

检验检测机构线性校准曲线质量控制指南

2025 - 09 - 30 发布

2025 - 12 - 31 实施

目 次

前 言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 总体原则 2

5 绘制过程中的质量控制 2

6 核查过程中的质量控制 3

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由山西省市场监督管理局提出、组织实施和监督检查。

山西省市场监督管理局对本文件的组织实施情况进行监督检查。

本文件由山西省认证认可和检验检测监管标准化技术委员会（SXS/TC18）归口。

本文件起草单位：山西省检验检测中心（山西省标准计量技术研究院）。

本文件主要起草人：成文萍、朱江、郭利、李真、白云飞、刘佳、马敏、杨志军、张馨月、王雅芳。

检验检测机构线性校准曲线质量控制指南

1 范围

本文件提供了检验检测机构线性校准曲线质量控制的术语和定义、总体原则、绘制和核查过程中的质量控制指南。

本文件适用于产品质量检验检测机构开展化学分析时，制定线性校准曲线的质量控制。其他检验检测机构可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

GB/T 4889—2008 数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差的估计与检验

GB/T 14666 分析化学术语

GB 17378.2 海洋监测规范第2部分：数据处理与分析质量控制

GB/T 27417 合格评定化学分析方法确认和验证指南

GB/T 32467 化学分析方法验证确认和内部质量控制术语和定义

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

JJF 1001 通用计量术语及定义

3 术语和定义

JJF 1001、GB/T 14666、GB 17378.2、GB/T 27417、GB/T 32467界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

校准曲线

样品中待测组分的浓度或含量(x)与分析仪器给出的信号值(y)之间的相关曲线，校准曲线分为标准曲线和工作曲线。

[来源:GB 17378.2—2007, 3.6, 有修改]

3.2

工作曲线

标准系列的测定步骤与样品分析过程完全相同条件下测定得到的校准曲线。

[来源:GB 17378.2—2007, 3.7]

3.3

标准曲线

标准系列的测定步骤比样品分析过程有所简化的条件下测定得到的校准曲线。

[来源:GB 17378.2—2007, 3.8]

4 总体原则

- 4.1 检测人员具有化学或相关专业的教育经历，或者有相应工作经历，熟练掌握标准方法、溶液配制、仪器操作、维护保养及数据处理与分析方面知识。
- 4.2 建立校准曲线对环境条件有要求时宜满足相关要求。
- 4.3 仪器设备（包括标准溶液配制、标定所使用的滴定装置、容量瓶、移液枪、移液管等）需检定或校准，并做好维护保养。
- 4.4 建立校准曲线所需试剂和标准物质的制备、储存，宜按规定要求操作，防止污染、变质。标准溶液配制后及时测定，避免目标物质不稳定或被污染。
- 4.5 检测条件（包括人员、设备、试剂等）发生变化，宜重新绘制校准曲线。

5 绘制过程中的质量控制

5.1 校准曲线类型

- 5.1.1 绘制校准曲线时依据检测标准的要求确定选用标准曲线或工作曲线。
- 5.1.2 检测标准中没有规定校准曲线类型或规定不明确时，宜通过评价检测过程的基质效应及其他影响因素确定校准曲线类型。在样品预处理的影响可忽略及样品基质不干扰测定的情况下选用标准曲线，反之选用工作曲线。
- 5.1.3 确定校准曲线类型时，基质效应评价参见 GB/T 35655-2017 中 5.5.6。

5.2 校准曲线工作范围

- 5.2.1 校准曲线的工作范围宜在校准曲线的线性范围内。
- 5.2.2 校准曲线的工作范围可依据待测组分浓度适当调整。
- 5.2.3 校准曲线的工作范围宜覆盖待测组分预计浓度或含量 0~150%或 50%~150%（不需要关注空白时）。

5.3 校准点个数

- 5.3.1 检测标准对校准点个数有规定时，按要求执行。
- 5.3.2 检测标准对校准点个数无规定时，建议使用 6 个校准点（包括空白）。

5.4 校准点浓度

- 5.4.1 检测标准对各校准点浓度有规定时，按要求执行。
- 5.4.2 检测标准对各校准点浓度无规定时，按以下原则确定各校准点浓度：
 - 校准曲线除 0 点外的第一个校准点的浓度宜高于定量限；
 - 最高浓度为工作范围的最高点或接近最高点，宜为最低浓度的 10 倍~20 倍；
 - 各校准点的浓度尽可能均匀分布或等比例递增；对于浓度范围宽的曲线，递增的倍数会更大，建议根据仪器的灵敏度来调整。
- 5.4.3 校准曲线的各个浓度点宜独立配制。
- 5.4.4 配制校准曲线校准点宜选取有证标准物质（样品），保证其溯源性。
- 5.4.5 标准工作溶液宜与被测样品基质保持一致。特殊情况下，可使用空白基质溶液稀释。
- 5.4.6 检测标准无具体要求时，每个校准点随机顺序重复测定 2 次~3 次。

5.5 拟合校准曲线

- 5.5.1 读取各校准点信号值，进行曲线拟合，必要时考虑基质效应扣除空白。
- 5.5.2 以横轴为待测组分的浓度或含量，纵轴为信号值，拟合校准曲线。校准曲线方程通常表达为公式(1)：

$$y = a + bx, r \dots\dots\dots (1)$$

式中：

x ——待测组分浓度或含量；

y ——待测组分在仪器上的信号值；

a ——在 y 轴上的截距；

b ——曲线的斜率；

r ——相关系数。

6 核查过程中的质量控制

6.1 线性核查

- 6.1.1 采用相关系数 r 作为判断指标对校准曲线线性核查。 r 越接近于 1，正向相关性越好， r 越接近于-1，负向相关性越好， r 越接近于 0，相关性越差。
- 6.1.2 运用线性校准曲线进行定性分析或检测方法筛选时， r 不低于 0.98；定量分析或检测方法验证或确认时， r 不低于 0.99，微量或痕量分析时， r 不低于 0.997。
- 6.1.3 相关系数的有效数字只舍不入，保留到小数点后出现非 9 的一位，如 0.99989→0.9998。如果小数点后都是 9 时，最多保留小数点后 4 位。
- 6.1.4 若相关系数不满足要求，宜找出原因并加以纠正，重新绘制合格的校准曲线。

6.2 离散性核查

若相关系数低于规定或怀疑某一校准点是异常值时，可按公式(2)～公式(4)计算该校准点信号值是否为异常值的容许值 M 。通常要求： $M \leq 1.5$ 。若 >1.5 ，补测该点，直至满意。

$$M = \frac{|d_i|}{S_e} \dots\dots\dots (2)$$

$$d_i = y_i - (a + bx_i) \dots\dots\dots (3)$$

$$S_e = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n - 2}} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

M ——检验浓度点是否为异常值的容许值；

d_i ——第 i 个校准点残差；

S_e ——校准曲线剩余标准偏差；

n ——校准曲线校准点个数（含0浓度点）。

6.3 截距核查

6.3.1 理想的校准曲线，经过原点，截距 $a=0$ ；但多数曲线中 a 不等于 0，这与仪器自身的回收率、响应值及随机误差、空白值误差和拟合失真等有关。

6.3.2 若要求校准曲线过原点，进行截距核查；截距核查是校准曲线线性核查合格的基础上进行。

6.3.3 对校准曲线 $y=a+bx$ 的截距检验，可采用 t 检验法：通常显著性水平取 $\alpha=0.05$ ，即 95% 的置信水平，将截距 a 与 0 作 t 检验。检验统计量 t 依公式(5)～公式(7)计算，对照 GB/T 4889-2008 表 A.2，获取临界值 $t_{1-\alpha/2}(v)$ (适用于双侧情形)，其中 v 为自由度， $v=n-2$ 。如 $t \leq t_{1-\alpha/2}(v)$ ， a 可做 0 处理，截距检验合格。

$$t = \frac{|a - 0|}{S_e \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{xx}}}} \dots\dots\dots (5)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \dots\dots\dots (6)$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \dots\dots\dots (7)$$

式中：

A ——校准曲线的截距；

S_e ——校准曲线剩余标准偏差，见公式(4)；

n ——校准曲线上校准点数（包括0浓度）；

\bar{x} ——待测组分的浓度或含量的平均值；

x_i ——第 i 个校准点的待测组分浓度或含量；

S_{xx} ——待测组分浓度或含量的均方。

6.4 稳定性核查

6.4.1 稳定性差的校准曲线，宜在每次检测样品时绘制。

6.4.2 检测标准对校准曲线稳定性核查频次有规定时，按规定进行；无规定时，可每批量样品核查一次，当单批量样品超过 20 个，每 20 个样品核查一次；若校准曲线极为稳定，可降低核查频次。

6.4.3 校准曲线稳定性核查可通过重复测定中间点浓度，与标准物质（标准溶液）的指定值（参考值）相比较，两结果的绝对差值不宜大于其算术平均值的 10%，稳定性好的校准曲线适当加严。

6.4.4 校准曲线稳定性核查也可参见 6.2。