

中华人民共和国农业部公告

第 2386 号

为统一规范农药残留检测方法标准制修订工作,我部组织制定了《农药残留检测方法国家标准编制指南》,经第一届国家农药残留标准审评委员会第十二次会议审议通过,现予以公布施行。



农药残留检测方法国家标准编制指南

一、概述

为保证农药残留检测方法标准的科学性、先进性和适用性，参考 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》、GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》、SN/T 0005-1996《出口商品中农药、兽药残留量及生物毒素生物检验方法 标准编写的基本规定》、国际食品法典委员会（CAC）的相关规定，编制《农药残留检测方法国家标准编制指南》，作为农药残留检测方法标准编制的技术依据。

二、适用范围

本指南适用于食品安全国家标准植物源性食品中农药残留检测方法标准的编制，其它农产品、畜产品、水产品 and 食品中农药残留检测方法标准的编写可参照本指南。

本指南中植物源性食品是指《用于农药最大残留限量制定的作物分类》（农业部公告第1490号公布）所列作物对应的农产品。

三、基本要求

- 1 符合 GB/T 1.1-2009 和 GB/T 20001.4-2001 的要求。
- 2 文字表达结构严谨、层次分明、用词准确、表述清楚，不致产生歧义。术语、符号统一，计量单位以法定计量单位表示。
- 3 农药残留检测方法技术指标符合附录 A 的要求。

四、标准的结构

- 1 资料性概述要素：封面、前言、引言。
- 2 规范性一般要素：标准名称、警告、范围、规范性引用文件。
- 3 规范性技术要素：原理、试剂与材料、仪器和设备、抽样、试样制备、分析步骤、结果计算、精密度、图谱、质量保证和控制。
- 4 资料性补充要素：资料性附录。
- 5 规范性补充要素：规范性附录。

封面、前言、标准名称、范围、试剂与材料、仪器和设备、试样制备、分析步骤、结果计算、精密度和图谱为必备要素，其它为可选要素。

五、资料性概述要素

1 封面要求

1.1 封面标明以下信息：标准名称、英文译名、标志、编号、国际标准分类号（ICS 号）、中国标准文献分类号、发布日期、实施日期、发布部门（中华人民共和国卫生部、中华人民共和国农业部）等。

1.2 如果代替了某个或几个标准，封面上标明被代替标准的编号。

1.3 如果采用了国际组织标准，按照 GB/T 20000.2 的规定标明一致性程度。

2 前言内容

2.1 结构说明。

2.2 代替情况说明，标明被代替标准或文件的编号和名称，列出与前一版本相比主要技术变化。

2.3 与国际组织或其它国家的标准关系说明，与国际标准一致性程度按等同（IDT）、修改（MOD）和非等效（NEQ）表述；以其它国家的标准为基础形成的标准，表明与相应标准的关系。

2.4 代替标准的历次版本发布情况。

六、规范性一般要素

1 标准名称

1.1 标准名称一般由引导要素、主体要素和补充要素组成。

1.1.1 引导要素为“食品安全国家标准”。

1.1.2 主体要素为产品的名称和检测对象，

1.1.3 补充要素为检测方法，名称统一为紫外/可见分光光度法、原子吸收分光光度法、气相色谱法、液相色谱法、气相色谱-质谱联用法和液相色谱-质谱联用法等。

示例：

—— 食品安全国家标准 植物性食品中多菌灵残留量的测定 液相色谱法

—— 英文译名表述方式为 Determination of……

2 警告

2.1 应用黑体标注对健康或环境有危险或危害的分析产品、所用试剂或分析步骤及其注意事项。

2.2 属于一般性提示或来自所分析产品的危险在范围前标出；来自特殊试剂或材料的危险在试剂或材料名称后标出；属于分析步骤固有的危险在“分析步骤”一章的开始标出。

3 范围

3.1 明确该标准检测的产品范围和被检测的农药名称及检测方法。用“本标准规定了【农产品】中【农药名称】残留量【检测方法】”表述。多残留检测可用附录形式列出所有农药的中、英文名称。

3.2 明确检测方法的适用界限。用“本标准适用于【农产品】中【农药名称】残留的定性鉴定/定量测定”表述。

3.3 标明检测方法的定量限，如为多残留检测，应列表表示，参见附录 C。

4 规范性引用文件

如果标准中有规范性引用文件，在该章中列出所引用文件的清单，并用下述引导语引出：

下列文件对于本文件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（包括所有的修改单）适用于本文件。

七 规范性技术要素

1 原理

指明检测方法的基本原理、方法特征和基本步骤。

2 试剂与材料

2.1 本章用下列导语开头：“除非另有说明，在分析中仅使用确认为符合残留检测要求等级的试剂和符合 GB/T 6682 一级的水”。

2.2 列出检测过程中使用的所有试剂和材料及其主要理化特性（浓度、密度等）。除了多次使用的试剂和材料，仅在制备某试剂中用到的不应列在本章中。

2.3 试剂和材料按下列顺序排列：

a) 以市售状态使用的产品（不包括溶液），注明其形态、特性（如化学名称、分子式、纯度、CAS 号），带有结晶水的固体产品标明结晶水。

b) 溶液或悬浮液（不包括标准滴定溶液和标准溶液），并说明其含量；

注：如果溶液由一种特定溶液稀释配制，按下列方法表示：

——“稀释 $V_1 \rightarrow V_2$ ”表示，将体积为 V_1 的特定溶液稀释为体积为 V_2 的溶液；

——“ V_1+V_2 ”表示，将体积为 V_1 的特定溶液加到体积为 V_2 的溶剂中。

c) 标准溶液和内标溶液，说明配制方法；

注 1：质量浓度表示为 g/L，或其分倍数表示，如毫克每升 (mg/L)。

注 2：注明有效期和贮存条件。

d) 指示剂；

e) 辅助材料（如干燥剂、固相萃取柱等）。

示例：

除非另有说明，本方法所用试剂均为色谱纯，水为 GB/T 6682 规定的实验室一级水。

a) 试剂

1) 氯化钠 (NaCl)；

2) 乙腈 (CH₃CN)；

3) 甲醇 (CH₃OH)。

b) 试剂配制

1) 氯化钠溶液 (20g/L)：称取 20g 氯化钠，加水溶解，用水定容至 1000mL，摇匀。

2) 甲醇溶液 (80+20): 量取 80 毫升甲醇加入 20 毫升水中, 混匀。

c) 标准品

咖啡因标准品 ($C_8H_{10}N_4O_2$, CAS号: 58-08-2): 纯度 $\geq 99\%$ 。

d) 标准溶液配制

1) 咖啡因标准储备液 (2.0 mg/mL): 准确称取咖啡因标准品 20.0 mg 于 50mL 烧杯中, 用甲醇溶解, 转移到 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容。放置于 4 °C 冰箱可保存半年。

2) 咖啡因标准中间液 (200 $\mu\text{g/mL}$): 准确吸取 5.0 mL 咖啡因标准储备液于 50 mL 容量瓶中, 用水定容。放置于 4 °C 冰箱可保存一个月。

3 仪器和设备

应列出在分析过程中所用主要仪器和设备的名称及其主要技术指标。仪器设备的排列顺序一般为分析仪器、常用仪器或设备。

注: 编写时不应规定仪器或设备的厂商或商标等内容。

4 试样制备

应具体写明实验室样品缩分、试样制备过程 (如取样量、研磨、干燥、匀浆等)、试样特性 (如粒度、质量或体积等) 和试样贮存容器材料与特性 (如类型、容量、气密性) 以及贮存条件。试样制备和贮存参见附录 B。

5 分析步骤

不同检测项目试料的处理方法不同, 在编写时应注意写清每一个步骤, 通常使用祈使句叙述试验步骤, 以容易阅读的形式陈述有关试验。

5.1 提取

应明确以质量或体积表示试样的称量。

应写明提取剂的名称、用量、提取方式, 以及收集容器的名称和浓缩条件。

5.2 净化

应写明所用净化材料和净化步骤, 以及收集容器的名称、浓缩条件、定容方式和定容体积等。

5.3 衍生化

如方法需要衍生化, 应写明衍生化步骤。

5.4 仪器参考条件

应注明检测技术参数及操作条件。

示例 1:

气相色谱法: 应写明色谱柱规格和型号、检测器温度、进样口温度、色谱柱温度、进样方式、进样体积、气体类型和纯度、流速等信息。

示例 2:

气相色谱-质谱联用法: 应写明色谱柱规格和型号、进样口温度、检测器温度、色谱柱温度、进样方式、进样体积、气体类型和纯度、流速、离子源温度、接口温度和质谱检测模式等信息。

示例 3:

液相色谱法: 应写明色谱柱规格和型号、色谱柱温度、检测波长 (紫外、荧光)、流动相、流速、进样体积和梯

度洗脱条件等信息。

示例 4:

液相色谱-质谱联用法: 应写明色谱柱规格和型号、流动相、流速、进样体积、梯度洗脱条件、离子源类型、毛细管电压、毛细管温度、雾化气流量、碰撞气类型、检测方式等信息, 多反应监测条件应列表给出。

5.5 标准工作曲线

应写明标准工作曲线绘制过程。

5.6 测定

单点校正法应规定标准溶液和待测溶液进样顺序。标准工作曲线法应规定待测组分的响应值应在仪器检测的定量测定范围之内。对需要进行平行测定的, 应予以明确规定。对于质谱检测, 应写明定性和定量判定的依据。

5.7 空白试验

不加试料或仅加空白试样的空白试验应采用与试样测定完全相同的试剂、设备和步骤等进行。

6 结果计算

表示测定结果时, 应注明是以何种残留物进行计算。农药残留量以质量分数 ω 计, 数值用毫克每千克 (mg/kg) 或毫克每升 (mg/L) 表示, 并写出计算公式, 格式按 GB/T 1.1-2009 中 8.8 规定执行。计算公式应以量关系式表示, 公式后要标明编号, 标准中有一个公式也要编号, 编号从 (1) 开始。量的符号一律用斜体, 应给出计算结果的有效数位, 计算结果一般不少于两位有效数字。

示例:

试料中被测农药残留量以质量分数 ω 计, 数值以毫克每千克 (mg/kg) 表示, 按公式 (1) 计算。

$$\omega = \frac{V_1 \times A_i \times V_3}{V_2 \times A_{si} \times m} \times \rho \dots \dots \dots (1)$$

式中:

ρ —标准溶液中农药的质量浓度, 单位为毫克每升 (mg/L);

A_i —样品溶液中被测 i 组分的峰面积;

A_{si} —农药标准溶液中被测 i 组分的峰面积;

V_1 —提取溶剂总体积, 单位为毫升 (mL);

V_2 —吸取出用于检测用的提取溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

V_3 —样品溶液定容体积, 单位为毫升 (mL);

m —试料的质量, 单位为克 (g);

计算结果保留两位有效数字, 当结果大于 1mg/kg 时保留三位有效数字。

7 精密度

7.1 在重复性条件下, 两次独立测定结果的绝对差不大于重复性限 (r), 重复性限 (r) 的数据见附录 E。

7.2 在再现性条件下, 两次独立测定结果的绝对差不大于再现性限 (R), 再现性限 (R) 的数据

见附录 F。

8 图谱

应给出标准组份的谱图。

注：色谱峰用阿拉伯数字顺序排列，并在图下方表明每个阿拉伯数字所代表的组份，同时应标出标准溶液的质量浓度。

9 其他

除以上技术内容外，还可根据检测方法的特点和需要，合理编写其他技术内容和关键技术，如对特殊情况的说明、试验报告、有关图表等。

八、资料性附录

提供有助于标准理解或使用的附加信息，作为资料性附录。

九、规范性附录

当标准中的某部分应执行的内容放在标准正文中影响标准结构时，可将这部分放在正文的后面，作为规范性附录。

附录 A	附录 B	附录 C
规范性附录	规范性附录	规范性附录
规范性附录	规范性附录	规范性附录
规范性附录	规范性附录	规范性附录
规范性附录	规范性附录	规范性附录

附录A

植物源性食品中农药残留检测方法编制技术要求

一、基质材料

检测范围为植物源性食品的，在制定过程中基质材料选择应包括：

- 谷物：糙米、小麦、玉米等；
- 油料：大豆或花生；
- 蔬菜及制品：结球甘蓝、芹菜、番茄、茄子、马铃薯、萝卜、菜豆、韭菜等；
- 水果及制品：苹果或梨、桃或杏、葡萄、柑橘等；
- 坚果：杏仁或核桃；
- 食用菌；
- 植物油；
- 茶叶；
- 香辛料；
- 其他。

检测范围为某类植物源性食品时，基质材料选择应包括该类所列所有品种。

二、方法性能与质量控制

1 提取效果

方法试验中，应进行提取效果的验证，可用以下方法进行试验：

- 用阳性的标准物质或能力验证的样品进行试验；
- 阳性样品或添加样品用同一溶剂反复提取，观察被分析物浓度变化；
- 用不同提取技术或不同提取溶剂进行比较。

2 方法的特异性

方法的特异性是指在确定的分析条件下，分析方法检测和区分共存组分中目标化合物的能力。要说明该方法检测信号仅与被检组分有关，与其他化合物无关。说明采用的分析技术需要克服任何可预见的干扰，特别是来自基质组分的干扰。

确定特异性的方法：

a) 一般应对具有代表性的空白基质和空白基质添加被测组分的样品，按照确定的样品前处理方法处理后进行分析，考察基质中存在的物质是否对被测组分存在干扰。

b) 存在干扰峰时：

- 1) 定量限小于或等于限量值的 $1/3$ 时，干扰峰的容许范围小于相当于限量值浓度峰的 $1/10$ ；

2) 定量限大于限量值的 1/3 时, 干扰峰的容许范围小于相当于定量限浓度峰的 1/3。

确证方法可采用:

- 不同极性 or 类型色谱柱确证;
- 气相色谱-质谱法;
- 液相色谱-质谱法;
- 其他。

3 标准工作曲线

校准曲线的工作范围, 其浓度范围尽可能覆盖二个数量级, 至少做 5 个点 (不包括空白), 包括定量限、最大残留限量或 10 倍定量限。对于筛选方法, 线性回归方程的相关系数不低于 0.98, 对于确证方法, 相关系数不低于 0.99。测试溶液中被测组分浓度应在校准曲线的线性范围内。应列出标准校准曲线方程、相关系数, 必要时应给出色谱图。

4 正确度

方法的正确度是指所得结果与真值的符合程度, 农药残留检测方法的正确度一般用回收率进行评价。回收率试验一般应做三个水平添加, 添加水平为:

- 对于禁用物质, 回收率在方法定量限、两倍方法定量限和十倍方法定量限进行三水平试验;
- 对于已制定 MRL 的, 一般在 1/2MRL、MRL、2 倍 MRL 三个水平各选一个合适点进行试验, 如果 MRL 值是定量限, 可选择 2 倍 MRL 和 10 倍 MRL 两个点进行试验;
- 对于未制定 MRL 的, 回收率在方法定量限、常见限量指标、选一合适点进行三水平试验。每个水平重复次数不少于 5 次, 计算平均值。回收率参考范围见表 1。

表 1 不同添加水平对回收率的要求

添加水平, mg/kg	范围, %	相对标准偏差, %
≤0.001	50~120	≤35
> 0.001≤0.01	60~120	≤30
> 0.01≤0.1	70~120	≤20
> 0.1≤1	70~110	≤15
> 1	70~110	≤10

制作添加样品时, 使用新鲜的食物, 均一化并称量后添加农药。

注 1: 添加的农药标准溶液总体积应不大于 2 mL。

注 2: 农药等添加后, 充分混合, 放置 30 min 后再进行提取操作。

注 3: 检测时间需要数日时, 将均一化的样品冷冻保存, 避免多次冻结以及融解, 检测实施日当日制作添加样品。

5 精密度

精密度: 在规定条件下, 独立测试结果间的一致程度。

注: 其量值用测试结果的标准差来表示。

方法的精密度包括重复性和再现性:

a) 重复性：在同一实验室，由同一操作者使用相同设备、按相同的测试方法，并在短时间内从同一被测对象取得相互独立测试结果的一致性程度。

每种试材都应做重复性试验，重复性要做三个水平的试验，添加水平同回收率，每个水平重复次数不少于 5 次。实验室内相对标准偏差符合表 2 的要求。

注：重复性试验应按照样品处理方法获得添加均匀的试样，再对试样进行独立 5 次以上分析。

表 2 实验室内相对标准偏差

被测组分含量, mg/kg	相对标准偏差, %
≤0.001	≤36
> 0.001≤0.01	≤32
> 0.01≤0.1	≤22
> 0.1≤1	≤18
>1	≤14

b) 再现性：在不同实验室，由不同操作者按相同的测试方法，从同一被测对象取得相互独立测试结果的一致性程度。

试验应在不同实验室间进行，实验室个数不少于 3 个（不包括标准起草单位）。再现性做三个添加水平试验，其中一个添加水平必须是定量限，添加水平同重复性，每个水平重复次数不少于 5 次。实验室间相对标准偏差应符合表 3 的要求。

表 3 实验室间相对标准偏差

被测组分含量, mg/kg	相对标准偏差, %
≤0.001	≤54
>0.001≤0.01	≤46
>0.01≤0.1	≤34
>0.1≤1	≤25
>1	≤19

6 定量限

定量限是指可以进行准确性和定量测定的最低水平，在该水平下得到的回收率和精密度应满足表 1 和表 2 的要求。

注：添加标准溶液质量浓度得到的信噪比一般为 10。

7 验证试验

验证项目包括方法使用的所有基质材料的回收率、精密度和定量限。

样品制备

一、样品预处理

根据农药最大残留限量定义的作物部位，可按以下方法处理样品：

- 对于个体较小的样品，去掉核、壳等，取出可食部分；
- 对于个体较大的基本均匀样品，可沿对称轴或对称面上分割或切成小块；
- 对于细长、扁平或组分含量在各部分有差异的样品，可在不同部位切取小片或截成小段；
- 对于果皮可食的样品，取全果，对于果皮不可食的样品，取果肉；
- 对于谷类和豆类等粒状、粉状或类似的样品，应堆成圆锥体—压成扁平形—划两条交叉直线分成四等分—取对角部分进行缩分，或用分样器等其他方法进行缩分。

经上述处理后的样品采取适当的方法进行混合。

注 1：上述样品预处理方法如果与 GB2763《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》附录 A 中相关的内容有冲突，应按照附录 A 中规定的方法处理。

注 2：样品预处理的量，应根据相应产品标准的规定执行。

二、试样制备

不同试样可按以下方法制备：

- 谷类、油料：将样品粉碎混匀，使其全部可以通过 425 μm 的标准网筛；
- 蔬菜、水果：切碎混匀后均一化制成匀浆；
- 食用菌：新鲜的食用菌按蔬菜、水果处理；干制品按谷类处理；
- 茶叶、脱水制品：将样品粉碎混匀，使其全部可以通过 425 μm 的标准网筛；
- 香辛料：根据形态，按照谷类或水果进行处理；
- 冷冻制品：解冻后（冷冻样品中的冰晶和水不得丢弃），立即均一化制成匀浆；
- 酱、油和汁：搅拌均匀。
- 对于粉碎后粘性高无法过筛的样品，应保证样品粉碎均匀且满足提取要求。

三、试样贮存

试样应放在清洁、结实的容器或包装袋内。对蔬菜水果等含水量高的样品，可选用聚乙烯瓶，对于谷物等干样，可选用聚乙烯塑料袋，但对于那些要进行熏蒸剂残留分析的样品，应采用低渗透性的包装袋（如尼龙薄膜袋）等。试样应在规定的保质期内进行分析，必要时采用冰冻储存。试样应有清晰牢固的识别标记，防止造成标记的遗失和混乱。装有供熏蒸剂残留分析的试样的包装袋上不应该用含有有机溶剂的记号笔做标记。

附录 C

农药名称及参考数据

表 C 农药名称及主要参考数据

序号	中文名称	英文名称	保留时间 min	定量限 mg/kg	质量浓度 mg/L

附录 D

精密度的计算

精密度的表示和计算

1 验证实验原始数据整理格式

表 D.1 验证实验原始数据整理格式 (水平 X)

重复 n	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4
1				
2				
3				
4				
5				

2 各实验室内的数据平均值、方差的计算

表 D.2 单元平均值及方差的整理格式 (水平 X)

	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4
平均值 \bar{x}_i				
方差 s_i^2				

表 D.2 按下式计算平均值及方差:

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_{ij}}{n}$$

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n-1}$$

式中:

i —第 i 个实验室;

x_{ij} —第 i 个实验室的第 j 个数据;

n —每个实验室重复测量次数。

3 用科克伦 (Cochran) 检验法检验方差齐性

按下式计算科克伦计算量:

$$C = \frac{s_{max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2}$$

式中: s_{max}^2 —各实验室 S_i^2 中的最大值;

p —实验室的数量。

注 1: 若科克伦检验统计量 C 的数值小于或等于 0.05 临界值(即统计量 C 的 95%的分位数), 则认为各实验室的方差齐性。

注 2: 若科克伦检验统计量 C 的数值大于 0.05 临界值(即统计量 C 的 95%的分位数), 但小于或等于 0.01 临界值(即统计量 C 的 99%的分位数), 则 s_{max}^2 为歧离值, 相应的实验室用单星号 (*) 标出, 需经领导小组研究、决定取舍。

注 3: 若科克伦检验统计量 C 的数值大于 0.01 临界值(即统计量 C 的 99%的分位数), 则 s_{max}^2 为统计离群值, 相应的实验室用双星号 (**) 标出, 其数据全部剔除。剔除 s_{max}^2 以后, 继续对其余 $p-1$ 个方差中的最大方差进行检验, 直到满足方差齐性要求为止。

注 4: 科克伦检验的临界值表参见 GB/T 10092-2009。

4 格拉布斯(Grubbs)检验

4.1 计算格拉布斯统计量

4.1.1 将同一水平下的测量数据按从小到大的顺序排列。

4.1.2 计算平均值 \bar{x} 和标准差 s 。

4.1.3 计算偏离值: 即平均值与最小值之差 $\bar{x} - x_{min}$ 和最大值与平均值之差 $x_{max} - \bar{x}$ 。

4.1.4 确定一个可疑值: 比较最大值与平均值之差和平均值与最小值之差, 将差值较大者认定为可疑值。

4.1.5 计算 G_i 值: $G_i = (x_i - \bar{x})/s$; 其中 i 是可疑值的排列序号。

4.2 进行格拉布斯检验

4.2.1 若检验统计量 G 的数值小于或等于 0.05 临界值(即统计量 G 的 95%的分位数), 则认为各实验室无异常数据。

4.2.2 若检验统计量 G 的数值大于 0.05 临界值(即统计量 G 的 95%的分位数), 但小于或等于 0.01 临界值(即统计量 G 的 99%的分位数), 则可疑值为歧离值, 且用单星号 (*) 标出, 经分析研究后, 做出是否剔除的决定。

4.2.3 如果检验统计量 G 的数值大于 0.01 临界值(即统计量 G 的 99%的分位数), 则可疑值称为统计离群值, 且用双星号 (**) 标出, 其数据剔除。剔除统计离群值后, 继续对其余的测量数据进行检验至满足 4.2.1 为止。

4.3 格拉布斯检验的临界值表参见 GB/T 4883-2008。

5 重复性标准差 S_r 和再现性标准差 S_R

5.1 每个水平需要计算 3 个方差：重复性方差 S_r^2 、实验室间方差 S_L^2 、再现性方差 S_R^2 。

先计算以下数值：

$$T_1 = \sum n_i \bar{x}_i$$

$$T_2 = \sum n_i \bar{x}_i^2$$

$$T_3 = \sum n_i$$

$$T_4 = \sum (n_i)^2$$

$$T_5 = \sum (n_i - 1) S_i^2$$

$$S_r^2 = T_5 / (T_3 - p)$$

$$s_{\bar{x}}^2 = \left[\frac{T_2 T_3 - T_1^2}{T_3(p-1)} - s_r^2 \right] \left[\frac{T_3(p-1)}{T_3^2 - T_4} \right]$$

$$S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$$

式中：

\bar{x}_i —第 i 个实验室的平均数；

n_i —第 i 个实验室的重复测量次数；

S_i^2 —第 i 个实验室的方差；

p —实验室数量；

6 精密度评价

6.1 重复性相对标准差的符合性

$\frac{S_r}{\bar{x}} \times 100\%$ 如小于表 2 实验室内相对标准偏差中对应组分含量的相对标准偏差，则认为重复性相对标准差具有符合性。

注：每个组分的不同含量水平均需将计算结果进行符合性检查，且均需小于对应的相对标准偏差。

6.2 再现性相对标准差的符合性

$\frac{S_R}{\bar{x}} \times 100\%$ 如小于表 3 实验室间相对标准偏差中对应组分含量的相对标准偏差，则认为再现性相对标准差具有符合性。

注：每个组分的不同含量水平均需将计算结果进行符合性检查，且均需小于对应的相对标准偏差。

6.3 结论

在 6.1 和 6.2 都具有符合性的基础上, 则方法精密度通过评价要求.

示例:

a) 验证实验原始数据整理格式

假设检测组分为 X。X 的三个水平分别为 1 mg/kg、2 mg/kg 和 10 mg/kg, 4 个单位参与了方法验证实验。

其中水平 1mg/kg 的验证数据见下表:

表A 1mg/kg水平验证数据

重复 n	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4
1	1.12	1.23	1.22	1.01
2	1.3	1.1	0.97	1.07
3	1.2	1.09	1.13	1.02
4	1.09	1.17	1.05	1.03
5	1.2	1.16	1.9	1.05

b) 各实验室内数据平均值、方差的计算

公式:

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_{ij}}{n}$$

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n-1}$$

计算结果见下表:

表B 1mg/kg水平验证数据平均值和方差计算结果

重复	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4
平均值 \bar{x}_i	1.182	1.15	1.254	1.036
方差 S_i^2	0.00672	0.00325	0.13903	0.00058

c) 用科克伦(Cochran)检验法检验方差齐性

本示例中

$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2} = 0.92947$$

查表得:

$$C_{(0.05, 4, 5)} = 0.6287$$

$$C_{(0.01, 4, 5)} = 0.7212$$

因为 $C > C_{(0.05, 4, 5)}$ 且 $C > C_{(0.01, 4, 5)}$, 因此需要剔除实验室 3 的数据。重新计算科克伦检验统计量。

表C 1mg/kg水平验证数据平均值和方差计算结果

重复	实验室 1	实验室 2	实验室 4
平均值 \bar{x}_i	1.182	1.15	1.036
方差 s_i^2	0.00672	0.00325	0.00058

$$C = \frac{s_{max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2} = 0.637$$

$$C_{(0.05, 3, 5)} = 0.7457$$

$$C_{(0.01, 3, 5)} = 0.8335$$

因为 $C < C_{(0.05, 3, 5)}$, 因此不需要再继续剔除数据。

d) 格拉布斯(Grubbs)检验

- 1) 将上述测量数据按从小到大的顺序排列, 得到 1.01、1.02、1.03、1.05、1.07、1.09、1.09、1.1、1.12、1.16、1.17、1.2、1.2、1.23、1.3。可以肯定可疑值不是最小值就是最大值。
- 2) 计算平均值 \bar{x} 和标准差 s 。计算得: $\bar{x}=1.123$; 标准差 $s=0.0850$ (计算时, 应将所有 15 个数据全部包含在内)。
- 3) 计算偏离值: 平均值与最小值之差为 $1.123-1.01=0.113$; 最大值与平均值之差为 $1.3-1.123=0.177$ 。
- 4) 确定一个可疑值: 比较起来, 最大值与平均值之差 0.177 大于平均值与最小值之差 0.113, 因此认为最大值 1.3 是可疑值。
- 5) 计算 G_i 值: $G_i=(x_i-\bar{x})/s$; 其中 i 是可疑值的排列序号 15; 因此 $G_{15}=(x_{15}-\bar{x})/s=(1.3-1.123)/0.0850=2.08$ 。
- 6) 查格拉布斯表获得临界值: $n_i=15$, 检验统计量 G 的 0.05 临界值 (即统计量 G 的 95% 的分位数) 为 2.409, 即 $G_{15} < G$, 表明实验室数据无异常。

e) 重复性标准差 s_r 和再现性标准差 s_R

每个水平需要计算 3 个方差。

重复性方差 S_r^2 、实验室间方差 S_L^2 、再现性方差 S_R^2 。

本例中:

$n_i=5$, $p=3$, 根据表 C 的结果:

$$T_1 = (1.182 \times 5) + (1.15 \times 5) + (1.036 \times 5) = 16.84$$

$$T_2 = (1.182^2 \times 5) + (1.15^2 \times 5) + (1.036^2 \times 5) = 18.964$$

$$T_3 = 15$$

$$T_4=75$$

$$T_5=(0.00672 \times 4) + (0.00325 \times 4) + (0.00058 \times 4) = 0.0422$$

$$S_r^2=0.0422 / (15-3) = 0.00352$$

$$S_L^2=[(18.9646 \times 15 - 16.84 \times 16.84) / (15 \times 2) - 0.00352][15 \times 2 / (225 - 75)] = [(284.469 - 283.5856) / 30 - 0.00352] \times 0.2 = 0.005185$$

$$S_R^2=0.00352+0.005185=0.008705$$

$$S_r=0.0593$$

$$S_R=0.0937$$

f) 精密度评价

1) 重复性相对标准差的符合性

$$\frac{S_r}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.0593}{1.123} \times 100\% = 5.25\%$$

表 2 实验室内相对标准偏差

被测组分含量, mg/kg	相对标准偏差, %
≤0.001	≤ 36
> 0.001 ≤ 0.01	≤ 32
> 0.01 ≤ 0.1	≤ 22
> 0.1 ≤ 1	≤ 18
> 1	≤ 14

重复性相对标准差 5.25% 小于 18% (对应被测组分含量为 >0.1 ≤ 1, mg/kg), 具有符合性。

2) 再现性相对标准差的符合性

$$\frac{S_R}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.0937}{1.123} \times 100\% = 8.34\%$$

表 3 实验室间相对标准偏差

被测组分含量, mg/kg	相对标准偏差, %
≤0.001	≤ 54
> 0.001 ≤ 0.01	≤ 46
> 0.01 ≤ 0.1	≤ 34
> 0.1 ≤ 1	≤ 25
> 1	≤ 19

再现性相对标准差 8.34% 小于 25% (对应被测组分含量为 >0.1 ≤ 1, mg/kg), 具有符合性。

(其它含量水平的验证方法同上)。

3) 结论

被测组分含量为 1mg/kg、2mg/kg 和 10mg/kg 三个水平的重复性相对标准差和再现性相对标准差均具有符合性, 该方法精密度通过评价要求。

附录 E

重复性限的计算

1. 重复性限：一个数值，在重复性条件下，两次测试结果的绝对差小于或等于此数的概率为95%。
2. 重复性限用 r 来表示。
3. 重复性限的计算： $r=2.8S_r$ ，其中 S_r 为重复性标准差。
4. 重复性限的表示方法：

表 E 重复性限 r

序号	农药名称	含量 mg/kg	重复性限 r	含量 mg/kg	重复性限 r	含量 mg/kg	重复性限 r

附录 F

再现性限的计算

1. 再现性限：一个数值，在再现性条件下，两次测试结果的绝对差小于或等于此数的概率为 95%。
2. 再现性限用 R 来表示。
3. 再现性限的计算： $R=2.8S_r$ 其中 S_r 为再现性标准差。
4. 再现性限的表示方法：

表 F 再现性限 R

序号	农药名称	含量 mg/kg	再现性限 R	含量 mg/kg	再现性限 R	含量 mg/kg	再现性限 R