HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 168—2010

代替 HJ/T 168—2004

环境监测　分析方法标准制修订技术导则

Environmental monitoring—Technical guideline on drawing and revising analytical method standards

2010-02-25 发布　　2010-05-01 实施

环　境　保　护　部　发　布

HJ 168—2010

中华人民共和国国家环境保护标准

环境监测　分析方法标准制修订技术导则

HJ 168—2010

*

中国环境科学出版社出版发行

（100062　北京崇文区广渠门内大街 16 号）

网址：http：//www.cesp.com.cn

电话：010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有　违者必究

*

2010 年 4 月第　1　版　　开本　880×1230　1/16

2010 年 4 月第 1 次印刷　　印张　2.25

字数　70 千字

统一书号：135111・085

定价：31.00 元

中华人民共和国环境保护部
公　告

2010 年　第 25 号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保证环境监测规范制修订工作的质量，现批准《环境监测　分析方法标准制修订技术导则》为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

环境监测　分析方法标准制修订技术导则（HJ 168—2010）。

该标准自 2010 年 5 月 1 日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站（bz.mep.gov.cn）查询。

自上述标准实施之日起，下列标准废止：

环境监测分析方法标准制订技术导则（HJ/T 168—2004）。

特此公告。

2010 年 2 月 25 日

目　　次

前　言 iv
1　适用范围 1
2　规范性引用文件 1
3　术语和定义 1
4　工作程序 3
5　基本要求 4
6　标准的结构要素 5
7　主要技术内容 5
8　方法验证 11
附录 A（规范性附录）　方法特性指标确定方法 12
附录 B（资料性附录）　开题论证报告的内容要求 17
附录 C（资料性附录）　标准编制说明的内容要求 20
附录 D（资料性附录）　方法验证报告的内容要求 24

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》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，落实《国家环境保护标准制修订工作管理办法》，规范环境监测分析方法标准制修订工作，保证工作质量，提高工作效率，制定本标准。

本标准是对《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168—2004）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。本次为第一次修订。

本次修订主要对环境监测分析方法标准的制修订工作程序、基本要求，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等重新作出了技术规定。

自本标准实施之日起，《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168—2004）废止。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B～附录 D 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：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。

本标准环境保护部 2010 年 2 月 25 日批准。

本标准自 2010 年 5 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

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工作程序和基本要求，并对标准文本和相关技术文件作出了要求。

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

本标准内容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）

GB/T 6682　分析实验室用水规格和试验方法（ISO 3696：1987，MOD）

GB/T 7714　文后参考文献著录规则

GB/T 8170　数值修约规则与极限数值的表示与判定

HJ 565　环境保护标准编制出版技术指南

JJF 1059　测量不确定度评定与表示

《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国家环境保护总局公告，2006 年第 41 号）

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

准确度　accuracy

测试结果与接受参照值间的一致程度。

3.11

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。

3.12

实验室样品　laboratory sample

送往实验室供检测而制备的样品。

3.13

试样　test sample

由实验室样品制备并从中抽取试料的样品。

3.14

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。

3.15

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。

3.16

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。

4 工作程序

环境监测分析方法标准制修订按《国家环境保护标准制修订工作管理办法》中规定的程序开展工作（见图 1）。

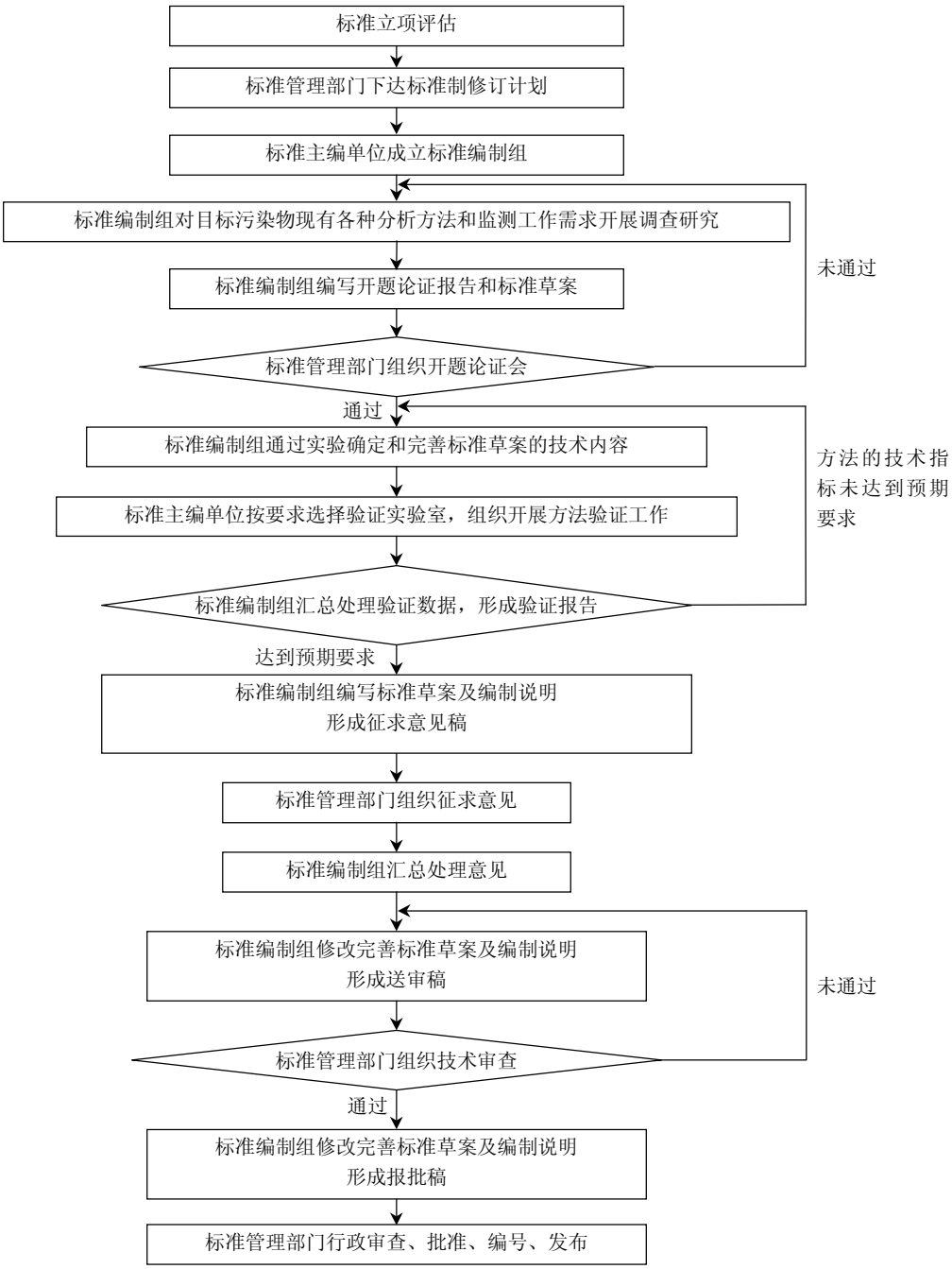

图 1 环境监测分析方法标准制修订工作程序

4.1 成立标准编制组和开题论证

标准主编单位在接到标准制修订项目计划后，应在 2 个月内成立（或召集各参加单位成立）标准编制组。标准编制组按照标准制修订项目计划的要求，对现有各种方法和监测工作需求开展调查研究，对比、筛选后提出工作方案并编写开题论证报告，初步编写标准草案。由标准管理部门主持召开标准开题论证会，组织有关方面的专家和代表审查开题论证报告，标准编制组根据开题论证会确定的方法原理和技术路线，进一步开展实验研究工作。开题报告的内容要求见附录 B。

4.2 方法实验研究工作

标准编制组通过实验研究初步确定标准草案的技术内容，对方法的各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的技术内容及检出限、测定下限、实验室内的精密度和准确度等方法特性指标，在此基础上编写标准草案和编制说明，编制说明的内容要求见附录 C。

4.3 方法验证工作

方法标准草案应通过 6 家以上通过计量认证或实验室认可、具备验证实验条件、监测能力和水平、具有代表性的实验室验证。标准编制组应编制方法验证方案，验证的主要内容包括方法检出限、测定下限、实验室间精密度和准确度等。

标准编制组对各实验室提供的验证数据进行汇总、整理分析，对分析方法进行评估，在此基础上对方法进行完善，编制完成《方法验证报告》，其内容要求见附录 D。如方法的技术指标未达到预期要求，标准编制组应通过研究实验等对标准草案进一步完善，再次组织方法验证。

对现行标准进行修订时，若修改的内容对测定结果可能产生影响，则需对相关内容进行验证。若为等效转化国际或国外标准，原则上应对方法的适用性和主要技术指标进行实验室内验证。

4.4 标准征求意见、技术审查、报批、发布

标准编制组编制完成并提交标准征求意见稿、编制说明及验证报告后，由管理部门办理标准征求意见事宜。标准编制组汇总意见并对标准草案修改后，提交标准送审稿、编制说明及验证报告，由管理部门组织进行技术审查。标准编制组根据技术审查意见对标准草案修改后，提交标准报批稿、编制说明及验证报告，由管理部门办理报批、发布事宜。

在标准征求意见、技术审查过程中，若需要补充验证数据，标准编制组需安排验证实验。

4.5 其他

标准管理部门根据社会经济发展和环境监管工作的需求，对现行方法标准进行复审，确定是否需要进行修订。

5 基本要求

5.1 方法标准应能满足相关环境质量标准、污染物排放（控制）标准的要求。

5.2 方法标准应与相关的污染物采样方法标准等环境保护标准相衔接。

5.3 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。

5.4 方法标准内容完整、表述准确、易于理解、便于实施。

5.5 方法标准相关技术文件和数据资料完整。

5.6 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。

5.7　方法标准中不得使用国家明令禁止或淘汰使用的试剂。

6　标准的结构要素

环境监测分析方法标准的结构要素，见表 1。

表 1　环境监测分析方法标准的结构要素

序号	要素	类型	本标准中对应的条文
1	封面	必备要素	7.1
2	目次	必备要素	7.2
3	前言	必备要素	7.3
4	标准名称	必备要素	7.4
5	警告	可选要素	7.5
6	适用范围	必备要素	7.6
7	规范性引用文件	可选要素	7.7
8	术语和定义	可选要素	7.8
9	方法原理	必备要素	7.9
10	干扰和消除	可选要素	7.10
11	试剂和材料	必备要素	7.11
12	仪器和设备	必备要素	7.12
13	样品	必备要素	7.13
14	分析步骤	必备要素	7.14
15	结果计算与表示	必备要素	7.15
16	精密度和准确度	必备要素	7.16
17	不确定度	可选要素	7.17
18	质量保证和质量控制	必备要素	7.18
19	检测报告	可选要素	7.19
20	废物处理	可选要素	7.20
21	注意事项	可选要素	7.21
22	规范性附录	可选要素	7.22
23	资料性附录	可选要素	7.22
24	参考文献	可选要素	7.23

7　主要技术内容

7.1　封面

按 HJ 565 中的规定。

7.2　目次

按 HJ 565 中的规定。

7.3　前言

按 HJ 565 中的规定。

7.4 标准名称

7.4.1 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、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

Ambient air—Determination of ozone—Indigo disulphonate spectrophotometry

7.4.2 应写出标准的英文名称。

7.5 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。

7.6 适用范围

7.6.1 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。

7.6.2 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。

7.6.3 如果标准中包括几种分析方法，应清楚地指明各分析方法的适用范围。

7.6.4 标准名称中没有包括，但需要说明的内容。

7.6.5 必要时，应明确标准的不适用情况。

7.7 规范性引用文件

7.7.1 规范性引用文件指标准文本中所引用的国家环境保护标准、其他的国家标准、行业标准和国际标准等。国家已废止的标准均不得引用。

7.7.2 导语应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》附件十二的要求。

7.7.3 引用文件的排列顺序按 HJ 565 中的规定执行。

7.8 术语和定义

7.8.1 应给出为理解标准中术语所必需的定义。

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

7.9 方法原理

7.9.1 简要叙述方法的基本原理、特征及主要步骤。

7.9.2 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。

7.10 干扰和消除

7.10.1 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。

7.10.2 存在干扰时，应说明干扰的组分及其限量，以及产生干扰的程度。

7.10.3 应说明干扰的消除方法及操作步骤。若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。

7.11 试剂和材料

7.11.1 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的分析纯试剂和蒸馏水。”当需要使用按 GB/T 6682 所规定的级别的水时，采用如下表述：“除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，水，GB/T 6682，×级。”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途水制备方法。

7.11.2 应列出测试中使用的所有试剂和材料。

7.11.3 试剂和材料应连续编号，顺序为：

——市售产品（不包括溶液）；

——基准试剂；

——溶液和悬浮液；

——标准溶液；

——指示剂；

——辅助材料。

7.11.4 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。

7.11.5 需自行制备的试剂和材料，应说明其制备方法及环境条件等。必要时，应给出相应的计算公式和制备流程图。

7.11.6 应说明标准溶液的制备方法及其标定方法。

7.11.7 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。

7.11.8 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的分析纯试剂和蒸馏水。

6.1 硫酸：$\rho(H_2SO_4)$=1.84 g/ml。

6.2 硫酸溶液：1+9。

6.3 硫酸溶液：1+5。

6.4 硫酸溶液：$c(H_2SO_4)$=1 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：ρ(NaOH)=0.02 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：$c(K_2Cr_2O_7)$=0.041 7 mol/L。

将 12.258 g 重铬酸钾在 105℃干燥 2 h 后溶于水中，稀释至 1 000 ml。

6.9 硫代硫酸钠标准溶液：$c(Na_2S_2O_3)$≈0.05 mol/L。

称取 12.4 g 硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）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：ρ=0.01 g/ml。

称取 1.0 g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，慢慢倒入 100 ml 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-邻菲啰啉指示剂溶液

溶解 0.7 g 硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）于 50 ml 水中，加入 1.5 g 1,10-邻菲啰啉，搅拌至溶解，加水稀释至 100 ml。

6.12　防爆沸玻璃珠

7.12　仪器和设备

7.12.1　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。

7.12.2　应说明仪器和设备的功能、主要性能指标和特殊要求。

7.12.3　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。

7.12.4　不应在标准中出现仪器和设备的生产制造单位、商标及带有厂家特征编号等内容。

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。

7.13　样品

7.13.1　采样应注意与现行的环境监测技术规范相衔接。

7.13.2　应明确该方法对采样器具、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。

7.13.3　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。

7.14 分析步骤

7.14.1 一般要求

7.14.1.1 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。

7.14.1.2 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。

7.14.1.3 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。

7.14.1.4 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），以及必须采取专门的防护措施。

7.14.2 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、称量的准确程度、试料的份数等内容。

7.14.3 仪器调试

说明仪器调试的方法、步骤和要求。

7.14.4 校准

应说明仪器校准的方法、步骤以及校准频率等要求。若需要绘制校准曲线，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。

7.14.5 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。

7.14.6 空白试验

应说明方法对空白试验的要求。

7.15 结果计算与表示

7.15.1 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。

7.15.2 公式编辑、量和单位以及数值修约的表达执行 GB/T 8170、HJ 565 的规定。

7.16 精密度和准确度

7.16.1 应分别说明实验室内和实验室间的方法精密度。

7.16.2 实验室内的精密度主要用实验室内相对标准偏差表示。实验室间的精密度需要对验证实验数据汇总统计分析，用实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 表示。计算方法见附录 A。

7.16.3 应分别说明实验室内和实验室间的方法准确度。

7.16.4 根据实际情况的需要，实验室内的准确度可以通过对有证标准物质/标准样品进行测定的相对误差或加标回收率来表示。实验室间的准确度需要对验证实验数据进行汇总统计分析，由相对误差或加标回收率的均值及变动范围进行表示。计算方法见附录 A。

7.16.5 在不具备获得方法精密度或准确度条件时，可采用比对等方式说明方法的可靠性。

7.16.6 “精密度和准确度”一章的一般表达方式为：

11 精密度和准确度

11.1 精密度

l 个实验室对含××浓度为 a、b、c 的统一样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为：A_1～A_2，B_1～B_2，C_1～C_2；

实验室间相对标准偏差分别为：A，B，C；

重复性限为：r_a，r_b，r_c

再现性限为：R_a，R_b，R_c

11.2 准确度

l 个实验室对含××浓度为 *a*、*b* 的有证标准物质/标准样品进行测定：

相对误差分别为：A_1～A_2，B_1～B_2；

相对误差最终值：$\left(\overline{\mathrm{RE}} \pm 2S_{\overline{\mathrm{RE}}}\right)_a$，$\left(\overline{\mathrm{RE}} \pm 2S_{\overline{\mathrm{RE}}}\right)_b$

或：*l* 个实验室对含××浓度为 *a*、*b*、*c* 的统一样品进行了加标分析测定：

加标回收率分别为：A_1～A_2，B_1～B_2，C_1～C_2；

加标回收率最终值：$\left(\overline{P} \pm 2S_{\overline{\mathrm{P}}}\right)_a$，$\left(\overline{P} \pm 2S_{\overline{\mathrm{P}}}\right)_b$，$\left(\overline{P} \pm 2S_{\overline{\mathrm{P}}}\right)_c$

7.17 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。

7.18 质量保证和质量控制

7.18.1 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。

7.18.2 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）校准的控制指标要求；

c）空白试验的具体要求和具体指标；

d）准确性测量的控制方法和结果的控制范围；

e）重复性测量的控制方法和结果的控制范围；

f）质量控制图的绘制。

7.19 检测报告

根据方法特点，说明对检测报告的特殊要求。

7.20 废物处理

7.20.1 应说明分析过程中产生的废物的处理处置方式。

7.20.2 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。

7.21 注意事项

7.21.1 对于实验操作过程中可能出现的异常现象及其处理方法、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。

7.21.2 如有必要，可在“注意事项”中说明其他应重点注意的事项。

7.22 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”。

7.23 参考文献

7.23.1 在标准编制过程中参考过的文献应列入标准的“参考文献”中。
7.23.2 参考文献按照 GB/T 7714 的要求进行编写。

8 方法验证

8.1 一般要求

8.1.1 标准编制组应编制方法验证方案，根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计的要求，选择合适的实验室、样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间等内容。
8.1.2 标准编制组除可以使用有证标准物质/标准样品外，还应提供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。
8.1.3 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。
8.1.4 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的相关要求。
8.1.5 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》中的“原始测试数据表”，若有必要，应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。
8.1.6 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》。

8.2 具体要求

8.2.1 检出限的验证

若使用附录 A.1.1 方法确定检出限，各验证实验室需使用标准编制组提供的统一样品，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各验证实验室所得数据的最高值。

8.2.2 精密度的验证

有证标准物质/标准样品的测定：各验证实验室采用高、中、低 3 种不同含量水平（应包括一个在测定下限附近的浓度或含量）的统一样品，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

实际样品的测定：各验证实验室应对 1～3 个含量水平的同类型样品进行分析测试，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R。

8.2.3 准确度的验证

若各验证实验室使用有证标准物质/标准样品进行分析测定确定准确度，则需对 1～3 个不同含量水平的有证标准物质/标准样品进行测定，按全程序每个有证标准物质/标准样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度或含量水平有证标准物质/标准样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

若各验证实验室对实际样品进行加标分析测定确定准确度，则需对每个样品类型的 1～3 个不同含量水平的统一样品中分别加入一定量的有证标准物质/标准样品进行测定，按全程序每个加标样品平行测定 6 次，分别计算每个统一样品的加标回收率。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算相对误差或加标回收率的均值及变动范围。

8.2.4 验证实验中异常值的剔除方法参考 GB/T 6379 中的相关内容。

附　录　A
（规范性附录）
方法特性指标确定方法

方法特性指标包括：方法检出限、测定下限、精密度和准确度。

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≥7）次空白试验，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。

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

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（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，对浓度或含量为估计方法检出限 2～5 倍的样品进行 n（n≥7）次平行测定。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 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 10 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（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：

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

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

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 中的一般确定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。

$$\mathrm{MDL} = 0.01/b \qquad (A.4)$$

式中：b——回归直线斜率。

A.1.3 滴定法

一般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：

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

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

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该离子选择电极法的检出限。

A.2 测定下限

以 4 倍检出限作为测定下限。

A.3 精密度

A.3.1 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：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^{n} x_k}{n} \tag{A.6}$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n}(x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{A.7}$$

$$\mathrm{RSD}_i = \frac{S_i}{\bar{\bar{x}}_i} \times 100\% \tag{A.8}$$

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.3.2 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：

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^{l} \bar{x}_i}{l} \tag{A.9}$$

$$S' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{l}\left(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}}\right)^2}{l-1}} \tag{A.10}$$

$$\mathrm{RSD}' = \frac{S'}{\bar{\bar{x}}} \times 100\% \tag{A.11}$$

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；
$\bar{\bar{x}}$——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.3.3 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，重复性限 r 和再现性限 R 按如下公式进行计算：

$$S_{\mathrm{r}}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{l}S_i^{\ 2}}{l}} \tag{A.12}$$

$$S_{\mathrm{L}}=\sqrt{\frac{l\sum_{i=1}^{l}\bar{x}_i^{\ 2}-\left(\sum_{i=1}^{l}\bar{x}_i\right)^2}{l(l-1)}-\frac{S_{\mathrm{r}}^{\ 2}}{n}} \tag{A.13}$$

$$S_{\mathrm{R}}=\sqrt{S_{\mathrm{L}}^{\ 2}+S_{\mathrm{r}}^{\ 2}} \tag{A.14}$$

$$\mathrm{r}=2.8\sqrt{S_{\mathrm{r}}^{\ 2}} \tag{A.15}$$

$$\mathrm{R}=2.8\sqrt{S_{\mathrm{R}}^{\ 2}} \tag{A.16}$$

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，n=6；

r——重复性限；

R——再现性限。

A.4 准确度

A.4.1 相对误差

对某一浓度或含量水平有证标准物质/标样在 l 个实验室内进行测定，相对误差按如下公式进行计算：

$$\mathrm{RE}_i=\frac{\bar{x}_i-\mu}{\mu}\times 100\% \tag{A.17}$$

$$\overline{\mathrm{RE}}=\frac{\sum_{i=1}^{l}\mathrm{RE}_i}{l} \tag{A.18}$$

$$S_{\overline{\mathrm{RE}}}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{l}\left(\mathrm{RE}_i-\overline{\mathrm{RE}}\right)^2}{l-1}} \tag{A.19}$$

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

式中：$\bar{x}_i$——第 i 个实验室对某一浓度或含量水平有证标准物质标样测试的平均值；

μ——有证标准物质标样的浓度或含量；

RE_i——第 i 个实验室对某一浓度或含量水平有证标准物质标样测试的相对误差；

$\overline{\mathrm{RE}}$——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.4.2 加标回收率

对某一浓度或含量水平的实际样品在 l 个实验室内进行加标回收试验，加标回收率按如下公式进行计算：

$$P_i = \frac{\overline{y}_i - \overline{x}_i}{\mu} \times 100\% \tag{A.20}$$

$$\overline{P} = \frac{\sum_{i=1}^{l} P_i}{l} \tag{A.21}$$

$$S_{\overline{P}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{l}\left(P_i - \overline{P}\right)^2}{l-1}} \tag{A.22}$$

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

式中：$\overline{x}_i$——第 i 个实验室对某一浓度或含量水平样品测试的平均值；

$\overline{y}_i$——第 i 个实验室对加标样品测试的平均值；

μ——加标量；

P_i——第 i 个实验室的加标回收率；

$\overline{P}$——l 个验证实验室加标回收率的均值；

$S_{\overline{P}}$——l 个验证实验室加标回收率的标准偏差。

附　录　B
（资料性附录）
开题论证报告的内容要求

B.1　项目背景

B.1.1　任务来源

（1）标准制修订项目列入环境保护部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。

B.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）。

B.2　标准制修订的必要性分析

B.2.1　被测对象（污染物项目）的环境危害

（1）污染物项目的基本理化性质。
（2）污染物项目的环境危害等。

B.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）标准对污染物项目监测要求（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污染物项目监测要求。

B.2.3　现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题

（适用于修订标准的情况。）

B.3　国内外相关分析方法研究

B.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。

B.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）说明与本方法标准的关系等。

B.4 标准制修订的基本原则和技术路线

B.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。

B.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、环境污染物种类。
（2）介绍标准的主要技术内容。

B.4.3 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）今后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）绘制详细的技术路线图等。

B.5 拟开展的主要工作

（1）介绍制定本标准的工作方法和主要工作内容，包括分阶段进行查阅相关文献、准备试验、开展试验、结果分析等。
（2）介绍方法验证的初步方案和工作方法。
（3）工作计划及时间进度安排。

B.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）。

B.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。

B.8 项目组织与管理

B.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。

B.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。

B.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、单位和在项目中担负的工作等。

B.9 参考文献

列出查阅的有关标准、文献、研究报告。

附　录　C
（资料性附录）
标准编制说明的内容要求

C.1　项目背景

C.1.1　任务来源

（1）项目列入环境保护部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（污染物项目）的环境危害

（1）污染物项目的基本理化性质。
（2）污染物项目的环境危害等。

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）标准对污染物项目监测要求（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污染物项目监测要求。

C.2.3　现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题

（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。

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）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技术路线

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）今后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）绘制详细的技术路线图等。

C.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。

C.5.1 方法研究的目标

（1）说明方法标准适用的环境要素、被测对象。
（2）说明方法标准拟达到的特性指标要求，包括方法检出限、测定下限、精密度（如相对标准偏差）、准确度（如加标回收率）等。测定多个污染物项目应列表分别说明。

C.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。

C.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。

C.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。

C.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。

C.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，包括各步骤的试验数据、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。

C.5.7 结果计算

说明结果计算的方法公式。

C.6 方法验证

（如果无法找到 6 家实验室进行验证，需说明详细理由。）

C.6.1 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。

C.6.2 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、准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。

C.7 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。

C.8 标准实施建议

对标准实施提出建议和意见。

C.9　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、环境保护部内各有关业务司局、环境保护部科技标准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》。

C.10　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，主要意见和协调处理情况，审议会纪要或函审结论表。

（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。

C.11　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）
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

D.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。）

D.1.1 实验室基本情况

表 D.1-1 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 D.1-2 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 D.1-3 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

D.1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 D.1-4 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。			

D.1.3 方法精密度测试数据

表 D.1-5 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				
	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：浓度（含量）1＜浓度（含量）2＜浓度（含量）3。 注 2：i 为实验室编号。					

D.1.4 方法准确度测试数据

表 D.1-6 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 D.1-7　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。

D.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。

D.2　方法验证数据汇总

D.2.1　方法检出限、测定下限汇总

表 D.2-1　方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限	测定下限
1		
2		
3		
4		
5		
i		
⋮		
l		

结论：_____

_____

D.2.2　方法精密度数据汇总

表 D.2-2　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		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1									
2									
3									
4									
5									
i									
⋮									
l									
$\bar{\bar{x}}$									
S'									
RSD′									
重复性限 r									
再现性限 R									

结论：_____

_____

D.2.3　方法准确度数据汇总

表 D.2-3　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	
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i
1						
2						
3						
4						
5						
i						
⋮						
l						
$\overline{RE}$						
$S_{\overline{RE}}$						

结论：_____

_____

表 D.2-4　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			
⋮			
l			
$\overline{P}$			
$S_{\overline{P}}$			

结论：_____

_____

D.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。

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。