

ICS 点击此处添加 ICS 号

CCS 点击此处添加 CCS 号

团体标准

T/SEEPLA XXXXX—XXXX

实验室水质化学需氧量自动分析仪方法验证技术规范

Guidance on validation and verification of laboratory water quality automatic analyzer

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 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 自动分析仪原理	2
5 自动分析仪方法验证	2
附录 A（资料性） 化学需氧量自动分析仪方法验证报告	7
参考文献	14

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和四川省成都生态环境监测中心站联合提出。

本文件由四川省生态环境政策法制研究会归口。

本文件起草单位：四川省成都生态环境监测中心站、四川省生态环境监测总站。

本文件验证单位：四川省凉山生态环境监测中心站、四川省阿坝生态环境监测中心站、四川省宜宾生态环境监测中心站、四川省德阳生态环境监测中心站、四川省遂宁生态环境监测中心站、成都市污染源中心金牛监测站。

本文件主要起草人：×××、×××、×××。

本文件为首次发布。

实验室水质化学需氧量自动分析仪方法验证技术规范

1 范围

本文件给出了实验室水质化学需氧量自动分析仪开展检测工作前，对自动分析仪系统适应性、自动分析仪的特性、方法特性指标、人机比对等进行验证的要求。

本文件适用于实验室水质化学需氧量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；未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- HJ 91.1 污水监测技术规范
- HJ 91.2 地表水监测技术规范
- HJ 168 环境监测分析方法标准制修订技术导则
- HJ 354 水污染源在线监测系统验收技术规范
- HJ 828 水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

化学需氧量 chemical oxygen demand (COD_{Cr})

在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度，以mg/L表示。

[来源：HJ 828，3.1]

3.2

化学需氧量自动分析仪 COD_{Cr} automatic analyzer

指能代替实验室手工分析，完成自动消解、滴定、计算过程的分析仪。

注：化学需氧量自动分析仪的构成包括前处理消解模块、低浓度分析模块（适用于范围：COD_{Cr}浓度≤50 mg/L）和高浓度分析模块（适用于范围：50 mg/L<COD_{Cr}浓度≤700 mg/L），高、低浓度分析模块又包含试剂加注单元、分析单元、数据采集与处理单元以及其它辅助设备。

3.3

全自动分析仪方法验证 method metrification for automatic analyzer

实验室通过核查，提供客观有效的证据，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。

3.4

残留警戒值 residual warning value

指完成某浓度样品分析后，仪器中残留物质对后续测量结果产生不可忽视影响的最低浓度。

3.5

人机比对 man-machine comparison

指将人工与自动分析仪测定结果进行比较，衡量自动分析仪测定结果的准确性。

[来源：HJ 354, 6.3.7]

3.6

前处理位 pre-processing station

指在水质化学需氧量自动分析仪的构成中，实现样品前处理（消解）的部件单元，包括单个或多个前处理的位置。

3.7

重复性 parallelity

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

[来源：HJ 168, 3.6, 有修改]

3.8

正确度 trueness

多次重复测量所测得的量值的与一个参考量值的一致程度。

[来源：HJ 168, 3.10]

3.9

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。

[来源：HJ 168, 3.16]

4 自动分析仪原理

符合HJ 828, 水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，并在强酸介质下以银盐作催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁氨滴定水样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的重铬酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度。

5 自动分析仪方法验证

5.1 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化学需氧量自动分析仪之前。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。

5.2 系统适应性

确定水质化学需氧量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HJ 828要求和特定检测过程的要求。

5.2.1 仪器设备

提供材料证明水质化学需氧量自动分析仪分析原理、分析条件、数据表征、量值核查等均能满足HJ 828的要求。

5.2.1.1 仪器原理确认

按照HJ 828对水质化学需氧量自动分析仪进行原理确认，接受模拟人眼对滴定终点的判断。

5.2.1.2 量值核查

开展水质化学需氧量自动分析仪整机或计量部件校准或核查。

注射进样模块：试剂加入量精度（重铬酸钾） ± 0.015 mL。消解模块：温度控制误差（包括温场均匀性误差和消解温度示值误差）；滴定精度 ± 0.05 mL；由颜色传感器确定滴定终点。

5.2.1.3 仪器管理要求

除日常管理需要的仪器信息外，还需有仪器构成简图、对应分析方法标准等信息。

5.2.1.4 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、试剂量等）应与HJ 828一致。

5.2.1.5 检测数据表征

水质化学需氧量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，且将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。

化学需氧量的质量浓度 ρ (mg/L) 按公式 (1) 计算：

$$\rho = \frac{C \times (v_0 - v_1) \times 8000}{v_2} \times f \dots \dots \dots (1)$$

式中：

C ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L；

v_0 ——空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

v_1 ——水样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

v_2 ——加热回流时所取水样的体积，ml；

f ——样品稀释倍数；

8000—— $1/4 O_2$ 的摩尔质量以mg/L为单位的换算值。

硫酸亚铁铵标准溶液浓度 C 按公式 (2) 计算：

$$C(\text{mol/L}) = (5.0\text{mL} \times C_0)/V \dots \dots \dots (2)$$

式中：

C_0 ——重铬酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的体积，ml。

5.2.2 人员

实验室应安排具有资格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拟验证方法的相关培训，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。并对人员进行授权和能力确认。

5.2.3 标准物质及关键试剂耗材

按照HJ 828的要求准备试剂、耗材和标准物质。应考虑试剂材料与水质化学需氧量自动分析仪的分析条件的适应，对关键试剂重铬酸钾需要按分析方法标准要求验收。

5.2.4 标准物质及关键试剂耗材

按照HJ 828的要求准备试剂、耗材和标准物质。应考虑试剂材料与水质化学需氧量自动分析仪的分析条件的适应，对关键试剂重铬酸钾需要按分析方法标准要求验收。

5.2.5 技术支撑

编制水质化学需氧量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；编制水质化学需氧量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。

5.3 自动分析仪特性验证

对水质化学需氧量自动分析仪前处理效果和残留等开展验证。

5.3.1 系统验证

在进行样品分析测试前，每个前处理位均应使用有证标准样品做验证（在方法标准的检测范围内，至少包括低浓度和高浓度有证标准样品），结果均须在保证值范围。若结果不在保证值范围，应进行二次验证。若该前处理位的两次测定结果均无法满足保证值要求，应在维修后再验证。

5.3.2 残留警戒值确认

分别对低浓度分析模块（适用范围： COD_{Cr} 浓度 $\leq 50 \text{ mg/L}$ ）和高浓度分析模块（适用范围： $50 \text{ mg/L} < \text{COD}_{\text{Cr}}$ 浓度 $\leq 700 \text{ mg/L}$ ）进行考察，若仪器只有一个分析模块或实际工作中只涉及一种浓度范围的样品，可只做该浓度范围内的残留考察。连续分析接近分析模块测定上限浓度样品和空白样品，空白样品测定结果应符合方法标准中空白样品的要求（分析方法标准未要求的，一般低于方法检出限）；若空白样品结果不满足要求，逐级降低测试浓度进行考察。当空白样品满足要求时，记录考察的样品浓度，以此浓度作为残留警戒值。至少测试一组平行样品。

实际样品分析过程中，高于残留警戒值浓度的样品，其后续样品结果存疑，应复测。

5.4 方法性能验证指标

方法特性指标包括检出限、测量下限、测定范围、精密度和正确度等。

5.4.1 方法检出限及测定下限

按照HJ 168附录A.1.1（b），取浓度值为估计方法检出限值3~5倍的样品进行方法检出限验证，测定检出限应达到HJ 828的要求。以4倍检出限作为测定下限。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，按照样品分析的全部步骤，重复至少7次平行样品分析。原则上，平行样品需放置在不同前处理位：如前处理位数 ≤ 7 ，则样品平行测定次数 $n=7$ ，覆盖所有前处理位；如果前处理位数 > 7 ，至少选择不同的7个前处理位， t 值经查阅得到，按公式（3）计算方法检出限。

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

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。

5.4.2 测定范围

首选测试浓度如下。

- a) 低浓度分析模块：测定浓度为 15 mg/L~17 mg/L、48 mg/L~50 mg/L 的有证标准样品（n=3），若没有相应浓度的有证标准样品，可采用邻苯二甲酸氢钾基准试剂配制标准溶液。
- b) 高浓度分析模块：测定浓度为 50 mg/L~52 mg/L、700 mg/L 的有证标准样品（n=3），若没有相应浓度的有证标准样品，可采用邻苯二甲酸氢钾基准试剂配制标准溶液。

若在首选的浓度范围中测试标准样品不满足准确度要求，则需调整测试浓度，直至测试样品满足有证样品准确度要求。参考有证标准样品统计，本文件规定15 mg/L~17 mg/L自配标液不确定度为理论真值的±15%；48 mg/L~52 mg/L自配标液不确定度为理论真值的±6%；700 mg/L自配标液，不确定度为理论真值的±8%。

5.4.3 精密度

在标准方法适用范围内，选择高、低浓度有检出的实际样品，分别对低浓度分析模块（适用范围：COD_{Cr}浓度≤50 mg/L）和高浓度分析模块（适用范围：50 mg/L<COD_{Cr}浓度≤700 mg/L）进行精密度考察。若仪器只有一个分析模块或实际工作中只涉及一种浓度范围的样品，可只做该浓度范围内的精密度考察。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。

用实际样品进行测定，针对同一个样品，随机选取6个不同的前处理位，按照分析方法标准要求，计算相对标准偏差。

实验室内有证标准样品6次测定结果相对标准偏差应满足≤10%要求。实际样品6次测定结果相对标准偏差应满足：当实际样品分析结果高于16mg/L（包含）时，相对标准偏差≤10%；当实际样品分析结果低于16mg/L时，相对标准偏差≤15%。

5.4.4 正确度

采用高、低浓度有证标准物质，分别对低浓度分析模块（适用范围：COD_{Cr}浓度≤50 mg/L）和高浓度分析模块（适用范围：50 mg/L<COD_{Cr}浓度≤700 mg/L）进行正确度考察。若仪器只有一个分析模块或实际工作中只涉及一种浓度范围的样品，可只做该浓度范围内的正确度考察。随机选取前处理位，重复测定次数n≥3，结果应在有证标准物质保证值范围内（K=2）。

5.5 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比对两种方式。

有证标准样品选用高、低两个不同浓度；实际样品应覆盖自动分析仪适用的所有类别：包括但不限于地表水、生活污水、工业废水等，每种样品至少两个不同批样品。实际工作中不涉及的类型，可以不考察。以样品手工分析结果为真值，计算自动分析与手工分析结果的相对误差，见计算公式（4）。实验样品人机比对相对误差范围：当样品浓度低于HJ 828方法测定下限时，相对误差≤30%；当样品浓度高于HJ 828方法测定下限浓度时，相对误差≤10%。

$$RE_i = \frac{|A_{\bar{x}_i} - B_{\bar{x}_i}|}{B_{\bar{x}_i}} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$A_{\bar{x}_i}$ ——实验室化学需氧量自动分析仪3次测定均值，mg/L；

$B_{\bar{x}_i}$ ——实验室参与方法验证人员按照HJ 828手工测定3次均值，mg/L；

RE_i ——相对误差，%。

5.6 实际样品监测

监测对象为实际样品，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。

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。

5.7 方法验证报告的编制

方法验证的过程及结果应形成报告，并经技术审核和批准。方法验证报告的内容应至少包括：方法名称、适用范围，系统适应性确认结果，自动分析仪特性验证结果，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。具体见附录A。

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，环境条件监控的相关记录，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。

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)
化学需氧量自动分析仪方法验证报告

A.1 方法名称及适用范围

方法名称及编号，测定指标以及适用范围。

A.2 系统适应性

A.2.1 人员

参加方法验证人员（xx人）通过了单位组织的培训和能力确认，相关验证人员培训、能力确认及持证情况等证明材料见附件1。

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、培训及能力确认支撑材料等。

A.2.2 仪器设备

本方法验证中，使用仪器设备包括样品采集、样品前处理及自动分析仪共计XX套。主要仪器设备情况见表A.1。

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	前处理及取样(如有)		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“/”
3	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：*为检测器、仪器等级、采样器加热及冷却条件等信息。							

A.2.2.1 计量部件量值核查

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。

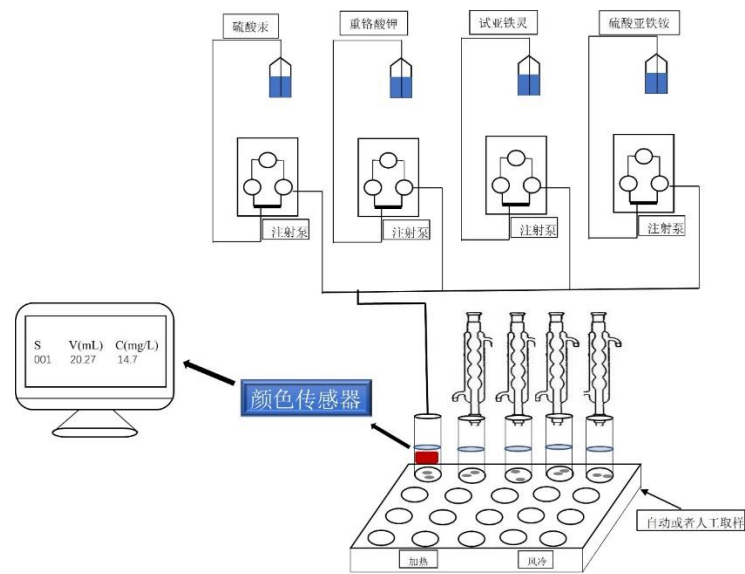
A.2.2.2 仪器原理确认

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《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828）分析方法的原理。

注：化学需氧量自动分析仪接受模拟人眼对滴定终点的判断。

A.2.2.3 仪器管理要求

本方法适用的自动分析仪其结构见下图A. 1。



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 自动分析仪结构简图

A. 2. 2. 4 仪器分析条件

参考《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828），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	前处理		填XX		填XX		
			填XX		填XX		
3	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，环境条件监控情况见表A. 3，相关环境条件监控记录资料见附件4。

表A. 3 环境条件监控情况

序号	过程	控制项目	环境条件控制要求	实际环境条件	是否满足标准/使用要求
1	采样及现场监测				
2	预处理				
3	自动分析仪				

注：对影响水质化学需氧量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、环境温度）进行监测、控制和记录，确认是否满足标准方法要求。

A. 2.5 技术支撑

作业指导书：本方法使用自动分析仪，编制自动分析仪操作技术规程（编号），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，见附件5。

分析原始记录：本方法使用自动分析仪，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 自动分析仪的性能验证

A. 3.1 系统效果验证

在进行样品分析测试前，须对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。高、低浓度的有证标准样品，每个浓度样品测定次数n次（尽可能覆盖所有消解位），测定结果表A. 4。

表A. 4 系统效果验证（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			
3			
.....			
标准值范围：			

经验证，对有证标准样品（编号为XXX和XXX）进行n次重复性测定，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）

分析浓度为0. XXmg/l标准样品后，在同一前处理位分析空白样品各n(n≥2)次，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0. XXmg/1标准样品后, 在同一前处理位分析空白样品各n次, 空白测定结果均满足《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828) 要求(低于检出限), 相关验证材料见附件6。

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。

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(是/否)
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7。

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, 在每个前处理位分析空白样品, 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, $t_6=3.143$;

S——n次重复测定的标准偏差。

以4倍检出限作为测定下限。

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	

表A.7 方法检出限及测定下限（续）

平行样品号	测定值（单位）
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，化学需氧量自动分析方法检出限和测定下限符合《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828）的要求，相关验证材料见附件8。

A.4.3 精密度

随机选取6个不同的前处理位，按照自动分析仪全程序操作，采用实际样品进行测定，计算相对标准偏差，测定情况见表A.8。

表 A.8 精密度测定

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

经验证，对浓度为XX mg/L和XX mg/L的地表水实际样品样品分别进行6次再现性测定，相对标准偏差为XX%和XX%，符合《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828）实际样品实验室内精密度要求。相关验证材料见附件9。

A.4.4 正确度

采用低、高不同浓度有证标准物质任选三个前处理位，重复测定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《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828）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，地表水、生活污水、工业废水三种实际样品各两个不同批样品做人机比对（每一类别平行样n=3），以手工分析结果做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	手工测定均值（mg/L）	自动分析仪测定均值（mg/L）	相对误差（%）
1	有证标准样品1			
2	有证标准样品2			
3	地表水1			
4	地表水2			
5	生活污水1			
6	生活污水2			
7	工业废水1			
8	工业废水2			

经验证，对不同浓度有证标准样品，地表水、生活污水、工业废水三种实际样品各两个不同批样品做人机比对，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

HJ828、HJ91.2和HJ91.1的要求进行地表水、生活污水和工业废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			
2			

经验证，本实验室XX样品采集和保存能力满足《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828）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、生活污水和工业废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	监测项目	测定结果（单位）

A. 7 验证结论

综上所述，本实验室人员通过培训，依据《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（HJ 828）进行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、能力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 环境条件监控原始记录
- 附件5 作业指导书及分析原始记录
- 附件6 系统效果验证（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 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 91.1 污水监测技术规范
 - [5] HJ 91.2 地表水监测技术规范
 - [6] HJ 168 环境监测分析方法标准制修订技术导则
 - [7] HJ 212 污染物 在线监控（监测）系统数据传输标准
 - [8] HJ 354 水污染源在线监测系统验收技术规范
 - [9] HJ 377 化学需氧量（COD_{Cr}）水质在线自动监 测仪技术要求及检测方法
 - [10] HJ 630 环境监测质量管理技术 导则
 - [11] HJ 828 水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法
 - [12] RB/T 208 化学实验室内部质量控制 比对试验
-

T/SEEPLA XXXXX—XXXX