

农药残留分析良好实验室规范指南

CAC/GL 40-1993

目录

| | |
|----------------------------|----|
| 引言 | 2 |
| 1. 序言 | 2 |
| 2. 分析人员 | 2 |
| 3. 基本资源 | 3 |
| 3.1 实验室 | 3 |
| 3.2 设备和用品 | 3 |
| 4. 分析 | 4 |
| 4.1 避免污染 | 4 |
| 4.2 样品的接收和储存 | 5 |
| 4.3 标准操作程序 (SOP) | 5 |
| 4.4 方法验证 | 5 |
| 4.5 性能核查 | 7 |
| 4.6 确认测试 | 8 |
| 4.7 质谱 | 9 |
| 4.8 衍生化 | 10 |
| 4.9 最低校准水平 (LCL) 的概念 | 10 |
| 4.10 结果表达 | 11 |
| 术语表 | 31 |
| 缩写 | 35 |

引言

本指南旨在帮助确保分析结果的可靠性，以检查是否符合国际贸易食品中的农药最大残留限量（MRL）。可靠的分析结果对于保护消费者的健康和促进国际贸易至关重要。

除本指南外，国际食品法典农药残留委员会（CCPR）在食品法典规定的农药残留最大限量执行领域阐述的其他相关建议如下：

- 1 《农药最大残留限量合规性测定的推荐取样方法》（CAC/GL 33-1999）。
- 2 《应用国际食品法典最大残留限量并开展分析的商品部分》（CAC/GL 41-1993）。
- 3 《食品法典农药最大残留限量清单》（食品法典委员会制定的农药最大残留限量可在以下网站查阅：<http://www.codexalimentarius.net>）。
- 4 《农药残留分析建议方法》（CODEX STAN 229-1993）。
- 5 《食品和动物饲料食品法典分类》（CAC/MISC 4-1993）。

1. 序言

分析结果的可靠性被视为能否实现公平国际贸易最终目标的要素之一。就此而言，尤其是在农药残留分析中，正确的分析结果不仅取决于可靠的分析方法，还取决于分析人员的经验和能否执行“农药分析良好规范”。

本指南定义了这种良好分析规范，它包括三个相互关联的部分：

- 分析人员（第2节）；
- 基本资源（第3节）；
- 分析（第4节）。

ISO/IEC 17025 标准（1999年）、经合组织（OECD）的一系列良好实验室规范（GLP）指导文件、以及相应的国家法律和法规从总体上对设施、管理、人员、质量保证和质量控制、结果和原始数据的记录以及相关要求的阐述被视为获得可靠和可追溯结果的先决条件。本食品法典指南并非详尽无遗，但概述了农药残留分析中应遵循的最基本的原则和规范。

2. 分析人员

2.1 残留分析由一系列程序组成，对于训练有素的化学专业人员而言，其中大部分程序是已知或易于理解的，但由于分析物浓度在 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 到 mg/kg 范围内，并且分析可能具有挑战性，因此必须注重细节。担任项目主管的分析人员应具有适当的专业资格，并在残留分析方面拥有经验和能力。工作人员必须在正确使用仪器和适当的实验室技能方面接受过充分培训并富有经验。此外，每位首次使用此种方法的分析人员应完成表4中第4.4.5节规定的测试，以证明他们能够在样品分析之前的方法验证期间确定的预期性能参数的范围内使用此种方法。他们必须了解农药残留分析的原理和分析质量保证（AQA）系统的要求。他们必须了解方法中每个阶段的目的、完全按照描述执行方法的重要性以及注意任何不可避免的偏差。他们还必须接受过必要培训，能够评估和解释他们生成的数据。必须保留所有实验室工作人员的培训和经验记录。

2.2 建立残留分析实验室后，工作人员应在一个完善的、运行良好的实验室中工作一段时间，在那里接受有经验的人的指导和培训。如果实验室要从事内容广泛的农药残留分析，工作人员可能需要在多个专家实验室获取经验。

3. 基本资源

3.1 实验室

3.1.1. 实验室及其设施的设计必须允许将任务分配到定义明确的区域，在这些区域中，必须确保最大的安全性和最小的样品污染机会。实验室应使用对可能接触的化学品具有耐受性的材料建造。在理想条件下，应指定单独的房间用于样品接收和存储、样品制备、提取和净化、以及存放测定步骤的仪器。用于提取和净化的区域必须符合溶剂实验室规格，所有烟雾提取设施必须具备高质量。样品的接收、储存和制备应在专门从事残留水平工作的区域进行。保持样品完好无损和充分保障人身安全是优先事项。

3.1.2 在实验室安全方面，必须区分必要条件和理想条件，因为必须认识到，世界上某些地区的残留实验室实施的严格工作条件在其他地区可能完全不现实。工作区域内不得吸烟、进食、饮水或化妆。工作区只应存放少量溶剂，大部分溶剂应单独存放，远离主要工作区。应尽可能减少使用剧毒溶剂和试剂。所有废溶剂都应安全储存，并以安全和有利于环保的方式弃置，同时遵守相关国家法规（如有）。

3.1.3 主要工作区的设计和资源配置应能使用适当范围的分析溶剂。所有设备（例如照明灯、浸渍机和冰箱）均应“无火花”或“防爆”。提取、净化和浓缩步骤应在通风良好的区域进行，最好在通风柜中进行。

3.1.4 在真空或压力下使用玻璃器皿时，应使用安全网。应配备数量充足的护目镜、手套和防护服、紧急清洗设施和一个溢出处理用具包。必须有足够的消防设备。工作人员必须意识到许多农药具有急性或慢性毒性，因此在处理标准参考化合物时必须非常小心。

3.2 设备和用品

3.2.1 实验室需要充足、可靠的电力和水供应。必须配备数量充足、质量适当的试剂、溶剂、气体、玻璃器皿、色谱材料等。

3.2.2 色谱设备、天平、分光光度计等必须定期维护和校准，并且必须保留此类设备的所有维护/修理记录。校准对于测量设备至关重要。校准曲线和与标准的比较可能足以满足此项要求。

3.2.3 在标称值的可能变化可能显著影响测量可靠性的情况下，必须定期校准和重新校准测量设备。必须定期校准天平和自动移液器/分配器及类似设备。冰箱和冰柜的工作温度应持续监测或按规定的间隔检查。所有记录都应保留，并及时更新。

3.2.4 使用的设备必须适合其用途。

3.2.5 所有实验室都需要使用已知且可接受的高纯度农药参考标准。实验室监测样品的所有母体化合物以及包含在 MRL 中的代谢物都应该有分析标准品。

3.2.6 所有分析标准品、储备液和试剂都应正确标示，包括制备日期、分析员身份、使用的溶剂、采用的储存条件；完好性可能受到降解过程影响的化合物必须清楚地标明有效期，并在适当条件下储

存。参考标准品必须保存在将降解率降至最低的条件下，例如低温、排湿和避光。必须同样注意农药的标准溶液在储存期间不会因光或热的影响而分解或因溶剂蒸发而浓缩。

4. 分析

农药残留量测定方法一般应满足表 3 规定的标准。

4.1 避免污染

4.1.1 农药残留分析与宏观分析显著不同的重要领域之一是污染和干扰。用于该方法测定阶段的最终样品中的痕量污染物会导致错误，例如假阳性或假阴性结果，也可能导致灵敏度降低，以致无法检测到残留物。污染可能来自几乎任何用于采样、样品运输和储存以及分析或与之相关的任何操作步骤。所有玻璃器皿、试剂、有机溶剂和水都应在使用前通过试剂空白分析来检查可能的干扰污染物。

4.1.2 抛光剂、隔离霜、含有杀菌剂的肥皂、杀虫喷雾剂、香水和化妆品可能引起干扰问题，在使用电子捕获检测器时尤其如此。除了禁止工作人员在实验室使用这些物品之外，没有其他可行的解决方案。

4.1.3 润滑剂、密封剂、塑料、天然和合成橡胶、防护手套、普通压缩空气管线中的油以及套管、滤纸和棉毛中的制造杂质也会引起污染。

4.1.4 化学试剂、吸附剂和一般实验室溶剂可能含有、吸附或吸收干扰分析的化合物。可能需要纯化试剂和吸附剂，通常需要使用重新蒸馏的溶剂。去离子水通常会有问题；最好使用再蒸馏水，尽管在许多情况下自来水或井水可能是令人满意的选择。

4.1.5 玻璃器皿、注射器和气相色谱柱在与之前的样品或提取物接触时可能导致污染。所有玻璃器皿都应用清洁剂溶液清洗，用蒸馏水（或其他清洁水）彻底洗涤，然后用需要使用的溶剂洗涤。用于痕量分析的玻璃器皿必须单独存放，不得用于任何其他目的。

4.1.6 农药参考标准品应始终存放在与主要残留实验室分开的房间内，并保持适当温度。浓缩的分析标准溶液和提取物不应存放在同一储存区域。

4.1.7 含有聚氯乙烯（PVC）的设备应被视为有问题，如果被证明是污染源，则不得在残留实验室中存放或使用。其他含有增塑剂的材料也应被视为有问题，但聚四氟乙烯（PTFE）和硅橡胶通常是可以接受的，其他材料在某些情况下也可以接受。样品储存容器会造成污染，可能需要使用带有磨砂玻璃塞的玻璃瓶。理想情况下，分析仪器应放置在单独的房间内。污染的性质和重要性可能因使用的测定技术类型和待测定的农药残留水平而异。例如，对基于气相色谱法或高效液相色谱法的方法很重要的污染问题，如果使用分光光度法测定可能不太重要，反之亦然。对于相对较高的残留量，与存在的残留量相比，来自溶剂和其他材料的背景干扰可能微不足道。许多问题可以通过使用替代检测器来克服。如果污染物不干扰残留物测定，其存在是可以接受的。

4.1.8 必须为残留物和配方分析提供完全分开的实验室设施。样品和样品制备必须与所有残留实验室操作分开，以防交叉污染。

4.2 样品的接收和储存

4.2.1 实验室收到的每个样品都应附有关于样品来源、所需分析以及与处理该样品相关的潜在危害的完整信息。

4.2.2 收到样品后，必须立即指定一个具有独特性的识别码，该识别码应伴随样品贯穿分析的所有阶段，直至报告结果。样品应经过适当的处置审查系统审查，所有记录均应保留。

4.2.3 样品处理和二次取样应遵循经证明可提供具有代表性的分析部分并且对存在的残留物浓度没有影响的程序。

4.2.4 如果样品不能立即分析但需要快速分析，则应将其储存在 1-5°C 温度下，避免阳光直射，并在几天内进行分析。但在分析之前，收到的深度冷藏样品必须保持在 $\leq -16^{\circ}\text{C}$ 温度下。在某些情况下，样品可能需要在分析前储存更长时间。在这种情况下，储存温度应约为 -20°C ，在该温度下，农药残留物的酶降解通常非常缓慢。如果长时间储存不可避免，应通过分析在相同条件下储存相似时间的强化样品来检查储存效果。有关农药残留物储存稳定性的有用信息，请参见粮农组织出版物：《农药残留物 — 粮农组织/世卫组织农药残留物联席会议（JMPR）编写的评估》以及制造商提交的用于支持其农药注册的信息。

4.2.5 当样品需要冷冻时，建议在冷冻前进行测试部分分析，以尽量减少储存过程中水分离成冰晶的可能影响。仍然必须小心，以确保在分析中使用整个测试部分。

4.2.6 容器不得泄漏。用于储存的容器及其盖子或塞子均须能够防止分析物进入储存分隔箱中。

4.3 标准操作程序（SOP）

4.3.1 所有操作都应遵循 SOP。SOP 应包含完整的工作说明以及有关适用性、预期性能、内部质量控制（性能核查）要求和结果计算的信息。它还应包含有关方法、标准品或试剂可能引起的任何危害的信息。

4.3.2 偏离 SOP 的任何做法都必须记录，并得到主管分析员的授权。

4.4 方法验证¹

4.4.1 已经发布了用于验证各种用途的分析程序指南。本节中描述的原则被认为是实用的，适用于农药残留分析方法的验证。本指南并非规范性文件。分析人员应决定证明方法适合预期目的所需的验证程度，并相应生成必要的验证数据。例如，测试 MRL 合规性或提供摄入量估算数据的要求可能大不相同。

4.4.2 分析方法是从小接收样品到产生最终结果的一系列程序。验证是核查方法是否适合预期目的的过程。方法可能是内部开发、取自文献或以其他方式从第三方获得。然后可以对方法进行调整或修改，使之符合实验室的要求和能力或/或使用该方法的目的。通常，验证是在方法开发完成之后进行，并且假定校准、系统适用性、分析物稳定性等方面的要求已经满足。在验证和使用分析方法时，必须在所用检测系统的校准范围内进行测量。一般来说，验证发生在方法实际应用到样品分析

¹ 本节系基于 1999 年在匈牙利米什科尔茨举行的官方农业化学家协会/粮农组织/国际原子能机构磋商会阐述的建议。完整文件请参见 www.iaea.org/trc，以及 A. Fajgelj 和 A. Ambrus 所著《方法验证原则和规范》，皇家化学学会，2000 年。

之前，但随后的性能核查是该过程的一个重要的持续方面。性能核查数据要求是方法验证要求的一部分。

在可行的情况下，能力验证（或其他实验室间测试程序）为核查方法生成的结果的总体准确性提供了重要方法，并提供了有关不同实验室之间结果差异的信息。然而，能力验证通常不涉及所处理样品中分析物的稳定性或同质性和可提取性。

在需要不确定性数据的情况下，该信息应包含性能核查数据，而不仅仅是依赖于方法验证数据。

4.4.3 实验室在任何时候开发和/或修改方法，均应确定分析变量的影响，例如通过在验证之前进行坚固性测试。必须对方法中可能影响结果的所有方面进行严格的控制，例如：样本大小；分隔区体积；所用清理系统性能的变化；试剂或制备的衍生物的稳定性；光、温度、溶剂和储存对提取物中分析物的影响；溶剂、进样器、分离柱、流动相特性（成分和流速）、温度、检测系统、共提取物等对测定系统的影响。最重要的是要明确建立测量的信号和所寻求的分析物之间的定性和定量关系。

4.4.4 应优先考虑具有多残留和/或多基质适用性的方法。使用代表性分析物或基质在方法验证中很重要。因此，应充分但并非不必要地对商品进行区分。例如，某些产品有许多微小制造变异、栽培变种或培育品种等。通常可以认为特定商品的单个变体代表同一商品的其他变体，但并非总是如此，例如不能用一种水果或蔬菜来代表所有水果或蔬菜（表 5）。每种情况都必须考虑其优点，但如果已知商品中的特定变体在对方法性能的影响方面与其他变体不同，则需要对这些变体进行分析。方法的准确度和精确度有很大差异，特别是在测定步骤方面，可能因物种而异。

4.4.4.1 如果经验表明大体相似的商品/样品基质之间的提取和净化性能相似，则可采用简化方法进行性能验证。可从表 5 中选择一个代表商品来代表每个具有共同特性的商品组，并用于程序或方法验证。在表 5 中，商品根据食品法典分类法进行分类²。

以下举例旨在说明验证数据可以在何种程度上扩展到其他商品：

- **谷物**，全谷物验证不适用于麸皮或面包，但小麦谷物验证可能适用于大麦或小麦面粉；
- **动物产品**，肌肉验证不应用于脂肪或内脏，但鸡脂肪验证可能适用于牛脂肪；
- **水果和蔬菜**，整个新鲜产品的验证不能用于干燥产品，但卷心菜的验证可能适用于孢子甘蓝。

4.4.4.2 类似的代表性分析物可用于评估方法的性能。化合物的选择可着眼于涵盖旨在通过方法测定的分析物的物理和化学特性。应根据分析的目的和范围选择代表性分析物，并考虑以下因素。

(a) 所选的代表性分析物应当：

- (i) 具有足够广泛的物理化学特性，以包括被代表分析物的特性；
- (ii) 经常能够检测到，或根据分析结果能够做出关键决定。

(b) 在可行的情况下，初始验证过程中包括的所有分析物都应该是那些必须定期测试并且可由所用测定系统同时测定的分析物。

² 《食品 and 动物饲料食品法典分类》（CAC/MISC 4-1993）

- (c) 用于方法定性的分析物浓度的选择应涵盖所有商品中计划寻找的所有分析物的可接受限度 (AL, 见术语表)。因此, 除其他分析物之外, 选定的代表性分析物应包括 AL 值高和低的分析物。因此, 在使用代表性分析物/代表性商品进行性能测试时使用的强化水平可能不一定与实际 AL 相对应。

4.4.5 在适当的数据已经可用的情况下, 分析员可能没有必要执行所有测试。但是, 验证记录中必须包含或引用所有必需的信息。表 1 概述了根据待验证方法的状态为方法验证评估的参数。表 2 列出了待评估的具体参数和标准。待评估的参数应仅限于那些既适用于方法又适用于特定方法应用目的的参数。在许多情况下, 可以使用单个实验同时获得关于多个参数的性能特征。同时更改不同因子的测试设计 (因子实验设计) 可能有助于最大限度地减少所需的资源。如第 4.5 节所述, 应根据表 3 中给出的标准检查分析方法的性能, 无论是在其开发过程中还是在随后的使用过程中。

4.4.6 个体 (单一残留) 方法应使用为此目的指定的所有分析物和样品材料, 或使用代表实验室测试的样品基质进行充分验证。

4.4.7 应首先使用一种或多种代表性商品以及从该组中选择的至少两种代表性分析物进行验证。

4.4.8 多残留方法 (MRM) 可以用代表性商品和代表性分析物进行验证。

4.5 性能核查

4.5.1 性能核查的主要目的是:

- 在使用过程中实际条件下监测方法的性能;
- 考虑到由样品组成、仪器性能、化学品质量、分析员专业水平和实验室环境条件等引起的不可避免的变化影响;
- 证明方法的性能特征与方法验证时确定的性能特征大致相似, 表明方法处于“统计控制”之下, 并且结果的准确度和不确定度与方法的预期情况相当。因此, 方法验证期间获得的数据可能会基于在方法的常规使用期间从性能核查中收集的数据更新。

内部质量控制的结果提供了关于方法的长期重现性和其他性能特征的基本信息, 包括在方法扩展过程中添加的分析物和商品。

表 2 描述了需要测试的基本性能特征和适当的测试程序。

为了有效地核查性能, 务必同时采用适当的质量控制分析方法 (空白和回收率测定、标准物质等) 分析样品。控制图可用于检查方法性能的趋势, 并确保保持统计控制。

4.5.2 控制图的构建和使用

4.5.2.1 控制图可能是展示方法性能及其所选参数重现性的有用工具。回收率控制图就是一个例子。它的应用取决于实验室的任务。当针对相同的活性成分分析大量相同类型的样品时, 控制图是基于在常规使用该方法期间获得的平均回收率及其标准差。当使用多残留程序对大量样品中的每一种进行少量分析以获取大量分析物时, 控制图不能以通常的方式应用。在这种情况下, 如下所述, 首先使用代表性基质中代表性分析物的平均回收率 (Q) 和典型实验室内重现性变异系数 (CV_{Atyp}) 构建控制图。当从单个分析物/样品基质的方法验证过程中获得的平均回收率数据及其变异系数在统计上没有差异时, 每个数值都可以视为对方法真实回收率和精确度的估计, 并通过适当组合获得典型回

收率 (Q_{typ}) 和变异系数 (CV_{Atyp})，用于构建初始控制图。警戒限和行动限分别为： $Q_{typ} \pm 2*CV_{Atyp}*Q$ 和 $Q_{typ} \pm 3*CV_{Atyp}*Q$ 。

4.5.2.2 当方法应用于方法验证期间被代表的各种分析物/基质组合的常规分析时，单个回收率就绘制在图表上。方法在正常使用期间的重现性可能略高于方法验证中的重现性。因此，如果某些回收率超出警戒限或偶尔超出行动限，但它们在根据表 3 中指定的 CV_A 值计算的范围内，则不需要采取特别行动。

4.5.2.3 基于在方法常规使用期间执行的额外 15-20 次回收率测试，作为性能核查的一部分，应重新计算平均或典型回收率和 CV_A ，并构建一份新控制图，以反映方法应用的长期重现性。建立的新参数必须在表 3 规定的可接受范围内。

4.5.2.4 如果无法做到这一点（例如在分析物有严重问题的情况下），在报告样品结果时应说明其准确度或精确度不如通常农药残留测定的准确度或精确度。

4.5.2.5 在方法的常规使用过程中，如果特定分析物/样品基质的前 ≥ 10 次回收率测试的平均值与代表性分析物/样品基质的平均回收率显著不同 ($P = 0.05$)，则 Q_{typ} 和 CV_{typ} 不适用。应用新的平均回收率和测得的 CV 值，计算特定分析物/样品基质的新警戒限和行动限。

4.5.2.6 如果性能核查数据反复超出警戒限（20 次测量中有 1 次超出限值是可以接受的），在继续使用该方法之前必须检查其应用条件，确定错误来源，并采取必要的纠正措施。

4.5.2.7 如果性能核查数据超出了根据 4.5.2.1 至 4.5.2.3 部分确定的改进行动限，则涉及的分析批次或至少发现残留物的样品（分析物的定期和偶尔检测结果分别达到 $\geq 0.7 AL$ 或 $0.5 AL$ ）应重新核查。

4.5.2.8 对阳性样品分析部分的再分析是另一种有效的性能核查方法。其结果可用于计算方法的实验室内部总体重现性 (CV_{Ltyp})，无论是在一般情况下还是针对特定分析物/样品基质。在这种情况下， CV_{Ltyp} 还将包括样品处理的不确定性，但不会显示分析物是否在操作过程中丢失。

4.6 确认测试

4.6.1 当出于监测或执法目的而进行分析时，在报告含有通常与该商品无关的农药残留或似乎超出 MRL 的样品之前生成确认数据尤为重要。样品可能含有可能被误认为是杀虫剂的干扰化学物质。气相色谱中的例子包括电子捕获检测器对邻苯二甲酸酯的响应和磷选择性检测器对含硫和氮的化合物的响应。作为第一步，如果最初只分析了一部分，则应使用相同的方法重复分析。如果残留被确认，这将提供结果具有可重复性的证据。应该注意的是，性能核查数据提供了支持不存在可检测残留物的唯一证据。

4.6.2 确认测试可以是定量和/或定性的，但在大多数情况下，这两种类型的信息都需要。如果必须在测定限值或接近测定限值的情况下确认残留物，而在此水平上残留物难以量化，就可能出现具体问题，因此必须充分确认残留水平和残留物。

4.6.3 确认试验的必要性可能取决于样品的类型或其已知的历史。在某些作物或商品中，经常会发现某些残留物。对于含有相同农药残留物的一系列来源相似的样品，在随机选择的一小部分样品中确认残留物身份可能就足够了。同样，当已知样品材料中使用了特定农药时，可能几乎不需要确认残留物身份，尽管应该确认随机选择的结果。如果有“空白”样品，则应使用这些样品来检查是否存在可能的干扰物质。

4.6.4 根据最初的测定技术，可能需要采用使用不同检测技术的替代程序来验证数量。对于定性确认（残留物身份），可使用质谱数据或基于不同物理化学特性的技术组合（见表6）。

4.6.5 进行阳性鉴定的必要步骤取决于分析人员的判断，应特别注意选择可将干扰化合物的影响降至最低的方法。所选择的技术取决于测试实验室内部是否具备合适的设备和专业知识。表6中列出了一些替代确认程序。

4.7 质谱

4.7.1 使用质谱法获得的残留物数据可能是最确定的证据，在有合适设备的情况下，它是首选确认技术。该技术还可用于残留物筛查目的。残留物的质谱测定通常与色谱分离技术结合进行，以同时提供保留时间、离子质荷比和离子丰度数据。特定的分离技术、质谱仪、它们之间的界面以及待分析的农药范围通常是相互依赖的，没有一种单一的组合适合分析所有化合物。不稳定分析物通过色谱系统和界面的定量传输会遇到与其他检测器类似的问题。对残留物存在的最可靠确认是获取其“完整”电子轰击电离质谱图（实践中通常从 m/z 50 到超出分子离子区域）。-谱图中离子的相对丰度和不存在干扰离子是确认残留物身份的重要考虑因素。这种分析模式是选择性最低的一种，应严格避免在提取物的生产或储存过程中引入的污染物造成的干扰。质谱仪数据系统允许通过“背景减法”去除潜在干扰（例如色谱柱流失）信号，但必须谨慎使用该技术。通常可以通过有限的质量范围扫描或有选择的离子监测来提高灵敏度，但监测的离子数量越少（尤其是低质量离子），产生的数据就越不明确。可使用下列方法达到额外的残留物身份确认：(i) 使用替代色谱柱；(ii) 使用替代电离技术（例如化学电离）；(iii) 通过串联质谱（MS/MS 或 MS^n ）监测选定离子的进一步反应产物；或 (iv) 以更高的质量分辨率监测选定的离子。就定量分析而言，监测的离子应该是对分析物最具特异性、受干扰最少、并提供良好信噪比的离子。质谱测定应符合与应用于其他系统的分析质量控制标准类似的标准。

4.7.2 与气相色谱法相比，高效液相色谱（HPLC）分离后检测到的残留物的确认通常更容易出问题。如果通过紫外吸收进行检测，产生的完整光谱可以提供很好的身份证明。然而，由于与具有相似官能团或结构的许多其他化合物产生的光谱相似，某些农药的紫外光谱诊断能力较差，并且干扰化合物的共洗脱会导致其他问题。在多个波长下产生的紫外线吸收数据可能肯定或否定身份确认的结果，但一般来说它们本身并不具有足够的特征。荧光数据可用于证实通过紫外线吸收获得的数据。液相层析质谱法（LC-MS）可提供良好的佐证，但由于生成的光谱通常非常简单，几乎没有特征性碎片，因此 LC-MS 产生的结果不太可能是确定性的。LC-MS/MS 是一种更强有力的技术，将选择性与特异性结合在一起，通常可以提供良好的身份证明。LC-MS 技术往往会受到基质效应的影响，尤其是抑制效应，因此数量的确认可能需要使用标准添加或同位素标记的标准。衍生化也可用于确认 HPLC 检测到的残留物（4.6.5.4）。

4.7.3 在某些情况下，通过薄层色谱法（TLC）可以最方便地确认气相色谱结果。确认系基于两个标准， R_f 值和可视化反应。基于生物测定（例如酶、真菌生长或叶绿体抑制）的检测方法特别适用于定性确认，因为它们对某些类型的化合物具有特异性和敏感性，且通常很少受共提取物的影响。科学文献中包含对该技术的大量引用，“国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）农药报告 (13)”（Bátora, V.、Vitorovic, S.Y.、Thier, H.-P.和 Klisenko, M.A.；《纯粹与应用化学》第 53 期第 1039-1049 页，1981 年）讨论了该项技术，是一篇便于阅读的介绍文章。然而，薄层色谱在定量分析方面是有限的。该项技术的进一步扩展包括去除点样板上与目标化合物的 R_f 相对应的区域，其做法

是从叠层材料中洗脱，并进一步进行化学或物理验证分析。标准农药的溶液应始终与样品提取物一起在板上点样，以避免任何 Rf 不可重复的问题。用标准农药对提取物进行叠加点样也可以提供有用的信息。薄层色谱法的优点是速度快、成本低、适用于热敏性材料；缺点（通常）包括与仪器色谱检测技术相比灵敏度和分离能力较低，并且在基于化学颜色反应的检测中需要更有效的净化。

4.8 衍生化

可以在三个大标题下探讨这一确认领域。

(a) 化学反应

经常使用的一种方法是进行导致农药降解、添加或缩合产物的小规模化学反应，然后通过色谱技术重新检查产物。与母体化合物相比，导致产物的反应具有不同的保留时间和/或检测器响应。标准农药的样品应与可疑残留物一起处理，以便可以直接比较每种农药的结果。还应包括强化提取物，以证明反应在样品材料的存在下进行。在通过衍生试剂的特性检测衍生物时，可能会发生干扰。Cochrane, W.P.发表了对用于确认目的的化学反应的综述。（《农药分析中的化学衍生化》，纽约 Plenum 出版社（1981 年））。化学反应具有快速且易于进行的优点，但可能需要购买和/或纯化专门的试剂。

(b) 物理反应

一种有用的技术是对农药残留物进行光化学改变，以提供一种或多种具有可重现色谱图的产品。标准农药和强化提取物的样品应始终以类似的方式处理。含有一种以上农药残留的样品可能会给结果的解释带来问题。在这种情况下，特定残留物的预分离可以在反应前使用 TLC、HPLC 或柱分级进行。

(c) 其他方法

许多农药容易被酶降解/转化。与正常的化学反应相反，这些过程非常特殊，通常包括氧化、水解或脱烷基化。转化产物与母体农药具有不同的色谱特征，如果与使用标准农药的反应产物进行比较，可用于确认目的。

4.9 最低校准水平（LCL）的概念

4.9.1 当分析的目的是监测和核查 MRL 或其他 AL 的遵守情况时，残留方法必须足够灵敏，以可靠地确定作物或环境样品中可能存在的残留物（在或接近 MRL 或 AL 水平）。然而，为此目的，没有必要使用具有足够灵敏度的方法来确定低两个或更多数量级的残留物。为测量非常低水平的残留物而开发的方法通常变得非常昂贵且难以应用。使用 LCL（见术语表）的优势在于降低了获取数据的技术难度，同时也降低了成本。以下关于各种样品中 LCL 的建议可能有助于残留物化学家设计合适的方法。

4.9.2 对于具有商定 MRL 的活性成分，LCL 可以指定为 MRL 的一部分。为便于分析，该比例会有所不同，如下所示：

| MRL (mg/kg) | LCL (mg/kg) |
|-------------|---------------------|
| 5 或更大 | 0.5 |
| 0.5 至 5 | 0.1, 较高 MRL 增加至 0.5 |
| 0.05 至 0.5 | 0.02, MRL 增加至 0.1 |

小于 0.05

0.5 x MRL

当 MRL 设置为分析方法的测定限值时，LCL 也将处于该水平。

4.10 结果表达

出于监管目的，仅应报告经确认的数据，基于 MRL 的定义表达。零值应报告为低于最低校准水平，而不是低于通过外推计算的水平。通常，结果不会针对回收率进行校正，并且只有在回收率与 100% 显著不同时方可进行校正。如果报告的结果是针对回收率进行校正的，则应同时给出测量值和校正值。还应报告校正的依据。如果通过对单个测试部分（子样品）的重复测定（例如在不同的气相色谱（GC）柱上、使用不同的检测器或基于不同的质谱离子）获得阳性结果，则应报告获得的最低有效值。-如果阳性结果来自多个测试部分的分析，则应报告从每个测试部分获得的最低有效值的算术平均值。考虑到相对精度通常为 20-30%，结果应仅用 2 个有效数字表示（例如：0.11、1.1、11 和 1.1×10^2 ）。由于在较低浓度下，精度可能在 50% 的范围内，低于 0.1 的残留值应仅用一个有效数字表示。

图 II.1 方法验证程序概述

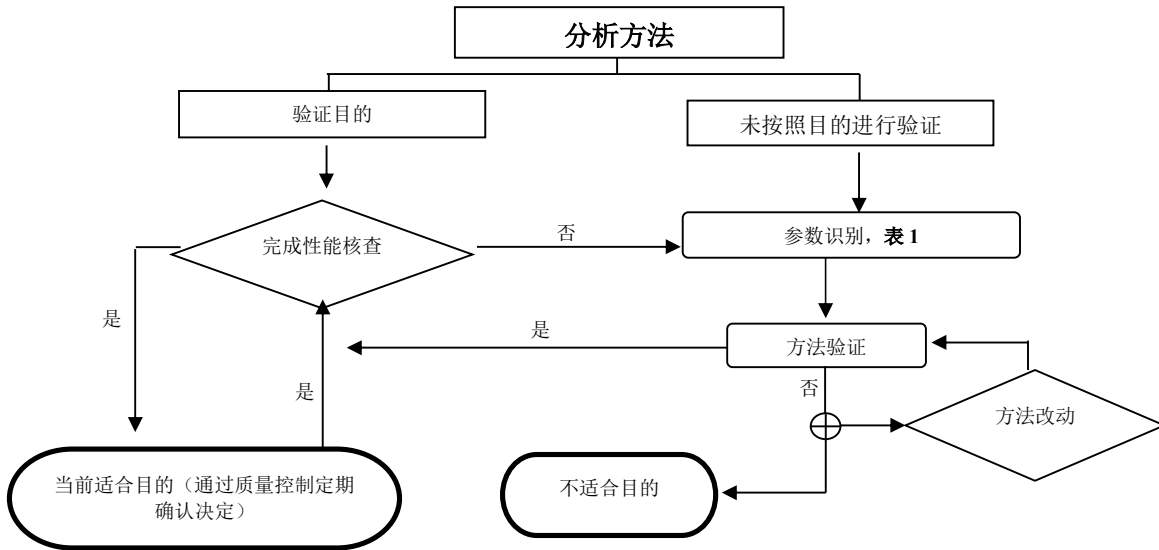


图 II.2 分析物稳定性核查

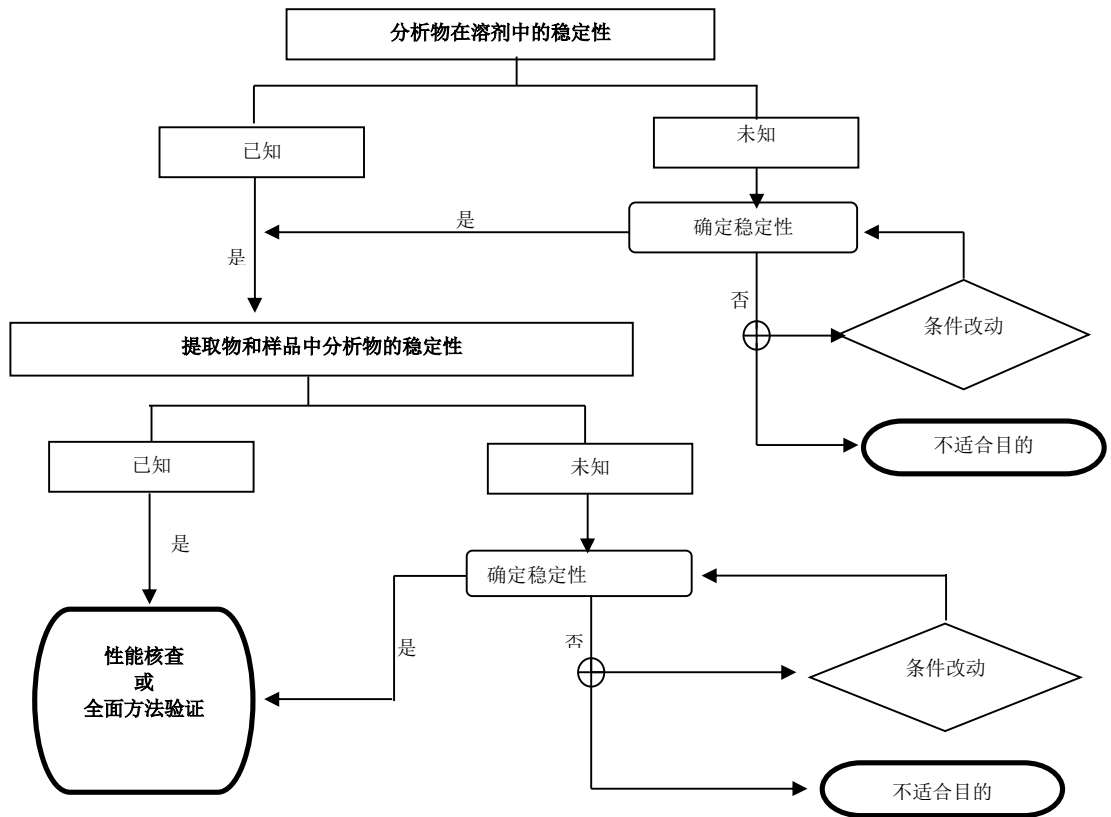


表 1 方法验证待评估参数总结

| 待测参数 | 现有的分析方法，之前对参数的测试表明它对一种或多种分析物/基质组合有效 | | | | | 修改现有方法 | 新方法，尚未验证 | 可以组合的实验类型 |
|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------------|---|--|
| | 性能核查* | 附加基质 | 附加分析物 | 显著较低的分析物浓度 | 另一个实验室 | | | |
| 特异性（表明检测到的信号是由分析物引起的，而不是由另一种化合物引起） | 否（提供基质空白和分析物确认的标准） | 是，如果质量控制中来自基质的干扰很明显 | 是 | 是，如果质量控制中来自基质的干扰很明显 | 如果测定系统的性能相似或更好，则无需进行严格检查 | 是或否。如果测定系统根本不同或基质的干扰程度不确定，则可能需要进行严格检查 | 是。与现有方法相比，如果测定系统根本不同或基质的干扰程度不确定，则可能需要进行严格检查 | |
| 分析范围 通过萃取、净化、衍生化和测量回收 | 是 | 是 | 是 | 是 | 是 | 是 | 是 | 校准范围 分析范围 检测限/定量限（LOD/LOQ） 基质效应 |
| 测定分析物的校准范围 | 否 | 否 | 是 | 是 | 是，就代表性分析物而言 | 是，就代表性分析物而言 | 是，就代表性分析物而言 | 线性、重现性和信号/噪声 |
| LOD 和 LOQ | 否 | 是（如果基质来自被代表的类别，则仅为部分） | 是，部分 对于被代表的分析物 | 是 | 是 | 是 | 是 | 最低校准水平， 以及低水平加标回收数据 |
| 报告限值，LCL | 是 | 否 | 否 | 否 | 否 | 否 | 否 | |
| 样品提取物中的分析物稳定性 ³ = | 否 | 是，除非基质来自一个被代表的类别 | 是，除非是被代表的分析物 | 是 | 否 | 否，除非提取方式/最终溶剂不同，或者净化不够严格 | 是，如果提取方式/最终溶剂与现有方法中不同，或者与现有方法相比，净化不够 | |

| 待测参数 | 现有的分析方法，之前对参数的测试表明它对一种或多种分析物/基质组合有效 | | | | | 修改现有方法 | 新方法，尚未验证 | 可以组合的实验类型 |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------|--------------|------------|------------|------------------------------|------------------------------------|-----------|
| | 性能核查* | 附加基质 | 附加分析物 | 显著较低的分析物浓度 | 另一个实验室 | | | |
| | | | | | | | 严格 | |
| 样品储存期间的分析物稳定性 ⁹ | 是 | 是 | 是 | 最好如此 | 否 | 否 | 否 | |
| 提取效率 ¹⁰ | 否 | 最好如此 | 最好如此 | 最好如此 | 否 | 否，除非采用不同的提取条件 | 是，除非采用先前测试过的提取程序 | |
| 分析样品的同质性 ¹¹ | 是 ¹² | 否，除非基质显著不同 | 否 | 否 | 否，除非设备发生变化 | 否，除非设备发生变化 | 是，除非采用先前测试过的样品处理程序 | 见下文 |
| 样品处理中的分析物稳定性 ¹³ | 否 | 是，除非是被代表的基质 | 是，除非是被代表的分析物 | 最好如此 | 否 | 否，除非程序涉及更高的温度、更长的时间、更粗的粉碎颗粒等 | 否，除非程序涉及比验证程序更高的温度、更长的时间、更精细的粉碎颗粒等 | 可重复性、重现性 |

* 持续的质量控制

⁹ 如果没有相关信息

¹⁰ 可根据水解、氧化和光解特性选择代表性分析物

¹¹ 代表性商品中或与之相关的稳定性数据应提供足够的信息。需要额外的测试，例如以下情况：

- a 样品储存超过测试时间（例如距稳定性测试已经长达4周，在此期间发生可测量的分析物损失，样品直到6周后才进行分析）；
- b 稳定性测试的温度为 $\leq -18^{\circ}\text{C}$ ，但样品在实验室中的储存温度为 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ ；
- c 样品储存温度通常为 $\leq -15^{\circ}\text{C}$ ，但储存温度上升到 $+5^{\circ}\text{C}$ 。

¹³ 有关提取效率的信息可从注册化合物的制造商或公司处获得。

¹² 偶尔对阳性样品的测试部分进行重复分析。

表 2 不同情况下方法验证的评估参数

| 参数 | 水平 | 所需的分析次数或测试类型 | 标准 | | 备注 |
|-------------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|
| | | | 定量方法 | 筛查方法 | |
| 1. 优化方法的实验室（单一实验室）内部性能 | | | | | |
| 1.1 提取物和标准溶液中分析物的稳定性 | 在 \leq AL 水平, 或带有便于检测的残留物 | 在每个适当的时间点（包括零）和就每个代表性分析物/商品重复 ≥ 5 次。 强化空白样品提取物以测试残留物的稳定性。 比较储存和新鲜制备的标准溶液中的分析物浓度。 | 储存提取物和分析标准品中的分析物浓度没有显著变化 ($P = 0.05$) | 在储存期结束时, 可检测到在 LCL 时添加的残留物 | 如果分析方法在测定过程中暂停, 并且材料的储存时间可能比精确度测定期间更长, 或者如果在方法优化过程中获得低回收率, 则需要对提取物的稳定性进行测试。在方法优化过程中, 如果回收提取物被储存, 则应根据“旧的”和“新鲜制备的”校准标准来测量回收率。储存时间应为完成分析可能需要的最长时间。 |
| 1.2 校准功能 基质效应 | LCL 至 2 (3) 倍 AL | 测试方法中包含的所有分析物的响应函数, 重复 ≥ 2 次, 在 ≥ 3 个分析物水平测试, 另加空白样品。对于非线性响应, 确定 ≥ 7 个水平的响应曲线, 重复 ≥ 3 次。 用所有有代表性的分析物和基质测试基质效应。以随机方式应用溶剂中制备的标准品和样品提取物。 | 对于线性校准: 分析标准溶液的回归系数 (r) ≥ 0.99 , 残差的标准差 ($S_{y/x}$) ≤ 0.1 对于多项式函数 (r) ≥ 0.98 。 如果差异在 $P = 0.05$ 时具有显著性, 则确认基质效应。 | 对于线性校准: 回归系数 (r) ≥ 0.98 。残差的标准差 ≤ 0.2 对于多项式函数 (r) ≥ 0.95 | 校准参数可以在程序优化、精度测定或检测能力的确定过程中建立, 制备不同浓度的校准溶液。 对于 MRM, 使用分析物的混合物 (“标准混合物”) 进行校准, 这些混合物可以被色谱系统正确分离。 如果基质效应具有显著性, 则使用基质匹配的分析标准进行进一步测试。方法验证可能无法提供有关基质效应的确定信息, 因为基质效应会随时间、样品 (有时)、色谱柱等因素变化。 |
| 1.3 分析范围、准确度、真实 | LCL 至 2 (3) 倍 AL* | 分析代表性分析物基质组合: ≥ 5 个分析部分在零、LCL 和 AL 水平加标, 在 2-3 倍 AL 水 | LOQ 应该适合目的。 平均回收率和 CV_A 见表 3。 | 在 LCL 水平可检测到所有回收率 | 在指定的最大误差 (假阴性和假阳性) 下, 分析人员应证明该方法适用于在适当的 AL |

| 参数 | 水平 | 所需的分析次数或测试类型 | 定量方法 | 标准 | 筛查方法 | 备注 |
|--------------------------|---------------|---|---|--|------|---|
| 度、精确度、检测限 (LD)、定量限 (LOQ) | | 平重复 ≥ 3 次。回收率测试应在使用该方法的分析人员和涉及分析的仪器之间进行划分。 | 在标准物质中测量的平均残留*与共识值 ($P = 0.05$) 没有显著差异。 | | | <p>水平确定分析物的存在。</p> <p>对于 MRM，空白样品的强化水平应涵盖被代表的分析物的 AL。因此，它们可能与代表性分析物的实际 AL 不一致。用标准混合物强化分析部分。</p> <p>为代表性分析物/基质组合确定的准确度和精确度范围可视为该方法的典型值，并将用作扩展到新分析物和商品的适用性标准，同时用作该方法内部质量控制的初始指导。</p> <p>报告未校正的结果、平均回收率和重复测定的 CV_A。CV_A 相当于样品分析的实验室内部重现性。</p> <p>* 如果平均回收率与 100% 显著不同，校正结果。</p> <p>如果方法不允许估计回收率，则准确度和精确度是校准的准确度和精确度。</p> |
| 1.4 分析物检测的特异性和选择性 | 在最低校准水平 (LCL) | 通过质谱、类似的特定技术或可用的分离和检测技术的适当组合进行识别。分析最好从不同来源获得的每种代表性商品的 ≥ 5 个空白样品，报告空白响应的分析物当量。使用特定检测器确定并报告检 | 测量的响应完全取决于分析物。在两个不同的色谱柱上测量的残留物应在重复色谱测定的临界范围内。 | AL 水平的假阴性样本率 (β 错误) 通常应 $< 5\%$ 。 | | <p>仅适用于分离和检测技术的特定组合。除处理期间应用的分析物外，其他分析物可以使用已知处理历史的样品代替未处理的样品。样品基质的成熟度可能会显著影响空白样品的响应。在性能核查期间也应定期检查空白值 (见下文第 4 节)。</p> <p>报告空白样品提取物中存在的典型峰。</p> <p>LCL 最好是 $\leq 0.3AL$，除非 AL 设置在或接近</p> |

| 参数 | 水平 | 所需的分析次数或测试类型 | 标准 | 备注 | |
|------------------|---------------------|---|---|--|--|
| | | | 定量方法 | 筛查方法 | |
| | | 测器的选择性 (δ) 和代表性分析物的相对响应因子 (RRF)。 | | 定量限。 该测试可以与判定限和检测能力的确定结合进行，并且还将提供化合物的相对 RRt 和 RRF 的信息。 如果空白样品响应于干扰分析物，可更改色谱条件或使用替代检测系统。一些检测器的适当组合提高了特异性，因为有关分析物的信息量增加。 | |
| 1.5 分离选择性 | 在 AL 水平 | 确定要通过该方法测试的所有分析物（不仅是参考化合物）的 RRt 值。在没有光谱检测的情况下使用色谱技术时，应用不同的分离原理和/或在不同极性的色谱柱上确定 RRt-s。确定并报告关键峰的分辨率 (R_s) 和拖尾因子 (T_f)。 | 最近的峰最大值应与指定的分析物峰相距至少 10% 峰高处的全宽，或者需要对所有分析物进行更具选择性的检测。 | 对所有测试的分析物进行初步识别（并非所有分析物都需要分离）。 | 除非结合使用色谱分离和光谱检测，否则应报告不同极性色谱柱的 RRt 值，这样可以分离（最小 $R \geq 1.2$ ）所有测试分析物。 该测试可以与校准函数和基质效应的确定结合使用（见 1.7）。 |
| 1.6 分析样品中分析物的同质性 | 大约在 AL 水平，或便于检测的残留量 | 分析来自每组的一种代表性商品的 ≥ 5 个重复测试样品部分（表 5），后处理。用方差分析确定 CV_{Sp} 。 应使用已知稳定的分析物检查分析物的同质性。 | $CV_{Sp} \leq 10\%$ | $CV_{Sp} \leq 15\%$ 对于筛选方法，可能需要采用预期残留量最高的部分（例如柑橘皮），并且可能不需要达到同质性。 | 最好使用具有稳定表面的自然残留物的商品或在切割或切碎之前处理实验室样品的一小部分自然单位（ $< 20\%$ ）的表面，以代表样品处理的最坏情况。处理经验证可用于任何后续程序。验证适用于具有类似物理特性的其他商品，且与分析物无关。该测试可结合分 |

| 参数 | 水平 | 所需的分析次数或测试类型 | 定量方法 | 标准 | 备注 |
|------------------|--------------------|---|--|--|--|
| | | | | 筛查方法 | |
| | | | | | 析物的稳定性测试（见本表第 1.7 节） 确定采样常数 ^{3,4} ，以计算满足 $CV_{Sp} \leq 10\%$ 指定质量标准所需的分析部分的大小。 如果自然残留物的 CV_L 在表 2 规定的限度内，则可能不需要单独确定 CV_{Sp} 。 |
| 1.7 样品处理中的分析物稳定性 | 大约在 AL 水平 | 在处理样品之前，用已知量的分析物强化商品。分析每种商品的 ≥ 5 个重复测试，后处理，将稳定的标记化合物与测试的分析物一起使用。 对于 MRM 和组特定方法（GSM），易于分离的多种分析物可以一起测试。 | 如果样品处理前添加的分析物的平均总回收率（包括程序回收率）和 CV_A 在表 3 规定的范围内，则无需指定分析物的稳定性。 如果总体回收率和程序回收率显著不同（ $P = 0.05$ ），则需要量化稳定性。 | 在 LCL 水平添加的分析物在处理后可检测到 | 处理过程中样品的温度可能很关键。处理经验证可用于任何后续程序。验证可能仅针对特定分析物和/或样品基质。 为了测试稳定性，需要确定不稳定和稳定标记化合物的平均回收率和 CV_L 。将这些化合物用于内部质量保证测试（见第 4 节）。 表达不稳定化合物和稳定化合物的平均浓度的比率，以表明残留物的稳定性。稳定化合物的 CV 也将表明实验室内部的可重复性。 |
| 1.8 提取效率 | 大约在 AL 水平或易于测量的残留物 | 分析 ≥ 5 个自然残留物的样品部分或标准物质的重复测试。将参考（或不同）程序与被测试程序进行比较。 对于 MRM，测试的分析物最好应具有分布广泛的 Pow 值。只能使用自然残留物来确定。 | 对于有自然残留物的样品，如果在计算中应用 CV_L ，参考程序和测试程序获得的平均结果在 $P = 0.05$ 水平不应有显著差异。 或者，当使用被测试方法的 CV_A 计算时，标准物质和平均残留物的一 | 已知存在于 LOQ 或 LCL 水平或其临近水平的平均自然残留量实际上可在样品中检测到。 | 提取物的温度、搅拌机或 Ultra Turrax 的速度、提取时间和溶剂/水/基质比率可能会显著影响提取效率。这些参数的影响可以通过坚固性测试来检查。优化条件应尽可能保持恒定。 验证通常适用于一组内的商品和具有相似物理和化学特性的被代表的分析物。验证独立于方法中的后续程序。 |

³ Wallace, D.和 Kratochvil, B., 《分析化学》第 59 期, 1987 年, 第 226 页。

⁴ Ambrus, A., Solymosné, E.M.和 Korsós, I., 《环境科学与健康期刊》B31, 1996 年, 第 443 页。

| 参数 | 水平 | 所需的分析次数或测试类型 | 定量方法 | 标准 | 筛查方法 | 备注 |
|-------------------|-----------|---|--|------------------------------|------|--|
| | | | 致值在 $P = 0.05$ 水平不应有显著差异。当方法的 CV_A 大于 10% 时，必须增加重复分析的次数，以保持平均值的相对标准误差 $< 5\%$ 。否则量化并报告提取效率（不包括提取后分析相的回收率）。 | | | 每种方法的平均回收率应基于加标分析部分确定。如果与 100% 显著不同，则使用分析的平均回收率校正结果。根据一些规定，应测试试剂盒筛查能力，以 95% 的置信度检测阳性。 |
| 1.9 样品储存期间的分析物稳定性 | 大约在 AL 水平 | 分析含有自然残留物的新鲜同质样品，或同质和加标空白样品（时间 0），然后根据实验室的正常程序分析储存的样品（通常在 $\leq -18^\circ\text{C}$ ）。储存时间应为 \geq 预计的采样和分析之间的最长间隔时间。 \geq 每个时间点重复 5 次。对储存的部分进行 ≥ 4 次分析时，测试 ≥ 2 个加标部分和 ≥ 1 个在分析时加标的空白部分。分析部分应仅在提取前一刻或提取过程中解冻。 | 储存期间分析物无明显损失（ $P = 0.05$ ） | 在最低校准水平（LCL）添加的分析物，在储存后仍可检测到 | | 储存经过验证，可用于任何后续程序。验证针对特定分析物。然而，一般来说，使用代表性样品基质获得的储存稳定性数据可被认为对类似基质有效。选择基质时应考虑到分析物的化学稳定性（例如水解）和物质的预期用途。可以从 JMPR 评估 ⁵ 或提交注册的档案中获得有关储存期间稳定性的有用信息 报告初始残留浓度、剩余残留浓度和分析物的程序回收率。 通过行政安排仔细规划取样和随后进行分析可以避免不必要的样品储存，但这不是分析方法的一部分。 |
| 2. 验证方法的扩展 | | | | | | |

⁵ 粮农组织，《食品中的农药残留物 — 评估》；每年在粮农组织的《植物生产和保护论文》系列中出版

| 参数 | 水平 | 所需的分析次数或测试类型 | 定量方法 | 标准 | 筛查方法 | 备注 |
|------------------------------------|-------------------|--|--|---|------|--|
| 2.1 在样品储存和处理期间以及在提取物和标准溶液中分析物的稳定性。 | 见 1.1, 1.2 和 1.9 | | | | | 仅限于尚无关于加工条件下的稳定性和代表性基质的信息时。 |
| 2.2 校准功能、基质效应 | LCL 至 2 (3) 倍 AL: | 三点校准包括有和没有基质匹配分析标准的 AL | 对于线性校准: 分析标准溶液的回归系数 (r) ≥ 0.99 。相对残差的标准差 ($S_{y/x}$) ≤ 0.1 对于多项式函数 (r) ≥ 0.98 。 | 对于线性校准: 回归系数: (r) ≥ 0.98 。相对残差的标准差 ≤ 0.2 对于多项式函数 (r) ≥ 0.95 。 | | 方法验证可能无法提供有关基质效应的确定信息, 因为基质效应会随时间、样品 (有时)、色谱柱等因素变化。 |
| 2.3 准确度、精确度、LD、LOQ | 处于 AL | 提前规划: (a) 分析在 AL 水平强化的目标代表性样品基质的 3 个分析部分 意外发现: 大约在新分析物的水平强化 2 份 (最好 3 份) 额外的分析样品。计算添加的分析物的回收率。如果没有适当数量的分析样品, 请使用类似的样品基质进行回收率测试。 | 回收的残留物应在方法的重复性范围内: 三个部分: $C_{\max} - C_{\min} \leq 3.3CV_{Atyp}Q$ 两个部分: $C_{\max} - C_{\min} \leq 2.8*CV_{Atyp}Q$ CV_{Atyp} 是要调整的方法的典型重复性变异系数。 Q = 新分析物的平均回收率, 应符合表 3 的规定。 | 在目标报告水平添加到空白样品中的分析物在所有测试中都应该是可测量的。 | | 使用方法验证期间建立的 CV_{Atyp} 。 该方法只能用代表分析物预期用途 (可能误用) 的商品进行测试。 |

| 参数 | 水平 | 所需的分析次数或测试类型 | 定量方法 | 标准 | 筛查方法 | 备注 |
|-------------------|----------|--|--|------------------------------------|------|---|
| 2.4 分析物检测的特异性和选择性 | 在 LCL 水平 | <p>通过质谱法或可用的分离和检测技术的适当组合进行识别。</p> <p>提前规划：</p> <p>(a) 从每个目标商品组中分析一个代表性空白样品（其中可能存在新的分析物）。</p> <p>分析具有代表性化合物的新基质。</p> <p>意外发现：</p> <p>(b) 使用实验室中可用的最佳技术检查空白样品（如有）的响应，或证明测量的响应仅对应于分析物。</p> <p>检查检测的δ和 RRF 以及代表性分析物的 RRt。将新分析物的 RRt 和响应与方法验证期间测试的其他分析物进行比较，并与方法扩展和方法先前验证期间获得的空白响应进行比较。</p> | <p>测量的响应完全取决于分析物。</p> <p>所使用的检测系统应具有与方法验证期间应用的检测系统相同或更好的检测器性能。</p> <p>在两个不同的色谱柱上测量的残留物应在重复色谱测定的临界范围内。在方法验证期间获得和测量的代表性分析物的相对保留对于 GLC 测定应在 2% 以内，对于 HPLC 测定应在 5% 以内。</p> | 在 AL 水平的假阴性样品（ β 错误）率应 < 5%。 | | <p>当计划就新分析物进行扩展时，应针对可能出现该分析物的所有代表性样品基质检查该方法的适用性。</p> <p>当意外检测到分析物时，可以单独对实际基质进行性能检查。</p> <p>另见 1.4。</p> <p>空白样品的响应不应干扰可能在样品中测量的分析物。报告空白提取物中存在的典型峰。</p> <p>新基质提取物的背景噪声应在代表性商品/样品基质的范围内。</p> <p>如果检测的选择性不能消除基质响应，请使用适当的色谱柱组合，以便从基质峰中分离分析物。见表 6 中的其他选项。</p> |
| 2.5 分离选择性 | 见 1.5 | 见 1.5 | 见 1.5 | 见 1.5 | | 见 1.5 仅限于无可用信息时 |
| 2.6 提取效率 | 见 1.8 | 见 1.8 | 见 1.8 | 见 1.8 | | 见 1.8 仅限于无可用信息时 |
| | | | | | | |

| 3. 修改利用另一个实验室验证的方法 | | | | | |
|----------------------------|------------------|--|--|---|---|
| 3.1 化学品、试剂和吸附剂（吸收剂）的纯度和适用性 | | 测试试剂空白样品及吸附剂（吸收剂）和试剂的适用性。在没有样品和有样品的情况下进行衍生化。 | 0.3 LCL 以上无干扰响应。 | 0.5 AL 以上无干扰响应 | 方法转用中一些最常见的问题涉及试剂、溶剂和色谱介质的选择或设备能力的差异。只要有可能，尝试确认方法开发者使用的实际材料和设备，前提是该信息未随方法或出版物一起提供。该方法在您的实验室内有效后，可以尝试替代。 |
| 3.2 提取物和标准溶液中分析物的稳定性 | 见 1.10 | 见 1.1 | 见 1.1 | 见 1.1 | 如果该方法提供了有关分析物稳定性的完整信息，或者如果该方法用于取代分析物先前使用的方法并且此前已为先前方法生成稳定性信息，则可以省略此测试。 |
| 3.3 校准功能基质效应 | LCL 至 2 (3) 倍 AL | 测试方法中包含的代表性分析物的响应函数，在 ≥ 3 个分析物水平，另加空白。对于非线性响应，确定 ≥ 7 个水平的响应曲线， ≥ 3 次重复。 使用代表性分析物和基质测试基质效应。 | 对于线性校准：分析标准溶液的回归系数 (r) ≥ 0.99 。相对残差的标准差 ($S_{y/x}$) ≤ 0.1 对于多项式函数 (r) ≥ 0.98 。 | 对于线性校准：回归系数 (r) ≥ 0.98 。相对残差的标准差 ≤ 0.2 对于多项式函数 (r) ≥ 0.95 。 | 请参见：1.2 |
| 3.4 分析范围准确度和精确度、检测限、定量限 | 空白提取物和/或 AL | 分析代表性分析物/基质组合： ≥ 5 个分析部分，每个空白样品在 0 和 AL 水平加标，3 个部分在 2 AL 加标。 回收率测试应在使用该方法的分析人员和涉及分析的仪器之间进行划分。 | 平均回收率和 CV_A 应在表 3 中规定的范围内。 | 在 LCL 水平可检测到所有回收率。 在 AL 水平的标准物质：检测到的分析物。 | 见 1.3 中的备注。 |

| | | | | | |
|----------------------|---------------------|---|---|--|--|
| 3.5 分析物检测的特异性和选择性 | 位于 AL | 检查所用检测器的性能特征，并将它们与方法中指定的特征进行比较。检查每种代表性商品的一个空白响应，否则按第 1.4 节所述进行测试。 | 测量的响应完全取决于分析物。 检测器性能（灵敏度和选择性）应等于或优于方法中指定的性能。见第 1.4 节 | AL 水平的假阴性样本率（ β 错误）通常应 < 5%。 | 特定探测器的相对响应可能因型号而有很大差异。以适当方式检查检测的特异性对于获得可靠的结果至关重要。 比较观察到的空白响应与空白提取物中报告的典型峰 请参阅第 1.4 节的其他备注。 |
| 3.6 分析物“同质性” | 大约在 AL 水平，或便于检测的残留量 | 测试两种不同性质的代表性商品 | $CV_{Sp} < 10\%$ | $CV_{Sp} < 15\%$ 对于筛选方法，可能需要采用预期残留量最高的部分（例如柑橘皮），并且可能不需要达到同质性。 | 执行这些测试是为了确认应用条件的相似性和验证该方法的实验室获得的参数的适用性。当测试结果与报告的 CV_{Sp} 相似时，样品处理的条件可以被认为是相似的，不需要通过进一步测试来验证方法。 |
| 3.7 提取物和标准溶液中分析物的稳定性 | 见 1.1 | 见 1.1 | 见 1.1 | 见 1.1 | 如果该方法提供了有关分析物稳定性的完整信息，或者如果该方法用于取代分析物先前使用的方法并且此前已为先前方法生成稳定性信息，则可以省略此测试。 |

表 3 用于农药残留分析的实验室内部方法验证标准

| 浓度 | 重复性 | | 重现性 | | 真实性 ² 均值范围 回收率 |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | CV _A % ³ | CV _L % ⁴ | CV _A % ³ | CV _L % ⁴ | |
| · ≤1 µg/kg | 35 | 36 | 53 | 54 | 50-120 |
| > 1 µg/kg ≤ 0.01 mg/kg | 30 | 32 | 45 | 46 | 60-120 |
| > 0.01 mg/kg ≤ 0.1 mg/kg | 20 | 22 | 32 | 34 | 70-120 |
| > 0.1 mg/kg ≤ 1 mg/kg | 15 | 18 | 23 | 25 | 70-110 |
| > 1 mg/kg | 10 | 14 | 16 | 19 | 70-110 |

1. 对于多种残留物方法，可能有一些分析物无法严格达到这些定量性能标准。在这些条件下产生的数据的可接受性将取决于分析的目的，例如在检查 MRL 合规性时，只要在技术上可能，应尽量符合指定标准；任何显著低于 MRL 的数据都可以接受，但具有更高的不确定性。
2. 这些回收率范围适用于多种残留物方法。出于某些目的，可能需要更严格的标准，例如针对单一分析物或兽药残留物的方法（见《食品法典》第 3 版，1996 年）。
3. CV_A: 不包括样品处理的分析变异系数。该参数可以通过使用标准物质或在提取前加标的分析部分进行的测试来估计。在没有经过认证的标准物质的情况下，可以使用实验室制备的标准物质。
4. CV_L: 实验室结果的总体变异系数，包括不同分析部分（CV_{Sp}）之间高达 10% 的残留差异。备注：分析部分之间残留物的差异可以通过含有残留的样品重复部分（CV_L）的测量不确定度来计算； $CV_L^2 = CV_{Sp}^2 + CV_A^2$ 。

表4 性能核查要求

| 参数 | 水平 | 所需的分析次数或测试类型 | | 标准 | 备注 |
|----------------------------------|------------|---|--|---------------------|---|
| | | | 定量方法 | 筛选方法 | |
| 4.质量控制（性能核查） | | | | | |
| 4.1 经常使用的方法 | | | | | |
| 4.1.1 化学 品、吸附剂 和试剂的适 用性 | | 对于每个新批次：测试试剂空 白样品及吸附剂（吸收剂）和 试剂的适用性 在没有样品的情况下执行衍生 化。 | ≥0.3 LCL 无干扰响应。 | ≥0.5 AL 无干扰响应。 | 或者，如果空白样品、校准和回收率令人满 意，则确认试剂等的适用性。 |
| 4.1.2 校准和 分析范围 | | 如果校准函数的截距接近0，则 可以对标准混合物使用单点校 准。 应用多点校准（3 x 2）进行定 量确认。 | 如果分析标准品和样品 提取物交替进样，并且 计算出的相对残差的标 准差为≤0.1，则可以认为 该分析批次处于统计控 制之下。 | 在 LCL 水平检测到分析 物。 | 标准溶液和样品应交替进样。 使用适当的标准进样方式进行分组可以为多 点校准提供一种节省时间的替代方法，尤其 是在没有自动进样器的情况下。 由于系统响应经常变化，应定期进行多点校 准，以确认截距接近零。 如果校准物的浓度与样品的浓度非常接近， 则定量确认不需要多点校准。 |
| 4.1.3 准确度 和精确度 | 在分析 范围内 | 在每个分析批次中包括≥1 个样 品，或者用标准混合物强化， 或者重新分析阳性样品的重复 部分。 | 检测器和色谱柱的性能应等于或优于方法中规定的性 能。 最好所有回收率都应在根据第 4.5.2 节构建的控制图 的警戒限内。从长远来看，每 20 个或 100 个样品中 的一个可能分别超出警戒限和行动限。如果任何回收 率超出行动限，或阳性样品的重复分析结果超出临界 范围，则应重复分析批次。 | | 用标准混合物强化分析部分。改变不同批次 的标准混合物，以定期获得所有目标分析物 的回收率。在 AL 以及 LCL 和 2 倍 AL 交替 进行回收率研究，以确认方法在分析范围内 的适用性。AL 的回收研究频率应该是其他 水平的 2 到 3 倍。 阳性样品的重复分析可能会取代特定批次的 |

| | | | | |
|-------------------------------|--|---|--|--|
| | | | $C_{\max} - C_{\min} > 2.8 * CV_{Ltyp} Q$ Q 是从重复测量中获得的平均残留量, CV_{Ltyp} 是实验室内重现性的量度, 包括样品处理和分析的综合不确定度。 | 回收率测试。 对于 MRM, 从特定样品可能出现的分析物中制备针对特定商品/样品的标准混合物。为一种混合物选择分析物应确保选择性分离/检测没有任何问题。 对于初步鉴定: 准备包含适当检测测试混合物和样品的分析批次。 对于定量测定/确认, 在分析批次中包括检测测试混合物、适当数量的校准混合物、强化空白样品或一个重复的阳性样品和新的阳性样品。 交替进样标准品和样品。 |
| 4.1.4 分离选择性 检测特异性 探测器性能 | 在每个色谱批次中包括适当的检测测试混合物。在分析批次中包括未经处理的样品(如有)。如果没有未处理的样品(类似于批次中分析的样品)可用, 则使用标准添加品。 在 ≥ 0.7 AL 水平确认存在的每种分析物的身份和数量。 | R_s 、测试化合物的 T_r 以及检测的 RRF 和 δ 均应在规定范围内。对于 GLC 和 HPLC 测定, 相对保留率应分别在 2% 和 5% 以内。探测器性能应在规定范围内。在 ≥ 0.3 LCL, 不应当有干扰分析物的样品共提取物存在添加标准品的回收率应在分析物可接受的回收率范围内。 | 探测器性能应在规定范围内。对于禁用化合物, 应在超过 LCL 或 $CC\alpha$ 时看到分析物。 | 这有时也称为“系统适用性”测试。为每种检测方法准备检测测试混合物。选择混合物的成分, 以指示色谱分离和检测的特征参数。 为检测测试混合物的化合物和用于校准的分析物调整 RRt 数据库。定义针对特定检测系统的 RRF。 如果基质效应显著, 则使用空白基质提取物中制备的分析标准品进行定量确认。 |

| | | | | |
|----------------------|---------------|--|---|--|
| 4.1.5 处理样品中分析物的同质性 | 在易于检测的分析物浓度下。 | 随机选择一个正样本。重复分析另外一个或两个分析部分。 | 在两个不同的日期测量的残留量应在重复分析部分的重现性限值内： $C_{\max} - C_{\min} \leq 2.8 * CV_{Ltyp} Q$ Q 是从重复测量中获得的平均残留量， CV_{Ltyp} 是在方法验证期间获得的样品处理和分析的综合不确定度。 | 交替执行测试，以涵盖所分析的每种商品。在生长季节开始时或在开始分析给定类型的样品时测试同质性。 可接受的测试结果也证实了分析的重现性 (CV_A) 是适当的。 |
| 4.1.6 提取效率 | | | | 在分析过程中无法控制提取效率。为确保适当的效率，经验证的提取程序应在执行时不作任何更改。 |
| 4.1.7 分析持续时间 | | | 样品、提取物等的储存时间不应超过方法验证期间测试储存稳定性的时间。应定期监测和记录储存条件。 | 表 1 给出了需要进行额外储存稳定性测试的例子。 |
| 4.2 偶尔检测到的分析物 | | | | |
| 遵循 4.1 中描述的测试，但有以下例外 | | | | |
| 4.2.1 准确度和精确度 | 大约在 AL 水平 | 重新分析另一个分析部分；在分析物的测量水平使用标准添加品。 | 分别在两天测量的残留量应在临界范围内： $C_{\max} - C_{\min} \leq 2.8 * CV_{Ltyp} Q$ Q 是从重复测量中获得的平均残留量， CV_{Ltyp} 则是在方法验证期间获得。 加标后的回收率应在行动限内。 | 如果在 $\geq 0.5AL$ 发现残留，请检查准确度。 |
| 4.3 不定期使用的方法 | | | | |
| 遵循 4.1 中描述的测试，但有以下例外 | | | | |
| 4.3.1 准确度和精确度（可重复性） | 在 AL 和 LCL 水平 | 在每个分析批次中包括一个 LCL 的强化样品和两个 AL 的样品。如果未处理的样品（类似于批次中分析的样品）不可 | 至少两次回收应在警戒限内，一次可在行动限内。 重复部分测量的残留量应在临界范围内： $C_{\max} - C_{\min} \leq 2.8 * CV_{Ltyp} Q$ 或 $C_{\max} - C_{\min} \leq f_{(n)} * CV_{Ltyp} Q$ | 可接受的结果也证明了所用化学品、吸附剂和试剂的适用性。 确认残留量高于 0.5 AL。 如果未能满足性能标准，则应实施该方法， |

| | | | | |
|---------------------|---|-------------------------------|--|--|
| | | 用, 则采用标准添加法。 用≥2个分析部分进行分析。 | Q是从重复测量中获得的平均残留量, CV_{Ltyp} 则是在方法验证期间获得, 取决于重复样品的数量, $f_{(n)}$ 是计算极端范围的因子。 | 并在方法的部分重新验证期间重建其性能特征 (Q, CV_{Atyp} , CV_{Ltyp})。 |
| 4.4.方法实施中的变化 | | | | |
| 变化 | 待测参数 | | 有关测试方法和可接受性标准, 请参阅附录一的相应部分。 | |
| 4.4.1 色谱柱 | 测试分离选择性、分辨率、惰性、RRt 值。 | | 性能特征不应受到影响。 | 应用适当的测试混合物, 以获得有关色谱柱性能的信息。 |
| 4.4.2 样品处理设备 | 经处理样品的同质性; 分析物的稳定性。 | | 应执行 1.6 和 1.7 中描述的测试, 它们应给出符合相关标准的结果。 | 仅当粉碎和/或混合程度不如原始设备时, 才需要进行同质性测试。如果处理时间和温度显著增加, 则需要测试分析物的稳定性。 |
| 4.4.3 提取设备 | 比较新旧设备在≥5次重复中检测到的现场残留水平 | | 在 $p = 0.05$ 水平平均残留量不应有显著差异。 | 如果使用新型设备, 则需要进行测试 |
| 4.4.4 检测 | 测试分离的选择性以及检测的选择性和灵敏度 | | 性能特征应与方法描述中规定的相同或更好。 | 还可以使用新的检测试剂单独测试可检测性。 |
| 4.4.5 分析员 | 每个水平 (LCL、AL 和 2 (3) 倍 AL) 进行≥5次回收率测试, 重新分析一个空白样品和两个阳性样品 (不为分析人员所知) | | 所有结果都应在实验室为该方法规定的警戒限内。 重复样品分析应在临界范围内。 | 这是最低要求。一些残留工作领域的实验室使用更详细的规程, 其中包括: (1) 在可接受性标准内生成标准曲线; (2) 每种基质至少进行 2 次分析, 其中包含由分析员在至少 3 个水平强化的代表性分析物, 一式两份; (3) 至少一次分析包含在 3 个水平强化或自然产生的样品, 一式两份, 作为未知物提供给分析员。所有结果必须符合可接受性标准, 否则须重复进行。 |
| 4.4.6 实验室 | 准确度和精确度 由 (不同的) 分析员于不同的日期在每个水平 (LCL、AL 和 2 (3) 倍 AL) 执行 ≥3 次回收测试。 | | 所有结果都应在实验室为该方法规定的警戒限内。 | 必须建立新条件下方法的重现性, 如果可能, 必须由多名分析员完成。 |

表 5 用于验证农药残留分析程序的代表性商品/样品

| 商品组 | 共同属性 | 商品类 ⁶ | 代表种 |
|---------------|---------------|--------------------------------------|---|
| 植物产品 | | | |
| I. | 高水分和叶绿素含量 | 绿叶蔬菜 芸苔 绿叶蔬菜 豆类蔬菜 | 菠菜或生菜 西兰花、卷心菜、羽衣甘蓝 绿豆 |
| II. | 高水分、低或没有叶绿素含量 | 梨果 核果 浆果 小水果 果蔬 根茎类蔬菜 | 苹果, 梨 桃、樱桃 草莓 葡萄、 番茄、柿椒、甜瓜 蘑菇 土豆、胡萝卜、欧芹 |
| III. | 高酸 | 柑橘类水果 | 橙子、柠檬 |
| IV. | 高糖 | | 葡萄干、枣 |
| V. | 高油或高脂肪 | 油籽 坚果 | 鳄梨、葵花籽 核桃、山核桃、开心果 |
| VI. | 干料 | 谷物 | 小麦、大米或玉米 |
| | | 谷物制品 | 小麦麸、小麦面粉 |
| | 需要单独测试的商品 | | 例如大蒜、啤酒花、茶、香料、蔓越莓 |
| 动物源性产品 | | | |
| | | 肉类 | 牛肉、鸡肉 |
| | | 可食用杂碎 | 肝、肾 |
| | | 脂肪 | 肉类脂肪 |
| | | 奶 | 牛奶 |
| | | 蛋 | 鸡蛋 |

注释：方法应使用每个商品组的代表性农药进行验证。难以分析的商品需要单独测试。

⁶ 《食品和动物饲料食品法典分类》（CAC/MISC 4-1993）

表 6 适用于物质确认分析的检测方法示例

| 检测方法 | 标准 |
|---|--------------------------------|
| 液相 (LC) 或气相 (GC) 和质谱 | 如果监测足够数量的诊断离子 |
| 带光电二极管阵列检测的液相色谱法 (LC-DAD) 或扫描紫外线 | 如果紫外光谱具有特征性 |
| LC — 荧光 | 结合其他技术 |
| 二维薄层色谱法 (2-D TLC) — (分光光度法) | 结合其他技术 |
| 气相 - 电子捕获检测器 (GC-ECD)、氮磷检测器 (NPD)、火焰光度检测器 (FPD) | 仅在与两种或多种分离技术结合使用时 ¹ |
| 衍生化 | 如果不是首选方法 |
| LC 免疫图 | 结合其他技术 |
| 液相-紫外线/可见 (LC-UV/VIS) (单波长) | 结合其他技术 |

¹ 其他色谱系统 (应用不同选择性的固定相和/或流动相) 或其他技术。

术语表

| | |
|----------------------|---|
| 可接受限度 (AL) | 分析物的浓度值对应于构成分析目的的监管限值或指导值，例如 MRL、MPL；交易标准、目标浓度限制（膳食风险暴露评估）、可接受水平（环境）等。对没有 MRL 的物质或禁用物质可能没有规定 AL（实际上可能为零或可能没有限制）。可接受限度亦可能是目标浓度，超过该浓度时检测到的残留物应当确认（行动限或管理限）。 |
| 准确度 | 测试结果与公认参考值之间的接近程度。 |
| 阿尔法 (α) 误差 | 当对一个或多个分析/测试部分进行的测量表明浓度超过特定值（假阳性）时，实验室样品中分析物的真实浓度小于特定值（例如 AL）的概率。此概率的可接受值通常在 1%到 5%的范围内。 |
| 分析物 | 在样品中寻找或测定的化学物质。 |
| 分析物同质性 (在样品中) | 分析物在基质中的分散均匀性。样品处理引起的分析结果的可变性取决于分析部分的大小。采样常数 ⁷ 描述了分析部分大小与混合良好的分析样品的预期变化之间的关系： $K_S = w (CV_{Sp})^8$ ，其中 w 是分析部分的质量， CV_{Sp} 是从分析样品中提取的 w[g]的重复分析部分中分析物浓度的变异系数 |
| 分析部分 | 从分析样品中取出的具有代表性数量的材料，其大小适合测量残留浓度。 |
| 分析样品 | 从实验室样品中制备的用于分析的材料，通过分离待分析的产品部分，然后通过混合、研磨、精细切碎等，以最小的取样误差去除分析部分。 |
| 适用性 | 相对于分析物、基质和浓度，已证明分析方法令人满意。 |
| 贝塔 (β) 误差 | 当对一个或多个分析部分进行的测量表明浓度未超过特定值（假阴性）时，实验室样品中分析物的真实浓度大于该特定值（例如 AL）的概率。此概率的可接受值通常在 1%到 5%的范围内。 |
| 偏差 | 分析物测量的平均值与样品可接受的参考值之间的差异。偏差是相对于随机误差的总系统误差。可能存在一种或多种导致偏差的系统误差成分。与接受参考值的较大系统差异反映为较大的偏差值。 |
| 商品组 | 采用某种方法进行分析时，具有足够的化学特征并因此相似的一组食品或动物饲料。这些特征可能基于主要成分（例如水、脂肪、糖和酸含量）或生物关系，并且可能由法规定义。 |

⁷ Wallace, D.和 Kratochvil, B., 《分析化学》第 59 期第 226-232 页, 1987 年

⁸ Ambrus, A., Solymosné, E.和 Korsós, I., 《环境科学与健康期刊》B31, (3), 1996 年

| | |
|------------------------------------|--|
| 确认方法 | <p>提供完整或补充信息的方法，能够以可接受的确定性程度对分析物进行识别[在可接受的限度或目标水平]。确认方法尽可能提供有关分析物化学特征的信息，最好使用光谱技术。如果单一技术缺乏足够的特异性，则可以通过净化、色谱分离和选择性检测的适当组合构成的附加程序来进行确认。生物测定也可以提供一些确认数据。</p> <p>除了确认分析物的身份外，还应确认其浓度。其做法是使用适当的替代方法（例如不同的色谱柱和/或检测器）分析第二个测试部分和/或重新分析初始测试部分。适当时，定性和定量确认可以采用相同的方法。</p> |
| 判定限 (CCα) | <p>可以确定样品中存在的分析物浓度确实超过该限值的限值，错误概率为α（假阳性）。对于 AL 为零的物质，CCα是方法可以用 $1 - \alpha$ 的统计概率区分是否存在已识别分析物的最低浓度水平。在某些定义下（通常为 $\alpha = 1\%$），CCα相当于检测限（LOD）。</p> <p>对于已确定 AL 的物质，CCα是测得的浓度，高于该浓度即可用 $1 - \alpha$ 的统计概率判定已识别分析物含量是否确实高于 AL。</p> |
| 检测能力 (CCβ) | <p>可在样品中检测、识别和量化的分析物的最小真实浓度，存在 β 误差（假阴性）。对于禁用物质，CCβ是方法能够以 $1 - \beta$ 的统计概率确定受污染样品中存在分析物的最低浓度。对于已确定 MRL 的物质，CCβ是方法能够以 $1 - \beta$ 的统计概率检测超过该 MRL 的样品的浓度。</p> <p>当以最低可检测浓度应用时，该参数旨在提供与定量限（LOQ）等效的信息，但 CCβ始终与指定的检测统计概率相关联，因此优于 LOQ。</p> |
| 检测测试混合物 | <p>用于检查色谱分离和检测条件的分析标准混合物。检测测试混合物应包含可就以下各项提供信息的分析物：检测器的选择性和响应因子、惰性（例如以拖尾因子 Tf 为特征）和色谱柱的分离能力（例如分辨率 Rs）以及 RRt 值的重现性。检测测试混合物可能需要基于具体色谱柱和检测器定制。</p> |
| 假阴性结果 | 见贝塔误差 |
| 假阳性结果 | 见阿尔法误差 |
| 组特定方法 | 旨在用于检测具有共同部分或相似化学结构物质的方法。例如苯氧基乙酸、二取代氨基甲酸酯、氨基甲酸甲酯。 |
| 自然残留物 | 基质中分析物的残留物，由通常预期痕量水平的途径产生，而不是来自实验室强化样品。亦称为“风化残留物”。 |
| 个别方法 | 用于测定一种或多种特定化合物的方法。例如，可能需要使用单独的方法测定包含在一种农药或兽药残留定义中的某些代谢物。 |
| 实验室样品 | 实验室收到的样品（不包括包装）。 |

| | |
|---------------------|---|
| 检测限 (LD) | 可以识别分析物的最小浓度。通常定义为测试样品中分析物的最低浓度，达到该浓度即可用指定概率测量分析物是否存在于高于空白样品浓度的条件下。IUPAC 和 ISO 建议使用 LD 为缩写形式。另见“判定限”。 |
| 定量限 (LOQ) | 可对分析物进行定量分析的最小浓度。通常定义为在指定测试条件下可用可接受的精确度（重复性）和准确度测定样品中分析物的最小浓度。另见“检测能力”。 |
| 最低校准水平 (LCL) | 在检测系统校准过程中检测和测量的分析物的最低浓度。它可以表示为测试样品中的溶液浓度或质量，但不得包括空白样品的贡献。 |
| 基质 | 分析研究中用于采样的材料或成分，不包括分析物。 |
| 基质空白 | 不含达到可检测水平的目标分析物的样品材料。 |
| 基质匹配校准 | 使用在分析商品（或代表性商品）的提取物中制备的标准品进行校准。目的是补偿共提取物对测定系统的影响。这种影响通常是不可预测的，但是，在能够证明共提取物影响微不足道的情况下，基质匹配可能是不必要的。 |
| 方法 | 从接收样品进行分析到产生最终结果的一系列程序。 |
| 方法验证 | 核查一种方法是否适合其目的的过程。 |
| 多残留方法 (MRM) | 适用于对一系列分析物的识别和定量，通常在许多不同的基质中。 |
| 阴性结果 | 表明处于或高于最低校准水平时分析物不存在的结果（另见检测限）。 |
| 性能核查 | 在分析批次样品期间生成的一组质量控制数据，以支持正在进行的分析的有效性。该数据可用于改进方法的性能参数。 |
| 阳性结果 | 表明存在浓度等于或高于最低校准水平的分析物的结果。 |
| 精确度 | 在规定条件下获得的独立测试结果之间的接近程度。 |
| 定量方法 | 一种方法，其结果以适当单位的数值表示，并具有适合目的的准确度和精确度。精确度和真实度必须符合表 3 中规定的标准。 |
| 回收率 | 在对空白样品进行提取和分析后回收的分析物的比例或百分比，样品中添加已知浓度的分析物（加标样品或参考材料）。 |
| 试剂空白 | 出于质量控制目的进行的不包含样品材料的完整分析。 |
| 参考材料 | 一种或多种材料，其分析物浓度具有足够的同质性，业经证明且可用于测量方法的评估或为其他材料赋值。在本文件中，术语“参考材料”不是指用于校准设备的材料。 |
| 参考方法 | 业经证明可靠的定量分析方法，其真实性、特异性、精确度和检测能力已经得到确认。这些方法通常已经过合作研究，并且通常基于分子光谱法。参考方法的有效性取决于适当质量控制制度的实施。 |

| | |
|---------------|--|
| 参考程序 | 业经证明有效率的程序。如果参考程序尚未被证明有效率，则可以是一种在理论上具有高效率并且与被测程序有根本区别的程序。 |
| 重复性 | 重复性条件下的精确度，即在同一实验室中由同一操作员使用相同设备在短时间以内以相同的方法就重复分析部分获得独立的测试结果（ISO 3534-1）。 |
| 代表性分析物 | 经选择代表一组分析物的分析物，多残留分析方法可能显示基于其物理化学特性（例如结构、水溶性、 K_{ow} 、极性、挥发性、水解稳定性、 pK_a 等）这些分析物的行为相似。 |
| 被代表分析物 | 具有代表性分析物特性范围内的物理化学特性的分析物。 |
| 重现性 | 使用相同方法就不同操作员和使用不同设备的重复分析部分获得的结果之间的接近程度（实验室内部的重现性）。同样，当测试在不同的实验室进行时，可以获得实验室间的重现性。 |
| 代表性商品 | 在方法验证中用于代表商品组的单一食品或饲料。可以基于近似的样品成分（例如水、脂肪/油、酸、糖和叶绿素含量）或组织的生物学相似性等特点认为商品具有代表性。 |
| 坚固性 | 当环境和方法程序变量、实验室、人员等发生微小变化时，化学测量过程抵抗测试结果变化的能力。 |
| 样品制备 | 如果需要，通过去除不包括在分析中的部分（土壤、石头、骨头等）将实验室样品转化为分析样品的程序。 |
| 样品处理 | 在移除分析部分之前，用于使分析样品在分析物分布方面达到可接受的同质性的程序（例如切割、研磨、混合）。在设计制备的处理元素时必须避免引起分析物浓度的变化。 |
| 筛选方法 | 用于检测处于或高于最低目标浓度的分析物或分析物类别的方法。它应该被设计为能够在指定的概率水平（通常为 $\beta = 5\%$ ）避免假阴性结果。可能需要通过确认或参考方法来确认定性分析的阳性结果。请参见“判定限”和“检测能力”。 |
| 选择性 | 通过分离（例如色谱法）或检测系统的相对响应来测量分析物可能与其他样品成分的区别程度。 |
| 特异性 | 方法提供来自检测系统的响应程度，这种响应可以被认为是分析物独有的特征。 |
| 标准添加 | 一种程序，其中将已知量的分析物添加到含有分析物的样品提取物的等分试样中（其初始测量浓度为 X ），以产生新的名义浓度（例如 $1.5X$ 和 $2X$ ）。测量由加标等分试样和原始提取物产生的分析物响应，并根据响应曲线的斜率和截距确定原始提取物中的分析物浓度（分析物的零添加）。如果获得的响应曲线不是线性的，则对 X 值的解释必须谨慎。 |
| 拖尾因子 | 对色谱峰不对称性的测量；在 10%峰高最大值处，峰宽的前段和尾段之比，由穿过峰最大值的垂直线分隔。 |

| | |
|---------|---|
| 测试部分 | 见“分析部分” |
| 测试样品 | 见“分析样品” |
| 真实度 | 从大量测试结果中获得的平均值与可接受的参考值之间的接近程度。 |
| 测量的不确定性 | 表达围绕测量结果的可能值范围的单个参数（通常是标准差或置信区间），在该范围内预期真实值具有指定的概率。应考虑所有公认的对结果的影响，包括：完整方法的整体长期精确度（在实验室重现性范围内）；方法偏差；二次抽样和校准不确定性；以及任何其他已知的结果变化来源。 |

缩写

| | | | |
|--------------------------|---------------------|------------------------|------------------|
| C_{max} | 在重复分析部分检测到的最高残留量 | MRM | 多残留方法 |
| C_{min} | 在重复分析部分检测到的最低残留量 | RRF | 相对响应因子 |
| CV_{Atyp} | 在一个分析部分中测定的典型残留变异系数 | RRt | 峰的相对保留值 |
| CV_{Ltyp} | 实验室样品部分分析中的典型变异系数 | Rs | 两个色谱峰的分辨率 |
| CV_{Sp} | 分析部分的残留变异系数 | SD | 标准差 |
| GLP | 良好实验室规范 | S_{y/x} | 从线性校准函数计算的残差的标准差 |
| GSM | 组特定方法 | WHO | 世界卫生组织 |
| MRL | 最大残留限量 | | |