

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

实验室方法验证技术规范 水质挥发酚自动 分析仪

Guidance on verification in laboratory water quality automatic analyzer of volatile
phenolic compounds

（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制研究会 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） 挥发酚自动分析仪方法验证报告	6
参考文献	12

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、四川省环境政策研究与规划院。

本文件验证单位：四川省广安生态环境监测中心站、四川省宜宾生态环境监测中心站、乐山市峨眉山生态环境局、泸州市纳溪生态环境监测和应急服务中心、成都市污染源监测中心龙泉驿监测站、成都市污染源监测中心崇州监测站。

本文件主要起草人：XXX.....。

实验室方法验证技术规范 水质挥发酚自动分析仪

1 范围

本文件给出了实验室水质挥发酚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挥发酚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 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 168 环境监测分析方法标准制修订技术导则

HJ 503 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

挥发酚 volatile phenolic compounds

随水蒸气蒸馏出并能和4-氨基安替比林反应生成有色化合物的挥发性酚类化合物，结果以苯酚计。

[来源：HJ 503—2009, 3.1]

3.2

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

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。

3.3

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。

3.4

前处理位 pre-processing station

指在水质挥发酚自动分析仪的构成中，实现样品前处理（萃取）的部件单元，包括单个或多个前处理的位置。

3.5

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。

3.6

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挥发酚自动分析仪之前。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

确定水质挥发酚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 503的要求和特定检测过程的要求。

4.2.1 人员

实验室应安排从事HJ 503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。

4.2.2 标准物质及关键试剂耗材

按照HJ 503的要求准备试剂、耗材和标准物质。应考虑试剂材料与水质挥发酚自动分析仪的分析条件的适应,对关键试剂4-氨基安替比林需要按分析方法标准要求进行提纯。

4.2.3 环境条件

温湿度对挥发酚自动分析仪光度计的吸光度值有影响,应记录分析时实际环境条件,选择合适的温湿度。

4.2.4 仪器设备

提供材料证明水质挥发酚自动分析仪满足下列要求。

- 仪器原理确认:按照 HJ 503 对水质挥发酚自动分析仪进行原理确认。
- 量值核查:开展水质挥发酚自动分析仪整机或计量部件校准或核查。试剂加入量精度(酚标准使用液) $\pm 0.01\text{mL}$ 。
- 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。
- 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、显色时间、萃取时间等)应与 HJ 503 一致。
- 检测数据表征:水质挥发酚自动分析仪应提供分析方法标准计算所需要的数据信息,包取样量、吸光度、校准曲线等,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。

挥发酚的质量浓度(以苯酚计),按式(1)计算:

$$\rho = \frac{A_s - A_b - a}{bV} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——试样中挥发酚的质量浓度，mg/L；

A_s ——试样的吸光度值；

A_b ——空白试验的吸光度值；

a ——校准曲线的截距值；

b ——校准曲线的斜率；

V ——试样的体积，ml。

当计算结果小于0.1mg/L时，保留到小数点后四位；大于等于0.1mg/L时，保留三位有效数字

4.2.5 技术支撑

实验室应按照HJ 503的要求编制作业指导书和分析原始记录。

- a) 作业指导书：应编制水质挥发酚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：应编制水质挥发酚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

自动分析仪存在多个前处理位时，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，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。

4.3.2 残留考察

采取浓度点/空白的方式考察，连续分析测定上限浓度0.04mg/L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（原则上，浓度不低于上次的1/2）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。

4.4 方法性能指标验证

4.4.1 方法检出限及测定下限

按照HJ 168相关要求，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 503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（2）计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \cdots \cdots \cdots (2)$$

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。

4.4.2 精密度

随机选择6个不同的前处理位，用实际样品进行精密度考察，实际样品未检出时，采用样品加标的方式进行，按照分析方法标准要求，计算相对标准偏差。

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。

4.4.3 正确度

采用高中低浓度有证标准物质，进行正确度考察，重复测定次数 $n \geq 3$ ，随机选择前处理位，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，采用实际样品比对的方式。

实际样品应覆盖自动分析仪适用的所有类型：包括但不限于地表水、地下水、饮用水等，若实际样品未检出，则采用实际样品加标。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（3）。实验样品人机比对相对误差范围：当样品浓度低于HJ 503方法测定下限时，相对误差 $\leq 30\%$ ；当样品浓度高于HJ 503方法测定下限浓度时，相对误差 $\leq 10\%$ 。

$$RE_i = \frac{|A_{\bar{x}_i} - B_{\bar{x}_i}|}{B_{\bar{x}_i}} \times 100\% \cdots \cdots \cdots (3)$$

式中：

$A_{\bar{x}_i}$ ——实验室挥发酚自动分析仪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 503手工测定3次均值，mg/L；

RE_i ——相对误差，%。

4.6 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，若实际样品未检出，则采用实际样品加标进行测定。

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。

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。

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)

挥发酚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 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.1，有证标准物质证书、关键试剂耗材验收材料见附件3。

表A.1 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.2.3 环境条件

本方法验证中，环境条件监控情况见表A.2，相关环境条件监控记录资料见附件4。

表A.2 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：对影响水质挥发酚自动分析仪正常使用和检测数据质量的关键环境条件（环境温湿度）进行监测、控制和记录，确认是否满足标准方法要求。

A. 2. 4 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. 3。

表A. 3 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“/”
*为检测器、分光光度计、仪器等级等信息。							

A. 2. 4. 1 仪器原理确认

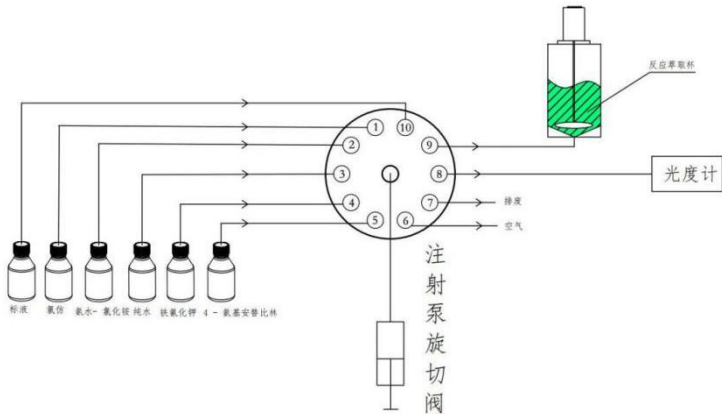
对自动分析仪的原理做详细描述，确认使用的自动分析仪符合HJ 503分析方法的原理。

A. 2. 4. 2 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. 4. 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. 4. 4 仪器分析条件

参考HJ 503，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. 4. 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、吸光度值等，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。

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 整体效果验证（必要时）

自动分析仪存在多个前处理位时，在进行样品分析测试前，须对每个前处理位进行效果考察，样品测定次数 n 次（尽可能覆盖所有前处理萃取位），测定结果见表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 （ $n \geq 2$ ）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/l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HJ 503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 方法检出限及测定下限

按照HJ 168相关要求，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。

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

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.6 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	

经验证，挥发酚自动分析方法检出限和测定下限符合HJ 503的要求，相关验证材料见附件7。

A.4.2 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，实际样品未检出时，采用样品加标的方式进行，计算相对标准偏差，测定情况见表A.7。

表A.7 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	
	4	

表A.7 精密度测定（续）

平行样品号		样品浓度（单位）
		平行性
测定结果（单位）	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，对地表水、地下水、饮用水实际样品加标分别进行6次平行性测定，相对标准偏差为XX%，符合HJ 503实际样品实验室内精密度要求。相关验证材料见附件8。

A.4.3 正确度

任选三个前处理位，分别对高中低不同浓度有证标准物质重复测定3次。XX标准样品的正确度测定结果见表A.8。

表A.8 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HJ 503的要求，相关验证材料见附件9。

A.5 人机比对

对实际样品进行人机比对实验。实际样品为地表水、地下水和饮用水三种类型，未检出时进行加标。进行人机比对时，每个样品平行测定3次，测定结果为3次测定值的均值，以手工分析结果做为真值计算相对误差，测定结果见表A.9。

表A.9 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	地表水			
2	地下水			
3	饮用水			

经验证，地表水、地下水和饮用水样品进行人机比对实验，以手工分析结果做为真值计算相对误差，测定结果满足要求，相关验证材料见附件10。

A.6 实际样品测定

A. 6.1 样品采集和保存

HJ503、HJ91.2和HJ164的要求进行地表水、地下水和饮用水样品的采集和保存，样品采集和保存情况见表A. 10。

表A. 10 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HJ 503要求，样品采集、保存和流转相关证明材料见附件11。

A. 6.2 样品测定结果

对采集的地表水、地下水和饮用水样品测定结果见表A. 11，相关原始记录见附件11。

表A. 11 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HJ 503）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 检出限和测定下限验证原始记录
- 附件8 精密度验证原始记录
- 附件9 正确度验证原始记录
- 附件10 人机比对验证原始记录
- 附件11 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 212 污染物在线监控（监测）系统数据传输标准
 - [5] HJ 354 水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N等）验收技术规范
 - [6] 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
 - [7] HJ 630 环境监测质量管理技术导则
 - [8] RB/T 208 化学实验室内部质量控制 比对试验
-