四川省生态环境政策法制研究会团体标准《实验室方法验证技术规范 水质挥发酚自动分析仪（征求意见稿）》

编 制 说 明

《实验室方法验证技术规范 水质挥发酚自动分析仪》

编制组

2025 年 8 月

目　录

1. 项目背景.....1
1.1 任务来源.....1
1.2 工作过程.....1
2. 标准的必要性.....1
2.1 环境监测实验室自动化发展需求.....1
2.2 环境监测实验室挥发酚自动化仪器使用需求.....2
2.3 环境管理工作的需求.....2
3. 国内外相关情况.....2
3.1 发达国家及国际组织相关规范及标准.....2
3.2 我国相关规范及标准.....3
4.技术文件制修订的基本原则和技术路线.....4
4.1 技术文件制订的基本原则.....4
4.2 技术文件制订的技术路线.....4
5 技术文件主要技术内容及说明.....5
5.1 适用范围.....5
5.2 规范性引用文件.....5
5.3 术语和定义.....6
5.4 方法验证的总体要求.....7
5.5 机构基本条件.....8
5.6 方法性能指标验证.....9
5.7 实际样品和人机比对.....12
5.8 方法验证报告及记录.....13
6 方法验证.....13
6.1 方法验证方案.....13
6.2 验证实验室和验证人员.....14
6.3 方法验证过程.....15
6.4 方法验证结论.....15
7 参考文献.....16
附件 1 方法验证报告.....17

《实验室方法验证技术规范 水质挥发酚自动分析仪（征求意见稿）》编制说明

1. 项目背景

1.1 任务来源

2024 年 10 月，四川省成都生态环境监测中心站和四川省生态环境监测总站向四川省生态环境政策法制研究会提交了《实验室方法验证技术规范 水质挥发酚自动分析仪》立项申请表，经专家评审、立项公示，于 2024 年 11 月正式立项。

《实验室方法验证技术规范 水质挥发酚自动分析仪》标准编制组成员单位于 2022 年向四川省生态环境厅申报并通过了四川省生态环境保护重点科技项目计划课题《实验室常规项目自动分析系统方法验证与质量控制技术规范研究》（项目计划编号：2023HB41）。该标准立项申请的基础是基于此课题的研究成果。

1.2 工作过程

2024 年 12 月-2025 年 6 月，完成 6 家实验室方法验证，形成技术规范征求意见稿及编制说明。

2. 标准的必要性

2.1 环境监测实验室自动化发展需求

2019 年，生态环境部发布《生态环境监测规划纲要（2020-2035 年）》提出“大力推进新技术新方法在生态环境监测领域的应用；监测手段从传统手工监测向天地一体、自动智能、科学精细、集成联动的方向发展；到 2025 年，科学、独立、权威、高效的生态环境监测体系基本建成，统一的生态环境监测网络基本建成”等生态环境监测要求。2020 年和 2022 年，生态环境部《关于推进生态环境监测体系与监测能力现代化的若干意见》《生态环境智慧监测创新应用试点工作方案》等文件，夯实生态环境监测基础，明确提升装备能力，实现监测感知高效化、数据集成化、分析关联化、应用智能化、测管一体化、服务社会化。相关文件都明确了，要将自动智能作为发展的目标之一。

“十四五”期间，国内相关生产厂家相继推出常规项目自动化设备，包括化学需氧量、高锰酸盐指数、石油类、动植物油、挥发酚、阴离子表面活性剂、氨氮、总氮、总磷等，某一分析项目至少有两个以上厂家生产，其中化学需氧量和高锰酸盐指数生产厂家至少在 5 家以上。自动分析仪按照相关标准方法进行设计，从基本原理、取样量、过程等都符合现有

环境监测行业标准，用仪器设备全部替代了手工操作，解放人力。这一类产品市场上属于较新兴产品，不断有厂家投身其中，产品推陈出新较快，也良莠不齐。更重要的是，国内外缺乏针对此类自动分析系统的标准技术规范（或要求），难以从法规标准的层面去规范它们。在这种情况下，此类自动分析系统数据质量难以保证，而且从资质认定的角度分析，也存在方法偏离、不准使用的风险。综上，相关的技术规范（或要求）迫在眉睫，它不单可以保证此类仪器的数据质量，而且规范的前提下打通了使用的限制，能够让其广泛使用，解放人力。

2.2 环境监测实验室挥发酚自动化仪器使用需求

挥发酚是水污染物排放标准中常见的一类污染物，对土壤及水环境都具有极大危害，为《地表水环境质量标准》（GB3838 - 2002）中 24 种基本项目之一，是一项非常重要的环境指标，在生态环境保护中十分重要。近年来，地方生态环境监测任务逐年剧增，从“十三五”到“十四五”，国家地表水环境监测网断面由 2050 个调整增加至 3646 个。针对挥发酚的监测任务也越来越重，而它的现行有效监测标准方法基本原理为分光光度法，该方法前处理步骤繁琐，全过程都由人工操作，所用化学试剂毒性较大，分析人员存在毒性暴露风险，迫切需要自动化分析仪把人力从低效且存在毒性暴露风险的工作中解放出来。

为了规范生态环境监测机构在使用挥发酚自动分析仪，确保方法验证过程科学合理，评价尺度客观一致，制定本技术规范。

2.3 环境管理工作的需求

近年来，随着“两高”司法解释的出台，环境管理要求的逐步加严，监测分析方法标准的准确性和可靠性受到空前关注。生态环境监测数据应具有代表性、准确性、精密性、可比性和完整性，而生态环境监测分析方法的验证过程是否规范将直接影响监测工作开展的规范性与监测结果的代表性。

现有关于水质挥发酚分析方法针对手工分析而制定，国内暂未出台关于挥发酚自动分析仪的分析方法，在实际工作中，机构对该设备在使用前是否该进行方法验证及方法验证参数无所适从。为提高监测数据的代表性和准确性，进一步提高环境监测自动分析仪方法验证的规范性，亟须制定适用于生态环境监测自动分析仪方法验证技术要求。

3. 国内外相关情况

3.1 发达国家及国际组织相关规范及标准

为了进一步了解国外仪器相关标准制定的现状，标准编制筹备组广泛查阅了国外关于常

规项目自动分析仪的相关标准和资料，并对标准进行了仔细研究，为《实验室水质挥发酚自动分析仪方法验证技术规范》的制订提供了可靠保障。ISO 标准和 EPA 标准都针对仪器的性能指标和技术要求作了详细的阐述。

自动仪器分析方法如 AOAC Official Method 978.01《Phosphorus (Total) in Fertilizers Automated Method 》First Action 1978 Final Action 1980。

美国 EPA 针对自动化仪器的应用，颁布了一系列的技术标准，如《Automated Water Monitoring Instrument for Phosphorus Content》、《Good Automated Laboratory Practices : Draft : EPA's Recommendations for Ensuring Data Integrity in Automated Laboratory Operations with Implementation Guidance》。在后一个标准中，对自动化实验室提出人员、仪器设备、质量保证、标准操作程序、记录和档案等多方面的要求，尤其在质量保证方面，从仪器的日常使用作业指导书、期间核查等提出了具体要求。

3.2 我国相关规范及标准

我国目前自动仪器分析方法，少部分以独立的方法形式发布，如《肥料中氮、磷、钾的自动分析仪测定法》（GB/T 22923-2008）、《橡胶 总硫、总氮含量的测定 自动分析仪法》（GB/T 40723-2021）、《水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法》（HJ 671-2013）、《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 199-2005）等 ，但针对满足常规分析方法的自动分析仪，则缺少有力的方法来源支撑。

针对自动分析仪器的生产和出厂验收，我国从 2003 年开始就陆续颁布了《总磷水质自动分析仪》（HJ/T 103）、《高锰酸盐指数水质自动分析仪》（HJ/T 100）等技术要求；地方标准中也颁布了类似的自动分析仪技术要求，如湖南省质量技术监督局《铜水质自动分析仪技术要求》（DB43/T 490-2009）、《镉水质自动分析仪技术要求》（DB43/T 491-2009）等；地方标准也颁布了类似的自动分析仪技术规范，如四川省生态环境政策法规研究会《实验室方法验证技术规范 水质高锰酸盐指数自动分析仪》（T/SEEPLA 06-2024）、《实验室方法验证技术规范 水质化学需氧量自动分析仪》（T/SEEPLA 07-2024）。这些标准规定了自动仪器的的技术性能要求和性能试验方法，适用于该类仪器的研制生产和性能检验，但在自动分析仪日常使用的方法验证未进行要求，无法为仪器使用方提供全面的仪器使用前验证指导建议。

从检测工作的方法验证要求看，有针对化学分析的《化学分析方法验证确认和内部质控要求》（GB 32465）,有环境监测行业《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168），

以及 2024 年 1 月份由中国环境监测总站发布的《生态环境监测机构资质认定方法验证通用技术指南》、《生态环境监测机构资质认定化学监测方法验证技术规定》。这些文件均未对自动化仪器的使用提出针对性的解决办法，导致日常工作中检测机构常在自动分析仪器使用过程中出现无法可依的情况，因人而异，对同类型的自动仪器使用情况两级分化。

4.技术规范制修订的基本原则和技术路线

4.1 技术规范制订的基本原则

标准编制筹备组本着科学性、先进性和可操作性为原则，在符合我国有关法律和法规的基础上，参考中国、美国、欧盟的相关标准，在我国现有标准、规定的基础上，结合我国实际情况和各监测站的需求，不断深入研究和完善， 制定本标准。不仅考虑标准的先进性， 而且还考虑标准的可操作性及前瞻性。为满足挥发酚自动分析仪监测的需求，本标准的制定原则是：

1.先进性原则

本技术规范的编制遵循先进性原则，结合国内国际挥发酚自动分析仪实际应用情况、技术水平和行业发展及社会需求而制定，整体水平达国内领先水平。

2.科学性原则

本技术规范的编制遵循科学性原则，在对四川省境内挥发酚自动分析仪做了充分的调研和分析基础上，参照了国内和国际相关最新标准，且对部分内容的验证进行分析。

3.合理性原则

本技术规范中有关挥发酚自动分析仪技术要求指标的要求，在分析、引用和验证其它相关标准指标的同时，还充分考虑了目前现有挥发酚自动分析仪的实际情况和实际技术能力。

4.适用性原则

本技术规范的编制遵循适用性原则，内容便于实施，技术规范的制定充分考虑了挥发酚自动分析仪的实际情况，在编制工作中充分征求了四川省境内相关监测站的意见，确保技术规范要求可以有效适用于我省行业与市场现状及发展需要。

4.2 技术规范制订的技术路线

技术路线如下图所示:

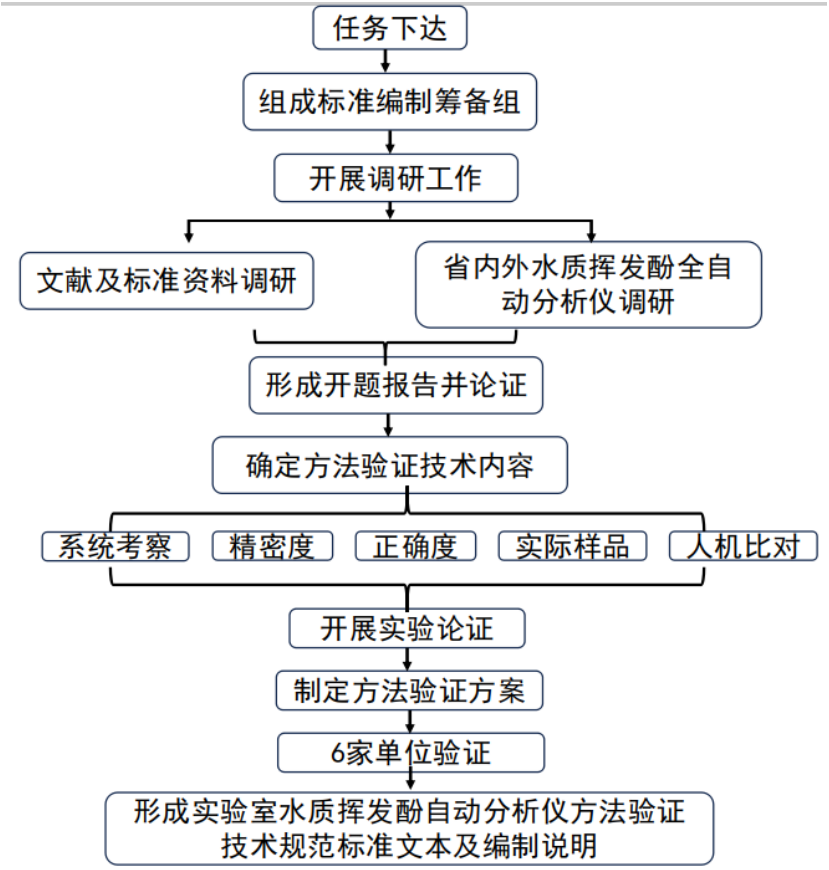

图 1 编制技术路线图

5 技术规范主要技术内容及说明

5.1 适用范围

本技术规范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。

本技术规范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。

5.2 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标准；未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

HJ 91.2　　地表水监测技术规范

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 354　　水污染源在线监测系统（CODcr、NH3-N 等）验收技术规范

HJ 503　　水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法

5.3 术语和定义

本技术规定共给出 8 个术语和定义，其中挥发酚定义来源于 HJ503。空白试验定义来源于 HJ168。实际水样比对定义 HJ354。挥发酚自动分析仪、自动分析仪方法验证、残留警戒值、人机比对、前处理位定义来源为本标准。

5.3.1 挥发酚自动分析仪

参照 HJ503，实际样品为地表水、地下水和饮用水宜用萃取分光光度法；实际样品为工业废水和生活污水宜用直接分光光度法。挥发酚自动分析仪适用于萃取分光光度法，因此本文件规定挥发酚自动分析仪的构成，前处理萃取模块、分析模块、分析模块又包含试剂加注单元、分光光度法分析单元、数据采集与处理单元以及其它辅助设备。

5.3.2 自动分析仪方法验证

引自《生态环境监测机构资质认定方法验证通用技术指南》中 3.2“方法验证”定义为机构通过核查或试验活动，提供客观有效证据证明满足监测方法规定的要求。因此，本文件规定实验室在首次使用自动分析仪之前，对其出具的数据质量进行验证，一般情况下，方法验证的内容应包含（但不限于）自动分析系统的空白试验、正确度、精密度、检出限和检出下限等。

5.3.3 残留警戒值

自动分析仪完成某一标准溶液或试样测量后，仪器管路中的残留对下一个测量结果的影响程度。因此本文件规定中残留警戒值定义为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。

5.3.4 人机比对

参考 HJ354 中 6.3.7“实际水样比对”，将同一实际水样通过自动分析仪和手工分别进行 3 次分析，以手工法测定的水样平均值作为真值，计算自动分析仪分析结果的相对误差和绝对误差。本文件规定指将人工与自动分析仪测定结果进行比较，以此衡量自动分析仪测定结果的准确性。

5.3.5 前处理位

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。

5.4 方法验证的总体要求

5.4.1 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。

5.4.2 方法验证的内容

5.4.2.1 系统适应性

确定分析方法标准要求的试剂耗材和标准物质、仪器、人员、环境和技术支撑等各方面是否满足特定检测过程的要求。包括试剂耗材和标准物质验收；自动分析仪部件校准或检定以及溯源确认；对人员开展标准方法、自动仪器操作和日常维护培训，对人员进行使用仪器进行授权和能力确认；将自动仪器设备正常工作需要的环境条件形成文件，对影响仪器正常使用和检测数据质量的关键环境条件进行监测、控制和记录；编制自动分析仪操作技术规程，内容包含自动仪器的参数设置、开机关机流程、使用及维护工作、环境条件要求等；编制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。

5.4.2.2 仪器适应性

确定仪器原理、管理要求、分析条件、自检和性能是否满足分析方法要求。按照自动分析仪器对应方法标准的具体条款进行原理确认，影响数据结果的关键环节的原理必须严格遵照分析方法标准要求；仪器应张贴仪器管理登记牌，除应有仪器名称、型号、生产单位、出厂编号等基础信息外，还应将仪器构成简图、对应分析方法标准等信息；参考标准方法，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，仪器条件应与原始记录中实际分析条件一致；检查仪器各部件，调整仪器至正常工作状态；检查仪器各个试剂，保证足量且质量、有效期符合要求；接通电源后，按照仪器制造商提供的操作说明书中规定的预热时间进行预热运行，以使各部分功能稳定。仪器制造商提供的操作说明中有仪器的校正要求的，按照要求进行校正；仪器的性能验证，包括对自动仪器前处理效果、和残留等开展验证。

5.4.2.3 方法特性指标验证

空白试验、检出限、测定范围（测量下限、测定上限）、准确度（精密度、正确度）等。

5.4.2.4 人机比对

依据标准方法的适用范围，实际样品应包括项目相应标准方法里面所有类型，如地表水、地下水、饮用水，未检出时进行样品加标比对分析。

5.5 机构基本条件

5.5.1 **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。

5.5.2 **仪器设备**

提供材料证明水质挥发酚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分析方法标准（HJ503）的要求。

a）仪器原理确认

按照分析方法标准（HJ503）对水质挥发酚自动分析仪进行原理确认。

b）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。

c）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。

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、试剂量等）应与分析方法标准（HJ503）一致。

e）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，包括取样量、加入的试剂量、吸光度等，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。

分光光度法测定水中挥发酚的质量浓度（以苯酚计），按公式（1）计算。

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

式中：ρ ——水中挥发酚的质量浓度，mg/L；

A_s——试样的吸光度值；

A_b——空白试样的吸光度值；

a ——标准曲线的截距值；

b —— 标准曲线的斜率；

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。

5.5.3 标准物质及主要试剂耗材

按照分析方法标准（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。

5.5.4 环境条件

根据《检验检测机构资质认定通用要求》（RB/T 214-2017）4.3.1 和 4.3.4 条款，机构应按照标准方法或技术文件的要求设置开展验证方法的监测活动场所，充分识别包括采样及现场监测、样品前处理、分析测试、结果计算等监测工作各个环节的环境影响因素，采取措施防止干扰或者交叉污染。

根据《生态环境监测机构资质认定补充要求》第十一条，如果标准方法或相关技术规范中提出了环境条件的控制要求，应配置相应的设备或设施，监测、控制和记录实际环境条件，确认是否满足标准方法要求。

5.5.5 技术支撑

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。

5.6 方法性能指标验证

5.6.1 方法性能指标验证要求

5.6.1.1 测试仪器条件

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。

前处理位考察：在 6 家实验室，两个品牌的自动分析仪器均只有一个前处理萃取位，且只在同一个前处理位进行萃取，可以采用检出限或精密度的数据。

残留警戒值考察：采取浓度点/空白的方式考察，测定曲线最高点 0.04mg/L 样品后测定空白样品，测定次数 n≥2 组，其空白样品的测定结果应低于测定下限；如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。当空白样品的测定结果应低于检出限时，记录考察的样品浓度，以此浓度作为残留警戒值。若分析过程中，高于残留警戒值浓度的样品，其相同前处理位的后续样品结果存疑，应复测。

在 6 家实验室，两个品牌的自动分析仪器均只有一个前处理萃取位，每个样品分析均使用相同的管路和比色皿，容易造成残留影响，因此该类设备的残留警戒值确认非常必要。

表 5-1 残留警戒值测试数据

实验室号	测试浓度 mg/L		
1	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
2	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
3	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
4	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
5	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
6	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003

6 家实验室，对设备进行的全面的残留考察，考察结果为在测定范围内，高浓度样品分析后对后续样品不存在残留影响，残留警戒值为 0.04mg/L。

5.6.1.2 检出限和测定下限

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 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。按公式（2）计算方法检出限。

$MDL=t_{(n-1,0.99)}\times S$ ·····（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。

6 家实验室考察检出限时，用实验室空白水，配制 7 个苯酚浓度为 0.0012 mg/L 的样品，重复分析平行样品数为 7 次，检出限和测定下限汇总见表 5-2，都低于 HJ 503 检出限要求。

表 5-2 检出限和测定下限汇总表

实验室号	1	2	3	4	5	6
检出限 (mg/L)	0.00027	0.00027	0.00024	0.00025	0.00021	0.00026
测定下限(mg/L)	0.0011	0.0011	0.00096	0.0010	0.00084	0.0010

5.6.1.3 精密度

在标准方法适用范围内，六家实验室（除 5 号实验室所在区域无法采集地下水）分别对挥发酚的实际样品，包括地表水、地下水、饮用水，加标后进行 6 次精密度考察，实际样品未检出时，进行加标，加标浓度为 0.012mg/L。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。

表 5-3 实际样品精密度汇总表（mg/L）

实验室号	地表水			地下水水			饮用水		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD%	$\bar{x}_i$	S_i	RSD%	$\bar{x}_i$	S_i	RSD%
1	0.0124	0.000781	6.3	0.0128	0.000814	6.4	0.0115	0.000351	3.1
2	0.0125	0.000750	6.1	0.0123	0.000366	3.0	0.0125	0.000414	3.1
3	0.0125	0.000382	3.1	0.0128	0.000359	2.8	0.0121	0.000432	3.6
4	0.0158	0.000618	3.9	0.0160	0.000329	2.1	0.0128	0.000386	3.0
5	0.0117	0.000123	1.1	/	/	/	0.0120	0.000178	1.5
6	0.0112	0.000183	1.6	0.0111	0.000186	1.7	0.0116	0.000316	2.7

6 家实验室对多种类型挥发酚的实际样品加标后进行 6 次平行分析测定，包括地表水、地下水、饮用水，所得的相对标准偏差范围分别为 1.1%~6.3%、1.7%~6.4%、1.5%~3.6%。

5.6.1.4 正确度

6 家实验室分别采用高、中、低浓度有证标准物质，进行正确度考察，每个样品平行测试 3 次。

表 5-4 方法准确度数据汇总表

实验室号	200373（14.4±1.5ug/L）		200356（14.9±1.2ug/L）		200367（32.1±2.3ug/L）		200372（42.2±2.9ug/L）		200368（67.7±3.4ug/L）		200374（87.1±3.3ug/L）	
	$\bar{x}_i$	REi	$\bar{x}_i$	REi	$\bar{x}_i$	REi	$\bar{x}_i$	REi	$\bar{x}_i$	REi	$\bar{x}_i$	REi
1	13.7	4.8	/	/	/	/	43.5	3.1	69.2	2.2	/	/
2	14.5	0.69	/	/	31.8	0.93	/	/	65.8	2.8	/	/
3	13.5	6.2	/	/	/	/	42.4	0.47	/	/	88.5	1.6
4	14.3	0.69	/	/	/	/	42.0	0.47	/	/	85.5	1.8
5	/	/	15.4	3.4	31.5	1.9	/	/	67.1	0.89	/	/
6	14.5	0.69	/	/	/	/	42.8	1.4	/	/	88.9	2.1

注：$\bar{x}_i$为各实验室 3 次测定均值；REi 相对误差。

6 家实验室分别对低浓度 200373（14.4±1.5ug/L）或 200356（14.9±1.2ug/L）、中浓度 200367（32.1±2.3ug/L）或 200372（42.2±2.9ug/L）、高浓度 200368（67.7±3.4ug/L）或 200374（87.1±3.3ug/L）的有证标准样品进行 3 次平行测定，均在质控范围内，相对误差范围为 0.47%-6.2%。

5.7 实际样品人机比对

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。实际工作中不涉及的类型，可以不考察。

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类型中大多数为未检出，选择一个加标浓度为 0.012mg/L 的实际样品进行测定。

表 5-5 实际样品和人机比对数据汇总表（mg/L）

实验室号	地表水			地下水			饮用水		
	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	REi	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	REi	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	REi
1	0.0119	0.0130	8.5	0.0121	0.0108	12.0	0.0116	0.0118	1.7
2	0.0123	0.0120	2.5	0.0121	0.0115	5.2	0.0122	0.0113	8.0
3	0.0123	0.0122	0.82	0.0127	0.0125	1.6	0.0123	0.0121	1.7
4	0.0135	0.0133	1.5	0.0133	0.0133	0	0.0132	0.0128	3.1

5	0.0116	0.0121	4.1	/	/	/	0.0119	0.0114	4.3
6	0.0114	0.0115	0.87	0.0113	0.0120	5.8	0.0116	0.0118	1.7

注：$A_{\bar{x}_i}$为各实验室挥发酚自动分析仪 3 次测定均值；$B_{\bar{x}_i}$为各实验室参与方法验证人员按照 HJ 503 手工测定 3 次均值；RE_i 相对误差。

$$RE_i=\frac{|A\overline{x_i}-B\overline{x_i}|}{B\overline{x_i}}\times 100\%$$

6 家实验室（除 5 号实验室所在区域无法采集地下水）分别对地表水、地下水、饮用水进行比对分析，相对误差范围分别为 0.82%-8.5%、0%-12.0%、1.7%-8.0%。

5.8 方法验证报告及记录

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。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。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

参照 HJ 168 的规定，分别组织 6 家有资质的实验室开展方法验证。根据影响方法的前处理位、检出限、精密度、准确度、人机比对的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，确定样品含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按照要求完成方法验证报告。

6.1.1 前处理位考察和残留警戒值考察

挥发酚自动分析仪只具有一个前处理位，且只在同一个前处理位进行萃取，可以采用检出限或精密度的数据。

残留警戒值考察：测定曲线最高点 0.04mg/L 样品后测定空白样品，测定次数 n≥2 组，若空白样品结果不满足方法标准中空白要求，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。

6.1.2 **检出限**

六家实验室各自配制苯酚浓度为 0.0012 mg/L 的样品平行测定≥7 次，按照 HJ 168 中规定，根据 n 次测定的标准偏差 S，计算方法的检出限，并以 4 倍的检出限作为方法的测定下限。最后汇总六家实验室所得检出限的结果。

6.1.3 **精密度**

在标准方法适用范围内，六家实验室对地表水、地下水、饮用水的挥发酚实际样品进行精密度考察。实际样品未检出时，进行加标，加标浓度为 0.012mg/L。

随机选取 6 个不同的进样位，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。

6.1.5 **正确度**

六家实验室分别对低、中、高有证标准样品进行测定，每个样品测试 3 次。

6.1.6 **实际样品测定人机比对**

在标准方法适用范围内的每种类型中，选择一个实际样品进行测定，实际样品未检出时，进行加标，加标浓度为 0.012mg/L 的实际样品进行测定。

实际样品类型为：地表水、地下水和饮用水，各 3 个平行样，同批次带有证标样分析。实际样品手工分析同时进行（测定平行样 n=3），样品类别及数量与仪器分析一致，分析过程带有证标准样品分析(测定平行样 n=3)。

6.2 验证实验室和验证人员

参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函[2009]10 号）的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。1-四川省广安生态环境监测中心站、2-四川省宜宾生态环境监测中心站、3-乐山市峨眉山生态环境局、4-泸州市纳溪生态环境监测和应急服务中心、5-成都市污染源中心龙泉驿监测站、6-成都市污染源中心崇州监测站。验证人员基本情况见表 6-1。

表 6-1 参与方法验证实验室、验证人员基本情况表

姓名	性别	年龄	职务/职称	所学专业	从事相关分析工作年限	验证单位

傅雪红	女	47	技术员	环境监测	29	四川省宜宾生态环境监测中心站
李文梦	女	30	助理工程师	环境监测	2	
刘恒	女	33	工程师	环境监测	11	四川省广安生态环境监测中心站
杜海兵	男	36	工程师	环境监测	9	
刘中平	男	40	工程师	环境监测	16	乐山市峨眉山生态环境局
廖宁	男	37	助理工程师	环境监测	7	
沈璐	女	39	助理工程师	环境监测	10	成都市污染源监测中心龙泉驿监测站
姜滔	女	32	助理工程师	环境监测	9	
温正兰	男	39	工程师	环境监测	13	泸州市纳溪生态环境监测和应急服务中心
杜刚	男	38	工程师	环境监测	11	
刘衍青	男	45	工程师	环境监测	12	成都市污染源监测中心崇州监测站
王军	男	37	高级工程师	环境监测	10	

6.3 方法验证过程

（1）首先，通过调查省内环境监测系统挥发酚自动分析仪现使用情况，根据调查表，选择现有的 2 个品牌厂家的仪器进行方法验证原则，确定参与方法验证单位。按照验证方案准备实验用品，与验证单位商定验证时间。在方法验证前，要求参加验证的人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中使用的试剂和材料、仪器和设备、分析步骤等等符合方法相关要求。待验证的挥发酚自动分析仪状态良好。

（2）汇总 6 家验证实验室的方法验证试验结果，编制形成方法验证报告，详见附件 1。

6.4 方法验证结论

按照 HJ 168 的要求，6 家验证实验室测定的结果表明：

（1）残留警戒值

六家实验室进行残留测试，残留警戒值均为 0.04mg/L。

（2）检出限

六家实验室分别对浓度为 0.0012mg/L 样品进行分析，仪器分析方法的检出限均小于 0.0003mg/L。

（3）精密度

六家实验室对多种类型挥发酚的实际样品（包括地表水、地下水、饮用水）加标后进行

6 次平行分析测定，加标浓度为 0.012mg/L，所得的相对标准偏差范围分别为 1.1%~6.3%、1.7%~6.4%、1.5%~3.6%。

（4）准确度

六家实验室分别对低浓度 200373（14.4±1.5ug/L）或 200356（14.9±1.2ug/L）、中浓度 200367（32.1±2.3ug/L）或 200372（42.2±2.9ug/L）、高浓度 200368（67.7±3.4ug/L）或 200374（87.1±3.3ug/L）的有证标准样品进行 3 次平行测定，均在质控范围，相对误差范围为 0.47%-6.2%。

（5）人机比对结果

六家实验室分别对辖区内地表水、地下水和饮用水进行比对分析，相对误差范围分别为 0.82%-8.5%、0%-12.0%、1.7%-8.0%。

综上，该技术规范能够较好地指导挥发酚自动分析仪的实验室方法验证。

7 参考文献

GB/T 32465　化学分析方法验证确认和内部质量控制要求

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

GB/T 5750.3　生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制

HJ 91.2　地表水监测技术规范

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 212　污染物在线监控（监测）系统数据传输标准

HJ 354　水污染源在线监测系统（CODcr、NH_3-N 等）验收技术规范

HJ 503　水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法

HJ 630　环境监测质量管理技术导则

RB/T 208　化学实验室内部质量控制 比对试验

附件 1

方法验证报告

方法名称：实验室水质挥发酚自动分析仪方法验证技术规范

项目承担单位：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

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

项目负责人及职称：唐微微（高级工程师）

通讯地址及电话：成都市锦江区海桐街 69 号 电话：13568833242

报告编写人及职称：唐微微（高级工程师）

报告日期：2025 年 6 月 18 日

1.原始测试数据

本方法的 6 家验证实验室依次为：1-四川省广安生态环境监测中心站、2-四川省宜宾生态环境监测中心站、3-乐山市峨眉山生态环境局、4-泸州市纳溪生态环境监测和应急服务中心、5-成都市污染源中心龙泉驿监测站、6-成都市污染源中心崇州监测站。对《实验室水质挥发酚自动分析仪方法验证技术规范》进行方法验证的结果进行汇总统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务/职称	所学专业	从事相关分析工作年限	验证单位
傅雪红	女	47	技术员	环境监测	29	四川省宜宾生态环境监测中心站
李文梦	女	30	助理工程师	环境监测	2	
刘恒	女	33	工程师	环境监测	11	四川省广安生态环境监测中心站
杜海兵	男	36	工程师	环境监测	9	
刘中平	男	40	工程师	环境监测	16	乐山市峨眉山生态环境局
廖宁	男	37	助理工程师	环境监测	7	
沈璐	女	39	助理工程师	环境监测	10	成都市污染源监测中心龙泉驿监测站
姜滔	女	32	助理工程师	环境监测	9	
温正兰	男	39	工程师	环境监测	13	泸州市纳溪生态环境监测和应急服务中心
杜刚	男	38	工程师	环境监测	11	
刘衍青	男	45	工程师	环境监测	12	成都市污染源监测中心崇州监测站
王军	男	37	高级工程师	环境监测	10	

附表 1-2 参加验证单位仪器情况登记表

验证单位	仪器厂家	型号	出厂编号	仪器状态
四川省广安生态环境监测中心站	上海昂林	OL2020N	N2020000052401001	良好
四川省宜宾生态环境监测中心站	青岛顺晰	3100Pro 型	BAAAZE-YFYJZLCLQ-014	良好
乐山市峨眉山生态环境局	青岛顺晰	3100Pro 型	AIAZZH35024	良好

验证单位	仪器厂家	型号	出厂编号	仪器状态
成都市污染源监测中心龙泉驿监测站	上海昂林	OL2020N	N20300000524070009	良好
泸州市纳溪生态环境监测和应急服务中心	上海昂林	OL2020	20200000322070005	良好
成都市污染源监测中心崇州监测站	青岛顺晰	3100	BCAABI-YFYJSZDCSFXY-002	良好

附表 1-3 使用试剂（溶剂）登记表

验证单位	试剂（溶剂）名称	生产厂家	规格	纯度	备注
四川省广安生态环境监测中心站	4-氨基安替比林	国药集团化学试剂有限公司	25g/瓶	AR	/
	铁氰化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司	500g/瓶	AR	/
	氯化铵	天津市兴复科技发展有限公司	500g/瓶	AR	/
	氨水	天津市兴复科技发展有限公司	500mL/瓶	AR	/
	三氯甲烷	重庆川东化工（集团）有限公司	500mL/瓶	GR	/
	挥发酚标准物质（500mg/L)	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所	20mL/瓶	/	102321
四川省宜宾生态环境监测中心站	4-氨基安替比林	国药	25g/瓶	AR	/
	铁氰化钾	成都科龙	500g/瓶	AR	/
	氯化铵	成都科隆	500g/瓶	AR	/
	氨水	成都科隆	500mL/瓶	GR	/
	三氯甲烷	重庆川东	500mL/瓶	GR	/
	挥发酚标准物质	生态环境部环境发展中	20mL/瓶	/	102320

	（500mg/L)	心环境标准样品研究所			
乐山市峨眉山生态环境局	4-氨基安替比林	山东西亚化学有限公司	25g/瓶	GR	/
	铁氰化钾	山东西亚化学有限公司	500g/瓶	GR	/
	氯化铵	成都市科隆化学品有限公司	500g/瓶	GR	/
	氨水	天津市科密欧化学试剂有限公司	500ml/瓶	AR	/
	三氯甲烷	四川西陇科学有限公司	500ml/瓶	AR	/
	挥发酚标准物质（1000mg/L)	生态环境部环境发展中心环境标志样品研究所	20ml/瓶	/	102322
成都市污染源监测中心龙泉驿监测站	4-氨基安替比林	天津市光复精细化工研究所	25g/瓶	GR	/
	铁氰化钾	天津市光复科技发展有限公司	500g/瓶	AR	/
	氯化铵	成都科龙化工试剂厂	500g/瓶	GR	/
	氨水	成都金山化学试剂有限公司	2500mL/瓶	AR	/
	三氯甲烷	成都市科隆化学品有限公司	500mL/瓶	AR	/
	挥发酚标准物质（500mg/L)	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所	20ml/瓶	/	102321
泸州市纳溪生态环境监测和应急服务中心	4-氨基安替比林	Sigma	100g/瓶	GR	/
	铁氰化钾	天津市津东天正精细化学试剂厂	500g/瓶	AR	/
	氯化铵	成都市科龙化工试剂厂	500g/瓶	AR	/
	氨水	重庆川东化工（集团）有限公司	500ml/瓶	AR	/

	三氯甲烷	重庆川东化工（集团）有限公司	500ml/瓶	AR	/
	挥发酚标准物质（500mg/L)	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所	20ml/瓶	/	102321
成都市污染源监测中心崇州监测站	4-氨基安替比林	上海阿拉丁生化科技股份有限公司	100g/瓶	98%	/
	铁氰化钾	上海阿拉丁生化科技股份有限公司	500g/瓶	A.R	/
	氯化铵	成都金山化学试剂有限公司	500g/瓶	A.R	/
	氨水	重庆万盛川东化工有限公司	500ml/瓶	A.R	/
	三氯甲烷	成都市科隆化学品有限公司	500ml/瓶	G.R	/
	挥发酚标准物质（500mg/L)	生态环境部发展中心环境标准样品研究所	20ml/瓶	/	102322

1.2 残留警戒值确认

附表1-4为6家实验室挥发酚自动分析仪在测定范围内仪器残留警戒值原始测试数据。每个浓度和空白测试次数≥2。

附表 1-4 残留警戒值测试数据

实验室号	测试浓度 mg/L		
1	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
2	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
3	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
4	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
5	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
6	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003

1.3 方法的检出限和测定下限数据

附表 1-5 为 6 家实验室挥发酚自动分析仪检出限的原始测试数据。

附表 1-5 检出限原始测试数据

实验室号		1	2	3	4	5	6
测定次数/测定值（mg/L）	1	0.00123	0.00109	0.00120	0.00102	0.00160	0.00113
	2	0.00123	0.00122	0.00129	0.00102	0.00151	0.00108
	3	0.00142	0.00125	0.00123	0.000856	0.00149	0.00104
	4	0.00132	0.00103	0.00133	0.00110	0.00153	0.00111
	5	0.00132	0.00118	0.00131	0.000936	0.00141	0.00102
	6	0.00142	0.00126	0.00133	0.000936	0.00154	0.00094
	7	0.00142	0.00114	0.00113	0.00102	0.00161	0.00091
标准偏差 (mg/L)		0.000086	0.000086	0.000075	0.000078	0.000068	0.000083
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.00027	0.00027	0.00024	0.00025	0.00021	0.00026
测定下限(mg/L)		0.0011	0.0011	0.00096	0.0010	0.00084	0.0010

1.4 精密度

附表 1-6、附表 1-7 和附表 1-8 分别为 6 家实验室（除 5 号实验室所在区域无法采集地下水）挥发酚自动分析仪实际样品地表水、地下水和饮用水测定精密度原始数据。

附表 1-6 精密度测试原始数据（地表水）

实验室号	测定值（mg/L）						均值 (mg/L)	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6		
1	0.0136	0.0123	0.0130	0.0114	0.0124	0.0119	0.0124	6.3
2	0.0117	0.0129	0.0117	0.0134	0.0131	0.0120	0.0125	6.1
3	0.0127	0.0120	0.0123	0.0123	0.0131	0.0127	0.0125	3.1
4	0.0157	0.0167	0.0157	0.0151	0.0153	0.0164	0.0158	3.9
5	0.0115	0.0118	0.0116	0.0115	0.0117	0.0117	0.0117	1.1
6	0.0111	0.0112	0.0110	0.0110	0.0114	0.0114	0.0112	1.6

附表 1-7 精密度测试原始数据（地下水）

实验室号	测定值（mg/L）						均值 (mg/L)	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6		
1	0.0137	0.0136	0.0129	0.0120	0.0117	0.0127	0.0128	6.4
2	0.0118	0.0124	0.0127	0.0124	0.0119	0.0126	0.0123	3.0
3	0.0127	0.0131	0.0125	0.0133	0.0131	0.0125	0.0128	2.8
4	0.0161	0.0163	0.0161	0.0161	0.0159	0.0154	0.0160	2.1
5	/	/	/	/	/	/	/	/
6	0.0109	0.0113	0.0111	0.0111	0.0110	0.0114	0.0111	1.7

附表 1-8 精密度测试原始数据（饮用水）

实验室号	测定值（mg/L）						均值 (mg/L)	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6		
1	0.0115	0.0113	0.0118	0.0110	0.0112	0.0119	0.0115	3.1
2	0.0130	0.0125	0.0128	0.0127	0.0123	0.0119	0.0125	3.1
3	0.0129	0.0123	0.0116	0.0118	0.0120	0.0123	0.0121	3.6
4	0.0124	0.0130	0.0132	0.0133	0.0124	0.0128	0.0128	3.0
5	0.0118	0.0122	0.0121	0.0118	0.0119	0.0121	0.0119	1.5
6	0.0112	0.0118	0.0121	0.0114	0.0116	0.0115	0.0116	2.7

1.5 正确度

附表 1-9 为 6 家实验室挥发酚自动分析仪标准样品测定正确度原始数据。

附表 1-9 正确度测试原始数据

实验室号	200373（14.4±1.5ug/L）			200356（14.9±1.2ug/L）			200367（32.1±2.3ug/L）			200372（42.2±2.9ug/L）			200368（67.7±3.4ug/L）			200374（87.1±3.3ug/L）		
1	13.7	13.7	13.7	/	/	/	/	/	/	44.0	44.0	42.6	69.5	70.9	67.1	/	/	/
2	14.4	14.5	14.4	/	/	/	32.0	32.0	31.8	/	/	/	65.8	65.8	65.9	/	/	/
3	13.5	13.1	13.9	/	/	/	/	/	/	41.6	42.6	43.1	/	/	/	90.0	86.4	89.0
4	14.9	14.2	13.9	/	/	/	/	/	/	41.8	42.4	41.8	/	/	/	85.2	87.2	84.0
5	/	/	/	15.5	15.1	15.5	31.6	31.7	31.3	/	/	/	67.5	67.1	66.8	/	/	/
6	14.5	14.6	14.4	/	/	/	/	/	/	43.0	42.8	42.6	/	/	/	89.1	90.0	87.7

1.6 实际样品人机比对分析

附表 1-10 为 6 家实验室（除 5 号实验室所在区域无法采集地下水）挥发酚自动分析仪实际样品测定和手工分析原始数据。

附表 1-10 实际样品分析和手工分析原始数据

样品类型	实验室号	自动仪测定(mg/L)	相对标准	均值(mg/L)	手工分析测定(mg/L)	相对标准	均值(mg/L)	相对误差%

		1	2	3	偏差RSD%		1	2	3	偏差RSD%		
地表水		0.0114	0.0119	0.0124	4.2	0.0119	0.0124	0.0131	0.0134	3.8	0.0130	8.5
地下水	1	0.0120	0.0117	0.0127	4.1	0.0121	0.0107	0.0109	0.0108	0.9	0.0108	12.0
饮用水		0.0118	0.0112	0.0119	3.4	0.0116	0.0118	0.0115	0.0121	2.5	0.0118	1.7
地表水		0.0117	0.0129	0.0123	4.9	0.0123	0.0118	0.0121	0.0121	1.7	0.0120	2.5
地下水	2	0.0118	0.0124	0.0121	2.5	0.0121	0.0112	0.0128	0.0125	2.6	0.0115	5.2
饮用水		0.0111	0.0125	0.0130	8.2	0.0122	0.0111	0.0115	0.0113	1.8	0.0113	8.0
地表水		0.0127	0.0120	0.0123	2.6	0.0123	0.0120	0.0123	0.0124	1.7	0.0122	0.86
地下水	3	0.0127	0.0131	0.0125	2.5	0.0127	0.0126	0.0128	0.0121	2.9	0.0125	1.6
饮用水		0.0129	0.0123	0.0116	5.1	0.0123	0.0119	0.0120	0.0125	2.7	0.0121	1.7
地表水		0.0136	0.0134	0.0137	2.2	0.0135	0.0133	0.013	0.0136	2.3	0.0133	1.5
地下水	4	0.0134	0.0131	0.0136	3.8	0.0133	0.0134	0.0131	0.0135	1.5	0.0133	0
饮用水		0.0133	0.0131	0.0135	3.0	0.0132	0.0128	0.0125	0.0131	2.3	0.0128	3.1
地表水		0.0115	0.0117	0.0116	0.86	0.0116	0.0119	0.0122	0.0122	1.4	0.0121	4.1
地下水	5	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
饮用水		0.0117	0.0119	0.0121	1.7	0.0119	0.0114	0.0112	0.0115	1.34	0.0114	4.3
地表水		0.0114	0.0113	0.0115	0.70	0.0114	0.0112	0.0118	0.0116	2.6	0.0115	0.87
地下水	6	0.0114	0.0118	0.0115	2.7	0.0113	0.0114	0.0118	0.0128	5.8	0.0120	5.8
饮用水		0.0114	0.0110	0.0117	1.7	0.0116	0.0113	0.0118	0.0121	3.4	0.0118	1.7

2.方法验证数据汇总

2.1 残留警戒值确认

附表 2-1 残留警戒值测试数据

实验室号	测试浓度 mg/L		
1	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
2	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
3	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
4	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
5	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003
6	残留值	0.04	0.04
	空白样	<0.0003	<0.0003

挥发酚自动分析仪残留警戒值为 0.04mg/L。

2.2 方法检出限和测定下限数据汇总

附表 2-1 方法检出限、测定下限数据汇总表

实验室号	1	2	3	4	5	6
检出限 (mg/L)	0.00028	0.00027	0.00024	0.00025	0.00021	0.00026
测定下限(mg/L)	0.0011	0.0011	0.00096	0.0010	0.00084	0.0010

挥发酚自动分析仪方法检出限和测定下限都满足 HJ 503 要求。

2.3 方法精密度数据汇总

附表 2-2 实际样品精密度数据汇总表（mg/L）

实验室号	地表水			地下水水			饮用水		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD%	$\bar{x}_i$	S_i	RSD%	$\bar{x}_i$	S_i	RSD%
1	0.0124	0.000781	6.3	0.0128	0.000814	6.4	0.0115	0.000351	3.1
2	0.0125	0.000750	6.1	0.0123	0.000366	3.0	0.0125	0.000414	3.1
3	0.0125	0.000382	3.1	0.0128	0.000359	2.8	0.0121	0.000432	3.6
4	0.0158	0.000618	3.9	0.0160	0.000329	2.1	0.0128	0.000386	3.0
5	0.0117	0.000123	1.1	/	/	/	0.0120	0.000178	1.5

6	0.0112	0.000183	1.6	0.0111	0.000186	1.7	0.0116	0.000316	2.7

六家实验室（除 5 号实验室所在区域无法采集地下水）对不同类型的实际样品进行加标分析测定，包括地表水、地下水和饮用水，所得的相对标准偏差范围为 1.1%~6.3%、1.7%~6.4%、1.5%~3.6%。

2.4 正确度数据汇总

附表 2-3 方法准确度数据汇总表

实验室号	200373（14.4±1.5ug/L）		200356（14.9±1.2ug/L）		200367（32.1±2.3ug/L）		200372（42.2±2.9ug/L）		200368（67.7±3.4ug/L）		200374（87.1±3.3ug/L）	
	$\bar{x}_i$	REi	$\bar{x}_i$	REi	$\bar{x}_i$	REi	$\bar{x}_i$	REi	$\bar{x}_i$	REi	$\bar{x}_i$	REi
1	13.7	4.8	/	/	/	/	43.5	3.1	69.2	2.2	/	/
2	14.5	0.69	/	/	31.8	0.93	/	/	65.8	2.8	/	/
3	13.5	6.2	/	/	/	/	42.4	0.47	/	/	88.5	1.6
4	14.3	0.69	/	/	/	/	42.0	0.47	/	/	85.5	1.8
5	/	/	15.4	3.4	31.5	1.9	/	/	67.1	0.89	/	/
6	14.5	0.69	/	/	/	/	42.8	1.4	/	/	88.9	2.1

六家实验室分别对低浓度 200373（14.4±1.5ug/L）或 200356（14.9±1.2ug/L）、中浓度 200367（32.1±2.3ug/L）或 200372（42.2±2.9ug/L）、高浓度 200368（67.7±3.4ug/L）或 200374（87.1±3.3ug/L）的有证标准样品进行 3 次平行测定，均在质控范围内，相对误差范围为 0.47%-6.2%。

2.5 实际样品人机比对数据汇总

附表 2-4 实际样品和人机比对测试结果汇总表（mg/L）

实验室号	地表水			地下水			饮用水		
	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	REi	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	REi	$A_{\bar{x}_i}$	$B_{\bar{x}_i}$	REi
1	0.0119	0.0130	8.5	0.0121	0.0108	12.0	0.0116	0.0118	1.7
2	0.0123	0.0120	2.5	0.0121	0.0115	5.2	0.0122	0.0113	8.0
3	0.0123	0.0122	0.82	0.0127	0.0125	1.6	0.0123	0.0121	1.7
4	0.0135	0.0133	1.5	0.0133	0.0133	0	0.0132	0.0128	3.1
5	0.0116	0.0121	4.1	/	/	/	0.0119	0.0114	4.3
6	0.0114	0.0115	0.87	0.0113	0.0120	5.8	0.0116	0.0118	1.7

六家实验室分别对地表水、地下水、饮用水进行比对分析，相对误差范围为 0.82%-8.5%、0%-12.0%、1.7%-8.0%。

注：$A_{\bar{x}_i}$为各实验室挥发酚自动分析仪 3 次测定均值；$B_{\bar{x}_i}$为各实验室参与方法验证人员按照

HJ 503 手工测定 3 次均值；RE_i 相对误差。

$$RE_i=\frac{|A\overline{x_i}-B\overline{x_i}|}{B\overline{x_i}}\times 100\%$$

3.方法验证结论

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，六家有资质的实验室测定的结果表明：

（2）残留警戒值

六家实验室进行残留测试，残留警戒值均为 0.04mg/L。

（3）检出限

六家实验室用实验室空白水，配制 7 个浓度为 0.0012 mg/L 的样品进行检出限实验，仪器分析方法的检出限均小于 0.0003mg/L。

（3）精密度

六家实验室对多种类型挥发酚的实际样品进行 6 次平行分析测定，包括地表水、地下水、饮用水，均对样品加标后进行精密度考察，加标浓度为 0.012mg/L，所得的相对标准偏差范围为 1.1%~6.3%、1.7%~6.4%、1.5%~3.6%。

（4）准确度

六家实验室分别对低浓度 200373（14.4±1.5ug/L）或 200356（14.9±1.2ug/L）、中浓度 200367（32.1±2.3ug/L）或 200372（42.2±2.9ug/L）、高浓度 200368（67.7±3.4ug/L）或 200374（87.1±3.3ug/L）的有证标准样品进行 3 次平行测定，均在质控范围，相对误差范围为 0.47%-6.2%。

（5）人机比对结果

六家实验室分别对辖区内地表水、地下水和饮用水进行比对分析，相对误差范围为 0.82%-8.5%、0%-12.0%、1.7%-8.0%。

综上，该技术规范能够较好地指导挥发酚自动分析仪的实验室方法验证。