海南省第三次全国土壤普查土壤样品

检测方法验证技术要求

（试行）

2022年9月

目 次

[1 适用范围 1](#_Toc109026995)

[2 参考文件 1](#_Toc109026996)

[3 术语和定义 1](#_Toc109026997)

[4 工作职责 2](#_Toc109026998)

[4.1 质量控制实验室 2](#_Toc109026999)

[4.2 检测实验室 2](#_Toc109027000)

[5 具体要求 3](#_Toc109027001)

[5.1 验证前准备工作 3](#_Toc109027002)

[5.1.1 基本条件 3](#_Toc109027003)

[5.1.2 技术能力 3](#_Toc109027004)

[5.2 验证参数及检测方法分类 3](#_Toc109027005)

[5.2.1 物理指标 3](#_Toc109027006)

[5.2.2 化学指标1（比色、原子吸收、火焰光度、原子荧光、等离子体光/质谱法等） 4](#_Toc109027007)

[5.2.3 化学指标2（重量、容量、电位、燃烧、气量法等） 4](#_Toc109027008)

[5.3 验证内容及方法 4](#_Toc109027009)

[5.3.1 基本条件 5](#_Toc109027010)

[a）人员情况 5](#_Toc109027011)

[b）仪器设备 5](#_Toc109027012)

[c）供应品 5](#_Toc109027013)

[d）环境设施 5](#_Toc109027014)

[5.3.2 方法特性参数 5](#_Toc109027015)

[附件1：](#_Toc109027016)[海南省第三次全国土壤普查土壤样品检测方法验证报告 10](#_Toc109027017)

[第一部分：基本条件 1](#_Toc109027033)

[表1-1 人员情况 1](#_Toc109027034)

[表1-2 仪器设备 2](#_Toc109027035)

[表1-3 供应品 3](#_Toc109027036)

[表1-4 环境设施 4](#_Toc109027037)

[第二部分：方法特性参数 5](#_Toc109027038)

[表2 方法特征技术参数汇总表 5](#_Toc109027039)

[表2-1 方法检出限、测定下限 6](#_Toc109027040)

[表2-2 校准曲线 7](#_Toc109027041)

[表2-3 空白试验 8](#_Toc109027042)

[表2-4 方法精密度 9](#_Toc109027043)

[表2-5 方法正确度（有证标准物质或参比物质） 10](#_Toc109027044)

[第三部分 方法验证审批记录 11](#_Toc109027045)

[附件：方法特征参数测定原始记录（根据实际情况调整） 12](#_Toc109027051)

[附件2：](#_Toc109027052)[方法特性参数测试及判定方法 13](#_Toc109027053)

1 适用范围

本技术要求明确了海南省第三次全国土壤普查土壤样品（以下简称“样品”）检测方法验证的方法及要求。

本技术要求适用于海南省第三次全国土壤普查土壤样品检测工作。

2 参考文件

GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南

HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则

RB/T 214-2017检测检验机构资质认定能力评价 检测检验机构通用要求

土壤样品制备与检测技术规范（试行）

土壤普查全程质量控制技术规范（试行）

3 术语和定义

3.1 方法验证

实验室通过核查，提供客观有效证据证明满足检测方法规定的要求。即：实验室在开展检测前，验证是否有能力，应用《土壤样品制备与检测技术规范（试行）》中推荐的方法，出具准确的检测结果，并提供见证材料。

3.2 检出限

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。

注意与“仪器检出限”等区别。仪器检出限为仪器检出限是指分析仪器能检出与噪音相区别的小信号的能力，而方法检出限不但与仪器噪音有关，而且还决定于方法全部流程的各个环节。

3.3 测定下限

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。

3.4 校正曲线

校正曲线是用于描述待测物质的浓度或量与相应的测量仪器的响应量或其他指示量之间的定量关系的曲线。

3.5 精密度

在规定条件下，独立测试结果间的一致程度。

3.6 正确度

重复测量所测得的量值的平均值与一个参考量值的一致程度。

3.7 空白试验

不加入样品，用与实验室样品同样的操作步骤进行的试验。

4 工作职责

4.1 质量控制实验室

4.1.1 组织开展样品检测方法验证技术要求培训和指导。

4.1.2 组织技术专家对实验室方法验证材料（包括但不限于方法验证报告）进行审查，开展现场审核（必要时）。

4.2 检测实验室

4.2.1 按照本技术要求的规定，利用实验室的资源（人员、仪器设备（含标准物质或参比物质）、试剂药品耗材、场地设施及环境等），对选用的“《第三次全国土壤普查土壤样品制备、保存、流转和检测技术规范（试行）》中推荐的方法”开展方法验证工作，如某个参数存在多个可选方法，仅对选择的方法进行验证。

4.2.2 根据验证结果，编制方法验证报告（格式见附件1），收集相关原始记录，并对相关记录的“准确性、真实性、完整性”负责。

4.2.2 配合方法验证材料的审查，根据审核意见进行修改完善。

5 具体要求

5.1 验证前准备工作

5.1.1 基本条件

根据选用的“《土壤样品制备与检测技术规范（试行）》中推荐的方法”的要求，完成如下准备工作：人员培训及能力确认；仪器设备的配置（含参数技术性能）、计量溯源及结果确认；所需试剂（含纯度要求）、标准物质或参考物质、环境设施的要求。

5.1.2 技术能力

检测实验室能够依据选用的“《土壤样品制备与检测技术规范（试行）》中推荐的方法”，利用仪器设备、环境设施等技术条件和专业技能，对样品进行检测，熟练掌握检测方法和细节（必要时编制作业指导书）。

能够解决检测过程中的技术问题，检测结果质量满足选用“检测方法”中质量控制与质量保证的要求，或者《全三次全国土壤普查全程质量控制技术规范》等规定。

5.2 验证参数分类

5.2.1耕园地一般样品（27项+水稳性大团聚体）：机械组成、pH 值、阳离子交换量、交换性盐基及盐基总量（交换性钙、交换性镁、交换性钠、盐基总量）、水溶性盐（水溶性盐总量、电导率、水溶性钠离子、钾离子、钙离子、镁离子、碳酸根、碳酸氢根、硫酸根、氯根）、有机质、全氮、全磷、全钾、全硒、有效磷、速效钾、缓效钾、有效硫、有效硅、有效铁、有效锰、有效铜、有效锌、有效硼、有效钼、总汞、总砷、总铅、总镉、总铬、总镍。

5.2.2耕园地剖面样品：（41+水稳性大团聚体）机械组成、pH值、可交换酸度、阳离子交换量、交换性盐基及盐基总量（交换性钙、交换性镁、交换性钠、盐基总量）、水溶性盐（水溶性盐总量、电导率、水溶性钠离子、钾离子、钙离子、镁离子、碳酸根、碳酸氢根、硫酸根、氯根）、有机质、碳酸钙（无机碳）、全氮、全磷、全钾、全硫、全硼、全硒、全铁、全锰、全铜、全锌、全钼、全铝、全硅、全钙、全镁、有效磷、速效钾、缓效钾、有效硫、有效硅、有效铁、有效锰、有效铜、有效锌、有效硼、有效钼、游离铁、总汞、总砷、总铅、总镉、总铬、总镍。

5.2.3林草地盐碱地样品：（10项+水稳性大团聚体）机械组成、pH 值、阳离子交换量、交换性盐基总量、有机质、全氮、全磷、全钾、有效磷、速效钾。

5.3 验证内容及方法

检测方法验证的内容主要包括“基本条件、方法特性参数”两部分是否符合要求。

5.3.1 基本条件

a）人员情况

“样品制备、测试、质控、报告批准”人员的符合情况：姓名、性别、专业及学历、职称、工作类型（样品制备、分析测试、质控、报告批准等）、从事该项目年限、能力确认情况、方法标准或技术规范对人员资格/能力要求（如有）。

b）仪器设备

“样品制备、前处理、分析测试”仪器设备的符合情况：仪器设备名称、型号及编号、选用方法要求的性能指标、计量溯源或功能核查结果。

c）供应品

“标准物质或参比物质（含标准溶液）、试剂药品、实验耗材”的符合情况：名称、选用方法要求的规格（如纯度、级别等）。

d）环境设施

“样品流转贮存、样品制备、分析测试”环境设施的符合情况：如面积、设施、温湿度等环境条件。

5.3.2 方法特性参数

实验室对选用《土壤样品制备与检测技术规范（试行）》中推荐的方法，依据《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）中“5 方法特性参数的确认”和“土壤普查全程质量控制技术规范（试行）”，对方法的“检出限、空白试验、测定下限、精密度、正确度、线性范围”等特性参数进行验证。

按照验证参数分类，方法特性参数验证指标如表1所示，验证要求见《附件2：方法特性参数测试及判定方法》。

表1方法特性参数验证指标

| **类型** | **指标** | **方法** | **检出限** | **测定下限** | **精密度** | **正确度** | **校准曲线** | **备注** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 物理指标 | 机械组成 | 吸管法、比重计法 | / | / | √ | □ | / |  |
| 水稳性大团聚体 | 人工、机械筛分法 | / | / | √ | □ | / |  |
| 化学指标1 | 交换性钙、镁 | AAS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 交换性钠、钾 | 火焰光度 | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 水溶性钙、镁 | AAS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 水溶性钠、钾 | 火焰光度 | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 水溶性硫酸根 | 比浊法 | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 全磷 | 比色、OES | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 全钾 | 火焰光度计、AAS、OES | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 全硫 | 比浊法 | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 全硼 | 比色法、OES | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 全硒 | AFS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 全铁 | OES | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 全锰 | OES、MS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 全铜 | OES、MS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 全锌 | OES、MS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 全钼 | MS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 化学指标1 | 全铝 | OES | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 全硅 | OES | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 全钙 | OES | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 全镁 | OES | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 游离铁 | 比色 | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 总汞 | AFS、催化热解 | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 总砷 | AFS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 总铅 | OES、MS、AAS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 总镉 | OES、MS、AAS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 总铬 | OES、MS、AAS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 总镍 | OES、MS、AAS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 有效磷 | 比色、OES | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 速效钾 | 火焰光度、OES、AAS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 缓效钾 | 火焰光度 | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 有效硫 | OES | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 有效硅 | 比色 | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 有效铁 | OES、AAS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 有效锰 | OES、AAS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 有效铜 | OES、AAS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 有效锌 | OES、AAS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 有效硼 | 比色 | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 有效钼 | 极谱、MS | √ | √ | √ | √ | √ |  |
| 化学指标2 | pH值 | 电位法 | / | / | √ | √ | / |  |
| 可交换酸度 | 容量法 | ○ | ○ | √ | √ | / |  |
| 阳离子交换量 | 容量法 | ○ | ○ | √ | √ | / |  |
| 全氮 | 容量法 | ○ | ○ | √ | √ | / |  |
| 交换性盐基总量 | 容量法 | ○ | ○ | √ | √ | / |  |
| 交换性钙、镁 | 容量法 | ○ | ○ | √ | √ | / |  |
| 水溶性钙、镁 | 容量法 | ○ | ○ | √ | √ | / |  |
| 水溶性盐总量 | 重量法 | / | / | √ | √ | / |  |
| 水溶性碳酸根 | 容量法 | ○ | ○ | √ | √ | / |  |
| 水溶性碳酸氢根 | 容量法 | ○ | ○ | √ | √ | / |  |
| 水溶性硫酸根 | 重量法 | / | / | √ | √ | / |  |
| 水溶性硫酸根 | 容量法 | ○ | ○ | √ | √ | / |  |
| 水溶性氯根 | 容量法 | ○ | ○ | √ | √ | / |  |
| 有机质 | 容量法 | ○ | ○ | √ | √ | / |  |
| 碳酸钙 | 气量法 | / | / | √ | □ | / |  |
| 容量法 | ○ | ○ | √ | □ | / |  |
| 全氮 | 容量法 | ○ | ○ | √ | √ | / |  |
| 全硫 | 燃烧碘量法、容量法 | ○ | ○ | √ | √ | / |  |
| 全硅 | 重量法 | / | / | √ | √ | / |  |
| 注：  √-表示正常情况下应验证的特性指标；□-可采用实验室间比对的方式验证正确度；  ○-容量法：在没有前处理的情况下，也可根据所用的滴定管产生的最小液滴体积来计算；/-可不做验证。 | | | | | | | | |

# 附件1：

# 海南省第三次全国土壤普查土壤样品检测方法验证报告

（参考格式）

|  |  |
| --- | --- |
| 选用方法名称及编号 |  |
| 检测指标 |  |
| 验证依据 | 🗆合格评定 化学分析方法确认和验证指南GB/T 27417-2017🗆环境监测分析方法标准制订技术导则HJ168-2020🗆土壤样品制备与检测技术规范（试行）🗆土壤普查全程质量控制技术规范（试行）🗆其他： |
| 检测实验室名称 |  |
| 联系人及电话 |  |
| 报告日期 | 2022年 月 日 |

填写说明

1. 实验室在开展检测工作前，应根据《土壤普查全程质量控制技术规范（试行）》，按照《海南省第三次全国土壤普查土壤样品检测方法验证技术要求（试行）》的规定，利用实验室的资源（人员、仪器设备、试剂药品耗材、环境设施等），对选用的“《土壤样品制备与检测技术规范（试行）》中推荐的方法”开展方法验证工作，并填写此报告。

2. 报告所列内容须据实填写，表达应明确、完整、严谨、扼要，收集保留相关原始记录，并对相关记录的“准确性、真实性、完整性”负责。

3. 报告参考格式仅针对常规检测方法，其他有特殊要求的分析方法，内容可根据相关标准、技术规定进行相应调整。

4. 若填写内容较多，可另加附页，报告一律用A4纸双面打印，装订成册。

目 录

[第一部分：基本条件 1](#_Toc101109494)

[表1-1 人员情况 1](#_Toc101109495)

[表1-2 仪器设备 2](#_Toc101109496)

[表1-3 供应品 3](#_Toc101109497)

[表1-4 环境设施 4](#_Toc101109498)

[第二部分：方法特性参数 5](#_Toc101109499)

[表2 方法特征技术参数汇总表 5](#_Toc101109500)

[表2-1 方法检出限、测定下限 6](#_Toc101109501)

[表2-2 校准曲线 7](#_Toc101109502)

[表2-3 空白试验 8](#_Toc101109503)

[表2-4 方法精密度 9](#_Toc101109504)

[表2-5 方法正确度（有证标准物质或参比物质） 10](#_Toc101109505)

[第三部分 方法验证审批记录 11](#_Toc101109506)

[表3 方法验证审批记录表 11](#_Toc101109507)

[附件：方法特征参数测定原始记录 12](#_Toc101109512)

第一部分：基本条件

表1-1 人员情况

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 姓名 | 专业及学历 | 职称 | 从事相关项目年限 | 能力确认情况 | 符合情况 | 备注 |
| 1 | 张三 | 分析化学,专科 | 工程师 | 8 | 通过“省级第三次全国土壤普查领导小组办公室”组织的理论和基本技能培训考核。 | 符合 | 样品制备质量监督员 |
| … | …… |  |  |  |  |  |  |
|  | 李四 | 分析化学，硕士 | 高级工程师 | 10 | 通过我实验室组织的理论、基本技能、实际样品（盲样）培训考核，经能力确认合格。 | 符合 | / |
|  | …… |  |  |  |  |  |  |
|  | 王二 | 应用化学，本科 | 高级工程师 | 15 | 通过我实验室组织的理论、基本技能培训考核，并经能力确认合格。 | 符合 |  |
|  | …… |  |  |  |  |  |  |
|  | 赵四 | 土壤学，博士 | 研究员 | 20 | 签字领域经省市场监管局批准，并经过单位授权。 | 符合 | 授权签字人 |
|  | …… |  |  |  |  |  |  |
| 注1：参与人员需要熟悉方法原理，熟练操作、独立完成相应工作；  注2：参与人员需要经相应的培训和能力确认，能力确认方式建议采用“理论、技能考核、实样测试（优选盲样）”等方式。 | | | | | | | |

备注：相关证明材料详见“人员技术档案”。

表1-2 仪器设备

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 仪器设备名称 | | 型号 | 计量溯源/核查方式  及结果 | 设备计量  有效期 | 判定 | 备注 |
| 玛瑙球磨机 | | OG988-150ML | 功能核查，满足使用要求 |  | 符合 | / |
| …… | |  |  |  |  |  |
| 电子天平 | | RC-FA-124C | 检定合格，满足使用要求 |  | 符合 | / |
| …… | |  |  |  |  |  |
| 分光光度计 | | RC-JH723 | 检定合格，满足使用要求 |  | 符合 |  |
| …… | |  |  |  |  |  |
|  | 注1：填写方法需要采用的主要仪器设备，包括样品制备、前处理、分析测试涉及到的对检测结果有影响仪器。  注2：计量溯源/核查方式包括：检定、校准、内部校准、功能核查等。 | | | | | |

备注：相关证明材料详见“仪器设备档案”。

表1-3 供应品

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 生产厂家 | 规格  (纯度、基体、不确定度等……) | 验收情况 | 备注 |
| 土壤参比物质 | 中国地质调查局地球物理地球化学勘查研究所 | 参比物质 | 合格 | / |
| …… |  |  |  |  |
| 硫酸 | 成都市科隆化学品有限公司 | 分析纯 | 合格 | / |
| …… |  |  |  |  |
| 微孔滤膜 | 天津东康有限公司 | 孔径0.45μm | 合格 | / |
| …… |  |  |  |  |
| 去离子水 | 力晨科技有限公司 | 在25℃下，电导率≤0.2mS/m | 合格 | 参考GB/T 6682-2008 |
| 注1：种类包括对有检测结果影响的“标准物质（溶液）或参比物质、主要试剂药品、实验耗材、实验用水等供应品。 | | | | |

备注：相关证明材料详见“供应品验收记录”。

表1-4 环境设施

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 场所 | | 现有场地、环境设施情况 | 对场地、环境设施的要求 | 是否满足 | 备注 |
| 1 | 电子天平室 | 有空调，温度调节范围15-30℃，温度波动2℃  除湿机，湿度调节范围50-75%，湿度波动5% | 温度：22±5℃  相对湿度：68±10% | 是 | 具有温湿度计 |
|  | …… |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
| 注：“对场地、环境设施的要求”来源于《土壤样品制备与检测技术规范（试行）》、《土壤普查全程质量控制技术规范（试行）》、以及实验室内关键场所（对测试结果有重要影响）的环境条件识别技术文件等。 | | | | | |

第二部分：方法特性参数

表2 方法特征技术参数汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 检测指标 | 校准曲线 | | 空白试验范围  （单位） | 检出限  （单位） | 精密度范围  （单位） | 正确度范围（单位） | 备注 |
| 范围（单位） | 相关系数r |
|  | 0~100 |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表2-1 方法检出限、测定下限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行样品编号 | | 指标1 | 指标2 | …… |  |  |
| 测定  结果  （单位） | 1 |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| …… |  |  |  |  |  |
| 平均值x  （单位） | |  |  |  |  |  |
| 标准偏差S  （单位） | |  |  |  |  |  |
| *t*值 | |  |  |  |  |  |
| 计算检出限  （单位） | |  |  |  |  |  |
| 计算测定下限  （单位） | |  |  |  |  |  |
| 方法要求检出限  （单位） | |  |  |  |  |  |
| 判定结果 | | 满足 |  |  |  |  |
| 注1：检出限一般计算方法  （1）空白试样中检测出目标检测物：按照样品分析的全部步骤，重复n（≥7）次空白试验；  （2）空白试样中未检测出目标检测物：按照样品分析的全部步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值3~5倍的样品进行（≥7）次平行测定。  注2：检出限MDL= *t*(n-1,0.99)×S，其中t为自由度为n-1,置信度为99%时的*t*分布值（单侧）,详见HJ 168-2020 表A.1  注3：检出限一般保留1位有效数字，且只入不舍（标准有要求的从其标准）  注4：方法要求检出限为被验证方法规定的检出限  注5：检出限，若方法有要求，按方法执行；若方法无要求，①空白试样中检测出目标检测物时，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值土估计检出限的1/2”；②空白试样中未检测出目标检测物时，多组分测定需按HJ 168-2020(Page19)等依据的判定规则，确认样品/加标浓度是否合理。  注6：若方法检出限远高于土壤样品中该指标的正常含量范围下限，该指标可不开展方法验证。 | | | | | | |
| 简述方法检出限、测定下限具体试验方法： | | | | | | |

备注：方法检出限测定原始记录见附件1。

表2-2 校准曲线

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 检测  指标 | 浓度范围（单位： ） | | | | | | | 校准曲线方程 | 相关系数r | 判定要求  （相关系数、线性范围……） | 判定 | 备注 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | … |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 满足 |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 注1：校准曲线浓度范围按照选用的方法要求设置，如需要调整，需要在备注中进行说明；如方法无规定，覆盖样品的浓度范围，最低点接近方法测定下限  注2：校准曲线至少具有6个校准点（包括空白）  注3：校准曲线相关系数，若选用方法有要求，按方法执行并在备注中标明；若检测方法无要求，相关系数＞0.999 | | | | | | | | | | | | | |

备注：校准曲线测定原始记录见附件2。

表2-3 空白试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 检测指标 | 平行测试结果（单位） | | | | | | | 范围  （单位） | 稳定性  （单位） | 平均值  （单位） | 方法要求  （如＜检出限、稳定性等要求） | 判定 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | …… |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 满足 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 注1：空白试验中有测试值，但低于检出限时，填报测试值  注2：空白试验为不加土壤试样，与实际土壤试样分析相同的操作步骤进行分析  注3：空白试验结果，方法有规定，按方法执行；方法无规定，一般应低于方法检出限，或高于方法检测限但比较稳定 | | | | | | | | | | | | | |

备注：空白试验测定原始记录见附件3。

表2-4 方法精密度

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 检测指标 | | 指标1 | | | 指标2 | | | …… | | |  | | |
| 样品1 | 样品2 | … | 样品1 | 样品2 | … | 样品1 | 样品2 | … | 样品1 | 样品2 | …… |
| 平行测定结果  （单位） | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 平均值x（单位） | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 标准偏差s（单位） | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 精密度  （如CV、RSD） | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 判定要求（单位） | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 判定依据 | | 🗌选用检测方法；🗌《土壤普查全程质量控制技术规范（试行）》中表1；🗌GB/T 27417-2017中附录B | | | | | | | | | | | |
| 判定结果 | | 满足 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 注1：变异系数CV或相对标准偏差RSD=标准偏差/平均值×100%；相对偏差=（A-B)/(A+B)×100%；相对极差=极差/平均值×100%--极差的相对值；相对双差=2（A-B)/(A+B)×100%。标准偏差和相对标准偏差等一般保留2位有效数字。  注2：浓度梯度尽量覆盖常见样品测定浓度。  注3：判定依据，若方法有要求，按方法执行；若方法无要求，按照《土壤普查全程质量控制技术规范（试行）》中表1要求判定；若以上两种均无要求，按CV的评价标准判定，CV评价标准详见GB/T 27417-2017中附录B | | | | | | | | | | | | | |

备注：方法精密度测定原始记录见附件4。

表2-5 方法正确度（有证标准物质或参比物质）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 指标 | | 指标1 | | | 指标2 | | | …… | | | …… | | |
| 标准（参比）物质 | | 样品1 | 样品2 | … | 样品1 | 样品2 | … | 样品1 | 样品2 | … | 样品1 | 样品2 | …… |
| 平行测定结果  （单位） | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 平均值x（单位） | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 标准（参比）物质  推荐值（单位） | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 正确度  （如：相对误差、极差） | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 判定要求（单位） | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 判定依据 | | 🗌选用检测方法；🗌《土壤普查全程质量控制技术规范（试行）》中表1；🗌参考标准（参比）物质置信度（95%）范围 | | | | | | | | | | | |
| 判定结果 | | 满足 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 注1：浓度梯度尽量覆盖常见样品测定浓度。  注2：相对误差RE%=（测定平均值x-推荐值）/推荐值×100%；极差=测定值-推荐值。相对误差一般保留2位有效数字。  注3：判定，若选用检测方法有要求，按检测方法执行；若方法无要求，按《土壤普查全程质量控制技术规范（试行）》中标1执行；若以上均无要求，参考标准（参比）物质置信度（95%）范围判定 | | | | | | | | | | | | | |

备注：方法准确度测定原始记录见附件5。

第三部分 方法验证审批记录

表3方法验证审批记录表

|  |  |
| --- | --- |
| 选用方法名称及编号 |  |
| 检测指标 |  |
| 验证依据 | 🗆合格评定 化学分析方法确认和验证指南GB/T 27417-2017  🗆环境监测分析方法标准制订技术导则  HJ 168-2020  🗆土壤样品制备与检测技术规范（试行）  🗆土壤普查全程质量控制技术规范（试行）  🗆其他： |
| 检测实验室  技术负责人  审核意见 | （示例，供参考）  我实验室对选用的检测方法，经过“人员、仪器设备、供应品、环境设施”等基本条件的核查，测试得出方法特性指标，均满足要求。  因此，基本具备按该方法开展“第三次全国土壤普查土壤样品”的检查能力。  技术负责人（签字）：  日期：2022年 月 日 |
| 检测实验室  审核意见 | 我检测实验室组织开展了验证结果，编制方法验证报告，收集相关原始记录，并对相关记录的“准确性、真实性、完整性”负责。  检测实验室（盖章）：  日期：2022年 月 日 |

附件：方法特征参数测定原始记录（根据实际情况调整）

附件1：方法检出限测定原始记录

附件2：校准曲线测定原始记录

附件3：空白试验测定原始记录

附件4：方法精密度测定原始记录

附件5：方法正确度测定原始记录

## 附件2：

# 方法特性参数测试及判定方法

| 序号 | 检测指标类型及涉及方法 | 检出限、测定下限 | | 校准曲线 | | 空白试验 | | 精密度 | | 正确度 | | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定方法 | 判定  依据 | 测定方法 | 判定  依据 | 测定方法 | 判定依据 | 测定方法 | 判定依据 | 测定方法 | 判定依据 |
| 1 | 物理指标（吸管、比重计、人工筛分、机械筛分、电导、） | / | / | / | / | / | / | 多次（n≥7）独立测试。 | 1.方法有要求，按方法执行  2.方法无要求，结果一致性。（或界限值时，满足相关质控要求） | / | / | 参照GB/T 27417-2017、HJ 168-2020 |
| 2 | 化学指标1  （比色、原子吸收、火焰光度、原子荧光、等离子体光/质谱、极谱法等） | 1.空白试样中检测出目标检测物：按照样品分析的全部步骤，重复n（≥7）次空白试验  2.空白试样中未检测出目标检测物：按照样品分析的全部步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值3~5倍的样品进行（≥7）次平行测定  3.检出限MDL= t(n-1,0.99)×S，其中t为自由度为n-1,置信度为99%时的t分布值（单侧）,详见HJ 168-2020 表A.1  4.检出限一般保留1位有效数字，且只入不舍 | 1.若方法有要求，按方法执行  2.若方法无要求，①空白试样中检测出目标检测物时，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值土估计检出限的1/2”；②空白试样中未检测出目标检测物时，多组分测定需按HJ 168-2020 (Page19)等依据的判定规则，确认样品浓度是否合理。 | 1.校准曲线浓度范围按照选用的方法要求设置，如需要调整，需说明  2.如方法无规定，覆盖样品的浓度范围，最低点接近方法测定下限  3.校准曲线至少具有6个校准点（包括空白） | 1.曲线相关系数若选用方法有要求，按方法执行  2.若检测方法无要求至少满足相关系数＞0.999 | 不加土壤试样，与实际土壤试样分析相同的操作步骤进行平行分析 | 1.方法有规定，按方法执行  2.方法无规定，一般应低于方法检出限，或高于方法检测限但比较稳定。 | 高中低含量样品多次独立测试，计算精密度统计参数（如RSD和CV） | 1.若方法有要求，按方法执行  2.若方法无要求，按《质控规范》中表1要求判定  3.若以上两种均无要求，按CV的评价，详见GB/T 27417-2017中附录B | 1.多次独立测试标准（参比）物质  2.参加实验室比对（可能时） | 1.方法有要求，按检测方法执行  2.若方法无要求，按《三普质控规范》中表1要求判定  3.以上均无，标准（参比）物质一定置信度（95%）下的范围  4.实验室间比对合格（可能时） | 参照GB/T 27417-2017、HJ 168-2020 |
| 3 | 化学指标2  （重量、容量、电位法、燃烧、气量法等） | ①参考化学指标1；  ②容量法：  在没有前处理的情况下，也可根据所用滴定管产生的最小液滴体积来计算。计算公式参见HJ 168-2020附录A中A.1.3 | / | / | / | / | / | 高中低含量样品多次独立测试，计算精密度统计参数（如RSD和CV） | 1.若方法有要求，按方法执行  2.若方法无要求，按《质控规范》中表1要求判定  3.若以上两种均无要求，按CV的评价，详见GB/T 27417-2017中附录B | 1.多次独立测试标准（参比）物质  2.参加实验室比对（可能时） | 1.方法有要求，按检测方法执行  2.若方法无要求，按《三普质控规范》中表1要求判定  3.以上均无，标准（参比）物质一定置信度（95%）下的范围  4.实验室间比对合格（可能时） | 参照GB/T 27417-2017、HJ 168-2020 |