

# 生态环境监测机构中方法验证技术指南的应用

李婷婷<sup>1\*</sup>, 张飘为<sup>2</sup>, 王馨悦<sup>1</sup>, 门奇<sup>3</sup>, 徐旭<sup>1</sup>

(1. 重庆市万州区生态环境监测站, 重庆 404100; 2. 重庆市生态环境监测中心, 重庆 401120;  
3. 重庆市江北区生态环境监测站, 重庆 400026)

**摘要:** 生态环境监测机构开展方法验证是进行资质认定、扩项或标准方法变更时的前提和条件。本文从《生态环境监测机构资质认定方法 验证通用技术指南》中对方法验证过程的规定要求出发, 结合实际应用, 对方法验证过程进行了理解阐述, 主要介绍了其适用范围、方法验证的基本条件、方法性能指标验证、实际样品测定、方法验证报告及记录编制等, 以便从业人员正确、规范开展新标准方法验证工作, 确保方法验证工作的质量以及提高验证效率。

**关键词:** 生态环境; 方法验证; 技术指南

## 0 引言

环境管理要求的逐步加严, 监测分析方法选择的准确性和可靠性亟需相关人员重视。根据要求, 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<sup>[1]</sup>, 《检验检测机构资质认定评审准则》(总局公告 2023 年第 21 号)和《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<sup>[2-3]</sup>。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)<sup>[4]</sup>, 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、运输等监测全过程。生态环境监测机构是否具备该标准方法要求的监测能力, 方法检出限、测定下限、精密度和正确度等方法性能指标的验证结论是否满足分析方法要求等均需进行实验验证。机构在进行方法验证的实际工作中存在很多问题, 例如验证指标不全、结果计算错误和未进行全过程实际监测等。针对以上问题, 中国环境监测总站制定了《生态环境监测机构资质认定方法 验证通用技术指南》<sup>[5]</sup>(以下简称《技术指南》)规范方法验证程序及相关指标验证过程, 以便于保持监测机构资质认定、扩项和标准方法变更的一致性, 使方法验证更加科学合理、评价标准更加一致。丁怡然等人探讨了生态环境监测机构对方法验证的要求, 论述了基于 HJ 168—2020 对方法性能指标的验证方式<sup>[6-7]</sup>。本文主要探讨《技术指南》在生态环境监测机构中的实际应用, 为广大环境监测机构及相关人员从事方法验证时提供思路。

## 1 《技术指南》的适用范围

《技术指南》适用于生态环境监测机构在申请资质认定、扩项或标准方法变更时开展方法验证活动。验证的主要目的为证明本标准方法能在机构现有的设施设备、人员、环境等条件下获得满足要求的结果并重点验证其符合性。

## 2 方法验证的要求

### 2.1 基本条件

#### 2.1.1 人员

承担方法验证的人员不同于一般的监测人员, 需要具有一定的经验和专业技术背景。实际工作中, 每项方法验证工作通常配备一名主要牵头负责的验证人员, 其他人员配合。参加方法验证的人员至少一人应具备相关专业大专以上学历, 并有三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, 应有五年以上相关专业领域实验室分析或现场监测经历。参与采样和现场监测验证的人员应至少两名。开展方法验证前, 参与者应经过拟验证方法的理论培训和监测全过程的操作培训并考核合格后方可进行方法验证<sup>[8]</sup>。

#### 2.1.2 仪器设备

方法验证过程中使用的需为量值溯源的仪器设备, 如气相色谱仪、液相色谱仪、ICP-MS 以及气相色谱-质谱联用仪等, 应根据检定或校准结果确认其满足标准方法的要求; 不需要溯源的仪器设备, 如烘箱、马弗炉、振荡器和离心机等, 当标准方法中规定了仪器设备的性能要求时, 应根据仪器使用说明书

\* 通信作者: 李婷婷, 工程师, 研究方向为环境监测。E-mail: 517811147@qq.com

等逐一核查是否满足标准方法要求。当标准方法中规定了仪器设备的特殊要求时, 如监测器类型、仪器等级、具体功能等, 应逐一核查, 确认满足要求后方可使用。仪器设备包括检验检测过程所必需并可能影响结果的仪器、软件和辅助设备。

### 2.1.3 标准物质及主要试剂耗材

机构应按照国家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材料。标准物质及主要试剂耗材受纯度、保存条件和物理、化学性质等因素的影响。机构应按照国家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并对关键试剂耗材进行符合性检验, 如测总氮的过硫酸钾含氮量、测重金属铅的硝酸中铅含量、测石油类和动植物油的四氯乙烯吸光度、测粪大肠菌群和总大肠菌群的快速检验纸片等试剂和耗材需进行验证后确认满足要求后方可使用。

### 2.1.4 环境条件

检验检测机构应在方法验证监测场所的规划布局中, 严格遵循技术标准或规范文件的要求, 对实验室空间、设备配置及操作区域进行系统化设计。需针对采样、前处理、仪器分析等全流程开展环境要素的全面评估, 采取措施确保检测过程免受外部环境干扰及不同检测样本间的交叉污染。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。例如, 根据 HJ 482—2009《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》<sup>[9]</sup> 的要求, 样品显色温度与室温之差不应超过 3°C。显色温度不同, 样品的显色时间和稳定时间均不同, 需要严格控制并记录实验环境温度。

### 2.1.5 安全防护设备设施

当标准方法、技术规范以及管理制度中规定了特殊的安全防护要求时, 应确认是否具备满足要求的安全防护设施设备(如通风系统、灭火器、沙袋、淋洗器、洗眼器、报警器等)和安全防护用品(防毒面罩、防护镜、耐酸碱手套)。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。例如, 根据 HJ 77.4—2008《土壤和沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》<sup>[10]</sup> 标准中要求: 实验室应配备手套、实验服、安全眼镜、面具、通风橱等保护设备, 实验过程中产生的含酸废液应集中收集处理; 液体及可溶性废物应以紫外灯照射处理; 气相色谱分流口及质谱机械泵废气应通过活性炭柱、含油或高沸点醇的吸收管排出。

### 2.1.6 相关体系文件的确认

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。当标准方法中引用其他标准方法时, 应确认本机构是否具备相应的检验检测能力。实施标准方法的过程中应有配套使用的原始记录和监测报告, 因此, 应根据需要修订/增补原始记录和监测报告格式, 明确

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。记录表格的内容应能完整复现监测的全过程; 监测报告的内容应准确、清晰、明确、客观, 符合标准方法的要求。

## 2.2 方法性能指标验证

### 2.2.1 方法验证性能指标的选择

一般情况下, 标准方法中有明确规定的性能指标均应进行验证。不同类型的方法性能指标不同, 生态环境监测领域的方法按结果类型分可分为定量方法和定性方法。定量方法的性能指标包括检出限、测定下限、测定上限、线性范围、灵敏度、精密度、正确度、干扰等; 定性方法的性能指标包括检出限、测定下限、精密度等。按原理类型可分成三类: 化学分析方法、生物监测方法、物理监测方法。除此以外, 某些标准方法没有规定方法的性能指标, 如主要或完全依靠人员的感官和经验的方法、主要或完全依靠仪器设备的方法。此类方法应重点关注人员能力或仪器性能指标的确认, 如色度和臭气浓度的测定, 主要确认人员的视觉和嗅觉能力; 电磁辐射类的现场监测方法, 主要确认仪器设备的性能。

### 2.2.2 测试仪器条件

测试仪器条件的确认应在试验验证开始之前完成。烟气参数、噪声、振动、辐射等现场监测类方法, 除了按照标准方法、相关技术规范要求设置仪器参数以外, 部分未有规定的参数应按照仪器使用说明书等设置。若标准方法推荐的仪器参数与实验室现有设备不匹配, 需根据仪器特性对测试条件进行系统性优化, 重新设定适配本机构仪器的分析参数组合。部分仪器正式测试前还需要预热或自检(调谐), 相关预热时长及调谐操作均应严格遵循仪器技术文件要求。最终需确保仪器性能验证指标(如灵敏度、分辨率等核心参数)通过方法标准规定的质量控制限值, 从而保证测试数据的有效性和规范性。

### 2.2.3 化学监测方法性能指标验证

由于基质类型的不同会影响方法性能指标等, 因此对于不同的基质类型, 应逐一验证。化学监测方法性能指标(校准曲线、检出限、精密度、正确度)的验证方式及要求见表 1。

## 2.3 实际样品测定

当方法性能指标验证合格后, 在机构内部应模拟一次完整的监测过程, 须对实际样品进行验证。在样品检测实施过程中, 应依据方法适用条件选取不同类别基质样本进行验证分析。特别需要强调的是, 所有基质类型的检测应确保至少包含一种目标物实际检出的代表性样本, 以保证方法验证的有效性和适用性。对于物理性指标的监测(包括噪声、振动、辐射等类型), 需按照技术规范要求, 在标准方法适用范围内选取典型样本实施完整的监测流程, 涵盖方案制定、现场检测、数据处理及形成监测报告等环节。

表1 方法性能指标验证方式及要求

性能指标	验证方式	要求
校准曲线	在方法规定范围内选取校准曲线各浓度点按照标准方法绘制曲线,验证得到的相关系数、斜率、相对响应因子的相对标准偏差等相关参数。	相关系数、斜率或相对响应因子的相对标准偏差等相关参数应满足标准要求。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。
检出限和测定下限	优先选择标准方法编制说明的方式验证方法的检出限。如无法获取编制说明,按照HJ 168附录A.1的方法验证检出限。一般情况下,按照HJ 168规定以4倍检出限作为测定下限。	验证得到的检出限和测定下限应不高于标准方法规定的检出限和测定下限。
精密度	至少选择一个有检出的实际样品或采用实际样品加标的方式进行精密验证,验证过程覆盖前处理等整个监测流程(不能采用有证标准物质进行验证),标准方法所有适用范围的基质类型均需验证。当采用实际样品加标方式进行验证时,加标过程应尽可能在监测过程最前端。	采用对同一样品在重复性测量条件下测定至少6次的相对标准偏差评价精密度。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或小于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。
正确度	当采用有证标准样品验证时,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。 当采用实际样品加标回收率验证时,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。	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。

## 2.4 方法验证报告及记录

在实验室资质认定范围扩展或变更的评审过程中,方法验证报告作为关键性支撑材料不可或缺,其编制需确保技术逻辑严谨且数据系统完整。该报告应涵盖以下核心要素:检测方法的名称及唯一性代码、适用领域说明、基础条件核查、技术参数达标性评估、现场监测全流程与数据呈现、最终验证判定结论,以及包含编制者、审核者和批准人信息的三级审核体系。验证活动的过程性文档应系统记录以下关键信息:参与验证的技术人员培训档案及能力评估证明;实验装置及精密仪器的计量溯源性文件;标准参考物质与核心试剂的验收证明材料;实验场所环境参数的实时监控日志;方法特征性参数的实验数据采集记录;涵盖样品采集、储运、交接、制备、检测全流程的操作规程及质控措施的过程文档(或现场监测相关记录);监测报告等。《技术指南》附录中给出了方法验证模板供参照。

## 3 结束语

《技术指南》规范了生态环境监测机构方法验证过程,而生态环境监测分析方法的验证过程是否正确直接决定了监测工作开展规范性与监测结果的代表性和准确性。本文从《技术指南》中对方法验证过程的规定要求出发结合实际应用,对方法验证过程进行了解释阐述,以便为从业人员正确、规范开展新标准方法验证工作,确保方法验证工作的质量以及为提高验证效率提供了参考。

## 参考文献

[1] 张静.环境监测数据五性的解读与剖析[J].能源与节能,2018,(09):97-99,101.

- [2] 市场监管总局.检验检测机构资质认定评审准则[EB/OL]. [2023-06-01]. [https://www.samr.gov.cn/zw/zfxxgk/fdzdgnrkjcs/art/2023/art\\_b97b0b1adbf4e8aaca43cb26f13883b.html](https://www.samr.gov.cn/zw/zfxxgk/fdzdgnrkjcs/art/2023/art_b97b0b1adbf4e8aaca43cb26f13883b.html) [2025-01-05].
- [3] 市场监管总局,生态环境部.检验检测机构资质认定生态环境监测机构评审补充要求[EB/OL]. [2018-11-22]. [https://www.samr.gov.cn/zw/zfxxgk/zc/xzgfxwj/art/2019/art\\_6c2f0b35fa004a01a6d64d246c24a4c0.html](https://www.samr.gov.cn/zw/zfxxgk/zc/xzgfxwj/art/2019/art_6c2f0b35fa004a01a6d64d246c24a4c0.html) [2025-01-05].
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.合格评定化学分析方法确认和验证指南:GB/T27417—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [5] 中国环境监测总站.生态环境监测机构资质认定方法验证通用技术指南[EB/OL]. [2024-1-24]. <https://www.cnemc.cn/gzdt/wjtz/202401/W020240124429510049536.pdf> [2025-01-05].
- [6] 生态环境部.环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ168—2020[S].北京:中国科学出版社,2020.
- [7] 丁怡然,秦颖,宋迪.浅谈生态环境监测机构方法验证工作要求[J].中国检验检测,2023,31(02):61-63.
- [8] 许成中.实验室资源管理对科研效率的影响分析[J].实验室检测,2024,2(11):67-69.
- [9] 环境保护部.环境空气二氧化硫的测定甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法:HJ482—2009[S].北京:中国环境科学出版社,2009.
- [10] 环境保护部.土壤和沉积物二噁英类的测定同位素稀释高分辨气相色谱—高分辨质谱法:HJ 77.4—2008[S].北京:中国环境科学出版社,2008.