

团体标准

T/SEEPLA 06—2024

实验室方法验证技术规范 水质高锰酸盐指数自动分析仪

Guidance on verification in laboratory water quality automatic analyzer of
permanganate index

2024 - 8 - 19 发布

2024 - 8 - 19 实施

四川省生态环境政策法规研究会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 自动分析仪方法验证	2
附录 A（资料性） 水质高锰酸盐指数自动分析仪方法验证报告	6
参考文献	13

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由四川省生态环境监测总站提出。

本文件由四川省生态环境政策法规研究会归口。

本文件起草单位：四川省生态环境监测总站、四川省成都生态环境监测中心站。

本文件验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站、四川省广安生态环境监测中心站、四川省达州生态环境监测中心站、四川省阿坝生态环境监测中心站、成都市污染源监测中心青白江监测站、成都市污染源监测中心龙泉驿监测站。

本文件主要起草人：史箴、陈燕梅、万旭、程小艳、王萍、刘宇嘉、陈勇、侯晓玲、唐瑜、屈秋、李亚琴、冯欣怡、欧发刚、唐微微、常丽萍、范力。

实验室方法验证技术规范 水质高锰酸盐指数自动分析仪

1 范围

本文件规定了实验室水质高锰酸盐指数自动分析仪开展检测工作前,对自动分析仪系统适应性、整体性能、方法特性指标、人机比对结果等进行验证的要求。

本文件适用于实验室水质高锰酸盐指数自动分析仪使用前开展方法验证。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 11892 水质 高锰酸盐指数的测定

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

高锰酸盐指数 permanganate index

在一定条件下,用高锰酸钾氧化水样中的某些有机物及无机还原性物质,由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量。

注:高锰酸盐指数是反映水体中有机及无机可氧化物质污染的常用指标。高锰酸盐指数不能作为理论需氧量或总有机物含量的指标,因为在规定的条件下,许多有机物只能部分地被氧化,易挥发的有机物也不包含在测定值之内。

3.2

自动分析仪方法验证 verification of detection methods by automatic analyzer

提供客观的证据,证明实验室使用自动分析仪出具的检测数据满足对应分析方法标准的要求。

3.3

人机比对 man-machine comparison

指将自动分析仪与人工测定结果进行比较,以此衡量自动分析仪测定结果的准确性。

3.4

前处理位 pre-processing station

指在水质高锰酸盐指数自动分析仪的构成中,实现样品前处理(水浴加热)的部件单元,包括单个或多个前处理的位置。

3.5

重复性 replicability

指使用同一仪器的相同前处理位,在同一工作条件下,对相同试样所做多次测试结果之间的一致程度。

3.6

平行性 parallelity

指使用同一仪器的不同前处理位，在同一工作条件下，对相同试样所做多个测试结果之间的一致程度。

3.7

正确度 trueness

多次重复测量所测得的量值与一个参考量值的一致程度。

3.8

空白试验 blank test

指对不含待测物质的样品，用与实验室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。

4 自动分析仪方法验证

4.1 方法验证的时机

开展方法验证的时机包括但不限于实验室在首次使用水质高锰酸盐指数自动分析仪之前。当自动分析仪进行较大维修或更换主要零部件，再次投入使用之前，均应重新进行方法验证。

4.2 系统适应性

确定水质高锰酸盐指数自动分析仪分析原理、仪器构成、分析条件、验证人员，试剂耗材和标准物质、环境和技术支撑等方面满足GB 11892的要求和特定检测过程的要求。

酸性法：符合标准GB 11892中规定，即样品中加入已知量的高锰酸钾和硫酸，在沸水浴中加热30min，高锰酸钾将样品中的某些有机物和无机还原性物质氧化，反应后加入过量的草酸钠还原剩余的高锰酸钾，再用高锰酸钾标准溶液回滴过量草酸钠，通过计算得到样品中的高锰酸盐指数。

碱性法：符合标准GB 11892附录中规定，即当样品中氯离子浓度高于300 mg/L时，采用在碱性介质中，用高锰酸钾氧化样品中的某些有机物及无机还原性物质。具有碱性法的自动分析仪根据使用情况参照本规范，增加碱性法验证。

4.2.1 人员

实验室应安排具有从事GB 11892分析方法经历的人员负责方法验证计划的制定和实施。参加方法验证的人员应接受相关培训，熟悉和掌握标准方法原理、仪器使用和维护、试验步骤、数据处理方法以及质量控制技术等。

4.2.2 标准物质及关键试剂耗材

按照GB 11892的要求准备试剂、耗材和标准物质。同时应考虑试剂材料与水质高锰酸盐指数自动分析仪分析条件的适应性，对关键试剂（草酸等）按分析方法标准要求进行验收。

4.2.3 环境条件

大气压对水浴沸腾温度有较大影响，应记录大气压和沸水浴温度，确认是否满足标准方法要求。

4.2.4 仪器设备

提供材料证明水质高锰酸盐指数自动分析仪满足下列要求。

- a) 仪器原理确认：按照 GB 11892 对水质高锰酸盐指数自动分析仪进行原理确认，加热方式为水浴加热，可持续沸腾，接受模拟人眼对滴定终点的判断。
- b) 量值核查：开展水质高锰酸盐指数自动分析仪整机或计量部件校准或核查。注射进样模块的试剂加入量精度 ± 0.1 mL；水浴氧化分析模块中水浴能持续沸腾，加热时间控制精度 ± 20 s（水浴沸腾开始计时）；沸水浴的水面必须高于样品瓶内的液面；滴定分析加入量精度 ± 0.05 mL；由颜色传感器确定滴定终点。
- c) 仪器管理要求：按照仪器管理要求建立仪器设备档案，设备标签中包含仪器构成简图、对应分析方法标准等信息。
- d) 仪器分析条件：根据仪器实际分析情况，选择最佳的实验参数条件，并进行设置，仪器关键条件（如取样量、试剂量、滴定间隔时间、滴定温度等）应与 GB 11892 一致。
- e) 检测数据表征：水质高锰酸盐指数自动分析仪应提供分析方法标准计算所需要的数据信息，包括取样量、加入的试剂量、滴定终点体积等，且提供的数据带入分析方法标准公式，计算出的检测结果与仪器提供的检测结果应一致。

高锰酸盐指数 (I_{Mn}) 以每升样品消耗毫克氧数来表示 (O_2 , mg/L)，按公式 (1) 计算。

$$I_{Mn} = \frac{[(10+V_1)\frac{10}{V_2}-10] \times C \times 8 \times 1000}{100} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V_1 ——样品滴定时，消耗高锰酸钾溶液体积，mL；

V_2 ——标定时，所消耗高锰酸钾溶液体积，mL；

C ——草酸钠标准溶液，0.0100 mol/L。

如样品经稀释后测定，按公式 (2) 计算：

$$\frac{\{[(10+V_1)\frac{10}{V_2}-10]-[(10+V_0)\frac{10}{V_2}-10] \times f\} \times C \times 8 \times 1000}{V_3} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V_0 ——空白试验时，消耗高锰酸钾溶液体积，mL；

V_3 ——测定时，所取样品体积，mL；

f ——稀释样品时，蒸馏水在 100 mL 测定用体积内所占比例（例如：10 mL 样品用水稀释至 100 mL，则

$$f = \frac{100-10}{100} = 0.90$$

4.2.5 技术支撑

实验室应按照 GB 11892 的要求编制作业指导书和分析原始记录。

- a) 作业指导书：应编制水质高锰酸盐指数自动分析仪操作技术规程，内容包含自动分析仪的参数设置、开机关机流程、使用及维护工作、环境条件要求、期间核查规定等。
- b) 分析原始记录：应编制水质高锰酸盐指数自动分析仪专用分析原始记录，满足记录信息的全面性、准确性，确保检测数据的溯源性。如果自动分析仪能提供满足信息要求的原始记录表单，可纳入体系文件受控管理并使用。

4.3 自动分析仪整体性能验证

4.3.1 整体效果验证

在进行样品分析测试前，须对每个前处理位（水浴加热位）进行验证。在分析方法标准的适用范围内，选择至少包括高、低浓度的有证标准样品进行测定，每个浓度样品测定次数 $n \geq 3$ ，结果均须在保证值范围。若结果不在保证值范围，对于前处理位无法单独选择的，应维修后再验证。对于可选择前处理位的，无法满足保证值要求的前处理位，应该注明并禁止使用；如果不满足要求的前处理位数多于总数的30%，应维修后再验证。

4.3.2 残留考察

具备自动定量取样功能的高锰酸盐指数自动分析仪，在分析完接近方法标准测定上限样品后，在同一反应杯再次分析空白样品，其结果应低于方法检出限；如空白样品结果高于检出限，应逐级降低测试浓度（原则上，浓度不低于上次的1/2）进行残留考察。

实际样品分析过程中，若样品浓度值高于残留考察合格的最高浓度，其相同反应杯的后续样品结果存疑，应复测。不具有自动定量取样功能的高锰酸盐指数自动分析仪可不进行残留考察。

4.4 方法性能指标验证

4.4.1 空白试验

选取水质高锰酸盐指数自动分析仪任意前处理位（水浴加热位）进行空白试验，实验室空白样品数量 $n \geq 2$ ，空白样的结果应小于方法检出限。

4.4.2 方法检出限及测定下限

按照HJ 168附录A.1.1（a），取空白样品进行方法验证检出限验证，计算测定下限，测定下限应达到GB 11892的要求。若新颁布分析方法标准另有要求，可参照开展方法检出限验证和评判。

验证实验中，选取7个前处理位，按照样品分析的全部步骤分析空白样品，将测定结果换算为样品的浓度，按公式（3）计算方法检出限。如前处理位（水浴加热位）数 < 7 ，分批次测定，至少满足水浴加热位 ≥ 7 。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \dots\dots\dots (3)$$

式中：

MDL——方法检出限；

$t_{(n-1,0.99)}$ ——自由度为 $n-1$ ，置信度为99%时的t分布（单侧）的系数， $t_6=3.143$ ；

S—— n 次重复测定的标准偏差。

以4倍检出限作为测定下限。

4.4.3 精密度

4.4.3.1 基本要求

在标准方法适用范围内的各种基质类型中，选择高、低两个浓度有检出的实际样品进行方法精密度验证。无论使用何种样品，均应包含前处理（水浴加热）和分析测试全部流程。根据自动分析仪结构和验证位置的不同，精密度验证包括重复性和平行性。单个前处理位（水浴加热位）的不做平行性验证。在验证时，应尽可能涵盖时间、人员、检测中使用的试剂和消耗品、环境条件、其他不可控的微小因素的影响。在测定范围内，高锰酸盐指数自动分析仪重复性和平行性的实验室相对标准偏差应满足 $\leq 10\%$ 的要求。

4.4.3.2 重复性

单个前处理位（水浴加热位）的水质高锰酸盐指数自动分析仪，或多个前处理位（水浴加热）水质高锰酸盐指数自动分析仪固定同一前处理位，按照分析方法标准要求，采用实际样品进行6次测定，计算相对标准偏差。

4.4.3.3 平行性

选择6个前处理位（水浴加热位），如前处理位（水浴加热位）数 <6 ，分批次测定，至少满足平行测定次数 ≥ 6 ，按照分析方法标准要求，采用实际样品进行测定，计算相对标准偏差。

4.4.4 正确度

采用有证标准物质测定进行正确度的验证，测定过程应覆盖样品分析的全过程。采用高、低两个不同浓度的有证标准样品，选择任三个前处理位（水浴加热位），测定次数 ≥ 3 ，结果应在有证标准物质保证值范围内（ $k=2$ ）。

4.5 人机比对

自动分析与手工分析结果进行比对，采用有证标准样品和实际样品进行比对。

有证标准样品选用高、低两个不同浓度。实际样品在饮用水、水源水、地表水和地下水四种中选择任意两种做人机比对。如实际工作中不涉及的类型，可以不比对。在测定范围内，人机比对的相对误差范围应 $\leq 15\%$ 。

4.6 实际样品监测

方法性能指标验证合格后，在机构内部按照自身管理体系要求开展一次完整的监测活动，包括但不限于：样品采集和保存、样品制备、分析测试、质量控制、结果计算和出具监测报告等。

在标准方法适用范围内的每种基质类型中，至少选择一个有检出的实际样品进行测定，应尽量选择与精密度验证不同的样品。

4.7 方法验证报告的编制

4.7.1 审核与批准

方法验证的过程及结果应形成报告，并经技术审核和批准。

4.7.2 内容

方法验证报告的内容应至少包括：方法名称、适用范围，系统整体适应性确认结果，方法性能指标验证结果，人机比对结果，实际样品监测过程与结果，方法验证结论，报告编制人、审核人、批准人的识别及日期等。具体见附件A。

4.7.3 记录

方法验证过程中应记录的内容至少包括：验证人员的培训和技术能力确认的相关记录；验证所用仪器设备的相关信息；标准物质及关键试剂耗材的验收记录；环境条件记录的相关记录；自动分析仪特性指标验证的相关记录；方法性能指标验证相关记录；实际样品采集、保存、流转、前处理、分析和质量控制的相关记录；监测报告等。

4.7.4 保存

保存方法验证报告和全过程的记录，确保方法验证过程可追溯，验证结果可复现。

附录 A

(资料性)

水质高锰酸盐指数自动分析仪方法验证报告

A.1 方法名称及适用范围

《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892)测定饮用水、水源水和地面水中高锰酸盐指数,测定范围0.5 mg/L-4.5 mg/L。本方法是使用高锰酸盐指数自动分析仪,原理满足GB 11892中酸性法(或碱性法)。

A.2 系统适应性

A.2.1 人员

参加方法验证人员(XX人)具有从事高锰酸盐指数GB 11892分析方法的经历,熟悉和掌握GB 11892分析方法标准方法原理、掌握高锰酸盐指数自动分析仪器的使用和维护、试验步骤、数据处理方法以及质量控制技术等。通过了单位组织的培训和能力确认,验证人员培训、资格确认及持证情况等证明材料见附件1。方法验证人员制定和实施了方法验证计划。

注:附件1中包括人员职称、所学专业、参加相关监测工作年限至少3年以上、上岗证复印件、培训及资格确认支撑材料等。

A.2.2 仪器设备

A.2.2.1 计量部件量值核查

本方法验证中,使用仪器设备包括样品采集及现场分析和自动分析仪共计XX套。主要仪器设备情况见表A.1。

相关仪器设备的检定/校准证书及溯源结果确认等证明材料见附件2。

表A.1 主要仪器设备

序号	过程	仪器名称	仪器规格型号	仪器编号	溯源情况	溯源结果确认情况	其他*
1	采样及现场监测		填XX	填XX	填检定、校准或核查,溯源有效期,不需要溯源的设备填“/”	填合格或不合格	没有填“/”
2	高锰酸盐指数自动分析仪		填XX	填XX	填具体核查材料	填合格或不合格	没有填“/”

注:*为采样器、加热及冷却条件等信息。

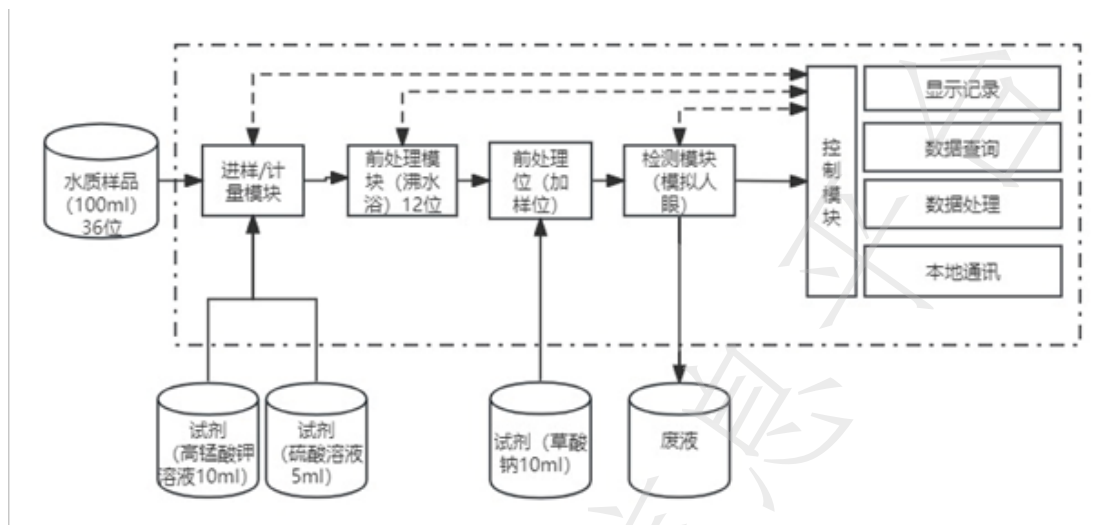
A.2.2.2 仪器原理确认

对自动分析仪的原理做详细描述,确认使用的自动分析仪符合GB 11892分析方法中酸性法(或碱性法)的原理。

注:高锰酸盐指数自动分析仪接受模拟人眼对滴定终点的判断,加热方式为水浴加热,可持续沸腾。

A.2.2.3 仪器管理要求

本方法适用高锰酸盐指数自动分析仪其结构见下图A.1。对自动分析仪张贴仪器管理卡如图A.2。



注：多个前处理位的自动分析仪应将前处理位进行编号，画出示意图。

图A.1 高锰酸盐指数自动分析仪结构图

单位名称
合格证/准用证
设备名称
型号
唯一性编号
溯源方式
检定/校准机构
修正值或修正因子
溯源有效期
分析方法

图A.2 高锰酸盐指数自动分析仪管理卡

A.2.2.4 仪器分析条件

参考GB 11892标准方法，根据自动分析仪实际分析情况，选择最佳的实验参数条件，并进行设置。

注：实验参数条件可以表格列出，后续编号顺延。仪器条件应与原记录中实际分析条件一致。

A.2.2.5 检测数据表征

提供可以用于计算的一切数据结果信息，包括取样量、加入的试剂量、滴定终点体积等，且提供的数据带入分析方法标准公式，计算出检测结果与仪器提供的检测结果一致（包括样品未经稀释和经稀释两种情况）。

A.2.3 标准物质及关键试剂耗材

本方法验证中使用的标准物质、关键试剂耗材情况见表A.2，有证标准物质证书、关键试剂耗材验收材料见附件3。

表A.2 标准物质及关键试剂耗材

序号	过程	名称	生产厂家	技术指标 (规格/浓度/ 纯度)	证书/批号	标准物质是否 在有效期内	关键试剂耗材 验收是否合格
1	采样及现场监测		填XX		填XX		
			填XX		填XX		
2	自动分析过程		填XX		填XX		
			填XX		填XX		

A.2.4 环境条件

本方法验证中，环境条件记录情况见表A.3，相关环境条件记录资料见附件4。

表A.3 环境条件记录情况

序号	过程	环境条件记录项目	环境条件记录情况	是否满足标准/使用 要求	备注
1	高锰酸盐指数自动分析仪				

注：对影响水质高锰酸盐指数自动分析仪正常使用和检测数据质量的关键环境条件（气压、水浴温度）进行记录，确认是否满足标准方法要求。

A.2.5 技术支撑

实验室按照GB 11892分析方法要求编制了作业指导书和分析原始记录。

- c) 作业指导书：本方法使用高锰酸盐指数自动分析仪，编制高锰酸盐指数自动分析仪操作技术规程（编号 ），内容包含高锰酸盐指数自动分析仪的参数设置、开机关机流程、使用及维护工作、环境条件要求、期间核查规定等，见附件5。
- d) 分析原始记录：本方法使用高锰酸盐指数自动分析仪，编制自动分析仪分析原始记录（编号 ），满足记录信息的全面性、准确性，确保检测数据的溯源性，见附件5。

A.3 自动分析仪整体性能验证

A.3.1 整体效果验证

在进行样品分析测试前，须对水浴氧化分析模块中每个处理位及连续进样滴定模块的序列工作进行效果考察。使用高、低浓度的有证标准样品，测定结果见表A.4。

表A.4 整体效果验证（标准样品）

前处理位编号	标准样品编号（ ）	测定结果（单位）	是否满足要求
1			
2			
.....			
标准值范围：			

经验证，对有证标准样品（编号为XXX和XXX）进行重复性测定，所有前处理位测定结果均在其保证值范围内（XX号前处理位测定结果不在其保证值范围内），符合标准方法要求，相关验证材料见附件6。

A.3.2 残留考察（必要时）

选择高浓度标准样品（浓度为XX mg/L），测定后使用同一反应杯分析空白样品，测定结果见表A.5。

表A.5 残留考察

序号	测定样品	标准溶液浓度	空白测定结果	残留警戒值
1	标准溶液1			
2	标准溶液2			
3	标准溶液3			
……				
本分析方法的检出限为：				

经验证，分析浓度为XX mg/L标准样品后，在同一反应杯分析空白样品，空白测定结果均满足GB 11892（要求低于检出限），相关验证材料见附件6。

注：不具有自动定量取样功能的高锰酸盐指数自动分析仪可不进行残留考察。

A.4 方法性能指标验证

A.4.1 空白测定值及标定

按照分析方法标准规定进行至少2个实验室空白样品测定和标定。实验室空白测定结果及标定情况见表A.6，相关验证材料见附件7。

表A.6 空白/标定

序号	空白样品测定结果（单位）	标定结果（k）	是否符合标准要求
1			
2			
……			

经验证，实验室空白测定结果及标定结果满足要求，相关验证材料见附件8。

A.4.2 方法检出限及测定下限

按照HJ 168附录A.1（a），按照样品分析的全部步骤，在7个前处理位（水浴加热位）分析空白样品，将测定结果换算为样品的浓度，按公式（A.1）计算方法检出限。以4倍的检出限作为测定下限，检出限及测定下限计算结果见表A.7。

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

式中：

MDL——方法检出限；

$t_{(n-1,0.99)}$ ——自由度为n-1，置信度为99%时的t分布（单侧）的系数；

S——n次重复测定的标准偏差。

表A.7 方法检出限及测定下限

平行样品号	测定值 (单位)
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
...	
平均值 \bar{x}	
标准偏差S	
方法检出限	
测定下限	
标准中检出限要求	
标准中测定下限要求	

经验证，高锰酸盐指数自动分析方法检出限和测定下限符合GB 11892的要求，相关验证材料见附件8。

A.4.3 精密度

A.4.3.1 重复性

固定同一前处理位（水浴加热位），按照自动分析仪全程序操作，选用1个实际样品进行6次重复测定，计算相对标准偏差，测定情况见表A.8。

A.4.3.2 平行性

选择6个前处理位（水浴加热位），按照自动分析仪全程序操作，选用1个实际样品进行6个平行测定，计算相对标准偏差，测定情况见表A.8。

表A.8 精密度测定

样品号	样品浓度 (单位)	
	重复性	平行性
测定结果 (单位)	1	
	2	
	3	
	4	
	5	
	6	
平均值 \bar{x} (单位)		
标准偏差S (单位)		
相对标准偏差 (%)		
规范要求的相对标准偏差 (%)		

经验证，对浓度为XX mg/L的地表水实际样品分别进行6次重复性和平行性测定，相对标准偏差为XX %和XX %，满足规范中重复性和平行性要求。相关验证材料见附件9。

A.4.4 正确度

任选三个前处理位，采用低、高不同浓度有证标准物质测定3次。XX标准样品的正确度测定结果见表A.9。

表A.9 正确度测定（有标准样品）

平行样品号	标准样品测定浓度（单位）	
	样品名称/编号	样品名称/编号
1		
2		
3		
平均		
标准样品浓度 μ^* （单位）		

注：*为标准样品的标准值±不确定度（K=2）。

经验证，对编号为XXX标准样品进行3次重复测定，测定结果均在给定浓度范围内，符合GB 11892的要求，相关验证材料见附件10。

A.5 人机比对

选用高、低两个不同浓度有证标准样品，以及饮用水、水源水、地表水和地下水四种实际样品中的任意两个样品做人机比对，以手工分析结果作为真值计算相对误差，测定结果见表A.10。

表A.10 人机比对

样品编号	样品来源/名称	手工测定结果（单位）	自动分析仪测定结果（单位）	相对误差（%）
1	有证标准样品1			
2	有证标准样品2			
3	饮用水1			
4	水源水			
5	地表水			
6	地下水			

经验证，对不同浓度有证标准样品以及实际样品做人机比对，以手工分析结果作为真值计算相对误差均 $\leq 15\%$ ，满足规范要求。相关验证材料见附件11。

A.6 实际样品测定

A.6.1 样品采集和保存

按照GB 11892和HJ 91.2的要求进行地表水样品的采集和保存，样品采集和保存情况见表A.11。

表A.11 样品采集和保存

序号	样品类型	采样依据	样品保存方式
1	地表水	HJ91.2, GB 11892	加硫酸至pH1~2, 0℃~5℃

表A.11 样品采集和保存（续）

序号	样品类型	采样依据	样品保存方式
2			

经验证，本实验室XX样品采集和保存能力满足GB 11892要求，样品采集、保存和流转相关证明材料见附件12。

A.6.2 样品测定结果

对采集的地表水样品测定结果见表A.12，相关原始记录见附件12。

表A.12 实际样品测定

样品类型	分析方法	测定结果（单位）
地表水	GB 11892	

A.7 验证结论

综上所述，本实验室人员通过培训，依据GB 11892进行高锰酸盐指数自动分析方法验证和实际样品测试，所用自动分析仪器设备、标准物质、关键试剂耗材、采取的质量保证和质量控制措施，以及经验证测试得出的方法检出限、测定下限、精密度和正确度，均满足标准方法相关要求，验证合格。

- 附件1 验证人员培训、资格确认及持证情况等证明材料
- 附件2 仪器设备的溯源证书及结果确认等证明材料
- 附件3 有证标准物质证书及关键试剂耗材验收材料
- 附件4 环境条件原始记录
- 附件5 作业指导书及分析原始记录
- 附件6 系统整体效果验证（标准样品）和残留考察记录
- 附件7 实验室空白样品测定和标定记录
- 附件8 检出限和测定下限验证原始记录
- 附件9 精密度验证原始记录
- 附件10 正确度验证原始记录
- 附件11 人机比对验证原始记录
- 附件12 实际样品分析等相关原始记录和监测报告

参 考 文 献

- [1]GB/T 5750.3 生活饮用水标准检验方法 第3部分：水质分析质量控制
 - [2]GB/T 32465 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求
 - [3]GB/T 35655 化学分析方法验证确认和内部质量控制实施指南 色谱分析
 - [4]HJ/T 100 高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求
 - [5]HJ 164 地下水环境监测技术规范
 - [6]HJ 630 环境监测质量管理技术导则
 - [7]RB/T 208 化学实验室内部质量控制 比对试验
-