



CNAS 技术报告

轻工产品化学分析方法确认和验证指南

中国合格评定国家认可委员会

目录

前言.....	3
1 范围.....	4
2 规范性引用文件.....	4
3 术语和定义.....	4
4 方法确认和验证要求.....	7
5 方法特性参数的确认和验证.....	10
6 方案设计与实施.....	17
附录 A 方法确认和验证技术路线图.....	20
附录 B 方法特性参数的典型评定方法及注意事项.....	21
附录 C 仪器分析方法开发步骤及条件参数优化注意事项.....	27
附录 D 轻工产品化学分析方法确认和验证实例.....	37

前言

本文件依据 CNAS-CL01《检测和校准实验室能力认可准则》，主要参考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》中关于化学分析方法确认和验证的要求，并结合轻工产品（玩具、家具、纺织品、电子电气产品、食品等）实验室化学分析方法确认和验证（以方法验证为主）的特性与操作实践经验而制定。

本文件主要用于规范认可实验室方法确认和验证活动，以确保认可实验室制定的方法确认和验证方案合理适用。

本文件从总体规则要求、方法特性参数的选择和评定方法、实验方案设计等方面提出和制定轻工产品化学分析方法确认和验证指南，并根据光谱和色谱类仪器的不同特点，给出方法特性参数的典型评定方法细则和注意事项，同时，对不同的常用仪器方法（UV-Vis、AAS、AFS、ICP、ICP-MS、XRF、GC、GC-MS、HPLC、HPLC-MS等），给出方法开发步骤及条件参数优化的注意事项，并提供了相关的典型实例。

本文件从操作层面上就实施方法给出指导性建议，所提供的方法特性参数评定方法并非是唯一可选的，仅供相关方参考，不是增加或减少认可准则要求和评审依据。

本文件的附录A、附录B、附录C、附录D为资料性附录。

本文件由中国合格评定国家认可委员会提出并归口。

本文件主要起草单位：广州海关技术中心、中国合格评定国家认可中心、广州质量监督检测研究院、通标标准技术服务有限公司广州分公司、北仑海关技术中心、美泰玩具技术咨询（深圳）有限公司。

本文件主要起草人：刘崇华、霍江莲、冼燕萍、余奕东、霍炜强、李丹、付冉冉、梁莹、吴妙玲。

轻工产品化学分析方法确认和验证指南

1 范围

本文件适用于从事轻工产品（玩具、家具、纺织品、电子电器产品、食品等）检测实验室的化学分析定量检测方法确认和验证，特别适用于化学痕量分析标准方法的实验室内方法验证。旨在指导相关认可实验室更科学、有效地开展方法确认和验证活动。

本文件也可为其他产品领域化学分析方法确认和验证提供指导。

本文件附录 A、附录 B、附录 C 和附录 D 分别提供了方法确认和验证技术路线图、方法特性参数的典型评定方法及注意事项、各类仪器分析方法开发步骤及条件参数优化的注意事项，以及具体轻工产品化学分析方法确认和验证实例，以供实验室参考使用。

2 规范性引用文件

下列文件对于本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文件；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括修改单）适用于本文件。

GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测

GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和验证

GB/T 32465-2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求

ISO/IEC 指南 99:2007 国际计量学词汇—基本和通用概念及相关术语

CNAS-CL01:2018 检测和校准实验室能力认可准则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 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。

注：方法确认应当建立方法的性能特性和使用的限制条件，并识别影响方法性能的因素及影响程度，确定方法所适用的基质，以及方法的正确度和精密度。

3.2 方法验证 method 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。

注：在化学分析方法验证实际工作中，通常需要通过试验测定方法特性参数等方法来提供满足检测方法规定要求的证据；此外，某些规定的要求可能不直接来自检测方法标准，而来自其他相关的标准或指南文件。

3.3 定量方法 quantitative method

测定被分析物的质量或质量分数的分析方法，可用适当单位的数值表示。

3.4 筛选方法 screening method

具有高效处理大量样品的能力，用于检测一种物质或一组物质在所关注的浓度水平上是否存在

在的方法。

注：这些方法用于筛选大量样品可能的阳性结果，并用来避免假阴性结果。此类方法所获得的检测结果通常为定性结果或半定量结果。

3.5 关注浓度水平 level of interest

对判断样品中物质或分析物是否符合法规规定和要求的有决定性意义的浓度（如：法规要求的物质限值）。

3.6 选择性 selectivity

测量系统按规定的测量程序使用并提供一个或多个被测量的测得的量值时，每个被测量的值与其他被测量或所研究的现象、物体或物质中的其他量无关的特性。

3.7 线性范围 linearity of calibration

对于分析方法而言，用线性计算模型来定义仪器响应与浓度的关系，该计算模型的应用范围。

3.8 检出限 limit of detection, LOD

由给定量程序获得的测得的量值，其对物质中不存在某种成分的误判概率为 β ，对物质中存在某种成分的误判概率为 α 。即分析物质能在可靠将分析物测定信号区别于特定基体背景（噪音）的最低浓度或量。

注 1：国际理论化学和应用化学联合会（IUPAC）推荐 α 和 β 的默认值为 0.05。

注 2：检出限往往分为两种：方法检出限和仪器检出限。

3.8.1 仪器检出限 instrumental detection limit, IDL

为用仪器可靠地将目标分析物信号从背景（噪音）中识别出来时分析物的最低浓度或量。

注：随着仪器灵敏度的增加，仪器噪音也会降低，相应 IDL 也降低。

3.8.2 方法检出限 Mmethod detection limit, MDL

为用特定方法可靠地将分析物测定信号从特定基质背景中识别或区分出来时分析物的最低浓度或量。即用该方法测定出大于相关不确定度的最低值。

注 1：确定 MDL 时，应考虑到所有基质的干扰。

注 2：MDL 不应与仪器最低响应值相混淆。使用标准溶液信噪比可用来考察仪器性能但不适用于评定方法检出限 MDL。

3.9 定量限 limit of quantification, LOQ

样品中被测组分能被定量测定的最低浓度或最低量，此时的分析结果应能确保一定的正确度和精密度。

注：与检出限（LOD）相类似，定量限（LOQ）也可以分成两个部分，仪器定量限和方法定量限。

3.9.1 仪器定量限 instrumental quantification limit, IQL

仪器能够可靠检出并定量被分析物的最低量。仪器定量限可定义为仪器能够对分析物进行可靠确认和定量的最低浓度值。

3.9.2 方法定量限 method quantification limit, MQL

在特定基质中在一定可信度内，用某一方法可靠地检出并定量被分析物的最低量。方法定量

限可定义为在特定基体中在某一可信度内对分析物能进行可靠确认和定量的最低浓度值。

3.10 精密度 precision

在规定条件下，对同一类似被测对象重复测量所得示值或测得的量值间的一致程度。

3.11 中间精密度 intermediate precision

在一组测量条件下的测量精密度，这些条件包括相同的测量程序、相同地点并且对相同或相似的被测对象在一长时间内重复测量，但可包含其它相关条件的改变。

3.12 灵敏度 sensitivity

测量系统的示值变化除以相应被测量的量值变化所得的商。

注 1：测量系统的灵敏度可能取决于被测量的量值。

注 2：所考虑的被测量的量值变化宜大于测量系统的分辨力。

3.13 测量区间 measuring interval

在规定条件下，由具有一定的仪器的测量不确定度的测量仪器或测量系统能够测量出的一组同类量的量值。

注 1：测量区间的下限不应与“检出限”相混淆。

注 2：在某些领域，该术语也称“测量范围”，考虑到化学分析实验室的使用惯例，在本文件中采用“测量范围”。同时，后面的描述也改为“测量范围”。

3.14 重复性 repeatability

在相同测量程序、相同操作者、相同测量系统、相同操作条件和相同地点，并在短时间内对同一或相类似的被测对象重复测量的一组测量条件下获得的测量精密度。

3.15 再现性 reproducibility

在不同地点、不同操作者、不同测量系统，对同一或相类似被测对象重复测量的一组测量条件下获得的测量精密度。

3.16 自由度 degrees of freedom

和的项数减去和中诸项数的约束数。

3.17 正确度 trueness

无穷多次重复测量所得测得的量值的平均值与一个参考量值间的一致程度。

3.18 偏倚 bias

系统测量误差的估计值。

3.19 准确度 accuracy

被测量的测得的量值与其真值间的一致程度。

注 1：概念“测量准确度”不是一个量，也不给出量的数值。

注 2：属于“测量准确度”不宜用于表示“测量正确度”，“测量精密度”不宜用于表示“测量准确度”，尽管测量准确度与这两个概念有关。

注 3：测量准确度有时被理解为赋予被测量的测得的量值之间的一致程度。

3.20 稳健度 ruggedness

实验条件变化对分析方法的影响程度。

注：这些条件在方法中规定，或根据规定稍加改动，包括样品种类、基质、保存条件、环境或样品制备条件等。所有在实践中可能影响分析结果的实验条件（例如：试剂稳定性、样品组成、pH、温度等）的任何变化都应当指明。

3.21 基质效应 matrix effect

样品中被分析物以外的组分对分析物的分析过程的干扰以及对分析结果的准确性的影响。

注：也叫基体效应。

3.22 回收率 recovery

也称加标回收率，是指在样品（也可以是溶液样品）加入已知含量的分析物并在整个分析方法过程中测定，测定的结果减去原先未添加分析物的溶液测定结果并除以所添加浓度含量，则计算出的百分比数值。

3.23 样品空白 sample blank

不含目标分析物但仍含有与实际样品基本一致的基体的样品，按日常样品相同的检测方法进行检测获得的空白。

4. 方法确认和验证要求

4.1 总体要求

4.1.1 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扩充和修改过的标准方法进行方法确认。

注：当标准方法修改部分已经有充分的技术依据支撑，可直接对修改后的标准方法进行方法验证，但应特别注意所作修改对方法特性参数的影响。（参见附录 A）

4.1.2 实验室应对标准方法（或经过技术确认且方法特性参数已知的非标准方法，如：知名技术组织发布的方法）进行验证。

4.1.3 方法确认通常应根据预期用途，充分识别其方法特性参数要求，通过参考相关的标准方法和文献资料，结合方法开发和条件优化试验，并通过特定的试验获得非标准方法的特性参数，对待确认方法能否合理满足预期用途进行确认。方法的确认应重点关注其科学性。附录 C 提供了各类仪器分析方法开发步骤及条件参数优化的注意事项。

4.1.4 方法验证通常需通过设计特定的试验获得方法在本实验室的方法性能参数，并根据标准方法本身要求（含方法特性参数要求）和其他通用要求对其进行评定，用以证实该实验室在现有的设施设备、人员、环境等条件下，是否有能力正确运用该方法。方法的验证应重点关注其符合性。附录 B 给出了化学分析中方法特性参数的典型评定方法及注意事项。

4.2 人员要求

4.2.1 实验室应确保对实施方法确认和验证所需的人员能力，即确定检测人员是否具备所需的技能及能力，必要时应进行人员培训，经考核后授权。

4.2.2 实施方法确认的实验人员应了解和熟悉所确认的相关领域检测方法原理，具有较为丰富的检测经验和一定的方法开发经验，掌握影响方法特性参数结果的关键因素。

4.3 方法特性参数选择

4.3.1 方法确认

4.3.1.1 实验室在进行方法确认前，应充分识别其方法特性参数要求，并对具体要求做详细说明。如：明确检测对象特定的需求，包括样品的主要基体成分及特性、待测物质的主要特性、浓度含量水平（或相关限值）、可接受的测量不确定度（或测量误差）需要。典型的化学定量分析需要确认的方法特性参数见表 1。

表 1 典型方法确认参数的选择

待评定性能参数	定量方法
检出限*	√
定量限	√
灵敏度	—
选择性	√
线性范围	√
测量范围	√
基质效应	√
精密度（重复性和再现性）	√
正确度	√
稳健度	√
测量不确定度(MU)	√
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。	

4.3.1.2 对于定量分析方法确认，至少需要评定方法正确度和测量精密度。而对于痕量分析，则需要增加考虑方法检出限和定量限。

4.3.1.3 如采用实验室间方法确认，参与实验室间方法确认的实验室，相关的或类似的检测项目建议通过 CNAS 认可或具有其他等同资质，并具有确认活动所需要的人员、设备和设施等资源。

4.3.1.4 某些修改内容技术风险较低情况下，对超出预定范围使用的标准方法或其他扩充和修改过的标准方法进行方法确认，可仅针对受影响的方法特性参数进行确认或者可与标准方法比对确认无需全面确认。但当修改后的样品方法检测的样品基质与标准方法适用范围内样品基质有着本质区别，则应全面确认。

4.3.2 方法验证

4.3.2.1 实验室在引入并使用标准方法前，应充分识别标准方法的规定要求，如人员、设施和环境、设备等硬件条件，还应通过试验证明结果的准确性和可靠性，如检出限和定量限、精密度、线性范围等方法特性指标。通常情况下，方法验证参数选择可参考表 2，并应同时满足相应的要

求。

表2 典型方法验证参数的选择及其要求

待评性能参数	典型选择	一般要求
检出限*	√	不高于方法标准给出的检出限
定量限	√	不高于方法标准给出的定量限
灵敏度	—	—
选择性	—	—
线性范围	√	曲线线性相关系数满足标准规定或通用要求
测量范围	√	应覆盖方法的最低浓度水平（定量限）和关注浓度水平
基质效应	—	—
精密度（重复性和再现性）	√	精密度数据采用 χ^2 检验，或优于标准方法给出的指标或满足化学分析通用要求
正确度	√	偏倚小于临界差（CD 值）或回收率优于标准方法给出的指标或满足化学分析通用要求
稳健度	—	—
测量不确定度(MU)	—	—
<p>注 1：*表示在进行痕量分析是需要验证此性能参数。</p> <p>注 2：√表示正常情况下需要验证的性能参数；—表示正常情况下不需要验证的性能参数。</p> <p>注 3：当标准方法没有特别规定的情况下，如已经验证检出限，定量限可以省略；当已经确认线性范围，测量范围可以省略。</p> <p>注 4：基质效应验证通常不单独进行，可在对其他方法性能参数验证时加以考虑。</p> <p>注 5：如果实验室已经对方法精密度和正确度进行验证，则可以不对测量不确定度进行验证。然而，对不确定度的评定可能是认可机构对实验室的专门要求（如：CNAS-CL01-G003:2019）。</p>		

4.3.2.2 定量分析方法验证过程中关键的参数应取决于方法的特性和可能测到的样品基质的检测范围，至少应测定正确度和精密度。对于痕量化学分析实验室，实验室还应确保获得适当的检出限和定量限。

4.3.2.3 当标准方法中已经对测量不确定度主要来源的值规定了限值，并规定了计算结果的表示方式（或者如果标准方法中已确定并验证了结果的测量不确定度），则实验室只需证实相关关键影响因素已经按标准进行控制，无需重新评定测量不确定度。

4.3.2.4 当标准方法中规定的部分仪器参数不适用于实验仪器时（或标准中缺乏部分仪器参数），实验室应对有关方法条件进行细化或者调整，通过一定的仪器条件优化实验，选取适合本型号仪器的仪器工作条件，并编制作业指导书。

4.3.2.5 当标准中含有多种方法的，应对本实验室选用的方法逐一进行验证。

注：典型的多种方法，可能包含多种不同的前处理方法或多种不同的仪器方法。

4.3.2.6 当标准方法适用于多种检测对象时，应对本实验室应用的不同类型基质样品逐一进行验证。

4.3.2.7 对于标准方法的验证，必要时可参加能力验证或开展实验室间比对。

4.4 文件化要求

4.4.1 在进行方法确认和验证时，实验室应做好相关记录，包括用于确认和验证结果、所获得结果的方法和程序，以及方法是否满足非标方法的预期用途和标准方法要求的结论。

4.4.2 实验室应编制相关方法确认和验证报告，报告中宜包含目的、待确认的非标方法作业指导书或待验证的标准方法编号、方法摘要、所用的仪器和标准物质、方法特性参数评定过程（含实验设计、使用的样品基质类型、数据统计、判定依据）、以及最终结论、审核及批准人员、报告日期等关键要素。

4.4.3 相关报告和记录应存档并确保在需要时，如：报告限量的设定、内部质量控制结果评价所规定限值的确定等有关数据能正确得到利用。

4.4.4 对于非标方法确认，一般应同时制定如下文件：

- a) 方法的作业指导书；
- b) 方法的编制说明；
- c) 实验室间或不同专家给出的方法确认报告；
- d) 使用该方法出具的典型报告。

5 方法特性参数的确认和验证

5.1 选择性

5.1.1 在对某些的选择性不太好的检测技术方法、基质成分复杂的样品痕量杂质检测等干扰风险较高方法确认过程中均应更加关注考察其选择性。

5.1.2 在进行方法确认过程中，应当根据预期用途样品范围，采用多种不同类型的含量已知的代表性样品来证实方法的选择性，所用的样品种类从单纯的目标分析物标准溶液到具有复杂基体的实际样品，也可用不同基体类型的空白实际样品。

5.1.3 当方法需要对多种目标物进行定量时，则应考虑对目标物之间是否存在干扰进行确认。

5.1.4 在进行方法验证过程中，由于标准方法制定方已经进行过确认，通常所建立的标准方法具有较好的选择性，可不对方法选择性进行验证。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选择性进行验证。

5.1.5 实验室可联合使用但不限于下述方法检查干扰：

- a) 分析一定数量的代表性空白样品（不含待测定物质的实际样品），检查在目标分析物出现的区域是否有干扰（信号、峰等），所选空白样品尽量考虑不同基体类型；
- b) 对有参考值的实际样品进行分析或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；
- c) 当有实验室有对同类样品的其他已获认可的具有可比性的标准方法或公认的检测方法，也可通过实验室内部方法比对来检查。

注 1：实验室分析员需要利用知识和经验对干扰物进行排查。

注 2：添加干扰物浓度范围应与实际样品中可能会碰到的浓度水平相当。

5.2 检出限和定量限

5.2.1 需要评定检出限（LOD）和定量限（LOQ）的情况

应根据标准方法的要求或者实验室的预期目的来决定是否进行检出限和定量限的确认，通常情况下，当分析物浓度远大于 LOQ 时，没有必要评定方法的 LOD 和 LOQ。但是对于那些浓度接近于 LOD 与 LOQ 的痕量和超痕量检测，并且报告为“未检出”时，或需要利用检出限或定量限进行风险评定或法规决策时，实验室应确定 LOD 和 LOQ。不同的基质类型可能需要分别评定 LOD 和 LOQ。由于 LOD 和 LOQ 有一定的倍数关系（通常 LOQ 为 LOD 的 2-5 倍），某些情况下可能仅评定 LOD 和 LOQ 其中之一进行评定。

注：通常方法特性参数的确认和验证主要是对方法检出限和方法定量限的评定，而对非仪器检出限和仪器定量限的评定。

5.2.2 检出限的评定

确定检出限的方法很多，常用方法如下：

a) 空白标准偏差法评定 LOD

即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 3。

表 3 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*	样品空白平均值+3s
2) 加入最低可接受浓度的样品空白独立测试 10 次*	0+3s
*：仅当空白中干扰物质的信号值高于样品空白值的 3s 的概率远小于 1%时适用。	

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。

注 3：独立测试是指结果是在不受到以前同样或类似样品测试结果的影响的测试。

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相关数据。

b) 信噪比法评定 LOD

对于定量方法来说，由于仪器分析过程都会有背景噪音，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，确定能够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。

c) 目视评价法评定 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。

5.2.3 定量限的评定

LOQ 的确定主要是从其可信性考虑，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正确度评定中最低加标量的 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。

5.3 测量范围

方法的测量范围通常应满足以下条件：

- 方法的测量范围应覆盖方法的最低浓度水平（定量限）和关注浓度水平；
- 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，必要时可增加确认浓度水平；
- 若方法的测量范围呈线性，也可通过线性范围的评定来验证测量范围。

5.4 线性范围

5.4.1 线性范围通常可参照相关国家标准或国际标准，尽量满足如下要求：

- 采用校准曲线法定量，一般应具有 6 个校准点（包括空白）。对于筛选方法，线性回归方程的相关系数不低于 0.98。对于准确定量的方法，线性回归方程的相关系数不低于 0.995；
- 校准用的标准点应尽可能均匀地分布在关注的浓度范围内并能覆盖该范围；
- 浓度范围一般应覆盖样品中可能涉及的分析物浓度或关注浓度的 50%~150%，如需做空白时，则应覆盖关注浓度的 0~150%；
- 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。实验室应提供文献或实验

数据,说明目标分析物在溶剂中、样品中和基质成分中的稳定性,并在方法中予以明确。通常各种分析物在保存条件下的稳定性都已有很好的研究,监测保存条件应作为常规实验室确认系统的一部分。对于缺少稳定性数据的目标分析物,应提供能分析其稳定性的测定方法和确认结果。

5.4.2 若在所考察的浓度范围之内不能呈现所期待的线性关系,则应设法消除导致线性差的因素,或者限制(缩小)浓度的范围以确保其线性。

5.4.3 在满足一般应用要求前提下,曲线的标准浓度范围不宜过宽,因其测量的不确定度亦会随着浓度范围变广而增加。

5.5 基质效应

5.5.1 当方法确认过程中存在基体干扰时,应通过在典型样品前处理好的消解液或萃取液中添加标准溶液进行识别。对不同基体类型样品溶液应分别识别,每种基体类型样品溶液一般应重复测定至少 2 次。

注:在对方法选择性进行方法确定时,通常应包括考虑基体效应影响。基质效应的确认可能与方法选择性确认同时进行。

5.5.2 若萃取液或消解液添加标准溶液测出的结果要较单纯标准溶液(仅含简单溶剂,无样品基体)测出的结果有显著差异,则应考虑基体的存在对仪器的响应有抑制或增强的影响。实验室可通过分析基质标准物质、改变基质成分含量、与其他参考方法进行比等方法对基质效应进行确认。

注:当基质效应显著影响分析结果时,应通过基体匹配、基质分离或稀释、干扰校正等方法降低或消除。

5.5.3 在研究基体对仪器响应的影响时,可通过配制加入基质和不含有基质两套浓度一致的系列标准溶液分别绘制校准曲线,以考察这两个曲线斜率是否存在显著性差异。若不存在显著性差异,如:曲线斜率偏差小于 10%,则认为不需要对基体影响进行校正。

注:标准加入法不能对所添加基体的影响进行消除。

5.6 准确度

一般情况下,准确度涵盖正确度和精密度,即:方法准确度的评定包含考察系统误差(评定正确度)和随机误差(评定精密度)。

5.6.1 正确度

5.6.1.1 正确度差意味着存在系统误差,一般用偏倚表示。最理想的偏倚评定是利用样品的基质匹配且浓度相近的有证标准物质(CRMs)进行测试。若无法获得 CRMs,则需要寻找可替代的物质来评定。采用基体与待测样品的基体类似,有足够可靠的参考值的标准物质(RMs)来评定也是一个好的选择。经过多个合作实验室协同试验测定获得的特性值的样品可以用于此目的。

5.6.1.2 在条件允许下,应尽可能采用覆盖浓度测试范围的不同试样评定偏倚。当一个方法不能如预期在整个测试范围获得一致的偏倚时(如非线性校准曲线),则需要对不同浓度水平的样品进行测试(至少对高或低含量测试)。否则,实验室应证明在整个测试范围之内具有相同的正确度。

注:如使用 CRMs 证明了方法在某一浓度水平的正确度,并不代表该方法在整个线性范围内各个浓度水平下均有相似的正确度。

5.6.1.3 如果无法获得合适 CRMs 或 RMs，则偏倚只能通过通过在基质空白(或者含有目标物的实际样品)中加入一系列浓度的目标物所得回收率来评定。即：将已知浓度的分析物加到样品中，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。回收率（R）可通过如下公式计算：

$$R=(C1-C2)/C3 \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

其中：C1 是指加标之后测定的浓度；C2 是指加标之前测定的浓度；C3 是指添加目标物后的理论浓度。

在采用回收率来评定方法正确度时应重点考虑以下影响因素：

- a) 不同浓度水平回收率有所差异，方法回收率的偏差范围可参考表 4 进行评价。

表 4 方法回收率偏差范围

浓度水平范围 (p)	允许偏差范围
$10\% \leq p < 100\%$	95%~102%
$1\% \leq p < 10\%$	92%~105%
$0.1\% \leq p < 1\%$	90%~108%
$0.01\% \leq p < 0.1\%$	85%~110%
$10\text{mg/kg} \leq p < 0.01\%$	80%~115%
$1\text{mg/kg} \leq p < 10\text{mg/kg}$	75%~120%
$0.1\text{mg/kg} \leq p < 1\text{mg/kg}$	80%~110%
$p < 0.1 \text{ mg/kg}$	60%~120%
注：方法回收率除了与浓度水平相关，受目标物质特性、样品基质的类型、测试方法本身和实验室操作等多个因素的影响影响。在标准方法没有具体规定的情况下，该表给出的方法回收率偏差范围仅作为参考。	

- b) 应特别注意的是，100%的回收率并不一定意味着好的正确度，但差的回收率则一定意味着有偏倚。某些情况下，实验室只能依赖于加标来评定其偏倚。在这种情况下，可利用已知偏倚的国际或国家认可的参考方法来评定另一种方法的偏倚，或者利用两种方法按照相关测试程序对多种基质或浓度的典型样品进行测定，并用 t-检验（t-test）对分析方法间的偏倚显著性进行评定。
- c) 通常情况下宜在方法的尽可能早期步骤，如称样时添加目标物标准溶液进行方法回收率试验，以获得方法全程回收率，若向经过前处理后的样品萃取液或消解液添加，则所获得的回收率仅考察仪器检测方法的正确度。

注：比较萃取或消解前和萃取或消解后回收率结果对比表明在样品前处理过程中的目标物的损失情况。

5.6.1.4 实验室应尽可能参加包括采用实际样品或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，以进一步确认或验证方法的正确度。

5.6.2 精密度

5.6.2.1 概述

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。单个实验室通常使用实验室内再现性或中间精密度等术语来表示其再现性精密度。对于标准方法的验证，通常仅在该方法的实验室内进行，可仅对方法重复性进行验证；如标准方法提供了中间精密度数据，实验室最好能同时进行中间精密度的验证。对于非标方法的确认，则宜同时对方法重复性和再现性进行确认。

实验室内方法验证或方法确认获取精密度试验设计应特别注意：

- a) 为获得正常操作条件下方法的精密度，实验室应在标准方法或作业指导书规定的日常样品测试条件下进行测试，测试样品为日常分析的典型样品，样品准备和前处理应与正常操作一致，试剂、测试设备、分析人员和操作均要实际测试的情况一致；
- b) 测定精密度数据的样品应尽量采用含有待测物质且足够均匀的实际样品进行测量。如果无法获得均质材料则应通过人工制备模拟样品进行评定；

注：由于方法精密度通常反映包括样品前处理和仪器分析全部测定流程的完整分析方法的波动，所选取样品应该尽可能选择方法适用范围规定的日常样品，简单基体标准溶液样品重复测定数据一般无法反映样品前处理过程的影响，仅能反映仪器精密度。

- c) 精密度会随着分析物浓度的变化而变化，因而需要在多个浓度点进行测定（其中应包含测试范围内最低浓度）。对于可疑基体产生的影响，测定多个浓度点显得尤为必要。当分析物浓度很低，其重复测定结果波动可能相对较大，如：超过平均值的 50%，此时，应调查精密度较差可能的原因。对于某些测试，可能只对数据使用者的特别显著的一个或两个浓度进行评定，如产品质量控制要求或法规限值对应的浓度水平；
- d) 对于单一实验室的方法确认，获取实验室再现性测量精密度的最佳方式是对实验室的某一个相同的样品和 CRMs 或 RMs 在正常条件下进行长期独立测定。这种条件下获得的精密度即为实验室内再现性测量精密度。如果精密度试验是在对不同样品、不同时间分别重复进行，且每组数据之间没有显著性差异，则这些数据将用于计算合并标准偏差，用于评价方法再现性；
- e) 如果测试方法是用于对一系列样品类型进行测定，如不同分析物样品基质，则精密度的评定需要选择每个类型代表性的样品进行测定。

5.6.2.2 重复性

- a) 重复性可用标准偏差 (s)、方差 (s^2) 等表示，通常需要在重复性条件下进行足够的重复测试次数数据统计计算获得；
- b) 重复性体现了测量结果短期变化，同样也适用于评定在单一批次分析中重复测定可能存在的差异。然而，重复性可能会低估在长期正常条件下测量结果的分散性；
- c) 重复性的测定通常在自由度至少为 6 的情况下测定。如：对一个样品测定 7 次；或对 2 个样品，每个样品测定 4 次；或对 3 个样品，每个样品测定 3 次。仪器重复性可通过对

校准曲线中标准溶液、加标溶液进样测定 7 次，然后计算平均值、标准偏差。进样应按随机顺序进行以降低偏差；

- d) 方法重复性可通过准备不同浓度的样品（可采用实际样品，也可采用添加了所需分析物的实际样品），然后在较短的时间间隔内由同一个分析员进行分析测定，并计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。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变异系数（CV 值），不同含量测试结果的实验室内变异系数（CV 值）可参考表 5 进行评价。

表5 实验室内变异系数

被测组分含量	实验室内变异系数，%
0.1mg/kg	15
1mg/kg	11
10 mg/kg	7.5
100 mg/kg	5.3
1000 mg/kg	3.8
1%	2.7
10%	2.0
100%	1.3

5.6.2.3 再现性

- a) 与重复性类似，再现性也可表示为标准偏差（ s ）、方差（ s^2 ）等表示，通常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。如：使用同一标准方法对同一样品的某个参数由不同分析员、不同设备在不同时间内，或者在不同实验室间进行测定；
- b) 与重复性类似，再现性的测定通常在自由度至少为6的情况下测定；
- c) 与重复性类似，方法的再现性通常随分析物浓度降低而变差；
- d) 再现性标准偏差可通过一系列多个样品获得，或多个系列测定结果的合成标准偏差进行计算。

5.7 稳健度

5.7.1 方法稳健度（耐变性的量度）是在对实验条件发生小变化情况结果不被影响的程度，研究方法条件变化对方法性能的影响。方法稳健度的确认是为了更好的确认继而控制那些能够导致测试结果变化的影响因素，用以更好地提高方法的准确度，指示方法在正常使用情况下的可靠性。

5.7.2 确认化学分析方法稳健度时，首先可选择样品预处理、净化、分析过程等可能影响检测结果的因素（包括试剂来源和保存时间、溶剂、标准和样品提取物、加热速率、温度、pH值，以及许多其它可能出现的因素）进行预实验。实验室应对该因素做适当修改以符合自身的具体情况。

5.7.3 稳健度试验通常可在预先设定好的微小合理条件变化下，通过对空白样品、CRMs、RMs、已知含量等均匀样品的多次重复测定结果统计判断来进行；也可以依据实验室内部方法开发数据、方法技术特性等来评定出稳健度的影响因素。

5.7.4 实验室可通过方案设计来考察来分析单个或者多个因素对稳健度的影响。改变某个条件固定其他因素，可获得该条件对结果的影响，可通过对多次重复试验结果显著性显著性检验来评定该因素稳健度；对于多个因素的影响，宜采用正交设计进行试验。

5.7.5 当发现对测定结果有显著影响的因素（如温度极限值、时间或 pH 范围），应通过进一步的试验确定这个因素的允许极限（或允许范围），进而采取措施控制这些影响。对结果有显著影响的因素应在标准方法中明确地注明。

5.8 测量不确定度

定量化学分析方法确认通常包括评定方法测量不确定度。对化学分析结果的不确定度产生影响的因素有很多，通常包括质量、体积、样品均匀性以及测试方法及测试过程中由实验带来的分量（如：取样、样品前处理、仪器测试）。

化学分析中不确定度的评估可参考CNAS-GL006:2019《化学分析中不确定度的评估指南》、CNAS-GL009:2018《材料理化检测测量不确定度评估指南及实例》等文件。

6. 方案设计与实施

6.1 方案设计原则

制定周密科学的方案设计是确保方法确认和验证有效性的前提和重要保证，对于方法确认尤为重要。对于测试样品类型单一、方法技术较为完善、相关方法性能指标比较完整的标准方法验证，可无须拟定专门的验证方案，验证人员可仅通过简单构思，列明某些关键要点来准备相关验证计划。但对于测试样品类型复杂、方法技术不够清晰、缺少方法特定指标的标准方法的验证，以及非标方法的确认，宜在验证和确认前对验证和确认进行策划，包括：

- a) 考虑客户要求和标准方法的规定；
- b) 验证和确认的对象、方法的适用范围、常见样品类型；
- c) 方法规定要求和客户的识别（包括资源配置要求和性能要求）；
- d) 验证和确认的方法特性参数及其评定各参数的试验方法（如仪器和试剂、标准物质、采用的样品类型及数量、样品测定方法和条件、测定次数、数据计算或统计方法等）。
- e) 实验室的资源条件（如仪器和试剂、环境条件、标准物质）；
- f) 方法性能的试验结果的评价准则；
- g) 拟定验证和确认的工作计划，包括可对责任人员、完成时间作出计划安排。

方案设计宜遵循以下通用原则：

6.1.1 可靠性原则

6.1.1.1 由于确认和验证测试结果受多方面因素的影响，实验室应充分考虑检测各因素对检测结果的影响，并对检测相关人员、标准物质、测试设备、样品、试剂、环境、方法等全过程进行质量控制，确保确认或验证试验结果不受方法本身以外的因素影响，以保证方案设计和验证的可靠性。

6.1.1.2 实验室应保证有足够的重复测量次数，便获得可靠的方法性能参数，确保实现方法性能评定统计结果的有效性。

6.1.2 灵活性原则

6.1.2.1 方案的设计应根据当前的主要目的及检测方法的适用范围，结合实验室自身实际，充分考虑方法技术特点、实验室样品基质类型、目标物的浓度水平、测量的目的、客户可以接受的测量不确定度等综合确定应加以确认和验证的方法性能参数和内容。

注：原则上，不同的基体应独立评定其检出限和定量限。而方法测量对象可能涉及基体类型非常多，每一类样品基体还可细分，这样势必导致确认和验证工作量非常之大。如何选择有代表性样品基质进行试验，通常须根据已有经验和实际情况，基于风险分析理念来灵活选择，既要注意有显著差异的样品基质进行区分，又要避免分类过细。

6.1.2.2 实验室在建立新非标方法，或者对修改标准方法时，应考虑该技术是否经过同行审查或来自知名出版者认可的期刊上，是否能在相关领域的专家团体所接受，是否存在已经在本实验室验证类似技术操作的方法。如有可靠的资料证明其科学性和符合性，意味着其风险较低，相关的确认或验证可以在一定程度进行简化或省略。

6.1.3 经济性原则

6.1.3.1 在设计方案时，实验室既要考虑方法确认和验证的成本，更要考虑其效益，应尽可能树立风险意识，对风险高的参数应详细确认和验证，反之，对于公认的结论或实验室大量数据足以证明的结果，实验室可以利用相关经验数据或对确认和验证适当进行简化或省略。

6.1.3.2 基于实际情况，对于非例行测试方法的确认和验证可适当减少部分方法特性参数的确认和验证。通过对某个具体代表性试验结果，并根据该试验和实际应用场景的差异，利用泛化方法来扩大该结果的适用范围，从而降低方法确认的成本。

6.1.3.3 对于变更标准方法的验证，可仅验证受变更影响的方法性能参数；对扩项同类参数新标准方法的验证，可参考或利用类似标准方法历史数据，以减少重复性试验，降低方法验证的成本。

6.3 实施步骤

6.3.1 一般程序

实验室引入新方法前，需要经过判断来决定对该方法是进行验证或者确认。通常针对标准方法或者知名技术组织公布的且方法性能参数已知的方法需要采用验证的方式，而对于非标准方法、实验室开发的方法修改后的标准方法则需要确认，对一个实验室拟定用于检测并申请认可的方法，其确定方法确认和验证的技术路线图参见附录 A。

对于标准方法的修改，修改的部分有相关参考文献进行作为技术支持，方法无须全面确认，只需进行相应的验证。当方法样品基体和检测项目没有发生变化时，可以根据变化的技术内容对验证进行简化甚至省略。但修改涉及样品基质或检测项目变化，则需要对修改后的方法进行全面的确认。

6.3.2 资源条件评价

实验室在拟通过试验对方法特性参数评价前并应对标准方法或非标方法的文本或相应的作业指导书进行分析评价，以评定实验室所拥有的人员、设备、方法、标准物质、试剂材料和检测环境等资源条件是否满足检测标准或非标方法要求。

6.3.3 验证试验及方法特性参数的评价

6.3.4.1 实验室应根据拟定的确认或验证方案规定和相关检测方法（标准方法或非标方法），对不同类型的验证样品，包括空白样品、标准物质、加标样品、日常样品等进行制样、样品前处理、上机测试、提交结果等。

6.3.4.2 实验室技术负责人应提前与实施相关人员做好沟通和准备。作为验证试验实施者，在执行操作前应首先掌握标准方法有关内容，仔细阅读掌握实施方案，根据方案确定的要求来进行，确保验证的有效性和可靠性。

6.3.4.3 验证试验过程中出现任何异常，应该及时记录并向实验室相关技术负责人汇报。

6.3.4.4 试验完成后，应整理有关数据，进行必要的统计和计算，获得方法各特性指标值。

6.3.4.5 对照评价方法性能的试验结果的评价准则，得出验证结论，并整理相关技术报告，交相关技术负责人审核。

6.3.4 变更标准方法的验证

当方法标准发生变更后，应首先对新标准的文本进行评定，再根据修改程度进行方法验证：

- a) 当新标准技术路线未发生变化，而仅仅是标准名称、年号或文本格式等发生变化，则可以直接通过技术评审，投入使用，并及时向实验室认可机构申请标准变更；
- b) 当新标准的技术路线与旧标准不一致时，则需要重新评价资源条件是否满足检测标准的要求，还需要重新通过试验相关技术参数以证实实验室是否已经具备准确执行该新的检测标准的技术能力。

6.3.5 确认和验证结果有效性跟踪

6.3.5.1 实验室应尽早通过参加能力验证或实验室间比对、内部质量控制结果分析、不符合工作原因分析等确认方法验证和确认结果的有效性或发现可能存在的不足。

6.3.5.2 若实验室人员、仪器和环境发生重大变化，或者方法实施多年，则应考虑方法性能是否发生改变。当怀疑某个方法性能可能不满足要求时，应根据具体的原因进行处理，对某些受影响的检测方法特性参数重新进行评定，以使方法性能得到恢复，必要时更新相应的报告。

附录 A (资料性附录)

方法确认和验证技术路线图

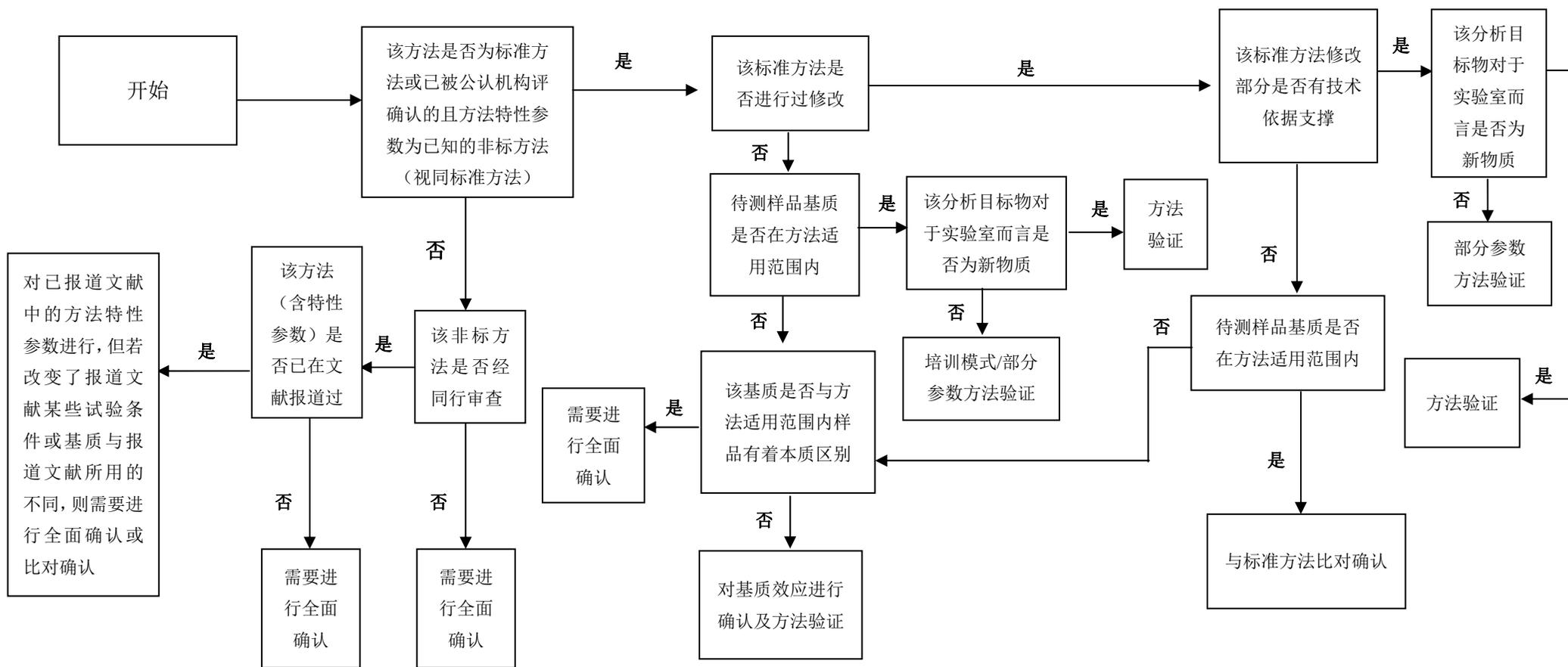


图 A.1 方法确认和验证技术路线图

附录 B: (资料性附录)

方法特性参数的典型评定方法及注意事项

序号	方法类别	方法特性	典型方法	注意事项	备注
1	光谱法 (注: 可适用于 UV-VIS、AAS、AFS、ICP—OES、EDXRF, 也适用于 ICP-MS 法)	方法检出限和定量限	<p>空白标准偏差法。</p> <ol style="list-style-type: none"> 采用样品空白按方法全程步骤处理, 独立测试 10 次, 由标准曲线获得 10 次测试结果 (不论结果正负数值作为有效数据), 计算测试结果的平均值和标准偏差 (s), 样品空白平均值+3s 为检出限。实际工作中, 一般空白平均值可以忽略, 直接计算 3s 为检出限。 当标准偏差 (s) 为零时, 可以考虑在样品空白中加入最低可接受浓度的加标样品代替样品空白, 此时, 直接用 3s 计算检出限。 通常以 3 倍的方法检出限作为方法定量限。 	<ol style="list-style-type: none"> 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。 进行样品空白的测试时, 则需要注意避免过程中引入污染。有时, 偶然的污染也只发生在 10 次独立测试中的某一次, 在使用这些测试结果进行方法检出限统计计算时, 应该注意鉴别, 必要时, 可能需要剔除。 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。 当采用试剂空白来评估方法检出限时, 某些仪器方法, 如 UV-VIS 和 AFS, 其所获得的重复性标准偏差非常接近零。此时, 一般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。 采用 EDXRF 进行测定的方法存在明显的基质效应, 一般采用与样品相同基质样品空白进行评估。 	—
2		选择性	参考本文 5.1 空白测试和空白添加法。	<ol style="list-style-type: none"> 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 Pb 220nm 造成干扰。 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。 	一般适于方法确认

序号	方法类别	方法特性	典型方法	注意事项	备注
3	光谱法 (注: 可适用于 UV-VIS、AAS、AFS、 ICP—OES、EDXRF, 也适用于 ICP-MS 法)	测量范围与 线性范围	<p>通常可以通过仪器测量线性范围的验证来同时验证方法测量范围。 仪器测量线性范围参考本文 5.4 校准曲线法进行验证。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 可配制系列浓度 (包括空白) 标准溶液测试评估。 2. 一般选择最小二乘法进行曲线拟合。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 相关系数一般用字母 r 表示, 一些标准上会使用 r^2, 而一些设备软件计算出来的为 r, 比较时应注意两者差异。 2. 光谱类分析设备的定量方法的相关系数一般能达到 0.995 以上。对于 ICP-OES, 其线性系数更是一般可以达到 0.999 以上。 3. 对于 EDXRF, 实际工作中, 有时难以找到 6 个同基质的 CRM, 但至少应包括高中低 3 个浓度水平。针对金属类基质的样品, 一般采用 FP 法 (基本参数法) 代替校准曲线法, 这种情况下, 测量范围验证无法通过线性范围的验证来进行。 	—
4		基质效应	<p>参考本文 5.5</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 采用有证标准物质 (CRM) 进行测试, 其测试结果偏离证书值情况可用于评估基质效应。 2. 样品加标回收率的偏离情况可用于判断样品溶液存在基质干扰。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 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。例如: 同一浓度水平下, 在 ICP-OES 中的响应值, 30%(v/v)硝酸含量的标准溶液比为 5% (v/v) 的标准溶液低 10% 以上。ICP-MS 也有类似的情况, 但对于 AAS, 则这样的影响会小一些。 2. 类似的, 复杂的合金样品 (如: 含高浓度的铁, 铜合金) 在 ICP-OES 分析如: 铅元素时, 也存在明显的基质效应。 3. EDXRF 方法存在明显的基质效应。 4. UV-VIS 可能会存在样品颜色干扰。例如: UV-VIS 测试皮革中的甲醛含量, 萃取液呈现黄色可能会干扰甲醛测定。 5. GFAAS 采用氘灯扣除背景的方式, 对于一些高盐成分的样品会明显增加背景值, 导致结果偏低。采用塞曼扣除背景方式, 或者优化测试条件, 有利于消除或降低相关干扰。 	一般适于方法确认

序号	方法类别	方法特性	典型方法	注意事项	备注
5	光谱法 (注: 可适用于 UV-VIS、AAS、AFS、 ICP—OES、EDXRF, 也适用于 ICP-MS 法)	正确度	参考本文 5.6.1 采用有证标准物质 (CRM) 或参考物质 (RM) 或者样品加标回收实验, 通过其回收率进行评估。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 对于一些测试 (如非 100% 萃取的前处理), 由于样品加标实验所加入的标准物质, 与样品本身含有的目标物质在样品中的“结合”方式不同, 因此两者能被萃取出来的效率不同。此时, 样品加标 100% 的回收率并不真正代表好的正确度, 实验室应意识到这种差异。 2. 作为用于筛选分析的 EDXRF 法, 其正确度一般明显差于 ICP-OES 等其他光谱定量分析方法。因此, 实验室在自行制定正确度要求时, 要考虑 EDXRF 法的特点。 	—
6		精密度	<p>参考本文 5.6.2 进行。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 重复性实验代表了实验室内应用该方法的最佳水平。 2. 中间精密度 (intermediate precision) 实验同一实验室内, 应用该方法时会出现的变化正常波动水平。(见 EuraChem-2014) 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 当标准方法有中间精密度数据时, 实验可在验证重复性的同时验证中间精密度, 中间精密度的验证应尽量反映同一实验室不同的分析人员, 不同的时间, 不同型号的设备等。 2. 从成本考虑, 精密度的评估可以采用以上正确度评估的相关信息和结果。 3. 通常应重复测定足够多测量次数, 但在一些测试方法中, 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%”。此时, 实验室在方法验证时, 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, 与该要求进行比较, 即可完成精密度的评估。 4. 作为用于筛选分析的 EDXRF 法, 其精密度明显差于 ICP-OES 等分析方法。实验室在自行制定要求时, 要考虑 EDXRF 法的特点。 	—

序号	方法类别	方法特性	典型方法	注意事项	备注
7	光谱法 (注: 可适用于 UV-VIS、AAS、AFS、ICP—OES、EDXRF, 也适用于 ICP-MS 法)	稳健度	一般改变某些方法试验条件, 采用有证标准物质或均匀的质控样 (QC) 进行采用单因素实验进行评估。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 单因子评价法, 也就是每次只变化一个参数, 评估该参数的变化对于方法的影响。 2. 影响光谱分析方法主要包括样品前处理和仪器测定两类, 其中样品前处理的影响因素可能有样品粉碎颗粒尺寸、样品消解提取条件 (温度、时间、pH)、残余溶液酸度等, 仪器检测的影响因素可能有色谱柱的型号/品牌、流动相的变化 (对于 LC 和 LC-MS)、色谱分离程序等, 一般采用单因素实验进行评估。 3. 试验前一般需要通过查询相关文献, 以便了解和掌握影响检测结果的几个关键因素。 	一般适于方法确认
8	色谱法和色谱-质谱联用法 (可适用于 LC、GC、LC-MS、GC-MS)	方法检出限和方法定量限	信噪比法 (一般采用峰/峰 (peak to peak) 信噪比法, 即以目标分析物峰高为信号值, 与一段噪音的平均高度值之比进行计算比值为 2 或 3 时, 该目标分析物信号值对应的浓度值为检出限)。通常以 3 倍的方法检出限作为方法定量限。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 当方法提供了检出限, 可选用代表性空白样品添加检出限浓度水平目标分析物并按照检测方法进行前处理后上机测试、评估。 2. 若无法获得空白样品时, 可以考虑用试剂空白代替空白样品前处理样品溶液, 或者采用仪器检出限乘以样品前处理稀释倍数 (或者除以样品前处理浓缩倍数) 进行估算, 但此种计算方法容易低估方法检出限。 3. 当方法没有提供检出限时, 可根据有关资料进行预估, 进行一系列预估浓度水平附近的试验, 以获得满足检出限信噪比要求 (信噪比为 2 或 3) 的最低浓度值。 4. 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。 5. 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。 	采用质谱检测时, 应以定量离子或定量离子对色谱峰峰高作为信号值, 而不是采用总离子流色谱峰峰高。

序号	方法类别	方法特性	典型方法	注意事项	备注
9	色谱法和色谱-质谱联用法 (适用于 LC、GC、LC-MS、GC-MS)	选择性	参考本文 5.1 空白测试和空白添加测试评估。	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。	一般适于方法确认
10		线性范围和测量范围	通常可以通过仪器测量线性范围的验证来同时验证方法测量范围。 仪器测量线性范围参考本文 5.4 校准曲线法进行验证。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 当方法没有基质效应时，考察纯溶剂标准溶液；当方法存在基质效应时，考察基质标准溶液。 2. 色谱类分析设备的定量方法的相关系数一般能达到 0.995 以上。 3. LC-MS 和 GC-MS 常需用到内标标准曲线法。 采用代表性空白样品进行覆盖测量范围不同浓度水平加标试验，一般可同时验证测量范围。 	—
11		基质效应	参考本文 5.5 采用基质标准溶液响应值与纯溶剂标准溶液响应值比较评估。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 最好采用标准曲线的斜率进行比较，一种简化方法也可采用单点比较。 2. 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。 3. LC-MS 和 GC-MS 多采用同位素内标法可对基质效应进行校正。 	一般适于方法确认
12		精密度(重复性和再现性)	参考本文 5.6.2 采用添加回收实验或采用含量均匀的实际样品进行评估。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 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。 2. 对于禁用物质，添加水平一般可为 1、2 和 10 倍方法定量限。对于允许使用物质，添加水平一般为 0.5、1 和 2 倍允许限量。 	—
13		正确度	参考本文 5.6.1 采用添加回收实验或采用标准物质样品进行评估。	正确度评估通常可结合精密度评估同时进行验证。	—

序号	方法类别	方法特性	典型方法	注意事项	备注
14		稳健度	一般改变某些方法试验条件,采用单因素实验进行评估。	<ol style="list-style-type: none">1. 影响色谱分析方法主要包括样品前处理和仪器测定两类,其中样品前处理的影响因素可能有提取溶剂种类、提取溶剂用量与称样量的比例、提取方式、提取时间/温度、净化条件等,仪器检测的影响因素可能有色谱柱的型号/品牌、流动相的变化(对于 LC 和 LC-MS)、色谱分离程序等,一般采用单因素实验进行评估。2. 2. 试验前一般需要通过查询相关文献,以便了解和掌握影响检测结果的关键因素。	一般适于方法确认

附录 C: (资料性附录)

仪器分析方法开发关键步骤及条件参数优化的注意事项

序号	仪器方法	方法步骤	典型方法	注意事项	备注
1	无机样品制备及前处理 (适用于 ICP-OES、ICP-AES、AAS、AFS、EDXRF 元素测定方法)	样品制备方法 1 (适用于 ICP-OES、ICP-AES、AAS、AFS 溶液样品元素测定方法)	<ol style="list-style-type: none"> 1. 固体样品采用简单工具剪碎或各种粉碎仪器粉碎。 2. 液体样品搅拌均匀后直接称取后进行样品前处理。(某些简单基质样品可经过简单的预处理过程甚至直接稀释上机测定,如采用环境水样加入硝酸后,引入 ICP-OES 测定。) 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 对于元素总含量测定,样品尺寸越小,越有利于样品消解,应选择一个可操作性强的小的尺寸样品制备方法(例如剪至 2-5 mm)。 2. 对于元素迁移量测试,方法须定义样品尺寸,实验室应严格按照规定的尺寸测试,结果才有可比性。 3. 注意避免样品交叉污染,有些元素测定特别注意容器材质,比如常用的玻璃烧杯是钠钙玻璃,做这两种元素时要避免选用玻璃器皿。 	—
2		样品制备方法 2 (适用于 EDXRF 固体样品直接测定方法)	<ol style="list-style-type: none"> 1. 一般采用手工或者机械剪切,取出大于光斑面积的片状代表性样品,放入台式 EDXRF。 2. 粉末或细小颗粒状样品,无需制样,采用样品杯盛放样品进行测试即可。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 样品的形状(片状或颗粒状)和大小尺寸等,会明显影响测试结果的准确度,因此需尽量保持标准物质与待测样品之间一致的形状和大小。 2. 应注意样品量至少需要覆盖满光斑的区域,并尽量保持标准物质与待测样品之间一致的密度或厚度。 	手持式 EDXRF 则一般只需将测试窗对准待测样品,不需制样。
3		样品前处理 1: 样品消解	<ol style="list-style-type: none"> 1. 根据样品的化学特性,选择有助于消解完全的合适消解试剂。一般首选酸溶法,次选碱熔法。 2. 常用元素总含量测定消解试剂为强酸、氧化性试剂等,如:浓硝酸,或者混合酸。 3. 常用湿法消解方法,包括有:电热板消解法、高压罐消解法、微波消解法。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 样品如含硅酸盐可能要用到氢氟酸等。 2. 选择标准溶液的稀释介质时,尽可能选择与分析样品匹配的酸种类及其浓度,以便获得准确的结果。 3. 一般会以消解的某个现象(例如消解液上方棕色烟消失,或者在特定的温度下(消解介质的沸点)一定的消解时间作为消解终点。 4. 当采用高压罐消解法、微波消解法,对于成分未知的样品,为防止样品在密闭消解过程中产生过量气体副产物,大多数的方法样品量采用 0.05 克到 0.2 克,处理温度一般不超过 220℃。 5. 避免使用有机溶剂,避免样品消解后残留过高的盐份,必要时可考虑对样品溶液稀释后测定。 	用于元素总含量测定。

序号	仪器方法	方法步骤	典型方法	注意事项	备注
4	无机样品制备及前处理（适用于 ICP-OES、ICP-AES、AAS、AFS、EDXRF 元素测定方法）	样品前处理 2：样品提取	一般采用模拟溶液提取法，用模拟汗液、酸性胃液、不同浓度乙酸、乙醇、正己烷、自来水、纯水等溶液直接从样品中提取待测成分。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 元素迁移含量测定不需完全分解破坏样品，只需将待测成分按规定能够的迁移条件定量转移到溶液中，故所用试剂量比较少，处理过程简单，处理条件温和，空白值低且造成待测成分损失或污染的可能性相对较小。 2. 但制定该类方法必须规定提取温度、提取时间等具体迁移条件，实验室应严格按照规定的迁移条件测试，以使结果具备有可比性。 3. 采用有机物作为提取液时，ICP-AES 和 AAS 等仪器通常不能直接进样，需要将溶剂蒸干改用稀酸溶解后测定。 	用于元素迁移含量测定。
5	电感耦合等离子体光学发射光谱法（ICP-OES）	分析波长的选择	首选仪器推荐的第一波长或者第二波长为分析定量波长。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 选择的原则是尽可能把光谱干扰降到最低，目标元素受基质干扰最小，同时在测量范围内强度相对最强的波长。 2. 必要时，可考虑多选一条谱线作为辅助波长以增强结果的可信度。 	—
6		等离子体工作条件的选择	常用工作条件及范围：等离子体功率为 1100-1300w，雾化气流量是 0.6-0.8 L/min，等离子体气流量是 12-16L/min，辅助气流量是 0.2-1.5L/min，进样流速 1.0-1.5 mL/min。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 当待测定的元素含有易激发又易电离的碱金属元素时，应考虑选用较低的功率（750w-950w），而在测定较难激发的 As、Sb、Bi 等元素时，可考虑选用 1350w 或以上的功率。 2. 当样品溶液中含少量有机溶剂时，为使有机物充分分解，一般选用较高的功率。 3. 一般情况，随着功率增大谱线强度也增加，但是另一方面，背景强度也增大。ICP-OES 能同时进行多个元素分析，因此，需综合各个分析元素的特性等因素的考虑选适合的功率。 4. 由于进样系统的雾化效果直接影响分析的灵敏度和精密度，雾化气流量为影响 ICP-OES 的最主要和最敏感参数。当样品溶液中含有有机溶剂时，需考虑有机溶剂的易挥发性而采用较低雾化气流量,提高等离子体气流量和辅助气流量;同时，建议选用较小内径的泵管来降低试液提升量，以替代降低进样泵速的方法。 5. 由于尾焰处理的设计和炬管材料等不同，不同的仪器生产商辅助气流量的最佳设定有差异，建议参考仪器生产商的推荐设定，或者在推荐值的基础上进一步优化； 6. 等离子体气流量不能过低，太低可能会导致炬管过热、融化或等离子体熄灭。 	—

序号	仪器方法	方法步骤	典型方法	注意事项	备注
7	电感耦合等离子体光学发射光谱法 (ICP-OES)	雾化器的选择	常用配件是同心雾化器配合旋流雾化室	<ol style="list-style-type: none"> 同心雾化器具有更好的雾化效率和稳定性,但易堵塞,须定期用雾化器专用清洗工具进行清洗。切勿用金属丝通堵塞的雾化器。 雾化室要注意接口处的气密性。 测试含氢氟酸的溶液,必须选用耐氢氟酸的 PTFE 材质雾化器和雾化室。如: OneNeb 雾化器。 	—
8	电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	调谐参数的设定	<p>一般仪器可以自动调谐,也可以手动设定调谐。</p> <p>主要调谐参数包括: 采样深度、采样水平位置和垂直位置, RF 功率、等离子气流量、辅助气流量、雾化气流量、试样提升速度。</p>	<ol style="list-style-type: none"> 不同仪器采样深度、采样水平位置和垂直位置差异较大,但其他参数相对差异较小。 低质量数、中质量数、高质量数的灵敏度满足实验要求。 氧化物、双电荷的比率小于 3%。 分辨率小于 0.1u。 	—
9		质谱干扰及校正	<p>质谱干扰一般包括: 同量异位素干扰、氧化物干扰、双电荷干扰、多原子离子干扰。</p> <p>通常干扰主要消除方法: 选择没有干扰的同位素、编辑干扰方程、选择适合的碰撞—反应模式。</p>	<ol style="list-style-type: none"> 同量异位素干扰即质谱重叠干扰,通常该干扰不能被四极杆质谱分辨,如 $^{204}\text{Pb}^+$对 $^{204}\text{Hg}^+$的干扰,如无法选择其他无干扰同位素,可采编辑干扰方程方法来消除。 氧化物干扰是由于样品基体不完全解离或是在等离子体尾焰中解离元素再结合而产生的,其结果是在离子母体质量(M)的 $M+16$ 为最多, $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$对 $^{63}\text{Cu}^+$的干扰,可采编辑干扰方程方法和碰撞—反应模式的方式消除干扰。 双电荷干扰是由于某些元素的第二电离能低于 Ar 的第一电离能(1521 kJ/mol)而产生,双电荷干扰一方面使待测元素的离子强度降低,一方面导致其他元素形成的双电荷离子增加待测元素的离子强度,如 $^{136}\text{Ba}^{2+}$对 $^{68}\text{Zn}^+$、$^{88}\text{Sr}^{2+}$对 $^{44}\text{Ca}^+$、$^{54}\text{Fe}^{2+}$对 $^{27}\text{Al}^+$,可采编辑干扰方程方法和碰撞—反应模式的方式消除干扰。 多原子离子干扰是 ICP-MS 中最严重的干扰类型,即由多个原子结合而成的短寿命复合离子,主要以氩化物、氢氧化物等形式出现。在 ICP 中, Ar^+与许多离子结合形成质谱重叠干扰,如丰度最大的 $^{40}\text{Ar}^+$与 ^{35}Cl 结合会严重干扰 $^{75}\text{As}^+$。多原子离子干扰主要由 Ar、O、H、N、Cl 加合形成,可采编辑干扰方程方法和碰撞—反应模式的方式消除干扰。 	通常可同时采用碰撞—反应模式和编辑干扰方程方法来消除质谱干扰。

序号	仪器方法	方法步骤	典型方法	注意事项	备注
10	电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	ICP-MS 工作条件的选择	参考条件 RF功率: 1300 W 等离子气流量: 15 L/min 辅助气流量: 0.4 L/min 雾化气流量: 0.8 L/min 试样提升速度: 0.10 rps	<ol style="list-style-type: none"> RF 功率、等离子气流量、ICP 发射功率辅助气流量、雾化气流量和试样提升速度都将影响质谱灵敏度和精密度。 随着 ICP 发射功率升高, 样品停留在 ICP 中的温度越高, 同样导致双电荷产率较高和氧化物产率较少。 载气和辅助气使用的氩气中含的 O₂、N₂、H₂O、Kr、Xe 等杂质会产生谱线重叠, 载气流速越低, 其吸收 ICP 的能量也较少, ICP 温度就维持的相对较高, 双电荷产率越大, 而氧化物产率越少。 雾化气流量可以改变进入 ICP 的溶剂蒸汽量, 进而对 ICP 负载和效率产生影响。低速有利于对水蒸汽浓缩, 从而大大减少因 H、O 产生的质谱干扰, 同时降低对 ICP 热量的损失。 试样提升速度对样品的电离率产生影响, 过快的是试样提升速度降低电离率。 	—
11	X 射线荧光光谱法 (EDXRF)	阳极材料 (靶材), 滤光片, 光管电压和电流的选择	<ol style="list-style-type: none"> 商业用途常使用铑 Rh 作为靶材 一般来说轻元素选择低电压, 高电流; 而重元素选择高电压, 低电流。 3. 在能量 5~10 KeV 的能量谱段, 选择 Al 滤光片较为合适; 在能量 10~25 KeV 谱段范围, Ag 滤光片较为合适。 	<ol style="list-style-type: none"> 不同的靶材适合测试不同的原子序数的元素, 靶材选择适当, 有助于提高分析灵敏度和分析效率。一般性原则, 高原子系数元素分析采用重元素靶材, 低原子系数元素分析采用轻元素靶材。 若测定多个元素, 通常只需设定两到三种电流和电压, 分别满足轻、重元素的测定即可。 	—
12		基体校准模式的选择	<ol style="list-style-type: none"> 对于非金属成分基质的样品, 或者有足够建立标准曲线的系列同材质标准物质, 一般选择标准曲线法; 其它情况, 一般选择基本参数法。 	如待测样品为金属成分基质, 有一致或接近的基质的标准物质 (一个或多个), 金属样品也可选择校准曲线方法。	—
13		谱线的选择	通常选择 K α 、K β 、L α 、L β 和 M α 等几条主要特征谱线, 这些谱线在各自谱线系列中是强线。 尽量选择无干扰的谱线, 否则可能需要通过对结果的谱线干扰校正予以解决。	<ol style="list-style-type: none"> 可查核资料了解可能的干扰元素, 尽量避免样品中基体元素谱线干扰; 采用含有干扰物的空白样品进行测试, 获得各谱线干扰情况; 可根据其他湿化学定量检测方法如 ICP-OES, AAS 的测试结果, 或带证标准物质的测试结果, 来识别目标谱线是否存在干扰。 	—

序号	仪器方法	方法步骤	典型方法	注意事项	备注
14	X 射线荧光光谱法 (EDXRF)	测量时间的确定	检测限和背景强度成正比,和测定时间成反比。测试时间的延长,可以降低检出限。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 测试时间的延长,可以降低检出限。采用不同的测量时间,按检出限评估的方式进行。 2. 在满足方法检测限要求的情况下,从效率考量,时间越短越好。 	—
15		准直器选择	不同设备略有不同,一般按设备推荐的参数或尽量选择大的光斑的面积。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 光斑小时需要的试样面积也比较小,也可以避免测试区域周围的干扰,但强度减少降低了灵敏度,方法的检出限,精密度和正确度会变差。 2. 光斑大时射线能量更强,但需要更多的样品面积或样品量。 	—
16	原子吸收光谱法 (AAS)	火焰法 FAAS 仪器参数选择	<p>常用工作条件包括:分析波长、狭缝宽度、燃烧头旋转角度和高度、灯电流和电压、溶液提升速率、火焰种类、燃气和助燃气流量比例等。</p> <p>火焰种类选择是影响原子化效率主要因素,常用空气-乙炔火焰,对难溶解元素宜选笑气-乙炔火焰,提高火焰温度。燃烧头旋转角度和溶液提升速率对结果影响比较大。</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 分析波长及狭缝宽度:一般按照推荐波长,浓度很高的待测元素,可以选择次灵敏线作为分析波长。一般可选 0.4~4.0nm 狭缝宽度,谱线复杂元素宜选窄狭缝宽度。 2. 燃烧头旋转角度:一般是 0 度(燃烧头和观察者垂直 90 度),如果吸光度太大,可以调整 15 度,30 度...角度进行试验。旋转角度对结果影响比较大。观察高度:一般选择推荐高度,可以上下微调,以吸光度最大为原则,有些仪器可以选择“自动调整位置”。 3. 一般用选择待测元素专用空心阴极灯、砷、汞等元素也可选择无极放电灯。灯一般预热 20min 左右,但汞灯需要更长时间。 4. 不同灯有不同的使用灯电流范围,一般在最大工作电流的 40%~60% 附近,长期使用最大工作电流,会降低灯的使用寿命。 5. 溶液提升速率:一般用 (3~6) mL/min,按照吸光度最大原则找到适合的提升速率。按照吸光度最大原则找到适合的提升速率。 6. 不同火焰类型有各自适用的燃烧头,不能混用。 	常与氢化物发生器联用测定砷、汞等可形成氢化物元素。
		石墨炉法 GFAAS 仪器参数选择	<p>常用工作条件包括:分析波长、狭缝宽度、灯电流和电压、原子化温度程序、进样量、基体改进剂的选择等。</p> <p>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素。</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 分析波长及狭缝宽度、灯电流和电压等条件选择同火焰法。 2. 原子化温度程序:样品在石墨管中经历干燥、灰化、原子化和高温净化四个阶段,干燥一般 100℃,对于 10~100uL 的样,干燥时间 15~60s,灰化即去除基体组分、减少共存元素干扰,可绘制吸光度和灰化温度的关系曲线,找到最佳灰化温度和最佳原子化温度。 3. 基体改进剂的选择:为降低干扰、增加灵敏度,可以有三种选择:无机改进剂、有机改进剂、活性气体改进剂。 	一般选择标准曲线法,样品基体比较复杂时选用标准加入法。

序号	仪器方法	方法步骤	典型方法	注意事项	备注
17	原子吸收光谱法 (AAS)	干扰试验	原子吸收光谱谱线相对简单, 通常干扰主要是背景干扰, 需要通过仪器扣背景功能进行校正, 特别是在石墨炉法中一般需要添加基体改进剂, 优化原子化温度程序等对干扰进行校正。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 物理干扰: 考虑电离干扰 (降低火焰温度或加入消电离剂消除)、背景干扰 (可采用氘灯校正背景, 塞曼效应校正背景消除干扰)。 2. 化学干扰: 改变火焰温度、加入释放剂、加入保护络合剂、加入缓冲剂等方式消除。 	—
18	原子荧光光谱法 (AFS)	仪器参数选择	原子荧光光谱法通常与将氢化物发生器作为进样装置联用。 常用工作条件包括: 负高压、灯电流、原子化器温度、原子化器观察高度、载气流量、屏蔽气流量、样品流速、还原剂和载流及浓度等。 一般负高压和灯电流、载气流量、屏蔽气流量为对结果影响主要因素。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 负高压: 一般 220V~300V, 负高压越大, 荧光信号越强, 但暗电流也相应增大。 2. 灯电流选择类似原子吸收光谱法, 此外, 灯电流过大, 会发生自吸现象。 3. 原子化器温度及观察高度: 原子化器温度即石英炉芯内温度 (预加热温度), 一般 200℃, 观察高度一般最佳高度 8mm~10mm。 4. 载气流量、屏蔽气流量: 过大或小的流量都可能导致火焰不稳定或荧光信号弱, 一般可以在 300~800mL/min 优化。 5. 样品流速: 一般 1mL/min 左右。 6. 还原剂和载流及浓度: 一般低浓度的盐酸或硝酸, 浓度越大, 空白越高。一般荧光强度随还原剂浓度增大而增大, 但当还原剂的浓度过大时, 会产生过多的氢气, 稀释了原子化器中测定原子的瞬时浓度, 造成气相干扰, 信号下降。 7. 测定汞可以选择冷原子荧光法, 无须点火。 	—
19		干扰消除	通常通过氢化物发生器待测元素与基体分离, 消除样品基体干扰, 但仍存在一定的液相干扰和气相干扰非光谱干扰。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 液相干扰可采用增加氢化反应酸度、加入络合剂掩蔽干扰离子、使用低浓度硼氢化物、改变氢化物生成方式、提前分离出干扰离子等方式消除。 2. 气相干扰优化原子化条件、消除传输干扰等方式消除。 	—
20		积分曲线和积分方式的选择	根据荧光信号随时间变化曲线确定核算的读数时间和延迟时间。	一般选择峰面积积分, 也可以选择峰高积分。	—

序号	仪器方法	方法步骤	典型方法	注意事项	备注
21	有机样品制备及前处理（适用于 HPLC、HPLC-MS、GC、GC-MS 有机化合物测定方法）	样品制备	<ol style="list-style-type: none"> 1. 固体样品采用简单工具剪碎或各种粉碎仪器粉碎。 2. 液体样品搅拌均匀。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 一般来说，采用溶剂抽提的方式提取样品中的难挥发性待测有机物时，样品尺寸越小，越有利于增大样品与提取溶剂的接触面积、提高提取效率。 2. 对于采用固态样品直接顶空-气相色谱或固态样品直接顶空-气相色谱/质谱法检测样品中的挥发性有机物含量时，样品尺寸并非越小越好，因为待检测的挥发性有机物可能在样品破碎的过程中因过量散逸而损失；即使采用了液氮冷冻等手段减小挥发，但样品破碎到一定程度以后，随着破碎时间继续延长、粒径继续减小、比表面积继续增大，仍然有可能因散逸而造成过量损失。因此样品破碎到何种程度合适需经过严格的试验确定。 3. 对于某些有机化合物迁移测试，如食品接触材料中有机化合物的迁移测试，应根据有关标准要求，如规定的尺寸等进行制备处理。 4. 注意避免样品交叉污染，如使用粉碎机时应注意样品之间的粉碎机清理。 	—
22	有机样品制备及前处理（适用于 HPLC、HPLC-MS、GC、GC-MS 有机化合物测定方法）	样品前处理	提取（溶剂提取，超声提取）和净化（固相萃取净化）	<ol style="list-style-type: none"> 1. 根据目标物的化学特性（如：分离物质的极性）和样品基质的特点，以“相似相溶”原则选择提取溶剂，即要求对目标物有良好的溶解性能，对基体材料有好的渗透性能或者能完全溶解基体材料；再通过实验比较确定提取溶剂的种类和用量。 2. 一般考虑采用超声提取方式，通过实验比较确定提取时间、提取温度和提取次数等。 3. 对于基质复杂的样品，应考虑净化除杂，但一般采用固相萃取净化，应根据目标物的化学特性和样品基质的特点选择固相萃取柱的种类，按照固相萃取柱的产品说明书要求进行活化和平衡操作，通过实验比较确定净化条件（包括上样条件、淋洗溶液种类和用量、洗脱溶液种类和用量等）。 4. 当样品溶剂体积过大或灵敏度不够，则需采用氮吹浓缩或旋转蒸发浓缩，溶剂稀释浓缩时应避免目标化合物损失，一般根据目标化合物的挥发性，考察浓缩温度、速率和剩余体积等。浓缩后建议用流动相初始比例作为样品定容液定容，避免产生溶剂效应。 5. 如果目标分析物或基质浓度过高，则要考虑样品的一定稀释倍数。 	—

序号	仪器方法	方法步骤	典型方法	注意事项	备注
23	高效液相色谱法 (HPLC)	仪器参数选择	分离条件	<ol style="list-style-type: none"> 1. 色谱柱: C18 色谱柱是最常用的色谱柱, 一般先考虑选择 C18 色谱柱; 如果化合物极性很强或疏水性强, 在 C18 色谱柱上没有保留或保留极强, 则可以再考虑选用其他色谱柱。 2. 流动相: 有机相常用甲醇或乙腈; 水相种类比较多, 有纯水和缓冲盐及其不同 pH 值等, 对于极性很强而在 C18 色谱柱上没有保留的化合物还可以选择在水相中加入离子对试剂 (如烷基磺酸钠等), 需要重点优化。 3. 洗脱程序: 对于一个目标分析物, 一般先考虑等度洗脱, 但如果等度洗脱无法获得满足要求的灵敏度和分离度 (与杂质之间的) 时, 则应采用梯度洗脱; 对于多个目标分析物, 一般采用梯度洗脱。 4. 仪器工作条件: 对于常规液相色谱, 流速一般为 1.0 mL/min, 柱温多设为 30℃ 或 35℃, 进样量为 10μL-20μL。必要时, 可以通过优化柱温来微调目标分析物的分离度; 可以通过调整进样量来获得所需的灵敏度。 	—
24			检测器参数	<ol style="list-style-type: none"> 1. 对于紫外检测器或二极管阵列检测器, 一般选择目标分析物的最大紫外吸收波长作为检测波长, 当最大紫外吸收波长有干扰时, 在满足检测灵敏度的前提下, 可以选择其他紫外吸收波长。 2. 对于多目标分析物, 有些仪器可以设置全波长采集, 再选取各目标分析物对应的最大紫外吸收波长作为定量波长; 如果仪器无法设置全波长采集, 则需对每个目标分析物一一设置检测波长。 3. 对于荧光检测器, 应对每一个目标分析物同时设定激发波长和发射波长。 	—
25	液相色谱-质谱联用法 (HPLC-MS)	仪器参数选择	分离条件	<ol style="list-style-type: none"> 1. 色谱柱: 同 HPLC。 2. 流动相: 有机相常用甲醇或乙腈; 水相种类常用水、0.1% 甲酸水、0.05% 氨水, 且在质谱正模式下多采用 0.1% 甲酸水, 在质谱负模式下多采用水或 0.05% 氨水, 不能使用磷酸、磷酸盐等不挥发性酸和盐, 不能使用离子对试剂。 3. 洗脱程序: 同 HPLC。但质谱的采集检测原理与 HPLC 不同, 在不产生互相干扰的情况下可以不用考虑目标分析物的分离度问题。 	—

序号	仪器方法	方法步骤	典型方法	注意事项	备注
26	液相色谱-质谱联用法 (HPLC-MS)	器参数选择	检测器参数	<ol style="list-style-type: none"> 1. 大多数化合物可以采用 ESI 离子源。 2. 采用合适浓度的目标分析物标准溶液, 优化确定质谱的电离模式 (正或负模式)、电离电压、定性定量离子对及其碰撞能等参数。 3. 不同品牌仪器的质谱电压等参数不同, 使用不同品牌仪器时需要重新优化质谱参数。 	—
27	气相色谱法 (GC)	色谱柱的选择	一般选择 DB-5 或类似类型的色谱柱进行初步试验, 一般可先选用 30 米柱长、0.32mm 内径、0.25 μ m 膜厚的柱子进行初试	<ol style="list-style-type: none"> 1. 根据目标化合物的结构特性, 选择合适的色谱柱 (固定相极性、最高使用温度、特殊用途固定相, 等)。 2. 根据初试结果, 再选择适当的膜厚。一般膜厚越大, 保留时间越长。 3. 根据目标化合物的数量和基体材料的复杂程度, 选择合适的色谱柱长。 	—
28		升温程序的优化	一般可先将分流比设置为 50:1,	一般进行初试时, 可将起始温度设置为 45 $^{\circ}$ C, 以 10 $^{\circ}$ C/min 程序升温, 最高温度升至高于目标物沸点 20 $^{\circ}$ C 以上。必要时对升温程序进行再优化。	—
29		检测器参数的确定	常用检测器有 FID、ECD、NPD 检测器等。FID 为有机化合物通用检测器; ECD 主要适用于电负性强如含 S,P,O,N, 卤素等有机化合物; 而 NPD 主要用于含 N,P 有机化合物。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 一般来说, 检测器温度应不低于柱温程序升温的最高温度。 2. FID 检测器的灵敏度与氢气、空气、氮气三者之间的流量比例有关。一般来说, 三者之间流量比应接近于 1:10:1, 如初始时可设置为氢气 30-40ml/min、空气 300-400ml/min、氮气 30-40ml/min, 然后在此基础上进行进一步优化。 3. ECD 检测器在使用时必须严格保证系统中没有氧气进入, 否则会严重影响灵敏度, 而且会损坏检测器。使用时的温度不应低于 250$^{\circ}$C。 4. NPD 检测器的载气必须经过严格脱水。使用时尽量避免样品中含有二氯甲烷等氯代烃类溶剂, 若必须使用时, 应在溶剂峰通过检测器时关闭氢气流量和铷珠电流。 	—
30	气相色谱-质谱联用法 (GC-MS)	色谱柱的选择	初试时可先选用 DB-5MS 或相当类型的色谱柱, 一般可用 30 米柱长、0.25mm 内径、0.25 μ m 膜厚的柱子进行初试	选择满足质谱使用要求的色谱柱, 通常色谱柱代号后都带有 MS 字样	—
31		升温程序的优化	一般可先将分流比设置为 50:1 进行初试。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 一般进行初试时, 可将起始温度设置为 45$^{\circ}$C, 以 10$^{\circ}$C/min 程序升温, 最高温度升至高于目标物沸点 20$^{\circ}$C 以上。必要时对升温程序进行再优化。 2. 应选用高温下柱流失较低的色谱柱, 以避免对质谱端造成污染 	—

序号	仪器方法	方法步骤	典型方法	注意事项	备注
32	气相色谱-质谱联用法 (GC-MS)	质谱参数的优化	四级杆质谱	根据目标化合物的分子量选择质量扫描范围, 根据特征离子碎片选择监测离子。	—
33	紫外-可见分光光度法 (UV-VIS)	显色反应条件的选择	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。	显色反应主要有配位反应和氧化还原反应, 其中绝大多数是配位反应。显色反应的一般应: 1. 灵敏度高: 选择摩尔吸收系数大 (10^4 以上) 的显色反应, 避免共存组分的干扰; 2. 选择性好: 显色剂只与被测组分反应; 3. 有色物的组成固定; 4. 有色物稳定性高; 5. 显色过程易于控制, 而且有色化合物和显色剂之间的颜色差异尽可能大。	—
34		共存干扰物质的影响及消除方法	当溶液中的其他组分影响被测组分吸光度值时产生干扰。常见干扰有干扰物质本身有颜色, 干扰物质与试剂生成有色物质等。 消除干扰常用的方法: 控制酸度、加入与干扰物质反应但不与待测组分反应的隐蔽剂、分离干扰物质等。	1. 控制酸度使得待测物质显色, 而干扰物质不生成有色化合物, 这是消除干扰的简便而重要的方法。 2. 加入掩蔽剂也是消除干扰的有效和常用方法。掩蔽剂本身及掩蔽剂与干扰组分的反应产物不干扰待测组分的测定。 3. 某些情况下, 也可采用双波长法、导数光谱法等新技术消除干扰。	—
35		入射波长的选择	将不同波长的光依次通过某固定浓度和厚度的有色溶液, 测量对应的吸光度, 以波长 λ 为横坐标, 吸光度 A 为纵坐标作图, 可得吸收曲线 A~ λ 。一般选择被测物质最大吸收波长 λ_{max} 。	λ_{max} 有干扰时, 应考虑选择灵敏度稍低但能避免干扰的入射光波长 (应选曲线较平坦处对应的波长)	—
36		控制适当的吸光度测量范围	一般适宜的吸光度范围是 A=0.10~0.80。	吸光度过高时, 容易导致偏离朗伯-比尔定律, 校准工作曲线下弯。可通过调节被测溶液的浓度 (如改变取样量、稀释溶液等), 使用不同厚度的吸收池来调整。	—
37		狭缝宽度的选择	一般在保证无干扰 (吸光度误差较小) 前提下选吸光度最大的狭缝宽度。如: 2mm	增加狭缝宽度一般可以增加入射光的强度, 吸光度也增大, 但过大的狭缝宽度, 入射光的单色性变差, 产生干扰。	—
38		参比溶液的选择	参比溶液的选择原则应选择能抵消样品溶液中除待测定有色物质外其他物质有色物质的干扰, 一般采用试剂空白作参比, 当试样和试剂都没有吸收, 可用溶剂空白作参比。	如果试样本身有颜色干扰, 而试剂无吸收, 可采用不加显色试剂的试样溶液作参比溶液	—

附录 D：（资料性附录）**轻工产品化学分析方法确认和验证实例****D 1 电感耦合等离子体光学发射光谱法测定电子电器产品中镉，铅和铬含量的方法验证****D 1.1 目的**

验证实验室是否具备准确执行 IEC 62321-5:2013 “Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS”，采用电感耦合等离子发射光谱测定电工产品聚合物（PE，ABS，PP，PVC）中的镉，铅和铬的能力。

D.1.2 方法摘要

称取 200 mg 尺寸约 2mm × 2mm 的样品放入微波消解罐中，加入 5 mL 硝酸。可添加少量过氧化氢来促进聚合物的消解。罐子用盖盖上，放置在微波消解装置中。样品在微波炉中按照预编制的程序进行消解。冷却后，将溶液移入 50 mL 容量瓶，并在容量瓶中添加 100 ul 1000 mg/L 的内标溶液钇（yttrium），最后用三级水定容至刻度。滤液待用 ICP-OES 测定镉、铬、铅的含量。

D 1.3 试剂与仪器条件参数**D 1.3.1 试剂**

- (1) 标准工作溶液：按内部程序配制含 2mg/L 内标钇的一系列标准工作溶液（0.1mg/L，0.5 mg/L，1.0 mg/L，2.5 mg/L，5 mg/L）。
- (2) 其它试剂按 IEC 62321-5:2013 准备。

D 1.3.2 条件参数

- (1) 微波: CEM MARS6 one torch 温度自动调节控制模式
- (2) 电感耦合等离子发射光谱仪（ICP-OES， Agilent 5100）。仪器工作条件参数采用仪器商推荐设置，具体如下表：

表 D 1-1 消解程序参数

功率 (W)	升温时间 (min)	最大温度(°C)	保持时间 (min)
1030-1800	20-25	210	15

表 D 1-2 仪器条件参数表

项目	参数
功率 (KW)	1.1
等离子气流量 (L / min)	15
辅助气流量 (L / min)	1

雾化器流量 (L / min)	0.7
一次读数时间 (s)	5
读数次数	3
仪器稳定延时 (s)	15
进样延迟 (s)	30
泵速 (rpm)	12
冲洗时间 (s)	30
雾化器	SeaSpray nebulizer (glass)
炬管	Easy-fit torch
观察模式	轴向
雾化室	带球形接头出口的双通道玻璃旋流雾化室

(3) 仪器分析波长 (参考 IEC62321-5:2013 标准)

表 D 1-3 元素波长选择表

元素	第一(定量)波长 (nm)	第二波长 (nm)
镉(Cd)	214.439	228.802
铬(Cr)	267.716	206.158
铅(Pb)	220.353	217
钇(Y)	371.029	-

D 1.4 关键特征参数验证

D 1.4.1 线性范围和测量范围

本方法的三个目标元素的标准曲线共有 6 个标准点 (包括空白), 浓度范围如表 D 1-4 (不包括空白)。根据本文件和 GB/T 27417-2017 要求, 方法的测量范围应覆盖方法的最低浓度水平 (定量限) 和关注浓度水平。

表 D 1-4 标准曲线浓度表

元素	标准曲线溶液(mg/L)				
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
镉(Cd)	0.1	0.5	1.0	2.5	5.0
铬(Cr)	0.1	0.5	1.0	2.5	5.0
铅(Pb)	0.1	0.5	1.0	2.5	5.0

RoHS 铅和铬的限量要求是 1000 mg/kg, 镉的限量要求是 100 mg/kg, 转换成溶液浓度是 4 mg/L 与 0.4 mg/L, 从表 D 1-4 可推断出该标准曲线浓度范围覆盖限量浓度 (4 mg/L)

和 (0.4 mg/L) 的 125%。

按照选定的仪器条件进行测试分析, 得到各元素的标准曲线和相关系数。如表 D 1-5 所示, 各元素相关系数均大于 0.995, 符合本文件标准要求。

表 D 1-5 标准曲线线性参数表

元素	定量波长	线性方程	线性方程相关系数 (R)
镉(Cd)	214.439	$y = 32729.26757602 * x + 1.46256692$	0.99997
铬(Cr)	267.716	$y = 40662.58447014 * x + 16.98276254$	1.00000
铅(Pb)	220.353	$y = 2701.19676815 * x + 6.59115734$	0.99999

D 1.4.2 检出限和定量限

D 1.4.2.1 检出限

按标准方法, 准确称取 200mg 阴性聚合物样品黄色 ABS, 将样品放入微波消解罐中, 重复此步骤 10 次。以添加标准溶液的形式, 向每个罐中加入的 10 μ g 铅, 镉和铬 (最终定容体积 50mL, 相当于溶液浓度为 0.2 μ g/mL)。按测试程序, 进行消解和测量。

测定的 10 个加标样品结果如下表, 计算每一个的样品元素的回收率在 90%-100%, 满足 IEC62321-5 标准 70%-125% 的要求。

计算 3 种重金属元素相应的标准偏差 (s), 根据 IEC62321-5 标准 3.14 倍标准偏差即为检出限, 5 倍的检出限即为定量限。

表 D 1-6 检出限

元素		Cd 浓度 (ug/mL)	Cd 回收率	Cr 浓度 (ug/mL)	Cr 回收率	Pb 浓度 (ug/mL)	Pb 回收率
加标回收 (10ug)	加标 1	0.1926	96.3%	0.195	97.5%	0.1923	96.2%
	加标 2	0.1899	95.0%	0.1915	95.8%	0.1878	93.9%
	加标 3	0.1923	96.2%	0.194	97.0%	0.1872	93.6%
	加标 4	0.1929	96.5%	0.1952	97.6%	0.1913	95.7%
	加标 5	0.1911	95.6%	0.1935	96.8%	0.1903	95.2%
	加标 6	0.1907	95.4%	0.1928	96.4%	0.1897	94.9%
	加标 7	0.1919	96.0%	0.1953	97.7%	0.1884	94.2%
	加标 8	0.1924	96.5%	0.1934	97.2%	0.1881	94.1%
	加标 9	0.1925	96.4%	0.1929	97.0%	0.1902	94.7%
	加标 10	0.1918	95.8%	0.1930	96.9%	0.1915	95.7%
SD		0.000959	-	0.001224	-	0.001741	-

LOD=3.14×SD	0.003010	-	0.003843	-	0.005466	-
LOQ=5×LOD	0.015049	-	0.019217	-	0.027332	-

D 1.4.2.1 定量限

根据该方法的稀释倍数为 250（称量 200mg，定容 50mL），由此计算出各个元素的方法检出限如下表 D 1-7：三个元素的方法检出限都小于 2mg/kg，定量限均小于 10mg/kg，满足方法要求。

表 D 1-7 方法检出限

	镉(Cd) mg/kg	铬(Cr) mg/kg	铅(Pb) mg/kg
方法 LOD	0.8	1.0	1.
方法 LOQ	3.8	4.8	6.8

D 1.4.3 正确度

实验室选用了须验证的四种聚合物材料评估正确度，PE 材料的有证物质 ERM-EC681m 被选为同时评估该方法的正确度和精密度，PVC、ABS、PP 三种聚合物材料进行加标测试评估回收率。加标浓度选用标准方法关注浓度 0.2 mg/L 水液浓度。PVC、ABS、PP 三种聚合物回收率测试结果如表 D 1-8。有证物质 ERM-EC681m 回收率测试结果如表 D 1-9。

实验结果表明：四种材料的回收率均在 90%-110%之间，回收率满足本标准要求(80% -120%)，即正确度满足实验要求。

表 D 1-8 聚合物加标回收数据表

样品编号	Cd		Cr		Pb	
	结果 (mg/L)	回收率	结果 (mg/L)	回收率	结果 (mg/L)	回收率
PVC-1	0.1976	98.8%	0.2057	102.9%	0.2011	100.6%
PVC-2	0.1971	98.6%	0.2034	101.7%	0.1948	97.4%
PVC-3	0.1969	98.5%	0.2029	101.5%	0.193	96.5%
PVC-4	0.1961	98.1%	0.2013	100.7%	0.1929	96.5%
ABS-1	0.1975	98.8%	0.2037	101.9%	0.1958	97.9%
ABS-2	0.1965	98.3%	0.2025	101.3%	0.1962	98.1%
ABS-3	0.1975	98.8%	0.2035	101.8%	0.1958	97.9%
ABS-4	0.1988	99.4%	0.2037	101.9%	0.1941	97.1%

PP-1	0.1992	99.6%	0.2061	103.1%	0.1977	98.9%
PP-2	0.1978	98.9%	0.2045	102.3%	0.1969	98.5%
PP-3	0.1965	98.3%	0.2019	101.0%	0.1967	98.4%
PP-4	0.1972	98.6%	0.205	102.5%	0.1936	96.8%

D 1.4.4 精密度

实验室选用了 PE 材料的标准物质 ERM-EC681m 作为精密度的评估。两位技术人员 (A & B) 被安排在相隔 5 天的两个时间内, 根据 IEC62321-5 标准的作业指导书进行测试。实验室内变异系数 CV_r 和 CV_R 值均小于本标准方法 20% 的要求, 重复性和再现性评估结果满足实验室预期要求。

表 D 1-9 EC681m 测试结果的重复性和再现性

测试元素	测试人员	测试日期	样品序列	测试结果 mg/Kg	回收率 %	组内变异系数 CV	平均值 m g/Kg	重复性的标准偏差 S_r mg/Kg	重复性变异系数 CV_r	重现性标准偏差 S_R mg/Kg	重现性标准偏差 CV_R	2.8* CV_r	2.8*C V_R
Cd	A	D1	A1	141.2	96.7	1.3%	138.8	2.2	1.6%	2.3	1.6%	4.5%	4.6%
			A2	140.6	96.3								
			A3	140.0	95.9								
			A4	137.0	93.8								
	B	D1+5	B1	139.6	95.6	1.0%							
			B2	138.4	94.8								
			B3	136.2	93.3								
			B4	137.7	94.3								
Cr	A	D1	A1	45.1	100	1.6%	44.4	0.9	2.0%	0.9	2.1%	5.6%	5.8%
			A2	43.9	97.3								
			A3	43.4	96.2								
			A4	44.0	97.5								
	B	D1+5	B1	44.7	99.2	1.5%							
			B2	45.4	100								
			B3	45.2	100								
			B4	43.9	97.3								
Pb	A	D1	A1	64.5	92.5	1.6%	64.0	1.9	2.9%	2.0	3.2%	8.1%	8.9%
			A2	63.5	91.1								
			A3	65.2	93.5								
			A4	63.0	90.3								
	B	D1+5	B1	66.0	94.7	3.1%							
			B2	61.9	88.8								

			B3	65.2	93.6								
			B4	62.7	90.0								

D 1.5 结论

试验证明，实验室的定量限低于 10mg/kg,完全能够满足法规的要求。重复性和再现性评估的实验室内变异系数 CV_r 和 CV_R 值皆小于 20%,精密度评估结果满意。方法的回收率为 90%-101%，满足回收率在 85%-110%之间的要求。

综合以上各参数评估结论都满足要求，证明实验室具有能力用电感耦合等离子发射光谱测定电工产品聚合物中的镉，铅和铬。

D 2 电感耦合等离子体质谱法测定玩具产品中特定可迁移元素的方法验证

D 2.1 目的

验证实验室是否具备准确执行 EN 71-3:2019 “Safety of toys - Part3 Migration of certain elements”，采用电感耦合等离子体质谱法测定玩具产品中特定可迁移元素的能力（为避免篇幅过长，本案例将以硼元素测定为例进行说明）

D 2.2 方法摘要

按照 EN 71-3:2019 方法，采用 0.07mol/L HCl 溶液迁移样品中的可迁移元素，采用 ICP-MS 进行测试分析。

D 2.3 试剂与仪器条件参数

D 2.3.1 试剂

按照 EN71-3:2019 配备。

D 2.3.2 仪器参数

本实验以标准推荐的仪器主要操作条件为基础，以等离子气流量、辅助气流量、雾化气流量、RF功率、试液提升量五个主要参数为因素进行调整。

表D 2-1 仪器状态最佳情况下的工作参数

项目	参数
RF 功率	1550W
冷却气流量	15 L/min
辅助气流量	1 L/min
载气流量	1.0 L/min
补偿气流量	0.15 L/min
反应池模式	He
碰撞气流量	4.2ml/min

D.2.4 方法特性参数验证

D 2.4.1 线性范围

用 0.07mol/L 的盐酸溶液将标准溶液逐级稀释，获得系列浓度为 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0ug/L 的工作溶液。

在上述工作曲线条件下，分别测定 2.0-100.0ug/L 各浓度水平标液各 5 次，计算各浓度水平的测试结果平均值，计算回收率，回收率在 90%-110% 范围内的可认为能准确测定。

表 D 2-2 标准曲线相关参数

可迁移元素	水平点(ug/L)	线性回归方程	相关系数

B	2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0	$y = 131.09x + 29.657$	0.9999
---	------------------------------	------------------------	--------

表 D 2-3 标准曲线各水平点的回收率

浓度水平	元素	B
2.0ug/l	回测均值 (ug/L)	2.11
	偏差%	5.5%
5.0 ug/l	回测均值 (ug/L)	5.08
	偏差%	1.6%
10.0 ug/l	回测均值 (ug/L)	10.13
	偏差%	1.3%
20.0 ug/l	回测均值 (ug/L)	20.69
	偏差%	3.5%
50.0 ug/l	回测均值 (ug/L)	51.3
	偏差%	2.6%
100.0 ug/l	回测均值 (ug/L)	102.5
	偏差%	2.5%

测试方法 B 元素的相关系数均 > 0.999, 同时各个水平点的回收率均在 90%-110% 之间, 即该元素标准曲线在 2.0-100.0ug/l 的范围内的线性满足本文件要求, 且准确可靠。

D 2.4.2 检出限和定量限

(1) 检出限

按EN71-3:2019方法进行11次全程试剂空白样品测定, 计算11次空白测定结果的平均值(A)和标准偏差(s), 方法检出限(MDL)=A+3s。

(2) 定量限量

为检出限的3倍, 计算结果如下表D 2-4所示

表 D 2-4 可迁移元素的检出限

可迁移元素	空白平均值 (A) (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	定量限 (ug/L)
B	-0.003	0.016	0.048

D 2.4.3 精密度与准确度

按照标准, 将玩具材料分成 3 类, 对 3 类材料分别选择典型材料, 分类按实验方法对玩具材料样品进行加标回收分析。每一种样品分别制备 8 份平行样, 其中一份作为原始样品, 另外 7 份均进行平行加标测试, 计算相对标准偏差及加标回收率。

(1) 选择棕色粉末作为第 I 类材料的典型代表。第 I 类材料加标浓度为 0.5μg/L, 结果

见下表 D 2-5:

表 D 2 -5 第 I 类材料加标回收率实验数据

样品	B (μg/L)	回收率 (%)
原样	2.99	--
1	22.17	95.87
2	24.07	105.40
3	23.51	102.61
4	24.29	104.48
5	23.64	103.23
6	24.04	104.23
7	23.04	100.24
均值	23.54	102.72
SD	0.73	
RSD(%)	3.12	

(2) 选择红色墨水作为第 II 类材料的典型代表。第 II 类材料加标浓度为 20μg/L。结果见下表 D 2-6:

表 D 2 -6 第 II 类材料加标回收率实验数据

样品	B (μg/L)	回收率 (%)
原样	5.47	--
1	25.32	99.43
2	25.04	98.32
3	25.83	101.41
4	24.70	96.99
5	24.72	97.04
6	24.95	97.94
7	25.26	99.18
均值 R	25.12	98.62
SD	0.35	
RSD(%)	1.38	

(3) 选择塑胶 PVC 作为第 III 类材料的典型代表。第 III 类材料加标浓度为 20 浓 g/L。结果见下表 D 2-7:

表 D 2 -7 第 III 类材料加标回收率实验数据

样品	11B (μg/L)	回收率 (%)
原样	0.25	--
1	20.97	103.57
2	21.05	103.94
3	21.12	104.26
4	20.76	102.22
5	21.22	104.77

6	20.55	101.50
7	19.12	94.35
均值 R	20.70	102.23
SD	0.63	
RSD(%)	3.04	

加标回收率均在 95%-105%之间。回收率满足要求。回收测试的 RSD 值小于 5%。即精密度满足实验要求。

D 2.5 结论

由线性范围确认实验可知该方法所采用的标准曲线范围成线性，满足测试要求；由检出限实验可知该方法满足 EN71-3:2019 标准要求；由精密度和加标回收实验的结果可知，本实验方法精密度较高，加标回收率在正常范围内。为测定 EN 71-3:2019 的可迁移硼元素提供了可靠的测试条件。

D 3 电感耦合等离子体质谱法测定橡胶制品中铬、钴、砷、溴、钼、镉、锡和铅的方法验证

D 3.1 目的

验证实验室是否具备正确执行 SN/T 4843-2017《橡胶制品中铬、钴、砷、溴、钼、镉、锡和铅的测定 电感耦合等离子体质谱法》，采用电感耦合等离子体质谱法测定橡胶制品中铬、钴、砷、溴、钼、镉、锡和铅的能力。（为避免篇幅过长，本案例以以铬的测定为例进行说明）。

D 3.2 方法摘要

参照 SN/T 4843-2017 标准前处理和仪器方法

D 3.3 试剂与仪器条件参数

D 3.3.1 试剂

参照 SN/T 4843-2017

D 3.3.2 仪器参数

本实验以标准推荐的仪器主要操作条件为基础，以RF功率、等离子气流量、辅助气流量、雾化气流量、试样提升速度五个主要参数为因素进行调整。

表D 3-1 仪器参考工作条件

仪器参数	参数值
RF功率	1300 W
等离子气流量	15 L/min
辅助气流量	0.4 L/min
雾化气流量	0.8 L/min
试样提升速度	0.10 rps

D 3.4 方法特性参数验证

D 3.4.1 线性范围

按照 GB/T 602 要求制备，准确吸取铬、钴、砷、溴、钼、镉、锡、铅的标准工作溶液（铬、钴、砷、溴、钼、镉、锡、铅的标准储备液：1000 μg/mL），用硝酸溶液（硝酸溶液，1+19）逐级稀释配置浓度为 0 μg/L、1.0 μg/L、3.0 μg/L、10 μg/L、30 μg/L、100 μg/L 的铬、钴、砷、溴、钼、镉、锡和铅混合标准系列溶液。

表 D 3-2 标准曲线相关参数

测定元素	水平点 (μg/L)	现行回归方程	相关系数
Cr	0、1.0、3.0、10、30、100	$y=0.0411x+0.0022$	0.9999

测试方法 Cr 的相关系数均 >0.999 , 即该元素标准曲线在 1.0-100 $\mu\text{g/L}$ 的范围内的线性满足要求。

3.4.2 检出限和定量限

(1) 检出限

样品空白独立测试10次, 计算10次的测试的标准偏差(s), 方法的检出限为样品空白值(s)+3倍的标准偏差。

(2) 定量限

样品空白独立测试10次, 计算10次的测试的标准偏差(s), 方法的定量限为样品空白值+10倍的标准偏差(s)。

表D 3-3 方法检出限和定量限

测定元素	空白平均值 (mg/kg)	s (mg/kg)	方法检出限 (mg/kg)	方法定量限 (mg/kg)	方法给出的定量 限 (mg/kg)
Cr	0.16	0.46	1.5	4.8	5.0

D 3.4.3 正确度

分别称取已知含量的橡胶样品 1#、2#、5#样品各 6 份, 加入已知浓度的混合标准溶液, 计算回收率, 结果见表 D 3-4、D 3-5 和 D 3-6。方法回收率在 88%~105%之间。

表D 3-4 回收率试验

样品名称	项目	1	2	3	4	5	6
5#	样品含量 (μg)	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
	加入量(定量限) (μg)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	回收量 (μg)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1
	回收率 (%)	105	105	105	105	94	94

表D 3-5 回收率试验

样品名称	项目	1	2	3	4	5	6
2#	样品含量 (μg)	25	25	25	25	25	25
	加入量(关注浓度) (μg)	20	20	20	20	20	20
	回收量 (μg)	46	42	43	45	43	42
	回收率(%)	104	88	92	100	92	88

表D 3-6 回收率试验

样品名称	项目	1	2	3	4	5	6
4#	样品含量 (μg)	89	89	89	89	89	89
	加入量(最高浓度)(μg)	100	100	100	100	100	100
	回收量 (μg)	189	188	190	187	189	191
	回收率 (%)	100	99	101	98	100	102

测试方法 Cr 的回收率实验,满足 5.6.1.2.d 表 5 的要求即 $10\text{mg/kg} \leq p < 0.01\%$ 为 80-115%。

D 3.4.4 精密度

取 4 个样品 1#、2#、3#和 4#, 分别重复测定 5 次。计算方法精密度。结果见表 D 3-6。

精密度试验的相对标准偏差在 1.9%~6.4%之间。

D 3-6 样品精密度试验

单位: mg/kg

样品代码	测定次数	Cr	样品代码	测定次数	Cr
1#	1	50	2#	6	252
	2	49		7	268
	3	53		8	246
	4	48		9	247
	5	53		10	249
	SD	2.3		SD	9.0
	平均值	51		平均值	252
	CV (%)	4.6		CV (%)	3.6
3#	11	401	4#	16	836
	12	392		17	826
	13	407		18	822
	14	428		19	822
	15	418		20	859
	SD	14.1		SD	15.62
	平均值	409		平均值	833
	CV (%)	3.5		CV (%)	1.9

测试方法 Cr 的精密度实验,满足 5.6.2.7.C 表 7 的要求 1000 mg/kg 的 CV3.8%,100 mg/kg 的 CV5.3%,100 mg/Kg 的 CV7.5%。

D 3.5 结论

由检出限和定量限、线性范围、正确度、精密度的验证, 本实验室具备 SN/T 4843-2017 采用电感耦合等离子体质谱法测定橡胶制品中铬、钴、砷、溴、钼、镉、锡和铅的能力

D 4 X 射线荧光光谱仪测定电子电气产品中铅、汞、镉、总铬、总溴的方法验证

D 4.1 目的

验证实验室是否具备准确执行 IEC 62321-3-1:2013 ”Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 3-1: Screening - Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine using X-ray fluorescence spectrometry”, 用 X 射线荧光光谱法筛选分析电子电器产品均质材料中五种物质（铅、汞、镉、总铬、总溴）的能力。（为避免篇幅过长，本案例仅将以塑料材质并只检测其中的铅为例进行说明）。

D 4.2 方法摘要

验证方法参照 IEC 62321-3-1:2013，样品经过制备为颗粒状，放入样品杯中，采用 XRF 对各种均匀材质中的铅、汞、镉、总铬、总溴进行测试。

从标准的题目可知，这是一个筛选方法。结合标准附录 A 中的内容，将 Pb 的报告限设定为 700mg/kg，以该限作为筛选合格与否的限值。本方法验证采用定性方法验证的方式，也对此进行验证。

D 4.3 试剂与仪器条件参数

D 4.3.1 试剂

1. MAT （Modern Analytical techniques LLC）的PE塑料系列标准物质；
2. CRM EC 680 LDPE塑料有证标准物质
3. CRM EC 681m LDPE塑料有证标准物质
4. GBW08405 PP塑料标准物质；
5. GBW（E）081636 ABS塑料标准物质；
6. GBW（E）081638 ABS塑料标准物质；
7. GBW(E)083090 PP塑料标准物质；
8. GBW(E)083091 PP塑料标准物质；

D 4.3.2 仪器条件

采用日立 SEA 1000A 型号，带形状校正模式，具体仪器参数见表 D 4-1。该类参数仅供参考，不同的仪器型号的设置可能不同，实验室需自行优化。如下设置为本实验室自行优化后的条件参数。

表D 4-1 仪器参数条件表

项目	参数
元素	Pb

定量方式	标准曲线
分析线	L α
管电压 (kV)	50
管电流 (μ A)	自动
滤波器	Pb 用
准直器 (mm)	5
测试时间 (s)	60

D 4.4 方法特性参数验证

D 4.4.1 线性范围

分别采用 PE 基材的不同铅含量的标准物质，可以建立适合塑料分析的铅含量和响应值的标准曲线（见表 D 4-2）。由于该方法为筛选方法，采用同基材最少 3 个点的方式，建立标准曲线。从实验结果可见，线性方程相关系数 R 大于 0.999，满足标准中相关系数和 GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的大于 0.98 的要求。

D 4-2 线性范围

标准物质的浓度(mg/kg)	0	408	1213
强度(*10 ⁻² cps/uA)	0.1	187.2	539.8
斜率(*10 ⁻²)	0.444		
截距(*10 ⁻²)	2.49		
相关系数 (R)	0.999		

D 4.4.2 方法检出限和定量限

取大于 5mm×5mm×2mm 的 PE 塑料空白样品，在重复性条件下，将其放置于 EDX 的照射孔处，然后选取标准曲线法进行测试。通过独立测试 10 次，获得 10 次测试结果，可计算结果的平均值、标准偏差，从而可据此算出对应的方法检测限和定量限（见 D 4-3）。此时 Pb 的方法检测限为 4 mg/kg，方法定量限为 12 mg/kg。

结合 IEC62321-3-1:2013 标准附录 A.3，使用该标准时要求方法检测限低于 Pb 报告限，该报告限低于 700 mg/kg 即可。同时根据方法要求 8.4.d，方法检测限应可以满足低于 30% 报告限的要求。即是 4mg/kg < 700×30%mg/kg 的要求，满足标准要求，实验室具备达到该检测限的能力（见表 D 4-3）。

表 D 4-3 检出限和定量限的测定

基体	元素	测定浓度值(mg/kg)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PE 塑料	Pb	12	10	11	12	12	10	13	12	12	9
s		1.2									
MDL (3*SD) (mg/kg)		4									
LOQ (5*MDL) (mg/kg)		12									

D 4.4.3 精密度和正确度

IEC62321-3-1:2013 方法比较特殊,对于方法的精密度和正确度有如下两个要求,本次方法验证需针对这些要求,分别予以验证。

1) 标准中,对于 Pb 含量大于 100mg/kg 的精密度和正确度提出了要求,对此进行验证。

IEC62321-3-1:2013 标准 10.2,对于 Pb 含量大于 100mg/kg 的精密度和正确度有明确的要求。因此,选择电子电器产品中常用塑料材质的 CRM 样品,PP 基质的 CRM GBW08405 和 GBW(E)083090、ABS 基质的 CRM GBW (E) 081636 进行测试。通过计算测量平均值、回收率、标准偏差(s)和相对标准偏差(见表 D 4-4),来验证实验室的相关测试能力。实验结果证明,实验室应用该方法进行测试,方法的精密度和正确度优于标准要求,具备达到该精密度和正确度的能力(见表 D 4-5)。

表 D 4-4 精密度和正确度

序号	基体	元素	CRM 目标浓度 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)							平均值 (mg/kg)	回收率 (%)	s.	RSD (%)
				Trial 1	Trial 2	Trial 3	Trial 4	Trial 5	Trial 6	Trial 7				
1	PP 聚丙烯 GBW08405	Pb	981	1040	974	999	1050	1009	1020	1005	1009	103	26	3
2	ABS GBW(E)081636	Pb	378	434	426	418	444	402	433	386	420	111%	20	5
3	PP 聚丙烯 GBW(E)083090	Pb	102	89	99	105	89	101	94	102	97	95%	6	7

表 D 4-5 精密度和正确度的满足情况

基体	元素	项目	结果	标准中的要求	是否满足标准要求
PP 塑料	Pb	RSD%	3%	<20%*	满足
		回收率%	103%	80~120%*	满足

ABS 塑料	Pb	RSD%	5%	<20%*	满足
		回收率%	111%	80~120%*	满足
PP 塑料	Pb	RSD%	7%	<20%*	满足
		回收率%	95%	80~120%*	满足

注*：见标准 IEC62321-3-1:2013 的 10.6。

2) 标准要求设置 Pb 的报告限，用于筛选，如下对筛选方法的精密度进行验证。

IEC62321-3-1:2013 是一个筛选方法，结合附录 A 的内容，将 Pb 的报告限设置为 700mg/kg。因此，选择电子电器产品中常用塑料材质的 CRM，PE 基质的 EC680 和 EC 681、ABS 基质的 GBW (E) 081636 和 GBW (E) 081638、PP 基质的 GBW(E)083091 等分别进行 10 次独立测试。通过采用定性方法的精密度计算方式，统计获得正确性结果的次数，从而计算获得相关的精密度（见表 D4-6），来验证实验室的相关测试能力。实验结果证明，实验室应用该方法进行筛选测试，方法的精密度满足标准要求（尽量避免假阳性或假阴性）；具备相关的能力（见表 D 4-7）。

表 D 4-6： 电子电器产品 RoHS 检测项目方法的验证——筛选方法精密度

CRM	基体	目标浓度 (mg/kg)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EC 680	LDPE	11.3	22	22	20	21	19	16	18	18	25	21
EC 681m	LDPE	69.7	92	96	90	89	77	86	82	80	87	86
GBW (E) 081636	ABS	378	434	426	418	444	402	433	386	431	378	400
GBW (E) 081638	ABS	1122	1163	1257	1204	1135	1195	1145	1199	1136	1137	1150
GBW(E) 083091	PP	298	301	290	286	297	299	292	290	276	312	303

表 D 4-7： 电子电器产品 RoHS 检测项目方法的验证——精密度的满足情况

CRM	标准偏差 s	3σ (=3s)*	平均值 mg/kg	平均值 + 3σ 的结果 mg/kg	标准要求*	正确的 次数	精密度#
EC 680	3	9	20	29	小于报告限 (700 mg/kg)	10	100%
EC 681m	6	18	86	104	小于报告限 (700 mg/kg)	10	100%
GBW(E)081636	22	66	415	481	小于报告限 (700 mg/kg)	10	100%
GBW(E)081636	40	120	1172	1292	大于报告限 (700 mg/kg)	10	100%

GBW(E)083091	10	30	295	325	小于报告限 (700 mg/kg)	10	100%
--------------	----	----	-----	-----	----------------------	----	------

注*：见 62321-3-1:2013 附录 A.3.e。

注#：计算方式见 EuraChem 2014:6.6.2.1 和 NATA technical note 17-2013:3.4.1。

D 4.5 结论

由线性范围、检出限和定量限、精密度和准确度方法特性验证，本实验室具备 IEC 62321-3-1:2013 用 X 射线荧光光谱法筛选分析电子电器产品均质材料，塑料材质中铅的能力。

D 5 火焰原子吸收光谱法测定食品中铜的方法验证

D 5.1 目的

验证实验室是否具备正确执行 GB 5009.13-2017 《食品安全国家标准 食品中铜的测定》（第二法 火焰原子吸收光谱法）进行黄豆中铜检测的能力。

D 5.2 方法摘要

选择 GBW10013 黄豆有证标准物质和黄豆的样品空白进行试验，称取 1#、2#、3#等三份 GBW10013 黄豆样品，质量分别为 0.5004g、0.5010g、0.5006g，3#样品中加入 0.5mL10mg/L 铜标准溶液，全部湿法消解后，分别定容至 10mL，同时做样品空白试验。

D 5.3 试剂与仪器条件参数

D 5.3.1 试剂

(1) 铜有证标准溶液：由购买的 1000mg/L 铜有证标准溶液配制成（0.000、0.100、0.200、0.400、0.600、0.800、1.000）mg/L 铜标准溶液待用。

(2) 其它试剂按 GB 5009.13-2017 配备。

D 5.3.2 仪器与条件

美国 PE -AA800 原子吸收光谱仪。根据仪器推荐及试验，选择仪器参数为：波长 324.8nm，狭缝宽度选择 0.7H，铜空心阴极灯，灯电流 15mA，高效雾化器，空气-乙炔火焰（流速 17.0、2.0）L/min，燃烧头旋转角度是 0 度（燃烧头和观察者垂直 90 度），观察高度 0mm，提升速率 5mL/min。

D 5.4 方法特性参数验证

D 5.4.1 方法检出限

测定工作曲线（线性方程相关系数 $R=0.9999$ ，见图 D 5-1）后，测定 11 次样品空白（结果见表 1-1），计算得到平均值 0.0056 mg/L，标准偏差为 0.00097mg/L，按照 5.2.2.2 空白标准偏差法（空白平均值+3 倍标准偏差）计算得到检出限为：

$$MDL = \frac{(0.0056 + 3 \times 0.00097) \text{mg/L} \times 10 \text{mL}}{0.5 \text{g}} = 0.18 \text{mg / kg}$$

低于标准规定值（标准规定称 0.5g 样品，定容至 10mL 时，方法检出限 0.2mg/kg）。

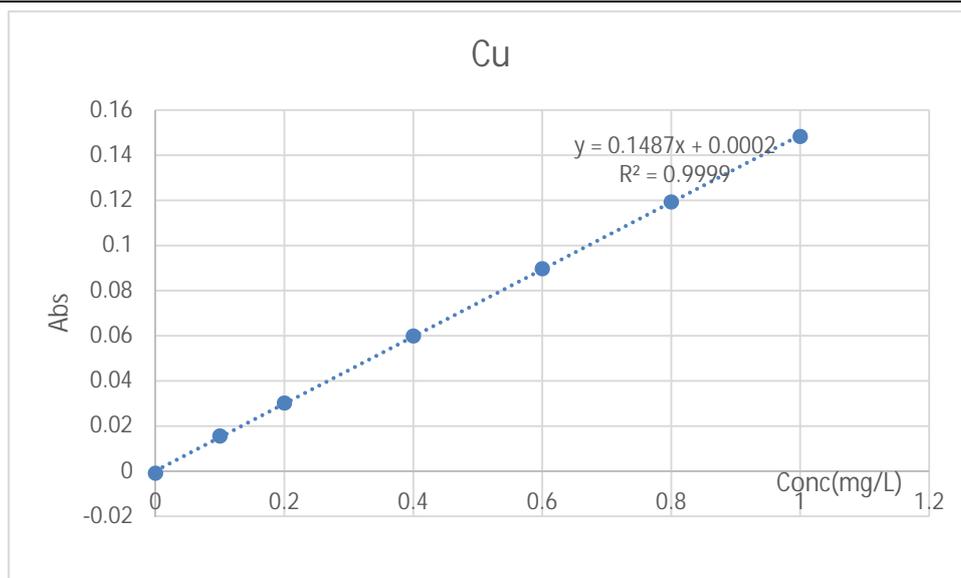


图 D 5-1 铜工作曲线

表 D 5-2 11 次样品空白的测定结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
结果	0.007	0.005	0.006	0.005	0.005	0.006	0.005	0.007	0.005	0.006	0.007

D 5.4.2 定量限

按照平均值加 10 倍标准偏差计算得到定量限为 0.31 mg/kg。

$$LOQ = \frac{(0.0056 + 10 \times 0.00097) \text{mg/L} \times 10 \text{mL}}{0.5 \text{g}} = 0.31 \text{mg / kg}$$

低于标准规定值（标准规定 0.5g 样品，定容至 10mL 时，方法定量限 0.5 mg/kg）。

D 5.4.3 精密度

测定 1#、2#GBW10013 黄豆样品，结果分别为 0.510mg/L、0.516mg/L，计算得到：

$$1\# \text{样品} \quad \frac{0.510 \text{mg/L} \times 10 \text{mL}}{0.5 \text{g}} = 10.2 \text{mg / kg}$$

$$2\# \text{样品} \quad \frac{0.518 \text{mg/L} \times 10 \text{mL}}{0.5 \text{g}} = 10.4 \text{mg / kg}$$

计算 1#、2#样品绝对差为 $(10.4 - 10.2) \text{mg/kg} = 0.2 \text{mg/kg}$ ，算术平均值的 10% 为 1.03 mg/kg，符合标准规定（标准要求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%)。

D 5.4.4 正确度

测得 1#、2#GBW10013 黄豆样品中铜含量分别为 10.2 mg/kg 和 10.24mg/kg，平均值为 10.3mg/kg，有证国家标准物质 GBW10013 中铜含量证书值为 (10.2±0.5) mg/kg，即 9.7mg/kg~10.7mg/kg，测定值在证书允许范围内。

测定 3#GBW10013 黄豆加标样品，结果为 1.012mg/L，1#样品结果为 0.510mg/L，忽略质量的差异：

计算得到回收率为：

$$\frac{(1.012 - 0.510) \text{ mg/L}}{(0.5\text{mL} \times 10\text{mg/L}) / 10\text{mL}} \times 100 = 100.4\%$$

D 5.5 结论

检出限、定量限、精密度、正确度等方法特性验证，本实验室具备采用 GB 5009.13-2017 《食品安全国家标准 食品中铜的测定》 第二法 火焰原子吸收光谱法进行检测的能力。

说明：

本例以测定有证国家标准物质 GBW10013 黄豆中铜为例，没有有证标准物质，则可以选择典型样品作为验证样品。

有些标准中精密度以 r 和 R 或者允许差表示，则验证这些规定。

GB 5009.13-2017 标准中规定了石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体发射光谱法等四种检测方法，前处理有湿法消解、微波消解、压力罐消解、干法灰化等四种方式，标准中的典型样品有粮食、豆类样品，蔬菜、水果、鱼类、肉类等样品，饮料、酒、油等液体样品。本实验室仅需要开展黄豆中铜的测定，因此，仅需要验证黄豆，如果后期开展鱼类中铜的检测，则需要另行验证。只有石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体发射光谱法四种方法都验证过，才可以声明具有采用“GB 5009.13-2017 食品安全国家标准 食品中铜的测定”进行检测的能力，不然则需要方法限定，比如“仅用第二法”等。

D 6 原子荧光光谱测定化妆品中砷的方法验证

D 6.1 目的

验证实验室是否具备正确执行标准 SN/T 3479-2013《进出口化妆品中汞、砷、铅的测定方法 原子荧光光谱法》进行进出口化妆品（唇膏）中砷检测的能力。

D 6.2 方法摘要

选择 M 品牌唇膏样品进行试验，称 1#、2#、3#、4#、5#等 5 份唇膏样品，质量分别为 1.0013g、1.0007g、1.0012g、0.9998g、1.0003g，其中 3#、4#、5#样品中分别加入（5、10、20）mg/kg 砷（按照标准附录表 C.2），全部进行微波消解后，分别定容至 25mL，分取 10mL，加入试剂后，再定容至 25mL，同时做样品空白试验。

D 6.3 试剂与仪器条件参数

D 6.3.1 试剂

（1）砷标准曲线溶液：由购买的 1000mg/L 砷有证标准溶液配制成（0.0、4.00、10.0、20.0、30.0、40.0） $\mu\text{g/L}$ 砷标准曲线溶液待用。

（2）其它试剂按标准配备。

D 6.3.2 仪器条件

吉天 AFS-9320 原子荧光光谱仪：根据仪器推荐及实际测试，工作条件为：负高压 270V，灯电流 50mA，预热 30min，炉温 200℃，读数时间 13s，延迟时间 1.5s，载气流量 400mL/min，屏蔽气流量 800mL/min，读数方式为峰面积，测量方法标准曲线法。载流 2% 盐酸溶液，还原剂 0.5% 氢氧化钾 + 1% 硼氢化钾溶液。

D 6.4 方法特性参数验证

D 6.4.1 线性相关系数

测定工作曲线（线性方程相关系数 $R=0.9991$ ，见图 D 6-1），符合标准要求（标准要求大于 0.999）。

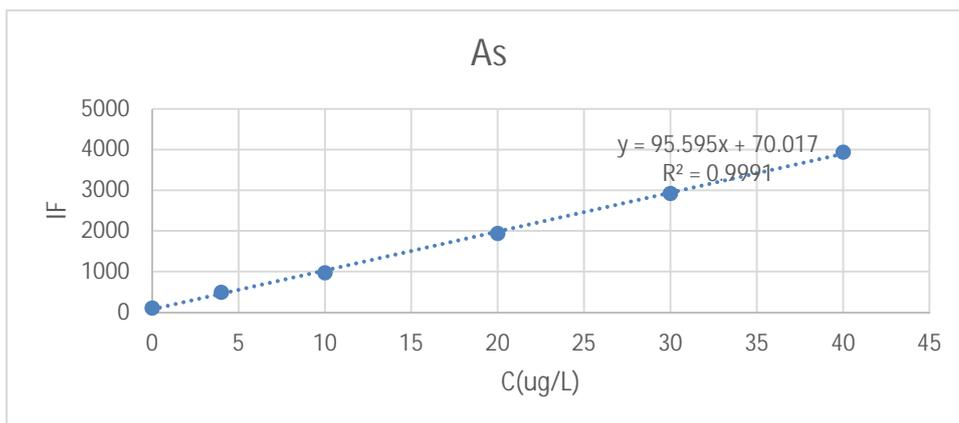


图 D 6-1 砷的工作曲线

D 6.4.2 检出限

测定 11 次样品空白(结果见表 D 6-1), 计算得到平均值 $0.286 \mu\text{g/L}$, 标准偏差 $0.0066 \mu\text{g/L}$, 按照 5.2.2.2 空白标准偏差法 (样品空白平均值+3 倍标准偏差法) 计算得到检出限为:

$$MDL = \frac{(0.286 + 3 \times 0.0066) \mu\text{g/L} \times 25\text{mL} \times 25\text{mL}}{1\text{g} \times 10\text{mL} \times 1000} = 0.019\text{mg/kg}$$

低于方法附录 B 规定唇膏类方法要求的检出限 0.02mg/kg 。

表 D 6-1 11 次空白的测定结果 ($\mu\text{g/L}$)

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
结果	0.295	0.288	0.298	0.281	0.289	0.279	0.282	0.288	0.286	0.276	0.284

D 6.4.3 正确度

测定 1#唇膏样品和 2#唇膏样品, 结果分别为 0.049mg/kg 、 0.051mg/kg , 平均值 0.050mg/kg , 加标后的 3#、4#、5#号样品检测结果和回收率结果见表 D 6-2。

表 D 6-2 不同浓度的回收率

项目	1	2	3	4	5	6	7
加入 5mg/kg 后的检测结果	4.909	4.839	4.857	4.803	4.856	4.827	4.817
回收率 (%)	97.18	95.78	96.14	95.06	96.12	95.54	97.18
加入 10mg/kg 后的检测结果	9.899	9.828	9.796	9.802	9.808	9.789	9.745

回收率 (%)	98.49	97.78	97.46	97.52	97.58	97.39	98.49
加入 20mg/kg 后的检测结果	18.988	18.789	18.866	18.865	19.011	18.874	18.876
回收率 (%)	94.69	93.70	94.08	94.08	94.81	94.12	94.69

注：标准 SN/T 3479-2013（2017）附录 C 给出的是标准制定者制定标准时的数据，不是要求，符合第一章回收率的规定即可。

D 6.4.4 精密度

将三个加标溶液 3#、4#、5#样品溶液（分别加 5、10、20mg/kg）每个测定 7 次，结果见表 D 6-3。

表 D 6-3 3 个加标样品测定结果 (mg/kg)

标液	1	2	3	4	5	6	7	s	RSD (%)
3#	4.909	4.839	4.857	4.803	4.856	4.827	4.817	0.035	0.718
4#	9.899	9.828	9.796	9.802	9.808	9.789	9.745	0.047	0.478
5#	18.988	18.789	18.866	18.865	19.011	18.874	18.876	0.077	0.409

注：标准 SN/T 3479-2013（2017）附录 C 给出的是标准制定者制定标准时的数据，不是要求，符合第一章实验室内变异系数的规定即可。

D 6.5 结论

由线性相关系数、检出限、精密度、回收率等方法特性验证，本实验室具备采用 SN/T 3479-1013（2017）进行进出口化妆品中砷检测的能力。

说明：

标准 SN/T 3479-2013（2017）中规定了进出口化妆品中汞、砷、铅的测定，适用范围有膏霜类、精油类、唇膏类、化妆水香水类样品，本例选取了唇膏作为典型样品，严格来说仅验证了测定唇膏中砷的能力，如果需要做精油类化妆品中的砷，则需要重新验证下。使用 SN/T 3479-2013（2017）测定化妆品中的汞、铅的验证方法类似。

D 7 高效液相法测定水产品中阿苯达唑及其代谢物多残留的方法验证

D 7.1 目的

验证实验室是否具备准确执行 GB 29687-2013 《食品安全国家标准 水产品中阿苯达唑及其代谢物多残留的测定 高效液相色谱法》的技术能力。

D 7.2 方法摘要

按照GB 29687-2013方法，试料中残留的阿苯达唑及代谢物，用乙酸乙酯提取，正己烷除脂，乙酸乙酯反萃取，高效液相色谱-荧光检测器测定，外标法定量。

D 7.3 试剂与仪器条件参数

D 7.3.1 试剂

1. 盐酸 2-氨基阿苯达唑砒、阿苯达唑亚砒、阿苯达唑砒和阿苯达唑对照品：含量 $\geq 99\%$ 。
2. 0.05 mol/L 乙酸铵溶液：取乙酸铵 3.85 g，用水溶解并稀释至 1 000 mL。
3. 标准贮备液：100 $\mu\text{g/mL}$ 阿苯达唑、阿苯达唑亚砒、阿苯达唑砒和 2-氨基阿苯达唑砒。
4. 混合标准工作液：分别精密量取上述标准贮备液适量，于同一容量瓶中，用 80% 甲醇溶液溶解并稀释至刻度，配制成浓度分别为阿苯达唑 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、阿苯达唑亚砒 2.0 $\mu\text{g/mL}$ 、阿苯达唑砒 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 和 2-氨基阿苯达唑砒 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准工作液。
5. 其它试剂按标准配备。

D 7.3.2 条件参数

高效液相色谱-荧光检测器(HPLC-FLD)： Agilent 1200，工作条件如下：

表D 7-1 仪器状态最佳情况下的工作参数

项目	参数			
色谱柱	C18 (150 mm 仪器状态最佳, 粒径 5 μm)			
检测波长	激发波长 290 nm, 发射波长 320 nm			
柱温	30 $^{\circ}\text{C}$			
流速	1.0 mL/min			
进样量	30 μL			
梯度洗脱	时间 (min)	乙腈 (%)	甲醇 (%)	0.05 mol/L 乙酸铵 (%)
	0.00	10	8	82
	30.0	40	17	43
	32.0	50	20	30
	40.0	50	20	30
	40.1	10	8	82
	45.0	10	8	82

D 7.4 方法特性参数验证

D 7.4.1 检出限

取阴性鱼肉试样，称取12份（编号1-12），每份各2.0 g，在1-6号中加入10 μL 混合标准溶液，在7-12号中加入25 μL 混合标准溶液，按照标准检测方法进行前处理，将获得的样液按照程序测试，计算检测浓度的标准偏差(s)，3倍信噪比对应的浓度即为检出限，10倍信噪比对应的浓度即为定量限。由表D 7-2可知，方法检出限、方法定量限均符合标准要求。

表 D 7-2 方法检出限测定结果

项目	阿苯达唑		阿苯达唑亚砷		阿苯达唑砷		2-氨基阿苯达唑砷	
	测定结果	标准要求	测定结果	标准要求	测定结果	标准要求	测定结果	标准要求
定性检出限 LOD (3 倍 s 对应的浓度) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	10	1	5	0.5	0.5	1	2.5
定量限 LOQ (10 倍 s 对应的浓度) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2	25	2	10	1	1	2	5

D 7.4.2 线性范围

本方法确定的试验条件下，配制系列标准工作液（2-氨基阿苯达唑砷0、0.01、0.025、0.1和0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，阿苯达唑亚砷0、0.02、0.05、0.2和0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，阿苯达唑砷0、0.002、0.005、0.02和0.04 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，阿苯达唑0、0.05、0.125、0.5和1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）试验，得到标准系列的测定结果见表D 7-3。可以看出，4种待测物在两到三个数量级的范围内都有很好的线性，相关系数R为0.9998以上，满足标准的要求（0.999）。

表 D 7-3 标准系列工作液的测定结果

2-氨基阿苯达唑砷	浓度 (mg/L)	0	0.01	0.025	0.1	0.2	相关系数 R
	峰面积	0	19.5	53	198	400	0.9999
阿苯达唑亚砷	浓度 (mg/L)	0	0.02	0.05	0.2	0.4	相关系数 R
	峰面积	0	63.2	161.2	637	1290	1.0000
阿苯达唑砷	浓度 (mg/L)	0	0.002	0.005	0.02	0.04	相关系数 R
	峰面积	0	4.3	10.4	41.9	85.3	0.9999
阿苯达唑	浓度 (mg/L)	0	0.05	0.125	0.5	1	相关系数 R
	峰面积	0	170	445	1708	3508	0.9998

D 7.4.3 正确度

选取虾和鱼 2 种不同基质样品，按照 GB 29687-2013 检测方法，在进行前处理前的加标浓度见表 D 7-4。

表 D 7-4 不同基质样品的加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

样品	待测物	报告限	加标浓度 1	加标浓度 2	加标浓度 3
虾、鱼	2-氨基阿苯达唑砜	5	5	10	50
	阿苯达唑亚砜	10	10	20	100
	阿苯达唑砜	1	1	2	10
	阿苯达唑	25	25	50	250

将 2 种基质样品，每种做 8 个平行样，其中 1 个为原样，另 7 个均加入表 D 7-4 对应浓度的待测物，进行加标回收测试，计算回收率见表 D 7-5。

表 D 7-5 加标回收率测定结果 (单位 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

样品	待测物	加标 1 平均浓度	回收率 %	加标 2 平均浓度	回收率 %	加标 3 平均浓度	回收率 %
虾、鱼	2-氨基阿苯达唑砜	4.62	92.4	10.22	102.2	46.15	92.3
	阿苯达唑亚砜	8.79	87.9	18.58	92.9	91.2	91.2
	阿苯达唑砜	0.86	86.0	1.77	88.5	9.04	90.4
	阿苯达唑	21.85	87.4	45.60	91.2	234.0	93.6

D 7.4.4 精密度

为了评价方法的精密度，将 D 7.4.3 获得的测试结果进行精密度计算，结果见表 D 7-6，可以看出，精密度都在 11%~15% 之间。

表 D 7-6 精密度试验结果

样品	待测物	加标 1 平均值	RSD %	加标 2 平均值	RSD %	加标 3 平均值	RSD %
虾、鱼	2-氨基阿苯达唑砜	4.62	5.1	10.22	3.2	46.15	1.3
	阿苯达唑亚砜	8.79	3.8	18.58	1.3	91.2	1.4
	阿苯达唑砜	0.86	6.9	1.77	6.4	9.04	1.0
	阿苯达唑	21.85	3.7	45.60	1.4	234.0	2.4

D 7.5 结论

由线性范围验证实验可知该方法所采用的标准曲线范围成线性，满足测试要求；由检出限实验可知该方法满足标准要求；由精密度和加标回收实验的结果可知，本实验方法精密度较高，加标回收率在正常范围内，本实验室具备执行 GB 29687-2013 《食品安全国家标准 水产品中阿苯达唑及其代谢物多残留的测定 高效液相色谱法》的能力。

D 8 液相色谱串联质谱法测定皮革和毛皮中致敏性分散染料和致癌染料的方法确认

D 8.1 目的

实验室参考 GB/T 30398-2013《皮革和毛皮 化学试验 致敏性分散染料的测定》和 GB/T 30399-2013《皮革和毛皮 化学试验 致癌染料的测定》，研究开发了同时检测皮革和毛皮中 31 种致敏性分散染料和致癌染料的方法，现对方法进行确认。（为避免篇幅过长，本案例将以检测其中的分散红 17 为例子进行说明）。

D 8.2 方法摘要

参考 GB/T 30398-2013 和 GB/T 30399-2013，称取 1.0 g 剪碎混匀的试样于带旋盖（有聚四氟乙烯垫片）的 50 mL 玻璃提取器中，加入 10.0 mL 甲醇，旋紧盖子，于 70℃ 超声提取 40min，冷却至室温后，过滤膜，用液相色谱串联质法（LC-MS/MS）进行定性、定量检测。

D 8.3 试剂与仪器条件参数

D 8.3.1 试剂

1. 甲醇：色谱纯。
2. 乙腈：色谱纯。
3. 甲酸：色谱纯。
4. 单组分标准储备液（200 mg/L）：用甲醇配制有效浓度为 200 mg/L 的 31 种致敏性分散染料和致癌染料的单组分染料标准储备溶液。
5. 混合标准溶液（2 mg/L）：从单组分标准储备液中各移取 1 mL 置于同一容量瓶中，用甲醇定容至 100 mL。

D 8.3.2 仪器条件

采用 Waters Xevo™ TQ MS 型号的超高效液相色谱串联质谱仪（UPLC-MS/MS），具体仪器参数见表 D 8-1。

表 D 8-1 仪器参数

色谱条件	色谱柱	BEH C ₁₈ , 1.7 μm, 2.1 mm×100 mm
	流动相	A: 0.05% 甲酸（体积分数）水溶液； B: 乙腈
	洗脱梯度程序	0~1 min, 80% A; 1~5 min, 80% ~30% A; 5~9 min, 30%~10% A; 9~12 min, 10% A; 12~12.1min, 10%~80% A; 12.1~15 min, 80% A
	柱温	40℃
	流速	0.2 mL/min
	进样量	2 μL
质谱	离子化模式	电喷雾电离（ESI）正负离子切换模式；分散红 17 离子化模式为 ESI+模式

参数	质谱扫描方式	多反应监测 (MRM) 模式; 待测物参数如下表			
		待测物	监测离子对	锥孔电压/V	碰撞能/eV
		分散红 17	345.1/163.9 (定量) 345.1/177.0	35 35	32 25
	分辨率	单位分辨率			
	去溶剂气温度	400°C			
	去溶剂气流量	800 L/h			
	锥孔气流量	50 L/h			

D 8.4 方法特性参数确认

D 8.4.1 选择性

选择有代表性的阴性皮革和毛皮试样 (各约 5-10 个), 按照建立的方法进行前处理, 同时做试剂空白, 将试剂空白样液和所有样品的样液按照优化好的仪器条件进行检测, 观察待测物分散红 17 的提取离子质谱图, 发现分散红 17 色谱峰的保留时间两侧没有杂质峰干扰; 然后在所有样品溶液中添加一定量的标准溶液 (一般添加约 10-20 μL 高浓度的标准溶液, 使样液中含有待测物的浓度约处于待测物线性范围的中间水平, 如使本例中分散红 17 的浓度为 0.2 mg/L), 再按照优化好的仪器条件进行检测, 观察待测物分散红 17 提取离子质谱图, 发现分散红 17 色谱峰的保留时间与标准溶液的一致, 且色谱峰两侧没有杂质峰干扰。

D 8.4.2 稳健性

选择一个阴性毛皮试样, 确定需要评价的 5 个变量, 分别为: 称样量、甲醇加入量、超声波功率、超声温度、超声时间。设: A 表示称样量 0.8 g, a 表示称样量 1.2 g; B 表示甲醇加入量 8 mL, b 表示甲醇加入量 12 mL; C 表示超声波功率 400 W, c 表示超声波功率 440 W; D 表示超声温度 65°C, d 表示超声波功率 75°C; E 表示超声时间 35 min, e 表示超声时间 45 min。用表 D 8-1 的仪器条件进行测试, 添加 2 倍定量限进行试验 (见表 D 8-2)。

表 D 8-2 稳健性的评估

5 素值 (2 水平)	实验次数							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A 或 a	A	A	A	A	a	a	a	a
B 或 b	B	B	b	b	B	B	b	b
C 或 c	C	c	C	c	C	c	C	c
D 或 d	D	D	d	d	d	d	D	D
E 或 e	E	e	E	e	e	E	e	E
测定值 (分散红 17)	s 2.81	t 2.83	u 2.90	v 2.91	w 2.77	x 2.75	y 2.82	z 2.88

选择 s 至 z 中的 4 个测定值为一组平均值减去剩余 4 个测定值的另一组平均值，如：

$$1/4 (s+t+u+v) - 1/4(w+x+y+z) = A-a = d_1 = 0.0575$$

$$1/4 (s+t+w+x) - 1/4(u+v+y+z) = B-b = d_2 = -0.0875$$

$$1/4 (s+u+w+y) - 1/4(t+v+x+z) = C-c = d_3 = -0.0175$$

$$1/4 (s+t+y+z) - 1/4(u+v+w+x) = D-d = d_4 = 0.0025$$

$$1/4 (s+u+x+z) - 1/4(t+v+w+y) = E-e = d_5 = 0.0025$$

根据公式计算环境等因素引起的标准偏差 $S=0.259$ 。

d 均小于 2 倍 S ，则这些因素的影响是不显著的，表明方法具有较好的稳健度。

D 8.4.3 线性范围

在本方法确定的试验条件下，将配制好的系列标准工作溶液（0、0.05、0.1、0.2、1.0、2.0 mg/L）进行检测，以待测物定量离子对峰面积为纵坐标，以质量浓度为横坐标，绘制标准曲线，计算相关系数。得到待测物的标准曲线和相关系数，分散红 17 的标准曲线为 $y = 3275.7x + 58217$ ，相关系数 R 为 0.9993，满足 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》的要求（不小于 0.997）。

D 8.4.4 基质效应

选择一个阴性毛皮试样，按照建立的方法进行前处理，用获得的样液配制系列基质标准工作溶液（0、0.05、0.1、0.2、1.0、2.0 mg/L），按照方法优化好的仪器条件检测，以待测物定量离子对峰面积为纵坐标，以质量浓度为横坐标，绘制基质标准曲线，得到待测物分散红 17 的基质标准曲线为 $y = 3201.2x + 56684$ 。根据基质效应（ME）的计算公式和判断原则，将基质标准曲线的斜率 3201.2 除以纯溶剂标准曲线的斜率 3275.7（见 D 8.4.3），得到 $ME=0.98$ ，表明方法基本没有基质效应。

D 8.4.5 检出限和定量限

选择一个阴性毛皮试样，称取 12 份，每份 1.0 g，分别加入 0.02 mL 标准储备液，静置 30 min，用加入 10 mL 甲醇，摇匀，按照方法进行前处理，检测待测物峰面积，求出标准偏差，根据公式（1）求出方法检出限 C_L ，再以 ≥ 3 倍 C_L 得到方法定量限。

$$C_L = \frac{k \times s}{a} \times \frac{V}{1000 \times m} \quad (1)$$

式中：

C_L ——方法检出限，mg/kg；

k ——常数，本次取 3；

s ——峰面积的标准偏差；

a ——标准曲线斜率；

V ——方法稀释样品体积，为 10 mL；

m ——称样量，为 1.00 g。

经计算分散红 17 的方法检出限为 0.42 mg/kg，方法定量限为 1.60 mg/kg。可见，方法检出限低于标准方法检出限（0.5 mg/kg），表明新开发的方法能够符合要求。

D 8.4.6 精密度和准确度

选择一个阴性毛皮试样，称取 6 份，每份 1.0 g，进行 3 个浓度水平（1 倍方法定量限、2 倍方法定量限和 10 倍方法定量限）的添加实验，静置 30 min，加入 10.0 mL 甲醇，摇匀，按照建立的方法进行前处理和测定，求出加标回收率及相对标准偏差（见表 D 8-3）。可见，回收率和相对标准偏差都能满足方法学要求。

表 D 8-3 精密度和准确度的考察

基体	待测物	添加浓度 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)						平均值 (mg/kg)	回收率 (%)	s	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6				
毛皮	分散红 17	1.60	1.44	1.38	1.37	1.32	1.42	1.47	1.40	87.5	0.05	3.72
		3.20	2.91	3.00	2.82	2.81	2.74	2.80	2.85	89.1	0.09	3.24
		16.0	14.8	15.7	15.0	14.1	14.3	14.4	14.7	91.9	0.59	3.99

D 8.5 结论

由选择性、稳健性、线性范围、检出限和定量限、精密度和准确度的方法特性确认，表明新开发的皮革和毛皮中致敏性分散染料和致癌染料的同时检测方法符合方法学要求，可在本实验实施。

D 9 气相色谱法测定皮革中五氯苯酚的方法确认

D 9.1 目的

由于现有国家标准和行业标准中尚未有皮革中五氯苯酚的测定方法，实验室同时参考 GB/T 18414.2-2006《纺织品 含氯苯酚的测定 气相色谱法》和文献《气相色谱法测定皮革与纺织品中五氯苯酚》(理化检验-化学分册, 2005(03):203-205)所述方法，建立实验室内部方法，采用 GC-ECD 法分析皮革样品中五氯苯酚(PCP)含量。现对实验室内部方法进行确认。

D 9.2 方法原理及步骤提要

验证方法按照文献所述：取 1g 剪碎后的样品，加入内标(四氯愈创木酚，TCG)溶液，在硫酸酸化条件下进行水蒸气蒸馏。馏出液用乙酸酐进行乙酰化，经正己烷萃取后定容，上 GC-ECD 进行测定。内标法定量。

D 9.3 试剂与仪器条件参数

D 9.3.1 试剂

1. 四氯愈创木酚 (TCG)，CAS 号：2539-17-5
2. 五氯苯酚 (PCP)，CAS 号：87-86-5
3. 正己烷，分析纯
4. 碳酸钾，分析纯
5. 硫酸，分析纯
6. 储备液及工作液：准确称量一定量的 TCG、PCP，以正己烷为溶剂，分别配置成 100 mg/L 的标准储备液和 10 mg/L 的标准工作液；
7. 标准溶液：以上述 10 mg/L 的标准工作液为基础，根据梯度稀释配置成系列质量浓度混合标准工作液 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10mg/L。

D 9.3.2 仪器条件

采用气相色谱仪 XXXX 型号，仪器条件参数按照待验证标准设置如下表 D 9-1 所示：

表 D 9-1 气相色谱仪参数设置

色谱柱	PE Elite 5MS (0.25 μ m, 0.32mmx30m)
流量	5.0mL/min
载气	N ₂
柱温程序	初始温度 150 $^{\circ}$ C，以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 210 $^{\circ}$ C，再以 20 $^{\circ}$ C/min 至 310 $^{\circ}$ C，保持 3min
进样口温度	250 $^{\circ}$ C
检测器温度	350 $^{\circ}$ C
进样量	1 μ L
分流模式	无分流

目标物的色谱图见图 D 9-1

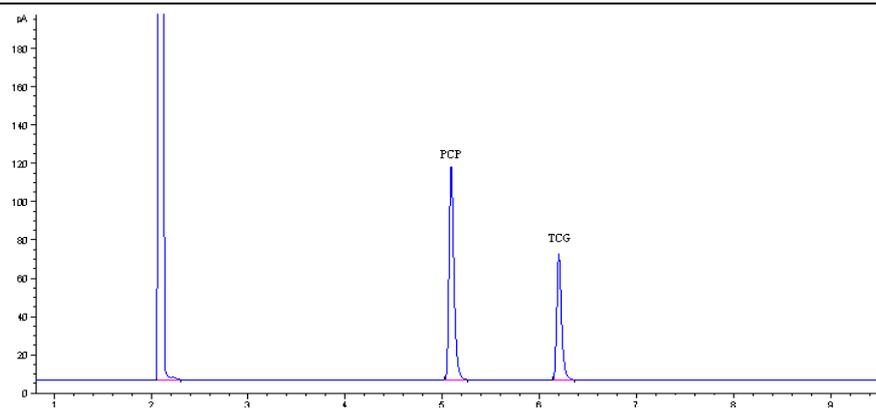


图 D 9-1 TCG 和 PCP 的色谱图

D 9.4 方法特性参数确认

D 9.4.1 稳健性

选择一个阴性牛皮样品，确定需要评价的 4 个变量分别为：样品破碎粒径大小、称样量、乙酰化试剂(乙酸酐)用量、乙酰化反应时间。设：A 表示样品破碎粒径为 1mm×1mm~ 2mm×2mm，a 表示样品破碎粒径为 4mm×4mm~ 5mm×5mm；B 表示称样量 0.8 g，b 表示称样量 1.2 g；C 表示乙酸酐加入 1.5mL，c 表示乙酸酐加入 1.8mL；D 表示乙酰化反应时间为 12min，d 表示乙酰化反应时间为 8min。用表 D 9-1 的仪器条件进行测试，添加 2 倍定量限 (10μg/kg) 进行试验 (见表 D 9-2)。

表 D 9-2 稳健性的评估

3 素值 (2 水平)	实验次数							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A 或 a	A	A	A	A	a	a	a	a
B 或 b	B	B	b	b	B	B	b	b
C 或 c	C	c	C	c	C	c	C	c
D 或 d	D	D	d	d	d	d	D	D
测定值 (μg/kg)	s 9.79	t 10.23	u 9.67	v 9.89	w 10.31	x 10.12	y 9.84	z 9.95

选择 s 至 z 中的 4 个测定值为一组平均值减去剩余 4 个测定值的另一组平均值：

$$1/4 (s+t+u+v) - 1/4(w+x+y+z) = A-a = d_1 = -0.16$$

$$1/4 (s+t+w+x) - 1/4(u+v+y+z) = B-b = d_2 = -0.30$$

$$1/4 (s+u+w+y) - 1/4(t+v+x+z) = C-c = d_3 = -0.145$$

$$1/4 (s+t+y+z) - 1/4(u+v+w+x) = D-d = d_4 = 0.07$$

根据公式计算环境等因素引起的标准偏差 $S=0.224$ 。

d 均小于 2 倍 S ，则这些因素的影响是不显著的，表明方法具有较好的稳健度。

D 9.4.1 线性范围

配置成系列质量浓度标准工作液 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 μg/L 的标准溶液，按处理样品同样的条件进行乙酰化，萃取，干燥，在选定的色谱条件下测定，线性回归采用等量

加权方式，计算相关系数和线性方程。

PCP 在 0.1~10 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内相关系数均为 0.9998, PCP 和 TCG 的峰面积比与对应的 PCP 浓度呈现非常好的线性关系。

表 D 9-3 线性范围确定

PCP 浓度	PCP 峰面积	TCG 浓度	TCG 峰面积	PCP 与 TCG 浓度比	PCP 与 TCG 峰面积比
0.1 $\mu\text{g/L}$	615	1 $\mu\text{g/L}$	4851	0.1	0.13
0.2 $\mu\text{g/L}$	1276		4762	0.2	0.27
0.5 $\mu\text{g/L}$	2962		4812	0.5	0.62
1 $\mu\text{g/L}$	5838		4792	1	1.22
2 $\mu\text{g/L}$	12450		4832	2	2.58
5 $\mu\text{g/L}$	29745		4726	5	6.29
10 $\mu\text{g/L}$	60154		4895	10	12.29
相关系数	0.9998				
线性方程	$Y=0.6156x+0.0362$				

D 9.4.2 检出限和定量限

按照检测方法用空白样品制备含有样品基质的全过程空白溶液，并向其中加入接近于低浓度的目标物(0.05 $\mu\text{g/L}$ PCP)，分别计算其 S/N=3 和 S/N=10 时所对应的溶液浓度，即为各自的仪器检出限和仪器定量限。

测得 PCP 浓度为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 时信噪比为 16.2，可以计算出 PCP 的仪器检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，而仪器定量限为 0.03 $\mu\text{g/L}$ 。由于方法在测试样品时称取 1g 样品，最后用正己烷定容至 50mL 上机测试，因此相当于将样品稀释了 50 倍，因此方法检出限为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ ，方法定量限为 1.5 $\mu\text{g/kg}$ ，满足方法所要求的 5 $\mu\text{g/kg}$ 定量限。

D 9.4.3 精密度与准确度

为了评价方法的准确性，取实际皮革样品，并在空白样品中进行加标回收试验，每个浓度水平进行六次重复实验，计算回收率和 RSD，分析结果见表 D 9-4。

表 D 9-4 加标回收率和精密度

添加水平 (mg/L)	实测值 (mg/L)							RSD (%)	平均回 收率 (%)
	1	2	3	4	5	6	平均 值		
0.5	0.452	0.450	0.452	0.439	0.444	0.458	0.449	1.5	89.8
5.0	4.51	4.62	4.47	4.47	4.47	4.49	4.51	1.3	90.1

D 9.5 结论

由稳健性、线性范围、检出限和定量限、精密度和准确度的方法特性确认，表明新开发的皮革五氯苯酚 (PCP) 检测方法符合方法学要求，可在本实验实施。

D 10 气相色谱质谱联用法测定邻苯二甲酸酯类物质的方法验证**D 10.1 目的**

验证实验室是否具备按照美国 CPSC 方法，采用 GC-MS 法分析塑料样品中 8 种邻苯二甲酸酯类物质的能力。

D 10.2 方法摘要

验证方法按照美国 CPSC-CH-C1001-09.4 Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates 方法：将样品剪成碎片，或经过低温研磨成粉状或者粒状，用四氢呋喃完全溶解后加乙腈沉淀聚合物，过滤后用 GC-MS 测试，内标法定量。

D 10.3 试剂与仪器条件参数**D 10.3.1 试剂**

DIBP、DBP、DPENP、DHEXP、BBP、DEHP、DCHP、DINP 这 8 种标准品，以及内标物 BB，均购自 DrE 公司。

D 10.3.2 仪器条件

采用 Agilent 7890A-6975B 气相色谱-质谱仪进行分析，仪器条件经实验室优化后，参数如下：

表 D 10-1 仪器参数设置

色谱柱	DB-5MS 石英毛细管柱：30m（柱长）×0.25mm（内径）×0.25μm（膜厚）
流量	1.0mL/min
载气	氦气，纯度≥99.999%
柱温程序	50°C $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280°C $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 310°C (1 min) (0 min) (4 min)
进样口温度	290°C
色谱-质谱接口温度	290°C
进样量	1 μL
分流模式	无分流0.5min内加压35psi
电离能量	70eV
电离方式	EI
离子源温度	230°C
测定方式	选择离子监测（SIM）定量，参见表1。

表 D 10-2 8 种邻苯二甲酸酯的保留时间和特征离子

序号	名称	保留时间 min	选择离子 <i>m/z</i>	相对丰度 (相对于 149 <i>m/z</i>)
----	----	-------------	--------------------	-------------------------------

1	DIBP	4.91	149, 167, 205, <u>223</u>	223:9.6
2	DBP	5.25	149, 167, 205, <u>223</u>	223:4
3	DPENP	5.88	149, 219, <u>237</u>	237:6.1
4	DHEXP	6.53	149, 233, <u>251</u>	251:4.5
5	BBP	6.66	91.1, 149, <u>206</u>	206:27
6	DEHP	7.18	149, 167, <u>279</u>	279:32
7	DCHP	7.33	149, 167, <u>249</u>	249:4.5
8	DINP	7.8-8.9	149, 167, <u>293</u>	293:26

注：选择离子中的数字带下划线的为定量离子。

D 10.4 方法特性参数验证

D 10.4.1 线性范围

在本方法确定的试验条件下，选择从定量检出限的浓度到 10mg/L 的标准工作液试验，得到标准系列的测定结果见表 D 10-3。可以看出，邻苯二甲酸酯在两个数量级的范围内都有很好的线性，相关系数 R 为 0.9995 以上。

表 D 10-3 标准系列工作液的测定结果

测试物质	DIBP	DBP	DPENP	DHEXP	BBP	DEHP	DCHP	DINP
1mg/L 的峰面积	327375	364835	249920	336233	147034	211087	284238	33251
2mg/L 的峰面积	683239	766653	526669	699833	309744	450197	586738	60168
4mg/L 的峰面积	1260062	1399533	956082	1265966	558734	797772	1054660	105346
10mg/L 的峰面积	3126338	3497149	2425125	3213573	1457664	2066285	2687021	238316
20mg/L 的峰面积	6204855	6854259	4922094	6514707	2801507.8	4256527	5654140	484826
线性方程	$y=308417x+38086$	$y=340708x+55248$	$y=245265x+1016.3$	$y=324455x+5094$	$y=139869x+19907$	$y=212420x-15532$	$y=281776x-31784$	$y=23594x+9782.7$
相关系数 R	0.9999	0.9999	0.9998	0.9998	0.9995	0.9995	0.9991	0.9995

D 10.4.2 检出限和定量限

按照检测方法用空白样品制备含有样品基质的全过程空白溶液，并向其中加入接近于低浓度的目标物，分别计算其 S/N=3 和 S/N=10 时所对应的溶液浓度，即为各自的仪器检出限和仪器定量限，结果见表 3，可知 8 种增塑剂的仪器检出限为 0.09~0.30mg/L，而仪器定量限为 0.26~0.99mg/L。按照方法全过程，由于称取样品后的最终稀释倍数为 300 倍，因此将方法检出限分别定为 50mg/kg（DIBP、DBP、DPENP、DHEXP、BBP、DEHP、DCHP）和 100mg/kg（DINP）；方法定量限分别定为 150mg/kg（DIBP、DBP、DPENP、DHEXP、BBP、DEHP、DCHP）和 300mg/kg（DINP）。

表 D 10-4 检出限和定量限测定结果

测试物质	DIBP	DBP	DPENP	DHEXP	BBP	DEHP	DCHP	DINP
仪器检出限(mg/L) (3 倍 S/N 对应的浓度)	0.09	0.09	0.08	0.09	0.13	0.12	0.12	0.30
仪器定量限(mg/L) (10 倍 S/N 对应的浓度)	0.30	0.30	0.26	0.30	0.43	0.40	0.40	0.99
方法检出限(计算值, mg/kg)	27 (取为 50)	27 (取为 50)	24 (取为 50)	27 (取为 50)	39 (取为 50)	36 (取为 50)	36 (取为 50)	90 (取为 100)
方法定量限(计算值, mg/kg)	90 (取为 150)	90 (取为 150)	78 (取为 150)	90 (取为 150)	129 (取为 150)	120 (取为 150)	120 (取为 150)	297 (取为 300)

用空白样品溶液作为基质,实际配制含 DIBP、DBP、DPENP、DHEXP、BBP、DEHP、DCHP 浓度分别为 0.2mg/L,以及含 DINP 浓度为 0.3mg/L 的溶液,上机进行实测,结果其各个目标物信噪比均大于 3,因此上述检出限得到实际验证。

用空白样品溶液作为基质,实际配制含 DIBP、DBP、DPENP、DHEXP、BBP、DEHP、DCHP 浓度分别为 0.5mg/L,以及含 DINP 浓度为 1mg/L 的溶液,上机进行实测,结果其各个目标物的回收率均在 80%~110%之间,因此上述定量限得到实际验证。

D 10.4.3 正确度

选取两款含邻苯类增塑剂的阳性样品,并且根据其邻苯二甲酸酯的浓度水平,额外添加含有 8 种邻苯二甲酸酯 1000mg/kg 和 5000mg/kg 浓度水平,按方法进行加标回收的测定,测定结果见表 D 10-5。结果表明,加标回收率在 86.9%~112.6%之间,符合相关标准要求。

表 D 10-5 加标回收测定结果(单位 mg/kg)

样品	增塑剂	加标前浓度	加标浓度	加标后浓度	回收率%
白色 PVC 塑料	DIBP	0	5000	4869	97.4
	DBP	2445	5000	5399	108.0
	DPENP	0	5000	4687	93.7
	DHEXP	0	5000	4532	90.6
	BBP	0	5000	4769	95.4
	DEHP	0	5000	4658	93.2
	DCHP	0	5000	4598	92.0
	DINP	0	5000	4769	95.4
肉色 PVC 塑料	DIBP	0	1000	896	89.6
	DBP	0	1000	869	86.9
	DPENP	0	1000	876	87.6
	DHEXP	0	1000	947	94.7
	BBP	0	1000	954	95.4
	DEHP	1628	1000	1126	112.6
	DCHP	0	1000	894	89.4

样品	增塑剂	加标前浓度	加标浓度	加标后浓度	回收率%
	DINP	0	1000	946	94.6

D 10.4.4 精密度

为了验证方法的精密度，对已知含邻苯二甲酸酯的 PVC 塑料样品重复 6 次进行测试，测试结果见表 D 10-6，可以看出，2 种增塑剂的 RSD 分别为 4.5% 和 4.7%，均小于 10%，符合方法要求。

表 D 10-6 精密度试验结果

样品	增塑剂	测量值 mg/kg						平均值 mg/kg	RSD %
		1	2	3	4	5	6		
褐色 PVC 塑料	DEHP	46564	48674	45275	47684	43674	49643	46919	4.71
	DINP	6154	5956	6324	6474	5777	5864	6092	4.49

D 10.5 结论

由线性范围、检出限和定量限、精密度和准确度方法特性验证，本实验室具备按照 CPSC-CH-C1001-09.4 用 GC-MS 法检测塑料材料中 8 种邻苯二甲酸酯类增塑剂(DIBP、DBP、DPENP、DHEXP、BBP、DEHP、DCHP、DINP)含量的能力。89.8%~90.1%之间，RSD 均小于 2%，测定结果均在指标范围内，并能够符合实际检测要求。

D 11 紫外分光光度法测定纺织品六价铬的方法验证**D 11.1 目的**

验证实验室使用分光光度法测定纺织品中六价铬含量方法的可靠性和准确性,能达到 GB/T 17593.3-2006《纺织品重金属的测定第 3 部分:六价铬分光光度法》要求。

D 11.2 方法原理及步骤提要

样品用酸性汗液萃取后,在酸性条件下用二苯基碳酰二肼进行显色,在 540nm 波长下用分光光度计测定其吸光度,从而测出纺织品中六价铬的含量。

D 11.3 试剂与仪器条件参数**D 11.3.1 试剂**

- 1.六价铬标准溶液: 1000 $\mu\text{g/mL}$
2. 其他试剂按 GB/T 17593.3-2006 配备。

D 11.3.2 主要仪器

采用型号 XXXX 紫外可见分光光度计。

D 11.4 方法特性参数确证**D 11.4.1 标准曲线**

从分光光度计得到标准曲线,回归方程为 $y = 2.74497x - 0.00029$,线性方程相关系数 $R=0.99934$,结果见表 D 11-1。

表 D 11-1 校准标准溶液结果

序号	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	吸光度
1	0.000	0.000
2	0.010	0.025
3	0.020	0.056
4	0.040	0.112
5	0.060	0.163

D 11.4.2 方法检出限

取纺织品六价铬阴性样品,按 GB/T 17593.3-2006 方法进行 20 次全程试剂空白样品测定,计算其 10 倍标准差所对应的待测物含量,结果见表 D 11-2。

表 D 11-2 方法检出限结果

序号	吸光度	序号	吸光度
1	0.001	11	0.005
2	0.004	12	0.006
3	0.003	13	0.002
4	0.011	14	0.009
5	0.005	15	0.001

6	0.005	16	0.001
7	0.007	17	0.006
8	0.006	18	0.006
9	0.004	19	0.006
10	0.003	20	0.006
10 倍标准差			0.026
根据工作曲线 ($y=2.74497x - 0.00029$) 计算对应浓度 c ($\mu\text{g/mL}$)			0.0096
根据公式 $X = \frac{CVF}{m}$ 计算对应被测物含量 (mg/kg)			0.048
GB/T 17593.3-2006 方法检出限 (mg/kg)			0.20

D 11.4.3 精密度

GB/T 17593.3-2006 标准中规定了精密度要求：相同操作者、设备和方法的短时间内平行样的两次测试结果，绝对差不超过平均值 10%，超过 10% 的情况不超过 5%。

实验室操作员 A 和 B，分别对某纺织阳性样品进行短时间内的 20 次平行测试进行精密度验证，结果见 D 11-3。

表 D 11-3 精密度验证结果

操作者	序号	含量 (mg/kg)	两次测试结果 平均值	两次测试结果 绝对差	绝对差/平均值
A	1	0.381			
	2	0.42	0.4005	0.039	9.74%
	3	0.415	0.4175	0.005	1.20%
	4	0.435	0.425	0.02	4.71%
	5	0.405	0.42	0.03	7.14%
	6	0.371	0.388	0.034	8.76%
	7	0.395	0.383	0.024	6.27%
	8	0.365	0.380	0.030	7.89%
	9	0.382	0.3735	0.017	4.55%
	10	0.400	0.391	0.018	4.60%
	11	0.382	0.391	0.018	4.60%
	12	0.436	0.409	0.054	13.20%
	13	0.402	0.419	0.034	8.11%
	14	0.412	0.407	0.010	2.46%
	15	0.425	0.4185	0.013	3.11%
	16	0.385	0.405	0.040	9.88%
	17	0.376	0.3805	0.009	2.37%
	18	0.395	0.3855	0.019	4.93%

	19	0.416	0.4055	0.021	5.18%
	20	0.421	0.4185	0.005	1.19%
	21	0.407	0.414	0.014	3.38%
	22	0.392	0.3995	0.015	3.75%
B	1	0.395			
	2	0.416	0.4055	0.021	5.18%
	3	0.423	0.4195	0.007	1.67%
	4	0.385	0.404	0.038	9.41%
	5	0.376	0.3805	0.009	2.37%
	6	0.365	0.3705	0.011	2.97%
	7	0.389	0.377	0.024	6.37%
	8	0.403	0.396	0.014	3.54%
	9	0.413	0.408	0.010	2.45%
	10	0.374	0.3935	0.039	9.91%
	11	0.392	0.383	0.018	4.70%
	12	0.41	0.401	0.018	4.49%
	13	0.403	0.4065	0.007	1.72%
	14	0.416	0.4095	0.013	3.17%
	15	0.396	0.406	-0.02	4.93%
	16	0.378	0.387	0.018	4.65%
	17	0.392	0.385	0.014	3.64%
	18	0.416	0.404	0.024	5.94%
	19	0.423	0.4195	0.007	1.67%
	20	0.382	0.4025	-0.041	10.19%
	21	0.394	0.388	0.012	3.09%
	22	0.374	0.384	0.020	5.21%

操作员 A 和 B 分别进行了 22 次平行试验，其中两次测试结果绝对差超过平均值 10% 的情况分别都是 1 次，低于 5%。满足 GB/T 17593.3-2006 标准精密度的要求。

D 11.4.4 准确度

分别取 0.4mL、10 μ g/mL 标液做空白回收率，结果见表 D 11-4。

表 D 11-4 精密度验证结果

序号	浓度 (μ g/mL)	平均值	回收率 (%)
1	0.046	0.048	96.0
2	0.049		

D 11.5 结论

方法中规定了测定低限为 0.20 mg/kg，试验证明，实验室的检测限能够满足方法的要求。实验室的精密度为 4.53%，小于 5%，回收率为 96.0%，满足回收率要求在 90%~110%之间的要求，这证明实验室的精密度和回收率能够满足方法的要求。分光光度计测定纺织品中六价铬含量的方法灵敏度高，重现性好，能满足实验室的检测要求。

D 12 紫外分光光度法测定纺织品人造板及饰面人造板的甲醛释放量的方法验证**D 12.1 目的**

验证实验室是否具备用正确使用 GB/T 17657-2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》第 4.59 条款甲醛释放量干燥器法的能力。

D 12.2 方法原理及步骤提要

待测样品经制好并平衡处理后，在一定温度下，把已知表面积样品放入干燥器中，放置 24 小时，样品释放出的甲醛被一定体积的水吸收。通过加入乙酰丙酮与水中的甲醛反应生成黄色衍生物，该物质可以被 UV-VIS 在 412nm 处测定并获得水中甲醛含量。

D 12.3 试剂与仪器条件参数**D 12.3.1 试剂**

1. 水中甲醛标准物质 GBW(E)081701 (100 μ g/mL)
2. 其他试剂按 GB/T 17657-20136 配备。

D 12.3.2 主要仪器

1. 紫外可见分光光度计 (UV-VIS)，品牌：普析通用；型号：TU-1901。
2. 样品平衡仓，湿度控制 65 \pm 5%RH，温度 20 \pm 2 $^{\circ}$ C

D 12.4 方法特性参数确证**D 12.4.1 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，在不同试验日期内共进行 3 次独立试验(见表 D 12-1)。从实验结果可见，不同试验日期个元素的线性相关系数 r 均大于 0.998，满足标准中相关系数和 GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的要求。

表 D 12-1 标准曲线线性

浓度 (mg/L)		0	0.2	0.5	1	2	5	线性相关系数 R
吸光值	1	0.0239	0.0641	0.1255	0.2477	0.6392	0.0239	0.9999
	2	0.0224	0.0647	0.1309	0.2694	0.6745	0.0224	0.9999
	3	0.0267	0.0673	0.1304	0.2601	0.6502	0.0267	0.9999

D 12.4.2 检出限和定量限

采用空白标准偏差法，取某木制品甲醛阴性样品，分别按照检测方法进行 10 个独立测试，样品空白平均值加上 3 倍的重复性标准偏差为检出限 (见表 D 12-2)。从实验结果可见，此时甲醛的定量限为 0.009mg/L。该方法中没有对定量限提出要求，但该检测能力，低于产品限量 1.5mg/L 的 1/10，满足客户和实验室要求。

表 D 12-2 方法检出限结果

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
结果	0.0013	0	0.0008	-0.0010	-0.0016	0.001	0.0011	-0.0006	0.0002	-0.0008
平均值	0									
LOD (3 倍标准偏差) mg/L	0.003									
LOQ (3 倍 LOD) mg/L	0.009									

D 12.4.3 精密度和正确度

采用阴性样品加标法，添加浓度一般应包括最低浓度水平和最高浓度水平（或关注浓度）。通过计算测量平均值、回收率和相对标准偏差（见表 D 12-3），来验证实验室的相关测试能力。该方法中对于精密度和正确度并没有给出具体要求，因此参照 GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的要求进行判定。实验结果证明，实验室应用该方法进行测试，方法的精密度和正确度满足 GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的要求，具备达到该精密度和正确度的能力（见表 D 12-3）。

表 D 12-3 精密度结果

加标浓度 (mg/L)	测试结果 (mg/L)			平均值 (mg/L)	回收率 (%)	回收率平均值	精密度 (% RSD)
	1	2	3				
0.100	0.0901	0.0916	0.0947	0.0921	92.1	92%	3%
2.000	2.0202	2.0078	2.0210	2.0163	100.8		
5.000	5.0529	5.0991	5.0875	5.0798	101.6		

D 12.5 结论

经检测限，线性范围，精密度和正确度的方法特性验证，相关的结果均优于或达到标准要求，因此本实验室具备使用 GB/T 17657-2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》第 4.59 条款甲醛释放量干燥器法的能力。