

邬晶晶, 宋陆阳. 《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)解读[J]. 净水技术, 2022, 41(7):171-178.

WU J J, SONG L Y. Interpretation of *Technical Guideline for the Development of Environmental Monitoring Analytical Method Standards* (HJ 168—2020)[J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(7):171-178.



扫我试试?

《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)解读

邬晶晶, 宋陆阳

(中国城市规划设计研究院, 北京 100037)

摘 要 文章对生态环境部最新发布的《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)进行了解读, 阐述了其修订目的、修订部分及主要内容。着重对分析方法标准从需求分析、文献调研、方法开发、方法比对、方法验证到形成标准的制订全过程进行了研究, 并立足于当今饮用水检测领域的现状, 详细探讨了该技术导则对饮用水检测领域的标准制订或分析方法建立的借鉴和指导意义, 包括标准制订或分析方法建立的全过程设计、方法特性指标确认、方法比对和方法验证 4 个方面。

关键词 分析方法标准 技术导则 饮用水检测 标准制订 方法建立 借鉴和指导

中图分类号: R123.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)07-0171-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.07.024

Interpretation of Technical Guideline for the Development of Environmental Monitoring Analytical Method Standards (HJ 168—2020)

WU Jingjing, SONG Luyang

(China Academy of Urban Planning and Design, Beijing 100037, China)

Abstract In this paper, the *Technical Guideline for the Development of Environmental Monitoring Analytical Method Standards* (HJ 168—2020) recently issued by the Ministry of Ecology and Environment was interpreted, and expounded its revision purpose, revision parts and main contents. The whole process of the formulation of analytical method standards from demand analysis, literature research, method development, method comparison, method verification to the formation of standards was emphatically studied. And based on the current situation in the field of drinking water quality examination, the reference and guidance significance of the guideline for the standards formulation or the analytical methods establishment in the field of drinking water quality examination were also discussed in detail, including the process design of standards formulation or the analytical methods establishment, the confirmation of method characteristic indices, method comparison and method verification.

Keywords analytical method standards technical guidelines drinking water detection standards formulation methods establishment reference and guidance

2020 年 12 月 29 日, 生态环境部发布了《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)^[1](以下简称《导则》), 该标准首次发布于 2004 年, 曾于 2010 年进行第一次修订, 本次发布为

第二次修订。《导则》规定了环境监测分析方法标准制订的基本要求、技术路线, 以及标准文本、编制说明等相关技术文件的制订要求, 旨在进一步规范环境分析方法标准制订工作, 保证工作质量, 提高工作效率。本文解读了《导则》的修订目的、修订部分和主要内容, 着重对分析方法标准从需求分析、文献调研、方法开发、方法比对、方法验证到形成标准文本的制订全过程进行了研究, 并立足于饮用水水质检测领域的现状, 就《导则》中关键技术内容对饮用

[收稿日期] 2021-09-27

[基金项目] 国家重点研发计划: 长江黄河等重点流域水资源与水环境综合治理(2021YFC3200802)

[作者简介] 邬晶晶(1990—), 男, 硕士, 研究方向为水质监测及给排水系统研究, E-mail: 462019150@qq.com。

水水质分析方法建立或标准制订的借鉴和指导意义进行了讨论。

1 《导则》概览

1.1 《导则》修订目的

环境监测分析方法标准是实施环境质量标准、污染物排放标准等生态环境管理工作的重要技术支撑。随着标准体系的不断发展完善、“两高”(最高人民法院、最高人民检察院)司法解释的出台以及污染物全面达标的推进,“超标即违法”的观念得到广泛认可,监测分析方法标准的准确性和公允性受到空前关注。生态环境部2018年发布的《国家大气污染物排放标准制订技术导则》(HJ 945.1—2018)^[2]和《国家水污染物排放标准制订技术导则》(HJ 945.2—2018)^[3]均要求测定样品时依据的分析方法标准不可任意选择,需对其适用性进行验证和评估后进行确定,重点包括是否存在干扰、方法检出限和测定下限是否满足限值要求、监测部门是否具有实施能力等,必要时参考《导则》进行方法验证。这对《导则》中的相关内容的技术路线和实施要点提出了更高的要求。

《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)^[4]自2010年发布实施以来,在我国的环境监测分析方法标准制修订工作中发挥了重要

作用,对于规范国家环境监测分析方法标准制修订程序、方法检出限等特性指标的确定等方面提供了重要依据。但是也发现《导则》存在某些问题亟待解决,如未对方法比对做出规定、某些方法特性参数的技术和实施要求不具体、无监测数据数值修约的规定、对生物类监测分析方法适用性不足等问题。为适应生态环境管理新形势、满足“统一制度规范”新需求、促进监测分析方法标准与环境质量标准、污染物排放标准等衔接配套、完善监测分析方法标准的技术路线和要求、提高分析方法标准的科学性、适用性和可操作性,启动HJ 168—2010的修订工作。

1.2 《导则》修订内容

相比于HJ 168—2010,新版《导则》着重对分析方法标准的制订全过程进行了大量补充,增加了方法比对的要求和实施要点,并同步修订了分析方法标准制订过程的其他技术内容和规定,重点在于明确了分析方法标准制订过程中“方法”部分的技术路线和实施要点,弱化了形成标准文本后的征求意见、技术审查、标准报批、标准发布等按部就班的“审查”工作流程,大大加强了对新方法建立和标准制订过程的针对性指导意义,修订内容如表1所示。并调整了章节结构,如表2所示。

表1 修订内容
Tab. 1 Revised Content

修订章节	修订内容
2 规范性引用文件	删除 GB 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)的引用
3 术语和定义	增加“正确度”“定量方法”“定性方法”术语定义;调整“准确度”术语定义,“准确度”包含“精密度”和“正确度”
—	删除分析方法标准制订工作程序
5 标准制订和技术路线	增加环境监测分析方法标准制订技术路线,增加了分析方法标准从需求分析、文献调研、方法开发、方法比对、方法验证和形成标准文本的制订全过程;增加了研究过程中结果近似值计算规则
5.5 实验室内方法特性指标确认	增加了“定性方法”和“定量方法”应确认的特性指标要求
5.6 方法比对	增加了方法比对的技术要求,新方法标准中的目标物若已有现行分析方法标准,应将新方法标准与现行标准进行比对;具有多个现行标准应选择公认经典、正确度高、干扰少、选择性强、技术原理相近的方法标准;修订标准除与现行标准比对外,还需与原标准进行比对;方法比对应覆盖所有适用的环境介质,并获得至少7组配对数据,采用配对样本 t 检验法判定两种方法的测定结果是否存在显著差异或其他适用的统计检验方法
6 方法验证	增加方法验证的目的、验证实验室数量和地域要求,鼓励使用国产仪器设备,增加验证样品的相关要求
8.6 适用范围	增加了适用于筛查、应急、现场快速监测等工作内容的说明要求
8.13 样品	增加了样品前处理的操作步骤和要求,必要时给出富集装置的容量或提出防止目标物穿透的方法
8.14.1 一般要求	删除了分析步骤中可能存在的安全隐患说明及防护措施要求

(续表1)

修订章节	修订内容
8.14.4 校准	增加了采用平均相对因子进行计算的要求
8.15 结果计算与表示	增加了样品处理中包含稀释倍数时计算公式中应体现稀释倍数的量的符号要求;增加了必要时给出同类目标物总量计算的原则和方法;增加了结果表达中小数位数的要求
8.18 质量保证和质量控制	细化了空白试验的具体要求和具体指标、校准的控制指标要求、精密度和正确度的控制要求
附录 B	增加了方法比对的测定结果显著性差异检验方法

表 2 标准修订前后结构框架对比
Tab. 2 Comparison of Structural Framework before and after Standard Revision

原标准	新修订标准
1 适用范围	1 适用范围
2 规范性引用文件	2 规范性引用文件
3 术语和定义	3 术语和定义
4 工作程序	4 基本要求
5 基本要求	5 标准制订技术路线
6 标准的结构和要素	6 方法验证
7 主要技术内容	7 标准的结构要素
8 方法验证	8 主要技术内容
附录 A 方法特性指标确定方法	附录 A 方法特性指标确定方法
附录 B 开题论证报告的内容要求	附录 B 方法比对;测定结果显著性差异检验
附录 C 标准编制说明的内容要求	附录 C 开题论证报告的内容要求
附录 D 方法验证报告的内容要求	附录 D 标准编制说明的内容要求
-	附录 E 方法验证报告的内容要求

1.3 《导则》主要内容

1.3.1 《导则》正文部分

正文部分共分为 8 个章节,包括适用范围、规范性引用文件、术语和定义、基本要求、标准制订技术路线、方法验证、标准的结构要素、主要技术内容。其中第 1~4 章节为分析方法标准制订的基本内容,第 5~8 章节为分析方法标准制订的技术内容。

第 1~4 章节为分析方法标准的适用范围、规范性引用文件、术语和定义、基本要求。

第 5 章节为分析方法标准制订的全过程技术工作内容。

第 6 章节为方法验证的要求,一般要求包括验证时实验室的资质、地域和数量、使用的仪器、验证人员、验证样品的要求等,具体要求包括检出限、精密度、正确度、质量保证和质量控制要求的验证等。

第 7 章节为分析方法标准的结构要素,共有 24 项,包括封面、目次、前言、标准名称、警告、适用范

围、规范性引用文件、术语和定义、参考文献 9 项基本要素,以及方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、准确度、不确定度、质量保证和质量控制、检测报告、固体废物处置、注意事项、规范性附录、资料性附录 15 项技术要素。其中定量方法的必备要素为 12 项,可选要素为 12 项,定性方法的必备要素为 11 项,可选要素为 13 项。

第 8 章节为标准文本编写的主要技术内容,包括各个分析方法标准结构要素的编写格式及具体要求。

1.3.2 《导则》附录部分

附录部分共分为 5 个章节,附录 A 为规范性附录,附录 B~E 为资料性附录。

附录 A 为方法特性指标的确定方法,包括各类方法的检出限、测定下限、测定上限、精密度、正确度等及有效数字的要求;附录 B 为方法比对的测定结

果显著性差异检验方法;附录 C 为开题论证报告的内容要求;附录 D 为标准编制说明的内容要求;附录 E 为方法验证报告的内容要求,包括各验证实验室的方法验证报告编写、所有验证实验室的数据汇总、方法验证结论编写的规范和要求。

2 《导则》中分析方法标准制订的全过程

《导则》对“方法”部分进行了大量的完善和补充,形成了一套严谨而完备的技术指引,是本次修订的核心内容。新版《导则》对“方法”部分从需求分析、文献调研、方法开发、方法比对、方法验证到形成标准的各个环节均有详细的实施要点和明确规定,具有很强的科学性、适用性和可操作性。

2.1 标准制订需求分析

分析各相关标准中对控制指标项目的监测要求,包括项目内涵和浓度限值等,分析国际履约和其他生态环境管理所涉及项目的监测要求,明确标准的受众和方法类型。

2.2 国内外相关标准及文献调研

调研我国与其他国家或国际组织的相关方法标准情况,明确相关方法标准的适用范围、测定目标物、技术路线、应用情况等;调研相关分析方法的文献资料,明确目标物及拟采取的分析方法,明确方法建立过程中各个影响因素,提出试验方案、工作内容等,进而形成方法建立的技术路线。

2.3 方法条件试验研究

研究包括样品采集及保存条件试验研究、样品前处理条件试验研究、干扰试验的研究、分析测试条件试验研究 4 个方面。样品采集及保存条件试验研究包括采样的方法、设备、所需材料、采集容器、保存剂、保存和运输温度、保存时间等,必要时还应研究现场采样时的预处理要求。样品前处理条件试验研究包括样品的浓缩、稀释、富集、提取、消解等前处理过程的要求。干扰试验的研究包括分析提出检测时的干扰因素,必要时提出干扰物的可接受极限浓度及有效消除干扰的操作方法。分析测试条件试验研究包括提出试剂材料的制备要求和方法、仪器参数、校准曲线以及测定的操作步骤等。

2.4 实验室内方法特性指标确认

方法特性指标即方法性能参数,主要包括检出限、测定下限、测定上限、精密度、正确度等;测定下

限应尽可能满足生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准、国际履约等的要求。

2.4.1 方法检出限^[1]

方法检出限的确认方法包括一般确定方法(基于 t 分布的统计学方法)、分光光度法、滴定法、离子选择电极法、微生物计数法,以及定性方法的方法检出限确定方法,计算公式详见《导则》附录 A.1。

2.4.2 测定范围

测定范围包括测定下限和测定上限。测定下限一般情况下为 4 倍检出限,对于微生物计数法,测定下限即为检出限,其他测试方法的测定下限确定根据具体情况确定,测定上限为方法能够准确测定的最大浓度。

2.4.3 精密度

当数据呈正态分布时,精密度采用实验室内相对标准偏差评价;当数据呈偏态分布时,精密度采用实验室内 95% 置信区间进行评价,计算公式详见《导则》附录 A.4 小节。

2.4.4 正确度

正确度一般采用对某一浓度的标准物质进行测定计算相对误差或加标回收率进行评价,计算公式详见《导则》附录 A.5 小节。

2.4.5 有效数字的要求

一般来说,检出限仅保留 1 位有效数字,且只入不舍,必要时采用科学计数法进行表达。标准偏差 SD 和相对标准偏差 RSD 保留 2 位有效数字,相对误差保留 2 位有效数字,加标回收率保留 3 位有效数字。

2.5 方法比对

《导则》规定对已有现行有效的分析方法标准的目标物进行新方法标准的制订时,应进行新方法标准和已有标准的方法比对。一般采用配对样品 t 检验进行判定,具体方法如下。

对每类实际样品采集至少 7 个浓度(含量)水平接近的样品(可采用实际样品加标的方式进行),分别采用新建立方法标准与现行方法标准进行测定,获得配对测定数据。对每个浓度(含量)样品新方法方法与比对方方法均分别进行平行双样测定,平行双样测定的平均值分别记做新方法的测定值 A 和比对方方法测定值 B ,获得该浓度(含量)样品配对差值 d ,如表 3 所示。

表 3 配对测定汇总
Tab. 3 Summary of Paired Detection

样本编号	新方法 测定值 A	旧方法 测定值 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
...	...	...	...

获得样品测定结果配对差值 d 后,计算配对差值的算术平均值 $\bar{d}$,及配对差值的标准差 S_d 。按照式(1)计算检验统计量,若双侧检验 $P < \alpha$ (显著性水平) = 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。

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

其中: $\bar{d}$ ——配对差的算术平均值;

S_d ——配对差的标准差;

n ——测定次数;

$t_{(n-1, 0.95)}$ ——自由度为 $n-1$,置信度为 95%时的 t 分布值(双侧)。

2.6 方法验证

2.6.1 检出限的验证

验证单位按与方法研制单位相同的方法进行方法检出限的验证,各验证实验室所确定的方法检出限的最大值即为最终的方法检出限。

2.6.2 精密度的验证

精密度的验证包括采用有证标准物质/标准样品的测定或实际样品的测定进行精密度的验证。当采用有证标准物质/标准样品进行验证时,应采用低、中、高 3 种不同浓度(含量)的统一样品至少进行 6 次平行测定,并计算平均值、标准差和相对标准偏差 RSD;当采用实际样品进行验证时,应采用分析方法标准中适用的每个样品类型的 1~3 个浓度(含量)的样品(可采用实际样品加标获得)进行至少 6 次平行测定,并计算平均值、标准差和相对标准偏差。加标浓度要求详见《导则》6.2.2 小节。

验证试验的数据汇总统计分析由标准编制组完成。当采用统一样品时,数据呈正态分布,应计算实验室间相对标准偏差 RSD、重复性限 r 和再现性限 R ,数据呈偏态分布应计算实验室内和试验间 95% 置信区间;当采用非统一样品时,应给出各类型样品的相对标准偏差等参数的范围。计算公式详见《导则》附录 A4.3~A4.6 小节。

2.6.3 正确度的验证

正确度的验证包括采用有证标准物质/标准样品的测定或实际样品的测定进行正确度的验证。当采用有证标准物质/标准样品进行验证时,应采用与精密度的验证相同的统一样品进行至少 6 次平行测定,并计算各不同浓度样品的相对误差;当采用实际样品进行验证时,应采用与精密度验证相同的样品进行至少 6 次平行测定,并计算各不同浓度样品的加标回收率。

验证试验的数据汇总统计分析由标准编制组完成。当采用统一样品时,应计算实验室间相对误差均值和加标回收率最终值;当采用非统一样品时,应给出各类型样品的相对误差和加标回收率范围。计算公式详见《导则》附录 A5.2~A5.3 小节。

2.6.4 质量保证和质量控制要求的确定

应综合各验证实验室的情况,并结合国内外相关标准等资料提出方法应达到的控制指标要求(如空白试验、校准曲线等)、平行样品测定偏差等精密度控制指标要求、加标回收率范围等正确度控制指标要求。

2.7 标准文本的编写

标准文本的结构应具备必备要素,需要时增加可选要素,标准文本的编写应按标准书写规范进行。

2.8 研究过程中结果近似计算规则

近似值进行加减乘除运算时,计算结果数值修约按《数值修约规则与极限数值的表示和判定》(GB/T 8170—2008)要求处理。当进行乘方或开方时,结果的有效数字位数与原值相同;当进行对数运算时,结果的小数点后的位数应与原数的有效数字位数相同;当对多个($n \geq 4$)准确度接近的数值进行平均值计算时,平均值的有效位数可增加一位;当进行某一类物质的总量计算时(如二甲苯总量、有机氯农药总量等),应先计算总和后再修约,不得将分量修约至比最终值多一位有效数字后进行加和,然

后再次修约。

3 对饮用水检测领域分析方法建立或标准制订的借鉴和指导意义

随着我国社会经济高速发展,水环境中污染物的种类日益复杂,饮用水中的新兴污染物也频繁出现在大众视野并引起关注。如卤乙酰胺等含氮消毒副产物、染料、有机磷酸酯等新兴污染物指标在国内尚无分析方法标准。为回应舆论关切或在应急状态下为有关部门提供决策依据,亟需制订一系列相应的分析方法标准,各供排水及环境监测机构也亟需建立相关检测方法进行水质调查以保障饮用水安全。无论是饮用水中分析方法标准的制订,还是检测方法的建立,都需要经历背景调研、方法建立、方法验证、编写方法草案等一系列技术环节,与新版《导则》中详细描述的分析方法标准制订全过程相类似。

目前,饮用水检测领域的水质分析方法标准主要有《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.1—2006~GB/T 5750.13—2006)^[5]和《城镇供水水质标准检验方法》(CJ/T 141—2018)^[6]等,尚无指导分析方法建立或标准制订的依据,检测人员多参考文献或前人经验进行新分析方法的建立或标准制订,对于分析方法建立或标准制订过程中的方法特性指标确认、方法比对、方法验证等过程仅有经验判断,不甚清楚。例如:对于方法检出限的确定,目前饮用水检测领域未有一套标准的评价方法,甚至在检测工作中直接引用文献或者标准方法中的检出限,造成检出限与检测方法不匹配、不适用,增加检测风险。对于方法验证过程,饮用水检测领域一般进行方法检出限、定量限、线性范围、精密度、准确度等方法特性指标的验证,方法验证的组织单位如何设计一套科学可靠、实施性强的验证方案对方法验证工作的开展及验证结果的质量有至关重要的影响。对于精密度和准确度一般也会采用低、中、高3种不同浓度进行,但对于验证样品的具体加标方案和加标浓度的设计并没有一套公认的标准规范作为依据,容易出现验证数据不合适的情况,对分析方法标准制订的推进造成负面影响。

新版《导则》对分析方法标准制订的每一个工作环节均有科学、严谨的实施要点和要求,能有效地从源头降低检测风险,确保制订的分析方法标准实

用、稳定、可靠、准确。《导则》发布的初衷是服务于环境监测和生态环境管理,其对饮用水检测领域的分析方法建立或标准制订的各个技术环节也具有重要指导意义。

3.1 对饮用水检测领域标准制订或分析方法建立全过程设计的指导意义

《导则》中环境监测分析方法标准制订的技术路线包含8个步骤:①需求分析(生态环境质量、生态环境风险管控检测、污染物排放监测、国际公约履约监测、其他生态环境管理监测);②国内外相关标准及文献调研(国内相关标准、其他国家和国际组织相关标准、国内外文献资料);③确定目标物和分析方法;④方法试验条件研究(样品采集与保存、前处理、干扰试验、分析测试条件);⑤方法特性指标确认(检出限、测定下限、测定上限、精密度、正确度);⑥方法比对;⑦方法验证(检出限、精密度、正确度、质量保证与质量控制要求);⑧标准文本及编制说明的编写。除步骤①外,饮用水检测分析方法标准制订的过程与《导则》中的技术路线相同,可以充分借鉴。

用于科研的检测方法一般不需要进行需求分析、方法比对、方法验证等,但如果要以自制方法通过认证认可并出具检测报告,则需要一套完备而严谨的流程以降低检测风险,此种情况下可参考步骤②~⑧进行,同时需要编写方法研制报告、方法验证报告、方法文本和编制说明。对于饮用水检测领域的分析方法标准制订,需求分析一般基于国内外相关水质标准、全国各重点流域的水质调查数据、毒理学研究数据等多种因素综合考虑,确定目标物和限值要求,再通过方法研制、方法比对、方法验证等技术程序确定可靠的标准检测方法,最终形成分析方法标准。如我国近期修订的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)^[7]中新增的高氯酸指标及限值,就是基于“十一五”“十二五”相关“水专项”课题中对各重点流域的水质调查结果、相关毒理学数据、不同暴露途径和来源的贡献综合确定,并在同步修订的《生活饮用水标准检验方法》(征求意见稿)中增加了高氯酸指标的配套分析方法标准。

3.2 对方法特性指标确认的指导意义

《导则》列出了定量方法和定性方法所需确认的方法特性指标。如表4所示,定量方法需要确认

的方法特性指标包括检出限、测定下限、测定上限、精密度、正确度和不确定度,定性方法需要确认的方法特性指标为检出限和精密度。

表 4 分析方法确认特性指标

Tab. 4 Characteristic Indices of Analysis Method Confirmation

特性指标	定量方法	定性方法 ^②
检出限 ^①	△	▲
测定下限	△	/
测定上限	▲	/
精密度	△	▲
正确度	△	/
不确定度	▲	/

注:△表示正常情况下应确认的特性指标;/表示正常情况下不需要确认的特性指标;▲表示有条件时宜确认的特性指标;①表示检出限根据具体方法确定;②表示生物毒性测试等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

在饮用水检测领域,分析方法以定量方法为主,其检出限和测定下限并没有一种公认的评价方法,例如《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.1—2006~GB/T 5750.13—2006)^[5]中检出限的估算是根据全程序空白值测试结果估算,也有使用信噪比(S/N)=3时对应的浓度作为检出限^[8-9]的情况。在饮用水检测中,水样中目标物的含量通常较低,使用不合理的方法检出限和测定下限将会使低浓度报出结果的风险大大提高。《导则》中规定了基于 t 分布的方法检出限的统计学一般确定方法,也列出了各种不同类型分析方法的方法检出限的计算公式(详见《导则》附录A),对饮用水检测新方法建立、新方法标准制订及方法确认过程具有重大指导意义,同时能降低饮用水检测风险,保障饮用水安全。

对于精密度和正确度,《导则》中规定了两种确认要求:有证标准物质/标准样品的测定和实际样品的测定,饮用水检测领域中的空白加标和实际水样加标与之类似。《导则》中实际样品的测定又分为样品中检出目标物和未检出目标物,并分别规定了加标浓度要求。在饮用水检测领域,样品中的目标物浓度一般极低或不能检出,可参考《导则》中未检出目标物的相关规定进行加标。

3.3 对方法比对的指导意义

《导则》规定,对已有现行有效的分析方法标准的目标物进行新方法标准的制订时,应进行新方法

标准和已有标准的方法比对;对于标准修订,除与选定方法标准进行比对外,还应与原标准进行比对,并提出了方法比对的操作方法,且在附录B中详细阐述了方法比对的测定结果显著性差异检验方法。随着各类质谱应用的普及,饮用水中越来越多的待测物将会使用气质联用或液质联用法进行检测,现行标准的修订也将纳入更多的新分析方法,如最新的《生活饮用水标准检验方法》(征求意见稿)中就纳入了大量高通量的色谱-质谱检测方法,与经典方法的比对是可借鉴的一种较好的确认方法可靠性的方式,可参照《导则》中附录B的要求。

3.4 对方法验证的指导意义

《导则》中综合了方法验证参加单位和方法验证组织单位的相关要求,对饮用水检测领域的方法验证实施也具有较强的借鉴和指导意义。

作为方法验证参加单位,需要配合组织单位完成方法标准草案中的检出限验证、精密度验证、正确度验证、质量保证和质量控制要求的确定等内容。在方法验证工作开始前,参加验证的人员应熟悉并掌握方法原理、操作步骤及流程,必要时接受培训。方法验证完成后,需填写提交方法验证报告,并附上原始数据记录,包括数据、图谱、图表、校准曲线等。

作为方法验证组织单位,一般是方法标准草案的编写单位,也是方法标准的研制单位。除按技术路线进行详实的调研和方法特性指标确认以外,还需要组织方法验证工作,如何设计科学可靠、实施性强的方法验证方案至关重要。《导则》中规定方法标准草案应至少通过6家具备检验检测机构资质认定或实验室认可、具有条件的实验室进行验证,应覆盖全国代表性地理区域(或典型环境条件),并能覆盖全国环境监测机构的各类水平。验证仪器和设备应覆盖市场主要类型,尽可能包含国产仪器设备。验证样品应尽可能为标准编制组统一分发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基质相同的样品(简称为“统一样品”),验证样品原则上应是高度均匀的样品。方法验证组织单位可参照《导则》6.2.2小节的要求合理确定加标方案和加标浓度。

在饮用水检测领域中,为确保全国范围内的适用性,国家标准或行业标准的制订时实际样品检测采用统一样品的情况较少,可参考对非统一样品的

要求进行数据汇总分析,给出各类型样品的相对标准偏差 RSD、相对误差和加标回收率;地方标准或企业服务对象为同一地区,实际样品检测一般采用统一样品,可参考对统一样品的要求进行数据汇总分析,计算实验室间相对标准偏差 RSD、重复性限 r 和再现性限 R (数据呈偏态分布时计算实验室内和实验间 95% 置信区间)、相对误差均值和加标回收率最终值。

4 结语

《导则》规定了分析方法标准从需求分析、文献调研、方法开发、方法比对、方法验证和形成标准文本制订全过程的技术路线和实施要点,明确了方法比对的要求及测定结果显著性差异检验方法,细化了方法特性指标确认、方法比对、方法验证的技术要求和实施要点,对分析方法标准建立过程中的“方法”部分作出了科学严谨、实施性强的指引。目前,饮用水检测领域尚无指导分析方法标准制订的依据,《导则》对饮用水检测领域的分析方法建立或标准制订的全过程设计、方法特性指标确认、方法比对和方法验证的实施具有重要借鉴和指导意义。

参考文献

[1] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技

术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.

[2] 中华人民共和国生态环境部. 国家大气污染物排放标准制订技术导则: HJ 945. 1—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.

[3] 中华人民共和国生态环境部. 国家水污染物排放标准制订技术导则: HJ 945. 2—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.

[4] 中华人民共和国环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

[5] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法: GB/T 5750. 1—2006~GB/T 5750. 13—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[6] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 城镇供水水质标准检验方法: CJ/T 141—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

[7] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.

[8] WENZL T, HAEDRICH J, SCHAECHTELE A, et al. Guidance document on the estimation of LOD and LOQ for measurements in the field of contaminants in food and feed[M]. European Union Reference Laboratory, 2016.

[9] MOHAMAD T. Limit of blank (LOB), limit of detection (LOD), and limit of quantification (LOQ) [J]. Organic & Medicinal Chemistry International Journal, 2018, 7 (5): 555722. DOI: 10.19080/OMCIJ.2018.07.555722.

水厂视界

日产能百万吨水厂之低碳变身——锡澄水厂

锡澄水厂位于无锡市惠山区堰桥,以长江作为水源,采用常规处理+深度处理工艺,产能达 100 万 t/d,是无锡市双水源南北对供不可或缺的一环。该水厂以“生态融合、智慧环保”为理念,发挥“水务+光伏”的天然优势,在 4.4 万 m² 的水库上方建设光伏电站,充分利用水厂构筑物占地面积大、空间开阔的优势,实现土地及空间资源的二次开发利用。建成后年均发电量将超 500 万 kW·h。据测算,与传统燃煤火电站相比,锡澄水厂光伏电站每年可节省 1 580 t 以上标准煤使用,减少有害气体和废气排放。

(供稿单位:无锡市水务集团有限公司)



扫描二维码阅读全文