案

- (1) 选取的比对方法情况。
- (2) 说明开展方法比对的实际样品基本情况。

D. 6. 2 方法比对过程

- (1) 汇总统计方法比对试验数据。
- (2) 说明方法比对结论。
- (3) 对方法比对结论进行原因分析，对标准实施提出建议。

D.7 方法验证

D.7.1 方法验证方案

- (1) 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况。
- (2) 说明方法验证的方案。

D.7.2 方法验证过程

- (1) 说明方法验证的主要工作过程，过程中遇到的主要问题及解决方案。
- (2) 方法精密度、正确度统计分析结论，及评估结论（是否满足方法特性指标要求）。
- (3) 《方法验证报告》作为编制说明附件。

D.8 与开题报告的差异说明

说明标准的主要技术内容与开题报告中的计划之间的差异，并说明差异原因。

D.9 标准征求意见稿审查情况

- (1) 本标准征求意见稿审查工作的情况，审查会纪要。
- (2) 标准征求意见稿审查时提出的修改意见和建议的协调处理情况。

D.10 标准实施建议

对标准实施提出建议和意见。

D.11 标准征求意见情况（送审稿增加内容）

- (1) 本标准征求意见情况及对主要意见的处理情况，并且说明征求国务院有关部门、部内各有关业务司局、法规司内各处的回函情况、主要意见及处理情况。
- (2) 附《国家环境保护标准征求意见情况汇总处理表》。

D.12 标准技术审查情况（报批稿增加内容）

- (1) 本标准技术审查（审议会）工作的情况，审议会纪要。
- (2) 标准技术审查时提出的修改意见和建议的协调处理情况。

D.13 标准行政审查情况（发布稿增加内容）

- (1) 本标准征求相关业务司意见的情况，主要意见和协调处理情况。
- (2) 标准司务会审查时提出的意见和建议的协调处理情况。

D.14 参考文献

列出查阅的有关标准、文献、研究报告。

附录 E
(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: _____

项目主编单位: _____

验证单位: _____

项目负责人及职称: _____

通讯地址: _____ 电话: _____

报告编写人及职称: _____

报告日期: _____ 年 _____ 月 _____ 日

E.1 原始测试数据

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

E.1.1 实验室基本情况

表E1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限

表E1-2 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 (计量/校准状态、量程、 灵敏度等)	备注

表E1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注

E. 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表E1-4 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。					

E. 1.3 方法精密度测试数据

表E1-5 精密度测试数据

验证单位：_____

测试日期：_____

平行号		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				

平行号		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)	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。					

E. 1. 4 方法正确度测试数据

表E1-6 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位: _____

测试日期: _____

平行号		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}_i (单位)					
有证标准物质/标准样品 浓度 (含量) μ^a (单位)					
相对误差 RE_i (%)					
注: i 为实验室编号。					
^a : 国家有证标准物质/标准样品的标准值 ± 不确定度。					

表E1-7 实际样品加标测试数据

验证单位：_____

测试日期：_____

平行号		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。								

E. 1.5 其他需要说明的问题

- (1) 测试中的异常或意外情况。
- (2) 对方法适用性、分析步骤、干扰消除等方面的意见和建议。

E. 2 方法验证数据汇总

E. 2.1 方法检出限、测定下限汇总

表E2-1 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		

实验室号	试样	
	检出限 (单位)	测定下限 (单位)
4		
5		
<i>i</i>		
...		
<i>l</i>		

结论: _____

E. 2. 2 方法精密度数据汇总

表E2-2 精密度测试数据汇总表

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

结论: _____

E.2.3 方法正确度数据汇总

表E2-3 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)	RE_i (%)	\bar{x}_i (单位)	RE_i (%)	\bar{x}_i (单位)	RE_i (%)
1						
2						
3						
4						
5						
i						
...						
l						
\overline{RE} (%)						
$S_{\overline{RE}}$ (%)						

结论: _____

表E2-4 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1			
2			
3			
4			
5			
i			
...			

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
L			
\bar{P} (%)			
$S_{\bar{P}}$ (%)			

结论: _____

表E2-5 校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差
1		
2		
3		
4		
5		
i		
...		
L		

结论: _____

E.3 方法验证结论

- (1) 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由。
- (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) 根据各验证实验室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。