一、工作简况，包括任务来源、制定背景、工作过程等

1.1 任务来源

根据《国家标准化管理委员会关于下达2020年第三批推荐性国家标准计划的通知》（国标委发[2020] 48号），本标准修订项目编号为20203892-T-469，项目名称为《 饲料质量安全检测方法建立、确认、验证和实验室内部质量控制实施指南》，项目承担单位为全国畜牧总站、中国农业大学、上海市兽药饲料检测所和山东省饲料质量检验所等。2021年2月9日，国家市场监督管理总局标准技术管理司作为委托方，与受托方（全国饲料工业标准化技术委员会和中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所）签订《饲料质量安全检测方法建立、确认、验证和实验室内部质量控制实施指南》国家标准修订项目协议书。

1.2 制定背景

《饲料中兽药及其他化学物检验试验规程》（GB/T 23182－2008）是饲料中兽药及其他化合物仪器分析方法确立的规范性文件，主要用于指导饲料中兽药及其他化合物（包括除兽药以外的其他药物、微量化学添加剂、违禁物质和化学污染物及其化合物等）的仪器分析试验，规定了检测试验的基本要求，包括检测方法确立、检测方法性能检验、标准曲线制作、检出物确证、结果计算与表述、试验报告撰写等，旨在提高实验室检验检测能力和质量，确保实验室提供的数据准确可靠。

该标准自2009年实施以来，对指导我国饲料中兽药及其他化合物的仪器分析方法标准的建立，规范实验室检验检测工作，发挥了重要作用。但随着饲料工业的发展、检测仪器的更新换代、检测技术的不断进步，以及行业内外对检验检测机构实验室的化学分析方法和检测数据的质量也提出了更高的要求。一是需要政府实验室及高校、科研单位等制定新的高效便捷的标准，或是结合新的检测技术修订原有标准；特别是随着新的分析仪器和前处理设备的不断涌现，愈来愈多的实验室更多选择在国家标准和行业标准之外建立更加准确、简洁的检测方法；二是随着饲料行业的发展，产品种类越来越多，对检测需求越来越大，企业检测实验室的建设也日趋完善，对检测方法标准的需求逐年增加。因此，如何科学地建立检测方法标准，证明方法标准的准确性和可靠性，并科学指导实验室正确使用检测方法标准，显得尤为重要和迫切。原标准在很多方面已经不能满足行业的

上述需求，

结合实际工作中遇到的问题，全国饲料工业标准化技术委员会拟联合国内饲料检测领域的骨干专家，对原标准进行以下修订：一是增加分析方法建立的性能指标和要求，特别是针对饲料中可能存在的非法添加违禁物质的问题，明确筛查方法和确证方法建立的基本要求；二是补充完善方法确认和方法验证的要求；三是根据饲料行业特点和饲料产品特性，补充完善方法建立、确认和验证的参数选择；四是补充完善方法参数的确认程序，包括选择性、测量范围、线性范围、方法适用范围、检出限和定量限、准确度、精密度和测量不确定度；五是增加实验室质量控制要求，包括质控样品的基本要求、对试验分批的要求、实验室质量控制的组成、检测过程质量控制要求、记录和分析系统核查。

该标准修订后，不仅可以指导实验室科学规范建立检测方法（包括制修订检测方法标准），而且还可以指导实验室对已经建立的方法进行确认和验证（或对采用的标准进行确认和验证），并指导实验室内部进行合理有效的质量控制。

1.3 工作过程

2021 年 2 月 9 日，国家市场监督管理总局标准技术管理司作为委托方，与受托方（全国饲料工业标准化技术委员会和中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所）签订《饲料质量安全检测方法建立、确认、验证和实验室内部质量控制实施指南》国家标准修订项目协议书，标准修订项目正式启动。

2021 年 3 月~8 月，起草单位成立了标准起草小组，负责标准的研制和编制起草工作。

2021 年 4 月~9 月，标准起草小组收集相关技术资料并进行分析。

2021 年 10 月~2023 年 12 月，按照《标准化工作导则　第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1－2020）和《标准编写规则　第 7 部分：指南标准》（GB/T 20001.7－2017）的规定，起草标准文本和编制说明定向征求意见稿。

二、国家标准编制原则、主要内容及其确定依据。修订国家标准时，还包括修订前后技术内容的对比

2.1 编制原则

本标准起草小组在大量查询资料并进行系统分析的基础上，严格按照《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1－2020）和《标准编写规则 第 7 部分：指南标准》（GB/T 20001.7－2017）的规定，进行了标准文本的起草。

本标准修订过程中参考了以下标准：

◆ GB/T 1.1－2020 标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则

◆ GB/T 6379.1－2004 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 1 部分：总则与定义

◆ GB/T 20001.7－2017 标准编写规则 第 7 部分：指南标准

◆ GB/T 23182－2008 饲料中兽药及其他化学物检测试验规程

◆ GB/T 27025－2019 检测和校准实验室能力的通用要求

◆ GB/T 27404－2008 实验室质量控制规范 食品理化检测

◆ GB/T 27405－2008 实验室质量控制规范 食品微生物检测

◆ GB/T 27407－2010 实验室质量控制 利用统计质量保证和控制图技术评价分析测量系统的性能

◆ GB/T 27417－2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南

◆ GB/T 32464－2015 化学分析实验室内部质量控制 利用控制图核查分析系统

◆ GB/T 32465－2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求

◆ GB/T 32467－2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制 术语及定义

◆ GB/T 33464－2016 化学分析标准操作程序编写与使用指南

◆ GB/T 35655－2017 化学分析方法验证确认和内部质量控制实施指南 色谱分析

◆ GB/T 35656－2017 化学分析方法验证确认和内部质量控制实施指南 报告定性结果的方法

◆ GB/T 35657－2017　化学分析方法验证确认和内部质量控制实施指南　基于样品消解的金属组分分析

◆ RB/T 004－2019　转基因检测方法验证指南

◆ RB/T 030－2020　化学分析中测量不确定度评估指南

◆ RB/T 032－2020　基因扩增检测方法确认与验证指南

◆ RB/T 208－2016　化学实验室内部质量控制　比对试验

◆ CNAS-CL01:2018　检测和校准实验室能力认可准则（ISO/IEC 17025:2017）

◆ CNAS-GL027－2018　化学分析实验室内部质量控制指南——控制图的应用

2.2 主要内容及其确定依据

根据标准任务要求，本标准共分 8 章，包括范围、规范性引用文件、术语和定义、总则、检测方法性能指标参数、方法的选择和建立、方法的验证和确认、实验室内部质量控制要求等。

2.2.1 范围

本章描述了本标准的适用范围。与《饲料中兽药及其他化学物检验试验规程》（GB/T 23182-2008）相比，修订前后变化详见表 2.

表 2 标准修订前后范围变化情况

序号	GB/T 23182-2008	本文件	变化情况
1	规定了饲料中药物、微量化学添加剂和化学污染物检测试验的基本要求（检测方法确立、性能检验、标准曲线制作、检出物确证、结果计算与表述、试验报告撰写等）。	规定了饲料质量安全检测方法建立、确认、验证和实验室内部质量控制的一般原则和要求。	丰富完善了原标准的内容，增加了内部质量控制的一般原则和要求。
2	适用于指导配合饲料、浓缩饲料及饲料添加剂预混合饲料中兽药、违禁使用药物及其他化学污染物的仪器分析试验。	适用于饲料质量安全检测实验室对新检测方法的建立，以及实验室对新引入标准方法的确认、验证和实验室内部质量控制。	扩大了标准的适用范围，由原来 3 种饲料中的兽药、违禁使用药物及其他化学污染物的仪器分析试验方法扩大为饲料质量安全检测实验室的使用的所有新方法，不在局限于仪器分析试验。

2.2.2 规范性引用文件

依据《标准化工作导则　第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T

1.1-2020）的规定对引导语进行了修改，修改为“下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。”

同时根据修订内容的需要，调整了规范性引用文件，删除了《饲料中兽药及其他化学物检验试验规程》（GB/T 23182－2008）中的引用文件 GB/T 14699.1 饲料 采样（GB/T 14699.1－2005，ISO 6497:2002，IDT），新增了 10 个引用文件，新增的规范性引用文件具体为：

GB/T 6379.1－2004 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第1部分：总则与定义

GB/T 22554 基于标准样品的线性校准

GB/T 27025－2019（ISO/IEC 17025:2017） 检测和校准实验室能力的通用要求

GB/T 27043－2012 合格评定 能力验证的通用要求

GB/T 27407－2010 实验室质量控制 利用统计质量保证和控制图技术评价分析测量系统的性能

GB/T 27417－2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南

GB/T 32464－2015 化学分析实验室内部质量控制 利用控制图核查分析系统

GB/T 32465－2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求

GB/T 32467－2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制 术语及定义

GB/T 33464－2016 化学分析标准操作程序编写与使用指南

2.2.3 术语和定义

《饲料中兽药及其他化学物检验试验规程》（GB/T 23182－2008）中列出了灵敏度、检测限、定量限、准确度、回收率、精密度、相对标准偏差（变异系数）、重复性、重复性条件、再现性、再现性条件、线性范围共 12 个术语和定义。根据修订后内容的需要，为了使用者更好的理解文件中内容，避免产生歧义和误用，调整了术语和定义。

2.2.3.1 扩大术语和定义范围

《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 1 部分：总则与定义》（GB/T 6379.1）和《化学分析方法验证确认和内部质量控制 术语及定义》（GB/T 32467）界定的术语和定义均适用于本文件.

2.2.3.2 删减术语和定义

保留了原有的 12 个术语中的灵敏度、检测限、定量限、准确度、回收率、精密度、重复性、再现性等 8 个术语及其定义，删除了原有的 12 个术语中的相对标准偏差（变异系数）、重复性条件、再现性条件、线性范围等 4 个术语，新增了验证、确认、内部质量控制、标准操作程序 4 个术语，并给出了新增术语的定义。

2.2.3.3 修订术语和定义

修订后的术语和定义部分，除了《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 1 部分：总则与定义》（GB/T 6379.1）和《化学分析方法验证确认和内部质量控制 术语及定义》（GB/T 32467）界定的术语和定义外，另有灵敏度、检测限、定量限、准确度、回收率、精密度、重复性、再现性、验证、确认、内部质量控制等 11 个术语和定义。其中验证的定义采用了 ISO/IEC 17025:2017，定义 3.8，确认的定义采用了 ISO/IEC 17025:2017，定义 3.9。各术语和定义具体为：

（1）方法确认 mothod validation

实验室通过试验，提供客观有效证据证明特定检测方法满足预期的用途。

[GB/T 27417－2017，定义3.1]

（2）方法验证 verification

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。

[GB/T 27417－2017，定义3.2]

（3）灵敏度 sensitivity

定量分析中，单位目标分析物的仪器响应水平。在定性分析中，方法能够确定阳性结果的能力。

[GB/T 32647－2015，定义9.17]

（4）检出限 limit of detection；LOD

分析方法在给定的置信度内可以从样品背景信号中检出被测物的最低量(或最低浓度），但不一定准确定量。

（5）定量限　limit of quantification;　LOQ

分析方法在满足定量要求（准确度及精密度）的前提下，能定量测出样品中被测物的最低量（或最低浓度）。

（6）准确度　accuracy

样品中待测物测定值（结果）与被测量真值或约定真值间的一致程度。

（7）精密度　precision

分析方法重复测定同一样品所得测定值间的一致程度。

（8）回收率　recovery

已知确切含量样品中的待测物或添加到空白样品中的测试物测定值占其真实值的百分比。

（9）重复性　repeatability

在重复性条件下，相互独立的测试结果之间的一致程度。

（10）再现性　reproducibility

在再现性条件下，测试结果之间的一致程度。

（11）内部质量控制　internal quality control;IQC

建立并确认系列质量控制程序，通过实施此程序，对检测操作和检测结果实施连续监控的过程，旨在判断对外发布的检测记过是否足够可靠。

注：参见国际纯粹与应用化学联合会技术报告：1995《分析实验室内部质量控制一致性指南》（IUPAC harmonized guidelines for internal quality control in analytical laboratories. IUPAC TECHNICAL REPORT: 1995。）

（12）标准操作程序　standard operation procedure;SOP

将某一特定活动的标准操作步骤和要求以统一的格式描述出来，用以指导和规范该项特定活动进程，以保证其一致性的文件。

2.2.4 总则

《饲料中兽药及其他化学物检验试验规程》（GB/T 23182－2008）中此部分为饲料采样，本次修订删除了饲料采样，修改为总则，共计 5 个条款，主要阐述了方法选择的原则、验证或确认的具体性能指标、标准操作程序（SOP）的编制

要求、内部质量控制要求等内容。各部分内容的修订主要参考和借鉴了《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GBT 32465－2015）相关规定。

2.2.4.1 方法选择

采用了 GB/T 32465－2015 第 4 章 方法选择的要求。

2.2.4.2 方法验证或确认

判断选定的方法需要进行验证或确认，及验证或确认的具体性能指标参数的规定采用了 GB/T 32465－2015 第 5 章 总则的要求，并参照 GB/T 32465－2015 5.4 的内容给出了饲料质量安全检测方法具体性能指标参数明细，即“可包括但不限于：分析系统适应性、空白检测、选择性、耐用性、线性及校准、回收率、准确度（正确度与精密度）、检出限和定量限、稳定性、检测能力、测量不确定度等。”

2.2.4.3 标准操作程序

方法验证或确认后应对结果加以利用，并按照 GB/T 32465－2015 第 8 章 SOP 的要求编制 SOP，SOP 的格式和内容规定采用了《化学分析标准操作程序编写与使用指南》（GB/T 33464）的规定。

2.2.4.4 内部质量控制

依据 GB/T 32465－2015 第 9 章 IQC 要求的规定建立内部质量控制体系，按照 GB/T 32464－2015 和《实验室质量控制利用统计质量保证和控制图技术评价分析测量系统的性能》（GB/T 27407）规定建立控制图，实施饲料质量安全检测过程质量控制、监控和核查分析系统。

2.2.5 检测方法性能指标参数

《饲料中兽药及其他化学物检验试验规程》（GB/T 23182－2008）中此部分为饲料中兽药及其他化学物质的检测，包括检测方法确立及基本要求、单一实验室的方法验证——方法的性能检验（标准曲线，检测限、定量限，准确度、精密度）、多个实验室间的方法验证 3 部分。本文件修改为检测方法性能指标参数，包含分析系统适应性、空白检测、正确度、精密度、检出限和定量限、线性及校准、选择性、稳定性、耐用性、回收率、检测能力、测量不确定度等 12 部分。

2.2.5.1 分析系统适应性

实验室应详细研究拟采用方法所要求的相关条件，最终固定分析系统所要求

的条件。重点研究并确定适合分析的样品范围和目标组分种类及其含量范围。

本条款制定的目的主要是确保分析系统满足分析测试的要求。为了使用者更好的理解本条款的内容，通过注释的方式给出了本条款制定的目的。

2.2.5.2 空白检测

使用方法给出的程序，检测试剂空白、不含目标组分的样品空白和标准溶液空白，以了解因试剂、基质、器皿等因素所导致的污染情况。对这些污染情况加以评估，采取措施确保由于污染所导致的背景值足以低至可接受的水平。

本条款制定的目的主要是了解和消除检测过程中试剂、基质、器皿等因素对导致的污染情况，并通过注释的方式给出了污染情况是否可被接受的判定标准。

2.2.5.3 正确度

2.2.5.3.1 应使用有证标准样品核查、参加能力验证计划、与经典的方法或公认的方法进行比对等手段实施方法正确度研究。

2.2.5.3.2 可结合回收率进行正确度研究。

2.2.5.3.3 使用有证标准样品进行重复性分析，研究正确度，重复检测的平均值与接受参考值的偏差不得超过±10%。

2.2.5.3.4 使用统计分析方法，比较检测结果平均值与接受参考值是否有显著性差异，确认这种差异是否可以被接受。当差异显著时，按 2.2.5.3.5 的要求处置。

2.2.5.3.5 发现实验室存在偏倚(实验室偏倚)时，应检查存在偏倚的原因，采取纠正措施加以消除后重新研究正确度。如果不能消除偏倚，应探讨将此偏倚作为实验室固定的系统误差，并以此修正检测结果的可能性和实施方法。

2.2.5.3.6 残留物和污染物定量分析中，重复分析有证标准样品或参考物质，结果经回收率校正后的平均质量分数与接受参考值之间的偏差不能超过表 2 的规定。

表 2 定量方法的最低正确度要求

浓度水平/（μg/kg）	范围/%
＜1	－50~20
1~10	－30~10
＞10	－20~10

2.2.5.3.7　如果只是对方法实施正确度验证，工作内容可适当从简，只要回收率满足要求即可。

本部分共包含 7 个条款，主要是对检测方法正确度研究的相关内容进行了规定，其中：2.2.5.3.1 条款列出了实施方法正确度研究的方式方法；5.3.2 条款表述了正确度与回收率的关系；2.2.5.3.3 条款给出了使用有证标准样品进行正确度研究时，结果的判定标准；2.2.5.3.4 条款给出了使用统计分析方法进行正确度研究时，结果的判定标准；2.2.5.3.5 条款规定了发现实验室存在偏倚(实验室偏倚)时的处理措施；2.2.5.3.6 条款规定了进行残留物和污染物定量分析时，重复分析有证标准样品或参考物质，经回收率校正后结果的判定标准，判定标准按＜1 μg/kg、1~10 μg/kg、＞10 μg/kg 三个浓度水平给出，具有较好的适用性；5.3.7 条款规定了可以简化正确度研究内容的情况，及简化时需研究的项目。

2.2.5.4　精密度

2.2.5.4.1　精密度包括重复性和再现性。实验室应制定方案，确认方法的重复性和再现性。在确认再现性时，应尽可能涵盖时间、人员、检测中使用的试剂和消耗品、环境条件、其他不可控的微小因素的影响。

2.2.5.4.2　一般情况下，用重复性标准偏差 s_r 和再现性标准偏差 s_{RM} 作为重复性和再现性参数，重复性限 $r = 3\,s_r$，再现性限 $R = 3\,s_{RM}$。

2.2.5.4.3　精密度独立重复检测次数最低要求

假定样品基质类型为 n，每种样品基质检测 m 个子样，每个子样独立重复检测 r（$r \geqslant 2$）次，共进行 d 天检测。则精密度试验的重复检测需满足下列要求：

$r \times m \geqslant 10;\ n \geqslant 2;\ r \geqslant 2;\ d \geqslant 2$。

重复性试验中，自由度至少为 6，独立重复的自由度见表 3。

表 3　重复检测的自由度计算

基质类型	子样数	重复性标准差自由度	再现性标准差自由度
7	1	6	未确定
4	2	6	7
3	3	6	8
2	6	6	11
n	m	$(n-1)m$	$nm-1$

2.2.5.4.4　工作范围内精密度研究及评价准则

方法工作范围内的精密度评价应满足下列要求:

a）实验室应在校准曲线所确定的工作范围内研究精密度绝对值与目标组分浓度的关系。化学分析中，一般情况下，精密度的绝对值与目标组分浓度或含量成线性关系，个别情况下，取对数或变换成相对标准偏差后是一个常数;

b）可将使用 Horwitz 方程计算的结果用于评价精密度。Horwitz 方程: $CV=2^{(1-0.5\lg w)}$。式中w为质量分数，用10的幂次指数表示（例如1 mg/kg=10^{-6}）。表4是用 Horwitz 方程计算得到的变异系数结果，可供实验室参考;

c）在再现性条件下重复分析，变异系数（CV）不能超过 Horwitz 方程计算的结果;

d）在重复性条件下，变异系数通常为 Horwitz 方程计算的结果的1/2~2/3;

e）不同浓度或含量的样品期望精密度见表5，也可据此评价本实验室的精密度。

表 4　不同浓度或含量范围的再现性

质量分数/（μg/kg）	重复性 CV/%
1	a
10	a
100	23
1 000	16
[a] 浓度低于 100 mg/kg 时，Horwitz 方程给出的结果过高，不宜使用，此时只能要求 CV 应尽可能低。	

表 5　不同浓度或含量的待测物精密度期望值

目标组分含量/%	目标组分所占比率	单位	相对标准偏差/%
100	1	100 %	1.3
10	10^{-1}	10 %	1.9
1	10^{-2}	1 %	2.7
0.01	10^{-3}	0.1 %	3.7
0.001	10^{-4}	100 mg/kg	5.3
0.000 1	10^{-5}	10 mg/kg	7.3
0.000 01	10^{-6}	1 mg/kg	11
0.000 001	10^{-7}	100 μg/kg	15
0.000 000 1	10^{-8}	10 μg/kg	21
0.000 000 01	10^{-9}	1 μg/kg	30

本部分共包含4个条款，主要是对检测方法精密度研究的相关内容进行了规定，其中：2.2.5.4.1条款规定了精密度包含的内容，并详细阐明了进行精密度的再现性确认时需要考虑的时间、人员、检测中使用的试剂和消耗品、环境条件、其他不可控的微小因素等5方面影响;2.2.5.4.2条款规定了重复性和再现性参数，及重复性限值和再现性限值；2.2.5.4.3条款规定了精密度独立重复检测次数最低要求、计算方法及独立重复的自由度；2.2.5.4.4条款给出了工作范围内精密度研究及评价准则，列出了方法工作范围内进行精密度评价需要满足的5方面要求，同时通过列表的方式给出了1 μg/kg、10 μg/kg、100 μg/kg、1000 μg/kg四个浓度或含量范围内重复性变异系数的参考结果，通过列表的方式给出了10个不同浓度或含量的待测物精密度的相对标准偏差，具体见表5。

2.2.5.5 检出限和定量限

2.2.5.5.1 应结合方法的特点，研究检出限、定量限（报告限）。

2.2.5.5.2 检出限的计算和表达方法较多，包括目视评价法、空白标准偏差的倍数、校准方程的适用范围、信噪比法、逐步稀释法、仪器灵敏度法、方法分辨率法、检测能力计算法等。同一个检测指标不同的检出限表达结果差异可能会达到几个数量级。实验室不能随便采用一种方法表示检出限。应尽可能的研究所有表示方法，比较结果，选择最佳方法表示该方法的检出限。

a）目视评价法评估LOD

目视评价法是通过在样品空白中添加已知浓度的分析物，然后确定能够可靠检测出分析物最低浓度值的方法，即在样品空白中加入一系列不同浓度的分析物，随机对每一个浓度点进行约7次的独立测试，通过绘制阳性（或阴性）结果百分比与浓度相对应的反应曲线确定阈值浓度。该方法也可用于定性方法中检出限的确定。

b）空白标准偏差法评估LOD

通过分析大量的样品空白或加入最低可接受浓度的样品空白来确定LOD，独立测试的次数应不少于10次（n≥10），计算出检测结果的标准偏差（*s*），计算方法参见表5。

表6　定量检测中LOD的表示方法

试验方法	LOD的表示方法
1）样品空白独立测试10次[a]	样品空白平均值+3 *s*（只适用于标准偏差值非零时）
2）加入最低可接受浓度的样品空白独立测试10次[a]	0+3 *s*
3）加入最低可接受浓度的样品空白独立测试10次	样品空白值+4.65 *s*（此模型来自假设检验）
注1: “最低可接受浓度”为在所得不确定度可接受的情况下所加入的最低浓度。 注2: 假设实际检测中样品和空白应分别测定，且通过样品浓度扣减空白信号对应的浓度进行空白校正。	
[a] 仅当空白中干扰物质的信号值高于样品空白之的3s的概率远小于1%时适用。	

样品空白值的平均值和标准偏差均受样品基质影响，因此最低检出限也因受样品基质种类的影响而不同。如果利用此条件进行符合性判定时，需要定期用实际检测数据更新精密度数值。

c）校准方程的适用范围评估LOD

如果在LOD附近或接近LOD的样品数据无法获得时，可利用校准方程的参数评估仪器的LOD。如果用空白平均值加上空白的3倍标准偏差，仪器对于空白的响应即为校准方程的截距a，仪器响应的标准偏差即为校准的标准误差（$S_{y/x}$）。顾客利用方程$y_{LOD}=a+3S_{y/x}=a+bx_{LOD}$，则$x_{LOD}=3S_{y/x}/b$。此方程可广泛应用于分析化学。然而由于此方法是外推法，所以当浓度接近于预期的LOD时，结果就不如由实验得到的结果可靠，因此建议分析浓度接近于LOD的样品，应确证在适当的概率下被分析物能够被检测出来。

d）信噪比法评估LOD

对于定量方法来说，由于仪器分析过程都会有背景噪声，常用的方法就是利用已知低浓度的分析物样品与空白样品的测量信号进行比较，确定能否可靠检出的最小的浓度。典型的可接受的信噪比是2:1或3:1。

对于定性方法来说，低于临界浓度时选择性是不可靠的。该临界值会随着试验条件中的试剂、加标量、基质等不同而变化。确定定性方法的LOD时，可通过往空白样品中添加几个不同浓度水平的标液，在每个水平分别随机检测10次，记录检出结果（阳性或阴性），绘制样品检出的阳性率（%）或阴性率（%）对添加浓度的曲线，临界浓度即为检测结果不可靠时的拐点。定性分析中临界值的确定可参考表6进行。如表6示例中，当样品中待测物浓度低于100 μg/kg时，阳性检测结果已经不具备100%的可靠性。

表7　定性分析-确定临界值

待测物浓度值 μg/g	重复次数 次	阳性/阴性检出次数 次
200	10	10/0
100	10	10/0
75	10	5/5
50	10	1/9
25	10	0/10

2.2.5.5.3　如果样品经过前处理后，前处理液的体积与样品目标组分含量存在倍数关系，不能简单地用样品前处理液的最低检出浓度表示方法的检出限。

2.2.5.5.4　若方法中已给出该方法的方法检出限（Method Detection Limit，MDL），则在给出的 MDL 浓度水平上，通过分析该浓度水平的样品，以验证给出的 MDL，分析结果应在给出的 MDL ± 20%范围内；若方法未给出 MDL，实验室应选用一个适当的方法研究及计算表示。

2.2.5.5.5　应在基体中逐步稀释目标组分，多次重复检测。对结果的平均值采用数理统计技术或规定的误差限，进行准确度评价，将满足准确度要求的结果作为方法的定量限。

2.2.5.5.6　定量限分为仪器定量限（Instrumental Quantification Limit）和方法定量限（Method Quantification Limit）：

a）仪器定量限（IQL）为仪器能够可靠检出并定量被分析的最低量;

b）方法定量限为在特定基质中在一定可信度内，用魔衣方法可靠地检出并定量被分析物的最低量。

5.5.7　定量限（LOQ）的确定主要从其可信性考虑，如：测试是否基于法规要求，目标测量不确定度和可接受准则等。通常建议将空白值加上10倍的重复性标准偏差作为LOQ，也可以3倍的LOD或高于方法确认中使用最低加标量的50%作为LOQ，如为增加数据的可信性，LOQ也可用10倍的LOD来表示。另外在某些特定测试领域中，实验室也可根据行业规则使用其它参数、特定的基质和方法，其LOQ可能在不同实验室之间或在同一实验室内由于使用不同设备、技术和试剂而有所差异。

本部分共包含 6 个条款，主要是对检测方法的检出限和定量限的相关内容进行了规定，其中：2.2.5.5.1 条款规定了进行检出限和定量限研究的原则，即“应

结合方法的特点”；2.2.5.5.2 条款列举了检出限常见的表达方式和不同表达方式间的差异，并规定了确定了检出限的原则；2.2.5.5.3 条款规定了前处理液的体积与样品目标组分含量存在倍数关系的情况下，确定方法检出限的原则；2.2.5.5.4 条款规定了在给出方法检出限（MDL）的情况下验证时结果的判定标准，及未给出 MDL 情况下进行检出限研究的原则；2.2.5.5.5 条款规定了方法定量限的研究方法和确定原则。

2.2.5.6　线性及校准

2.2.5.6.1　校准曲线工作范围确定,实验室应根据校准曲线的线性范围和样品预处后预计的浓度或含量范围确定校准曲线工作范围。

2.2.5.6.2　应在校准曲线浓度范围均匀布置 6 个或以上的校准标准点（包括空白或一个低浓度标准点）。不同浓度点的校准标准要单独配制，不能通过稀释同一母液获得。由此得到的相关系数 r 应不小于 0.997。

2.2.5.6.3　校准标准每个浓度点至少要重复测定 2 次，建议 3 次或更多，检测顺序随机确定。

2.2.5.6.4　应考察校准曲线各浓度点的标准偏差与浓度的关系。若标准偏差为一常数，则为直线回归；若偏差与各浓度点的浓度成线性相关，则为加权直线回归。

2.2.5.6.5　校准和线性度的评估有多种方法，具体选择哪种方法，也应视具体情况而定。

2.2.5.6.6　应确定校准曲线是否稳定，即在不同时间，制作同一条曲线的重复性。

2.2.5.6.7　当目标组分含量或浓度在工作曲线工作范围内时，可使用单点校正，但应研究单点校正范围。

2.2.5.6.8　对标准方法进行线性及校准验证时，应满足下列要求:

a）在方法文本规定的工作范围内确定校准曲线的各个浓度点。浓度点个数应满足2.2.5.6.2的要求，最低浓度校准点应远离检出限位于定量限附近，中间点为目标分析物日常检测平均浓度水平,最高校准点浓度为工作范围的最高点或接近最高点;

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：https://d.book118.com/008046137106006026