

ICS 19.02  
B 04



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 27415—2013

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

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.spc.net.cn  
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235  
读者服务部:(010)68523946  
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

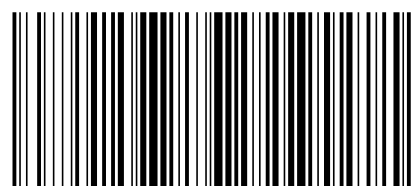
\*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 30 千字  
2013年11月第一版 2013年11月第一次印刷

\*

书号: 155066·1-47721 定价 21.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话:(010)68510107



GB/T 27415-2013

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  
中国国家标准化管理委员会 发布

下的  $\hat{s}_k$  :

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

**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  $h_0$  :

$$g_0 = s_1 \quad \dots\dots\dots (B.12)$$

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

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):

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

$$fh_k = h_j (T_k)^2 / e^{2\ln s_k} \quad \dots\dots\dots (B.15)$$

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,  $r_k = \ln s_k - \ln ss_k$ 。

**B.2.2.3** 中间统计量的计算见式(B.16)~式(B.21):

$$u = \sum_k (fg_k)^2 \quad \dots\dots\dots (B.16)$$

$$v = \sum_k (fh_k)^2 \quad \dots\dots\dots (B.17)$$

$$c = \sum_k (fg_k \times fh_k) \quad \dots\dots\dots (B.18)$$

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

$$p = \sum_k (fg_k \times r_k) \quad \dots\dots\dots (B.20)$$

$$q = \sum_k (fh_k \times r_k) \quad \dots\dots\dots (B.21)$$

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):

$$\Delta g = d(vp - cq), dg\% = 100 |\Delta g / g_j| \quad \dots\dots\dots (B.22)$$

$$\Delta h = d(uq - cp), dhT\% = 100 |\Delta h / h_j| T_{\max} \quad \dots\dots\dots (B.23)$$

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。

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

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

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:

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

**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( $\alpha$ 和 $\beta$ )控制
  - “单点校准法”仅给出 $\alpha$ 的水平；
  - “数学模型法”同时考虑 $\alpha$ 和 $\beta$ 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
  - “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。

## 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)：

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

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

B.1.2 模型检验见式(B.3)~式(B.4)：

$$\ln s_k = \ln g + hT_k + \epsilon \quad \dots\dots\dots (B.3)$$

$$r_k = \ln s_k - (\ln g + hT_k) \quad \dots\dots\dots (B.4)$$

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  $\hat{s}_k$ ：

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

B.1.4 指数模型的递归计算见式(B.6)：

$$IDE_{i+1} = \frac{k1 \times \hat{s}(0) + k2 \times (g \times e^{h \times IDE_i})}{b} \quad \dots\dots\dots (B.6)$$

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)：

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

B.2.1.2 用 OLS，基于  $T_k$  对  $T_k^2$  进行回归，按式(B.8)计算：

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

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：

$$s_k = g + hT_k + Qq_k + \epsilon \quad \dots\dots\dots (B.9)$$

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)：

$$r_k = \ln s_k - \ln \hat{s}_k \quad \dots\dots\dots (B.10)$$

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  $T_k$