



中华人民共和国国家标准

GB 31604.59—2023

食品安全国家标准 食品接触材料及制品 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
3	食品接触材料及制品化学分析方法验证的一般要求	1
4	残留量分析方法的验证	2
4.1	代表性材质(或制品)的选择和验证样品的要求	2
4.1.1	代表性材质(或制品)的选择	2
4.1.2	验证样品的要求	2
4.1.3	样品储运	2
4.2	残留量分析方法性能参数的验证	2
4.2.1	特异性	2
4.2.2	检出限	3
4.2.3	定量限	3
4.2.4	测定范围	4
4.2.5	正确度	4
4.2.6	精密度	5
4.2.7	稳定性	6
4.2.8	稳健性	6
4.3	方法等效性验证	7
4.3.1	验证要求	7
4.3.2	验证方法	7
4.4	数据处理要求	7
5	特定迁移量分析方法的验证	7
5.1	代表性材质(或制品)、食品模拟物的选择和验证用浸泡液的要求	7
5.1.1	代表性材质(或制品)的选择	7
5.1.2	食品模拟物的选择	7
5.1.3	验证用浸泡液的要求	7
5.1.4	样品储运	8
5.2	浸泡液中目标分析物含量分析方法性能参数的验证	8
5.2.1	特异性	8
5.2.2	检出限	8
5.2.3	定量限	9
5.2.4	测定范围	9
5.2.5	正确度	9
5.2.6	精密度	10
5.2.7	稳定性	11
5.2.8	稳健性	11
5.3	浸泡液中目标分析物含量与特定迁移量的换算	11

5.4 方法等效性验证	12
5.4.1 验证要求	12
5.4.2 验证方法	12
5.5 数据处理要求	12
附录 A 食品接触材料及制品化学分析方法验证用材质分类	13

食品安全国家标准

食品接触材料及制品

化学分析方法验证通则

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品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食品接触材料及制品化学分析方法制定和修订过程中的验证。

2 术语和定义

GB 5009.295—2023 界定的及以下术语和定义适用于本文件。

2.1 化学替代溶剂

在化学溶剂替代试验中用以替代含油脂食品模拟物(植物油)的化学溶剂,如 95%(体积分数)乙醇溶液、异辛烷、正己烷、正庚烷等。

2.2 浸泡液

食品接触材料及制品经食品模拟物或化学替代溶剂进行迁移试验后所得到的溶液。

3 食品接触材料及制品化学分析方法验证的一般要求

3.1 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。

3.2 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。

3.3 若分析方法对温度、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,同时应考察中间精密度指标。

3.4 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。

3.5 当缺少标准物质的稳定性文献数据时,应验证其稳定性。

3.6 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。

4 残留量分析方法的验证

4.1 代表性材质(或制品)的选择和验证样品的要求

4.1.1 代表性材质(或制品)的选择

4.1.1.1 方法验证时,代表性材质(或制品)的选择应优先考虑检测目标分析物的性质和食品接触材料的特性,再考虑法规限量要求涉及的食品接触材料种类、加工工艺及高风险的食品接触材料种类。代表性材质(或制品)的选择参见附录 A。

4.1.1.2 实验室内验证时,原则上应按照方法适用范围验证食品接触材料代表性种类,每个食品接触材料种类至少选择一种食品接触材料子类,每个食品接触材料子类至少选择一种代表性材质(或制品)。

4.1.1.3 实验室间验证时,对于方法适用的食品接触材料种类不超过 3 个的,应验证全部食品接触材料种类;对于方法适用的食品接触材料种类超过 3 个的,应至少验证 3 个种类。每个食品接触材料种类至少选择一种食品接触材料子类,每个子类至少选择一种代表性材质(或制品)。

4.1.1.4 当选择食品接触用复合材料及制品进行方法验证时,覆盖的食品接触材料种类数量以有效阻隔层以内的各层材质对应的种类计。

4.1.2 验证样品的要求

4.1.2.1 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。

4.1.2.2 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。

4.1.2.3 选择符合能力验证要求的质控样品进行验证时,验证样品需满足以下条件:

- 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。

4.1.2.4 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) 对选定的代表性材质(或制品),按照方法将其均质化后,向其中添加目标分析物,至少要求添加 3 个浓度,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。

4.1.3 样品储运

4.1.3.1 当验证样品需要进行发送和运输时,应将每个样品单独密封包装,所用包装物不应含有对目标分析物检测产生影响的物质。应避免样品在运输过程中发生剧烈摩擦或碰撞。

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

4.2 残留量分析方法性能参数的验证

4.2.1 特异性

4.2.1.1 验证要求

应验证分析方法区分目标分析物和其他物质(包括但不限于工业品级的目标分析物中可能包含的同分异构体和同系物等杂质成分、目标分析物在进行工业化生产时可能发生的氧化/还原/分解/水解/

热解等产物、基质成分等)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)。

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

4.2.2 检出限

4.2.2.1 验证要求

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);对每种代表性材质(或制品)需要独立验证其检出限。

4.2.2.2 验证方法

4.2.2.2.1 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):向空白样品基质中添加目标分析物,将信噪比为 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。

4.2.2.2.2 测定方法

选取基质空白的代表性材质(或制品),每种包含至少 20 个平行样,分别添加估算检出限浓度的目标分析物,目标分析物的检出概率不低于 95%时,定为检出限;当某种代表性材质(或制品)的基质空白样品无法获得时,可采用同材质类型、非食品接触用的基质空白样品进行验证;当所有代表性材质(或制品)的基质空白样品都无法获得时,可采用目标分析物的同位素标记化合物或结构类似物进行验证。

4.2.3 定量限

4.2.3.1 验证要求

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。

4.2.3.2 验证方法

4.2.3.2.1 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 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。

4.2.3.2.2 测定方法

对于每种代表性材质(或制品),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。每种代表性材质(或制品)中该目标分析物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。当某种代表性材质(或制品)的基质空白样品无法获得时,可采用同材质类型、非食品接触用的基质空白样品进行验证;当所有代表性材质(或制品)的基质空白样品均无法获得时,可采用目标分析物的同位素标记化合物或结构类似物进行验证

4.2.4 测定范围

方法的测定范围应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)。

4.2.5 正确度

4.2.5.1 验证要求

残留量分析方法的正确度应满足表 2 要求。

表 2 不同浓度对方法正确度的要求($n \geq 6$)

质量分数(ρ)	相对偏差 ^a	回收率 ^b
$\rho \leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$	-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%
$100 \mu\text{g}/\text{kg} < \rho \leq 1\ 000 \text{ mg}/\text{kg}$	-20%~+10%	80%~110%
$\rho > 1 \text{ g}/\text{kg}$	-10%~+5%	90%~105%

^a 适用于采用有证标准物质/标准样品验证方法的正确度。
^b 适用于使用标准添加样品验证方法的正确度。

4.2.5.2 验证方法

4.2.5.2.1 采用有证标准物质/标准样品或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。

4.2.5.2.2 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;浓度水平和平行测定次数同 4.2.5.2.1。回收率的验证方法如下:

- a) 选择空白或低浓度(不应高于最低添加浓度)样品基质,每组中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。

4.2.6 精密度

4.2.6.1 重复性精密度

4.2.6.1.1 重复性精密度要求

残留量分析方法的重复性相对标准偏差应符合表 3 的要求。

表 3 残留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(ρ)	重复性相对标准偏差
$\rho \leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$	$\leq 30\%$
$1 \mu\text{g}/\text{kg} < \rho \leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$	$\leq 20\%$
$10 \mu\text{g}/\text{kg} < \rho \leq 100 \mu\text{g}/\text{kg}$	$\leq 15\%$
$100 \mu\text{g}/\text{kg} < \rho \leq 10 \text{g}/\text{kg}$	$\leq 10\%$
$10 \text{g}/\text{kg} < \rho \leq 100 \text{g}/\text{kg}$	$\leq 5.0\%$
$\rho > 100 \text{g}/\text{kg}$	$\leq 2.0\%$

4.2.6.1.2 重复性精密度验证方法

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

验证方法同 4.2.5.2.1,可与正确度的验证合并进行,计算每一种代表性材质(或制品)、每一浓度的相对标准偏差。

4.2.6.1.2.2 采用标准添加样品验证方法的重复性精密度

验证方法同 4.2.5.2.2,可与正确度的验证合并进行,计算每一种代表性材质(或制品)、每一添加浓度的相对标准偏差。

4.2.6.2 再现性精密度

4.2.6.2.1 再现性精密度要求

残留量分析方法的再现性相对标准偏差应符合表 4 的要求。

表 4 残留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(ρ)	再现性相对标准偏差
$\rho < 1 \mu\text{g}/\text{kg}$	$\leq 40\%$
$1 \mu\text{g}/\text{kg} < \rho \leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$	$\leq 30\%$
$10 \mu\text{g}/\text{kg} < \rho \leq 100 \mu\text{g}/\text{kg}$	$\leq 20\%$
$100 \mu\text{g}/\text{kg} < \rho \leq 10 \text{g}/\text{kg}$	$\leq 15\%$
$10 \text{g}/\text{kg} < \rho \leq 100 \text{g}/\text{kg}$	$\leq 10\%$
$\rho > 100 \text{g}/\text{kg}$	$\leq 5\%$

4.2.6.2.2 再现性精密度验证方法

对于方法的再现性精密度,每种代表性材质(或制品)应至少验证 3 个浓度,并包含方法测定范围的最低浓度、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。

4.2.6.3 中间精密度

4.2.6.3.1 中间精密度要求

中间精密度要求同 4.2.6.2.1。

4.2.6.3.2 中间精密度验证方法

验证方法同 4.2.6.1.2,但需在 3 个不同日期并尽可能采用不同验证人员、不同设备,在不同环境条件下完成。计算每种代表性材质(或制品)在各个浓度水平下的中间精密度。

4.2.7 稳定性

4.2.7.1 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性差异。

4.2.7.2 稳定性验证方法

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

4.2.7.3 稳定性验证结果评价

4.2.7.3.1 对于只有 2 个时间点检测结果的目标分析物稳定性可采用式(1)进行评估。

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

式中:

ρ_i —— i 时间点目标分析物的测定浓度;

ρ_0 ——初次目标分析物的测定浓度;

U_E ——仪器方法(不含样品前处理步骤)在 ρ_0 浓度的扩展不确定度, $U_E \leq 15\%$ 。

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

4.2.8 稳健性

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 GB 5009.295—2023《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》附录 B。

4.3 方法等效性验证

4.3.1 验证要求

分析方法标准中,相同测定范围的不同分析方法,检测结果应无显著性差异。

4.3.2 验证方法

4.3.2.1 进行残留量分析方法的等效性验证时,应至少选择 3 种代表性材质(或制品)样品,每种代表性材质(或制品)样品至少采用待验证方法检测目标分析物在关注浓度下的标准物质/标准样品或标准添加样品不少于 6 个。

4.3.2.2 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 个或多个方法之间检测数据的一致性。

4.4 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。

5 特定迁移量分析方法的验证

5.1 代表性材质(或制品)、食品模拟物的选择和验证用浸泡液的要求

5.1.1 代表性材质(或制品)的选择

同 4.1.1。

5.1.2 食品模拟物的选择

5.1.2.1 实验室内验证时,对于需要进行验证的每种代表性材质(或制品),应涵盖方法所适用的全部食品模拟物和化学替代溶剂。

5.1.2.2 实验室间验证时,对于需要进行验证的每种代表性材质(或制品),应尽量涵盖方法所适用的食品模拟物和化学替代溶剂。若方法同时适用于各种含乙醇食品模拟物且浸泡液前处理方式完全相同,可依据目标分析物的理化性质,选择至少 2 种不同乙醇体积分数的食品模拟物进行验证。

5.1.3 验证用浸泡液的要求

5.1.3.1 验证用浸泡液可选择有证标准物质/标准样品浸泡液、符合能力验证要求的质控样品浸泡液或标准添加浸泡液。

5.1.3.2 选择有证标准物质/标准样品浸泡液进行验证时,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。

5.1.3.3 选择标准添加浸泡液进行验证时,可按照下述方法制备验证用浸泡液:

- 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) 对选定的代表性材质(或制品),按照 GB 31604.1、GB 5009.156 规定条件进行迁移试验后,向浸泡液中添加目标分析物,至少要求添加 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。

5.1.4 样品储运

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

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

5.1.4.3 浸泡液均应采用惰性容器盛装并严格密封,防止污染、泄漏以及因包装容器中某些物质的迁移而对验证试验造成干扰。

5.2 浸泡液中目标分析物含量分析方法性能参数的验证

5.2.1 特异性

5.2.1.1 验证要求

同 4.2.1.1。

5.2.1.2 验证方法

分析与方法适用范围相匹配的代表性材质(或制品)的浸泡液,检查是否存在导致目标分析物定性错误和影响定量准确的干扰(信号、峰等);在基质空白浸泡液中添加一定浓度的、有可能干扰目标分析物定性和/或定量的物质,然后进行分析,检查是否能有效识别这些干扰物质。

5.2.2 检出限

5.2.2.1 验证要求

目标分析物在检出限水平的检出概率应不低于 95%;对于每种代表性材质(或制品),对方法所适用的每种食品模拟物和化学替代溶剂,均需要独立验证其检出限。

5.2.2.2 验证方法

5.2.2.2.1 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):向基质空白浸泡液中添加目标分析物,将信噪比为 3 时的添加浓度作为估算检出限;
- b) 空白标准偏差法(适用于空白样品非零响应值的方法):通过分析大量的基质空白浸泡液来确定检出限,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 倍标准偏差所对应的浓度即为估算检出限;
- c) 校准方程的适用范围评估法(适用于仪器法):如果在检出限或接近检出限的样品浸泡液或基质空白浸泡液数据无法获得时,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):按一定浓度间隔制备样品浸泡液或标准添加的浸泡液,按照待验证方法进行检测,当目标分析物刚好能被检出时的浓度即为估算检出限。

5.2.2.2.2 测定方法

至少平行制备 20 个基质空白浸泡液,分别添加估算检出限浓度的目标分析物。每种浸泡液中目标分析物的检出概率不低于 95%时,定为检出限。当某一种材质的基质空白浸泡液无法获取时,可采用

同材质、非食品接触用的样品制备基质空白浸泡液进行验证；当所有材质的基质空白浸泡液均无法获取时，可采用目标分析物的同位素标记化合物或结构类似物进行验证。

5.2.3 定量限

5.2.3.1 验证要求

定量限应采用同样浓度的有证标准物质/标准样品浸泡液、质控样品浸泡液或标准添加浸泡液进行验证，其正确度和精密度应满足方法和法规要求，定量限加上样品浸泡液在关注浓度下标准偏差的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。

5.2.3.2 验证方法

5.2.3.2.1 估算方法

定量限的估算方法包括：

- 向基质空白浸泡液中添加目标分析物，以信噪比为10时的添加浓度作为估算定量限；
- 以3倍检出限作为估算定量限；
- 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。

5.2.3.2.2 测定方法

采用定量限浓度水平的有证标准物质/标准样品浸泡液、质控样品浸泡液或标准添加浸泡液进行独立检测，至少检测6个平行样品，并进行数据统计分析，若每种浸泡液目标分析物浓度的正确度和精密度分别满足表5~表7的要求，定其为定量限。当某种材质食品接触材料及制品无法制得合适浓度的目标分析物浸泡液时，可采用同材质类型、非食品接触用的样品制备标准添加浸泡液进行验证；当所有材质食品接触材料及制品均无法制得合适浓度的目标分析物浸泡液时，可采用目标分析物的同位素标记化合物或结构类似物进行验证。

5.2.4 测定范围

同4.2.4。

5.2.5 正确度

5.2.5.1 验证要求

浸泡液中目标分析物浓度的正确度应满足表5要求。

表5 不同浓度对方法正确度的要求($n \geq 6$)

浓度 ^a (ρ)	相对偏差 ^b	回收率 ^c
$\rho \leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}(\text{L})$	$-50\% \sim +20\%$	40%~120%
$1 \mu\text{g}/\text{kg}(\text{L}) < \rho \leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}(\text{L})$	$-30\% \sim +10\%$	
$10 \mu\text{g}/\text{kg}(\text{L}) < \rho < 100 \mu\text{g}/\text{kg}(\text{L})$	$-20\% \sim +10\%$	60%~110%
$\rho \geq 100 \mu\text{g}/\text{kg}(\text{L})$		80%~110%

^a 当浸泡液取样操作为量取体积时，浓度单位采用 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，当浸泡液取样操作为称取质量时，浓度单位采用 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

^b 适用于采用有证标准物质/标准样品验证方法的正确度。

^c 适用于使用标准添加浸泡液验证方法的正确度。

5.2.5.2 验证方法

5.2.5.2.1 采用有证标准物质/标准样品浸泡液或质控样品浸泡液验证方法的正确度

优先采用有证标准物质/标准样品浸泡液、符合能力验证要求的质控样品浸泡液验证方法的正确度。对于每一种需要验证的代表性材质(或制品),应至少采用3个浓度的浸泡液,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,计算目标物浓度的平均值,并换算成迁移量后,和有证标准物质/标准样品或质控样品迁移量示值的相对偏差。

5.2.5.2.2 使用标准添加浸泡液验证方法的正确度

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浸泡液中已知量目标分析物的回收率获得的回收率获得;浓度水平和平行测定次数同5.2.5.2.1。回收率的验证方法如下:

- a) 向基质空白浸泡液中添加方法测定范围最低浓度、中间浓度(一般为关注浓度)和最高浓度的目标分析物;
- b) 计算每个标准添加浸泡液中目标分析物的浓度,计算每个浓度下目标分析物的平均回收率。

5.2.6 精密度

5.2.6.1 重复性精密度

5.2.6.1.1 重复性精密度要求

浸泡液中目标分析物浓度的重复性相对标准偏差应符合表6的要求。

表6 浸泡液中目标分析物的重复性相对标准偏差的要求

浓度 ^a (ρ)	重复性相对标准偏差
$\rho \leq 100 \mu\text{g}/\text{kg}(\text{L})$	$\leq 20\%$
$100 \mu\text{g}/\text{kg}(\text{L}) < \rho \leq 10 \text{mg}/\text{kg}(\text{L})$	$\leq 15\%$
$10 \text{mg}/\text{kg}(\text{L}) < \rho \leq 100 \text{mg}/\text{kg}(\text{L})$	$\leq 10\%$
$\rho > 100 \text{mg}/\text{kg}(\text{L})$	$\leq 8.0\%$
^a 当浸泡液取样操作为量取体积时,浓度单位采用 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、 mg/L ,当浸泡液取样操作为称取质量时,浓度单位采用 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 mg/kg 。	

5.2.6.1.2 重复性精密度验证方法

验证方法同5.2.5.2,计算每种浸泡液中各目标分析物浓度的相对标准偏差。

5.2.6.2 再现性精密度

5.2.6.2.1 再现性精密度要求

浸泡液中目标分析物浓度的再现性相对标准偏差应符合表7的要求。

表 7 浸泡液中目标分析物浓度的再现性相对标准偏差的要求

浓度 ^a (ρ)	再现性相对标准偏差
$\rho \leq 100 \mu\text{g}/\text{kg}(\text{L})$	$\leq 30\%$
$100 \mu\text{g}/\text{kg}(\text{L}) < \rho \leq 10 \text{mg}/\text{kg}(\text{L})$	$\leq 25\%$
$10 \text{mg}/\text{kg}(\text{L}) < \rho \leq 100 \text{mg}/\text{kg}(\text{L})$	$\leq 20\%$
$\rho > 100 \text{mg}/\text{kg}(\text{L})$	$\leq 15\%$
^a 当浸泡液取样操作为量取体积时,浓度单位采用 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、 mg/L ,当浸泡液取样操作为称取质量时,浓度单位采用 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 mg/kg 。	

5.2.6.2.2 再现性精密度验证方法

对于方法的再现性精密度,每种浸泡液应至少验证 3 个浓度,并包含方法测定范围的最低浓度、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。

5.2.6.3 中间精密度

5.2.6.3.1 中间精密度要求

中间精密度要求同 5.2.6.2.1。

5.2.6.3.2 中间精密度验证方法

验证方法同 5.2.6.1.2,但需在 3 个不同日期并尽可能采用不同验证人员、不同设备和不同环境条件下完成,计算每种代表性材质(或制品)浸泡液在每个不同浓度水平下的中间精密度。

5.2.7 稳定性

5.2.7.1 稳定性要求

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

5.2.7.2 稳定性验证方法

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

5.2.7.3 稳定性验证结果评价

同 4.2.7.3。

5.2.8 稳健性

同 4.2.8。

5.3 浸泡液中目标分析物含量与特定迁移量的换算

将浸泡液中目标分析物的含量按照 GB 31604.1 和 GB 5009.156 的要求进行校正,得到特定迁移量。

5.4 方法等效性验证

5.4.1 验证要求

分析方法标准中,相同测定范围的不同分析方法,检测结果应无显著差异。

5.4.2 验证方法

进行特定迁移量分析方法的等效性验证时,至少选择3种代表性材质(或制品)样品进行迁移试验或化学溶剂替代试验,每种代表性材料(或制品)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浸泡液平行样不少于6个。

可采用t检验法、F检验法、Bland-Altman统计图法、测量不确定度法、双向单侧t检验法等检验2个或多个方法间检测结果的一致性。

5.5 数据处理要求

同4.4。

附录 A

食品接触材料及制品化学分析方法验证用材质分类

食品接触材料及制品化学分析方法验证用材质分类见表 A.1。

表 A.1 食品接触材料及制品化学分析方法验证用材质分类表

种类	子类	代表性材质(或制品)
塑料	聚烯烃	聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚 1-丁烯(PB-1)
	聚酯	聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯(PCT)、饱和聚酯
	聚酰胺	尼龙-6(PA6)、尼龙-66(PA66)、尼龙-12(PA12)
	聚苯乙烯及其共聚物	聚苯乙烯(PS)、苯乙烯嵌段共聚物(SBC)、氢化的苯乙烯与 1,3-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)
	聚甲醛	聚甲醛(POM)
	聚氯乙烯	聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)
	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚树脂	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)
	丙烯腈-苯乙烯共聚物	丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)
	聚碳酸酯	聚碳酸酯(PC)
	聚氨酯	聚氨酯(PU 或 PUR)
	含氟高聚物	聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷基塑料(PFA)、聚全氟乙丙烯(FEP)、聚偏氟乙烯(PVDF)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)
	丙烯酸类树脂	聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)
	乙烯-乙酸乙烯共聚物	乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)
	聚乙烯醇	聚乙烯醇(PVA 或 PVOH)
	聚乳酸	聚乳酸(PLA)
	聚砜类树脂	聚亚苯砜(PPSU)、聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)
	未经硫化的热塑性弹性体	热塑性弹性体(TPE)、聚醚酯热塑基复合材料(TPC-ET)
	其他热塑性塑料	聚醚酰亚胺(PEI)、聚苯硫醚(PPS)
	其他热固性塑料	双酚 A 环氧树脂、三聚氰胺-甲醛树脂(MF)
	橡胶	天然橡胶
合成橡胶		苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、聚丁二烯橡胶(BDR、BR)、三元乙丙橡胶(EPDM)
硫化后的热塑性弹性体		硫化后的热塑性弹性体、硫化后的聚氨酯类热塑性弹性体
硅橡胶	非硫化硅橡胶	聚二甲基硅氧烷、甲基倍半硅氧烷
	高温硫化硅橡胶	二甲基硅橡胶(MQ)、甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)、甲基乙烯基苯基硅橡胶(PVMQ)
	室温硫化硅橡胶	单组分室温固化液体硅橡胶、双组分室温固化液体硅橡胶

表 A.1 食品接触材料及制品化学分析方法验证用材质分类表 (续)

种类	子类	代表性材质(或制品)
涂料	溶剂型涂料	聚酯(饱和聚酯、不饱和聚酯 UP)、丙烯酸类涂料、聚氨酯类涂料、环氧涂料、酚醛涂料、乙烯基涂料、聚四氟乙烯涂料
	水性涂料	丙烯酸类涂料、聚氨酯类涂料、环氧涂料
	无溶剂涂料	聚氨酯类涂料、环氧涂料、聚脲涂料、有机硅涂料
油墨	溶剂型油墨	溶液型苯乙烯-丙烯酸共聚树脂油墨
	水性油墨	聚酰胺油墨、聚乙烯醇缩丁醛油墨、氯化聚丙烯油墨、聚酯类油墨
	无溶剂油墨	聚酯类油墨、环氧油墨、酚醛油墨、聚氨酯类油墨、丙烯酸类油墨、脲醛油墨、乙烯-乙酸乙烯酯油墨(EVA)
粘合剂	合成树脂型粘合剂	环氧树脂粘合剂、酚醛树脂粘合剂、聚氨酯树脂粘合剂、乙烯基树脂粘合剂、丙烯酸酯树脂粘合剂
	合成橡胶型粘合剂	丁腈橡胶粘合剂、氯丁橡胶粘合剂、硅树脂粘合剂
无机类材料	金属与合金	不锈钢、铝及铝合金、镀锡薄钢板、铁、铜
	玻璃	硼硅玻璃、钠钙玻璃、铅晶玻璃
	搪瓷	搪瓷制品
	陶瓷	无釉陶瓷、釉上彩陶瓷、釉下彩陶瓷、釉中彩陶瓷
纸和纸板	原纸	原纸
	纸板	白纸板、牛皮纸板、纸板制品
	加工纸	铜版纸、白卡纸、牛皮纸
	功能性纸制品	硅油纸、蜡纸
	纸浆模塑	纸浆模塑制品
竹木制品	原竹原木制品	原竹制品、原木制品
	由竹木粉压制粘合的制品	竹粉压制粘合的制品、竹纤维压制粘合的制品、木粉压制粘合的制品
再生纤维素	带涂层	带涂层的玻璃纸
	不带涂层	不带涂层的玻璃纸