



中华人民共和国国家标准

GB XXXX—XXXX

食品安全国家标准

食品接触材料及制品方法验证通则

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

目 次

1 范围.....	1
2 术语和定义.....	1
3 化学分析方法验证的一般要求.....	1
3.1 方法验证性能参数的选择.....	1
3.2 验证实验中食品接触材料类别的选择.....	1
3.3 数据处理要求.....	2
4 残留量分析方法的验证.....	2
4.1 验证样品的要求.....	2
4.1.1 样品的要求.....	2
4.1.2 样品的制备.....	2
4.1.3 样品储运.....	2
4.2 残留量分析方法性能参数的验证.....	3
4.2.1 特异性.....	3
4.2.2 检出限.....	3
4.2.3 定量限.....	3
4.2.4 测定范围.....	4
4.2.5 正确度.....	4
4.2.6 精密度.....	5
4.2.7 稳定性.....	6
4.2.8 稳健性.....	6
4.3 方法等效性验证.....	6
5 特定迁移量分析方法的验证.....	6
5.1 验证样品的要求.....	6
5.1.1 样品的要求.....	6
5.1.2 浸泡液的制备.....	7
5.1.3 样品储运.....	7
5.2 特定迁移量分析方法性能参数的验证.....	7
5.2.1 特异性.....	8
5.2.2 检出限.....	8
5.2.3 定量限.....	8
5.2.4 测定范围.....	9
5.2.5 正确度.....	9
5.2.6 精密度.....	9
5.2.7 稳定性.....	10
5.2.8 稳健性.....	10
5.3 方法等效性验证.....	10
附录 A 食品接触材料及制品类化学分析方法验证用材质分类.....	11

食品安全国家标准

食品接触材料及制品方法验证通则

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品类食品安全国家标准化学分析方法验证的通用要求。

本标准适用于食品接触材料及制品类食品安全国家标准残留量和特定迁移量分析方法制定、修订过程中的验证。

2 术语和定义

《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》中规定的方法验证、定量方法、关注浓度、线性范围、测定范围、正确度、稳健性、检出概率等术语和定义适用于本标准。

2.1 水基食品模拟物 aqueous based food simulant

水基食品模拟物包括水、酸性食品模拟物和含乙醇食品模拟物。

2.2 化学替代溶剂 chemical surrogate solvent

在化学溶剂替代试验或筛查方法中用以代替含油脂食品模拟物（植物油）的化学溶剂，一般采用 95%（体积分数）乙醇、异辛烷等。

2.3 浸泡液 migration solution

食品接触材料及制品经食品模拟物或化学替代溶剂进行迁移试验后所得到的溶液。

3 化学分析方法验证的一般要求

3.1 方法验证性能参数的选择

方法研制实验室应根据所研制方法选择合适的性能参数进行验证，并形成实验室验证方案。对于定量方法，实验室内验证参数应包括方法的特异性、检出限（LOD）、定量限（LOQ）、测定范围、正确度、重复性，实验室间验证参数应包括方法的检出限、定量限、测定范围、正确度和再现性。

当同一目标分析物存在 2 个以上适用范围相同的方法时，需要验证不同方法的等效性。

对于不同类型残留量或特定迁移量分析方法，实验室内和实验室间验证性能参数的选择见表 1。

表 1 性能参数的选择

验证阶段	特异性	检出限	定量限	测定范围	正确度	精密度		稳定性	稳健性
						重复性	再现性		
实验室内	√	√	√	√	√	√	/	—	—
实验室间	—	√	√	√	√	/	√	—	—

注：“√”表示必选参数，“—”表示可选参数，“/”表示不适用。

3.2 验证实验中食品接触材料类别的选择

实验室验证时，食品接触材料类别的选择应优先考虑食品接触材料样品的特性，还应考虑法规限量要求涉及的食品接触材料种类及加工工艺等因素（聚合物分子量大小、橡胶/硅橡胶/热塑性弹性体等材料的硫化或非硫化、共混或共聚等改性情况、是否婴幼儿专用食品接触制品等），选择能满足方法的预期用途的代表性材质（或制品）进行验证，食品接触材料及制品的类别选择参见附录 A。

3.3 数据处理要求

方法研制实验室需对所有实验室间验证数据进行异常值检验和统计分析，分析方法可采用格拉布斯（Grubbs）检验等统计学方法。剔除异常值后，实验室数量和验证数据量应符合统计要求。

4 残留量分析方法的验证

4.1 验证样品的要求

4.1.1 样品的要求

4.1.1.1 样品材质的要求

应优先根据目标分析物的理化性质、目标分析物在材质中的作用（如单体、起始物、添加剂、非有意添加物等）、食品接触材料及其制品的材质和结构，以及目标分析物与材质之间的作用，还应充分考虑法规规定的最大残留量限量（QM）和存在食品安全高风险材质的危害水平，选取代表性材质（或制品）进行验证。

实验室内验证时，应对方法适用的食品接触材料全部主类别进行验证，并尽可能涵盖主类别下的全部子类别，每个子类别至少选取一种代表性样品进行验证。

实验室间验证时，可根据食品接触材料特性相似和 QM 相近的原则合并代表性食品接触材料类别进行验证。对于方法适用的食品接触材料类别不超过 3 个主类别的，应验证全部主类别，每个主类别分别选取至少一种代表性材质（或制品）进行验证；对于方法适用的食品接触材料类别超过 3 个主类别的，应至少验证 3 个主类别，每个主类别选取至少一种代表性材质（或制品）进行验证，必要时可根据食品接触材料特性、QM 和加工工艺等因素增加食品接触材料的验证样品。

当选择食品接触用复合材料及制品进行方法验证时，覆盖的主类别数量以有效阻隔层内的各层材质对应的主类别计。

4.1.1.2 样品浓度的要求

每种代表性材质（或制品）至少验证 3 个浓度水平的样品，验证样品应优先选择有证标准物质/标准样品，其次应选择目标分析物可检出的实际样品，最后选择自行制备标准添加样品。

4.1.2 样品的制备

4.1.2.1 目标分析物可检出的实际样品

每种代表性材质（或制品）中目标分析物的浓度水平，应尽可能接近方法测定范围的最低浓度、关注浓度和最高浓度，并对其均匀性和稳定性进行测试。

4.1.2.2 自行制备标准添加样品

选择基质空白的代表性材质（或制品），向其中添加目标分析物，添加浓度应为方法测定范围的最低浓度、关注浓度或最高浓度。

4.1.3 样品储运

当验证样品需要进行发送和运输时，应将每个样品单独密封包装，所用包装物不应含有对样品检测产生干扰的物质。应避免样品在运输过程中发生剧烈摩擦或碰撞。

若目标分析物为挥发性物质时，还应采取有效措施，使样品在运输过程中避免因目标分析物挥发而引起损失，如对样品进行多重密封、保持低温状态等。

4.2 残留量分析方法性能参数的验证

4.2.1 特异性

4.2.1.1 验证要求

分析方法应能区分目标分析物和其他物质（包括但不限于工业品级的目标分析物中可能包含的同分异构体和同系物等杂质成分、目标分析物在进行工业化生产时可能发生的氧化/还原/分解/水解/热解等产物、基质成分等），即不得存在导致目标分析物定性错误和影响定量准确的干扰因素（信号、干扰峰等）。

4.2.1.2 验证方法

（1）分析与方法适用范围相匹配的代表性样品，检查是否存在导致目标分析物定性错误和影响定量准确的干扰（信号、峰等）；

（2）在基质空白的代表性材质（或制品）中添加一定浓度的有可能干扰目标分析物定性和/或定量的物质，然后进行分析，检查是否能有效识别这些干扰物质。

4.2.2 检出限

4.2.2.1 验证要求

（1）对于目标分析物为不得检出并规定了检出限的情况，方法在 LOD 浓度的检出概率应不低于 0.99（在 95%置信水平下）；对于目标分析物有 QM 要求的情况，方法在 LOD 浓度的检出概率应不低于 0.95（在 95%置信水平下）。

（2）对每种代表性材质（或制品）需要独立验证其 LOD。

4.2.2.2 验证方法

4.2.2.2.1 估算方法

方法研制实验室可以根据不同性质的方法估算其 LOD 或根据在方法研制过程中初步了解到方法灵敏度并估算其 LOD。

（1）信噪比法（适用于光谱法、色谱法、质谱法）：向基质空白的代表性材质（或制品）基质添加目标分析物，将信噪比为 3 时的添加浓度作为预估 LOD。

（2）校准方程的适用范围评估法（适用于仪器法）：如果在 LOD 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 LOD。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 (Sy/x)。利用方程 $Y_{LOD}=a+3Sy/x=a+b*LOD$ ，则 $LOD=3Sy/x/b$ 。

（3）空白标准偏差法（适用于空白样品非零响应值的方法）：通过分析大量的样品空白来确定 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)，样品空白响应值的平均值+3s 所对应的浓度即为预估 LOD。

（4）逐级稀释法（适用于所有方法）：按一定浓度间隔对目标分析物进行逐级稀释，按照待验证方法进行检测，当目标分析物刚好能检出的浓度即为预估 LOD。

4.2.2.2.2 测定方法

（1）选取基质空白的代表性材质（或制品），每种包含至少 20 个平行样，分别添加预估的 LOD 浓度水平。对于不得检出的目标分析物的分析方法，每种基质空白代表性材质（或制品）中预估 LOD 浓度水平的检出概率均不低于 0.99 时，定为 LOD；对于有 QM 要求的目标分析物的分析方法，每种基质空白的代表性材质（或制品）中预估 LOD 浓度水平的检出概率均不低于 0.95 时，定为 LOD。

（2）当食品接触材料及制品的基质空白样品无法获取时，可采用同材质类型、非食品接触用的基质空白样品进行验证；当所有的基质空白样品都无法获取时，可采用目标分析物的同位素化合物或结构类似物进行验证。

4.2.3 定量限

4.2.3.1 验证要求

(1) 定量限加上样品在关注浓度的标准偏差的3倍应小于关注浓度, LOQ应为关注浓度的0.5倍或以下;

(2) LOQ应采用同样浓度的有证标准物质/标准样品、质控样品或标准添加样品进行验证, 其正确度和精密度应满足方法和法规要求

4.2.3.2 验证方法

4.2.3.2.1 估算方法

(1) 信噪比法 (适用于光谱法、色谱法、质谱法): 参照4.2.2.2.1 (1) 以信噪比为10的添加浓度, 作为预估LOQ。

(2) 3倍LOD, 作为预估LOQ。

(3) 空白标准偏差法 (适用于空白样品非零响应值的方法): 参照4.2.2.2.1 (3) 以空白值加上10倍的重复性标准偏差对应的浓度作为预估LOQ。

4.2.3.2.2 测定方法

(1) 对于每种代表性材质 (或制品), 采用LOQ浓度的有证标准物质/标准样品、质控样品或标准添加样品进行独立检测, 至少检测6个平行样品。每种代表性材质 (或制品) 中该预估LOQ浓度水平的样品正确度和精密度均满足表2~表4的要求, 定其为LOQ。

(2) 当食品接触材料及制品的基质空白样品无法获取时, 可采用同材质类型、非食品接触用的基质空白样品进行验证; 当所有的基质空白样品都无法获取时, 可采用目标分析物的同位素化合物或结构类似物进行验证。

4.2.4 测定范围

方法的测定范围应满足以下条件:

(1) 方法的测定范围应覆盖方法的LOQ和关注浓度。

(2) 若方法的测定范围呈线性, 并采用标准曲线法定量, 则定量方法标准曲线的线性相关系数应大于等于0.99, 并具有5个或5个以上数据点 (不包括0点)。

(3) 至少需要验证方法测定范围的最低浓度 (如LOQ)、关注浓度 (如QM) 和最高浓度的正确度和精密度。

4.2.5 正确度

4.2.5.1 验证要求

残留量分析方法的正确度应满足表2要求。

表2 不同浓度水平对方法正确度的要求 ($n \geq 6$)

浓度 (ρ)	相对偏差 ^a	回收率范围 ^b
$\rho < 1 \mu\text{g}/\text{kg}$	-50% ~ +20%	50% ~ 120%
$1 \mu\text{g}/\text{kg} \leq \rho < 10 \mu\text{g}/\text{kg}$	-40% ~ +10%	60% ~ 110%
$10 \mu\text{g}/\text{kg} \leq \rho < 100 \mu\text{g}/\text{kg}$	-30% ~ +10%	70% ~ 110%
$100 \mu\text{g}/\text{kg} \leq \rho < 1000 \text{ mg}/\text{kg}$ (1 g/kg)	-20% ~ +10%	80% ~ 110%
$1 \text{ g}/\text{kg} \leq \rho \leq 1000 \text{ g}/\text{kg}$	-10% ~ +5%	90% ~ 105%
^a 适用于采用有证标准物质/标准样品或标准物质/标准样品验证方法的正确度;		
^b 适用于使用标准添加样品验证方法的正确度。		

4.2.5.2 验证方法

4.2.5.2.1 采用有证标准物质/标准样品或标准物质/标准样品验证方法的正确度

优先采用有证标准物质/标准样品或标准物质/标准样品验证方法的正确度，其次为使用标准添加样品进行验证。

对于每一种代表性材质（或制品），应至少采用3个浓度的有证标准物质/标准样品或标准物质/标准样品进行，并包含方法测定范围的最低浓度、关注浓度和最高浓度；对于每一浓度，需要至少进行6次平行独立试验，计算平均值和有证标准物质/标准样品或标准物质/标准样品示值的相对偏差。

4.2.5.2.2 使用标准添加样品验证方法的正确度

按照4.1.2制备方法验证的标准添加样品，采用待验证方法测定其中各目标分析物的残留量，应至少采用3个浓度水平，并包含方法测定范围的最低浓度、关注浓度和最高浓度；对于每一浓度，需要至少进行6次平行独立试验，计算实测值的平均值与理论添加值的比值获得，即得平均回收率。

4.2.6 精密度

4.2.6.1 重复性精密度

4.2.6.1.1 重复性精密度要求

残留量分析方法的重复性相对标准偏差应符合表3的要求。

表 3 定量方法在目标分析物质量分数范围内的重复性相对标准偏差

质量分数 (ρ)	重复性相对标准偏差 (RSD _r)
$\rho \leq 1 \mu\text{g/kg}$	$\leq 30\%$
$1 \mu\text{g/kg} < \rho \leq 10 \mu\text{g/kg}$	$\leq 20\%$
$10 \mu\text{g/kg} < \rho \leq 100 \mu\text{g/kg}$	$\leq 15\%$
$100 \mu\text{g/kg} < \rho \leq 10 \text{g/kg}$	$\leq 10\%$
$10 \text{g/kg} < \rho \leq 100 \text{g/kg}$	$\leq 5.0\%$
$\rho > 100 \text{g/kg}$	$\leq 2.0\%$

4.2.6.1.2 重复性精密度验证方法

4.2.6.1.2.1 采用有证标准物质、标准物质/标准样品或实际样品验证方法的重复性精密度

验证方法同4.2.5.2.1，计算每一种代表性材质（或制品）每一浓度各目标分析物残留量测定值的相对标准偏差。

4.2.6.1.2.2 采用标准添加样品验证方法的重复性精密度

验证方法同4.2.5.2.2，计算每一种标准添加的代表性材质（或制品）每一添加浓度水平各目标分析物残留量测定值的相对标准偏差。

4.2.6.2 再现性精密度

4.2.6.2.1 再现性精密度要求

残留量分析方法的再现性相对标准偏差应符合表4的要求。

表 4 定量方法在目标分析物质量分数范围内的再现性相对标准偏差

质量分数 (ρ)	再现性相对标准偏差 (RSD _R)
$\rho \leq 1 \mu\text{g/kg}$	$\leq 40\%$
$1 \mu\text{g/kg} < \rho \leq 10 \mu\text{g/kg}$	$\leq 30\%$
$10 \mu\text{g/kg} < \rho \leq 100 \mu\text{g/kg}$	$\leq 20\%$
$100 \mu\text{g/kg} < \rho \leq 10 \text{g/kg}$	$\leq 15\%$
$10 \text{g/kg} < \rho \leq 100 \text{g/kg}$	$\leq 10\%$
$\rho > 100 \text{g/kg}$	$\leq 5.0\%$

4.2.6.2.2 再现性精密度验证方法

对于方法的再现性精密度，每种代表性材质（或制品）应至少验证3个浓度，并包含方法测定范围的最低浓度、关注浓度和最高浓度，每个浓度每个实验室应至少3次平行测定，并计算其相对标准偏差。

4.2.7 稳定性

4.2.7.1 目标分析物的稳定性要求

标准溶液或试样溶液保存在不同时间或不同储存条件下，其目标分析物含量应没有显著差异。

4.2.7.2 稳定性验证方法

根据标准溶液或试样溶液的性质，选择不同的储存条件和时间间隔进行采样，在同一时间，采用同样的分析方法和分析条件对采样溶液中的目标分析物进行测定，记录测定结果。

4.1.7.3 稳定性验证结果评价

对于只有2个时间点检测结果的目标分析物稳定性可采用式（1）进行评估：

$$|\rho_0 - \rho_i| \leq U_E \dots \dots \dots (1)$$

式中：

ρ_i —— i 时间点目标分析物的测定浓度；

ρ_0 ——初次目标分析物的测定浓度；

U_E ——仪器方法（不含样品前处理步骤）在 c_0 浓度的扩展不确定度。

对于有多个时间点检测结果的分析目标分析物稳定性可采用t检验法或F检验法评估。

4.2.8 稳健性

4.2.8.1 验证要求

稳健性试验是考察环境或其他条件变量对分析方法影响的一项检验程序，一个稳健的分析方法应该不受环境等因素的微小变化而产生显著变化，即对于温度、湿度、气压等环境因素的变化，以及对于加入试剂量、反应时间等其他因素呈现不敏感性。

4.2.8.2 验证方法

见《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》附录B。

4.3 方法等效性验证

4.3.1 验证要求

分析方法标准中，相同测定范围的不同分析方法，检测结果应无显著差异。

4.3.2 验证方法

进行残留量分析方法等效性验证时，方法研制单位应至少选择3种代表性材质（或制品）样品，每种代表性材质（或制品）样品至少采用待验证方法检测每种目标分析物的关注浓度的标准物质/标准样品/标准添加样品不少于6个。

可采用t检验法、F检验法、Bland-Altman统计图法、测量不确定度法等检验两个或多个方法间检测数据的一致性。

5 特定迁移量分析方法的验证

5.1 验证样品的要求

5.1.1 样品的要求

5.1.1.1 样品材质的要求

对于实验室内验证，特异性验证时应包括方法适用的食品接触材料全部主类别进行验证，并尽可能涵

盖主类别下的全部子类别，每个子类别至少选取一种代表性材质（制品）进行验证。对于满足特异性要求的食品接触材料主类别，验证其他性能参数时，每种主类别至少选择一个代表性子类别，每个子类别至少选取一种代表性材质（制品）进行验证。

对于实验室间验证，对于方法适用的食品接触材料类别不超过 3 个主类别的，应验证全部主类别，每个主类别分别选取至少一种代表性材质（或制品）进行验证；对于方法适用食品接触材料类别超过 3 个主类别的，应至少验证 3 个主类别，每个主类别选取至少一种代表性材质（或制品）进行验证，必要时可根据食品接触材料特性和加工工艺、限量要求[如特定迁移限量 SML、特定迁移总量限量 SML (T)]等因素增加食品接触材料的验证样品。

当选择食品接触用复合材料及制品进行方法验证时，覆盖的主类别数量以有效阻隔层内的各层材质对应的主类别计。

5.1.1.2 浸泡液的要求

5.1.1.2.1 浸泡液种类的要求

实验室内验证时，对于需要进行验证的每种代表性材质（或制品），应涵盖方法中所有的食品模拟物类型及化学替代溶剂。

实验室间验证时，对于需要进行验证的每种代表性材质（或制品），也应涵盖方法中所有的食品模拟物类型及化学替代溶剂。但若方法同时适用于各种含乙醇食品模拟物且浸泡液前处理方式都完全相同时，可依据目标分析物的理化性质，选择至少两种不同乙醇浓度的食品模拟物进行验证。

5.1.1.2.2 浸泡液浓度的要求

每种阳性浸泡液一般要求验证 3 个不同浓度水平，分别为方法测定范围的最低浓度、关注浓度和最高浓度。

5.1.1.2.3 浸泡液中目标分析物的要求

当方法检测对象包含多种目标分析物时，制备浸泡液时，每种浸泡液应包含全部目标分析物。

5.1.2 浸泡液的制备

5.1.2.1 基质空白浸泡液的制备

采用基质空白的代表性材质（或制品）样品按照规定条件进行迁移试验获得基质空白浸泡液，进行迁移试验，得到基质空白浸泡液。

5.1.2.2 阳性浸泡液的制备

方法一：由方法研制实验室提供基质空白的代表性材质（或制品）样品，并规定迁移试验条件，包括但不限于所用的食品模拟物类型、迁移试验温度、迁移试验时间、浸泡方式、浸泡面积、食品模拟物或化学替代溶剂体积、迁移试验次数和结果表述要求。验证实验室按照 GB 31604.1、GB 5009.156、方法研制实验室统一规定的条件进行迁移试验获得基质空白浸泡液，向已经恢复至室温的基质空白浸泡液中加入目标分析物，制得阳性浸泡液。

方法二：由方法研制实验室统一制备阳性浸泡液。方法研制实验室制备基质空白浸泡液，向已经恢复至室温的基质空白浸泡液中加入目标分析物，制得阳性浸泡液。

5.1.3 样品储运

当验证样品需要进行发送和运输时，应将每个样品单独密封包装，所用包装物不应在样品表面造成损伤，也不应含有对样品检测产生干扰的物质。应避免样品在运输过程中发生剧烈摩擦或碰撞。

阳性浸泡液应采用惰性容器盛装并严格密封，防止污染、泄露以及因包装容器中某些物质的迁移而对验证试验造成的干扰。

若目标分析物为挥发性物质时，还应采取有效措施，使样品在运输过程中避免因目标分析物挥发而引起损失，如对样品进行多重密封、保持低温状态等。

5.2 特定迁移量分析方法性能参数的验证

5.2.1 特异性

5.2.1.1 验证要求

同 4.2.1.1。

5.2.1.2 验证方法

(1) 分析与方法适用范围相匹配的代表性材质（或制品）的浸泡液，检查是否存在导致目标分析物定性错误和影响定量准确的干扰（信号、峰等）；

(2) 在代表性材质（或制品）的基质空白样品浸泡液中添加一定浓度的、有可能干扰目标分析物定性和/或定量的物质，然后进行分析，检查是否能有效识别这些干扰物质。

5.2.2 检出限

5.2.2.1 验证要求

(1) 对于目标分析物为不得检出并规定了检出限（LOD）的情况，方法在 LOD 浓度的检出概率应不低于 0.99（在 95%置信水平下）；对于目标分析物有 SML 或 SML（T）要求的情况，方法在 LOD 浓度的检出概率应不低于 0.95（在 95%置信水平下）。

(2) 对于每种代表性材质（或制品），对其所适用的每种食品模拟物或化学替代溶剂，均需要独立验证 LOD。

5.2.2.2 验证方法

5.2.2.2.1 估算方法

方法研制实验室可以根据不同性质的方法估算其 LOD 或根据在方法研制过程中初步了解到方法灵敏度并估算其 LOD。

(1) 信噪比法（适用于光谱法、色谱法、质谱法）：向基质空白的代表性材质（或制品）的浸泡液中添加目标分析物，将信噪比为 3 时的添加浓度作为预估 LOD。

(2) 校准方程的适用范围评估法（适用于仪器法）：如果在 LOD 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 LOD。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 (Sy/x)。利用方程 $Y_{LOD}=a+3Sy/x=a+b*LOD$ ，则 $LOD=3Sy/x/b$ 。

(3) 空白标准偏差法（适用于空白样品非零响应值的方法）：通过分析大量的基质空白浸泡液来确定 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)，基质空白浸泡液响应值的平均值+3s 所对应的浓度即为预估 LOD。

(4) 逐级稀释法（适用于所有方法）：按一定浓度间隔制备阳性浸泡液，按照待验证方法进行检测，当目标分析物刚好能检出的浓度即为预估 LOD。

5.2.2.2.2 测定方法

(1) 选取基质空白代表性材质（或制品）浸泡液至少 20 个平行样，分别添加预估 LOD 浓度水平。对于不得检出的目标分析物的分析方法，每种浸泡液中该预估 LOD 浓度水平的检出概率均不低于 0.99 时，定为 LOD；对于有 SML 或 SML（T）要求的目标分析物的分析方法，每种浸泡液中该预估 LOD 浓度水平的检出概率均不低于 0.95 时，定为 LOD。

(2) 当食品接触材料及制品样品的基质空白浸泡液无法获取时，可采用同材质类型、非食品接触用的基质空白样品浸泡液进行验证；当所有的基质空白浸泡液均无法获取时，可采用目标分析物的同位素化合物或结构类似物进行验证。

5.2.3 定量限

5.2.3.1 验证要求

(1) 定量限 (LOQ) 加上样品浸泡液在关注浓度的标准偏差的3倍应小于关注浓度, LOQ应为关注浓度的0.5倍或以下;

(2) LOQ应采用同样浓度的标准添加样品进行验证, 其正确度和精密度应满足方法和法规要求;

(3) 当食品接触材料及制品样品的基质空白浸泡液无法获取时, 可采用同材质类型、非食品接触用的基质空白样品浸泡液进行验证; 当所有的基质空白浸泡液均无法获取时, 可采用目标分析物的同位素化合物或结构类似物进行验证。

5.2.3.2 验证方法

5.2.3.2.1 估算方法

(1) 信噪比法 (适用于光谱法、色谱法、质谱法): 参照5.2.2.2.1 (1) 以信噪比为10的添加浓度, 作为预估LOQ。

(2) 将3倍LOD作为预估LOQ。

(3) 空白标准偏差法 (适用于空白样品非零响应值的方法): 参照5.2.2.2.1 (3) 以空白值加上10倍的重复性标准偏差对应的浓度作为预估LOQ。

5.2.3.2.2 测定方法

(1) 对于每种添加预估LOD浓度水平的浸泡液进行独立检测, 至少检测6个平行样品。每种浸泡液中该预估LOQ浓度水平的样品正确度和精密度分别满足表5~表7的要求, 定其为LOQ。

(2) 当食品接触材料及制品样品的基质空白浸泡液无法获取时, 可采用同材质类型、非食品接触用的基质空白样品浸泡液进行验证; 当所有的基质空白浸泡液均无法获取时, 可采用目标分析物的同位素化合物或结构类似物进行验证。

5.2.4 测定范围

同4.2.4。

5.2.5 正确度

5.2.5.1 浸泡液中目标分析物含量分析方法正确度

5.2.5.1.1 验证要求

迁移量分析方法的正确度应满足表5要求。

表5 不同浓度水平对方法正确度的要求 ($n \geq 6$)

浓度 (ρ)	回收率范围
$\rho \leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$	50%~120%
$10 \mu\text{g}/\text{kg} < \rho < 100 \mu\text{g}/\text{kg}$	60%~110%
$\rho \geq 100 \mu\text{g}/\text{kg}$	80%~110%

5.2.5.2.2 验证方法

按照5.1.3.2制备特定迁移量方法验证的阳性浸泡液, 采用待验证方法测定浸泡液中各目标分析物含量, 应至少采用3个浓度水平, 并包含方法测定范围的最低浓度、关注浓度和最高浓度; 对于每一浓度, 需要至少进行6次平行独立试验, 计算实测值的平均值与理论添加值的比值获得, 即得平均回收率。

5.2.6 精密度

5.2.6.1 重复性精密度

5.2.6.1.1 重复性精密度要求

迁移量分析方法的重复性相对标准偏差应符合表6的要求。

表6 定量方法在目标分析物质量分数范围内的重复性相对标准偏差

质量分数	重复性相对标准偏差 (RSD _r)
$\rho \leq 100 \mu\text{g/kg}$	$\leq 20\%$
$100 \mu\text{g/kg} < \rho \leq 10 \text{ mg/kg}$	$\leq 15\%$
$10 \text{ mg/kg} < \rho \leq 100 \text{ mg/kg}$	$\leq 10\%$
$\rho > 100 \text{ mg/kg}$	$\leq 8.0\%$

5.2.6.1.2 重复性精密度验证方法

验证方法同5.2.5.2.2，计算每一种阳性浸泡液中各目标分析物含量的相对标准偏差。

5.2.6.2 再现性精密度

5.2.6.2.1 再现性精密度要求

迁移量分析方法的再现性相对标准偏差应符合表7的要求。

表 7 定量方法在目标分析物质量分数范围内的再现性相对标准偏差

质量分数	再现性相对标准偏差 (RSD _R)
$\rho \leq 100 \mu\text{g/kg}$	$\leq 30\%$
$100 \mu\text{g/kg} < \rho \leq 10 \text{ mg/kg}$	$\leq 25\%$
$10 \text{ mg/kg} < \rho \leq 100 \text{ mg/kg}$	$\leq 20\%$
$\rho > 100 \text{ mg/kg}$	$\leq 15\%$

5.2.6.2.2 再现性精密度验证方法

对于方法的再现性精密度，每种浸泡液应至少验证 3 个浓度，并包含方法测定范围的最低浓度、关注浓度和最高浓度，每个浓度每个实验室应至少 3 次平行测定，并计算其相对标准偏差。

5.2.7 稳定性

5.2.7.1 目标分析物的稳定性要求

标准溶液、浸泡液保存在不同时间或不同储存条件下，其目标分析物含量应没有显著差异。

5.2.7.2 稳定性验证方法

根据标准溶液、浸泡液的性质，选择不同的储存条件和时间间隔进行采样，在同一时间，采用同样的分析方法和分析条件对采样溶液中的目标分析物进行测定，记录测定结果。

5.2.7.3 稳定性验证结果评价

同 4.1.7.3。

5.2.8 稳健性

同4.2.8。

5.3 方法等效性验证

5.3.1 验证要求

分析方法标准中，相同测定范围的不同分析方法，检测结果应无显著差异。

5.3.2 验证方法

方法研制单位至少选择3种代表性材质（或制品）样品，部分食品模拟物或化学替代溶剂（对于前处理方法相同的含乙醇食品模拟物，可只选择其中2种进行验证），每种目标分析物至少采用待验证方法检测关注浓度的阳性浸泡液平行样不少于6个。

可采用t检验法、F检验法、Bland-Altman统计图法、测量不确定度法等检验两个或多个方法间检测数据的一致性。

附录A

食品接触材料及制品类化学分析方法验证用材质分类

A.1 分类原则

表 A.1 列出了方法验证所需主要食品接触材料及制品分类，即食品接触材料主类和列举的子类。当表 A.1 中的食品接触材料主类或子类不适合待验证方法时，可选取其他食品接触材料类型。

A.2 食品种类和食品子类

表 A.1 食品接触材料及制品材质分类(供参考)

主类	子类	代表性材质（或制品）
塑料	聚烯烃	聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚 1-丁烯（PB-1）
	聚酯	聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丙二醇酯（PTT）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯（PCT）、饱和聚酯
	聚酰胺	尼龙-6（PA6）、尼龙-66（PA66）、尼龙-12（PA12）
	聚苯乙烯及其共聚物	聚苯乙烯（PS）、苯乙烯嵌段共聚物（SBC）、氢化的苯乙烯与 1,3-丁二烯嵌段共聚物（SEBS）
	聚甲醛	聚甲醛（POM）
	聚氯乙烯	聚氯乙烯（PVC）、聚偏二氯乙烯（PVDC）
	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚树脂	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）
	丙烯腈--苯乙烯共聚物	丙烯腈--苯乙烯共聚物（AS）
	聚碳酸酯	聚碳酸酯（PC）
	聚氨酯	聚氨酯（PU 或 PUR）
	含氟高聚物	聚四氟乙烯（PTFE）、全氟烷基塑料（PFA）、聚全氟乙丙烯（FEP）、聚偏氟乙烯（PVDF）、乙烯-四氟乙烯共聚物（ETFE）
	丙烯酸类树脂	聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）
	乙烯-乙酸乙烯共聚物	乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）、乙烯-乙烯醇共聚物（EVOH）
	聚乙烯醇	聚乙烯醇（PVA 或 PVOH）
	聚乳酸	聚乳酸（PLA）
	聚砜类树脂	聚亚苯砜（PPSU）、聚砜（PSU）、聚醚砜（PES）
	未经硫化的热塑性弹性体	热塑性弹性体（TPE）、聚醚酯热塑基复合材料（TPC-ET）
	其他热塑性塑料	、聚醚酰亚胺（PEI）、聚苯硫醚（PPS）
	其他热固性塑料	双酚 A 环氧树脂、三聚氰胺-甲醛树脂（MF）
橡胶	天然橡胶	非硫化天然橡胶、硫化天然橡胶
	合成橡胶	苯乙烯-丁二烯共聚物（SBR）、聚丁二烯橡胶（BDR、BR）、三元乙丙橡胶（EPDM）

	硫化后的热塑性弹性体	硫化后的热塑性弹性体、硫化后的聚氨酯类热塑性弹性体
硅橡胶	非硫化硅橡胶	聚二甲基硅氧烷、甲基倍半硅氧烷
	高温硫化硅橡胶	二甲基硅橡胶（MQ）、甲基乙烯基硅橡胶（VMQ）、甲基乙烯基苯基硅橡胶（PVMQ）
	室温硫化硅橡胶	单组分室温固化液体硅橡胶、双组分室温固化液体硅橡胶
涂料	溶剂型涂料	聚酯（饱和聚酯、不饱和聚酯 UP）、丙烯酸类涂料、聚氨酯类涂料、环氧涂料、酚醛涂料、乙烯基涂料、聚四氟乙烯涂料
	水性涂料	丙烯酸类涂料、聚氨酯类涂料、环氧涂料
	无溶剂涂料	聚氨酯类涂料、环氧涂料、聚脲涂料、有机硅涂料
油墨	溶剂型油墨	溶液型苯乙烯-丙烯酸共聚树脂油墨
	水性油墨	聚酰胺油墨、聚乙烯醇缩丁醛油墨、氯化聚丙烯油墨、聚酯类油墨
	无溶剂油墨	聚酯类油墨、环氧油墨、酚醛油墨、聚氨酯类油墨、丙烯酸类油墨、脲醛油墨、乙烯-乙酸乙烯酯油墨（EVA）
粘合剂	合成树脂型粘合剂	环氧树脂粘合剂、酚醛树脂粘合剂、聚氨酯树脂粘合剂、乙烯基树脂粘合剂、丙烯酸酯树脂粘合剂
	合成橡胶型粘合剂	丁腈橡胶粘合剂、氯丁橡胶粘合剂、硅树脂粘合剂
无机类	金属与合金	不锈钢、铝及铝合金、镀锡薄钢板、铁、铜
	玻璃	硼硅玻璃、钠钙玻璃、铅晶玻璃
	搪瓷	搪瓷制品
	陶瓷	无釉陶瓷、釉上彩陶瓷、釉下彩陶瓷、釉中彩陶瓷
纸和纸板	原纸	原纸
	纸板	白纸板、牛皮纸板、纸板制品
	加工纸	铜版纸、白卡纸、牛皮纸
	功能性纸制品	硅油纸、蜡纸
竹木制品	纸浆模塑	纸浆模塑制品
	原竹原木制品	原竹制品、原木制品
再生纤维素	由竹木粉压制粘合的制品	竹粉压制粘合的制品、竹纤维压制粘合的制品、木粉压制粘合的制品
	带涂层	带涂层的玻璃纸