

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/ T 168 — 2004

环境监测分析方法标准制订技术导则

Technical guideline on drawing environmental
monitoring analytical method standards

2004 - 12 - 09 发布

2004 - 12 - 09 实施

国家环境保护总局 发布

国家环境保护总局 关于发布《地下水环境监测技术规范》等 五项环境保护行业标准的公告

环发〔2004〕169号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》“建立监测制度，制订监测规范”的规定，规范环境监测行为，提高环境监测质量，保护环境，保障人体健康，现批准《地下水环境监测技术规范》等五项国家环境保护行业标准，并予以发布。

标准编号、名称如下：

HJ/T 164—2004 地下水环境监测技术规范

HJ/T 165—2004 酸沉降监测技术规范

HJ/T 166—2004 土壤环境监测技术规范

HJ/T 167—2004 室内环境空气质量监测技术规范

HJ/T 168—2004 环境监测分析方法标准制订技术导则

上述五项标准为推荐性标准，由中国环境科学出版社出版，自发布之日起实施。

特此公告。

2004年12月9日

前 言

为使我国环境监测分析方法标准制订有一个统一的、规范化的技术准则和依据,以确保分析结果的重复性、再现性、准确性、可比性,推动我国环境监测工作的不断发展,制定本导则。

本导则对环境监测分析方法标准中的方法原理、试剂和材料、仪器、设备、样品、分析步骤(或测试步骤)、结果计算、精密度和准确度、不确定度、质量保证和控制、特殊情况、注意事项、废弃物的处理等内容做出了技术规定。

本导则的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D 为资料性附录。

本导则由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本导则由中国环境监测总站、南京市环境监测中心站起草。

本导则委托中国环境监测总站负责解释。

本导则为首次发布,于 2004 年 12 月 9 日起实施。

目 次

1 范围	1
2 引用标准	1
3 术语和定义	1
4 标准中使用的一般要素	2
5 环境监测分析方法标准制订的基本要求	3
6 环境监测分析方法标准的构成	3
7 环境监测分析方法标准制订的技术规定	4
7.1 封面	4
7.2 目次	4
7.3 前言	4
7.4 标准名称	4
7.5 范围	4
7.6 引用标准	5
7.7 术语和定义	5
7.8 方法原理	5
7.9 试剂和材料	5
7.9.1 通则	5
7.9.2 以市售方式使用的产品	6
7.9.3 基准试剂	6
7.9.4 水溶液	6
7.9.5 确定了浓度的溶液	6
7.9.6 指示剂	7
7.10 仪器、设备	7
7.11 样品	7
7.11.1 样品的采集和保存	7
7.11.2 试样的制备（或试样的预处理）	7
7.12 分析步骤（或测试步骤）	8
7.12.1 通则	8
7.12.2 试料	8
7.12.3 仪器的调试（或测试条件）	9
7.12.4 校准	9
7.12.5 空白试验	9
7.12.6 测定或测试	9
7.13 结果计算	9
7.14 精密度和准确度	10
7.15 不确定度	10
7.16 质量保证和控制	10
7.17 特殊情况	11

7.18 注意事项	11
7.19 废弃物的处理	11
7.20 附录	11
7.21 参考文献	11
8 方法验证	11
8.1 通则	11
8.2 方法的检出限与测定限	12
8.2.1 检出限	12
8.2.2 测定下限	12
8.2.3 测定上限	12
8.2.4 方法检出限与测定限的确定	12
8.3 方法的定量测定范围	13
8.4 方法的灵敏度	13
8.5 方法的精密度	13
8.6 方法的准确度	13
8.7 测量结果的不确定度	14
8.8 方法的选择性(抗干扰能力)	15
8.9 方法的稳健性(耐变性)试验	15
附录 A (资料性附录) 从实验室间测试结果得到的统计数据和其他数据	17
附录 B (资料性附录) 方法验证报告	18
附录 C (资料性附录) 环境监测分析方法标准测试报告的基本内容	28
附录 D (资料性附录) 环境监测分析方法标准编制说明的基本内容	30
参考文献	32

环境监测分析方法标准制订技术导则

1 范围

1.1 本导则规定了环境监测分析方法标准制订的基本要求、标准的构成和技术规定。

1.2 本导则适用于环境监测实验室分析方法标准的制订，不适用于采样方法标准及在线监测分析方法标准的制订。

2 引用标准

以下标准所含条文，在本导则中被引用即构成本导则的条文，与本导则同效。

GB/T 1.1 《标准化工作导则》第1部分：标准的结构和编写规则

GB/T 1.2 《标准化工作导则》第2部分：标准中规范性技术要素内容的确定方法

GB/T 20001.4《标准编写规则》第4部分：化学分析方法

GB 3100 国际单位制及其应用

GB 3101 有关量、单位和符号的一般原则

GB 3102（所有部分） 量和单位

ISO 5725（所有部分） 测试方法与结果的准确度（准确度和精密度的）

GB 8170 数值修约规则

GB 6379 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性

GB 4883 数据的统计处理 and 解释 正态样本异常值的判断和处理

当上述标准被修订时，应使用其最新版本。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本导则。

3.1

环境监测 environmental monitoring

为保护环境和保障人群健康，运用化学、生物学、物理学和公共卫生学等方法间断或连续地测定环境中污染物的浓度，观察、分析其变化和对环境影响的过程。

3.2

检出限 detection limit

为某特定分析方法在给定的置信度内可从样品中检出待测物质的最小浓度或最小量。

注：“检出”是指定性检出，即判定样品中存在浓度或量高于空白的待测物质。

3.3

灵敏度 sensitivity

为某方法对单位浓度或单位量待测物质变化所产生的响应量的变化程度。

3.4

精密性 precision

在规定条件下，相互独立的测试结果之间的一致程度。

3.5

准确度 accuracy

测试结果与被测量真值或约定真值间的一致程度。

3.6

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，或是说明了置信水平的区间的半宽度。

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值的最佳估计，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。

3.7

重复性 repeatability

在重复性条件下，相互独立的测试结果之间的一致程度。

3.8

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，并在短时间内对同一被测对象取得相互独立测试结果的条件。

3.9

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 。

3.10

再现性 reproducibility

在再现性条件下，测试结果之间的一致程度。

3.11

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，从同一被测对象取得测试结果的条件。

3.12

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 。

4 标准中使用的一般要素

4.1 量、单位和符号

4.1.1 应使用GB 3100、GB 3101、GB 3102中规定的量、单位和符号。

4.1.2 如果用数字表示有关数值，则后面的计量单位应用符号来表示。在其他情况下，只能用单位名称，但在曲线图、坐标图上和表的表头中除外。

4.1.3 单位符号应为正体。量的符号应为斜体。表示数值的符号应与表示对应量的符号不同。

4.2 化学品命名

4.2.1 命名原则

化学品命名应采用中国化学会提出的《无机化学命名原则》和《有机化学命名原则》的规定。

4.2.2 试剂的俗名

当某种试剂的名称第一次出现时，如有俗名宜写在中国化学会提出的命名的后面，并用圆括号括起。在正文的其余部分，使用中国化学会提出的命名或俗名均可，但应只使用一种，不得混用。

4.2.3 商品名或商标名

尽管商品名或商标名使用较普遍，也应尽可能避免使用。

4.2.4 市售化学品

对于市售化学品（工业用基本化学品），宜在标准的名称和“范围”一章给出其俗名；而相应的中国化学会提出的命名宜写在俗名后的圆括号中，以后仅使用俗名。

4.2.5 化学品符号

化学品符号的使用应只限于化学分子式和指明以化学分子式表示的物质的量的符号，例如 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。在正文中应写出化学品的全称。

4.3 数和数值

4.3.1 小数点符号为“.”。

4.3.2 小于1的数值写成小数形式时，应在小数点符号左侧补零。

示例：0.001

4.3.3 对于任何数，应从小数点符号起，向左或向右每三位分成为一节，节间空 1/4 格字的间隙，但表示年号的四位数除外。

示例：23 456，但年号为 2002 年

4.3.4 为了清晰起见，数和数值相乘应使用乘号“×”，而不使用圆点。

示例：写作 1.8×10^3

4.3.5 表示非物理量的数，数字一至九宜用汉字“一”、“二”……等表示，大于九的数字一般用阿拉伯数字表示。表示物理量的数值，应使用后跟法定计量单位符号的阿拉伯数字。

4.4 尺寸和公差

4.4.1 尺寸和公差应以无歧义的方式表示。

示例 1：80 mm × 25 mm（不写作 80 × 25 mm）

示例 2：0℃ ~ 10℃（不写作 0 ~ 10℃）

4.4.2 为了避免误解，百分数的公差应以正确的数学形式表示。

示例 3：用“63 % ~ 67 %”表示范围

示例 4：用“(65 ± 2) %”表示带有公差的中心值，不应使用“65 ± 2 %”的形式

4.5 图

按 GB/T 1.1 中 6.6.4 条的规定。

4.6 表

按 GB/T 1.1 中 6.6.5 条的规定。

4.7 数学公式

按 GB/T 1.1 中 6.6.9 条的规定。

5 环境监测分析方法标准制订的基本要求

5.1 环境监测分析方法标准的制订应符合本导则的要求。

5.2 应根据环境监测项目的特性和制定标准的目的，选择必须在标准中规定的技术内容，内容力求完整、准确适用、易于理解、便于实施。

5.3 规定的技术要求，应能用测试方法等加以验证。

5.4 测试中使用的仪器、设备等均应在检定有效期内，标准物质在有效期内使用，使测试结果准确可靠，具有可溯源性。

5.5 测试结果数值应与技术要求量值的有效位数一致。

6 环境监测分析方法标准的构成

环境监测分析方法标准中各要素的适当的标题和顺序见表 1。

表 1 标准中要素的编排格式

要素类型	要素的编排	要素对应的条文
必备要素	封面	7.1
可选要素	目次	7.2
必备要素	前言	7.3
必备要素	标准名称	7.4
必备要素	范围	7.5
可选要素	引用标准	7.6
可选要素	术语和定义	7.7
必备要素	方法原理	7.8
必备要素	试剂和材料	7.9
必备要素	仪器、设备	7.10
必备要素	样品	7.11
必备要素	分析步骤（或测试步骤）	7.12
必备要素	结果计算	7.13
必备要素	精密度和准确度	7.14
可选要素	不确定度	7.15
可选要素	质量保证和控制	7.16
可选要素	特殊情况	7.17
可选要素	注意事项	7.18
可选要素	废弃物的处理	7.19
可选要素	附录	7.20
可选要素	参考文献	7.21

表 1 中的要素分为必备要素和可选要素，可选要素是否需要视标准条款的具体需求而定。如果需要其他章条，也可加在最恰当的位置上。章和条应用阿拉伯数字从每个文件的开头至结尾连续编号。应明确区分标准的规范性和资料性的内容，例如附录。

7 环境监测分析方法标准制订的技术规定

7.1 封面

按 GB/T 1.1 中 6.1.1 条的规定。

7.2 目次

按 GB/T 1.1 中 6.1.2 条的规定。

7.3 前言

按 GB/T 1.1 中 6.1.3 条的规定。

7.4 标准名称

7.4.1 标准名称应简明而准确地表述：测试方法所适用的样品类别、所测的指定成分或特性和测试方法的性质。标准名称的内容不宜超出上述三个要素。

7.4.2 应写出方法标准的英文名称。

示例 1：水质 铍的测定 水杨酸分光光度法

Water quality-Determination of ammonia-Spectrophotometric method with salicylic acid

示例 2：环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法

Ambient air-Determination of lead-Flame atomic absorption spectrophotometric method

示例 3：土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收法

Soil quality-Determination of total chromium-Flame atomic absorption method

7.5 范围

7.5.1 应简要说明标准的主要内容。

7.5.2 应说明本标准适用的具体环境要素名称及被检测对象名称。

7.5.3 如果适用,应指明待测成分或特性的检出限、灵敏度及定量测定范围,应给出不同采样工况、不同样品量、不同测试条件时对应的检出限。

7.5.4 应包括任何附加的、有用的而在标准名称中不能包括的内容。

7.5.5 应包括从科学资料提供的并经过验证的关于对本方法可能干扰的内容。存在干扰时,还应指明干扰组分及其限量。干扰的消除方法在“试样的制备(或试样的预处理)”一章中表述。如果需要对基本方法提出修改,这些修改应作为特殊情况处理。这些特殊情况处理应在“范围”一章中指明,相应的修改应在“特殊情况”一章中表述。

7.5.6 对于一个指定成分的测定,有时需要提供几种方法。如果标准中包括几种测定方法,则应清楚地指明所列方法的各自不同的适用范围。

7.5.7 “范围”一章的文字应简洁,以便能作为内容提要供检索或信息传递。

7.6 引用标准

7.6.1 应列出标准中引用标准一览表。

7.6.2 在标准编制过程中参考过的文件应列入标准最后的“参考文献”中。

7.7 术语和定义

应给出为理解标准中某些术语所必需的定义。尽量引用现成的定义或术语标准。

7.8 方法原理

7.8.1 应简要叙述方法的基本原理、决定方法用途的方法特性及主要步骤。

7.8.2 如果一项标准包含了两个或两个以上的不同的方法,应分别说明每种方法的原理。

7.8.3 如果必要,还可说明选择分析步骤的理由。

7.8.4 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。

7.9 试剂和材料

7.9.1 通则

7.9.1.1 标题和导语

7.9.1.1.1 本章的标题视实际情况可选择“试剂”、“材料”或是“试剂和材料”。如适宜,本章应用下面一段导语(或将下面的导语适当修改)作为开头:

——“除非另有说明,分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。”

也可以将上面的导语适当修改。例如,当需要使用按 GB/T 6682 所规定级别的水时,用下列表述:

——“除非另有规定,均使用分析纯试剂,水,GB/T 6682, ×级。”

7.9.1.1.2 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,应注明污染物含量限值,如“无酚水”中酚的限值。

7.9.1.2 基本特性及编号

7.9.1.2.1 应列出在测试中使用的所有试剂和材料,包括化学名称、分子式以及它们的主要特性(浓度、密度等)。应规定试剂的纯度或级别,应有“农残级”、“HPLC级”、“色谱级”和“光谱级”的对应说明,有结晶水的产品应注明结晶水。除了多次使用的试剂或材料,仅在制备某试剂或材料中用到的试剂或材料不应列在本章中。

7.9.1.2.2 应对所列试剂和材料顺序编号以便识别。在“分析步骤”一章中试剂或材料的名称后的括号内写上相应的编号,能避免重复这些试剂或材料的特性,以便标准的文本较为简短。如果不会引起混淆,就没必要每次重复相应的编号。

7.9.1.3 试剂和材料的制备

如果需要, 应指明需要预先制备、提纯的试剂和材料的制备方法。

7.9.1.4 贮存

在分析方法标准中应规定有关试剂和材料贮存时的注意事项、贮存期及在贮存期受污染或损失的判定方法、贮存措施、配制要求、失效现象等。如用时现配, 出现浑浊即不能使用等。

7.9.1.5 标准溶液的制备

标准溶液的制备方法应在本章内说明, 还应说明其标定方法。在另一些情况下, 不需要这么说明, 即: 如果所用试剂使用通用的制备和检验方法, 已制定成标准, 则应引用这些标准。

7.9.1.6 干扰

如果要验证试剂中不含某种干扰成分或提纯试剂时, 应给出为此所采用的测试细节或提纯方法。

7.9.1.7 安全措施

如果某些特殊的试剂(如剧毒试剂)或材料存在危险(例如, 爆炸、着火或中毒), 且必须采取专门防护措施, 则应在试剂或材料的名称后标出以引起注意, 并注明所需的注意事项以避免伤害, 这些内容应该用黑体字标明。如果必要, 可在附录中给出有关安全措施和急救措施的细节。

7.9.1.8 排列顺序

试剂和材料应按以下顺序编排:

- 以市售方式使用的产品(不包括溶液);
- 基准试剂;
- 溶液和悬浮液(不包括标准溶液), 要标明规定的大约浓度或混合比;
- 标准溶液;
- 指示剂;
- 辅助材料(干燥剂、防沫剂等)。

7.9.2 以市售方式使用的产品

所列的试剂和材料, 应清楚地写明以市售方式使用的产品的形式, 并说明它们的特性(例如, 化学名称、分子式、浓度、纯度), 特别是有结晶水的产品应注明结晶水。

7.9.3 基准试剂

应说明基准试剂的特性(例如, 分子式、纯度)。

7.9.4 水溶液

所列的试剂和材料, 按惯例水溶液的溶剂不作专门说明。

7.9.5 确定了浓度的溶液

必须按照体积/体积或质量/体积制备一定浓度的溶液时, 如果环境温度对于体积测量的准确度会产生重要影响, 应给定测量体积时的温度。

7.9.5.1 标准溶液

7.9.5.1.1 当溶液的浓度表示为物质的量浓度时, 单位为摩尔每升(mol/L)、毫摩尔每升(mmol/L)、摩尔每立方米(mol/m³)、摩尔每立方分米(mol/dm³)。

浓度的数值应该用整数(例如 1 mol/L)或小数(例如, 0.1 mol/L, 0.06 mol/L)表示; 量的符号为 c [例如 $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$, $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$]。

7.9.5.1.2 当溶液的浓度表示为质量浓度时, 单位为克每升(g/L)、毫克每升(mg/L)、千克每立方米(kg/m³); 量的符号为 ρ [例如 $\rho(\text{KCN}) = 0.1 \mu\text{g/ml}$]。

注: 标准溶液应按有效位数表示。

7.9.5.2 其他溶液

7.9.5.2.1 如果溶液浓度以质量分数给出, 单位无量纲; 量的符号为 ω [例如 $\omega(\text{NaCl}) = 10\%$, 表示 100g 该溶液中含有 10g 氯化钠, 即 10g 氯化钠溶于 90g 水中]。

7.9.5.2.2 如果溶液浓度以体积分数给出, 单位无量纲; 量的符号为 φ [例如 $\varphi(\text{HCl}) = 5\%$, 表示 100ml 该溶液中含有浓盐酸 5ml]。

7.9.5.2.3 如果溶液由另一种特定溶液稀释配制（即稀溶液），应按下列表示：

——“溶液体积比浓度‘ $V_1 + V_2$ ’表示，两种溶液分别以 V_1 体积与 V_2 体积相混，或 V_1 体积的特定溶液与 V_2 体积的水相混。例如：HCl (1+2)。”

特定溶液一般指试剂规格的酸、氨水、过氧化氢以及有机溶剂等。

7.9.6 指示剂

指示剂一般都使用其俗名。若规定使用经过稀释的指示剂，当指示剂为液体时用体积分数，固体的溶液则用克每升表示浓度。

7.10 仪器、设备

7.10.1 应列出在分析或测试中所用仪器和设备的名称及其主要特性，对仪器中的一些特殊要求必须指出，如检测器、色谱柱型号、软件功能要求以及数据分析计算电子存储要求等。

7.10.2 应给出方法所要求的仪器的最低要求（如检出限、灵敏度、线性范围）。

7.10.3 仪器的名称应使用连续的编号加以识别。在“分析步骤”一章要在仪器名称后面的圆括号里写上这些编号，以避免重复仪器的特性，可使文本简短。然而，如果不会引起混淆，就不必每次重复这些编号。

7.10.4 如果适宜，应引用有关实验室的玻璃器皿和仪器的国家标准和其他适用的标准。

7.10.5 对于某些特殊类型的仪器或设备及其安装方法建议用图表示。插图应按制图标准用绘图方式说明。

7.10.6 应指出这些仪器或设备必须是在有效检定周期内的。对使用时需要校准的仪器，其校准方法应在“分析步骤（或测试步骤）”一章中的标题为“校准”条中加以叙述（见 7.12.4）。

7.10.7 组装后仪器功能的验证应在“质量保证和控制”一章中加以叙述（见 7.16）。

7.10.8 方法中的关键仪器（非通用仪器）的特殊要求应在“仪器”一章内说明，特别是当这些要求是分析步骤中的重要部分或对方法的安全性、精密度和准确度有影响时，更应如此。

7.10.9 不应在标准中规定分析方法所用的仪器和设备的生产制造单位及商标等内容。

7.11 样品

7.11.1 样品的采集和保存

7.11.1.1 应包括采样方法和采样步骤，说明避免样品发生变化的方法，并注意与专门的采样标准衔接，或者在标准中指明采样时某一步骤需参照执行的标准。

7.11.1.2 必要时，给出采样布点要求、布点方法。

7.11.1.3 应给出采样器具的清洗要求。必要时，给出清洗后采样器具中污染物指标要求。

7.11.1.4 应给出采样量、关于实验室样品的制备方法、供实验室分析所需样品量、贮存器的材料和特性。

7.11.1.5 对于空气和废气监测，还应给出所使用的采样仪器、捕集装置、采样流量、采样时间或采样体积的规定和要求。

7.11.1.6 应给出样品采集后的保存方法及保存时间等内容。

7.11.1.7 如果需要，应给出采样仪器和设备的校准方法及校准频率。

7.11.1.8 如果需要，应给出采样流量、体积等方面的校准方法。

7.11.2 试样的制备（或试样的预处理）

7.11.2.1 应给出试样制备的所有内容，试料将从试样中抽取。试样是从“实验室样品”中制备的，实验室样品的制备按 7.11.1.4 的规定。

7.11.2.2 对于各种情况，应叙述制备的所有步骤，并给出所制备试样的特性内容。如有必要，应给出贮存样品用容器的特性和贮存条件。

7.11.2.3 如果需要考虑消除某种物质的干扰，本条应给出消除干扰的方法和详细步骤。

7.11.2.4 如果需要考虑或消除某种现象的干扰，本条应给出一个适当的测试，包括分析步骤的所

有细节。

7.12 分析步骤（或测试步骤）

7.12.1 通则

7.12.1.1 应把测试细节写清楚，要进行多少个操作或系列操作，就可以将测试步骤分为多少条。如果分析的步骤很多，可以将条进一步细分，分别给出一个个相应的规定的操作，包括不可少的预操作在内。

7.12.1.2 每一系列操作应准确简明地叙述。

7.12.1.3 应指出分析过程中的关键步骤，并说明如操作不小心将会造成什么后果。

7.12.1.4 如果该分析方法在其他标准中已有叙述，则应表述为“按 GB × × × 规定的方法”或“按 GB × × × 中 5.2 规定的方法”，如果方法有所改动，还应注明改动情况。

7.12.1.5 如果在分析步骤中存在危险（例如，爆炸、着火或中毒），且必须采取专门防护措施，则应在本章的开头用黑体字标出警告内容，并写明专门的防护措施。如果必要，可在附录中给出有关安全措施和急救措施的细节。

7.12.1.6 “分析步骤（或测试步骤）”一章通常应包括下列各条。在某些情况下，也可以包括其他内容的条款，例如标准物质（标准样品）的使用等。

7.12.2 试料

本条应给出从试样中（如果试样与实验室样品相同，即从实验室样品中）制备试料所需的所有内容，如果适宜，本条应叙述称量或量取试料的方法。本条应叙述试料的质量或体积和称量的准确程度，如果必要，还应说明其他有关的特性。

本条还应指明是否需要一份以上的试料（例如，当需要把两次或更多次测定值的平均值作为测定结果时）。

7.12.2.1 试料用质量表示

试料用质量表示，其称量通常用下列方式之一表示：

7.12.2.1.1 确定量

当需要准确称取确定量的试样时，应用下列示例表示。

示例 1：“ $m = 5.000\text{g} \pm 1\text{mg}$ ”

示例 2：“ $m = (5.000 \pm 0.001)\text{g}$ ”

示例 3：“称取 5.000g 试样，准确到 1mg”

7.12.2.1.2 大约量

当需要准确称取大约量的试样时，应用下列示例表示。

示例：“称取约 2g 试样，准确到 1mg”

7.12.2.2 试料用体积表示

试料用给定体积表示时，采用下列两种方法指明量取试料的准确度：

7.12.2.2.1 如果要求使用已知准确度的仪器，建议描述量取试样的量时应包括仪器的相关编号。

示例 1：“用移液管（4.2）量取 10ml 测试溶液。”

而仪器的准确度应在“仪器和设备”一章中说明。

示例 2：“1 移液管 符合 GB × × × × A 级。”

7.12.2.2.2 如果对仪器或设备在前面没有规定，测量所要求达到的准确程度应在“分析步骤”的条文中指明。

示例：“量取 $10\text{ml} \pm 0.05\text{ml}$ 的测试溶液。”

7.12.2.3 从其他测定中得到的试料

如果试料是其他测定的产物（例如，滤液、沉淀、残余物），其来源应使用大写字母清楚地标识。

示例：“溶液 A——由测定硫酸钙得到的滤液 C。”

7.12.3 仪器的调试（或测试条件）

7.12.3.1 应指出仪器的调试按仪器说明书的要求进行。

7.12.3.2 如果需要，应给出仪器测试的各项参数。

7.12.3.3 如果需要，应给出仪器分析所需的环境条件。

7.12.4 校准

7.12.4.1 如果分析方法需要对仪器进行校准时，应在本条给出仪器校准的方法并写出完整的详细步骤。必要时，应给出仪器设备在两次检定或校准之间期间核查的方法、校准频率（例如，批量分析时）。如果有关校准的详细步骤与“测定”自身的操作完全或部分相同时，那么其中的一条应引用另一条。

示例：“……以下按 9.1.4.4～9.1.4.8 步骤进行。”

7.12.4.2 如果分析方法需要绘制校准曲线，本条应指出校准方法及详述完成校准操作的所有必不可少的细节。若需要，指出校准所用标准样品系列的制备、使用标准样品的条件、校准曲线的绘制和校准数据的表示方式。必要时，还应指出校准的频次。

7.12.5 空白试验

7.12.5.1 在分析样品的同时，每次均应作空白试验，也即全程序空白试验，空白试验所得的结果称为空白试验值。

7.12.5.2 空白试验应与样品测定同时进行，并采用相同的分析步骤，取相同的所有试剂（滴定法中的标准滴定溶液的用量除外），但空白试验不加试料。

7.12.5.3 在某些情况下，不加试料可能导致空白试验的条件与实际测定的条件不同（如 pH 值）而影响分析方法的应用。在这种情况下，本条应阐明考虑到这样的差异而对空白试验的分析步骤必须进行的调整，必要时，仍应使空白试验与测定所用的试剂量相同。

7.12.5.4 如果需要用空白试验去验证试剂的纯度或实验室环境和仪器的清洁度，本条应指明进行空白试验的所有条件。

7.12.6 测定或测试

7.12.6.1 测定操作要按测定过程的先后顺序分段叙述。

7.12.6.2 每一步操作应准确地叙述，应在适当的条或段中以容易阅读的形式陈述有关的测试。

7.12.6.3 在分析步骤中，如有必要保留其中某一操作步骤得到的产物作为以后某测定的“试料”，则应予以明确说明，并用参考符号或字母标识该“试料”，当以后的分析过程中用到它时，便于识别。

7.13 结果计算

应指明结果计算的方法。

a) 应说明以下几点：

——表示结果的单位；

——计算公式；

——公式中使用的代数符号的含义；

——表示量的单位；

——计算结果表示到小数点后的位数或有效位数。有效位数数值的修约按照 GB 8170。

b) 量的符号应符合 GB 3101 和 GB 3102。

c) 如果某种符号代表同一个量的不同含义时，应将数字下标（0，1，2，…）加到符号上（例如： m_0 ， m_1 ， m_2 ）。

示例 1：水质中氯化物的测定采用滴定法，以硝酸银标准溶液作滴定剂。

计算方法如下：

水中氯化物含量 c (mg/L) 按下式计算：

$$c = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times 35.45 \times 1000}{V}$$

式中： V_2 ——蒸馏水消耗硝酸银标准溶液量，单位为毫升（ml）；

V_1 ——试样消耗硝酸银标准溶液量，单位为毫升（ml）；

C ——硝酸银标准溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V ——试样体积，单位为毫升（ml）。

计算结果的有效位数根据操作中各参加计算因素的有效位数确定。

示例 2：水中氰化物的测定采用分光光度法。

计算方法如下：

氰化物含量 c （mg/L）以氰离子（ CN^- ）计，按下式计算：

$$c = \frac{(m_a - m_b) V_1}{V V_2}$$

式中： m_a ——从校准曲线上查出试料的氰化物含量，单位为微克（ μg ）；

m_b ——从校准曲线上查出空白试验的氰化物含量，单位为微克（ μg ）；

V_1 ——样品的体积，单位为毫升（ml）；

V ——试样的体积，单位为毫升（ml）；

V_2 ——试料的体积，单位为毫升（ml）。

7.14 精密度和准确度

7.14.1 对于经过实验室间测试的方法，应指明其精密度数据（例如，重复性和再现性）。应按 ISO 5725 的有关部分或其他适用的标准（应引用这些标准）计算精密度数据。

7.14.2 对于经过实验室间测试的方法，还应指明其准确度数据（例如，测量方法的误差和确定误差时所用的参照值以及加标回收率）。

7.14.3 方法标准不具备提供精密度或允许差数据的条件时，针对方法的特点，必要时应给出平行测定结果之差的允许差值。可在结果计算条文的最后，另起一行用下列用语表述：

——“取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果之差不得大于 $\times \times$ 。”

7.14.4 应在附录中给出附加的统计数据，示例参见附录 A。

7.15 不确定度

7.15.1 应逐步开展不确定度的评定工作。

7.15.2 应列出测量不确定度的评定方法，给出参考资料/标准或简要列出方法。

7.15.3 如适宜，应规定测量不确定度主要来源的值的极限，并规定计算结果的表示方式。不确定度来源包括但不限于所用的参考标准和标准物质、所用方法和设备、环境条件、被检测样品的性能和状态以及操作人员。

7.16 质量保证和控制

7.16.1 应说明质量保证和控制的程序。应给出有关控制样品、控制频率和控制准则等内容，以及当过程失控时，应采取的措施。

7.16.2 如果必要，应对所用仪器做一次预先检查，或用有证书的标准物质（标准样品）、合成样品或已知纯度的天然产品校验分析方法的有效性，应给出进行这一校验需要的所有细节。

7.16.3 质量控制应包括下列内容：

- a) 重复测量结果的控制；
 - b) 结果准确性的控制；
 - c) 影响检出限因素的控制（空白值的控制）；
 - d) 检出限的确定；
- 必要时，还应包括：
- e) 斜率的控制要求；
 - f) 质量控制图的绘制等内容。

7.17 特殊情况

7.17.1 应包括分析的样品中是否因含有特殊成分而需对分析步骤做出的各种修改。这些修改均应在“范围”一章中提及。每种特殊情况应给出不同的小标题。

7.17.2 修改分析方法的内容应包括以下方面：

- 修改后分析方法的原理，包括对于一般分析步骤原理的必要修改，或叙述新分析步骤的原理。
- 如果需要一般采样方法进行修改，则应说明新的采样方法。
- 新分析步骤或修改的说明。如果只给出修改内容，则有必要指明每个修改在一般步骤中的具体位置。简便方法为：指明未修改的步骤的最后一段（必要时重复最后一句或部分句子），然后给出修改，最后指明紧跟在修改之后的第一个未修改的段落（必要时重复其第一句或部分句子）。
- 适用于修改后的或附加的分析步骤的计算方法。

7.17.3 上述修改内容即使很少，也不要再在“分析步骤”一章中描述这些修改内容，为了清楚起见，仍要以“特殊情况”为标题单独列为一章。

7.18 注意事项

为方便方法的应用，对于分析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，可以以“注”的形式置于有关条款或子条款的末尾，或者，当内容比较冗长时，可在本章中以“注解”专门列出。

7.19 废弃物的处理

如需要，给出对健康或环境有危险或有危害的所测试的样品、所用试剂或测试后产生的废弃物的安全处置方法。

示例：“废酸、废碱可用中和法处理或集中收集送往废物处置场。”

7.20 附录

如果标准的详细内容便于用附录的形式表述且能使文本主体更简洁，那么可以使用附录。应明确说明附录是“规范性附录”，还是“资料性附录”。

7.21 参考文献

如果需要资料性引用文件，可以在文本的相应位置通过引用给出；或者，如果有多个资料性引用文件时，可以在文本后的“参考文献”中列出。

8 方法验证

8.1 通则

8.1.1 对建立的标准分析方法、原标准方法做出改进、分析方法上升为标准分析方法时，都需经实验验证，以使方法的各项指标达到规定的要求。实验验证也适用于非标准方法的采用和对新方法/新技术研究建立新方法。

8.1.2 在进行实验验证之前，首先要制定一个合理的设计方案。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，确定参加实验室的数目，选择合适的实验室、样品的类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测定次数。

8.1.3 实验中，对于测试所需的仪器、天平、吸管、滴定管、容量瓶等，必须按规定进行检定和校准。

8.1.4 所用试剂及实验用水的规格、纯度必须符合要求，否则要进行纯化。特殊用水如无酚水、无铅水等，必须按规定制备。

8.1.5 在方法验证前，参加验证的操作人员首先要做方法练习，包括全程空白试验、绘制校准曲线，测定1~2个已知样品，以熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。

8.1.6 在方法验证中需用的基准物质，如标准溶液，要与标准物质进行比对、核查。测量完成后，

计算两者的平均值，若在 95% 置信区间无显著差异即可使用。否则应检查原因或重新配制，再重复比对，直至无显著差异为止。

8.2 方法的检出限与测定限

8.2.1 检出限

方法检出限的确定方法有以下几种，根据不同的检测方法选择合适的确定方法。

a)

$$L = \frac{X_L - \bar{X}_b}{b} = \frac{KS}{b}$$

式中：

L ——检出限；

X_L ——全试剂空白响应值；

b ——标准曲线回归方程中的斜率；

$\bar{X}_b$ ——空白样品多次测定的平均值 ($n \geq 20$)；

S —— n 次空白测定值的标准偏差；

K ——根据一定置信水平确定的系数， K 值为 3。

b)

$$L = 2\sqrt{2}t_f S_B$$

式中：

L ——检出限；

f ——批内自由度 [$f = m(n-1)$ ， m 为空白试验批数， n 为批平行测定的次数]；

t_f ——显著性水平为 0.05 (单测)，自由度为 f 的 t 值；

S_B ——空白平行测定批内标准差。

c) 对某些分光光度法，以扣除空白值后的与 0.01 吸光度相对应的浓度值为检出限。

d) 气相色谱分析的最小检测量系指检测器恰能产生与噪声相区别的响应信号时所需进入色谱柱的物质的最小量，一般为恰能辨别的响应信号，最小应为噪声的两倍。

最小检测浓度系指最小检测量单位体积所对应的浓度。

e) 某些离子选择电极法规定：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。

8.2.2 测定下限

测定下限指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被测物质的最低浓度或含量。

以 4MDL (检出限) 为测定下限 (RQL)，即 4 倍检出限浓度作为测定下限，其测定值的相对标准偏差约为 10%。

8.2.3 测定上限

测定上限指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地定量测量待测物质的最大浓度或量。

以工作曲线峰值前的重复测试结果作为测定上限。

8.2.4 方法检出限与测定限的确定

a) 每天平行测定两个空白溶液，共测 5d，结果填入《方法验证报告》(表 B-4) 中，并按表中规定进行计算。每天绘制一条校准曲线 (至少 6 个浓度点)，共测 5d，结果填入《方法验证报告》(表 B-4) 中，并按表中规定进行计算。

b) 对色谱法，测定 5 个空白溶液，结果填入《方法验证报告》(表 B-5) 中，并按表中规定进行计算。绘制 5 条校准曲线 (至少 5 个浓度点)，结果填入《方法验证报告》(表 B-5) 中，并

按表中规定进行计算。

根据表 B-4、表 B-5 可以确定方法的检出限、测定下限和测定上限。

8.3 方法的定量测定范围

定量测定范围指在限定误差能满足预定要求的前提下，特定方法的测定下限至测定上限之间的浓度范围。

8.4 方法的灵敏度

灵敏度可以用仪器的响应量或其他指示量与对应的待测物质的浓度或量之比来描述。如分光光度法常以校准曲线的斜率度量灵敏度。一个方法的灵敏度可因实验条件的变化而改变。在一定的实验条件下，灵敏度具有相对的稳定性。

灵敏度的表示方法：

通过校准曲线可以把仪器响应量与待测物质的浓度或量定量地联系起来，用下式表示它的直线部分：

$$A = kc + a$$

式中：

A ——仪器响应值；

k ——方法的灵敏度，即校准曲线的斜率；

c ——待测物质的浓度；

a ——校准曲线的截距。

8.5 方法的精密度

- 各实验室按方法的测定上限浓度 c ，配制 $0.1c$ 、 $0.5c$ 、 $0.9c$ 的标准溶液浓度，每种标准溶液平行双份，每份按方法操作步骤平行测定 6 次，将所得数据填入《方法验证报告》表 B-6 中，按规定公式进行平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数的计算。
- 对色谱法，配制一低浓度的标准溶液（该溶液浓度为仪器信噪比 2.5~5 倍所对应的组分浓度值）和 $0.5c$ 标准溶液浓度，对上述两种溶液平行双份，每份平行测定 6 次，结果填入《方法验证报告》表 B-7 中，并按表中规定进行计算。
- 各实验室对实际样品和实际样品加标进行分析测试。这种实际样品至少需 3 个，每个样品平行双份，每份平行测定 6 次。将所得数据填入《方法验证报告》（表 B-8）中。按规定公式进行平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数的计算。
- 对各实验室的测定数据进行统计分析，按规定公式计算总平均值、重复性标准差、重复性相对标准偏差、重复性限（ r ）和再现性限（ R ）的数值。并建立 r （或 R ）与总平均值之间函数关系式，确定重复性限（ r ）和再现性限（ R ）的最终值。计算公式参见附录《方法验证报告》。

8.6 方法的准确度

- 使用标准物质进行分析测定，通过分析标准物质，由所得结果了解分析的准确度。按实验设计的规定和要求，完成 1~3 个浓度水平的国家有证标准物质的测定，每种样品平行测定 6 次，将测试结果填入《方法验证报告》（表 B-9）中，按规定公式进行平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数的计算。
- 用加标回收率测定，在样品中加入一定量标准物质测定其回收率（加标量为样品含量的 0.5~2 倍，但加标后的总浓度应不超过方法的测定上限浓度值）。将测试结果填入《方法验证报告》（表 B-9）中。
- 不同方法比较分析，对同一样品分别使用具有可比性的不同方法进行测定或不同实验室测定。两种方法对自配的同一标准溶液进行 6 次重复测定，结果填入《方法验证报告》（表 B-10）中，并按表中规定进行计算，若统计检验表明其差异不显著时，则认为这些方法都具有

较好的准确度，若测得的结果呈现显著性差异，则应以被公认是可靠的方法为准。

- d) 对各实验室的测定数据进行统计分析，按规定公式计算出各国家有证标准物质测试的总均值、误差、相对误差及加标回收率的均值及其变动范围以及精密性统计计算的结果。计算公式参见附录《方法验证报告》。

8.7 测量结果的不确定度

方法验证时，应努力尝试找出影响不确定度的所有分量，并做出合量的评估，并确保报告结果的表达方式不会引起错觉。合理的评估应建立在对方法实施知识以及测量范围的基础上，并利用过去的经验。对各影响量产生的不确定度分量不应有遗漏，也不能有重复。在评定测量不确定度时，对给定条件下的所有重要不确定分量，均应采用适当的分析方法加以考虑。

监测工作中测量不确定度的来源：

- 取样；
- 存储条件；
- 仪器的影响；
- 试剂纯度；
- 测量条件；
- 测量标准或标准物质；
- 引用的数据或其它参量；
- 测量方法和测量程序的近似和假设；
- 操作人员的影响；
- 由相同条件下测量值的变动性所反映的各种随机影响。

测量不确定度评定过程：

- a) 建立数学模型，确定被测量 Y 与输入量 X_i ； $i = 1, 2, \dots, N$ 的关系；
- b) 求最佳值，由 X_i 的最佳值 x_i 求得 Y 的最佳值 y ；
- c) 列出测量不确定度来源；
- d) 标准不确定度分量评定：
 - 1) A 类不确定度评定
 - 2) B 类不确定度评定
- e) 计算合成标准不确定度；
- f) 评定扩展不确定度；
- g) 不确定度报告。

示例：玻璃电极法测量水样的 pH 值为 5.03、5.03，求水中 pH 值的不确定度。

计算方法如下：

- a) 建立数学模式： $y = x$

式中： y ——水样的 pH 值，无量纲；

x ——仪器响应的 pH 值，无量纲。

则 pH 的标准不确定度

$$u(y) = u(x)$$

- b) 标准不确定度分量

水样 pH 值测量的标准不确定度来源：重复测量产生的不确定度；pH 计校正产生的不确定度。

- 1) 重复测量产生的不确定度 $u_1(x)$

根据测试，pH 值 < 6.00 时，重复测量产生的允许差为 ± 0.01 pH 单位，按照均匀分布，则其标准不确定度： $u_1(x) = 0.01/\sqrt{3} = 0.006$ (pH 单位)

- 2) 仪器校正产生的不确定度 $u_2(x)$

pH 计校正产生的不确定度，按照仪器说明书给出的示值误差为 ± 0.01 pH 单位，按照均匀分布，则其标准不确定度： $u_2(x) = 0.01/\sqrt{3} = 0.006$ (pH 单位)

- c) 合成标准不确定度

$$u_c(y) = u_c(x) = \sqrt{u_1(x)^2 + u_2(x)^2} = 0.008 \text{ (pH 单位)}$$

d) 扩展不确定度

取包含因子 $k = 2$ (近似 95% 置信概率), 则 $U = ku_c = 2 \times 0.008 = 0.02 \text{ (pH 单位)}$

e) 不确定度报告

测量结果: 5.03 (pH 单位); 测量扩展不确定度: 0.02 (pH 单位)。

8.8 方法的选择性 (抗干扰能力)

方法的选择性是指可以在一种复杂混合物中测定分析物的能力 (或从实际复杂样品中, 检测特定待测成分的能力), 同时还干扰这种混合物 (或样品) 中的其他成分。为一种分析物或一组分析物选定一种方法, 这种方法就是特定的。应当用各种样品来研究方法的适应性, 所用的样品种类从单纯的测量标准到具有复杂基体的混合物。在每种情况下, 都应当确定被研究的分析物的分离情况, 并充分说明可疑干扰的影响。技术适应性的任何限制都应在方法中有文件化的规定。

干扰实验应选择两个 (或多个) 待测物浓度值和不同水平的共存物浓度的溶液进行试验测定。

若选用已有的分析方法, 对可能的干扰离子及容许量要尽量查阅原始论文, 收集全部有干扰离子的资料。对于有怀疑的或样品中共存离子超过容许限的, 应通过干扰实验进行检查, 以便决定采取合适的掩蔽和分离操作步骤。

8.9 方法的稳健性 (耐变性) 试验

方法的稳健性是通过慎重地对方法引入某些小的改变并检查其影响结果来测试的。耐变性试验的主要目标是鉴别那些必须仔细控制的条件下, 并找出必须特别注意的环境条件。

方法稳健性试验的第一步, 确定需要评价的 7 个变量。这些变量可以是: 试样量、干燥温度、干燥时间、试剂浓度、搅拌速度、滤纸类别等等。每个变量取两个不同的水平, 如试剂浓度选取推荐浓度的 $\pm 10\%$, 加热时间选取推荐时间的 $\pm 10\%$, 或者取两种不同类型的滤纸等。两个水平应具有方法常规使用的类型和大小的代表性。如表 2 所示, 列出环境等方面的七个因素 A、……G, 每个因素两个水平即 A、a、B、b、C、c、D、d、E、e、F、f、G、g, 例如, A 表示 1.2g 试样, a 表示 0.8g 试样。然后按照表中 8 种组合方式可得 8 个测定值 s, t, u, v, w, x, y, z, 即做 8 次测定可求出七个因素的影响程度。如若只需 5 个因素, 则删去表 2 中 F 行和 G 行。

表 2 试 验 方 法

七因素值 (两种水平)	实 验 次 数							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A 或 a	A	A	A	A	a	a	a	a
B 或 b	B	B	b	b	B	B	b	b
C 或 c	C	c	C	c	C	c	C	c
D 或 d	D	D	d	d	d	d	D	D
E 或 e	E	e	E	e	e	E	e	E
F 或 f	F	f	f	F	F	f	f	F
G 或 g	G	g	g	G	g	G	G	g
测定值	s	t	u	v	w	x	y	z

将 8 个测定值按因素字母的大写和小写分成两组, 计算各个因素的影响。如第一个因素从 A 到 a 变化的影响可由 $1/4 (s+t+u+v)$ 和 $1/4 (w+x+y+z)$ 之间的差值给出。应当指出的是所有其它因素在上述两组的每一组中两个水平都出现了两次, 这样由 B 到 G 所带来的影响都被由 b 到 g 的影响相抵消了。以此类推, 按照下列步骤可求得环境因素变化而引起影响的大小:

a) 选择 s 至 z 中的 4 个测定值为一组平均值减去剩余 4 个测定值的另一组平均值, 如:

$$1/4 (s+t+u+v) - 1/4 (w+x+y+z) = A-a=d_1$$

$$1/4 (s+t+w+x) - 1/4 (u+v+y+z) = B-b=d_2$$

$$1/4 (s+u+w+y) - 1/4 (t+v+x+z) = C-c=d_3$$

$$1/4 (s+t+y+z) - 1/4 (u+v+w+x) = D-d=d_4$$

$$1/4 (s+u+x+z) - 1/4 (t+v+w+y) = E-e=d_5$$

$$1/4 (s+v+w+z) - 1/4 (t+u+x+y) = F-f=d_6$$

$$1/4 (s+v+x+y) - 1/4 (t+u+w+z) = G-g=d_7$$

- b) 通过将差值 d_i 与该分析方法在相同条件下重复测定的标准偏差相比较, 可判断因素的影响是否显著。如果差值大于 2 倍标准偏差, 则该因素的影响是显著的, 对影响显著的因素, 在最后描述分析方法时, 应当特别注意这些变量, 并指出它们必须非常小心地控制, 在协作实验室的方案中应做出严格的规定。
- c) 用下式计算环境等因素引起的标准偏差:

$$S = \sqrt{\frac{2}{7} \sum_{i=1}^7 d_i^2}$$

S 是该方法对环境等因素的耐变性的综合表达, 求得的 S 越小越好, 说明环境因素的变化对方法的影响越小。

附 录 A (资料性附录)

从实验室间测试结果得到的统计数据和其他数据

可在资料性附录中列出从实验室间测试结果得到的统计数据和其他数据。即以数据表的形式列出对方法的合作研究结果进行统计分析得到的数据（下面给出了一个示例）。

在表格中可能不需要包括全部数据，但至少应包括以下资料：

- a) 测试结果可接受的实验室个数（即除了测试结果属界外值而被舍弃的实验室）；
- b) 在每个分析样品中被分析物浓度的平均值；
- c) 重复性和再现性二者的标准差；
- d) 载有实验室间测试结果的引用文件。

测量方法的误差和确定其值时所用的参照值以及痕微量成分测定的回收率数据宜一并叙述。当误差随被分析物的浓度改变时，宜用表格形式给出平均值的数据、所确定的误差和测定中所用的参照值（见 ISO 5725—1 和 ISO 5725—4）。

统计结果表的示例

样品的标识	A	B	C
参加的实验室数目	47	48	48
可接受结果的实验室数目	42	42	41
真值或可接受值/ (mg/L)	2.272	2.033	2.168
平均值/ (mg/L)	2.418	2.018	2.205
重复性标准差 (S_r)	0.121	0.097	0.077
重复性相对标准偏差 (%)	5.0	4.8	3.5
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.339	0.271	0.216
再现性标准差 (S_R)	0.259	0.231	0.235
再现性相对标准偏差 (%)	10.7	11.5	10.7
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.725	0.647	0.658

附 录 B
(资料性附录)
方 法 验 证 报 告

B.1 原始测试数据报告

按 GB 6379 规定：实验室在完成测试后，测试负责人应写出测试的全面报告，上交项目负责人。报告中应包括以下内容：

- a) 最终测试结果要特别防止抄写或打印中的错误，可使用操作人员所得结果的复制件；
- b) 用以计算最终测试结果的原始观测值，应尽可能复制操作人员的工作记录；
- c) 操作员对测试方法的意见；
- d) 测试中发现的异常和干扰，以及变更操作员的原因及哪些测试由哪些操作员进行的说明；
- e) 收到试样的日期；
- f) 测试的时间和日期；
- g) 测试所用的设备及资料；
- h) 其他有关资料；
- i) 原始测试数据报告（由操作人员填报）。包括如下内容：
 - 1) 封面。

原始测试数据报告

项目_____

方法_____

参加单位_____

通讯地址_____

电话_____

操作人员及职称_____

报告编写_____

报告复核_____

报告审核_____

报告批准_____

报告日期_____年_____月_____日

盖 章

- 2) 情况登记。见表 B-1、表 B-2、表 B-3。

表 B-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	参加分析工作年限	验证方法名称

表 B-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注

表 B-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注

3) 原始测定数据表。见表 B-4 ~ 表 B-10。

表 B-4 空白值测定及校准曲线的绘制 (光度法)

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
第一天	含量 ()										
	吸光度										
	吸光度 - 空白										
	标准曲线	$\gamma =$ $y =$									
第二天	含量 ()										
	吸光度										
	吸光度 - 空白										
	标准曲线	$\gamma =$ $y =$									
第三天	含量 ()										
	吸光度										
	吸光度 - 空白										
	标准曲线	$\gamma =$ $y =$									
第四天	含量 ()										
	吸光度										
	吸光度 - 空白										
	标准曲线	$\gamma =$ $y =$									
第五天	含量 ()										
	吸光度										
	吸光度 - 空白										
	标准曲线	$\gamma =$ $y =$									
		第一天		第二天		第三天		第四天		第五天	
空白测定结果											
空白均值		相关系数 γ				灵敏度					
标准差 S_0		回归方程									
检出限		测定下限/(mg/L)								测定上限/(mg/L)	

表 B-5 空白值测定及校准曲线的绘制 (色谱法)

化合物名称:

序 号	校 准 溶 液 浓 度						
1	空 白	1	2	3	4	5	
	含量 ()						
	峰面积 (峰高)						
	减空白后峰面积						
	校准曲线	$y =$					
2	空 白	1	2	3	4	5	
	含量 ()						
	峰面积 (峰高)						
	减空白后峰面积						
	校准曲线	$y =$					
3	空 白	1	2	3	4	5	
	含量 ()						
	峰面积 (峰高)						
	减空白后峰面积						
	校准曲线	$y =$					
4	空 白	1	2	3	4	5	
	含量 ()						
	峰面积 (峰高)						
	减空白后峰面积						
	校准曲线	$y =$					
5	空 白	1	2	3	4	5	
	含量 ()						
	峰面积 (峰高)						
	减空白后峰面积						
	校准曲线	$y =$					
相关系数 r					灵敏度		
回归方程					测定上限/ (mg/L)		

表 B-6 精密度测定 (光度法)

平 行 号		试 样						备 注
		0.1c		0.5c		0.9c		
测定结果/ (mg/L)	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6							
平均值 $\bar{x}$ / (mg/L)								
标准偏差 S/ (mg/L)								
相对标准偏差 (%)								

表 B-7 精密度测定 (色谱法)

平 行 号		试 样				备 注
		2.5 ~ 5 倍信噪比对应的浓度		0.5c		
测定结果/ (mg/L)	1					
	2					
	3					
	4					
	5					
	6					
平均值 $\bar{x}$ / (mg/L)						
标准偏差 S/ (mg/L)						
相对标准偏差 (%)						
检出限		测定下限/ (mg/L)				

表 B-8 实际样品测定 (一例)

平 行 号		样 品					
测定结果/ (mg/L)	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
	6						
平均值 $\bar{x}$ / (mg/L)							
标准偏差 S / (mg/L)							
相对标准偏差 (%)							
加标回收率 (%)	样品含量/ μg						
	加标量/ μg						
	回收量/ μg						
	回收率 (%)						

表 B-9 国家有证标准物质的测定 (一例)

平 行 号		样 品		
		c-I	c-II	c-III
测定结果 / (mg/L)	1			
	2			
	3			
	4			
	5			
	6			
平均值 $\bar{x}$ / (mg/L)				
标准偏差 S / (mg/L)				
相对标准偏差 (%)				
有证标准物质标准值 / (mg/L)				
加标回收率 (%)	样品含量/ μg			
	加标量/ μg			
	回收量/ μg			
	回收率 (%)			

表 B-10 两种方法的测定（一例）

方法 1:

方法 2:

	方法 1			方法 2		
自配标准溶液测定值/ (mg/L)						
平均值 $\bar{x}$ / (mg/L)	$\bar{x}_1 =$			$\bar{x}_2 =$		
标准偏差 S / (mg/L)	$S_1 =$			$S_2 =$		
方差 S^2	$S_1^2 =$			$S_2^2 =$		

a) 两种方法监测结果的精密度检验: (F 检验)

1) $S_{\max}^2 =$ $S_{\min}^2 =$

2) $f_1 = n_{\max} - 1 =$ $f_2 = n_{\min} - 1 =$

3) $F = S_{\max}^2 / S_{\min}^2 =$

4) 给定 $\alpha = 0.05$, 查 F 表得临界值, $F_{\alpha/2}(f_1, f_2) =$

5) 比较 F 与 $F_{\alpha/2}(f_1, f_2)$, 有无显著性差异:

b) 两种方法监测结果的准确度检验: (t 检验)

1) $t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} =$

2) $f = n_1 + n_2 - 2 =$

3) 给定 $\alpha = 0.05$, 查 t 表得临界值, $t_{\alpha}(f) =$

4) 比较 t 与 $t_{\alpha}(f)$, 有无显著性差异:

上述各表中各项参数的计算公式:

平均值
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k$$

标准偏差
$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}$$

相对标准偏差
$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

回收率
$$P = \frac{\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

- 4) 测试文字记录, 如测试中有无异常或意外情况等。
- 5) 对方法的适用性、适用范围、干扰消除等有无需改进的地方等。
- 测试负责人在收到上述报告, 经仔细核查并加盖单位公章后, 上交项目负责人。

B.2 方法验证数据汇总报告

项目负责人收到原始测试数据报告后, 按下列要求对各项数据进行审查汇总, 并对方法做出初步评价, 然后上交领导小组。

- a) 封面。
- 方法验证数据汇总报告
- 项目负责单位 _____
- 项目负责人及职称 _____
- 通讯地址 _____ 电话 _____

报告编写 _____
 报告复核 _____
 报告审核 _____
 报告批准 _____
 报告日期 _____ 年 _____ 月 _____ 日

盖 章

b) 方法验证数据汇总表。见表 B-11 ~ 表 B-14。

表 B-11 方法测定下限、测定上限及相关系数等的汇总表

实验室号	参 数					
	S_b	γ	检出限	测定下限	测定上限	灵敏度
1						
2						
⋮						
i						
⋮						
l						

表 B-12 精密度测试数据汇总表 (原始数据, 不作处理)

单位: mg/L

实验室号	测 定 值								相对标准偏差 (%)
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	S_i	
1									
2									
⋮									
i									
⋮									
l									

表 B-13 国家有证标准物质测定数据汇总表

单位: mg/L

实验室号	测 定 值								相对标准偏差 (%)
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	S_i	
1									
2									
⋮									
i									
⋮									
l									

表 B-14 实际样品测定数据汇总表

单位: mg/L

实验 室号	样品 种类	测 定 值									加标回收结果 (%)				
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	S_i	相对标准 偏差 (%)					
1															
2															
⋮															
i															
⋮															
l															

B.3 数据的统计分析

统计分析人员对验证数据进行精密度和准确度统计分析,核算各方法的最终验证结果。

B.3.1 精密度统计分析

主要内容和步骤如下:

a) 统计分析工作的主要内容

- 1) 整理、核实原始测试结果;
- 2) 检验和处理异常值;
- 3) 计算总平均值 $\bar{x}$ 、重复性 r 和再现性 R 的数值;
- 4) 建立 r (或 R) 与 $\bar{x}$ 之间函数关系式,确定重复性 r 和再现性 R 的最终值;
- 5) 向领导小组报告,供领导小组做出决定。

b) 统计分析的主要步骤

按 GB 6379 进行。

c) 异常值的检验和处理

- 1) 异常值的检验,参见 GB 4883。
- 2) 异常值的判断,参见 GB 6379。
- 3) 异常值的处理,参见 GB 6379。

d) 总均值 $\bar{x}$ 、重复性 r 和再现性 R 的计算

- 1) 非分割水平测试——以两个相同已知样或一份试样作两次测试的协作实验。

当重复次数相等,即 $n_1 = n_2 = \cdots = n_l = \cdots = n$ 时,计算公式如下:

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{\sum x_i}{l} \\ S_r &= \sqrt{\frac{\sum S_i^2}{l}} \\ S_i &= \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n-1}} \\ S_L &= \sqrt{\frac{l \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{l(l-1)} - \frac{S_r^2}{n}} \\ S_R &= \sqrt{S_L^2 + S_r^2} \\ r &= 2.8 \sqrt{S_r^2}\end{aligned}$$

$$R = 2.8\sqrt{S_R^2}$$

- 2) 分割水平测试——在协作实验时, l 个实验室对水平略有不同的两个试样 m_A 和 m_B ($|m_A - m_B|$ 很小) 各自对 A 系列和 B 系列的试样进行一次测试的实验。计算公式:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum \bar{x}_i}{l}$$

$$S_r = \sqrt{\frac{l\sum d_i^2 - (\sum d_i)^2}{2l(l-1)}} \quad (d_i = x_{i1} - x_{i2})$$

$$S_L = \sqrt{\frac{l\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{l(l-1)} - \frac{S_r^2}{2}}$$

$$S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2}$$

$$r = 2.8\sqrt{S_r^2}$$

$$R = 2.8\sqrt{S_R^2}$$

- e) 建立 r (或 R) 与 $\bar{x}$ 之间的回归方程及确定重复性 r 和再现性 R 的最终值

- 1) 对单一水平或少于四个水平的多水平测试, 由上述 d) 之 1) 及 2) 中所得 r 值和 R 值为相应水平的最终值。
- 2) 对不少于四个水平的多水平实验, 应考虑 r (或 R) 与 $\bar{x}$ 之间的函数关系式。如存在明显的函数关系式, 则根据不同水平的 $\bar{x}_i$ 和由 d) 之 1) 及 2) 所得相应的 r_i (或 R_i) 求出回归方程, 以回归方程所得各水平的重复性 r 和再现性 R 值为最终值。如果不存在明显的函数关系式, 则由 d) 之 1) 及 2) 所求得各水平的重复性 r 和再现性 R 值为最终值。
- 3) r (或 R) 与 $\bar{x}$ 之间函数关系式的确定, 一般可用以下两种函数之一进行拟合。

$$r = a + b\bar{x} \quad (\text{直线关系})$$

$$\lg r = \lg c + b \lg \bar{x}$$

- 4) 建立和判断 r (R) 与 $\bar{x}$ 之间的回归方程。

——手工计算详见 GB 6379。

——用计算机计算时可将样品浓度水平和相应的 r (或 R) 输入计算机, 自动寻找出相关的函数。

——作函数拟合曲线图。在判定函数关系后, 应做出相应的函数拟合曲线图, 观察图形情况。如果大致相等, 则认为所判定的函数关系是适当的; 如相差太大, 则认为

r (R) 与 $\bar{x}$ 之间不存在明显的函数关系式, 或在确有理由时, 认为是其他形式的函数关系式。

B.3.2 准确度统计分析

有关步骤和内容如下:

- a) 各项目负责人首先计算出所负责方法的各有证标准物质测试的总均值、误差、相对误差及加标回收率的均值及其变动范围以及精密度统计计算结果, 上交领导小组。
- b) 领导小组的数据统计负责人收到以上数据后, 进行核查, 计算出各方法的相对误差和加标回收率的最终值。
- c) 有关的计算公式如下:

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n_i}$$

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^l x_j}{l}$$

$$\Delta_j = \bar{x}_j - \mu$$

$$RE_j\% = \frac{\bar{x}_j - \mu}{\mu} \times 100\% = \frac{\Delta_j}{\mu} \times 100\%$$

$$\overline{RE}_j\% = \frac{\sum_{i=1}^n RE_j\%}{n_i}$$

$$\overline{RE}\% = \frac{\sum_{j=1}^l \overline{RE}_j\%}{l}$$

$$S_{\overline{RE}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^l (\overline{RE}_j - \overline{RE})^2}{l-1}}$$

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

$$P_j\% = \frac{\bar{x}_j - D}{\mu_j} \times 100\%$$

$$\bar{P}_j\% = \frac{\sum_{i=1}^n P_j\%}{n_i}$$

$$\overline{P} = \frac{\sum_{j=1}^l \bar{P}_j\%}{l}$$

$$S_{\bar{P}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^l (\bar{P}_j - \overline{P})^2}{l-1}}$$

加标回收率最终值: $\overline{P}\% \pm 2S_{\bar{P}}$

d) 有关统计计算见表 B-15 和表 B-16。

表 B-15 单元平均值 (方差和单元差) 汇总及检验结果表

实 验 室	水 平					
	1	2	...	j	...	q
1	$x_1, x_2, \dots, x_i$					
2						
⋮						
i						
⋮						
l						

注: 此表适合于各样品的单元平均值、单元方差、单元加标回收率、单元相对误差或分割水平的单元差的汇总统计使用。经 Grubs 检验、Cochran 检验和 Dixon 检验属异常值或高度异常值时标以 “*” 或 “* *”。

表 B-16 方法特性指标汇总表

方法名称	指 标								
	检出限	测定 下限	测定 上限	相关 系数	灵敏度	重复性 r	再现性 R	相对误差 $\overline{RE} \% \pm 2S_{\overline{RE}}$	加标回收率 $\overline{P} \% \pm 2S_{\overline{P}}$
1									
2									
⋮									
i									
⋮									
l									

B.4 统计分析报告

统计分析人员完成 B.3 的各项统计分析后，写出统计分析报告上交领导小组。报告内容为：

- 全面报告操作人员和（或）测试负责人对测试方法的意见；
- 全面报告剔除离群实验室的理由；
- 全面报告所发现的每一个异常值和高度异常值，以及哪些已得到解释、更正或删除；
- 各水平的总均值 $\bar{x}_j$ 、重复性 r 和再现性 R 的最终结果，有函数关系的 r 和 R 值，要附上所作的函数拟合曲线图；
- 统计分析中所用的图表。

B.5 方法评价和验收

领导小组收到上述报告后，对所验证的各方法做出评价及验收，其内容为：

- 方法各项特性指标是否达到了预期要求；
- 核查离群实验室数据不一致的原因、数量及其处理办法；
- 根据操作人员和测试负责人对方法提出的各种意见，考虑对测试方法是否需要改进，应改进哪些方面；
- 对数据不全或不很成熟的方法可否列为试行方法提出明确意见。

本附录中涉及的符号：

$\bar{x}$ ——测试结果的总平均值；

l ——参与协作实验的实验室数；

S^2 ——方差的无偏估计；

μ ——用以比较的参照值或国家有证标准物质的真值；

P ——统计检验的概率水平；

$RE\%$ ——相对误差；

$P\%$ ——加标回收率；

q ——测试样品的水平数；

i ——特定实验室的标记；

j ——特定水平的标记；

D ——加标量。

附录 C

(资料性附录)

环境监测分析方法标准测试报告的基本内容

C.1 总则

C.1.1 制定、修订标准时测试报告是标准文本的主要附件之一，它是确定测试方法的科学依据。

C.1.2 测试报告是制定标准时方法测试的全面总结，要求测试方法准确度高，精密度高，并力求方法简单，快速、费用低、无毒害。

C.1.3 测试报告要求层次清楚，结论正确，文字精炼，术语、公式、符号等要按有关规定书写。

C.2 测试报告的组成

一般按下列组成排列：

——资料性要素（见 C.3）

——规范性要素（见 C.4）

——结论（见 C.5）

——讨论（见 C.6）

——参考文献（见 C.7）

C.3 测试报告的资料性要素（前言）

——方法概述

——测试目的

——测试内容与分类

C.4 测试报告的规范性要素

C.4.1 每个方法的内容一般应包括：

——测试目的

——方法的基本原理或方法提要

——采用的试剂、材料，仪器和操作规程

——测试数据的整理

——测试条件的确定

——结果的计算与表述

——精密度

C.4.2 色谱分析方法

除具备 C.4.1 条内容外，还应具备实测样品组分分离图以及各分离组分的相对保留值等。

C.4.1、C.4.2 内容可根据具体情况增减，次序可适当调整。

C.4.3 标准测试方法的分类与一般处理方法

C.4.3.1 应首先引用国家标准方法，但要进行测试验证，根据验证数据，得出验证结论并确定其允许差。如果要作某些具体修改，应有测试数据，说明修改的必要性。采用 ISO 中的测试方法也可按此法进行验证，并写出相应测试内容。

C.4.3.2 如国外标准中对此项目有不同的测试方法，应进行几种方法的对比测试，确定选择某一方法的测试依据，而后要确定允许差。

C.4.3.3 如果要采用新的测试方法，应做有关条件测试，如试剂、仪器、温度、压力、流量等，以确定最佳的测试条件。并有准确度测试，如用标准物质（标样）验证，与经典方法（包括国家标准）对比测试，回收测试等，最后确定允许差。

C.4.3.4 如同一指标采用两种测试方法，还应用数据说明理由及确定仲裁的依据。

C.4.3.5 预测试方法是否可行，还应有其他实验室的验证数据及对实际样品检验的数据。

C.4.3.6 对验证、比对测试等均应强调有记录作为可采用和可接受的依据。

C.5 测试报告的结论

测试内容的结论应明确，简明扼要。

C.6 报告讨论

认为技术上需要讨论的问题。

C.7 参考文献

C.7.1 采用国内外技术标准的写法：

标准编号 标准名称。

C.7.2 期刊的写法：

作者 期刊名称（或期刊名称缩写） 年，卷，页。

C.7.3 参考书的写法：

作者 书名 出版社 年，页。

附录 D (资料性附录)

环境监测分析方法标准编制说明的基本内容

D.1 总则

D.1.1 标准编制说明是标准文本的主要附件之一，它的内容应紧紧围绕标准文本的关键内容给以更详细的解释。

D.1.2 编制说明的内容要层次清晰、论据可靠、结论明确、文字通俗精炼。

D.2 编制说明的组成

一般按下列组成排列：

- 资料性要素（见 D.3）
- 规范性要素（见 D.4）
- 重要附表（见 D.5）

D.3 编制说明的资料性要素

D.3.1 名称

建议用下述语言叙述名称：

《×××（标准名称）》国家或行业标准编制说明。“编制说明”四字另起一行在条文上方居中位置。

D.3.2 目次

如果标准内容复杂，编制说明篇幅过长且条文较多时应按内容编目次。目次应在编制说明之前编排。

D.3.3 前言

内容包括：

- 制、修订标准意义
- 制、修订标准的任务来源
- 制定标准的起草单位、协作单位、技术归口单位
- 制定标准的主要起草人
- 主要工作简叙及各单位分工等

D.4 编制说明的规范性要素

D.4.1 国内外标准概况

D.4.2 制定、修订标准原则

D.4.3 制定、修订标准要点

内容包括：

- 采用国外标准名称
- 确定标准主要内容（如技术指标、测试方法）的依据（包括测试、统计数据）
- 简要测试方案
- 主要测试（或验证）的分析

D.4.4 标准条文的解说

一般按标准条文次序解说，要依据可靠，论理清楚。

D.4.5 标准水平的评价及标准属性的建议

D.4.6 还应说明的技术问题及必须附加的图表

这是 D.4 部分的前五条没能包括的内容。比如：需推荐的图、表、常数等。

D.4 规定是一般内容，可根据标准的特点自行增减。

D.5 重要附表

D.5.1 国内外检验方法对比表

D.5.2 国内外标准中技术指标对比表（修订标准也要和我国新、旧标准对比）

D.5.3 用新标准方法对不同实验室进行协作实验的数据表

D.5.4 对征求意见稿的意见汇总处理表

上列各表如文中有过说明，可以省略，但要在附表名称后指明省略原因。

参 考 文 献

- [1] GB/T 7714—1987 文后参考文献著录规则 (neq ISO 690: 1987)
 - [2] JJF 1059—1999 测量不确定度评定与表示
-