



# 中华人民共和国国家标准

GB 5009.295—2023

## 食品安全国家标准 化学分析方法验证通则

2023-09-06 发布

2024-09-06 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会  
国家市场监督管理总局 发布

## 目 次

|       |               |   |
|-------|---------------|---|
| 1     | 范围            | 1 |
| 2     | 术语和定义         | 1 |
| 2.1   | 方法验证          | 1 |
| 2.2   | 定性方法          | 1 |
| 2.3   | 定量方法          | 1 |
| 2.4   | 关注浓度          | 1 |
| 2.5   | 特异性           | 1 |
| 2.6   | 检出限           | 1 |
| 2.7   | 定量限           | 1 |
| 2.8   | 测定范围          | 1 |
| 2.9   | 正确度           | 1 |
| 2.10  | 重复性           | 1 |
| 2.11  | 再现性           | 2 |
| 2.12  | 稳定性           | 2 |
| 2.13  | 稳健性           | 2 |
| 2.14  | 中间精密度         | 2 |
| 2.15  | 线性范围          | 2 |
| 2.16  | 检出概率          | 2 |
| 3     | 化学分析方法验证一般要求  | 2 |
| 3.1   | 性能参数的选择       | 2 |
| 3.2   | 代表性食品的选择      | 3 |
| 3.3   | 验证样品的要求       | 3 |
| 3.4   | 数据处理要求        | 3 |
| 4     | 化学分析方法性能参数的验证 | 3 |
| 4.1   | 方法性能参数的验证     | 3 |
| 4.1.1 | 特异性           | 3 |
| 4.1.2 | 检出限           | 4 |
| 4.1.3 | 定量限           | 4 |
| 4.1.4 | 测定范围          | 5 |
| 4.1.5 | 正确度           | 5 |
| 4.1.6 | 精密度           | 6 |
| 4.1.7 | 稳定性           | 7 |
| 4.1.8 | 稳健性           | 7 |

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 4.2 方法等效性验证 .....           | 7  |
| 4.2.1 验证要求 .....            | 7  |
| 4.2.2 验证方法 .....            | 8  |
| 附录 A 化学分析方法验证用食品样品分类表 ..... | 9  |
| 附录 B 方法的稳健性试验 .....         | 12 |

# 食品安全国家标准

## 化学分析方法验证通则

### 1 范围

本标准规定了食品安全国家标准化学分析方法验证的通用要求。  
本标准适用于食品安全国家标准化学分析方法制定和修订过程中的验证。

### 2 术语和定义

#### 2.1 方法验证

提供客观有效证据证实分析方法性能参数满足方法预期用途的试验活动。

#### 2.2 定性方法

根据目标分析物特定性质鉴定其在样品中是否存在的分析方法。

#### 2.3 定量方法

在满足规定的精密度和正确度的条件下,测定目标分析物的浓度或量的分析方法。

#### 2.4 关注浓度

对判断样品中目标分析物是否符合法规或标准要求有决定意义的浓度。

#### 2.5 特异性

分析方法区分目标分析物和干扰物质的能力。

#### 2.6 检出限

在一定的置信水平下,样品中目标分析物能被定性检测的最低浓度或量。

#### 2.7 定量限

在满足规定的正确度和精密度的条件下,样品中目标分析物能被测定的最低浓度或量。

#### 2.8 测定范围

在规定的正确度和精密度的条件下,方法定量测定样品中目标分析物最低和最高浓度或量的区间。

#### 2.9 正确度

在规定试验条件下多次测定的平均值与参考量值间的一致程度。

#### 2.10 重复性

在同一实验室,由同一人操作,使用相同的设备,用同样方法检测同一样品获得独立测量结果的精密度。

2.11 再现性

在不同实验室,用同样方法检测同一样品获得独立测量结果的精密度。

2.12 稳定性

在一定时间内,标准溶液、样品溶液或样品基质中目标分析物不发生显著性变化的程度。

2.13 稳健性

分析方法对试验条件微小变化的不敏感性,试验条件包括温度、湿度、光照等。

2.14 中间精密度

在同一实验室,在一个较长时间内(关注试验条件微小变化,如温度、湿度、光照等),用同样方法检测同一样品获得独立测量结果的精密度。

2.15 线性范围

在一定显著性水平下,用线性计算模型来定义仪器响应与浓度(或量)的关系,符合该计算模型的最低浓度(或量)和最高浓度(或量)的区间。

2.16 检出概率

在规定的浓度和置信水平下,分析方法检出目标分析物的概率。

3 化学分析方法验证一般要求

3.1 性能参数的选择

3.1.1 对于定性方法,实验室内、实验室间验证参数应包括方法的特异性和检出限。

3.1.2 对于定量方法,实验室内验证参数应包括方法的特异性、检出限、定量限、测定范围、正确度、重复性。实验室间验证参数应包括方法的检出限、定量限、测定范围、正确度和再现性。

3.1.3 当分析方法对温度、湿度、光照等试验条件的微小变化较为敏感时,应考察方法的稳健性,同时应计算中间精密度指标。

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

3.1.5 当缺少标准物质的稳定性文献数据时,应验证其稳定性。

3.1.6 实验室内和实验室间验证参数的选择见表 1。

表 1 性能参数的选择

| 方法类型 | 验证阶段 | 特异性 | 检出限 | 定量限 | 测定范围 | 正确度 | 重复性 | 再现性 | 稳定性 | 稳健性 |
|------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 定性方法 | 实验室内 | √   | √   | —   | —    | —   | —   | /   | —   | —   |
|      | 实验室间 | √   | √   | —   | —    | —   | /   | —   | —   | —   |
| 定量方法 | 实验室内 | √   | √   | √   | √    | √   | √   | /   | —   | —   |
|      | 实验室间 | —   | √   | √   | √    | √   | /   | √   | —   | —   |

注：“√”表示必选参数，“—”表示可选参数，“/”表示不适用。

## 3.2 代表性食品的选择

3.2.1 方法验证时,代表性食品的选择应优先考虑检测目标分析物的性质和食品样品的特性,再考虑法规限量要求涉及的食物种类或高风险的食物种类。代表性食品的选择参见附录 A。

3.2.2 实验室内验证时,原则上应按照方法适用范围验证代表性食物种类,每个食物种类至少选择一种食物子类,每个食物子类至少选择一种代表性食品。

3.2.3 实验室间验证时,对于方法适用食物种类不超过 3 个的,应验证全部食物种类;对于方法适用食物种类超过 3 个的,应验证至少 3 个食物种类。每个食物种类至少选择一种食物子类,每个食物子类至少选择一种代表性食品。

## 3.3 验证样品的要求

3.3.1 验证样品可选择有证标准物质/标准样品、符合能力验证要求的质控样品或标准添加样品。

3.3.2 选择有证标准物质/标准样品进行验证时,至少 3 个浓度水平,包含方法测定范围的最低浓度、中间浓度(一般为关注浓度)和最高浓度。

3.3.3 选择符合能力验证要求的质控样品进行验证时,可按照下述方法制备验证样品:

- a) 样品基质的选择应具有代表性,能满足方法的预期用途。
- b) 对于一种样品基质,至少要求 3 个浓度的添加水平,包含方法测定范围的最低浓度、中间浓度(一般为关注浓度)和最高浓度,并对其均匀性和稳定性进行测试。

3.3.4 选择标准添加样品进行验证时,可按照下述方法制备验证样品:

- a) 样品基质的选择应具有代表性,能满足方法的预期用途。
- b) 对于一种样品基质,至少要求 3 个浓度的添加水平,包含方法测定范围的最低浓度、中间浓度(一般为关注浓度)和最高浓度。

## 3.4 数据处理要求

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

## 4 化学分析方法性能参数的验证

### 4.1 方法性能参数的验证

#### 4.1.1 特异性

##### 4.1.1.1 验证要求

应验证分析方法区分目标分析物和其他物质的能力,不应存在导致目标分析物定性错误和影响定量准确的干扰因素(信号、干扰峰等)。

##### 4.1.1.2 验证方法

分析与方法适用范围相匹配的代表性样品,检查是否存在导致目标分析物定性错误和/或影响定量准确的干扰(信号、峰等);在代表性样品中添加一定浓度的有可能干扰目标分析物定性和/或定量的物质,然后进行分析,检查是否能有效识别这些干扰物质。

#### 4.1.2 检出限

##### 4.1.2.1 验证要求

目标分析物在检出限水平的检出概率应不低于 95%(在 95%置信水平下);对于每种代表性样品基质需要独立验证其检出限。

##### 4.1.2.2 验证方法

###### 4.1.2.2.1 估算方法

检出限的估算方法包括:

- a) 信噪比法(适用于光谱法、色谱法、质谱法):向空白样品基质添加目标分析物,信噪比为 3 时的添加浓度作为估算检出限。
- b) 空白标准偏差法(适用于空白样品非零响应值的方法):通过分析大量的样品空白来确定检出限,独立测试的次数应不少于 10 次( $n \geq 10$ ),计算出样品空白响应值的标准偏差,样品空白响应值的平均值加上 3 倍的标准偏差所对应的浓度即为估算检出限。
- c) 校准方程估算法(适用于仪器法):如果在检出限或接近检出限的样品数据无法获得时,以  $3S/b$ ( $S$  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。
- d) 逐级稀释法(适用于所有方法):按一定浓度间隔对目标分析物进行逐级稀释,按照待验证方法进行检测,当目标分析物刚好能检出的浓度即为估算检出限。

###### 4.1.2.2.2 测定方法

选取空白样品基质至少 20 个平行样,分别添加估算检出限浓度的目标分析物,当目标分析物的检出概率不低于 95%时,定为检出限;空白样品无法获得时,可采用同位素标记化合物或结构类似物进行验证。

#### 4.1.3 定量限

##### 4.1.3.1 验证要求

定量限应采用同样浓度的有证标准物质/标准样品、质控样品或标准添加样品进行验证,其正确度和精密度应满足方法和法规要求,定量限加上样品在关注浓度标准偏差的 3 倍应小于关注浓度。对于有限量值的目标分析物,定量限应为限量值的 0.5 倍或以下。

##### 4.1.3.2 验证方法

###### 4.1.3.2.1 估算方法

定量限的估算方法包括:

- a) 向空白样品基质中添加目标分析物,以信噪比为 10 时的添加浓度作为估算定量限。
- b) 以 3 倍检出限作为估算定量限。
- c) 以样品空白响应值的平均值加上 10 倍的标准偏差所对应的浓度作为估算定量限。

###### 4.1.3.2.2 测定方法

对于每种代表性样品基质,采用定量限浓度水平的有证标准物质/标准样品、质控样品或标准添加样品进行独立检测,至少检测 6 个平行样品,并进行数据统计分析,若在该浓度的测定结果的正确度和精密度均满足表 2~表 4 的要求,则可将该浓度作为方法的定量限。

#### 4.1.4 测定范围

方法的测定范围应覆盖方法的关注浓度,其验证要求如下:

- a) 至少需要验证方法测定范围的最低浓度和最高浓度的正确度和精密度;对于有限量值的目标分析物,还应验证限量值浓度的正确度和精密度。
- b) 若方法的测定范围呈线性,并采用标准曲线法定量,则定量方法标准曲线的线性相关系数应大于等于 0.99,并具有 5 个或 5 个以上数据点(不包括 0 点)。

#### 4.1.5 正确度

##### 4.1.5.1 验证要求

分析方法的正确度应满足表 2 要求。

表 2 不同浓度对方法正确度的要求( $n \geq 6$ )

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

##### 4.1.5.2 验证方法

###### 4.1.5.2.1 采用有证标准物质/标准样品或质控样品验证方法的正确度

优先采用有证标准物质/标准样品或质控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 个浓度的有证标准物质/标准样品或质控样品,并包含方法测定范围的最低浓度、中间浓度(一般为关注浓度)和最高浓度;对于每一浓度,需要至少进行 6 次平行独立试验,计算平均值和有证标准物质/标准样品或质控样品示值的相对偏差。

###### 4.1.5.2.2 使用标准添加样品验证方法的正确度

当无有证标准物质/标准样品或质控样品时,正确度可以通过测定标准添加样品中已知量目标分析物的回收率获得;添加浓度和平行测定次数同 4.1.5.2.1。验证方法如下:

- a) 选择空白或低浓度(不应高于最低添加浓度)样品,添加方法测定范围的最低浓度、中间浓度(一般为关注浓度)和最高浓度。
- b) 计算每个样品中目标分析物的浓度,计算每个浓度的平均回收率。



4.1.6 精密度

4.1.6.1 重复性精密度

4.1.6.1.1 重复性精密度要求

定量分析方法的重复性相对标准偏差应符合表 3 的要求。

表 3 定量分析方法在目标分析物质量分数范围内的重复性相对标准偏差的要求

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

4.1.6.1.2 重复性精密度验证方法

4.1.6.1.2.1 采用有证标准物质/标准样品或质控样品验证方法的重复性精密度

验证方法同 4.1.5.2.1, 可与正确度的验证合并进行, 计算每一种样品基质每一浓度的相对标准偏差。

4.1.6.1.2.2 采用标准添加样品验证方法的重复性精密度

验证方法同 4.1.5.2.2, 可与正确度的验证合并进行, 计算每一种样品基质每一浓度的相对标准偏差。

4.1.6.2 再现性精密度

4.1.6.2.1 再现性精密度要求

定量分析方法的再现性相对标准偏差应符合表 4 的要求。

表 4 定量分析方法在目标分析物质量分数范围内的再现性相对标准偏差的要求

| 质量分数( $\rho$ )   | 再现性相对标准偏差   |
|--|-------------|
| $\rho \leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$                              | $\leq 40\%$ |
| $1 \mu\text{g}/\text{kg} < \rho \leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$   | $\leq 30\%$ |
| $10 \mu\text{g}/\text{kg} < \rho \leq 100 \mu\text{g}/\text{kg}$ | $\leq 20\%$ |
| $100 \mu\text{g}/\text{kg} < \rho \leq 10 \text{g}/\text{kg}$    | $\leq 15\%$ |
| $10 \text{g}/\text{kg} < \rho \leq 100 \text{g}/\text{kg}$       | $\leq 10\%$ |
| $\rho > 100 \text{g}/\text{kg}$                                  | $\leq 5\%$  |

#### 4.1.6.2.2 再现性精密度验证方法

对于方法的再现性精密度,每种样品应至少验证 3 个浓度,并包含方法测定范围的最低浓度、中间浓度(一般为关注浓度)和最高浓度,每个浓度每个实验室应至少 2 次平行测定。

#### 4.1.6.3 中间精密度

##### 4.1.6.3.1 中间精密度要求

中间精密度要求同 4.1.6.2.1。

##### 4.1.6.3.2 中间精密度验证方法

验证方法同 4.1.6.1.2,但需在 3 个不同日期并尽可能采用不同人员、不同设备和不同环境条件下完成,计算每种样品基质每个浓度的中间精密度。

#### 4.1.7 稳定性

##### 4.1.7.1 稳定性要求

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

##### 4.1.7.2 稳定性验证方法

根据标准溶液或试样溶液的性质,选择不同的储存条件和时间间隔,采用同样的分析方法和分析条件对标准溶液或样品溶液中的目标分析物进行测定。

##### 4.1.7.3 稳定性验证结果评价

4.1.7.3.1 对于只有 2 个时间点检测结果的分析目标物稳定性可采用式(1)进行评估。

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

式中:

$\rho_i$  ——  $i$  时间点目标分析物的测定浓度;

$\rho_0$  —— 初次目标分析物的测定浓度;

$U_E$  —— 仪器方法(不含样品前处理步骤)在  $\rho_0$  浓度的扩展不确定度,  $U_E \leq 15\%$ 。

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

##### 4.1.8 稳健性

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

#### 4.2 方法等效性验证

##### 4.2.1 验证要求

分析方法标准中,相同测定范围的不同分析方法,检测结果应没有显著差异。

#### 4.2.2 验证方法

4.2.2.1 至少选择 3 种代表性样品,每种代表性样品至少采用待验证方法检测关注浓度的标准物质/标准样品或标准添加样品不少于 6 个。

4.2.2.2 可采用  $t$  检验法、 $F$  检验法、Bland-Altman 统计图法、测量不确定度法或双向单侧  $t$  检验法等检验 2 个或多个方法间检测数据的一致性。

附 录 A  
化学分析方法验证用食品样品分类表

化学分析方法验证用食品样品分类表见表 A.1。

表 A.1 化学分析方法验证用食品样品分类表

| 食品种类      | 食品子类    | 代表性食品  |
|-----------|---------|--|
| 乳与乳制品     | 液态乳     | 巴氏杀菌乳、灭菌乳  |
|           | 其他乳制品   | 粉状乳制品、炼乳、发酵乳、干酪、乳脂   |
| 肉与肉制品     | 动物肉类    | 畜禽肉、畜禽副产品  |
|           | 动物肉制品   | 预制肉制品(包括副产品)、熟肉制品(包括副产品)、肠衣                                  |
| 蛋与蛋制品     | 禽蛋      | 鲜蛋   |
|           | 再制蛋     | 卤蛋、皮蛋(松花蛋)、咸蛋  |
|           | 蛋制品     | 脱水蛋制品、热凝固蛋制品、冷冻蛋制品   |
| 动物性水产及其制品 | 动物性水产品  | 鱼类、虾类、蟹类、贝类  |
|           | 动物性水产制品 | 冷冻水产制品、预制水产品(半成品)、熟制水产品                                      |
| 蜂产品       | 蜂蜜      | 蜂蜜   |
|           | 蜂花粉     | 蜂花粉  |
|           | 其他蜂产品   | 蜂胶、蜂王浆   |
| 谷物及其制品    | 谷物      | 稻谷、小麦、玉米   |
|           | 谷物制品    | 谷物初级加工品、谷物粉类制成品(半成品)   |
| 豆类及其制品    | 干豆      | 大豆、绿豆、豌豆   |
|           | 豆制品     | 非发酵豆制品、发酵豆制品、干豆研磨制品(粉、碎)                                     |
|           | 豆类提取物   | 豆类蛋白   |
| 蔬菜及其制品    | 蔬菜      | 根菜类、白菜类、甘蓝类、芥菜类、茄果类、豆类(蔬菜)、瓜类(蔬菜)、葱蒜类、叶菜类、薯芋类、水生蔬菜、多年生蔬菜、芽苗类 |
|           | 蔬菜制品    | 干制蔬菜、腌渍蔬菜、蔬菜泥(酱)   |
| 水果及其制品    | 水果      | 仁果类、核果类、浆果类、柑橘类、聚复果类、荔果类、荚果类、果用瓜类                            |
|           | 水果制品    | 水果罐头、水果干、果酱、蜜饯凉果   |
| 食用菌及其制品   | 鲜食用菌    | 伞菌类、耳类、块类  |
|           | 食用菌制品   | 干制食用菌、腌渍的食用菌   |
| 藻类及其制品    | 藻类      | 海水藻、淡水藻  |
|           | 藻类制品    | 干制藻类、腌渍藻类  |
| 坚果与籽类及其制品 | 坚果与籽类   | 核桃、板栗(栗)、腰果、咖啡豆  |
|           | 坚果与籽类制品 | 坚果与籽类的泥(酱)、腌制坚果与籽类制品   |

表 A.1 化学分析方法验证用食品样品分类表（续）

| 食品种类                           | 食品子类                                | 代表性食品                      |
|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| 水、饮料及<br>冷冻饮品                  | 水                                   | 包装饮用水                      |
|                                | 饮料                                  | 果蔬汁类饮料、茶类饮料、咖啡类饮料、蛋白饮料     |
|                                | 固体饮料                                | 果蔬固体饮料、茶固体饮料、咖啡固体饮料、蛋白固体饮料 |
|                                | 冷冻饮品                                | 冰淇淋类、雪糕类                   |
| 酒类                             | 蒸馏酒                                 | 白酒、白兰地、伏特加                 |
|                                | 发酵酒                                 | 葡萄酒、啤酒、黄酒                  |
|                                | 配制酒                                 | 蒸馏酒的配制酒、发酵酒的配制酒            |
|                                | 食用酒精                                | 食用酒精                       |
| 油脂及其制品                         | 油和脂肪                                | 植物油、动物油脂                   |
|                                | 油脂制品                                | 氢化植物油、黄油、植脂奶油              |
| 食用淀粉及其制品                       | 食用淀粉                                | 谷物淀粉、豆类淀粉、薯芋类淀粉            |
|                                | 淀粉制品                                | 粉丝、粉圆、虾味片                  |
| 糖类                             | 原糖                                  | 甘蔗原糖、甜菜原糖                  |
|                                | 白糖及白糖制品                             | 白砂糖、绵白糖、冰糖                 |
|                                | 其他糖和糖浆                              | 赤砂糖、红糖、淀粉糖                 |
| 糖果、巧克力<br>和果冻                  | 巧克力及巧克力制品                           | 巧克力类                       |
|                                | 糖果                                  | 硬糖、软糖、胶基糖果                 |
|                                | 果冻                                  | 果冻                         |
| 茶及其制品<br>和代茶制品                 | 茶                                   | 红茶、黑茶、绿茶                   |
|                                | 代茶制品                                | 苦丁茶、菊花、罗汉果                 |
| 调味品                            | 食用盐                                 | 食用盐                        |
|                                | 味精                                  | 味精                         |
|                                | 香辛料                                 | 香辛料(粉)、香辛料油、香辛料酱           |
|                                | 复合调味料                               | 鸡精、辣椒酱                     |
|                                | 食醋                                  | 食醋                         |
|                                | 酱油                                  | 酱油                         |
| 以谷物、豆类或<br>薯类粉(颗粒)为<br>主要原料的产品 | 速冻面米制品                              | 生面米制品、熟面米制品                |
|                                | 膨化食品                                | 薯片                         |
|                                | 方便食品                                | 方便面                        |
|                                | 饼干                                  | 饼干                         |
|                                | 面包                                  | 面包                         |
|                                | 其他以谷物(粉)、(豆)粉<br>或薯类(粉)为主要原料<br>的产品 | 发酵面(米)制品、油炸面(米)制品、冲调谷物制品   |

表 A.1 化学分析方法验证用食品样品分类表（续）

| 食品种类       | 食品子类                    | 代表性食品                       |
|------------|-------------------------|-----------------------------|
| 特殊膳食用食品    | 婴幼儿配方食品（特殊医学用途婴儿配方食品除外） | 乳基婴幼儿配方食品、豆基婴幼儿配方食品         |
|            | 婴幼儿辅助食品                 | 婴幼儿谷类辅助食品、婴幼儿罐装辅助食品、辅食营养补充品 |
|            | 特殊医学用途配方食品              | 特殊医学用途婴儿配方食品、其他特殊医学用途配方食品   |
| 用于食品的微生物产品 | 真菌类微生物产品                | 酵母类制品、其他真菌类制品               |
|            | 细菌类微生物产品                | 用于发酵的细菌制品、其他用途的细菌制品         |
| 其他         | 胶原蛋白肽                   | 胶原蛋白肽                       |

**附 录 B**  
**方法的稳健性试验**

**B.1** 本标准推荐采用的是数理统计学家尤登设计的稳健性试验,稳健性试验方法见表 B.1。

**表 B.1 稳健性试验方法**

| 7 因素<br>(2 水平) | 试验次数 |   |   |   |   |   |   |   |
|----------------|------|---|---|---|---|---|---|---|
|                | 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 |
| F 或 f          | F    | f | f | F | F | f | f | F |
| G 或 g          | G    | g | g | G | g | G | G | g |
| 测定值            | s    | t | u | v | w | x | y | z |

**B.2** 方法的稳健性是通过慎重地对方法引入某些小的改变并检查其影响结果来测试的。方法稳健性试验的第一步,确定需要评价的 7 个变量。如这些变量可以是试样量、干燥温度、干燥时间、试剂浓度、搅拌速度、滤纸种类等。每个变量取 2 个不同的水平,如试剂浓度选取推荐浓度的±10%,加热时间选取推荐时间的±10%,或者取 2 种不同类型的滤纸等。2 个水平应具有方法常规使用的类型和大小的代表性。如表 B.1 所示,列出环境等方面的 7 个因素 A~G,每个因素 2 个水平,即 A、a、B、b、C、c、D、d、E、e、F、f、G、g,例如,A 表示 1.2 g 试样,a 表示 0.8 g 试样。然后按照表中 8 种组合方式可得 8 个测定值 s、t、u、v、w、x、y、z,即做 8 次测定可求出 7 个因素的影响程度。如若只需 5 个因素,则删去表 B.1 中 F 行和 G 行。

**B.3** 将 8 个测定值按因素字母的大写和小写分成 2 组,计算各个因素的影响。如第一个因素从 A~a 变化的影响可由  $1/4(s+t+u+v)$  和  $1/4(w+x+y+z)$  之间的差值给出。应当指出的是所有其他因素在上述两组的每一组中两个水平都出现了两次,这样由 B~G 所带来的影响都被由 b~g 的影响抵消了。以此类推,按照下列步骤可求得环境因素变化而引起影响的大小:

- a) 选择 s~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,如式(B.1)~式(B.7)。

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

.....( B.1 )

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

.....( B.2 )

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

.....( B.3 )

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

.....( B.4 )

$$1/4(s + u + x + z) - 1/4(t + v + w + y) = E - e = d_5 \quad \dots\dots\dots ( B.5 )$$

$$1/4(s + v + w + z) - 1/4(t + u + x + y) = F - f = d_6 \quad \dots\dots\dots ( B.6 )$$

$$1/4(s + v + x + y) - 1/4(t + u + w + z) = G - g = d_7 \quad \dots\dots\dots ( B.7 )$$

- b) 通过将差值  $d_i$  与该分析方法在相同条件下重复测定的标准偏差相比较,可判断因素的影响是否显著。如果差值大于 2 倍标准偏差,则该因素的影响是显著的,对影响显著的因素,在最后描述分析方法时,应当特别注意这些变量,并指出它们必须非常小心地控制,在标准方法文本中应作出严格的规定。
- c) 用式(B.8)计算环境等因素引起的标准偏差。

$$S = \sqrt{\frac{2}{7} \sum_{i=1}^7 d_i^2} \quad \dots\dots\dots ( B.8 )$$

式中:

$S$  ——环境等因素引起的标准偏差;

$d_i$  ——第  $i$  个因素的差值。

$S$  是该方法对环境等因素的稳健性的综合表达,求得的  $S$  越小越好,说明环境因素的变化对方法的影响越小。当  $S$  明显大于中间精密度条件下的标准偏差时,说明环境等因素总体上对分析结果有显著影响(即使单一因素的影响不显著),即方法的稳健性较差,需进一步对相关条件进行优化或严格规定。