

广东省职业卫生技术质量控制中心技术指南

GDOHTQC 007—2022

工作场所空气中化学有害因素测定方法的 验证、确认和论证技术指南

Technical guidelines for the verification, validation, and demonstration of methods for
the determination of hazardous agents in workplace air

2022-03-16 发布

2022-04-01 实施

广东省职业卫生技术质量控制中心 发布

前 言

本技术指南由广东省职业卫生技术质量控制中心提出并归口。
本技术指南起草单位：广东省职业病防治院。

工作场所空气中化学有害因素测定方法的验证、确认和论证 技术指南

1 范围

本技术指南规定了工作场所空气中化学有害因素测定方法的验证、确认和论证工作的内容、程序和要求。

本技术指南适用于职业卫生技术服务机构建立工作场所空气中化学有害因素测定方法的验证、确认和论证技术要求。

2 规范性引用文件

下列文件对于本技术指南的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本技术指南。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本技术指南。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

GBZ 2.1 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素

GBZ/T 210.4 职业卫生标准制定指南 第4部分：工作场所空气中化学物质的测定方法

GBZ /T 300.1 工作场所空气有毒物质测定 第1部分：总则

3 工作程序及要求

职业卫生技术服务机构建立工作场所空气化学有害因素测定方法时，应按各机构的质量管理体系要求编制检测方法验证、确认或论证程序，规范开展检测方法验证、确认或论证，详细记录每项检测方法建立的内容、过程和结论，并规范出具检测应用报告。

3.1 方法验证工作程序及要求

采用国家、国外、行业、团体标准检测方法，应对标准检测方法的相关技术指标进行方法验证，方法验证的技术指标包括测试方法的标准曲线（或工作曲线）和定量测定范围、空气收集器的空白、检出

限和定量下限、最低检出浓度和最低定量浓度、解吸效率、洗脱效率或消解效率、准确度和精密度，验证本机构是否有能力按标准检测方法要求开展检测技术活动。

3.2 方法确认工作程序及要求

采用文献提出的检测方法（包括广东省职业卫生技术质量控制中心发布的技术指南检测方法），应编写检测方法作业指导书，同时应对现场样品采集和实验室检测的各项关键技术指标进行方法确认，方法确认的技术指标包括测试方法的标准曲线（或工作曲线）和定量测定范围、空气收集器的空白、检出限和定量下限、最低检出浓度和最低定量浓度、解吸效率、洗脱效率或消解效率、准确度、精密度、采样效率、空气收集器容量、样品稳定性和干扰试验，确认采用的方法是否合理、可行，确认本机构是否有能力按方法要求开展检测技术活动。

3.3 方法论证工作程序及要求

采用本机构自行研究制定的检测方法，应编写检测方法论证报告和作业指导书，应对现场样品采集和实验室检测的各项关键技术指标进行方法论证，方法论证的各项关键技术指标同方法确认一样，并经至少三名非本机构国家级或省级职业卫生检测专家进行审核论证，论证检测方法是否合理、可行，各项关键技术指标是否符合相关标准规范要求，是否有能力按本机构自行研究制定的检测方法要求开展检测技术活动。

4 方法各项关键技术指标的试验方法和要求

4.1 测试方法的标准曲线（或工作曲线）和定量测定范围

在样品基体不干扰测定的情况下，采用标准曲线法，即用标准溶液直接配制标准系列进行测定；在样品基体对测定有干扰的情况下，采用工作曲线法，可在标准系列中加入样品基体后直接测定，或加入样品基体并同样品处理后测定。配制的标准曲线（或工作曲线）应包括试剂空白在内不少于 6 个标准系列的浓度点（尽可能均匀地分布在定量测定范围内，其中浓度最低点设置在本机构验证测得的方法定量下限水平附近）。定量测定范围最好能覆盖 0.01~2 倍容许浓度所采集 8h 的量的要求（对于职业接触限值类型为最高容许浓度的，最好能覆盖 0.1~2 倍容许浓度所采集 15min 的量）。按方法要求计算回归方程，除石墨炉原子吸收光谱法的回归方程的相关系数要求 ≥ 0.995 外，其余检测方法应做到 ≥ 0.999 。

4.2 测试空气收集器的空白

按方法对空白的空气收集器进行处理和检测，测得的空气收集器空白值一般应小于方法的定量下限。

4.3 测试方法的检出限和定量下限

可采用不同的试验方法测试方法的检出限和定量下限。同时，可通过分别配制与测得的方法检出限和定量下限相当浓度水平的加标样品，按方法进行处理和检测，以证实测得的方法检出限和定量下限是否有响应信号值和是否能准确定量。具体试验方法：

4.3.1 标准差法：对于色谱法或光谱法，取 10 个空气收集器加入已知低浓度的标准溶液（或标准气），密封，在方法给出的保存条件下放置过夜（加入标准气时，无需放置过夜，加标当天即可测定），按方法进行处理和检测，得到 10 个样品的响应信号值，计算 10 次响应信号值的标准差（S），检测已知低浓度（c）的标准溶液（或标准气），得到相应的响应信号值（b），分别用 3 倍和 10 倍响应信号值标准差计算方法的检出限（ $MDL=3S*c/b$ ）和定量下限（ $MQL=10S*c/b$ ）。

4.3.2 吸光度法：对于分光光度法，在没有样品处理的情况下，按方法进行测定，扣除空白值后，用吸光度为 0.01 时对应的含量为方法的检出限（ $MDL=0.01/b$ ；b 为回归直线斜率），用吸光度为 0.02 时对应的含量为方法的定量下限（ $MQL=0.02/b$ ；b 为回归直线斜率）。

4.3.3 离子选择电极法：对于离子选择电极法，可分别用标准曲线（或工作曲线）的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交点所对应的浓度值作为方法的检出限，所对应浓度值的 4 倍作为方法的定量下限。

4.3.4 重量法：对于重量法，用天平感量的 10 倍作为方法的定量下限（重量法不存在方法检出限）。

4.4 测试方法的最低检出浓度和最低定量浓度

根据采用不同的试验方法测得方法的检出限和定量下限，以及在方法规定的采样流量下短时间采样（一般按采样 15min 计）和长时间采样（一般按采样 2h 计）所采集的量，可分别计算得出方法短时间采样和长时间采样的最低检出浓度和最低定量浓度。最低定量浓度最好能做到 $\leq 1\%$ 职业接触限值，如若无法达到该要求，则至少要做到 $\leq 50\%$ 职业接触限值。

4.5 测试方法的解吸效率、洗脱效率或消解效率

取 18 支固体吸附剂管（或 18 张滤料），分成低、中、高 3 个加标含量组（相当于方法定量测定范围内的低、中、高 3 组浓度），每组 6 支。加入标准溶液（固体吸附剂管加入量应 $\leq 10\mu\text{L}$ ，滤料应 $\leq 100\mu\text{L}$ ）或加入标准气，密封，在方法给出的保存条件下放置过夜（加入标准气时，无需放置过夜，加标当天即可测定），按方法测定加标的固体吸附剂管（或滤料）的待测物量，同时检测一组固体吸附剂管（或滤料）空白用于校正检测结果，计算方法的解吸效率、洗脱效率或消解效率（对于滤料与固体吸附剂管串联采样或采用复合型空气采样管采样的，需分别计算滤料的平均洗脱效率/消解效率和固体吸附剂管的

平均解吸效率)，平均解吸效率、洗脱效率或消解效率一般应 $\geq 90\%$ （个别加标含量组最低不得 $< 75\%$ ），且每一加标含量组测得的相对标准偏差应 $\leq 7\%$ 。

4.6 测试方法的准确度

可采用标准物质法、样品加标回收法或比对法测试方法的准确度。具体试验方法：

4.6.1 标准物质法：按方法测定高、低水平的标准物质（或质量控制样品）各一组，测得值应在标准物质的标定值范围内（或质量控制样品的参考值范围内）。

4.6.2 样品加标回收法：在方法给出的定量测定范围内，配制低、中、高 3 组浓度的现场样品（可通过加标到空白的空气收集器中制备得到，下同），每组浓度 6 个样品，在方法给出的保存条件下放置过夜（加标到吸收液或加入标准气时，无需放置过夜，加标当天即可测定，下同），按方法要求进行处理，将每个处理后的样品分成一式两份，其中一份作为样品溶液，另一份加入与样品含量相近的标准溶液作为加标样品溶液，分别测定样品溶液和加标样品溶液（不能用制备标准曲线/工作曲线的同一标准贮备液制作加标样品），计算平均加标回收率。平均加标回收率应在 90%~110%之间。

4.6.3 比对法：用拟申请开展的检测方法与本机构已通过资质评审认定的相应项目检测方法同时检测定量测定范围内的低、中、高 3 组浓度的现场样品，每组浓度 6 个样品。将测定结果做等效性检验。在 90%置信水平下两种不同检测方法得出的测定结果应无统计学差异。

4.7 测试方法的精密度

在方法给出的定量测定范围内，配制低、中、高 3 组浓度的现场样品，在方法给出的保存条件下放置过夜，在样品稳定期内进行测定，计算其相对标准偏差。在同一天内用同一条标准曲线（或工作曲线）进行测定，计算得到批内精密度（测定批内精密度只需加标配制同一批次的低、中、高 3 组浓度的现场样品，每组不少于 6 个样品）；在 3 天~5 天内分别用不同天的标准曲线（或工作曲线）进行不少于 6 次重复测定，计算得到批间精密度（测定批间精密度需要加标配制不同批次的低、中、高 3 组浓度的现场样品，每批次每组不少于 3 个样品；当方法样品稳定期 ≤ 1 天时，无需测定批间精密度）。对于重量法，配制低、中、高 3 组浓度的现场样品，每组 1 个样品，在同一天内用同一台分析天平分别称重 6 次，计算得到批内精密度；在 3 天~5 天内对每组浓度的同一个样品用同一台分析天平分别称重 6 次，计算得到批间精密度。方法的精密度要求相对标准偏差应 $\leq 10\%$ 。

4.8 测试方法的采样效率

可采用实验室配气法或现场采样法测试方法的采样效率。测得的平均采样效率应 $\geq 90\%$ 。具体试验方法：

4.8.1 实验室配气法：配制高、低两个浓度（一般是0.5倍和2倍容许浓度）的实验用气（或标准气），串联两个空气收集器（对于溶剂解吸型固体吸附剂管或复合型空气采样管，只需用一个空气收集器；对于液体吸收管串联采样的，需串联三支液体吸收管进行采样；对于滤料与固体吸附剂管串联采样的，需分别串联滤料与固体吸附剂管进行采样。下同），用方法给出的高、低两种流量进行采样，高流量进行短时间采样，低流量进行长时间采样（对于职业接触限值类型为最高容许浓度的，无需进行长时间采样），各采样3次，分别测定前后空气收集器中的待测物量。按GBZ/T 210.4计算方法的平均采样效率（对于采用液体吸收管串联采样的，需计算两管之和的平均采样效率；对于滤料与固体吸附剂管串联采样的，需分别计算滤料与固体吸附剂管的平均采样效率；对于复合型空气采样管采样的，将滤料与前段固体吸附剂合并计算平均采样效率。下同）。

4.8.2 现场采样法：在工作场所现场，选择高、低不同浓度的采样点（一般要求不小于10个现场采样点），串联两个空气收集器，以下操作步骤同实验室配气法。按GBZ/T 210.4计算方法的平均采样效率。

4.9 测试方法的空气收集器容量

可采用实验用气法或标准气法测试方法的空气收集器容量（包含吸收容量、吸附容量和负载容量）。对于采用液体吸收管串联采样的，需计算两管之和的空气收集器容量；对于滤料与固体吸附剂管串联采样的，需分别计算滤料与固体吸附剂管的空气收集器容量；对于复合型空气采样管采样的，将滤料与前段固体吸附剂合并计算空气收集器容量。空气收集器容量应满足在2倍容许浓度下，用方法给出的长时间采样流量至少可采样2h（对于职业接触限值类型为最高容许浓度的，应满足在2倍容许浓度下，用方法给出的采样流量至少可采样15min）。具体试验方法：

4.9.1 实验用气法：在室温、相对湿度 $\geq 80\%$ 的条件下，配制浓度一般为容许浓度的2倍以上的实验用气，串联两个空气收集器，用方法给出的长时间采样流量进行长时间采样（对于职业接触限值类型为最高容许浓度的，只需进行短时间采样），采样时间分别为2h、4h、6h、8h，然后分别测得两个空气收集器的待测物量。当后端空气收集器的待测物量等于前端空气收集器的待测物量的5%时，前端空气收集器的待测物量为空气收集器容量；若经过8h长时间采样，后端空气收集器的待测物量小于前端空气收集器的待测物量的5%时，空气收集器容量表示为大于前端空气收集器的待测物量。

4.9.2 标准气法：在室温、相对湿度 $\geq 80\%$ 的条件下，配制浓度一般为容许浓度的2倍以上的标准气，串联两个空气收集器，以下操作步骤同实验用气法。参照GBZ/T 210.4中固体吸附剂管的穿透容量试验中穿透容量的计算公式测定方法的空气收集器容量。

4.10 测试方法的样品稳定性

可采用标准溶液法或标准气法测试方法的样品稳定性。样品稳定时间一般不能小于1天，最好在5天以上。具体试验方法：用标准溶液或标准气配制低、中、高3组浓度的现场样品，一般每组不少于30个样品（当样品稳定性较短时，根据实际情况进行配制，但要确保每组不少于6个样品），在方法给出的保存条件下放置过夜（加标到吸收液或加入标准气时，无需放置过夜，加标当天即可测定每个组别的其中6个样品），在样品稳定期内进行测定（一般分别在当天、第3天、第5天、第7天、样品稳定期最后一天各测定每个组别6个样品），计算样品中待测物量的下降率（按GBZ/T 210.4计算下降率），以下降率 $\leq 10\%$ 的天数为样品稳定时间（在室温下不稳定的样品，可在特定的保存条件下做样品稳定性试验，并在方法中指明样品的保存条件）。

4.11 测试方法的干扰试验

从工作场所空气中与待测物共存的化学物质中，选择可能干扰测定的化学物质作为试验对象。取3个~5个浓度为待测物定量测定范围内中间浓度的标准溶液（或标准气），一个不加干扰物，其余的分别加入不同量的干扰物，分别测出不加干扰物和加入不同量的干扰物的检测结果，测得结果后进行比较（对于色谱法，当干扰物和待测物能够实现基线分离时，则只需加入一个量的干扰物进行测试即可），干扰物对待测物测定结果所造成的偏差应不超过 $\pm 10\%$ 。

5 归档资料要求

检测方法验证、确认或论证工作结束后，应将检测方法建立过程中产生的资料归档保存，归档资料应包含但不限于以下相关原始资料：

- （1）方法验证、确认或论证报告。
- （2）方法验证、确认或论证技术指标检测结果记录表。
- （3）方法验证、确认或论证工作过程中各项关键技术指标测定时产生的原始数据图谱（需包含样品唯一性编号、检测时间、保存的电子路径等信息）、原始数据记录表等。
- （4）各化学有害因素的检测应用报告（优先出具定期检测报告，也可出具委托检测报告；不同化学有害因素可出具一份或多份检测应用报告）及相应的现场采样和实验室检测原始记录资料。
- （5）方法确认和方法论证需归档保存检测方法作业指导书；方法论证还需归档保存不少于三份方法论证记录表（要有至少三名非本机构国家级或省级职业卫生检测专家的论证意见和签名确认记录）。
- （6）其他与方法验证、确认或论证工作过程中相关的原始资料（如标准物质、质量控制样品、试剂、仪器设备等资料）。

6 说明

6.1 方法验证时，配制的标准曲线（或工作曲线）最高浓度点应不超过标准检测方法给出的定量测定范围上限的浓度点；如若本机构验证的标准曲线（或工作曲线）范围不能涵盖标准检测方法给出的定量测定范围上限，则检测实际样品时，只能在本机构实际验证出来的定量测定范围内进行测定。

6.2 方法确认或方法论证时编写的检测方法作业指导书可参考标准检测方法格式进行编写，需包含检测方法原理、仪器设备、标准和试剂、样品的采集、运输和保存、分析步骤、计算、说明等内容。

6.3 方法论证时编写的检测方法论证报告可按方法研究制定全过程进行编写，需包含采样方法选择、检测方法选择、方法各项关键技术指标的检测结果、方法现场实际应用情况以及方法论证结论等。

6.4 本技术指南给出的各项关键技术指标综合考虑了各种不同检测方法的原理，对于某类检测方法，如不涉及相应的技术指标，则无需进行相应技术指标的测试。例如，采用液体吸收管法或直接采样法（如采用玻璃注射器或采气袋采样）的，以及采用工作场所空气中粉尘系列测定方法的，均无需测试方法的解吸效率、洗脱效率或消解效率。

6.5 当本技术指南给出的各项关键技术指标的测试方法不适应时，则可参照相关标准规范的要求进行相应的测试。

