

中华人民共和国国家标准

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

# 编制说明

(征求意见稿)

全国畜牧总站

中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所  
[国家饲料质量检验检测中心(北京)]

2024年1月

## 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 **method 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录是否足够可靠。

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》（GB/T 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 要求的規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 $\pm 10\%$ 。

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/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	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  $< 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1\sim 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $> 10 \mu\text{g}/\text{kg}$  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  $r$  ( $r \geq 2$ ) 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：

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

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  $1 \text{ mg/kg}=10^{-6}$ ）。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/ ( $\mu\text{g/kg}$ )	重复性 CV/%
1	a
10	a
100	23
1 000	16

<sup>a</sup> 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 $\mu\text{g/kg}$	15
0.000 000 1	$10^{-8}$	10 $\mu\text{g/kg}$	21
0.000 000 01	$10^{-9}$	1 $\mu\text{g/kg}$	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  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  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( $n \geq 10$ ),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 <sup>a</sup>	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 <sup>a</sup>	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。	
<sup>a</sup> 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  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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理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；



b) 如果实验室经过技术判断,认为按照a)中的要求还不能实现验证的目的,可参照2.2.5.6.9的要求,实施进一步的验证。

2.2.5.6.9 对非标准方法线性及校准进行确认时,应满足下列要求:

a) 实验室用有证标准样品,采用比较检测法检测样品中目标组分含量时,应研究线性度及其对检测结果的影响;

b) 线性度及其对检测结果影响的研究内容包括:线性范围、工作范围、校准函数拟合及检验、校准曲线核查、单点校正可行性及单点校正范围研究;

c) 如果不能确定目标组分含量与仪器信号的关系,应按照GB/T 22554给出的方法进行校准函数参数估计及检验;

d) 在完成线性范围、工作范围、校准函数拟合及检验的基础上获得的校准直线还应满足2.2.5.6.8中a)的要求;

e) 如果一条校准曲线在最低浓度到最高浓度范围内不能满足相关要求,可考虑分多段制作校准曲线。

2.2.5.6.10 校准曲线质量检验,应对校准曲线每个点的结果进行显著性检验,只有经过显著性检验没有显著性差异的点的结果才能作为校准曲线的值。若出现有显著性差异的点,应检查分析系统,进行原因分析,采取纠正措施消除影响因素后重新制作校准曲线。如果要求校准曲线通过0点,还应进行是否通过0点的检验。

本部分共包含10个条款,主要是参考了《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》(GBT 32465)、《实验室质量控制规范 食品理化检测》(GBT 27404)等标准中有关内容对检测方法线性和校准曲线研究的相关内容进行了规定,其中:2.2.5.6.1条款规定了确定标准曲线工作范围的原则,即“应根据校准曲线的线性范围和样品预处理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条款、2.2.5.6.3条款和2.2.5.6.4条款规定了校准曲线浓度点的数量、每个浓度点的测定次数、得到的相关系数 $r$ 的最低数值要求及浓度点产生偏差后线性的计算方法;2.2.5.6.5条款内容给出了校准和线性度评估方法选择的通则;2.2.5.6.6条款规定了校准曲线稳定性考察的要求及方法;2.2.5.6.7条款主要是对采用单点校正的情况进行了规定;2.2.5.6.8条款和2.2.5.6.9条款分别规定了标准方法和非标准方法线性及校准验证的要求、浓度点选择的原则、研究内容等;2.2.5.6.10条款

规定了校准曲线质量检验要求，列明了质量检验判定标准，及出现差异性时的处理措施。

### **2.2.5.7 选择性**

2.2.5.7.1 如果方法已提供了干扰情况的所有信息，则实验室无需对干扰情况采取进一步的研究。如果方法未提供干扰情况的信息或信息不完整，则须对可能存在的干扰情况进行研究。

2.2.5.7.2 如果方法在使用中还有新的干扰产生，则必须补充确认。

2.2.5.7.3 实验室应根据方法特点(如常规化学分析、光谱分析、色谱分析)，在检测的所有阶段(如提取、蒸馏、检测等)，考察可能的干扰情况。

2.2.5.7.4 如果检测目标组分是多种组分，则应单独和全面检测这些组分，以考察相互之间是否有干扰。

2.2.5.7.5 对于化学分析方法，在有干扰的情况下，如：基质成分、代谢物、降解产物、内源性物质等，保证检测结果的准确性至关重要，实验室可联合使用但不限于下列两种方法检查干扰：

a) 分析一定数量的代表性空白样品，检查在目标物出现的区域是否有干扰(信号、峰等)；

b) 在代表性空白样品中添加一定浓度的有可能干扰分析物定性和/或定量的物质。

2.2.5.7.6 如果证明了方法受到干扰物的干扰，则应进一步研究消除干扰的方法，采取诸如添加掩蔽剂、化学反应剂等措施消除其影响；如果判断该干扰的影响较小，且不会影响结果的正确度，则不用采取措施消除干扰；如果评估表明，干扰无法消除，且影响结果正确度，可将干扰的影响作为方法偏倚，使用此偏倚校正检测结果。

2.2.5.7.7 如果需要证实方法定性准确性，如含有低浓度的有机化合物的样品(如饲料中农兽药残留和持久性有机污染物)，需要对微量有机物进行阳性定性，可通过不同检测系统或色谱柱，或使用专用的质谱，或其他可选择的分析方法进行确认。

2.2.5.7.8 应检测下列特定基质，并在下列特定基质中加入可能的干扰物质，检测后评估干扰情况：

a) 不含目标组分或目标组分含量小到接近0的样品基质；

- b) 标准溶液;
- c) 纯试剂基质。

本部分共包含 7 个条款，主要是规定了检测方法选择性研究的相关内容，其中：2.2.5.7.1 条款和 2.2.5.7.2 条款规定了需要进行选择性研究的情形；2.2.5.7.3 条款和 2.2.5.7.4 条款规定了进行选择性研究的方法；2.2.5.7.5 条款给出了检测方法出现干扰时的处理原则和方法；2.2.5.7.6 条款主要是规定了进行方法定性准确性研究的方法；2.2.5.7.7 条款主要是给出了不含目标组分或目标组分含量小到接近 0 的样品基质、标准溶液、纯试剂基质三种特定基质干扰性研究的方法。

### 2.2.5.8 稳定性

2.2.5.8.1 应研究样品及前处理后的基体、标准溶液储备液的稳定期限。在稳定期限内，标准溶液储备液，样品和前处理后的基体，结果的一致性应在可接受范围内。

2.2.5.8.2 初次检测后，将样品、样品前处理后的基体以及标准溶液储备液，按表 7 中规定的条件保管。分别于 1 周后、4 周后、8 周后检测。如果实验室认为有必要，可以改变保存条件和保存时间。

表 8 溶液中目标分析物稳定检测计划

检测条件	- 20 °C	4 °C	20 °C
避光	10 份	10 份	10 份
光照	10 份	10 份	10 份

2.2.5.8.3 通过稳定性试验可得到样品及样品前处理基体、标准溶液的保存时间、保存条件和保存方法。实验室应将保存时间、保存条件和保存方法规定在 SOP 中，要求检测人员严格执行。

本部分共包含 3 个条款，主要是规定了检测方法稳定性研究的相关内容，其中：2.2.5.8.1 条款阐述了需要进行稳定性研究的范围及研究结果的评价标准；2.2.5.8.2 条款列出了稳定性研究计划，包括检测条件、保存温度、保存时间；2.2.5.8.3 条款主要是规定了稳定性研究结果的应用，即编制 SOP，将稳定性研究结果文件化，以便于检测人员使用。

### 2.2.5.9 耐用性

2.2.5.9.1 实验室应识别检测过程中，检测条件如（但不限于）试剂溶剂、温度、人员、时间等微小改变对检测结果准确度的影响。

2.2.5.9.2 实验室应尽可能全面找出这些因素，通过耐用性试验，确认对检测结果有重要影响的因素。

2.2.5.9.3 实验室获得耐用性试验结果后，应针对对检测结果准确度有较大影响的因素，提出有效控制措施，写入 SOP 中，要求检测人员在检测中严格执行。

本部分共包含 3 个条款，主要是规定了检测方法耐用性研究的相关内容，其中：2.2.5.9.1 条款阐述了实验室需要识别影响检测结果准确度的因素，并列举了部分可硬的影响因素供使用人员参考；2.2.5.9.2 条款主要规定了对识别出的影响检测结果准确度的因素应通过耐用性来进行评估；2.2.5.9.3 条款主要是规定了耐用性研究结果的应用，即编制 SOP，将耐用性研究结果文件化，以便于检测人员使用。

#### 2.2.5.10 回收率

2.2.5.10.1 若可能，应使用有证标准样品研究方法的原有分析物回收率。

2.2.5.10.2 若没有有证标准样品，使得研究原有分析物回收率不可行，此时应研究替代物回收率（又称为“边际回收率”）。

2.2.5.10.3 应策划研究在再现性条件下方法的回收率，确定方法在实验室现有条件下的回收率范围及平均回收率。方法回收率偏差范围见表9。

表 9 方法回收率偏差范围

浓度水平范围 mg/kg	回收率范围 %
>100	95~105
1~100	90~110
0.1~1	80~110
<0.1	60~120

2.2.5.10.4 应使用数理统计方法进行回收率检验，并决定是否用回收率校正最终检测结果。

2.2.5.10.5 一般情况下，应该使用回收率校正检测结果。除非有充足的理由表明可以不用回收率校正。这些理由通常是：

- a) 认为分析方法是经验的；
- b) 合同或法定要求不使用回收率校正；

c) 已确认检测过程中回收率稳定且与100%没有显著性差异，回收率变动性误差在可接受范围内。

本部分共包含5个条款，主要是规定了检测方法回收率研究的相关内容，其中：2.2.5.10.1条款和2.2.5.10.2条款主要阐述了进行回收率研究的原则，即使用有证标准样品研究；2.2.5.10.3条款主要规定了实验室在现有条件下进行回收率研究的方法，即“再现性条件下方法的回收率”；2.2.5.10.4条款和2.2.5.10.5条款主要规定了回收率测定结果的统计方法，及回收率的应用要求。

### **2.2.5.11 检测能力**

2.2.5.11.1 应计算在2.2.5.6线性及校准研究中得到的典型校准曲线的检测能力。

2.2.5.11.2 应结合具体情况，选择ISO 11843系列标准给出的计算方法计算检测能力参数。

本部分共包含2个条款，主要规定了检测能力计算的两种方法，即通过典型校准曲线、选择ISO 11843系列标准方法。

#### **2.2.5.11.3 测量范围**

方法的测量范围通常应满足以下条件：

a) 方法的测量范围应覆盖方法的最低检测浓度水平（定量限）和关注浓度水平；

b) 至少需要确认方法测量范围的最低浓度水平（定量限）、关注浓度水平和最高浓度水平的正确度和精密度，必要时可增加浓度水平；

c) 若方法的测量范围呈线性，还需要满足2.2.5.6条款的要求。

#### **2.2.5.12 测量不确定度评定**

2.2.5.12.1 应针对每一个检测指标编制测量不确定度评定作业指导书，经批准后用于测量不确定度评定。

2.2.5.12.2 按照批准发布后的测量不确定度评定作业指导书的要求评定测量不确定度。

2.2.5.12.3 应建立重复评定测量不确定度的程序及将测量不确定度运用到质量控制中的方法。

本部分共包含3个条款，主要规定了测量不确定度评定的要求，其中：

2.2.5.12.1 条款和 2.2.5.12.2 条款主要阐述了编制测量不确定度评定作业指导书的原则、发布和应用要求；2.2.5.12.3 条款规定了重复评定测量不确定度及测量不确定度运用的要求。

## **2.2.6 方法的选择和建立**

《饲料中兽药及其他化学物检验试验规程》（GB/T 23182—2008）中此部分为检出兽药及其他化学物的确证，包括确证试验的条件、色谱柱改变、检测器改变、GC-MS 或 LC-MS 联用技术、检测系统改变 5 部分。本文件修改为方法的选择和建立，包含总则、方法选择的要求、方法建立（开发）的要求 3 部分。

### **2.2.6.1 总则**

2.2.6.1.1 实验室应使用适当的方法和程序开展所有检测活动，适当时，包括测量不确定度的评定以及使用统计技术进行数据分析。

2.2.6.1.2 所有方法、程序和支持文件，例如与实验室活动相关的指导书、标准、手册和参考数据，应保持现行有效并易于人员取阅（见GB/T 27025—2019中8.3的要求）。

2.2.6.1.3 实验室应确保使用最新有效版本的方法，除非不合适或不可能做到。必要时，应补充方法使用的细则以确保应用的一致性。

注：如果国际、区域或国家标准，或其他公认的规范文本包含了实施实验室活动充分且简明的信息，并便于实验室操作人员使用时，则不需再进行补充或改写为内部程序。对方法中的可选择步骤，可能有必要制定补充文件或细则。

2.2.6.1.4 当客户未指定所用的方法时，实验室应选择适当的方法并通知客户。推荐使用以国际标准、区域标准或国家标准发布的方法，或由知名技术组织或有关科技文献或期刊中公布的方法，或设备制造商规定的方法。实验室制定或修改的方法也可使用。

本部分共包含4个条款，主要规定了方法选择和建立的原则，其中：2.2.6.1.1条款的要求是方法要适应检测活动，包括检测后的数据统计处理；2.2.6.1.2条款和2.2.6.1.3条款主要强调方法文件的现行有效和便于取阅；2.2.6.1.4条款阐述了客户未指定方法时检测方法的选择原则。

### **2.2.6.2 方法选择的要求**

2.2.6.2.1 实验室选择使用的方法应满足GB/T 27025 - 2019中7.2.1.4的要求。

2.2.6.2.2 除特定的合同约定或客户要求外，实验室应优先使用国际、区域、国家标准中发布的方法。

2.2.6.2.3 实验室使用的方法不是本标准2.2.6.2.2中所列方法，而是国家有关职能部门、知名技术组织或有关科学书籍和期刊公布的，或由设备制造商指定的方法，如果实验室能确认这些方法已经溯源至国家计量标准，且有基本的方法性能指标研究结果，可作为标准方法加以采用。否则只能作为非标准方法采用。

本部分共包含3个条款，主要规定了方法选择的要求，其中：2.2.6.2.1条款阐明了方法选择的原则；2.2.6.2.2条款规定了合同约定或客户要求外的方法选择原则；2.2.6.2.3条款阐述了非标准方法的选择使用原则。

### **2.2.6.3 方法建立（开发）的要求**

2.2.6.3.1 当需要开发方法时，应予以策划，指定具备能力的人员，并为其配备足够的资源。在方法开发的过程中，应进行定期评审，以确定持续满足客户需求。

2.2.6.3.2 开发计划的任何变更应得到批准和授权。

2.2.6.3.3 对实验室活动方法的偏离，应事先将该偏离形成文件，做技术判断，获得授权并被客户接受。

注：客户接受偏离可以事先在合同中约定。

本部分共包含3个条款，主要规定了方法建立（开发）的人员能力、资源配置、开发计划变更及发现偏离后的使用要求。

### **2.2.7 方法的验证和确认**

《饲料中兽药及其他化学物检验试验规程》（GB/T 23182—2008）中此部分为结果计算和表述。本文件修改为方法的验证和确认，包含总则、方法验证的要求、方法确认的要求、SOP的要求4部分。

#### **2.2.7.1 总则**

2.2.7.1.1 实验室应在首次采用标准方法之前，对其进行验证。

2.2.7.1.2 实验室在首次采用非标准方法、实验室开发的方法、超出预定范围使用的标准方法、或其他修改的标准方法前，应按照GB/T 27025—2019中7.2.2的要求进行确认，以证实该方法适合于预期用途或应用领域。

2.2.7.1.3 如果依据的检测方法文本中已经给出了完整的验证或确认程序，实验室应严格执行该方法规定的要求。如果依据的检测方法文本中未明确给出验证或确认程序，或给出的验证或确认程序不完整，需按本标准的要求进行验证或确认。

注：对检测方法的验证或确认是证明实验室在一个合理的可接受水平范围内，采用该方法出具准确可靠数据的过程。

2.2.7.1.4 验证或确认包括证明实验室建立的方法满足其准确度（包含正确度和精密度）和其他有关参数的要求。

2.2.7.1.5 验证或确认内容及其结果输出的多少是实验室综合平衡技术经济条件的结果，实验室可根据现有技术经济条件决定，但至少应包含分析系统适应性和准确度的内容。

2.2.7.1.6 如果实验室使用的方法发生变动（方法变动），应重新确认。方法变动包括：方法运用到新的基质中，即新的样品或样品前处理过程发生重大变化；仪器的检测条件发生重大变化；本标准附录规定的方法变动。

2.2.7.1.7 实验室应授权具有资格的人员负责验证或确认计划制定和实施。

本部分共包含7个条款，主要规定了方法验证和确认的原则性要求，其中：2.2.7.1.1条款规定了标准方法验证的时间要求；2.2.7.1.2条款规定了非标准方法确认的时间要求和技术要求；2.2.7.1.3条款阐述了方法验证或确认的程序制定要求；2.2.7.1.4条款阐述了方法验证或确认的目的；2.2.7.1.5条款阐述了方法验证或确认项目确定的原则及最低要求；2.2.7.1.6条款规定了方法变动应重新确认的要求，并列明了属于方法变动的3种情况；2.2.7.1.7条款规定了进行方法验证或确认计划制定和具体实施人员的能力要求。

## **2.2.7.2 方法验证的要求**

2.2.7.2.1 实验室在引入方法前，应验证能够正确地运用该方法，以确保实现所需的方法性能。应保存验证记录。如果发布机构修订了方法，应在所需的程度上重新进行验证。

2.2.7.2.2 一般情况下，验证的内容应包含（但不限于）分析系统适应性、空白试验、准确度（正确度与精密度）、检出限和定量限、线性及校准、测量不确定度。



本部分共包含2个条款，主要规定了方法验证的要求，阐明了方法验证需包含的6方面内容，及保存验证记录的要求。

### 2.2.7.3 方法确认的要求

2.2.7.3.1 实验室在首次采用非标准方法、实验室开发的方法、超出预定范围使用的标准方法、或其他修改的标准方法前，应按照GB/T 27025—2019中7.2.2的要求进行确认，以证实该方法适合于预期用途或应用领域。

2.2.7.3.2 一般情况下，确认的内容应包含（但不限于）分析系统适应性、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。

2.2.7.3.3 实验室应对非标准方法、实验室制定的方法、超出预定范围使用的标准方法、或其他修改的标准方法进行确认。确认应尽可能全面，以满足预期用途或应用领域的需要。

注1：确认可包括检测物品的抽样、处置和运输程序。

注2：可用以下一种或多种技术进行方法确认：

- a) 使用参考标准或标准物质进行校准或评估偏倚和精密度；
- b) 对影响结果的因素进行系统性评审；
- c) 通过改变控制检验方法的稳健度，如培养箱温度、加样体积等；
- d) 与其他已确认的方法进行结果比对；
- e) 实验室间比对；
- f) 根据对方法原理的理解以及抽样或检测方法的实践经验，评定结果的测量不确定度。

2.2.7.3.4 当修改已确认过的方法时，应确定这些修改的影响。当发现影响原有的确认时，应重新进行方法确认。

2.2.7.3.5 当按预期用途评估被确认方法的性能特性时，应确保与客户需求相关，并符合规定要求。

2.2.7.3.6 实验室应保存以下方法确认记录：

- a) 使用的确认程序；
- b) 规定的要求；
- c) 确定的方法性能特性；
- d) 获得的结果；

e) 方法有效性声明，并详述与预期用途的适宜性。

本部分共包含6个条款，主要规定了方法确认的要求，其中：2.2.7.3.1条款规定了需要进行方法确认的4种情况；2.2.7.3.2条款列明了方法确认需包含的10方面内容；2.2.7.3.3条款规定了方法确认的要求和目的，即“应尽可能全面，以满足预期用途或应用领域的需要”，并通过注释的方式给出6种确认方法供使用者参考；2.2.7.3.4条款规定了已确认方法的修改要求；2.2.7.3.5条款阐明了方法确认与客户需求的关系；2.2.7.3.6条款列明了需要保存的确认记录清单。

#### **2.2.7.4 SOP的要求**

2.2.7.4.1 应根据方法验证或确认的结果编制SOP。

2.2.7.4.2 按照相关要求编制SOP，履行审批手续后用于指导检测工作。

本部分共包含2个条款，主要规定了SOP的编制依据、发布和使用要求。

#### **2.2.8 实验室内部质量控制要求**

##### **2.2.8.1 总则**

实验室应进行内部质量控制，以确保检测结果的有效性。通过分析质量控制活动的结果数据来发现发展趋势，便于控制实验室活动，实施改进。当分析结果超出预定的准则，应当采取适当措施避免不正确的结果。

##### **2.2.8.2 影响内部质量的因素**

人员、设施、设备、系统及支持服务都是影响实验室内部质量的因素。标准中要求人员要具备其负责的实验室活动的的能力，设施和环境条件要适合实验室活动，测量设备能达到所需的测量准确度和（或）测量不确定度，外部提供的产品和服务能够不影响实验活动。

##### **2.2.8.3 质量控制活动**

标准规定实验室要制定年度质量控制活动计划，实施有效的质量控制活动，并对实施结果进行审查。活动分为内部质量控制活动和外部质量控制活动，内部质量控制活动包括但不限于以下方式：使用标准物质或质量控制物质；使用其他已校准能够提供可溯源结果的仪器；测量和检测设备的功能核查；使用核查或工作标准，并制作控制图；测量设备的期间核查；使用相同或不同方法重复检测或校准；留存样品的重复检测或重复校准；物品不同特性结果之间的相关性；审查

报告的结果；实验室内比对；盲样测试。外部质量控制活动包括：参加能力验证；参加除能力验证之外的实验室间比对。

#### **2.2.8.4 质控样品的基本要求**

标准对质控样品的定义和基本要求进行了规定，明确质控样品是插入组批中与检测样品一同经历同样检测过程的样品，要求和检测样品有相同的误差来源、相同的基质、相似的物理状态，且被测目标组分浓度范围同检测样品基本一致，并已被准确赋值。

标准还规定了有证标准物质、采用特定方法准确赋值后的材料（如实施能力验证计划后的剩余样品）、实验室在确认自身条件可靠的情况下得到准确含量或浓度的样品（如实验室确认分析系统稳定可靠的时间段内，重复检测样品得到的平均值作为目标组分含量或浓度的最佳估计值）可以作为实验室质控样品，该质控样品独立于检测过程中用于赋值的标准物质。

#### **2.2.8.5 组批**

标准中规定使用相同方法和程序，将具有相同或相近的物理化学性质的样品组成一个组批，作为内部质量控制对象。分析过程中试剂可能发生降解、仪器可能发生漂移、仪器设备的微调或者实验室温度有可能发生变化，应采取随机安排质控样品的检测顺序，将系统的微小变化导致的系统效应转化为随机效应。

#### **2.2.8.6 实验室内部质量控制的组成**

标准规定了实验室内部质量控制包括两方面的工作内容：一是检测人员在检测过程中所采取的质量控制措施，二是质控部门或质控人员对分析系统进行核查。允许饲料实验室结合自身具体情况对标准中要求的内部质量控制措施进行调整。

#### **2.2.8.7 检测过程质量控制要求**

标准规定了7个方面的检测过程质量控制要求。

（1）规定了每批样品的检测顺序：空白（或阴性样品）、样品、加标回收（或已知值样品）、重复样品，其中空白（或阴性样品）、加标回收（或已知值样品）、重复样品均应附带。

（2）检测人员在检测过程中应每间隔20个样品附带一组质控样品，样品批量不满20个，也应视为一批，附带一组质控样品。

（3）实验室通过长时间分析系统核查结果是否处于稳定状态，可以对8.7.2

中批量进行适当加大或减小。

(4) 当实验室承担仲裁检验或验证检验时，阳性对照样品（实物标样或加标样品）中目标组分含量或浓度应大致等于法定允许限量或方法检出限的 2~3 倍，阴性对照和试剂空白样应与每批样品一同分析。对分析仪器上的进样顺序进行规定：试剂空白、阴性对照样品、要验证或仲裁的样品、阴性对照样品，阳性对照样品。如果要对进样顺序进行调整，需要有充分的理由证明其合理性。

(5) 规定了样品检测结果准确性判断准则，要求检测人员在每批样品检测中，根据 SOP 的要求判断质量控制结果是否满足要求。样品和重复样品检测结果之间的差异不能超过实验室重复性限；回收率应处于实验室方法验证或确认阶段所确认的回收率置信范围内。

(6) 要求样品经过前处理并定容后，其目标组分的浓度处于校准曲线工作范围内，最好处于校准曲线工作范围的中部。若超出曲线范围，应对样品处理液浓度进行调整，直至满足目标组分浓度和标准曲线工作范围的要求。相关要求和程序应编写在 SOP 中。

(7) 规定了校准曲线维护的要求：在 SOP 中应规定校准曲线的使用期限和维护要求；每次使用时根据 SOP 要求对校准曲线进行核查，满足 SOP 要求才能使用已有的校准曲线，不满足 SOP 要求应重新制作校准曲线；校准曲线核查的结果应记录在检测原始记录；必要时建立校准曲线的截距和斜率控制图，用于控制校准曲线的质量。

#### **2.2.8.8 分析系统核查**

##### **2.2.8.8.1 规定了实验室核查分析系统的一般原则**

(1) 规定了可使用的分析系统核查工具，若核查结果表明系统超出控制范围，则检测结果不可信。需要对原因进行分析调查，实施纠正措施后再重新检测。实验室还需制定有关分析系统核查信息反馈、纠正措施以及有关员工激励机制的程序；

(2) 实验室要明确承担分析系统核查职责的部门或人员的职责；

(3) 通过分析系统核查结果所得的结论，只适合于检测方法验证或确认后，且浓度在范围内的样品检测；

(4) 已经通过方法验证或确认建立的分析系统，其构成系统的要素都已经

被去顶，且系统的性能指标证明能够满足相关要求，出具的检测结果是准确可靠的。若要素发生变化，需要重新确认变化的要素对检测结果的影响程度，根据确认结果调整分析系统。

(5) 明确检测人员在检测过程中主要质量责任，确保分析系统稳定，严格按照 SOP 要求实施检测过程质量控制措施，当质量控制结果满足 SOP 要求时，可以报出检测结果；

(6) 规定了实施分析系统核查的流程，由质控部门或质控人员按照 SOP 要求实施核查，判断系统是否正常。若核查结果显示系统发生偏离，质控部门或质控人员与检测人员共同分析原因，制定并实施纠正措施。实施后，质控部门或质控人员再次核查分析系统，证明系统恢复正常。

#### 2.2.8.8.2 标准对分析系统使用的质控样品性质和种类进行规定

实验室应确保该质控样品满足性质稳定、含量不变、足够均匀、数量足够 4 个要求。有证标准样品（即 CRM 基质），标准溶液、参考物质或内部质控物质，空白样，常规测试样可作为分析系统核查的质控样品。

(1) CRM 基质的重复检测结果能准确揭示系统效应（偏倚）和精密度，与样品相比具有更好的均匀性和较少的干扰物质，其重复检测结果得到的精密度优于常规样品重复检测的精密度。实验室在实际情况和经济条件允许下，尽可能使用 CRM 基质。

(2) 标准溶液，参考物质或内部质控物质与 CRM 基质相同，能提供方法有关的系统效应和随机效应信息。若方法验证或确认初期能证明，使用该核查样品与测试样，得到的方法随机效应相近，在核查中使用该类样品，能够获得精密度数据。

(3) 实验室可以利用不含目标组分的空白样品建立质控图，使用空白样品检测的结果要扣除试剂空白的值。

(4) 当实验室证明使用重复检测 CRM 基质和标准溶液、参考物质或内部质控物质所得结果的精密度远小于常规测试样的精密度时，应该使用常规测试样作为核查样品，该常规测试样要满足上述核查质控样品的 4 个要求。

#### 2.2.8.8.3 标准根据检测频率高、检测频率低和特殊情况确定核查频次

批内样品目标组分浓度或含量范围较小的情况下，确定一个浓度或含量点制

作质控图；批内样品目标组分浓度或含量范围较大的情况下，确定至少两个具有代表性的目标组分，一个需接近目标组分浓度或含量的中等水平，另一个需接近较高或较低目标组分浓度或含量水平；每间隔 20 个检测样品加入一个质控样，不满 20 个至少加入一个质控样来判断分析系统稳定性。针对统计控制方法不适用的一些特殊分析，设置重复测定、插入空白对照、加入质控样、回收率试验要求，若没有适当的质控限可用时，采用偏差或其他标准进行比较。

2.2.8.8.4 标准规定了控制图、参加能力验证计划或测量审核组织实验室间比对测量不确定度在实验室内部质量控制中的运用 4 种分析系统核查工具及使用要求。

#### (1) 控制图

在 SOP 中应规定利用控制图实施分析系统核查的要求，对使用的控制图的种类、建立和使用方法进行规定。建立控制图，实验室要确认分析系统处于稳定状态，能够出具准确可靠的检测结果。根据 8.8.3 的要求确定控制的浓度或含量点，在重复性条件下至少重复检测 25 次，得到 20 个以上的合格数据。为了反映检测过程的实际状况，保证检测人员正常实施检测，质控样品应以盲样的形式插入检测样品检测顺序中。由承担质量管理的部门或人员对质控样品结果进行分析和判断，并将结果反馈至检测部门或检测人员。实验室要建立控制图维护体系，实验室管理者和技术管理层应定期对控制图进行审查，若分析系统发生了实质性改变，应重新建立控制图。控制图的建立和使用按照《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 27407-2010)和《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/T32464-2015)中的方法执行。

#### (2) 参加能力验证计划或测量审核

参加实验室能力验证计划能够间接证明实验室质量控制体系的有效运行、检测结果准确可靠，但不能代替实验室内部质量管理。实验室应根据检测能力范围，合理安排参加计划和频次。若没有能参加的能力验证项目，可以向有资质的实验室申请参加测量审核。

#### (3) 组织实验室间比对

组织实验室间比对能够间接自我证明实验室质量控制体系有效运行、检测结

果准确可靠，但不能代替实验室内部质量控制。若不能参加能力验证计划和测量审核，实验室应自行制定实验室间比对计划。本标准中将选择参加实验室间比对的实验室称为“参比实验室”。实验室应对参比实验室能否得出准确可靠的检测结果作出准确的判断。为了便于对结果进行正确评价，参比实验室不能少于2个。实验室应制定实验室间比对程序，经实验室相关管理者批准后实施。该程序中要注重评价检测结果方法的规定，在结果判断中运用数理统计技术。

#### **(4) 测量不确定度在实验室内部质量控制中的运用**

实验室应在方法验证或确认阶段系统评定测量不确定度，是在实验室现有技术水平下，方法存在的所有误差分量的总和。方法使用期间，也应定期重新评定测量不确定度。实验室应研究和运用测量不确定度在实验室质量控制中的运用。测量不确定度与控制图结合运用，能够作为分析系统核查的有效工具。

#### **(四) 标准修订前后技术内容的对比**

### **三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果**

### **四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况**

### **五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准**

无。

### **六、与有关法律、法规的关系**

无。

### **七、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

### **八、涉及专利的有关说明**

无。

**九、贯彻国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议**

无。

**十、其他应当说明的事项**

无。