

附件 1

生态环境监测机构资质认定方法 验证通用技术指南

中国环境监测总站

2023 年 12 月

目 录

1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法验证的总体要求.....	3
5 基本条件确认.....	4
6 方法性能指标验证.....	5
7 实际监测.....	7
8 方法验证报告的编制.....	8
9 方法验证结果的应用.....	8
附 录 A（资料性附录）典型方法验证报告范例（模板）	9

前 言

根据《检验检测机构资质认定评审准则》（市场监管总局 2023 年第 21 号公告）、《检验检测机构资质认定 生态环境监测机构评审补充要求》（国市监检测〔2018〕245 号）规定，检验检测机构在初次使用标准方法前应进行方法验证。生态环境监测领域的标准方法采用的技术手段多样，包括化学、物理、生物、感官等方法；监测过程复杂，包括样品采集和保存、样品制备、分析测试等过程。目前，我国已经发布了《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》（GB/T 27417-2017），但仅规定了化学分析方法的分析测试过程的验证要求，不能覆盖生态环境监测领域的全部标准方法和采样、运输等全部监测过程。生态环境监测机构如何正确开展资质认定方法验证工作，以证明检验检测机构已具有新标准监测技术能力，没有行业统一的规定，无法确保方法验证工作的质量以及资质认定评审中能力确认标准的一致性。为了规范生态环境监测机构在资质认定初次申请、扩项或标准方法变更申请时开展的方法验证活动，统一能力确认标准，确保方法验证过程科学合理，评价尺度客观一致，制定本技术指南。

本技术指南为首次发布，依据《检验检测机构资质认定评审准则》（市场监管总局 2023 年第 21 号公告）、《检验检测机构资质认定 生态环境监测机构评审补充要求》（国市监检测〔2018〕245 号），综合考虑生态环境监测领域各类标准方法的特殊性，并结合实际经验而制定。本指南主要参考了《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）、《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）和《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GB/T 6379.2-2004）等。如有相关标准规范发布，则以其标准规范要求为准。

本技术指南从方法验证的总体要求、基本条件确认、方法性能指标验证、实际监测、方法验证报告的编制、方法验证结果的应用等 6 个方面，对生态环境监测机构开展的方法验证活动做了统一规定。

本技术指南的附录 A 为资料性附录。

本技术指南由中国环境监测总站组织编制。

本技术指南主要起草单位：中国环境监测总站、天津市生态环境监测中心

本技术指南主要起草人员：米方卓、王琳、冯丹、吕怡兵、张存良、游狄杰、郑瑜、李怡君、于海影

本技术指南自 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方法验证通用技术指南

1 适用范围

本指南明确了生态环境监测机构(以下简称“机构”)开展资质认定方法验证的总体要求,基本条件的确认要求,方法性能指标的验证要求、实际监测要求、方法验证报告的编制要求以及方法验证结果的应用。

本指南适用于机构在申请资质认定时实施的方法验证活动,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

本指南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指南。

GB/T 6379.2	测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
HJ 168	环境监测分析方法标准制订技术导则
RB/T 208	化学实验室内部质量控制 比对试验

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南。

3.1

生态环境监测(eco-environment monitoring)

运用化学、物理、生物等技术手段,针对水和废水、环境空气、废气、海水、土壤、沉积物、固体废物、生物、噪声、振动、辐射等要素开展环境质量和污染排放的监测(检测)活动。

3.2

方法验证(method verification)

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。

3.3

定性方法(qualitative method)

根据物质的化学、生物或物理性质对其进行鉴定的分析方法。

3.4

定量方法(quantitative method)

测定被测物质的量的分析方法,可用适当单位的数值表示。

3.5

方法检出限 (method detection limit)

用特定分析方法在给定的置信度内可从样品中定性检出待测物质的最低浓度或最小量。

3.6

测定下限 (minimum quantitative detection limit)

在限定误差能满足预定要求的前提下,用特定分析方法能够准确定量测定待测物质的最低浓度或最小量。

3.7

判断限 (lower limit of detection)

判断限又称判断阈。在原假设 $\rho_s = \rho_0$ 和备择假设 $\rho_s > \rho_0$ 之间进行判断的统计检验的临界值。

注:在时间预置的情况下判断限应是 R_n^* ,当所测定的值 R_n 超越 R_n^* 时原假设应被拒绝。在脉冲计数预置的情况下判断限应是 $(R_s/R_0)^*$,当所测定的值 R_s/R_0 超过 $(R_s/R_0)^*$ 时原假设应被拒绝。这种统计检验应是假设被错误拒绝(第一类错误)的概率等于测量前事先确定的值 α 。

3.8

探测下限 (detection limit)

探测下限又称最小可探测浓度。

预置时间的计数测量中,以给定概率可探测到的净计数率的最小期望值,即在原假设 $\rho_s = \rho_0$ 和备择假设 $\rho_s > \rho_0$ 之间作选择判断的统计检验相关的最小差值 $\rho_n = \rho_s - \rho_0$ 。其特性是,如果事实上 $\rho_n \geq \rho_n^*$,假设 $\rho_s = \rho_0$ 错误的没有被拒绝(第二类错误)的概率应最多等于测量前事先确定的值 β 。表示在第1类误差判断为 α ,第2类误差判断为 β 条件下,能被探测到的有放射性存在的样品中被测对象的最小浓度。

预置脉冲数的计数测量中,判断限是在原假设 $\rho_s = \rho_0$ 和备择假设 $\rho_s > \rho_0$ 之间作选择判断的统计检验相关商 ρ_s/ρ_0 的最小值,其特性是,如果事实上 $\rho_s/\rho_0 \geq (\rho_s/\rho_0)^*$,假设 $\rho_s = \rho_0$ 错误的没有被拒绝(第二类错误)的概率应最多等于测量前事先确定的值 β 。

3.9

灵敏度 (sensitivity)

测量系统的示值变化除以相应被测量的量值变化所得的商。定量分析中,指单位目标分析物的仪器响应水平。

注1:测量系统的灵敏度可能取决于被测量的量值。

注2:所考虑的被测量的量值变化宜大于测量系统的分辨力。

3.10

精密度 (precision)

在规定条件下,独立测试结果间的一致程度。

3.11

重复性 (repeatability)

指在同一实验室,使用同一方法由同一操作者对同一被测对象使用相同的仪器和设备,在相同的测试条件下,相互独立的测试结果之间的一致程度。

3.12

重复性测量条件 (repeatability conditions of measurement)

相同测量程序、相同操作者、相同测量系统、相同操作条件和相同地点，并在短时间内对同一或相类似的被测对象重复测量的一组测量条件。

3.13

正确度 (trueness)

测量所测得的量值与参考量值的一致程度。

3.14

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 方法验证的总体要求

4.1 方法验证的内容

4.1.1 在充分识别标准方法规定要求的前提下：

a) 采用核查方式确认机构的基本条件满足标准方法要求。基本条件包括：人员、仪器设备、标准物质及主要试剂耗材、环境条件、安全防护设施设备、体系文件等；

b) 通过设计特定试验获得的实验室内方法性能指标符合标准方法的要求，证实本机构具备正确地运用该标准方法的能力。

4.1.2 方法性能指标验证合格后，选择一个实际样品或一种类型的现场监测进行全过程的实际监测，并出具监测报告。

4.1.3 实际监测应覆盖监测的全过程，包括但不限于：采样及现场监测、样品前处理、分析测试、结果计算等。

4.1.4 当标准方法适用于多种目标化合物时，应对本机构监测范围内的所有目标化合物逐一进行验证。

4.1.5 当标准方法适用于多种基质类型的样品时，应对本机构监测范围内的所有基质类型逐一进行验证，包括所有方法性能指标以及实际监测过程的验证。

注：基质类型划分为：水质（包括地表水、地下水、工业废水和生活污水等）、环境空气、废气、土壤、水系沉积物、固体废物浸出液、固体废物全量、海水、海洋沉积物、生物、生物体残留等。

4.1.6 当标准方法中引用其他标准方法或技术规范时，机构应确认是否具备相应的监测能力。

4.1.7 方法验证过程中的重复性测定是指在重复性测量条件下对同一样品的多次测定，每一次测定应覆盖取样、前处理和分析的监测过程。

4.2 方法验证的技术路线

方法验证的技术路线见图 1。

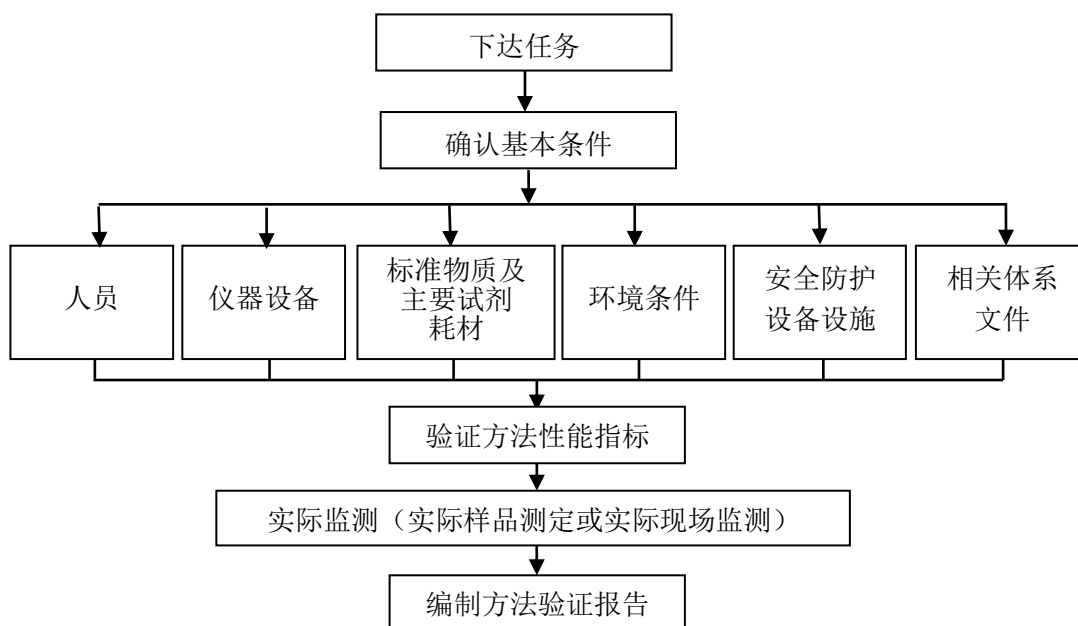


图 1 方法验证的技术路线

5 基本条件确认

5.1 人员

5.1.1 参加方法验证的人员至少 1 人应具备相关专业大专以上学历，并有 3 年以上相关专业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 年以上相关专业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、仪器使用和维护要求、试验步骤、数据处理方法以及质量控制技术等。

5.2 仪器设备

5.2.1 按照标准方法或技术规范的要求配齐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所需的仪器设备，包括软件和辅助设备。

5.2.2 采样及现场监测仪器设备在数量配备方面需满足标准方法或技术规范对现场布点和同步采样或测试的要求。

5.2.3 按照标准方法或技术规范的要求采用检定、校准或核查等方式对仪器设备的关键性能指标、特殊功能等进行确认。对于影响数据质量的仪器设备均应经检定/校准，并根据标准方法或技术规范的要求，对其进行计量确认。

5.3 标准物质及主要试剂耗材

5.3.1 按照标准方法或技术规范的要求配齐包括采样及现场监测、样品前处理、分析测试等监测工作各个环节所需的标准物质和试剂耗材。

5.3.2 按照标准方法或技术规范的要求对标准物质和主要试剂耗材技术指标、功能和特性等进行确认。

5.3.3 按照标准方法或技术规范的要求对关键试剂耗材进行符合性检验。

5.4 环境条件

5.4.1 按照标准方法或技术规范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。

5.4.2 按照标准方法或相关技术规范中环境条件的控制要求，配置洁净间、排风、防尘、防辐射、隔音、防振和温湿度控制等设备或设施，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 安全防护设备设施

5.5.1 当标准方法、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，如油气回收、辐射等领域的监测方法，应确认是否具备满足要求的安全防护设施设备和个人安全防护用品。

5.5.2 产生的危废，按危废暂存相关管理规定暂存，委托有相关资质的单位处置。

5.6 相关体系文件的确认

5.6.1 核查标准方法、技术规范、引用文件等文本版本的有效性及其来源，确认现行有效。

5.6.2 根据需要修订或增补原始记录和监测报告格式，明确标准方法使用的原始记录和监测报告格式。必要时，制定标准方法配套使用的方法作业指导书。

6 方法性能指标验证

6.1 方法验证性能指标的选择

6.1.1 选择方法验证的性能指标应遵循可靠性、灵活性、经济性和可行性的原则。标准方法中有明确规定的性能指标均应进行验证，没有明确规定的性能指标可不必验证，生态环境监测各类方法的性能指标见表 1。

6.1.2 定量方法的性能指标包括：检出限（判断限）、测定下限（探测下限）、测定上限、线性范围、灵敏度、精密度、正确度等；定性方法的性能指标包括检出限、测定下限、精密度等。

6.1.3 主要或完全依靠人员的感官、经验的方法，应重点关注人员能力的确认（见 5.1），也应参照 RB/T 208 采用人员比对方式进行验证。

6.1.4 主要或完全依靠仪器设备的方法，应重点关注仪器设备性能指标的确认（见 5.2），也应参照 RB/T 208 采用仪器比对、方法比对、实验室间比对、能力验证等方式进行验证。

表 1 生态环境监测各类方法的性能指标

性能指标		定量方法			定性方法
		化学分析方法(容量法、电化学法、光谱法、色谱法、质谱法、 γ 能谱法、放射化学法等)	生物监测方法(滤膜法、多管发酵法、纸片法、平板分离法、镜检法、发光细菌法等)	物理监测方法(噪声、振动、辐射现场等)	
检出限(判断限)		√	Δ	Δ	Δ
测定范围	测定下限(探测下限)	√	Δ	Δ	Δ
	测定上限	Δ	—	—	—
	线性范围(校准曲线相关系数)	Δ	—	Δ	—
灵敏度		Δ	—	Δ	—
准确度	精密性	Δ	√	Δ	Δ
	正确度	Δ	Δ	—	—
不确定度		Δ	—	Δ	—
<p>注：1.√表示正常情况下应确认的性能指标；Δ表示有规定时应确认的性能指标；—表示正常情况下不需要确认的性能指标。</p> <p>2.在辐射环境监测方法(γ能谱法和放射化学法)中检出限和测定下限称为“判断限和探测下限”。</p> <p>3.定量分析中，灵敏度一般为校准曲线的斜率。</p>					

6.2 方法性能指标验证要求

6.2.1 仪器测试条件设置

采用仪器分析的标准方法，在方法性能指标验证前，应按照标准方法、相关技术规范、仪器使用说明书等设置仪器测试条件。当标准方法中提供的仪器参考条件不适用于本机构的仪器时，应优化调整仪器测试条件，确定本机构仪器的最适宜测试条件。必要时，按照仪器作业指导书或仪器说明书进行仪器预热或自检(调谐)。自检通过或调谐结果应符合标准方法要求。

6.2.2 校准曲线和仪器校准

6.2.2.1 一般情况下，绘制校准曲线或仪器校准，用于验证方法的线性范围和灵敏度。在标准方法规定的浓度范围内确定校准曲线的各个浓度点。

6.2.2.2 按照标准方法绘制校准曲线或进行仪器校准。验证得到的相关参数，如相关系数、斜率、相对响应因子的相对标准偏差等，应满足标准方法的要求。

6.2.3 检出限(判断限)和测定下限(探测下限)

6.2.3.1 一般情况下，按照 HJ 168 附录 A.1 的方法验证检出限。

6.2.3.2 特殊方法可采用其他科学合理的方法确定方法的检出限，如仪器使用说明书、检定

或校准规程中的方法等。

6.2.3.3 一般情况下，定量方法按照 HJ 168 规定以 4 倍检出限作为测定下限。γ 能谱法和放射化学法以 2 倍判断限作为探测下限；微生物计数法测定下限与检出限一致；其他物理、感官、生物毒性等监测方法，测定下限应根据具体情况确定。

6.2.3.4 验证得到的检出限（判断限）和测定下限（探测下限）应不高于标准方法规定的检出限（判断限）和测定下限（探测下限）。

6.2.4 精密度

6.2.4.1 在标准方法适用范围内的每种基质类型中，至少选择一个浓度高于测定下限（探测下限）的实际样品进行方法精密度验证。如无法获得浓度高于测定下限（探测下限）的实际样品，可采用实际样品加标方式验证；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。

6.2.4.2 一般情况下，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精密度。对于测定数据呈偏态分布的方法（如微生物测定方法等），测定结果应经对数转换后再用相对标准偏差评价其精密度，结果应满足标准方法或相关技术规范要求。

注：对于土壤、水系沉积物、固体废物浸出液、固体废物全量、海洋沉积物、生物体残留等样品，“同一样品”是指完成样品制备后的一个样品；其他类型的样品均指样品采集完成后的一个样品。

6.2.4.3 在现场开展的辐射等监测方法，选择标准方法适用范围中一种类型的现场监测进行方法精密度验证，验证方式根据标准方法或相关技术规范确定。

6.2.5 正确度

6.2.5.1 在标准方法适用范围内的每种基质类型中，至少选择一个有证标准样品（或质控样品）测定或实际样品加标回收率试验进行正确度的验证，测定过程应至少覆盖取样、前处理和分析的监测过程。在此前提下，优先选择有证标准样（或质控样品）品测定进行正确度的验证。

6.2.5.2 采用误差、相对误差、有证标准样品（或质控样品）的不确定度范围或加标回收率等评价正确度，至少测定 3 次，每次结果均应满足标准方法或相关技术规范要求。

6.2.5.3 废气等现场监测方法，如标准方法中规定了正确度的要求，选择标准方法适用范围中一个类型的现场监测进行方法正确度验证，验证方式根据标准方法或相关技术规范确定。

6.2.6 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，评估结果应符合标准方法要求。

6.2.7 国家标准方法或其他行业标准方法，应按照相关标准或技术规范要求进行方法性能指标的验证，如没有相关要求应按照 6.2.1~6.2.5 进行验证。

7 实际监测

7.1 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、样品前处理、分析测试、质量控制、结果计算和出具监测报告等。

7.2 监测对象为实际样品的，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(全部目标化合物)的实际样品进行测定,应尽量选择与精密度和正确度验证不同的样品。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;如无法获得满足验证要求的实际样品,可采用标准物质配制样品进行验证,测定过程应覆盖取样、前处理和分析的监测过程。

7.3 噪声、振动、辐射、废气等现场监测方法,选择标准方法适用范围中的一个类型进行现场监测。

8 方法验证报告的编制

8.1 数据处理

验证过程中异常值的剔除方法参考 GB/T 6379.2 中的相关规定,结果有效数字的保留参考 HJ 168 和验证标准的相关内容要求。

8.2 验证报告内容及记录

8.2.1 方法验证的过程及结果应形成报告,并经技术负责人批准。附录 A 提供了典型方法验证报告范例(模板)。

8.2.2 方法验证报告的内容应至少包括:方法名称及编号、适用范围,基本条件确认,方法性能指标验证,实际监测过程与结果,方法验证结论,报告编制人、审核人、批准人的识别及日期等。

8.2.3 方法验证过程中应记录的内容至少包括:验证人员的培训相关记录;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;方法性能指标验证的相关记录;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(或现场监测相关记录)等。

8.2.4 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。

9 方法验证结果的应用

9.1 若方法验证报告的结论证明机构具备采用该方法进行监测的能力,则机构可根据验证结果申请该标准方法的资质认定。

9.2 若方法验证报告的结论表明机构不具备采用该方法进行监测的能力,则机构应查明原因,整改后重新进行验证。

附录 A
(资料性附录)

典型方法验证报告范例（模板）

方法验证报告（模板）

1 方法名称及方法适用范围

1.1 方法名称及编号

1.2 方法适用范围

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								采样及现场监测
2								采样及现场监测
3								前处理
4								分析测试

2.2 仪器设备（如需要）

本方法验证中，使用了 XXX 等采样及现场监测仪器、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/校准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（如需要）

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	采样及现场监测				填“检定”“校准”或“核查”，不需要溯源/核查的仪器设备填“/”。	填“合格”或“不合格”	没有填“/”
2	前处理				填“检定”“校准”或“核查”，不需要溯源/核查的仪器设备填“/”。	填“合格”或“不合格”	没有填“/”
3	分析测试				填“检定”“校准”或“核查”，不需要溯源/核查的仪器设备填“/”。	填“合格”或“不合格”	没有填“/”

注：1. *不需要溯源的仪器设备，如标准方法中规定了仪器设备的性能要求，应列出具体性能指标（参考表 A-3），根据仪器使用说明书等逐一确认，并提供相关证明材料。

2. **如标准方法中规定了仪器设备功能、配置等方面的特殊要求，需填写具体的要求，如检测器类型、仪器等级、具体功能等。

表 A-3 主要仪器设备性能要求确认情况（如需要）

标准方法规定指标要求		仪器设备指标	结果确认情况
仪器性能指标			填“合格”或“不合格”
		填“合格”或“不合格”

2.3 标准物质及主要试剂耗材（如需要）

本方法验证中，使用的标准物质、主要试剂耗材情况见表 A-4，有证标准物质证书、关键试剂耗材验收记录等证明材料见附件 A-3。

表 A-4 标准物质及主要试剂耗材（如需要）

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	采样及现场监测			没有填“/”		没有填“/”	没有填“/”	填“合格”或“不合格”，没有填“/”。
				没有填“/”		没有填“/”	没有填“/”	填“合格”或“不合格”，没有填“/”。
				没有填“/”		没有填“/”	没有填“/”	填“合格”或“不合格”，没有填“/”。

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
2	前处理			没有填“/”		没有填“/”	没有填“/”	填“合格”或“不合格”，没有填“/”。
				没有填“/”		没有填“/”	没有填“/”	填“合格”或“不合格”，没有填“/”。
3	分析测试			没有填“/”		没有填“/”	没有填“/”	填“合格”或“不合格”，没有填“/”。
				没有填“/”		没有填“/”	没有填“/”	填“合格”或“不合格”，没有填“/”。

注：标准物质基体类型应填“水质、有机溶剂、海水、气体、滤膜、土壤、沉积物、固废、生物体”等。有机溶剂、气体等应标注具体名称，如“二硫化碳、氮气”等。

2.4 环境条件（如需要）

本方法验证中，环境条件监控情况见表 A-5，相关环境条件监控记录见附件 A-4。

表 A-5 环境条件监控情况（如需要）

序号	过程	控制项目	环境条件控制要求	实际环境条件	环境条件确认情况
1	采样及现场监测				填“合格”或“不合格”
				填“合格”或“不合格”
2	前处理				填“合格”或“不合格”
				填“合格”或“不合格”
3	分析测试				填“合格”或“不合格”
				填“合格”或“不合格”

注：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，应列出需要控制的环境条件和本实验室实际的环境条件（参考表 A-5），逐一进行确认，并提供相关证明材料。

2.5 安全防护设备设施（如需要）

本方法验证中，配备的特殊安全防护设备设施和个人安全防护用品包括：XX、.....等，满足标准方法要求。

2.6 相关体系文件

本方法配套使用的监测原始记录为《XX 测定原始记录》（标识 XX）；监测报告格式为 XX（监测报告格式标识）；方法作业指导书为《XX 方法作业指导书》（编号 XX）（如需要）。

3 方法性能指标验证

3.1 测试条件（如需要）

3.1.1 仪器分析条件/仪器条件设置

本方法验证的仪器分析条件/仪器条件设置为：XX，.....等。

注：1. 当标准方法中提供的仪器参考条件不适用于本实验室仪器时，应优化调整仪器条件，确定本实验室仪器的最适宜工作条件，列出具体参数。

2. 噪声、振动、辐射等物理监测方法，按照标准方法、相关技术规范、仪器使用说明书等设置仪器条件，列出具体参数。

3.1.2 仪器自检（调谐）（如需要）

按照仪器说明书进行仪器预热、自检（调谐），仪器自检（调谐）过程正常，结果符合标准方法要求，相关验证材料见附件 A-5。

注：按实际情况描述仪器的预热、自检（调谐）等操作过程，必要时提供相关仪器记录、自检（调谐）报告等证明材料。

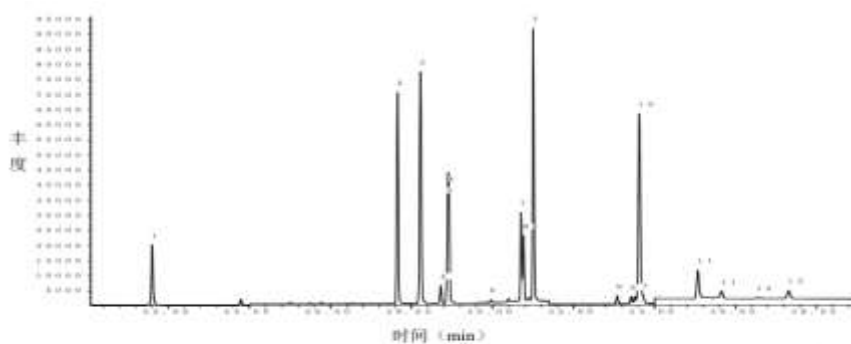
3.2 校准曲线/仪器校准（如需要）

按照标准方法要求绘制工作曲线/标准曲线，或开展仪器校准。工作曲线/校准曲线/仪器校准情况见表 A-6~A-8，标准溶液的谱图见图 A.1。

注：1. 按实际情况描述校准曲线绘制/仪器校准的过程。单目标化合物列出校准系列溶液的浓度、仪器响应值、校准曲线方程、相关系数等，填写表 A-6；多目标化合物填写表 A-7；响应因子法填写表 A-8。色谱类的方法须附上标准溶液的谱图。

2. 有定性要求的方法，如质谱等，应按照标准方法要求，列出定性过程中的相关参数，逐一确认。

3. 其他特殊校准类型的方法，如 X-射线荧光法、噪声、振动、辐射等，按照标准方法要求列出校准曲线/仪器校准过程中的相关参数。



出峰顺序：1-反式丙硫菊酯；2-联苯菊酯；3-氯-d₁₂（内标 3）；4-胺菊酯；5-甲氧菊酯；6-除虫菊酯；7-氯菊酯；8-顺式氯氟菊酯；9-氯菊酯；10-花-d₁₂（内标 4）；11-氧戊菊酯；12-溴菊酯。

图 1 10 种拟除虫菊酯类农药总离子流图

图 A.1 标准溶液的谱图（范例）

表 A-6 校准曲线绘制情况（适用于单目标化合物）

校准点	1	2	3	4	5	6
浓度（单位）							
响应值（吸光度、强度等）							
校准曲线方程							
相关系数（r）							
标准规定相关系数（r）							
是否符合标准要求	填“合格”或“不合格”						

表 A-7 校准曲线绘制情况（适用于多目标化合物）

项目	校准曲线方程	相关系数（r）	标准规定相关系数（r）	是否符合标准要求
				填“合格”或“不合格”
				填“合格”或“不合格”

表 A-8 校准曲线绘制情况（适用于响应因子法）

项目	平均相对响应因子 (\overline{RRF})	相对响应因子的相对 标准偏差 (RSD/%)	标准规定相对 标准偏差 (RSD/%)	是否符合标准要求
XX 项目				填“合格”或“不合格”
.....项目				填“合格”或“不合格”

经验证，本实验室校准曲线/仪器校准结果符合标准方法要求，相关验证材料见附件 A-5。

3.3 方法检出限及测定下限（如需要）

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。

注：以下列出了 HJ 168 附录 A.1.1 检出限的一般确定方法，也可按照其他方法验证检出限。

3.3.1 空白试验目标化合物有检出，按照标准方法要求，对空白样品进行 7 次重复性测定，将测定结果换算为样品的浓度或含量，按公式（1）计算方法检出限。以 4 倍的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-9 或表 A-10。

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

式中：MDL——方法检出限；

$t_{(6,0.99)}$ ——自由度为 n-1（n 为测定次数 7），置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）的系数；

S——7 次重复性测定的标准偏差。

3.3.2 空白试验目标化合物未检出，按照标准方法要求，对浓度为 XX 的空白加标样品或含量为 XX 的 XX 类型的低浓度实际样品进行至少 n（n≥7）7 次重复性测定，将测定结果换算为样品的浓度或含量，按公式（1）计算方法检出限。以 4 倍的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-9 或表 A-10。

注：1. 空白样品的加标量（或低浓度样品的浓度）可先按方法规定检出限的 3~5 倍配制（或选取）。加标过程应尽可能在监测过程最前端，详细描述加标过程，如“向 XX 体积/质量的空白中，加入 XX 体积/质量的 XX 浓度/含量的标准溶液/标准物质，得到空白加标样品的浓度或含量为 XX”。

2. 计算后的检出限应按照 HJ 168 判定其合理性。

表 A-9 方法检出限及测定下限验证结果（如需要）

平行样品号	测定值（单位）	
	XX 项目项目
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		
标准规定检出限		
标准规定测定下限		

表 A-10 方法检出限及测定下限验证结果（如需要）

单位：XX

项目名称	测定结果							标准偏差 S	方法检出限	测定下限	标准规定检出限	标准规定测定下限
	1	2	3	4	5	6	7					
XX项目												
.....项目												

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-6。

3.4 精密度（如需要）

按照标准方法要求，采用 XX 类型的实际样品（有检出）或实际加标样品进行 6 次重复性测定，计算相对标准偏差，测定结果见表 A-11 或表 A-12。

注：1. 实际样品的浓度应高于方法的测定下限。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（测定下限附近浓度）。加标过程尽可能在监测过程最前端，详细描述加标过程，如“向 XX 体积/质量的空白中，加入 XX 体积/质量的 XX 浓度/含量的标准溶液/标准物质”。

2. 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（空白加标）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，详细描述配制过程。

表 A-11 精密度验证结果（如需要）

平行样品编号	样品浓度	
	XX 项目项目
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 (%)		
标准中实验室内相对标准偏差 (%)		

表 A-12 精密度验证结果（如需要）

单位：mg/L

项目名称	测定结果						平均值 \bar{x}	标准偏差 S	相对标准 偏差 (%)	标准中实验 室内相对标 准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
XX项目										
.....项目										

经验证，对浓度为 XX 的 XX 类型样品或 XX 类型的加标样品进行 6 次重复性测定，相对标准偏差为 XX%，符合标准方法要求，相关验证材料见附件 A-7。

3.5 正确度（如需要）

按照标准方法要求，采用有证标准样品（或质控样品）进行 3 次重复性测定，或采用 XX 类型的实际样品进行 3 次加标回收率测定，验证方法正确度。

3.5.1 有证标准样品（或质控样品）验证

XX 标准样品的正确度测定结果见表 A-13。

注：1. 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。测定结果均应在不确定度范围内，满足误差或相对误差的要求。

2. *根据有证标准样品（或质控样品）的证书填写“标准值±不确定度”，或者根据标准方法正确度（误差或相对误差等）的要求填写合格范围。

表 A-13 有证标准样品（或质控样品）测定结果（如需要）

平行样品号	有证标准样品（或质控样品）测定值（单位）	
	XX 项目项目
1		
2		
3		
有证标准样品（或质控样品）含量*		

经验证，对 XX 类型的有证标准样品/质控样品（编号为 XX）进行 3 次重复性测定，测定结果均在其不确定度范围内（或相对误差为 XX%~XX%），符合标准方法要求，相关验证材料见附件 A-8。

3.5.2 加标回收率验证

取 XX 体积/质量的 XX 类型的实际样品 4 份，其中 1 份直接测定，另 3 份均加入 XX 体积/质量的 XX 浓度/含量的标准溶液/标准物质，按照样品的测定步骤同时进行测定，测定结果见表 A-14。

注：1. 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最前端，详细描述加标过程。

2. 加标回收率的测定结果应符合标准方法质量保证和质量控制中回收率的要求，或者符合相应样品浓度的多家实验室回收率最终值范围的要求。

3. 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（空白加标）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。

表 A-14 实际样品加标回收率测定结果（如需要）

监测项目	平行样品号	实际样品测定结果 (单位)	加标量 (单位)	加标后测定值 (单位)	加标回收率 (%)	标准规定的加标回收率 (%)
XX 项目	1					
	2					
	3					
..... 项目	1					
	2					
	3					

经验证，对 XX 类型的实际样品进行 3 次加标回收率测定，加标回收率范围为 XX%~YY%，符合标准方法要求，相关验证材料见附件 A-8。

4 实际样品测定/现场监测

按照标准方法要求，选择 XX 类型的实际样品（有检出）进行测定，相关原始记录和监测报告见附件 A-9。

注：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；如无法获得有检出的实际样品，可采用标准物质配制样品（空白加标）进行验证，测定过程应覆盖取样、前处理和分析的监测过程。

4.1 样品采集和保存（如需要）

按照标准方法要求，采集 XX 类型的实际样品，样品采集和保存情况见表 A-15。

注：1. 涉及环境空气和废气的监测项目原则上需对样品采集过程（包括采样前的准备、采

样和运输过程等)进行验证。当标准方法中包括样品采集规定时,按标准方法进行验证,否则按相关技术规范进行验证。

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。

表 A-15 样品采集和保存情况(如需要)

序号	样品类型及性状	采样依据	样品保存方式
1			
.....			

经验证,本实验室样品采集和保存能力满足标准方法要求。

4.2 样品前处理(如需要)

按照标准方法要求对 XX 类型的实际样品进行前处理,具体操作为:XX。

注:如方法中涉及多种可选择的前处理方法,应根据本实验室自身具备的条件选择相应的前处理方法进行验证,详细描述实际的操作过程。

4.3 样品测定/现场监测结果

实际样品测定/现场监测结果见表 A-16。

表 A-16 实际样品测定/现场监测结果

监测项目	样品类型/监测类型	测定结果(单位)
XX 项目		
.....项目		

4.4 质量控制(如需要)

按照标准方法要求,采用的质量控制措施包括:XX、.....等。

注:质量控制措施包括:空白试验、标准样品测定、加标回收率测定、平行样测定等。

4.4.1 空白试验(如需要)

空白试验测定结果见表 A-17。经验证,空白试验结果符合标准方法要求。

注:空白试验包括:实验室空白、运输空白、全程序空白、浸出液空白等。

表 A-17 空白试验结果(如需要)

空白类型	监测项目	测定结果(单位)	标准规定要求(单位)

XX 空白			
.....空白			

4.4.2 标准样品测定

对浓度为 XX 的（生产编号）的 XX（名称）标准样品进行测定，测定结果在不确定度范围内（或相对误差在 $\pm XX\%$ 以内），符合标准方法要求。

4.4.3 加标回收率测定

对浓度为 XX 的实际样品进行加标回收率测定，得到加标回收率为 XX%，符合方法中规定的 XX%~YY% 的要求。

4.4.4 平行样测定

对浓度为 XX 的实际样品进行平行测定，相对偏差为 XX%，符合方法中规定的平行样相对偏差应 $\leq XX\%$ 的要求。

4.4.5 连续校准

对浓度为 XX 的标准溶液进行测定，相对误差为 XX%，符合方法中规定的连续校准相对误差应在 $\pm XX\%$ 以内的要求。

5 验证结论

综上所述，本实验室人员经培训及资格确认后，依据《XX 标准名称》（XX 标准编号）开展方法验证，并进行了实际样品测定（或现场监测）。所用仪器设备、标准物质、关键试剂耗材，采取质量控制措施，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，均满足标准方法要求，本实验室具备了采用该方法进行监测的能力。

编制人：

审核人：

批准人：

日期：

- 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 环境条件监控原始记录
- 附件 A-5 校准曲线绘制/仪器校准原始记录
- 附件 A-6 检出限和测定下限验证原始记录
- 附件 A-7 精密度验证原始记录
- 附件 A-8 正确度验证原始记录
- 附件 A-9 实际样品（或现场）监测报告及相关原始记录