

附件 2

生态环境监测机构资质认定化学监测 方法验证技术规定

中国环境监测总站

2023 年 12 月

目 录

1 适用范围.....	4
2 规范性引用文件.....	4
3 术语和定义.....	4
4 化学监测方法的分类.....	5
5 基本条件确认.....	6
6 方法性能指标的验证.....	8
7 实际监测.....	12
附件 A（资料性附录）化学监测方法验证典型案例.....	14

前 言

本技术规定是《生态环境监测机构资质认定方法验证通用技术指南》（以下简称《通用技术指南》）的配套文件，是生态环境监测机构开展化学监测方法验证的指导性文件。旨在规范生态环境监测机构化学监测方法的验证活动，确保方法验证过程科学合理，评价结论客观可靠。

本技术规定为首次发布，依据《通用技术指南》，综合考虑生态环境监测中水和废水、环境空气和废气、海水、土壤、沉积物、固体废物等要素的化学监测方法特性，并结合操作实践经验而制定。主要参考《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）、《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》（GB/T 27417-2017）和《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）等。如有相关标准规范发布，则以其标准规范要求为准。

本技术规定从基本条件确认、方法性能指标的验证、实际监测 3 个方面，对生态环境监测机构开展的化学监测方法的验证活动，从操作层面给出了指导性的建议。

本技术规定的附录 A 为资料性附录。

本技术规定由中国环境监测总站组织编制。

本技术规定主要起草单位：中国环境监测总站、天津市生态环境监测中心、山西省环境监测保障中心、海南省生态环境监测中心

本技术规定主要起草人员：王琳、米方卓、冯丹、陈表娟、杨炯、李静、关玉春、郭晶晶、林冬

本技术规定自 2024 年 5 月 1 日实施，由中国环境监测总站解释。

生态环境监测机构资质认定化学监测方法验证技术规定

1 适用范围

本规定明确了生态环境监测机构（以下简称“机构”）开展化学监测方法验证活动的技术要求，包括基本条件确认、方法性能指标的验证和实际监测。

本规定适用于机构在申请资质认定时实施的化学监测方法验证活动，其他生态环境监测专项工作也可参考使用。

2 规范性引用文件

本规定引用了下列文件或其中的内容。凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本规定。

HJ 61	辐射环境监测技术规范
HJ 168	环境监测分析方法标准制订技术导则
	《生态环境监测机构资质认定方法验证通用技术指南》

3 术语和定义

《通用技术指南》中的术语和定义，以及下列术语和定义适用于本规定。

3.1 化学监测方法（chemical method）

化学监测方法是以物质的化学反应为基础的分析方法，按照测定原理和所用分析仪器，又可分为重量法、容量法、电化学法、光谱法（红外分光光度法、可见分光光度法、紫外分光光度法、气相分子吸收光谱法、荧光分光光度法、原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法等）、色谱法（离子色谱法、液相色谱法、气相色谱法等）、质谱法（气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法、电感耦合等离子体质谱法等）、 γ 能谱法、放射化学法。

4 化学监测方法的分类

4.1 重量法

重量法是指将样品中待测组分与试样中的其他组分分离，由称得的质量计算被测组分含量的定量方法。按照分离方法不同，重量法可分为沉淀重量法、挥发重量法和提取重量法。

4.2 容量法

容量法又称滴定法，是指根据与被测物质完全反应时所消耗的某种已知浓度的试剂溶

液（标准溶液）的体积，进而计算得到待测物质含量的方法。

4.3 电化学法

电化学法是指利用待测物质在溶液中的电化学性质及其变化，测定其含量的定量方法，包括电位分析法、库仑分析法、极谱分析法和溶出伏安法等。

4.4 光谱法

光谱法是指以光的吸收、辐射、散射等性质为基础对待测物质进行定量的分析方法，包括红外分光光度法、可见分光光度法、紫外分光光度法、气相分子吸收光谱法、荧光分光光度法、原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法等。

4.5 色谱法

色谱法是指利用被分析试样中各组分在不同的两相中溶解-解析、吸附-脱附或其他亲和作用性能的差异，对样品中待测物质进行分离、测定的分析方法，包括离子色谱法、气相色谱法、液相色谱法等。

4.6 质谱法

质谱法是指将待测物质的分子转变成带电粒子，利用磁场或交变电场，使离子按照质量大小分离，形成质谱，进行定性定量分析的方法，包括气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法、电感耦合等离子体质谱法等。

4.7 γ 能谱法

利用 γ 放射性核素在衰变过程中伴随发射具有特征能量的 γ 射线，采用 γ 能谱仪测量和分析 γ 射线能谱，通过峰位置（ γ 射线能量）确定待测物质中核素种类，通过峰面积确定核素含量的方法。

4.8 放射化学法

放射化学分析通常包括化学分离和放射性测量两部分。采用沉淀、萃取、离子交换、色层、电化学等方法分离和纯化待测物质中元素，采用 α 能谱仪、液闪谱仪、 α 、 β 测量仪等测量放射性核素发射的 α 和 β 粒子数，从而确定待测物质中核素含量。包括总 α 和总 β 放射性测量，氡、碳-14、锶-90、铯-137、钋-210等核素测量。

5 基本条件确认

5.1 人员

5.1.1 参加化学监测方法验证的人员应符合《通用技术指南》相关要求，至少1人应具备化学或相关专业大专以上学历，并有3年以上化学相关领域实验室分析或现场监测经历；如

果专业背景不满足要求，应有 5 年以上化学相关领域实验室分析或现场监测经历。采样和现场监测验证的人员应至少 2 名。

5.1.2 参加化学监测方法验证的人员应了解和熟悉所验证的方法相关领域的检测方法基本原理、化学分析基本操作、相关仪器设备的使用和维护要求、数据处理方法、质量控制技术等。

5.1.3 参加化学监测方法验证的人员应经过相应培训，培训内容包括但不限于：拟验证的标准方法、相关技术规范和作业指导书等。

5.2 仪器设备

5.2.1 按照《通用技术指南》5.2.1 和 5.2.2 配备仪器设备。

5.2.2 确认仪器设备（包括配套软件）的功能和配置满足标准方法或技术规范的要求，如检测器类型、进样器类型、测定模式、辅助功能等。

5.2.3 确认仪器设备的性能满足标准方法或技术规范的要求，包括测量范围、分辨率、重复性、准确度等级等，可采用以下 2 种方法：

a) 对测量结果有影响的仪器设备应经过检定或校准，检定/校准结果应满足标准方法要求；

b) 不需要检定/校准的仪器设备，如标准方法中规定了仪器设备的性能要求，应根据仪器使用说明书等逐一确认。

5.3 标准物质及主要试剂耗材

5.3.1 按照《通用技术指南》5.3.1 配备标准物质及试剂耗材。

5.3.2 应尽量选择有证标准物质，确认标准物质有效期、规格、基质类型、成分、溶剂、浓度及不确定度等满足标准方法要求。

5.3.3 确认主要试剂的规格、纯度、不确定度等满足标准方法要求，按照标准方法要求对关键试剂进行符合性检查。

5.3.4 确认主要耗材的功能和特性，如规格类型、尺寸、性能、材质、特殊功能等满足标准方法要求，按照标准方法要求对关键耗材进行符合性检查。

5.4 环境条件

5.4.1 按照《通用技术指南》5.4.1 要求识别和控制环境条件。化学监测方法中应识别和控制的主要环境因素一般包括温度、湿度、不相容区域的隔离、交叉污染控制等。

5.4.2 如标准方法或相关技术规范中规定了环境条件控制的要求，机构应具备监测、控制和记录环境条件的能力，并在方法验证前逐一进行确认。

5.5 安全防护设施和设备

5.5.1 按照《通用技术指南》5.5.1 和 5.5.2 要求配置安全防护设施设备和个人安全防护用品。化学监测方法常用安全防护设施和设备通常包括：通风柜、洗眼装置、烟雾报警装置、易燃易爆气体泄漏报警装置、灭火装置、喷淋装置、有毒有害气体防护设备（口罩、

呼吸过滤器等)等。

5.5.2 如标准方法、相关技术规范以及相关管理制度中规定了特殊的安全防护要求，应列出配置的安全防护设施设备和个人安全防护用品，逐一进行确认。

5.6 原始记录的确认

根据标准方法要求，对拟采用的采样/检测原始记录进行适用性核查。若发现现有原始记录不能体现标准方法的完整关键信息，应对现有原始记录进行修订或重新设计，并按照机构文件管理要求进行受控。原始记录内容应包含但不限于以下内容：

- a) 检测任务信息：任务编号、采样记录、送检日期、分析日期；
- b) 依据的检测标准方法名称和编号，包括前处理过程所依据的标准方法名称和编号；
- c) 样品信息：样品编号、样品类别等；
- d) 监测项目名称；
- e) 仪器设备信息：包括前处理和检测分析仪器的规格、型号、仪器编号、校准溯源有效期、实验过程中所设置的仪器设备关键参数信息等；
- f) 所用标准物质信息：包括标准物质生产厂家、规格、批号、溯源有效期、配制日期等；
- g) 测试条件：包括仪器条件、环境条件（如温度、湿度等）等；
- h) 监测过程的关键信息：包括校准曲线或仪器校准过程、与计算有关的样品体积信息、实验观察结果、参考数据、监测结果等；
- i) 检出限；
- j) 计算公式；
- k) 质量控制结果评价：包括合格范围、测定结果和结果判定；
- l) 分析人员、复核人员和审核人员的识别和签名。

6 方法性能指标的验证

6.1 仪器测试条件设置

6.1.1 按照《通用技术指南》6.2.1 要求设置测试仪器条件。

6.1.2 各类化学监测方法的主要测试仪器条件主要包括表 1 内容。

表 1 各类化学监测方法的主要测试仪器条件

方法类型	常用仪器设备类型	测试仪器条件
重量法	烘箱、马弗炉、恒温恒湿设备（室）、天平	温度、湿度、时间
电化学法	离子计、库仑仪、伏安极谱仪	温度
光谱法	可见光吸收光谱仪	测定波长、比色皿厚度
	紫外吸收光谱仪	测定波长、比色皿材质和厚度
	红外吸收光谱仪	吸收波数、比色皿材质和厚度
	气相分子吸收光谱仪	光源、载气、载气流量、气源输出压力、测量方式、工作波长
	荧光分光光度仪	激发波长、发射波长、比色皿厚度
	火焰原子吸收光谱仪	光源、分析波长、通带宽度、灯电流、燃烧器高度、火焰类型、背景扣除方式
	石墨炉原子吸收光谱仪	光源、通带宽度、基体改进剂、干燥温度、灰化温度、原子化温度、清除温度、氦气流量、进样体积、分析波长、灯电流、背景扣除方式
	原子荧光光谱仪	负高压、灯电流、载气流量、原子化器温度、屏蔽气流量、分析线波长
	电感耦合等离子体发射光谱仪	分析波长、观测方式、观测高度、冷却器流量、载气流量、辅助气流量、功率
色谱法	离子色谱仪	检测器、淋洗条件、流速、色谱柱类型、抑制器及抑制方式、柱温
	气相色谱仪	色谱柱、进样口温度、流速（流量）、进样方式、分流比、进样体积、柱温（程序升温）、检测器类型、检测器温度
	液相色谱仪	色谱柱、流动相类型（流动相配比）、流动相梯度（梯度洗脱程序）、柱温、进样体积、流速、检测器类型、检测器波长
质谱法	气相色谱-质谱仪	色谱柱、进样口温度、流速（流量）、进样方式、进样体积、柱温（程序升温）、传输线温度、离子源类型、离子源温度、四极杆温度、离子化能量、采集方式（扫描方式）
	液相色谱-质谱仪	色谱柱、流动相类型、流动相梯度（梯度洗脱程序）、柱温、进样体积、流速、离子源类型、离子模式、离子化电压、离子源加热气体温度、扫描速率
	电感耦合等离子体质谱仪	射频功率、采样深度、炬管位置、载气流量、辅助气流量、调谐模式
γ 能谱法	高纯锗 γ 能谱仪	能量分辨率（全吸收峰半高全宽度）、相对探测效率、峰位漂移、本底计数、测量实时间和活时间
放射化学法	α 能谱仪	探测效率、本底计数、探头活性面积、样品源与探头距离、测量时间
	液闪谱仪	探测效率、本底计数、优值（FOM）、样品与闪烁液配比、道宽/能量、测量模式、样品循环数和单次测量时间、试样位置、淬灭指示参数测量模式
	α 、 β 测量仪	探测效率、本底计数、窜道因子、测量时间、测量盘尺寸

6.2 校准曲线或仪器校准

6.2.1 按照《通用技术指南》6.2.2 要求绘制校准曲线或进行仪器校准。一般情况下，各类化学监测方法的校准方式及主要相关参数包括但不限于表 2 内容。

表 2 各类化学监测方法的校准方式及主要相关参数

方法类型	常用仪器设备类型	校准方式及回归方式	主要相关参数
电化学法	离子计、库仑仪、伏安极谱仪	单点校准、两点校准、多点校准曲线（最小二乘法）	斜率、相关系数
光谱法	可见光吸收光谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）	斜率、相关系数
	紫外吸收光谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）	斜率、相关系数
	红外吸收光谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）	斜率、相关系数
	气相分子吸收光谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）	斜率、相关系数
	荧光分光光度仪	多点校准曲线（最小二乘法）	斜率、相关系数
	火焰原子吸收光谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）、标准加入法	斜率、相关系数
	石墨炉原子吸收光谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）、标准加入法	斜率、相关系数
	原子荧光光谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）	斜率、相关系数
	电感耦合等离子体发射光谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）	斜率、相关系数
色谱法	离子色谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）	斜率、相关系数
	气相色谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）	斜率、相关系数
	液相色谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）	斜率、相关系数
质谱法	气相色谱-质谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）、相对响应因子法	斜率、相关系数、相对响应因子的相对标准偏差
	液相色谱-质谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）、相对响应因子法	斜率、相关系数、相对响应因子的相对标准偏差
	电感耦合等离子体质谱仪	多点校准曲线（最小二乘法）、相对响应因子法	斜率、相关系数、相对响应因子的相对标准偏差
γ 能谱法	高纯锗 γ 能谱仪	能量刻度曲线（最小二乘法）	非线性

注：γ 能谱法分析中校准曲线称为“刻度曲线”。

6.2.2 校准曲线浓度点的选择应满足以下要求：

校准点数量和浓度原则上应与标准方法一致。若标准方法允许在一定范围内调整校准点数量和浓度，可根据日常实际样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。一般情况下，定量方法的校准曲线应至少包括 5 个校准点（不包括零点，曲线最低浓度点宜在测定下限附近）。

若方法按照浓度水平设置了不同校准曲线测定方式（如高含量和低含量），则需要对不同浓度范围的校准曲线进行验证。

6.3 检出限（判断限）和测定下限（探测下限）

6.3.1 按照《通用技术指南》6.2.3 要求验证方法检出限和测定下限，并根据实际情况详细描述验证过程，记录所有参与检出限计算的相关信息，如采样体积、滤膜面积、加标过程等。测定不包括采样过程，以最大取样量计算方法的检出限。一般情况下，按照 HJ 168 规定以 4 倍检出限作为测定下限。

6.3.2 在没有前处理的情况下，容量法也可按照 HJ 168 附录 A.1.3 计算方法检出限；离子选择电极法也可按照 HJ 168 附录 A.1.4 确定方法检出限；分光光度法也可以 0.01 吸光度对应的浓度作为方法检出限；色谱法和质谱法也可采用信噪比法确定检出限，用已知浓度的低浓度样品（一般为测定下限附近浓度的样品）与空白样品的测量信号进行比较，确定能够可靠检出的最小浓度，一般可接受的信噪比是 2:1 或 3:1。

6.3.3 γ 能谱法和放射化学法应按照标准方法的规定验证判断限和探测下限，若方法没有规定，应按照 HJ 61（8.2.1）的方法进行验证。

6.4 精密度

6.4.1 若标准方法中规定了精密度的要求或提供了相关验证结果，应按照《通用技术规定》

6.2.4.1 要求验证方法的精密度。通常采用对同一样品在重复性测量条件下测定 6 次的相对标准偏差评价化学监测方法的精密度。

6.4.2 实际样品的浓度应高于方法的测定下限（探测下限）。如无法获得浓度高于测定下限的实际样品，可采用实际样品加标方式验证。样品有检出时，加标浓度应为样品浓度的 0.5~3 倍；样品未检出时，加标浓度尽量选择测定范围内低浓度点（测定下限或探测下限附近浓度），加标过程应尽可能在监测过程最前端。

6.4.3 如无法获得满足验证要求的实际样品，也可采用标准物质配制样品进行精密度的验证，配制样品的浓度按照 6.4.2 确定，测定过程应覆盖取样、前处理和分析的监测过程。

6.5 正确度

6.5.1 按照《通用技术指南》6.2.5.1 要求验证方法的正确度。

6.5.2 有证标准样品（或质控样品）验证

在标准方法适用范围内的每个基质类型中，至少选择一个有证标准样品（或质控样品）进行方法正确度验证，重复性测定次数应至少 3 次。

6.5.3 实际样品加标回收率验证

在标准方法适用范围内的每个基质类型中，至少选择一个实际样品进行方法正确度验证，重复性测定次数应至少 3 次，并满足以下要求：

a) 样品有检出时，加标浓度应在校准曲线浓度范围内，控制在样品浓度的 0.5~3 倍；样品未检出时，加标浓度尽量选择测定范围内低浓度点（测定下限附近浓度），加标过程应尽可能在监测最前端。

b) 如无法获得满足验证要求的有证标准样品、质控样品或实际样品，可采用标准物质配制样品进行正确度的验证，配制样品的浓度尽量选择测定范围内低浓度点（测定下限附

近浓度），测定过程应覆盖取样、前处理和分析的监测过程。

6.6 不确定度

若标准方法规定监测结果须报出测量不确定度，应按照标准方法或相关技术规范的规定评估测量结果的不确定度。

6.7 方法性能指标验证结果的评价

6.7.1 检出限（判断限）和测定下限（探测下限）

验证所得检出限和测定下限应小于或等于标准方法要求的检出限和测定下限。若方法未规定检出限和测定下限，验证所得测定下限，应低于相关生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准、国际履约等生态环境管理工作中对目标物的最低限值浓度（含量）。验证所得判断限和探测下限应符合标准方法要求。

6.7.2 校准曲线

校准曲线相关系数、斜率、相对响应因子的相对标准偏差等参数应符合标准方法或相关技术规范的要求。若标准方法未规定校准曲线相关要求，校准曲线相关系数应不低于0.995。

6.7.3 精密度

验证所得结果应符合标准方法实验室内相对标准偏差的相关要求；若标准方法给出了多家实验室验证结果，应小于或等于标准方法中近似浓度水平样品的实验室内相对标准偏差最大值。

6.7.4 正确度

有证标准样品（或质控样品）测定结果应均在不不确定度范围内，或符合标准方法加标回收率、误差或相对误差的要求。加标回收率的测定结果均应符合标准方法质量保证和质量控制中回收率的要求，或符合回收率最终值范围的要求。

6.7.5 不确定度

测量不确定度评估结果应符合标准方法要求。

7 实际监测

7.1 实际样品的选择

7.1.1 监测对象为实际样品的，按照《通用技术指南》7.1和7.2要求进行实际样品测定。

7.1.2 如无法获得有检出的实际样品，可采用实际样品加标方式验证。样品有检出时，加标浓度应为样品浓度的0.5~3倍；样品未检出时，加标浓度尽量选择测定范围内低浓度点（测定下限附近浓度），加标过程应尽可能在监测过程最前端。

7.1.3 如无法获得满足验证要求的实际样品，也可采用标准物质配制样品进行精密度的验证，配制样品的浓度尽量选择测定范围内低浓度点（测定下限附近浓度），测定过程应覆盖取样、前处理和分析的监测过程。

7.2 样品采集和保存

7.2.1 涉及环境空气和废气的监测项目必须对样品采集过程（包括采样前的准备、采样和运输过程等）进行验证。当标准方法中包括抽样（采样/取样）程序时，按标准方法进行验证，否则按相关技术规范进行验证。

7.2.2 标准方法或相关技术规范中对采样过程有特殊要求的，需详细描述采样过程，否则仅说明采样依据、样品类型和保存方式即可。

7.3 样品前处理

7.3.1 根据实际情况详细描述样品前处理过程，包括前处理条件、操作过程、关键实验现象等。

7.3.2 如标准方法中涉及多种可选择的前处理方法，应根据本机构自身具备的条件选择相应的前处理方法进行验证。

7.4 现场监测

废气等现场监测方法应按照《通用技术指南》7.3 要求进行实际监测。

7.5 质量控制措施

7.5.1 根据标准方法要求选择质量控制措施，化学监测方法的质控措施主要包括：空白试验、标准样品测定、加标回收试验、平行样测定、（连续）校准等。

7.5.2 空白试验

按照标准方法要求进行空白试验，包括但不限于实验室空白、运输空白、全程空白、浸出液空白等，测定结果应符合标准方法要求。

7.5.3 标准样品测定或加标回收试验

根据实际情况详细描述标准样品测定或加标回收试验过程，测定结果应符合标准方法质量保证和质量控制的要求，或者符合 6.7.4 的要求。

7.5.4 平行样测定

按照标准方法要求进行平行样测定，测定结果应符合标准方法质量保证和质量控制的要求，或者符合相关技术规范要求。

7.5.5 （连续）校准

按照标准方法要求进行（连续）校准、零漂和跨漂等，测定结果应符合标准方法质量保证和质量控制的要求。

附录 A
(资料性附录)

化学监测方法验证典型案例

《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ 970-2018）

1 方法名称及方法适用范围

1.1 方法名称及编号

《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ 970-2018）

1.2 方法适用范围

本标准适用于地表水、地下水和海水中石油类的测定。

2 基本条件确认

2.1 人员

参加方法验证的人员通过了培训和资格确认（见表 A-1），验证人员相关培训及资格确认情况的证明材料见附件 A-1。

表 A-1 验证人员情况

序号	姓名	年龄	职称	专业	参加本标准方法相关要求培训情况（是/否）	资格确认情况（是/否）	相关监测工作年限	验证工作内容
1	XX	36	工程师	环境科学	是	是	8	采样
2	XX	33	工程师	环境科学	是	是	8	
3	XX	42	副高	环境科学	是	是	13	前处理及分析测试
4	XX	36	副高	环境科学	是	是	10	

2.2 仪器设备

本方法验证中，使用了采样仪器、前处理仪器和分析测试仪器。主要仪器设备情况见表 A-2，相关仪器设备的检定证书及结果确认等证明材料见附件 A-2。

表 A-2 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/核查情况	溯源/核查结果确认情况	其他特殊要求
1	采样	柱状采样器	1000 ml	XX	/	/	/
2		棕色玻璃采样瓶	500 ml	/	/	/	/
3	前处理	分液漏斗	1000 ml	/	/	/	聚四氟乙烯旋塞
4		自动萃取装置	XX	XX	核查	合格	/
5		振荡器	XX	XX	核查	合格	转速可达300 r/min
6		锥形瓶	50 ml	/	/	/	具塞磨口
7		离心机	XX	XX	核查	合格	转速 3000 r/min
8	分析测试	双光束紫外可见分光光度计	XX	XX	检定	合格	波长200 nm~400 nm 配有2 cm石英比色皿

2.3 标准物质及主要试剂耗材

本方法验证中，使用的标准物质、主要试剂耗材情况见表 A-3，标准物质证书、关键试剂耗材验收记录等证明材料见附件 A-3。

表 A-3 标准物质及主要试剂耗材

序号	过程	名称	生产厂家	技术指标 (规格/浓度/纯度/不确定度)	证书/批号	标准物质基体类型	标准物质是否在有效期内 (是/否)	主要试剂耗材验收情况
1	采样	盐酸	XX	优级纯	XX	/	/	合格
2	前处理	无水硫酸钠	XX	优级纯	XX	/	/	合格
3		硅酸镁	XX	分析纯，60目-100目	XX	/	/	合格
4		正己烷	XX	农残级，在波长225 nm处，以水作参比，使用1 cm 石英比色皿，透光率大于 90%；使用2 cm石英比色皿，透光率大于 80%	XX	/	/	合格
5		玻璃棉	XX	正己烷浸泡15 min以上	/	/	/	合格
6		硅酸镁吸附柱	XX	玻璃层析柱内径10 cm、长200 mm，出口塞少量玻璃棉，填充高度80 mm	/	/	/	合格
7	分析测试	石油类标准物质 (紫外法专用)	XX	1000 µg/ml，扩展不确定度7%	BW01 1002z 81113	有机溶剂（正己烷）	是	合格

2.4 安全防护设备设施

测定水中石油类使用的正己烷有一定毒性，本单位测定石油类的实验室具有通风橱。本次方法验证中，实验人员进行样品前处理及分析测试操作均在通风橱中进行，并佩戴了防护面具，满足标准方法要求。

2.5 相关体系文件

本方法配套使用的监测原始记录为《分光光度法测定原始记录表》（HBHJ-JL04-114-2016）；监测报告格式为（HBHJ-JL04-037-2016）。

3 方法性能指标验证

3.1 测试条件

3.1.1 仪器分析条件

本方法验证过程中，使用双光束紫外可见分光光度计进行标准曲线绘制和样品分析，在波长为 225 nm 处，使用 2 cm 石英比色皿，以正己烷作参比，测定吸光度。

3.1.2 仪器自检

开机后，按照仪器说明书进行仪器预热 30 分钟，按标准方法要求调节波长，仪器自检，设备状态正常。然后用参比溶液进行校零，仪器进入测量状态。仪器自检过程正常，结果符合标准要求。

3.2 标准曲线

按照《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ 970-2018）要求绘制标准曲线。将 100 mg/L 石油类标准使用液配制成质量浓度分别为 0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、8.00 mg/L、16.0 mg/L 的标准系列溶液。在波长 225 nm 处，使用 2 cm 石英比色皿，以正己烷为参比测量吸光度，以石油类浓度（mg/L）为横坐标，以相应的吸光度值为纵坐标，建立标准曲线。标准曲线绘制情况见表 A-5。

表 A-5 标准曲线绘制情况

校准点	1	2	3	4	5	6
浓度（mg/L）	0.00	1.00	2.00	4.00	8.00	16.0
吸光度	0.000	0.054	0.099	0.191	0.374	0.739
标准曲线方程	$y=4.59\times 10^{-2}x+5.57\times 10^{-3}$					
相关系数（r）	0.9999					
标准规定要求	≥ 0.999					
是否符合标准要求	合格					

经验证，本实验室标准曲线结果符合标准方法要求，相关验证材料见附件 A-4。

3.3 方法检出限及测定下限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）（以下简称 HJ 168）附录 A.1 规定，进行方法检出限和测定下限验证。

重复 7 次取浓度为 1000 mg/L 的石油类标准溶液（编号为 XXX）20 μl，分别加入 7 个 500 ml 纯水中（纯水中石油类未检出），得到 7 个空白加标溶液，按照样品分析的全部步骤（包括样品制备的萃取、脱水、吸附过程），重复 7 次空白试验，计算 7 次平行测定结果的标准偏差，按公式（A.1）计算方法检出限。其中，当 n 为 7 次，置信度为 99% 时， $t_{(n-1,0.99)}=3.143$ 。以 4 倍的样品检出限作为测定下限，即 $RQL=4 \times MDL$ 。本方法检出限及测定下限计算结果见表 A-5。

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

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

表 A-5 方法检出限及测定下限

平行样品号	石油类测定值 (mg/L)
1	0.042
2	0.034
3	0.037
4	0.041
5	0.039
6	0.042
7	0.037
平均值 \bar{x}	0.039
标准偏差 S	0.003
方法检出限	0.01
测定下限	0.04
标准中检出限要求	0.01
标准中测定下限要求	0.04

经验证，本实验室方法检出限和测定下限符合标准方法要求，相关验证材料见附件 A-5。

3.4 精密度

按照《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ 970-2018）要求，采用地下水实际样品加标方式进行方法精密度验证。分别采集 6 份 500 ml 地下水样品，测得石油类为未检出；6 份水样中各加入 1000 mg/L 的石油类标准溶液 25 μl，得到 6 份实际样品的

加标样品。分别加入盐酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，按照方法要求的样品制备和分析测试全部流程，加标样品经萃取、脱水、吸附前处理后，进行分析测定，计算相对标准偏差，测定结果见表 A-6。

表 A-6 精密度测定结果

平行样品编号		样品浓度
测定结果 (mg/L)	1	0.06
	2	0.05
	3	0.06
	4	0.06
	5	0.05
	6	0.06
平均值 \bar{x}		0.06
标准偏差 S		0.005
相对标准偏差 (%)		8.4
标准中实验室内相对标准偏差 (%)		8.2~16

经验证，对地下水实际样品加标进行 6 次平行测定，其相对标准偏差为 9.1%，符合标准方法要求（多家实验室内相对标准偏差范围），相关验证材料见附件 A-6。

3.5 正确度

采用标准物质配制样品验证方法的正确度。取 500 ml 实验用水 3 份，各加入 1000 mg/L 的石油类标准溶液 25 μl ，按照样品的测定步骤同时进行测定，测定结果见表 A-7。

表 A-7 标准物质配制样品测定结果

平行样品号	标准物质配制样品测定浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
1	0.05	0
2	0.06	20
3	0.06	20
标准物质配制样品浓度	0.05	/

经验证，标准物质配制样品进行 3 次测定，相对误差范围为 0%~20%，符合标准方法要求（相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内），相关验证材料见附件 A-7。

4 实际样品测定

4.1 样品采集和保存

按照《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ 970-2018）的要求，采集地表水和海水的实际样品。样品采集后加盐酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ；不能在 24 h 内测定时，应在 $0^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存，3 d 内测定。样品采集和保存情况见表 A-8。

表 A-8 样品采集和保存情况

序号	样品类型及性状	采样依据	样品保存方式
1	地表水/无色液体	《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》 （HJ 970-2018） 《水质 样品的保存和管理技术规定》 （HJ 493-2009）	加盐酸至水样的 $\text{pH} \leq 2$ ；在 4°C 冰箱 内冷藏保存， 采样后第 2 天测定。
2	海水/无色液体	《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》 （HJ 970-2018） 《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输》 （GB 17378.3-2007）	

经验证，本实验室石油类样品采集和保存能力满足《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ 970-2018）的要求，样品采集、保存和流转相关证明材料见附件 A-8。

4.2 样品前处理

本次方法验证过程中，地表水、海水样品前处理步骤按照《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ 970-2018）要求进行，具体操作为：

（1）萃取：采用手动萃取方式，将水样全部转移至 1000 ml 分液漏斗中，量取 25.0 ml 正己烷洗涤采样瓶后，全部转移至分液漏斗中。充分振荡分液漏斗 2 min，期间要开启旋塞排气，静置分层后，将水相全部转移至 1000 ml 量筒中，测量样品体积。

（2）脱水：将上层萃取液转移至已加入 3 g 无水硫酸钠的锥形瓶中，盖紧旋塞，振荡数次，静置。无水硫酸钠全部结块，补加无水硫酸钠至不再结块。

（3）吸附：继续向萃取液中加入 3 g 硅酸镁，置于振荡器上，以 200 r/min 的速度振荡 20 min，静置沉淀。在玻璃漏斗底部垫上玻璃棉过滤，滤液待测。

4.3 样品测定结果

按照标准方法要求，对经上述步骤制备的地表水和海水实际样品分别进行测定。在波长 225 nm 处，使用 2 cm 比色皿，以正己烷作参比，测定吸光度。实际样品测定结果见表 A-9，实际样品监测报告及相关原始记录见附件 A-9。

表 A-9 实际样品测定结果

监测项目	样品类型	测定结果 (mg/L)
石油类	地表水	0.15
	海水	0.09

4.4 质量控制

本次方法验证中，实验室空白试验、标准曲线建立、正确度测定等质控措施，均满足按照标准方法要求。相关原始记录见附件 A-9。

4.4.1 空白试验

本方法验证中，按照标准要求进行了实验室空白样品测定，其测量条件与样品测定相同。经验证，空白试验结果符合标准方法要求，空白试验测定结果见表 A-10。

表 A-10 空白试验结果

空白类型	监测项目	测定结果 (mg/L)	标准规定 (mg/L)
实验室空白 1	石油类	0.01L	< 0.04
实验室空白 2	石油类	0.01L	< 0.04

4.4.2 标准曲线

本次实际样品测定标准曲线相关系数为 0.9999，满足标准要求的 ≥ 0.999 ，校准曲线绘制测定等相关原始记录见附件 A-9。

4.4.3 正确度

本次实际样品测定同时分析浓度为 (18.8 ± 1.5) $\mu\text{g/ml}$ 的石油类有证标准物质（编号为 BW02100z5904），其测定结果在其保证值范围内。

5 验证结论

综上所述，本机构人员通过培训和资格确认后，依据《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ 970-2018）开展方法验证，并进行了实际样品测定。所用仪器设备、标准物质、关键试剂耗材、采取的质量保证和质量控制措施，以及经验证得出的方法检出限、测定下限、精密度和正确度等，均满足标准方法相关要求，本实验室具备了采用该方法进行监测的能力。

附件 A-1 验证人员培训及资格确认情况的证明材料

附件 A-2 仪器设备的溯源证书及结果确认等证明材料

附件 A-3 有证标准物质证书及关键试剂耗材验收材料

附件 A-4 标准曲线绘制原始记录

附件 A-5 检出限和测定下限验证原始记录

附件 A-6 精密度验证原始记录

附件 A-7 正确度验证原始记录

附件 A-8 样品采集、保存、流转和前处理相关原始记录

附件 A-9 实际样品监测报告及相关原始记录