

中华人民共和国国家标准

GB/T 27415-2013

分析方法检出限和定量限的评估

Estimate of detection and quantitation limit for analytical method

2013-09-06 发布 2013-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 皮 布 国 国 家 标 准 化 管 理 委 员 会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由全国认证认可标准化技术委员会(SAC/TC 261)提出并归口。

本标准起草单位:辽宁出入境检验检疫局、山东出入境检验检疫局、北京工业大学、中国合格评定国家认可中心、中国疾病预防控制中心、德宏州质量技术监督综合检测中心、广东出入境检验检疫局、山西出入境检验检疫局、上海出入境检验检疫局、中国计量科学研究院、国家危险化学品质量监督检验中心、国家电器安全质量监督检验中心。

本标准主要起草人:王斗文、陈世山、谢田法、牛兴荣、孙海容、杨姣兰、施昌彦、邓云、钟志光、赵发宝、陈俊水、王晶、孙兴权、王东、姬洪涛、王霓。



引 言

本标准的评估程序是采用"数学模型法",其不同于普遍使用的"单点校准法"。

- "单点校准法"和"数学模型法"是目前检出限和定量限评估的主要手段,两者之间的差异如下:
- a) 标准差处理
- ---"单点校准法"视标准差值为常数;
- ——"数学模型法"认为标准差值随浓度而变化,并采用多点实验数据进行拟合。
- b) 两类错误率(α 和 β)控制
- ——"单点校准法"仅给出α的水平;
- ——"数学模型法"同时考虑 α 和 β 的水平。
- c) 拟合方法
- ——"单点校准法"用普通最小二乘拟合(OLS);
- ——"数学模型法"用加权最小二乘拟合(WLS)。
- d) 模型检验
- ——"单点校准法"对模型的拟合不做统计检验;
- ——"数学模型法"对模型的拟合进行显著性检验。
- e) 偏倚修正
- ——"单点校准法"不考虑偏倚修正;
- ——"数学模型法"建立偏倚修正回归模型。
- f) 区间计算
- 一一"单点校准法"按"置信区间"计算;
- ——"数学模型法"按"统计容忍区间"计算
- g) 界定范围
- ——"单点校准法"仅适用于实验室内研究
- ——"数学模型法"既适用于实验室间、又适用于实验室内研究。

分析方法检出限和定量限的评估

1 范围

本标准规定了检出限以及相对标准差(RSD)为 Z%时的定量限评估程序。 本标准适用于忽略校准误差情况下实验室间或实验室内的检出限和定量限评估。

2 规范性引用文件

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。

- GB/T 3359 数据的统计处理和解释 统计容忍区间的确定
- GB/T 22554 基于标准样品的线性校准
- GB/T 27407 实验室质量控制 利用统计质量保证和控制图技术评价分析测量系统的性能 JJF 1001 通用计量术语及定义

3 术语和定义

GB/T 3359 和 JJF 1001 中界定的以及下列术语和定义、符号适用于本文件。

3. 1

实验室间检出限 Interlaboratory Detection Estimate

IDE

能以较高概率检出的最小浓度,即在 90%置信水平下,浓度是 IDE 的样品被检出的实验室的比例为 95%,浓度是 0 的样品不被检出的实验室的比例是 99%。

3. 2

实验室间定量限 Interlaboratory Quantitation Estimate

IQE

RSD 等于 Z%时对应的最小浓度。

3.3

实验室间临界限 Interlaboratory Critical Limit

ICL

在 90%置信水平下,浓度为 0 的样品正确不被检出的实验室的比例是 99%。

3.4

实验标准偏差 experimental standard deviation

标准差 standard deviation

S

对同一被测量进行 n 次测量,表征测量结果分散性的量。

注 1: n 次测量中某单个测得值 x_k 的实验标准差 $s(x_k)$ 可按贝塞尔公式计算:

$$s(x_k) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

GB/T 27415-2013

式中:

 x_i ——第 i 次测量的测得值;

n ——测量次数;

 \bar{x} — n 次测量所得一组测得值的算术平均值。

注 2: n 次测量的算术平均值x 的实验标准差 s(x) 为:

$$s(x) = s(x_b)/\sqrt{n}$$

「JJF 1001—2011,定义 5.17]

3.5

测量模型 measurement model, model of measurement

模型 model

测量中涉及的所有已知量间的数学关系

注:测量模型的通用形式是方程: $h(Y,X,\dots,X_n)=0$,其中测量模型中的输出量 Y 是被测量,其量值由测量模型中输入量 X_1,\dots,X_n 的有关信息推导得出。

[JJF 1001—2011,定义 5.31]

3.6

偏倚修正回归模型 recovery model of bias correction

模型 R recovery model

测量浓度与真浓度(浓度示值)之间的回归直线模型,用于偏倚修正。

3.7

测量偏倚 measurement bias

偏倚 bias

系统测量误差的估计值。

「JJF 1001—2011, 定义 5.5]

3.8

期间测量精密度测量条件 intermediate precision condition of measurement

期间精密度条件 intermediate precision condition

除了相同测量程序、相同地点,以及在一个较长时间内对同一或相类似的被测对象重复测量的一组测量条件外,还可包括涉及改变的其他条件。

注 1: 改变可包括新的校准、测量标准器、操作者和测量系统。

注 2: 对条件的说明应包括改变和未变的条件以及实际改变到什么程度。

注 3: 在化学中,术语"序列间精密度测量条件"有时用于指"期间精密度测量条件"。

注 4: 期间精密度标准差的符合为 $s_{R'}$;期间精密度限的符号为 R'。

「IJF 1001—2011, 定义 5.11]

3. 9

参考物质 reference material

标准物质

具有足够均匀和稳定的特定特性的物质、其特性被证实适用于测量中或标称特性检查中的预期用途。

注 1: 赋值或未赋值的标准物质都可用于测量精密度控制,只有赋值的标准物质才可用于校准或测量正确度控制。

注 2: 在某个特定测量中,所给定的标准物质只能用于校准或质量保证两者中的一种用途。

[JJF 1001—2011,定义 8.14]

3. 10

删失数据 Censored data

一种不报告数值而是报告"未检出"或"小于"的数据。

3. 11

统计容忍区间 statistical tolerance interval

由随机样本确定的、以规定的概率至少包含抽样总体规定比例的区间。

注:如此建立的区间其置信水平是多次重复使用时它至少包含抽样总体规定比例的频率。

「GB/T 3359—2009,定义 3.1.1]

4 总则

- 4.1 剔除离群值后,协同试验所保留真浓度、配制浓度或浓度示值(T),其测量数据至少来自于 6 个独立实验室。
- **4.2** 识别并拟合常数或直线的标准差模型(SD 模型),建立 SD 模型与 T 之间的关系,并进行统计检验和作图分析。
- 4.3 若标准差(s)随 T 而变化,需用加权最小二乘(WLS)来拟合偏倚修正回归模型(模型 R),并检验其拟合程度。SD 模型用于空白样品测量标准差[\hat{s} (0)]的估计,在 90%置信水平下,给出实验室间临界值(ICL)、ICL 浓度下的测量值(YC)、以及实验室间检出限(IDE)的直接或迭代计算值。
- 4.4 根据所选 SD 模型,利用 RSD=10%,求得实验室间定量限(IQE)的最低浓度 $IQE_{10\%}$ 。若不存在 $IQE_{10\%}$,可计算 $IQE_{20\%}$ 或 $IQE_{30\%}$ 。
- 4.5 IDE 和 IQE 对于数据使用很重要,为检测方法的选择使用提供了依据。

5 IDE 和 IQE 的设计方案

5.1 分析物选择

- 5.1.1 选择痕量或接近痕量浓度的分析物。
- 5.1.2 最大 T 应超出 IDE 或 IQE 的预期值 2 倍以上。
- 5.1.3 模型 R 应涵盖 0 到最大 T 范围内的样品水平,有助于 SD 模型和模型 R 的统计显著性检验。

5.2 浓度设计

- 5.2.1 IDE 的 T 至少选择 5 个(初始估计值 IDE_0 可取 3s', s'为非 0 浓度痕量水平下的 s),以下方案可任选之一:
 - a) $0,IDE_0/4,IDE_0/2,IDE_0,2\times IDE_0,4\times IDE_0$.
 - b) $0, IDE_0/2, IDE_0, (3/2) \times IDE_0, 2 \times IDE_0, (5/2) \times IDE_0$
 - c) 其他方案,空白,至少一个近似 $2 \times IDE_0$,至少一个低于 IDE_0 的非 0浓度。
- 5.2.2 IQE 的 T 至少选择 7 个(初始估计值 IQE_0 可取 10s'),以下方案可任选之一:
 - a) 0, $IQE_0/4$, $IQE_0/2$, IQE_0 , $2 \times IQE_0$, $4 \times IQE_0$, $8 \times IQE_0$.
 - b) 0, $IQE_0/2$, IQE_0 , $(3/2) \times IQE_0$, $2 \times IQE_0$, $(5/2) \times IQE_0$, $3 \times IQE_0$.
 - c) 其他方案,空白,至少一个近似 $2 \times IQE_0$,至少一个低于 IQE_0 的非 0 浓度。

5.3 可涵盖的日常误差源

- 5.3.1 *IDE* 和 *IQE* 中包括的误差源涉及但不局限于:仪器固有的误差;某些传递误差;以及实验室、操作者、样品、仪器、试剂和环境等。
- 5.3.2 假定不少于6个参加实验室所汇集数据的各种变异呈正态分布(见 GB/T 27407)。
- 5.3.3 每个实验室在期间精密度条件下,对随机分发的标准物质进行测量。

5.4 可避免的误差源

IDE 和 IQE 应合理避免的误差源涉及到但不局限于:样品变化、方法中设备变更,以及抄写错误等。

5.5 删失数据

- 5.5.1 剔除离群值后,每个实验室应提交方法空白和未经修正的测量数据,交由协同试验的组织者来决定是否予以修正。
- 5.5.2 在任一 T 下的所保留数据中,以"未检出"或"小于"报出的比例应小于 10%。
- 5.5.3 如果存在过多的删失数据,组织者应告知参加实验室选取"未删失"的数据,若无法补救,应在 *IDE* 研究中增补较高 *T* 的标准物质测量。

6 模型拟合与检验

6.1 SD 模型

6.1.1 常数模型

6.1.1.1 模型拟合见式(1):

式中:

s ----标准差;

g----拟合常数;

ε ——误差项。

6.1.1.2 进入 6.2 的普通最小二乘(OLS)拟合,见表 1。

表 1 模型 R 系数估计的 OLS 和 WLS 计算

OLS	WLS
$\overline{T} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} T_i$	$\overline{T}_w = \sum_{i=1}^n w_i T_i / \sum_{i=1}^n w_i$
$\overline{y} = \sum_{i=1}^{n} y_i$	$\overline{y}_w = \sum_{i=1}^n w_i y_i / \sum_{i=1}^n w_i$
$S_{TT} = \sum_{i=1}^{n} \left(T_i - \overline{T}\right)^2$	$S_{wTT} = \sum_{i=1}^{n} w_i (T_i - \overline{T})^2$
$S_{TY} = \sum_{i=1}^{n} (T_i - \overline{T})(y_i - \overline{y})$	$S_{wTY} = \sum_{i=1}^{n} w_i (T_i - \overline{T}) (y_i - \overline{y})$
斜率 $=b=S_{TY}/S_{TT}$	斜率 $=b=S_{wTY}/S_{wTT}$
截距 $= a = \overline{y} - b\overline{T}$	截距 $=a=\overline{y}_w-b\overline{T}_w$

6.1.2 直线模型

6.1.2.1 模型拟合见式(2):

$$s = g + hT + \varepsilon$$
 (2)

式中:

h ——拟合常数;

T——真浓度、配制浓度或浓度示值。

6.1.2.2 对 \hat{s}_k 关于 T_k 的 OLS 回归,见式(3):

$$\hat{s}_k = g + hT_k$$
(3)

式中:

 \hat{s}_k ——第 k 水平下测量值的标准差估计值;

 T_k ——第 k 水平的 T 值。

- 6. 1. 2. 3 对"斜率为零"的 p 值进行检验, 若 p 值<0. 05, 表明斜率显著、以及 s_k 对 T_k 作图中呈明显趋势, 选择直线模型。
- 6.1.2.4 r_k 计算见式(4):

$$r_k = s_k - (g + hT_k) \qquad \cdots \qquad (4)$$

式中:

 r_k —— 残差值;

s_k ——第 k 水平下测量值的标准差。

- 6. 1. 2. 5 若 r_k 对 T_k 的作图中呈随机分布,可选择直线模型(参见附录 A);若图中呈明显趋势,考虑其他可选用的模型(参见附录 B)。
- 6.1.2.6 若选用直线模型,进入 6.2 的加权最小二乘(WLS)拟合,见表 1,其中的权值计算见式(5):

$$w_k = (5)^2$$
(5)

式中:

w_k——权值。

6.2 模型 R

6.2.1 模型 R 的拟合见式(6):

$$Y = a + bT + \varepsilon$$
 (6

式中:

Y ——测量结果;

a ——截距估计值;

b ----斜率估计值。

- 6.2.2 如果拟合优度满足以下条件,则模型 R 可通过检验(见 GB/T 22554):
 - a) 失拟与实验误差的比值检验有 p 值>0.05。
 - b) 残差作图无明显的趋势。
- 6.2.3 如果拟合优度未满足上述条件,组织者应决定是否继续使用部分数据、还是需提供更多的数据来进行分析。

7 IDE 和 IQE 的计算

7.1 *IDE* 计算

7.1.1 YC 和 ICL 的计算分别由式(7)和式(8)给出,其中,k1 由表 2 给出。

$$YC = k1 \times \hat{s}(0) + a \qquad \cdots \qquad (7)$$

式中:

YC ——对应 ICL 的测量值;

k1 ---90%置信水平下99%分位数的容忍区间上限调整因子;

ŝ(0)——空白样品测量的标准差估计值。

$$ICL = \frac{YC - a}{b} \qquad (8)$$

式中:

ICL——实验室间临界值。

表 2 90%置信水平下统计容忍区间上限的调整因子

所保留观测值数,n	99%分位数,k1	95%分位数,k2
5	4.67	3.40
10	3.53	2.57
15	3.21	2.33
20	3.05	2.21
25	2.95	2.13
30	2.88	2.08
35	2.83	2.04
40	2.79	2.01
45	2.76	1.99
50	2.74	1.97
55	2.71	1.95
60	2.69	1.93
65	2.68	1.92
70	2.66	1.91
75	2.65	1.90
80	2.64	1.89
90	2.62	1.87
100	2.60	1.86
150	2.55	1.82
200	2.51	1.79

7.1.2 常数模型的 IDE 计算由式(9)给出,其中,k2 由表 2 给出。

式中:

IDE ——实验室间检出限;

k2 ---90%置信水平下 95%分位数的容忍区间上限调整因子。

7.1.3 直线模型的 IDE 计算由式(10)给出,其中,将每次迭代所估计的 IDE 代入到递归式中,给出新的 IDE,直至迭代求得连续 IDE 之差小于 1%。

$$IDE_{i+1} = \frac{\left[k1 \times \hat{s}(0) + k2 \times (g + h \times IDE_i)\right]}{b} \qquad \dots$$
 (10.2)

式中:

 IDE_i ——IDE 的第 i 次迭代值,初始估计值 IDE_0 可取 2LC 或 $\left[LC+k2\times\hat{\hat{s}(0)}\atop b\right]$ 。

7.1.4 根据表 3 和式(11),给出 IDE 的调整值:

$$IDE_{iij} = IDE \times a'_n \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (11)$$

式中:

IDE_{调整}——IDE 的偏倚修正调整值;

a'_n ——偏倚修正调整因子。

表 3 IDE 和 IQE 的偏倚修正调整因子 a'_n

			V/A .						
n	2	3	γ_{4}	5	6	7	8	9	10
a'_n	1.253	1.128	1.085	1.064	1.051	1.042	1.036	1.031	1.028
注: 当 n>1	0 时, $a'_n = 1 + \frac{1}{4(n)}$	1 -1)°							

7.1.5 按式(12)计算 YD:

$$YD = a + b \times IDE \qquad \cdots \qquad (12)$$

式中:

YD —— IDE 浓度下的测量值。

7.2 IQE 计算

- 7.2.1 首先求 $IQE_{10\%}$,若 $IQE_{10\%}$ 不存在可计算 $IQE_{20\%}$,若 $IQE_{20\%}$ 不存在可计算 $IQE_{30\%}$ 。
- 7.2.2 为找到一个适当的 2%,用式(13)计算 Z':

$$Z' = \frac{100 \times h}{b} \qquad \qquad \dots \tag{13}$$

式中:

Z'——h 与b 的比值。

- 7.2.3 在不同模型下获得 $IQE_{Z\%}$,其中的 Z 按 Z' 近似取 10、20 或 30。
- 7.2.4 常数模型的 IQE 计算见式(14):

$$IQE_{Z\%} = \frac{100}{Z} \times \frac{g}{b} \qquad \cdots \qquad (14)$$

式中:

IQE_{Z%}——相对标准差(RSD)为 Z%时的实验室间定量限。

7.2.5 直线模型的 IQE 计算见式(15):

$$IQE_{Z\%} = \frac{g}{b \times \frac{Z}{100} - h}$$

7.2.6 根据表 3 和式(16),给出 IQE 的调整值:

$$IQE_{iiii} = IQE \times a'_n$$
 (16)

式中:

IQE_{调整}——IQE 的偏倚修正调整值。

8 报告

8.1 报告内容

- 8.1.1 人员和分析方法的识别,分析物、基体、样品特性以及所用方法的选择。
- 8.1.2 研究中发现的所有异常现象。
- 8.1.3 数据筛选描述与所保留的结果、离群值剔除、丢失值以及与最初数据组比较后所用数据百分比。
- 8.1.4 数据的统计分析与 ICL、IDE 和 IQE 的计算。
- 8.1.5 所选的 SD 模型,并给出理由。
- 8.1.6 SD 模型和模型 R 的系数估计值。

8.2 确认内容

- 8.2.1 数据的誊抄与报告是否正确无误。
- 8.2.2 数据的分析是否正确无误。
- 8.2.3 分析结果使用的适宜性,包括计算所需假设的可能性。
- 8.2.4 IDE 和 IQE 计算最终报告的完整性评估。

8.3 审查内容

报告中是否附有审查与结果的表述。



附 录 A (资料性附录) IDE 和 IQE 的直线模型计算示例

A.1 概述

本示例有 10 个实验室参加了检测方法的 IDE 和 IQE 研究,IDE 研究下的 $T_k(\mu g/L)$ 共有 5 个:0.0,0.25,0.50,1.0 和 2.0;IQE 研究下的 $T_k(\mu g/L)$ 共有 7 个:0.0,0.5,1.0,2.0,4.0,8.0 和 12.0。本示例也适用于实验室内的检出限和定量限的评估。

A.2 IDE 的直线模型统计

A. 2. 1 SD 模型的识别与拟合

A. 2. 1. 1 表 A. 1 给出了 T_k 水平浓度下 n=10 的测量结果 (y_k) 及其统计量。

表 A. 1 IDE 测量报告与统计计算

单位:μg/L

T_k	实验室间比对试验结果,yki	S_k	\hat{s}_k	r_k	w_k
0.0	1.41, 3.94, 2.22, 3.48, 1.96, 0.92, 2.17, 2.36, 4.50, 3.26	1. 137	1.089	0.049	0.843
0.25	4. 10, 3. 51, 4. 07, 4. 34, 4. 54, 2. 76, 2. 03, 4. 13, 6. 06, 6. 47	1.336	1.328	0.007	0.567
0.50	3. 97, 7. 34, 6. 41, 6. 25, 6. 38, 7. 64, 4, 67, 6. 74, 4. 38, 6. 48	1.255	1.568	-0.313	0.407
1.0	7.54, 7.68, 8.38, 7.14, 3.12, 10/97-11.15,10.44,9.73, 7.27	2.406	2.046	0.360	0.239
2.0	8. 20, 13. 97, 12. 88, 18. 31, 16. 47, 16. 06, 12. 56, 14. 21, 13. 96, 17. 37	2.900	3.003	-0.102	0.111

注 1: 表中的数据假定未做剔除。

注 2: 该示例给出了较高的空白测量值和非正常的回归斜率,便于区分测量值与 T 之间的差异。实际上,截距和斜率应分别接近于 0 和 1

A. 2. 1. 2 表 A. 1 中 s_k 对 T_k 做线性回归的 OLS 回归有: 截距 g=1.089,斜率 h=0.957。 "斜率为零"检验的 p 值=0.012 8<0.05,应拒绝常数模型的选择。另外图 A. 1 表明, s_k 随 T_k 而增大,因此建议采用直线模型。

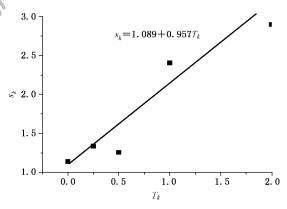


图 A.1 T_k 下的 s_k 拟合

A. 2. 1. 3 所选直线模型的残差拟合值计算有: $r_k = s_k - (1.089 + 0.957 \times T_k)$ 。图 A. 2 的 r_k 作图表明不存在明显的趋势,应选用直线模型,进入模型 R 的拟合。

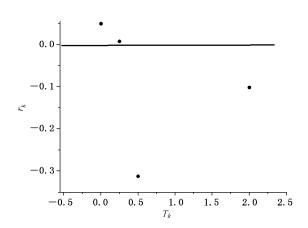


图 A.2 浓度 T_k 下的 r_k 散布

A. 2. 2 模型 R 的拟合

A. 2. 2. 1 表 A. 1 给出了 \hat{s}_k 和 w_k , 分别来自于式(3)和式(5)的计算。

A. 2. 2. 2 利用表 1 的 WLS 来拟合模型 $R_{,a}=2.738$ 和 b=5.862 由式(6)计算给出。

A. 2. 2. 3 根据 6. 2,模型 R 的失拟不足项检验有 p 值 = 0. 853 7> 0. 05(见 GB/T 22554),则可接受模型 R 的拟合。

A. 2. 2. 4 因有加权残差值 $u_{ni} = y_{ki} - (5.862 + 2.738 \times T_k)$,将 u_{ni} 对应于 T_k 进行作图分析(见图 A. 3)。图中, u_{ni} 值呈随机分布,不存在系统图形趋势,进一步表明应接受模型 R 的拟合。

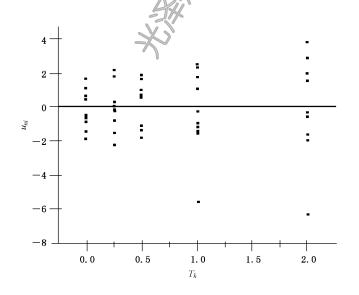


图 A.3 T_k 水平下 WLS 拟合模型 R 的残差图

A. 2. 3 IDE 的计算

A. 2. 3. 1 已知截距 g=1.089,即 $g=\hat{s}(0)=1.089$,a=2.738,n=50,k1=2.74(见表 2),则式(7)的计

算有: $YC = k1 \times \hat{s}(0) + a = 2.74 \times 1.089 + 2.738 = 5.71$ 。

- **A. 2. 3. 2** 已知 b=5. 862,则式(8)的计算有:LC=(YC-a)/b=(5.71-2.73)/5. 862=0.511 μ g/L。
- **A. 2. 3. 3** 已知 n=50, k2=1. 97(见表 2),且基于式(10), IDE_0 的计算结果有: $IDE_0=LC+k2\times\hat{s}(0)/b=0$. 511+1. 97×1. 089/5. 862=0. 874。
- **A. 2. 3. 4** 已知斜率 h=0.957,利用式(10),递归函数的迭代如下:

 $IDE_1 = LC + k2 \times (g + h \times IDE_0)/b = 0.511 + 1.97 \times (1.089 + 0.957 \times 0.874)/5.87 = 1.154$ $IDE_2 = 0.511 + 1.97 \times (1.089 + 0.957 \times 1.154)/5.87 = 1.245$

直至收敛于 $IDE_7 \approx IDE_8 = 1.287$ 。

- A. 2. 3. 5 查表 3 给出 $a'_n = 1.028$,则 $IDE = 1.287 \times 1.028 \approx 1.3 \mu g/L$,此时 $IDE > 2 \times LC = 1.02$ 。
- A. 2. 3. 6 基于求得的 IDE 值,利用式(12)给出: $YD = a + b \times IDE = 2.73 + 5.87 \times 1.287 \approx 10.3 \mu g/L$ 。

A.3 IQE 的直线模型统计

A. 3. 1 SD 模型的识别与拟合

A. 3. 1. 1 表 A. 2 给出了 T_k 水平浓度下 n=10 的测量结果及其统计量。

表 A. 2 IQE 测量报告与统计计算

单位:μg/L

T_k	实验室间比对试验结果, Y_{ki}	$\sum_{k}^{\infty} s_k$	\hat{s}_k	r_k	w_k
0.0	-0.105,0.263,0.293,0.187,0.106,0.329,0.080,0.524,0.278,0.206	0.1728	0.064 9	0.1078	237.08
0.5	0.354,0.724,0.682,0.327,0.527,0.868,0.730,0.434,0.794,0.642	0.1931	0.128 3	0.064 7	60.72
1.0	1. 241,0. 668,1. 200,1. 370,1. 106,0. 964,0. 949,1. 421,1. 032,1. 134	0.227 0	0.1917	0.035 3	27.20
2.0	2. 174, 2. 388, 2. 153, 2. 366, 2. 306, 2. 309, 1. 663, 2. 841, 1. 933, 1. 809	0.344 7	0.318 5	0.026 2	9.86
4.0	3. 660, 3. 734, 3. 167, 3. 578, 4. 278, 3. 383, 3. 873, 4. 479, 3. 919, 3. 856	0.3995	0.572 1	-0.1725	3.06
8.0	6.592,7.520,6.822,7.751,7.771,7.296,8.578,6.863,7.840,8.821	0.752 2	1.079 2	-0.327 0	0.86
12.0	9. 496, 9. 081, 13. 942, 10. 547, 9. 324, 13. 148, 10. 994, 11. 774, 12. 320, 13. 521	1.851 8	1.586 3	0.265 5	0.40

- **A. 3. 1. 2** 表 A. 2 中的 *OLS* 回归有: 截距 g = 0.064~9, 斜率 h = 0.126~8, "斜率为零"检验的 p 值 = 0.001 2 < 0.05, 应拒绝常数模型的选择。同图 A. 1, 作图中 s_k 随 T_k 而增大, 建议采用直线模型。
- **A. 3. 1. 3** 所选直线模型的残差拟合值计算有: $r_k = s_k (0.0649 + 0.1268 \times T_k)$,参见图 A. 2。如果 r_k 作图中不存在明显趋势,则应选用直线模型,进入模型 R 的拟合。

A. 3. 2 模型 R 的拟合

- **A. 3. 2. 1** 利用表 1 的 WLS 来拟合模型 R,求得:a=0.2042,b=0.9228。
- **A. 3. 2. 2** 利用 g 和 h 的估计给出每个 T_k 下的 \hat{s}_k 以及按式(5)计算给出 w_k 值,见表 A. 2。
- **A. 3. 2. 3** 根据 6. 2,模型 R 的失拟不足项检验有 p 值>0. 05(见 GB/T 22554),则可接受模型 R 的 拟合。
- **A. 3. 2. 4** 因有加权残差值 $u_{ni} = y_{ki} (0.9228 + 0.2042 \times T_k)$, 参见图 A. 3。将 u_{ni} 对应于 T_k 进行作图分析, 如果图中 u_{ni} 值呈随机分布, 不存在明显的趋势, 进一步表明应接受模型 R 的拟合。

A. 3. 3 IQE 的计算

- **A. 3. 3. 1** 已知 g = 0.064~9,h = 0.126~8,b = 0.922~8,利用式(13),计算 $Z' = \frac{100 \times h}{b}$,近似获得 Z 值为 20。
- **A. 3. 3. 2** 利用式(15), IQE 的计算有: $IQE_{20\%} = IQE_{Z\%} = \frac{g}{b \times \frac{Z}{100} h} = 1.123$ 。
- **A. 3. 3. 3** 查表 3 给出 a'_n =1. 028,则 IQE=1. 123×1. 028 \approx 1. 2 μ g/L 。



附录B

(资料性附录)

IDE 和 IQE 的其他可选用模型

B. 1 IDE 的指数模型

B. 1. 1 模型计算见式(B. 1)~式(B. 2):

$$s = g \times e^{hT} + \varepsilon$$
 (B. 1)

$$s = g \times e^{hT} \times \varepsilon$$
 (B. 2)

B. 1.2 模型检验见式(B. 3)~式(B. 4):

$$\ln s_k = \ln g + hT_k + \varepsilon \qquad \qquad \cdots \qquad (B.3)$$

$$r_k = \ln s_k - (\ln g + hT_k) \qquad \cdots \qquad (B.4)$$

若回归系数为零检验的 p 值>0.05,接受指数模型。检查 r_k 对 T_k 的 OLS 作图,若未出现明显的趋势图形,则接受指数模型。进入模型 R 的拟合。

B. 1. 3 若选用指数模型,需使用 WLS 来拟合模型 R,并计算相应的 w_k 值和系数 a 和 b 的估计值。按式(B. 5)计算 T_k 下 \hat{s}_k :

$$\hat{s}_k = g \times e^{hT_k}$$
 (B. 5)

B. 1. 4 指数模型的递归计算见式(B. 6):

B. 1. 5 YC、ICL 和 YD 的计算同 7. 1。

B. 2 IQE 的混合模型

B. 2. 1 模型选择与检验

B. 2. 1. 1 如果 IQE 的直线模型选择不妥,可选用混合模型,见式(B. 7):

$$s = \sqrt{g^2 + (hT)^2} + \varepsilon$$
 (B. 7)

B. 2. 1. 2 用 OLS, 基于 T_k 对 T_k^2 进行回归, 按式(B. 8) 计算:

$$q_k = (u + vT_k) - T_k^2$$
 B. 8

式中:

 q_k ——残差值;

u,*v* ——中间统计量的系数。

B. 2. 1. 3 用 *OLS*,同时基于 T_k 和 q_k ,对 s_k 进行回归,按式(B. 9)计算:

$$s_k = g + hT_k + Qq_k + \varepsilon$$
 B. 9

式中:

Q---中间变量,用于 SD 模型选择中曲线显著性的统计检验。

B. 2. 1. 4 r_k 的计算按式(B. 10):

$$r_k = \ln s_k - \ln \hat{s}_k$$
 B. 10

如果 r_k 对 T_k 作图不存在趋势,且 p < 0.05,可选用混合模型,进入模型 R 的拟合。

B. 2. 1. 5 使用 WLS 来拟合模型 R, 计算 w_k 值, 给出系数 a 和 b 的估计值。按式(B. 11) 计算每个 T_k

下的 \hat{s}_{b} :

$$\hat{s}_k = \sqrt{g^2 + (hT_k)^2}$$
 (B. 11)

B. 2. 2 非线性最小二乘拟合

B. 2. 2. 1 计算 T_k 下的 $\ln s_k$ 值,令 j 为迭代次数,设定 j = 0,分别按式(B. 12)和式(B. 13)计算 g_0 和 h_0 :

$$g_0 = s_1$$
 (B. 12)

$$h_0 = (s_{\text{max}} - s_1)/(T_{\text{max}} - T_1)$$
 (B. 13)

式中:

 s_{max} , T_{max} ——分别为 \hat{s}_k 和 T_k 的最大值。

B. 2. 2. 2 fg_k 与 fh_k 的计算见式(B. 14)~式(B. 15):

$$fg_k = g_j / e^{2\ln s_k}$$
 (B. 14)

$$fh_k = h_i (T_k)^2 / e^{2\ln ss_k}$$
 (B. 15)

式中:

 fg_k, fh_k ——分别为 $g=g_0$ 和 $h=h_0$ 处的导函数;

 ss_k ——混合模型的迭代拟合值,其中, $r_k = lns_k - lnss_k$ 。

B. 2. 2. 3 中间统计量的计算见式(B. 16)~式(B. 21):

$$u = \sum_{k} (fg_{k})^{2} \qquad \qquad \cdots \qquad (B. 16)$$

$$v = \sum_{k} (f h_k)^2$$
 (B. 17)

$$c = \sum_{k} (fg_{k} \times fh_{k}) \qquad \qquad \cdots$$

$$d = 1/(uv - c^2)$$
 B. 19)

$$p = \sum_{k} (fg_k \times r_k) \qquad \qquad \cdots \qquad (B.20)$$

$$q = \sum_{k} (fh_k \times r_k)$$
 (B. 21)

式中:

u,*v*,*c*,*d*,*p*,*q*——中间统计量。

B. 2. 2. 4 g 和 h 的变化及其相对变化计算见式(B. 22)~式(B. 25):

$$\Delta \mathbf{g} = \mathbf{d}(vp - cq)$$
, $\mathbf{dg}\% = 100 |\Delta \mathbf{g}/\mathbf{g}_i|$ (B. 22)

式中:

 $\Delta g, dg\%$ 与 $\Delta h, dhT\%$ g 和 h 的第 j 次的变化以及相对变化。

$$g_{j+1} = g_j + \Delta g$$
 (B. 24)

$$h_{j+1} = h_j + \Delta h$$
 (B. 25)

式中:

 g_{j+1} , h_{j+1} ——j 的每次迭代依此类推,直至给出 dg% < 1%和 dhT% < 1%。

B. 2. 3 IQE 计算

按式(B. 26)计算混合模型的 IQE:

$$IQE_{Z\%} = \frac{g}{\sqrt{(\frac{b \times Z}{100})^2 - h^2}}$$
 (B. 26)

⚠ 版权声明

中国标准在线服务网(www.spc.org.cn)是中国质检出版社委托北京标科网络技术有限公司负责运营销售正版标准资源的网络服务平台,本网站所有标准资源均已获得国内外相关版权方的合法授权。未经授权,严禁任何单位、组织及个人对标准文本进行复制、发行、销售、传播和翻译出版等违法行为。版权所有,违者必究!

中国标准在线服务网 http://www.spc.org.cn

标准号: GB/T 27415-2013 购买者: 光泽疾控中心 订单号: 0100190429040670

防伪号: 2019-0429-0421-5729-5711

时 间: 2019-04-29

定 价: 28元



中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准 分析方法检出限和定量限的评估

GB/T 27415—2013

中国标准出版社出版发行 北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013) 北京市西城区三里河北街16号(100045)

> 网址:www.gb168.cn 服务热线:010-51780168 010-68522006

2013年11月第一版

书号: 155066 • 1-47721

版权专有 侵权必究