

ICS 03.120.20

CCS C 01

DB **

襄 阳 市 地 方 标 准

DB **/T ***—2023

实验室常见化学分析方法验证实施指南

Implementation guidelines for verification
of common chemical analytical methods in
laboratory

2023 -**- ** 发布

2023 -**- ** 实施

襄阳市市场监督管理局 发布

目次

- 前言..... II
- 1 范围..... 1
- 2 规范性引用文件..... 1
- 3 术语和定义..... 1
- 4 基本要求..... 2
- 5 方法验证的实施..... 2
- 6 撰写验证报告..... 9
- 附录 A (资料性) 方法验证记录表..... 10
- 附录 B (资料性) 方法确认和验证开发步骤..... 23
- 附录 C (资料性) 不同方法评定注意事项..... 24

前 言

本文件按照 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》的规定起草。

本文件由襄阳市市市场监督管理局提出并归口。

本文件起草单位：襄阳市公共检验检测中心、襄阳市公共检验检测中心医学检验实验室、襄阳市营养学会、宜城市公共检验检测中心。

实验室常见化学分析方法验证实施指南

1 范围

本文件规定了食品、药品、化工、环境等检测实验室采用常见化学分析如原子吸收分光光度法、气相色谱法、紫外可见分光光度法、滴定分析法等开展方法验证的基本要求、实施、结果的应用以及报告文件的撰写。

本文件适用于襄阳市食品、药品、化工、环境等检测实验室开展方法验证，其他专业领域实验室开展方法验证可参照执行。

本文件附录 A、附录 B、附录 C 分别提供了方法验证记录表、方法验证实施步骤和注意事项，以供实验室参考使用。

2 规范性引用文件

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。

GB/T 14666 分析化学术语

GB/T 27025 检测和校准实验室能力的通用要求

GB/T 27415-2013 分析方法检出限和定量限的评估

GB/T 27417-2017 合格评定化学分析方法确认和验证指南

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 化学分析标准操作程序编写与使用指南

RB/T 214 检验检测机构资质认定能力评价检验检测机构通用要求

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

方法验证 verification of methods

针对要采用的标准方法，通过提供客观有效证据证实实验室满足方法规定的要求。

3.2

检出限 limit of detection

检出限为某特定分析方法在给定的置信度内可从样品中检测出待测物质的最小浓度或最小量。可分为测量方法检出限和仪器检出限。

3.3

定量限 limit of quantification

定量限是指在测定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能准确地定量测定样品中被测物的最小浓度或含量，体现了分析方法是否具备灵敏定量检测的能力。

3.4

线性范围 range of linear

用线性计算模型定义仪器响应与浓度的关系，该计算模型的应用范围称为线性范围。

3.5

回收率 recovery

将已知浓度的分析物加到空白样品中，按照预定的分析方法进行检测，测得的实际浓度减去原先未添加分析物时样品的测定浓度，并除以所添加浓度的百分率所得结果。

4 基本要求

- 4.1 实验室应在引入新的标准方法之前，进行方法验证。如果实验室使用的方法发生实质性变化(方法变更)，需要重新开展方法验证。
- 4.2 实验室化学分析方法验证内容应根据检查项目的要求，结合所采用分析方法的特点确定。
- 4.3 实验室应确保参与检测相关的技术人员能力可以满足要求，并有相应的记录。
- 4.4 实验室开展方法验证所采用的设备功能应处于正常状态，检定或校准在有效期内；实验室应确保其工作环境满足检验检测的要求，并有相应的环境记录。

5 方法验证的实施

5.1 总则

- 5.1.1 实验室应对从事检验检测项目的人员进行能力确认，并保存培训、考核、人员监督等相关记录。方法验证的实施人员应具有较为丰富的化学分析经验，能够充分理解并掌握方法的原理或要求。
- 5.1.2 实验室应根据采用的标准方法的要求配置仪器设备，包括相应的标准物质、试剂及辅助设备。确认需要计量溯源的仪器在有效期内，其技术参数满足方法要求。其他设备需进行核查，确保不会对结果产生影响。
- 5.1.3 实验室应识别检测方法所需的，包括但不限于样品保管与处置、仪器设备、标准物质或标准溶液、试剂药品等对环境条件的要求，并验证本机构配置的场所及其环境条件是否满足要求，并保留验证记录。
- 5.1.4 实验室所采用的标准方法，应经过标准查新，确保其现行有效。
- 5.1.5 实验室应具有样品标识系统，确保样品在检验检测过程中的唯一性。选取的样品符合标准的适用范围，在对样品开展处理前，确保样品状态合适并记录。

5.2 光谱法

现代分析方法中常用的光谱法有火焰原子吸收法 FAAS、石墨炉原子吸收法 GFAAS、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体光学发射光谱法（ICP-OES）等。

5.2.1 适应性

由于每种原子都有自己的特征谱线，因此可以根据光谱来鉴别物质和确定它的化学组成。在开展光谱分析时，首先要选择每种化合物的特征谱线，在有干扰的情况下，可采用适当的方法排除干扰物或选择第二谱线。当方法需要对多种目标物进行定量时，也应考虑目标物之间是否存在干扰。

在进行方法验证过程中，采用的标准方法已通过大量实验进行确认，具有较好的适应性，可不对方法适应性进行验证。但当方法适用检测对象种类繁多或样品基质成分复杂，且难以通过全部样品基质或其他参数进行干扰试验时，使用标准方法的实验室仍需根据自身样品情况，选择某些特定的样品对方法适应性进行验证。

5.2.2 检出限

确定检出限的方法有很多，如目视评价法、空白标准偏差法、校准方程估算法、信噪比法等。

原子吸收、ICP 等光谱类仪器的检出限常采用空白标准偏差法。在测定工作曲线后，测定 10 次以上样品空白溶液，计算其含量的平均值 \bar{x} 和标准偏差 S ， $\bar{x}+3S$ 即为检出限。

校准方程估算法是在获得标准线性方程后，以 $3 S/b$ （ S 为校准曲线的标准偏差， b 为校准曲线的斜率）作为估算检出限。

5.2.3 定量限

定量限反映出分析方法能准确地定量测定低浓度水平被测物质的极限可能性。受精密度要求的限制，分析方法的精密度要求越高，测定下限高于检出限越多。对于定量检测方法，均需要验证方法的定量限。定量限的确定方式主要有以下几种：

- a) 大于等于 3 倍检出限；
- b) 其信噪比大于等于 10；
- c) 空白值加上 10 倍的标准偏差；

原子吸收、ICP 等光谱类仪器确认定量限时，是在测定工作曲线后，测定 10 次以上样品空白溶液，计算其含量的平均值 \bar{x} 和标准偏差 s ， $\bar{x}+10s$ 即为定量限。或者直接取 3 倍的检出限即为定量限。

5.2.4 线性范围

线性范围在参照相关国家标准或国际标准的基础上，应尽量满足如下要求：

- a) 方法的线性范围应覆盖方法的定量限和关注浓度，一般应覆盖样品中可能涉及的分析物浓度或关注浓度的 0.5 倍~2 倍。
- b) 采用校准曲线法定量，在方法文本规定的范围内确定校准曲线的各个浓度点，一般应具有 6 个校准点(包括空白)，且标准点浓度应尽可能均匀地分布，标准曲线的线性相关系数 r 应大于等于 0.995。
- c) 校准标准溶液每个浓度点至少要重复测定 2-3 次或更多。
- d) 若浓度范围之内未呈现线性关系，可适当缩小浓度范围以确保其线性。
- e) 应充分考虑可能的基质效应影响，排除其对校准曲线的干扰。当存在基质效应时，应用试剂空白或样品空白来考察方法的线性范围。

光谱法选择线性范围时，可以选择多个浓度点进行测试，根据不同范围做出线性方程和相关系数，结合样品的关注浓度和仪器响应强度，选取最适合的线性范围。同时尽量保持校准点的基体与样品基体一致。标准方法提供了线性范围时，应直接使用，按照标准方法提供的校准点开展验证，也可根据实际检测需求缩小线性范围的上限。标准方法未提供线性范围时，应合理的选取线性范围和校准点。

5.2.5 正确度

评价检测结果正确度的方法有以下几种方法：

a) 使用与样品基质匹配且浓度相近的有证标准物质或标准样品验证方法的正确度

对于每一种样品基质，应至少采用 3 个浓度水平的有证标准物质或标准溶液，并包含方法测定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；对于每一浓度水平，需要进行至少 6 次平行独立试验，计算平均值和与有证标准物质或标准溶液值的相对偏差，偏差不得超过±10%或按证书的偏离公示进行计算。

b) 使用标准添加样品验证方法的正确度

如果无法获得合适的有证标准物质或标准样品，则可以通过在空白样品基质中加入一系列浓度的目标物所得回收率来评定。在添加目标物时，应在早期步骤，如称样时添加目标物标准溶。方法回收率的偏差范围参考 GB/T 27417-2017 如表 1 所示。

c) 实验室应参加与本实验室日常检测样品类型相同或相似的样品的能力验证，以进一步验证方法的正确度。

表 1 方法回收率偏差范围

浓度水平 (c) mg/kg	允许偏差范围%
>100	90~105
1~100	90~110
0.1~1	80~110
<0.1	60~120

在开展光谱方法验证时，可选择三组共 18 份空白基质，每组中添加 1、2 和 10 倍定量限分析物（对于容许限为 0 的分析物）或 0.5、1 和 2 倍限量分析物（对于有容许限的分析物）进行测试。分析样品并计算每个样品中分析物的浓度，计算每个浓度水平的平均回收率和相对标准偏差。

5.2.6 精密度

精密度用于表述在重复性条件下的重复性和再现性条件下的再现性。

5.2.6.1 重复性精密度

重复性可用标准偏差 (s) 表示，体现测量结果短期变化，需要在重复性条件下进行足够的重复测试次数并通过数据统计计算获得，适用于评定在单一批次分析中重复测定可能存在的差异。

重复性可通过在工作范围内选择适当的点（高、中、低浓度点），准备相应浓度的样品（可采用实际样品，也可采用添加了所需分析物的空白样品），然后进行分析测定，并计算平均值和标准偏差。得到的标准偏差 s 除以平均值后的百分率即得到测试结果相对标准偏差，相对标准偏差应符合表 2 的要求。

表 2 不同浓度范围重复性相对标准偏差的要求

浓度或含量水平	重复性相对标准偏差
$\leq 1 \mu\text{g/kg}$	$\leq 30\%$
$>1 \mu\text{g/kg} \sim \leq 10 \mu\text{g/kg}$	$\leq 20\%$
$>10 \mu\text{g/kg} \sim \leq 100 \mu\text{g/kg}$	$\leq 15\%$
$>100 \mu\text{g/kg} \sim \leq 100 \text{mg/kg}$	$\leq 10\%$
$>1000 \text{mg/kg} \sim \leq 1\%$	$\leq 5.0\%$
$> 10\%$	$\leq 2.0\%$

重复性精密度与正确度的验证可合并进行，计算每一种样品基质每一浓度水平的相对标准偏差。

5.2.6.2 再现性精密度

再现性是指在测量条件改变了的情况下（如不同分析员、不同设备、不同批次校准物质、不同时间等），测量结果之间的一致性。对于方法的再现性精密度，与重复性类似，也可表示为相对标准偏差，需要在再现性条件下进行足够的测试次数数据统计计算获得。方法再现性应至少验证 3 个浓度水平（高、中、低浓度），每个浓度至少不低于 6 次。再现性相对标准偏差应符合表 3 的要求。

表 3 不同浓度范围再现性相对标准偏差的要求

浓度或含量水平	重复性相对标准偏差
$\leq 1 \mu\text{g/kg}$	$\leq 40\%$
$>1 \mu\text{g/kg} \sim \leq 10 \mu\text{g/kg}$	$\leq 30\%$
$>10 \mu\text{g/kg} \sim \leq 100 \mu\text{g/kg}$	$\leq 20\%$
$>100 \mu\text{g/kg} \sim \leq 100 \text{mg/kg}$	$\leq 15\%$
$>1000 \text{mg/kg} \sim \leq 1\%$	$\leq 10\%$
$> 10\%$	$\leq 5.0\%$

在开展光谱方法验证时，再现性精密度验证的 3 个浓度水平建议为定量限、2 倍定量限和 10 倍定量限，每个浓度水平至少配制 6 个独立样本。分析样品并计算每个样品中分析物的浓度，计算每个浓度水平的平均回收率和相对标准偏差。

在一些标准测试方法中，对于精密度会有类似如下要求：“在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%”。因此，在实验室在方法验证过程中，可在重复性条件下，对不同浓度水平下的两次结果的绝对差值进行计算，当满足要求时，即可完成精密度的评估。

5.3 色谱法

现代分析方法中常用的色谱法有高效液相色谱法（HPLC）、气相色谱法（GC）、离子色谱法等。

5.3.1 适应性

一般情况下，分析方法在没有重大干扰的情况下应具有一定的适应性。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，需检测或排除干扰，保证检测结果的准确性。实验方法应能区分可能存在的结构相近的化合物，对于色谱分析，应给出代表性色谱图用以说明方法的特异性，且应在图中标识出单个组分。应在合适的浓度水平下考察色谱的典型分离，可用稀释至相近浓度的两个化合物的分离度来证明方法特异性。在进行多个化合物分离时，可采用更换色谱柱、设置不同柱温、调节洗脱液浓度等方式，使分离度更高。

5.3.2 检出限

受仪器分析过程会有背景噪音影响，计算色谱类仪器的检出限常用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，确定能够可靠检出的最小的浓度。如典型的可接受的信噪比是 3:1，选取标准系列溶液的最低浓度（或含量），计算其信噪比，然后换算为信噪比 3:1 时的浓度（或含量）即为检出限。

也可采用逐步稀释法计算检出限。参考标准方法所提供的检出限，在多个空白基质中添加低浓度（预估的检出限附近）组分，并进行样品处理，得到多个低浓度的处理液。对上述系列处理液进行检测，得到相应的图谱信息，能准确性的最小信号所对应的浓度（或含量）可表达为检出限。

5.3.3 定量限

气相色谱、液相色谱等色谱类仪器，确认定量限的常用方式是，选取标准系列溶液的最低浓度（或含量），计算其信噪比，然后换算为信噪比 10:1 时的浓度（或含量）即为定量限。或者直接取 3 倍的检出限即为定量限。

采用逐步稀释法时，在空白基质中添加已知浓度的目标组分，得到检出限以上系列低浓度的检测样品，对每个浓度点分别检测，取信噪比为 10:1 的浓度（或含量）为定量限。

5.3.4 线性范围

色谱法选择线性范围时，可以选择多个浓度点进行测试，根据不同范围做出线性方程和相关系数，结合样品的关注浓度，选取最适合的线性范围。当同时检测多个化合物时，应考虑不同化合物的响应度，各物质浓度独立设置。内标法是色谱中常用的定量方法，可在实验中选择合适的内标物做出线性方程。当标准方法中给出线性范围时，可直接使用，当标准方法中未给出线性范围时，实验室应按 5.2.4 的规定考察方法的线性范围。

5.3.5 正确度

同 5.2.5。

5.3.6 精密度

同 5.2.6。

5.4 质谱法

质谱分析，是将分析物离子化，再按照离子的质荷比分离，通过测量离子的谱峰强度而实现分析目的的一种分析方法。现代分析方法中常用的色谱法有电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、液相色谱-质谱联用法（HPLC-MS）、气相色谱-质谱联用法（GC-MS）等。质谱法主要可以进行有效的定性分析，

通过与光谱、色谱的联用技术，使得分析的定性准确便捷、检出限更低。

5.4.1 选择性

对于电感耦合等离子-质谱法(ICP-MS)，由于其谱图简单且各元素谱线强度大致相当，应用十分方便，对于复杂基体样品中痕量成分的准确测量。

气相色谱质谱联用(GC-MS)和液相色谱质谱联用(LC/MS)主要是通过选择合适特征离子,包括定量离子和定性离子对,与色谱分析的出峰时间,结合起来定性定量,对体系组份复杂且干扰严重的样品具有很好地选择性。

5.4.2 检出限

除了 5.2.2、5.3.2 要求外，还需要注意定量离子和定性离子的丰度比符合标准文本规定的要求，使用质谱技术时相对离子丰度最大容许偏差可参考表 4。

表 4 使用质谱技术时相对离子丰度最大容许偏差

相对丰度 (%基峰)	EI-GC-MS (相对)	CI-GC-MS、GC-MSn LC-MS、LC-MSn (相对)
>50%	±0	±20%
20%~50%	±15%	±25%
10%~20%	±20%	±30%
≤10%	±50%	±50%

5.4.3 定量限

电感耦合等离子-质谱法可参考 5.2.3 进行,气相色谱质谱联用(GC-MS)和液相色谱质谱联用(LC/MS)可参考 5.3.3 进行。

5.4.4 线性范围

电感耦合等离子-质谱法可参考 5.2.4 进行,气相色谱质谱联用(GC-MS)和液相色谱质谱联用(LC/MS)可参考 5.3.4 进行。

5.4.5 正确度

同 5.2.5。

5.4.6 精密度

同 5.2.6。

5.5 紫外-可见分光光度法

紫外-可见分光光度法是在 190~800nm 波长范围内测定物质的吸光度,用于鉴别、杂质检查和定量测定的方法。紫外-可见分光光度法是化学分析中最常见的、使用最多的一种方法。

5.5.1 选择性

紫外可见分光光度法主要是依靠显色反应来提高选择性。影响显色反应条件很多，主要有显色剂用量、溶液酸度、显色温度、显色时间等。

5.5.2 检出限

在没有前处理的情况下，也可以以扣除空白值后的与 0.01 吸光度相对应的浓度值作为检出限，按下面公式进行计算： $MDL = 0.01/b$ ，式中： b ——回归直线斜率。

在需要前处理的情况下，由于 UV-VIS 采用试剂空白来评估方法检出限时，其所获得的重复性标准偏差非常接近零。可在试剂空白中加入低浓度（例如方法中规定的方法检出限所对应浓度水平）的目标物质，通过对该加标样品的重复测量来计算 3s 获得最终方法检出限。

5.5.3 定量限

一般是取 3 倍的检出限 LOD 作为定量限 LOQ。

5.5.4 线性范围

分别采用不同浓度的标准物质溶液，建立含量和吸光值的曲线，校准曲线的浓度选择，保证其吸光值控制在 0.2-0.8 之间。待测组分含量不能超出标准曲线的工作范围，若待测组分含量低于或高于标准曲线工作范围，应采取加大或减少称样量，减小或增大样品处理液稀释倍数等方法，使其含量处于标准曲线工作范围内。

5.5.5 正确度

同 5.2.5。

5.5.6 精密度

同 5.2.6。

5.6 滴定法

5.6.1 选择性

滴定分析法，是化学分析法的一种，将一种已知其准确浓度的试剂溶液（称为标准溶液）滴加到被测物质的溶液中，直到化学反应完全时为止，然后根据所用试剂溶液的浓度和体积可以求得被测组分的含量，这种方法称为滴定分析法（或称容量分析法）。一般实验室滴定分析采用的是人工滴定法，它是根据指示剂的颜色变化指示滴定终点，然后目测标准溶液消耗体积，计算分析结果。自动电位滴定法是通过电位的变化，由仪器自动判断终点。

滴定分析法由于其操作简单、准确度高、方便，快捷、便于普及与推广等的优点，是化学实验室普遍使用的一种分析方法。

选择滴定分析法的化学反应，应该具备以下几个条件：a) 反映必须具有确定的化学式，即反应按一定的反应方程式进行；b) 反应必须定量的进行；c) 必须具有较快的反应速度，或加热或加催化剂来加速反应速率。因此，滴定分析法有明确的选择性。

5.6.2 检出限 LOD

一般根据所用的滴定管产生的最小液滴的体积来计算，计算公式为：

$$\text{检出限} = k\lambda \frac{\rho \times V_0 \times M_1}{V_1 \times M_0}$$

式中：

λ ——被测组分与滴定液的摩尔比；

ρ ——滴定液的质量浓度，g/mL；

V_0 ——滴定管所产生的最小液滴体积，mL；

M_0 ——滴定液的摩尔质量，g/mol；

V_1 ——被测组分的取样体积，mL；

M_1 ——被测项目的摩尔质量，g/mol；

k ——当为一次滴定时， $k=1$ ，当为反滴定或间接滴定时， $k=2$ 。

5.6.3 正确度

滴定分析的正确度确认，是通过基准物质，按含量测定用量的 80%、100%、120% 取样，各 3 份，共 9 份，精密称量质量，按含量测定的方法分别测定含量，计算平均结果和标准偏差，结果符合证书的规定范围即可。

5.6.4 精密度

同 5.2.6。

6 撰写验证报告

按照标准方法或规范性文件和验证方案，对验证识别过程中所得的数据进行分析，撰写验证报告（见附录 A），通过方法验证确认实验室是否有能力按照标准方法开展检测活动。

附录 A

(资料性)

方法验证记录表

方法名称	
依据标准	
验证人	
验证日期	
验证内容	
方法的有效性	
检测人员能力	
设备及标准溶液	
环境条件	
样品处置	
验证数据 (原始记录)	
验证结果	
技术负责人	
备注	

方法验证报告附后

方法验证报告

方法名称：火焰原子吸收分光光度法（铜）

方法来源：1、GB/T 5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法 金属指标
2、*****

分析项目：铜

验证实验室：*****质检所

一、实验室基本情况

表 1-1 参加验证人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	平常承担分析项目	验证方法名称
张三	男	43	高级工程师	化学分析	15	重金属检测等	GB/T 5750.6-2006 生活饮用水标准检 验方法 金属指标
注：参加验证人员需要熟悉仪器结构、原理，熟练操作仪器，能独立完成整个分析过程。							

表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称		仪器厂家、规格型号	仪器编号	性能状况	是否经过检定	备注
采样仪器、 设备						
前处理仪 器、设备	容量瓶				是	
分析仪器、 设备	火焰原子吸收分光光度仪	北京普析 TAS-990AFG	23-0998-01-0078	正常	是	
注：仪器包括采样、前处理、分析过程涉及到的所有仪器，例如液液萃取振荡仪、微波消解、气相色谱/质谱联用仪、原子吸收等。						

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	有效期	开瓶日期	纯化处理方法	备注	
标准溶液、 质控样、替 代物、内 标、标准参 考物质	铜标准溶液	中国计量院, 1000ug/ml	2022.11.01	2022.07.26	无	
溶剂、试剂	硝酸	成都联合化工, 分析纯	2022.11.01	2022.07.26	无	
注：试剂包括标准溶液、标准样品、替代物、内标、保存剂、萃取试剂等。						

二、标准样品实验、方法线性范围

表 3 化合物保留时间及线性范围

序号	目标化合物	保留时间	线性范围	线性方程	相关系数 R
1	铜	/	0.25~5.0	$A=0.07865c+0.000821$	0.9995

注：将标准系列的每个浓度点测定 3 次，绘制标准曲线及线性方程。在报告后附上仪器生成的标准曲线图。

三、全程序空白实验

表 2 全程序空白测定值

序号	目标化合物	平行测试结果 (Abs)						平均值 abs	空白标准偏差 (SD) _{SA}	备注
		1	2	3	4	5	6			
1	铜	0.0006	0.0008	0.0005	0.0007	0.0011	0.0006	0.0008	0.0002	
		7	8	9	10	11				
		0.0012	0.0006	0.0005	0.0005	0.0009				
注：测量 11 次标准空白溶液，记录吸光值。										

四、方法检出限、测定下限测试

表 4 方法检出限、测定下限数据表

序号	化合物名称	浓度检出限 ($\mu\text{g/mL}$)	浓度定量限 ($\mu\text{g/mL}$)	称样量 (g)	定容体积 (mL)	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	备注
1	铜	0.009	0.03	2	25	0.1	0.3	
注：表中计算公式及检出限测试要求来源于 JJG 694-2009 《原子吸收分光光度计》。								

五、方法精密度测试

表 5 精密度测试数据

平行号		化合物 1 铜	化合物 2	化合物 3	备注
测定结果 (Abs)	1	0.1129			
	2	0.1102			
	3	0.1134			
	4	0.1108			
	5	0.1115			
	6	0.1126			
	7	0.1138			
平均值		0.1122			
标准偏差 S_i		0.0014			
相对标准偏差 RSD		1.21%			
注：选择系列标准溶液中的某一浓度，进行 7 次测量。					

六、方法正确度测试

表 6-1 有证标准物质/标准样品测试数据

平行号		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	铜
测定结果 吸光值（Abs）或者浓度 （ug/ml）	1	0.499			
	2	0.502			
	3	0.503			
	4	0.495			
	5	0.509			
	6	0.504			
平均值 \bar{x}_i (ug/mL)		0.502			
有证标准物质/标准样品浓度（ug/mL）		0.500			
相对误差 RE_i %		0.4			
注：如果有质控样的情况下，可对质控样进行计算，并按质控样证书分析数据的相对误差（或者其他）。一般进行高、中、低三个浓度。					

表 6-2 实际样品加标测试数据

平行号		低浓度		中浓度		高浓度		备注
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	
测定结果 吸光值 (Abs) 或者 浓度(ug/ml)	1	0.008	0.055					铜
	2	0.008	0.058					
	3	0.008	0.051					
	4	0.008	0.05					
	5	0.008	0.052					
	6	0.008	0.055					
平均值 (ug/mL)		0.008	0.054					
加标量 (ug/mL)		0.05						
加标回收率 P_i (%)		91						
注：没有质控样或有证标准物质的情况下，选取一个空白样品进行含量测定，并加入高中低三个浓度的标样进行测量，计算加标回收率。								

七、方法验证结论

表 7 方法验证汇总表

化合物	检出限 (ug/mL)	定量限 (ug/mL)	精密度 (%)	准确度 (%)
铜	0.009	0.03	1.21	0.4—2.23

八、附录

- (1) 标准样品测试谱图（仪器直接打印的标准曲线数据）
- (2) 仪器生成的标准曲线报告（仪器直接打印的标准曲线图谱）
- (3) 全程序空白测试谱图（仪器直接打印的空白数据）

附录 B 典型方法确认参数的选择

(资料性)

典型方法确认参数的选择

待评定性能参数	定量方法	标准方法的确认	具体要求
检出限*	√	√	不高于标准中给出的检出限
定量限	√	√	不高于标准中给出的定量限
灵敏度	√	—	可不做
选择性	√	—	
线性范围	√	√	满足标准规定或通用要求
测量范围	√	—	满足测量的最低浓度和常规样品浓度
基质效应	√	—	
精密度（重复性和再现性）	√	√	满足标准规定或通用要求
正确度	√	√	
稳健度	√	—	
测量不确定度	√	—	

注 1：*表示在进行痕量分析是需要确认此性能参数。

注 2：√表示正常情况下需要确认的性能参数；—表示正常情况下不需要确认的性能参数。

注 3：当已经确认检出限，定量限也可以省略；当已经确认线性范围，测量范围可以省略。

注 4：基质效应和稳健度确认通常不一定单独进行，可在对其他方法性能参数确认时加以考虑。

附录 C 不同方法评定注意事项

(资料性)

不同方法评定注意事项

方法名称	注意事项
光谱法和ICP-MS法 (UV-VIS、AAS、AFS、 ICP-OES、EDXRF, ICP- MS)	采用样品空白来评估方法检出限时, 由于样品空白不含有目标物质, 一种简化的计算方法也可将平均值视为 0, 即直接用 3s 为检出限。
	当无法获得带有基质的样品空白时, 可以使用试剂空白来评估方法检出限。但采用试剂空白的方式, 容易获得比实际方法检出限更小的方法检出限。
	GFAAS 采用塞曼扣除背景方式或带平台石墨管, 有利于消除或降低相关干扰。
	基体改进剂的选择、灰化温度、原子化温度对结果影响比较大, 是影响原子化效率主要因数。
	ICP-OES, EDXRF 等容易存在光谱干扰, 可选择其它合适的谱线或采用内标法避免该干扰。例如 ICP-OES 中高含量的铁会对 Pb220nm 造成干扰。
	对于 ICP-OES, 样品溶液中的酸含量与曲线标准溶液中含有的不同, 会带来明显的影响。
	UV-VIS 可能会存在样品颜色干扰。
色谱法和和色谱-质谱联用法 (LC、GC、LC-MS、GC- MS)	仪器工作软件一般可以自动计算信噪比, 但是噪音段的选择对信噪比计算非常关键, 通常选择目标峰两侧的噪音峰值进行计算; 对于目标峰两侧有杂峰或者有其他目标峰时, 可以考虑谱图中整体噪音趋势和平均情况, 选取合适的噪音段, 或者可以采用将空白样液和空白加标样液的色谱图叠加观测来辅助评估。
	采用添加回收实验评估方法精密度时, 宜添加高低不同浓度水平。
	实际样品中可能含有目标分析物的同分异构体, 其与目标分析物可能有相同的色谱行为, 在方法确认时需要排除干扰, 一般采用优化色谱分离条件来排除。
	当方法存在基质效应时, 可通过优化净化条件和色谱分离条件等消减基质效应, 或者采用基体匹配和内标法进行校正。LC-MS 和 GC-MS 多采用同位素内标法可对基质效应进行校正。LC-MS 和 GC-MS 常需用到内标标准曲线法。
	通常可以在最低浓度添加水平的精密度评估实验中可同时验证方法定量限, 而不必再单独开展评估方法定量限实验。