

RB

中华人民共和国认证认可行业标准

RB/T XXXX-2022

化学分析方法检出限和定量限的评价指南

Evaluation Guidelines on Method Detection and Quantitation

For the Chemical Practice

（征求意见稿）

2022 X-X-X-X 发布

2022 X-X-X-X 发布

中国国家认证认可监督管理委员会 发布

目 录

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义、符号与缩略语	1
3.1 术语和定义.....	1
3.2 符号与缩略语.....	2
4 概述	3
5 评价条件和实验安排	3
5.1 评价条件.....	3
5.2 实验安排	3
6 误差标准差模型与 LOD、LOQ 的评价	3
6.1 常数标准差模型.....	3
6.2 线性标准差模型.....	4
6.3 幂相对标准差模型.....	4
6.4 混合非线性标准差模型.....	5
附录 A（规范性）中间量计算.....	6
附录 B（资料性）LOD 和 LOQ 评价中相关概念与方法简介.....	9
附录 C（资料性）线性模型案例.....	11
附录 D（资料性）幂模型案例.....	15
附录 E（资料性）混合模型案例.....	21

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。

本文件的某些内容可能涉及专利，本标准的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本文件起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所、。

本文件主要起草人：、。

引 言

本文件参考采用了以下标准：

GB/T 27415 分析方法检出限和定量限的评估

GB/T 33260.2 检出能力 第2部分 线性校准情形检出限的确定方法

GB/T 33260.5 检出能力 第5部分 非线性校准情形检出限的确定方法

IUPAC Technical Report 《A Statistical Overview of Standard (IUPAC and ACS) and New Procedures for Determining the Limits of Detection and Quantification》

ASTM D7729 《Standard Practice for Determining and Expressing Precision of Measurement Result, in the Analysis of Water, as Relative Standard Deviation, Utilizing DQCALC Software》, An American National Standard

本文件与上述标准相比，主要技术变化内容如下：

——明确在期间精密度条件下测量系统的检出限（LOD）和定量限（LOQ）的评价。

——线性校准曲线下，对模型误差的标准差是常数情形增加了 $LOQ = 3LOD$ 。

$$LOQ = L_Q + \frac{t_{0.95}(IJ-2)\hat{\sigma}_w}{\hat{b}} \sqrt{\frac{1}{w_{L_Q}} + \frac{1}{J\sum w_i} + \frac{(L_Q - \bar{x}_w)^2}{s_{xxw}}}$$

——线性校准曲线下，对模型误差的标准差是线性情形增加了

$$\frac{1.48 - \lg(a)}{\hat{b}} \quad \text{和} \quad \frac{1.0 - \lg(a)}{\hat{b}}$$

——对误差标准差满足幂函数模型时，提出 $LOD = 10 \frac{1.48 - \lg(a)}{\hat{b}}$ 和 $LOQ = 10 \frac{1.0 - \lg(a)}{\hat{b}}$ 。

$$LOD = \frac{\hat{g}}{\sqrt{(0.3\hat{b})^2 - \hat{h}^2}} \quad \text{和} \quad LOQ = \frac{\hat{g}}{\sqrt{(0.1\hat{b})^2 - \hat{h}^2}}$$

——对误差标准差满足混合模型时，提出

——给出了本文件应用的假设条件。

——提出了选择误差标准差模型的方法。

为推广应用和便于理解，本文件给出如下附录内容：

——附录 A（规范性附录）中间量计算。

——附录 B（资料性附录）LOD 和 LOQ 评价相关概念与方法简介。

——附录 C（资料性附录）线性模型示例。

——附录 D（资料性附录）幂模型示例。

——附录 E（资料性附录）混合模型示例。

化学分析方法检出限和定量限的评价指南

1 范围

本文件提供了基于不同的误差标准差模型开展化学实验室检出限和定量限评价的指南。

本文件适用于化学实验室在期间精密度条件下方法对应测量系统检出限和定量限的评价。

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标准；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 27415 分析方法检出限和定量限的评估

GB/T 33260.2 检出能力 第2部分 线性校准情形检出限的确定方法

GB/T 33260.5 检出能力 第5部分 非线性校准情形检出限的确定方法

IUPAC Technical Report 《A Statistical Overview of Standard (IUPAC and ACS) and New Procedures for Determining the Limits of Detection and Quantification》

ASTM D7729 Standard Practice for Determining and Expressing Precision of Measurement Results, in the Analysis of Water, as Relative Standard Deviation, Using DQCALC Software

Zorn ME, Gibbons RD, Sonzogni WC. 1997. Weighted least-squares approach to calculating limits of detection and quantification by modeling variability as a function of concentration. (在误差标准差与浓度关系建模的基础上，基于加权最小二乘的检出限和定量限计算) Analytical Chemistry (分析化学) 69: 3069 - 3075.

3 术语和定义、符号与缩略语

3.1 术语和定义

JJF 1001 和 GB/T 32467 界定的术语和定义适用于本文件。

3.1.1 测量偏倚 measurement bias

简称偏倚 (bias)

系统测量误差的估计值。

[来源: JJF 1001-2011, 5.5]

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

简称期间精密度条件 (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。

[来源: JJF 1001-2011, 5.11, 有修改]

3.1.3 期间测量精密度 intermediate measurement precision

简称期间精密度 (intermediate precision)

在一组期间精密度测量条件下的测量精密度。

[来源: JJF 1001-2011, 5.12]

3.1.4 检出限 limit of detection, detection limit

由给定测量程序获得的测得值，满足其声称的物质成分存在而被误判为不存在的误判概率为 β ，声称的物质成分不存在但判为存在的误判概率为 α 。

注：

1 国际理论和应用化学联合会 (IUPAC) 推荐 α 和 β 的默认值为 0.05。

2 不要用术语“灵敏度”表示“检出限”。

[来源: JJF 1001-2011, 7.18, 有修改]

3.1.5 定量限 limit of quantitation

一个限值, 高于该值, 定量结果的正确度和精密度可接受。

[来源: GB/T 32467-2015, 9.21, 有修改]

3.1.6 标准物质 reference material, RM

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。

[来源: JJF 1001-2011, 8.14, 有修改]

3.2 符号与缩略语

a	校准曲线模型 $Y = a + bx + \varepsilon$ 的截距
b	校准曲线模型 $Y = a + bx + \varepsilon$ 的斜率
$\hat{a}$ 和 $\hat{b}$	a 和 b 的估计
c	表达式 $\sigma(x) = c + dx$ 的截距
d	表达式 $\sigma(x) = c + dx$ 的斜率
$\hat{c}$ 和 $\hat{d}$	c 的和 d 的估计
$d(fgh)$	混合模型中的中间变量
e_i	误差标准差模型中的误差项
fg 和 fh	混合模型中复合函数对 g 和 h 求偏导的斜率
$\hat{g}$ 和 $\hat{h}$	混合模型中的参数估计值
g_0 和 h_0	混合模型中 $\hat{g}$ 和 $\hat{h}$ 的初始值
g_{j+1} 和 h_{j+1}	混合模型中 $\hat{g}$ 和 $\hat{h}$ 的新估计值
I	水平数
J	期间精密度条件下每个水平制备的样本数
L _{OD}	检出限
L _{OQ}	定量限
q_i	迭代步数
r	混合模型中的比例或相对残差
s_i	i 水平处误差标准差的估计
RSD_i	s_i 的相对值或相对标准差
$\hat{s}_0$	空白水平下误差标准差的估计
s_{xx}	RM (包括空白) 对应的 x_i 与其平均值的离差平方和
s_{xxw}	RM (包括空白) 所对应的 x_i 与其加权平均值的加权离差平方和
SS	混合模型中的估计标准差
$t_{0.95}(IJ-2)$	自由度为 $(IJ-2)$ 的 t 分布的 95%分位数
w_i	x_i 的权重
$\hat{w}_i$	w_i 的估计值
x	待测物质的水平, 在校准曲线中也称为解释变量或自变量
x_i	i 水平处 x 的值
$\bar{x}$	所有水平值的平均

$\bar{x}_w$	RM（包括空白）所对应的 x_i 的加权平均值
$\bar{y}$	所有测量结果的平均值
α	当原假设“就 x_i 而言，考虑的状态等同空白”为真时，根据测量序列结果错误拒绝原假设的概率（第一类错误概率）。在没有具体建议时， α 应固定在 $\alpha=0.05$
β	当 x_i 等于 LOD 时，根据测量序列结果错误地接受原假设“就 x_i 而言，考虑的状态等同空白”的概率（第二类错误概率）。在没有具体建议时， β 应固定在 $\beta=0.05$
δ	非中心 t 分布的非中心化参数
$\Delta g, \Delta h, dg\%, dhx\%$	混合模型中 $\hat{g}$ 和 $\hat{h}$ 的迭代及相对变化
ε_i	校准曲线模型误差
v	自由度
$\sigma(x)$	x 水平下校准曲线模型误差的标准差
$\hat{\sigma}_0$	空白标准差估计，由 $c + dx_i$ 迭代求得
$\hat{\sigma}$	误差标准差的估计值
$\hat{\sigma}_w$	误差标准差的加权估计值

4 概述

本文件 LOD 和 LOQ 评价中误差标准差采用的常数标准差模型、线性标准差模型、幂相对标准差模型、混合非线性相对标准差模型基本能满足化学实验室在期间精密度条件下方法对应测量系统检出限和定量限的评价。

评价程序包括：

- 实验室评估测量系统是否满足 5.1 的评价条件；
- 按照 5.2 给出的实验安排设计并实施科学合理的实验方案、获得实验数据；
- 基于实验数据，通过对数据进行直观检查（如散点图）或统计检验等方式选择合适的误差标准差模型；
- 根据选定的误差标准差模型评价实验室在期间精密度条件下方法对应测量系统的 LOD 和 LOQ。

5 评价条件和实验安排

5.1 评价条件

LOD 和 LOQ 评价基于以下条件：

- 测量系统处于良好的质量控制基础之上；
- 在期间精密度条件下，响应变量的测量值相互独立且服从正态分布，其标准差记为 $\sigma(x)$ ；
- 在每个水平 x_i 下均给出相同多个 J（即每个水平下的样品制备数都相同），且可识别的偏倚和离群值均已排除；
- $\alpha = \beta = 0.05$ 。

5.2 实验安排

选用一组多水平的标准物质或基体样品中添加多水平标准物质的方式进行 LOD 和 LOQ 评价，选择的水平包括：空白基质样品或非 0 可检出（测量结果的平均值是正值）、小于 LOD、LOD 附近、2LOD、小于 LOQ、LOQ 附近、2LOQ、小于 4LOQ。

注：此处 LOD 和 LOQ 可以是依据实验室的历史数据得到的初步估计值。

6 误差标准差模型与 LOD、LOQ 的评价

6.1 常数标准差模型

- 6.1.1 常数标准差模型是指 $\sigma(x)$ 不依赖于 x 。
- 6.1.2 模型的选择可基于检验、先验信息、对数据的检查或线性模型中斜率是否为 0 的统计检验等。
- 6.1.3 依据 GB/T 33260.2, LOD 的计算见式 (1) :
- :

$$LOD = 2t_{0.95}(IJ-2)\frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}}\sqrt{1+\frac{1}{IJ}+\frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}} \dots\dots\dots (1)$$

- 其中 $\hat{\sigma}$ 和 $\hat{b}$ 的计算见附录 A 中的 A.1。
- 6.1.4 依据 IUPAC Technical Report, LOQ 的计算见式 (2) :

$$LOQ = 3LOD \dots\dots\dots (2)$$

- 6.1.5 LOD 和 LOQ 评价中涉及的相关重要概念与方法见附录 B 中 B.1。

6.2 线性标准差模型

- 6.2.1 线性标准差模型是指标准差 $\sigma(x)$ 线性地依赖于 x ，即： $\sigma(x) = c + dx$ 。
- 6.2.2 模型的选择可基于先验信息、对数据的检查等。
- 6.2.3 依据 GB/T 33260.2, LOD 的计算见式 (3) :

$$LOD = \frac{\delta}{\hat{b}}\sqrt{\hat{\sigma}^2(LOD) + \left(\frac{1}{J\sum \hat{w}_i} + \frac{\bar{x}_w^2}{s_{xxw}}\right)\hat{\sigma}_w^2} \dots\dots\dots (3)$$

- 式中：
- δ ——为 $\delta(v, \alpha, \beta)$ ，由 A.1 查得；
- $\hat{b}$ 、 $\hat{w}_i$ 、 $\bar{x}_w$ 、 s_{xxw} 和 $\hat{\sigma}_w^2$ ——见 A.3 的计算。

- 6.2.4 因 $\hat{\sigma}^2(LOD)$ 依赖于 LOD，故需迭代计算给出无明显变化且可接受的 LOD，其初始值可在 (3) 中用空白标准差的估计值 $\hat{s}_0$ 代替 $\hat{\sigma}^2(LOD)$ 得到。

- 6.2.5 依据 Analytical Chemistry 1997, 69: 3069 - 3075, LOQ 的计算见式 (4)

$$LOQ = L_Q + \frac{t_{0.95}(IJ-2)\hat{\sigma}_w}{\hat{b}}\sqrt{\frac{1}{\hat{w}_{L_Q}} + \frac{1}{J\sum \hat{w}_i} + \frac{(L_Q - \bar{x}_w)^2}{s_{xxw}}} \dots\dots\dots (4)$$

- 式中：
- $$L_Q = \frac{10\hat{\sigma}(L_c)}{\hat{b}}, \quad L_c = \frac{t_{0.95}(IJ-2)\hat{\sigma}_w}{\hat{b}}\sqrt{\hat{s}_0^2 + \frac{1}{J\sum \hat{w}_i} + \frac{\bar{x}_w^2}{s_{xxw}}}, \quad \hat{w}_{L_Q} = \frac{1}{(\hat{c} + \hat{d}L_Q)^2}。$$

- 6.2.6 LOD 和 LOQ 评价中涉及的相关重要概念与方法见附录 B 中 B.1。
- 6.2.7 基于该模型开展 LOD 和 LOQ 评价的实例见附录 C。

6.3 幂相对标准差模型

- 6.3.1 相对标准差的模型为 $\lg(RSD(x)) = \lg(\sigma(x)/x) = \lg(a) + b\lg(x)$ ， $\sigma(x)$ 以幂的形式依赖于 x 。
- 6.3.2 模型的选择基于先验信息和对数据的检查。
- 6.3.3 参考 ASTM D7729, LOD 和 LOQ 的计算分别见式 (5) 和式 (6) :

$$LOD = 10 \frac{1.48 - \lg(a)}{\hat{b}} \dots\dots\dots (5)$$

$$LOQ = 10 \frac{1.0 - \widehat{\lg(a)}}{\hat{b}} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$\widehat{\lg(a)}$ 和 $\hat{b}$ 的计算见 A. 4 和 A. 1。

6.3.4 LOD 和 LOQ 评价中涉及的相关重要概念与方法见附录 B 中 B. 1。

6.3.5 基于该模型开展 LOD 和 LOQ 评价的实例见附录 D。

6.4 混合非线性标准差模型

6.4.1 标准差的模型为 $\sigma(x) = \sqrt{g^2 + (hx)^2}$, 随 x 递增而曲线增加。

6.4.2 模型选择基于先验信息和对数据的检查。

6.4.3 参考 GB/T 27415, LOD 和 LOQ 的计算见式 (7) 和式 (8) :

$$LOD = \frac{\hat{g}}{\sqrt{(0.3\hat{b})^2 - \hat{h}^2}} \dots\dots\dots (7)$$

$$LOQ = \frac{\hat{g}}{\sqrt{(0.1\hat{b})^2 - \hat{h}^2}} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

$\hat{b}$ ——计算见式 A. 1。

$\hat{g}$ 和 $\hat{h}$ ——迭代计算过程见 A. 5。

6.4.5 LOD 和 LOQ 评价中涉及的相关重要概念与方法见附录 B。

6.4.6 基于该模型开展 LOD 和 LOQ 评价的实例见附录 E。

附录 A
(规范性附录)
中间量计算

A.1 常数标准差模型

式 (1) 中的 $\hat{\sigma}$ 计算, 见式 (A.1) :

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (\bar{y}_{ij} - \hat{a} - \hat{b}x_i)^2}{IJ - 2}} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

$$\hat{b} \text{——} b \text{ 的估计值, 计算公式为 } \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (x_i - \bar{x})(\bar{y}_{ij} - \bar{y})}{\sum_{j=1}^J (x_i - \bar{x})^2};$$

$$\hat{a} \text{——} a \text{ 的估计值, 计算公式为 } \bar{y} - \hat{b}\bar{x}。$$

A.2 式 (3) 中的 δ 值

$\alpha=\beta=0.5$ 下自由度为 v 的非中心参数值 δ 见表 A.1。

表 A.1 δ 值

v	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
δ	5.516	4.456	4.067	3.870	3.752	3.673	3.617	3.575	3.543	3.517	3.496	3.479	3.464	3.451	3.440	3.431	3.422
v	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
δ	3.415	3.408	3.402	3.397	3.392	3.387	3.383	3.380	3.376	3.373	3.370	3.367	3.365	3.362	3.360	3.358	3.356
v	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
δ	3.354	3.352	3.350	3.349	3.347	3.346	3.344	3.343	3.342	3.341	3.339	3.338	3.337	3.336	3.335	3.334	3.334
v	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
δ	3.333	3.332	3.331	3.33	3.33	3.329	3.328	3.328	3.327	3.326	3.326	3.325	3.325	3.324	3.324	3.323	3.323
v	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
δ	3.322	3.322	3.321	3.321	3.32	3.32	3.319	3.319	3.319	3.318	3.318	3.318	3.317	3.317	3.317	3.316	3.316
v	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100			
δ	3.316	3.315	3.315	3.315	3.314	3.314	3.314	3.314	3.313	3.313	3.313	3.313	3.312	3.312			

A.3 线性标准差模型

A.3.1 式 (3) 中的 $\hat{w}_i$ 为迭代收敛的稳定值, 计算见式 (A.2) :

$$\hat{w}_i = \frac{1}{(\hat{c} + \hat{d}x_i)^2} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

$\hat{c}$ 和 $\hat{d}$ —— c 和 d 的估计, 需要迭代计算得到最后的稳定值, 其中第 $i+1$ 步迭代公式为:

$$\hat{c}_{i+1} = \frac{\left(\sum_{i=1}^I w_{qi} x_i^2\right) \left(\sum_{i=1}^I w_{qi} s_i\right) - \left(\sum_{i=1}^I w_{qi} x_i\right) \left(\sum_{i=1}^I w_{qi} x_i s_i\right)}{\left(\sum_{i=1}^I w_{qi}\right) \left(\sum_{i=1}^I w_{qi} x_i^2\right) - \left(\sum_{i=1}^I w_{qi} x_i\right)^2},$$

$$\hat{d}_{i+1} = \frac{\left(\sum_{i=1}^I w_{qi}\right) \left(\sum_{i=1}^I w_{qi} x_i s_i\right) - \left(\sum_{i=1}^I w_{qi} x_i\right) \left(\sum_{i=1}^I w_{qi} s_i\right)}{\left(\sum_{i=1}^I w_{qi}\right) \left(\sum_{i=1}^I w_{qi} x_i^2\right) - \left(\sum_{i=1}^I w_{qi} x_i\right)^2}。$$

式中：
$$w_{qi} = \frac{1}{(\hat{c}_i + \hat{d}_i x_i)^2}$$

A.3.2 式(3)中的 $\bar{x}_w$ 和 s_{xxw} 的计算, 分别见式(A.3)和式(A.4):

$$\bar{x}_w = \frac{J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i x_i}{J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i} \dots\dots\dots (A.3)$$

$$s_{xxw} = J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i x_i^2 - \frac{\left(J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i x_i \right)^2}{J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i} \dots\dots\dots (A.4)$$

A.3.3 式(3)中的 $\hat{\sigma}_w^2$ 计算, 见式(A.5):

$$\hat{\sigma}_w^2 = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \hat{w}_i (\bar{y}_{ij} - \hat{a} - \hat{b} x_i)^2}{IJ - 2} \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

$\hat{a}$ 和 $\hat{b}$ ——a和b的加权最小二乘估计, 其计算公式分别为:

$$\hat{a} = \frac{\left(J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i x_i^2 \right) \left(\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \hat{w}_i \bar{y}_{ij} \right) - \left(J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i x_i \right) \left(\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \hat{w}_i x_i \bar{y}_{ij} \right)}{\left(J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i \right) \left(J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i x_i^2 \right) - \left(J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i x_i \right)^2}$$

$$\hat{b} = \frac{\left(J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i \right) \left(\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \hat{w}_i x_i \bar{y}_{ij} \right) - \left(J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i x_i \right) \left(\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \hat{w}_i \bar{y}_{ij} \right)}{\left(J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i \right) \left(J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i x_i^2 \right) - \left(J \sum_{i=1}^I \hat{w}_i x_i \right)^2}$$

A.4 幂相对标准差模型

式(5)和式(6)中的 $\widehat{\lg(a)}$ 与 $\hat{b}$ 计算基于如下的回归模型:

$$\lg \left[\widehat{RSD}(x_i) \right] = \lg(a) + b \lg(x_i) + e_i \dots\dots\dots (A.6)$$

式中:

$\widehat{RSD}(x_i)$ ——由 $\frac{100s_i}{x_i}$ 计算求得;

$\lg(a)$ 和 b ——由最小二乘估计得到, 计算公式参见A.1。

A.5 混合非线性标准差模型

A.5.1 g 和 h 估计的初始值见式(A.7)和式(A.8):

$$g_0 = s_0 \dots\dots\dots (A.7)$$

$$h_0 = \frac{s_{\max} - s_0}{x_{\max} - x_0} \dots\dots\dots (A.8)$$

式中:

$s_{\max}$ ——最大样本标准差;

$x_{\max}$ ——最大浓度水平；

x_0 ——空白浓度。

A. 5. 2 利用现有 g 和 h 的估计 $\tilde{g}$ 和 $\tilde{h}$ ，计算估计标准差 ss ，见式 (A. 9)：

$$\ln(ss) = \ln \sqrt{\tilde{g}^2 + (\tilde{h}x)^2} \dots\dots\dots (A. 9)$$

为了下面表述的方便，记 $f(x) \equiv \ln \sqrt{g^2 + (hx)^2}$

A. 5. 3 残差计算见式 (A. 10)：

$$r = \ln(s) - \ln(ss) \dots\dots\dots (A. 10)$$

式中：

r ——比例或相对误差，为误差标准差的样本值 (s) 取自然对数与其估计 (ss) 取自然对数的差值。

A. 5. 4 复合函数 $f(x)$ 对 g 和 h 求偏导，分别见式 (A. 11) 和式 (A. 12)：

$$fg = \frac{g}{2 \ln(ss)} \dots\dots\dots (A. 11)$$

$$fh = \frac{(hx)^2}{2 \ln(ss)} \dots\dots\dots (A. 12)$$

A. 5. 5 中间统计量的计算，见式 (A. 13)：

$$d = \frac{1}{\sum (fg)^2 \sum (fh)^2 - (\sum fgh)^2} \dots\dots\dots (A. 13)$$

A. 5. 6 g 和 h 估计的迭代及其相对变化，见式 (A. 14) - 式 (A. 17)：

$$\Delta g = d \left[\sum (fh)^2 \sum (rfg) - \sum (fgh) \sum (rfh) \right] \dots\dots\dots (A. 14)$$

$$\Delta h = d \left[\sum (fg)^2 \sum (rfh) - \sum (fgh) \sum (rfg) \right] \dots\dots\dots (A. 15)$$

$$dg\% = \frac{100 \Delta g}{g} \dots\dots\dots (A. 16)$$

$$dhX\% = \frac{100 |\Delta h|}{|h|} x_{\max} \dots\dots\dots (A. 17)$$

A. 5. 7 g 和 h 的新估计值，见式 (A. 18) 和式 (A. 19)：

$$g_{j+1} = g_j + \Delta g \dots\dots\dots (A. 18)$$

$$h_{j+1} = h_j + \Delta h \dots\dots\dots (A. 19)$$

如果 $dg\% < 1\%$ 和 $dhX\% < 1\%$ ，即可采用 g_j 和 h_j 作为最终估计值，否则重复迭代直至满足事先指定的精度。

A. 5. 8 $\hat{b}$ 的计算见式 (A. 20)：

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^I \hat{w}_i (x_i - \bar{x})(\bar{y}_{ij} - \bar{y})}{\sum_{i=1}^I \hat{w}_i (x_i - \bar{x})^2} \dots\dots\dots (A. 20)$$

式中：

$\hat{w}_i$ ——为 $\frac{1}{\hat{s}_i^2}$ ，其中的 s_i 计算有 $\sqrt{\hat{g}^2 + (\hat{h}x_i)^2}$ 。

附录 B (资料性附录)

LOD 和 LOQ 评价中相关概念与方法简介

B.1 两类风险权衡

B.1.1 LOD 评价涉及到 α 风险（原假设 H_0 为真时拒绝原假设，即假阳性）与 β 风险（备择假设 H_a 为真时接受原假设，即假阴性），两类错误或风险的含义见表 B.1。以校准曲线模型为例，为了保证推断的可信性，LOD 的定义中要求空白基体下检测为空白的概率 $P(y \leq y_c | x = 0)$ 是 $1 - \alpha$ ，而在浓度为 LOD 处检测为非空白的概率 $P(y > y_c | x = LOD)$ 是 $1 - \beta$ ，其中 y_c 是响应变量的临界值。

表 B.1 两类错误

判断	实际情况	
	H_0 正确（浓度=0）	H_0 不正确（浓度>0）， H_a 成立
拒绝 H_0 （浓度>0）	α 风险（第 I 类错误）	推断正确（ $1 - \beta$ ）
接受 H_0 （浓度=0）	推断正确（ $1 - \alpha$ ）	β 风险（第 II 类错误）

B.1.2 一般来说，在固定样本量的情况下，不能同时降低两类风险。实际中应根据样本量和可接受的风险程度，慎重选择 α 和 β 的不同值。

B.1.3 采用重复性条件下空白测量结果标准差的倍数评价 LOD 和 LOQ 的方法只适用于常数标准差模型。但大量验证实例表明标准差随待测物浓度变化而变化，此时上述评价方法不能有效控制 β 风险，故不再适用。

B.2 常数和线性标准差模型

B.2.1 常数和线性标准差模型均引自 GB/T 33260.2。

B.2.2 对于校准曲线中参数的估计方法应视误差标准差是否为常数而定，对于常数标准差情形采用普通最小二乘，否则应采用加权最小二乘。对于线性标准差模型中的参数估计，由于校准曲线的误差标准差估计 s_i 的方差仍依赖于误差标准差 $\sigma(x_i)$ ，故采用迭代加权的方法。GB/T 33260.2 给出了详尽的公式推导和计算。

B.2.3 式（2）的依据来自于 IUPAC Technical Report。

B.2.4 操作流程简介

第一步：计算每个水平 x_i 下 J 次结果的样本标准差 s_i 。

第二步：选择标准差模型。首先，可配合 x-s 的散点图目测两者间的函数关系，如果点在一条水平直线附近，可采用常数标准差模型；如果点不在水平直线附近，可采用线性标准差模型。否则考虑其他误差标准差模型，如幂模型或混合模型等，见 B.3 和 B.4。建议采用更严谨的方式为：对校准曲线模型误差的方差齐性采用 Levene 检验，若检验的 p 值大于 0.05，则在显著性水平 0.05 下接受方差齐性的假设，此时可采用常数模型。

第三步：基于实验获得的数据，针对所选误差标准差模型中的参数，进行估计和图示。其中，常数模型的计算见 A.1；线性模型的迭代计算见 A.3。

第四步：标准差常数时校准模型的估计见 A.1；标准差线性时校准模型的估计见 A.3.2 和 A.3.3。

第五步：常数标准差模型的 LOD 和 LOQ 计算分别见 6.1.3 和 6.1.4；线性标准差模型的 LOD 迭代计算见 6.2.3 和 6.2.4，LOQ 的计算见 6.2.5。

B.3 幂相对标准差模型

B.3.1 本文件的幂相对标准差模型是指 $\lg[RSD(x)] = \lg(a) + b \lg(x)$ 。

B.3.2 当 RSD 受控且呈单调下降，RSD 为 30% 和 10% 处可分别求出对应水平的 LOD 和 LOQ。GB/T 33260.5 也推导出 RSD 为 30% 时，对应的浓度水平即为检出限。

B.3.3 该模型的选择可考虑：B.3.1 中模型拟合的决定系数 R^2 、残差平方和 SSE、以及模型 $\lg(RSD) = \lg(a) + b \lg(x)$ 中 b 的合理取值。

B.3.4 操作流程简介

- 目测 $x-s$ 的两者间关系，如果 $x-s$ 散布点的趋势呈幂律分布，可采用幂相对标准差模型。
- 更严谨的做法是参考 B.3.3 的判断。
- 建立 $\lg(RSD) = \lg(a) + b \lg(x)$ 的回归关系，若其中的系列残差随机呈现，则接受幂相对标准差模型。
- 根据所求的幂相对标准差模型，利用式 (5) 和式 (6)，分别求得 LOD 和 LOQ。
- 绘制 $x-RSD$ 的关系图。

B.4 混合非线性标准差模型

B.4.1 式 (7) - 式 (8) 中 $\hat{g}$ 和 $\hat{h}$ 采用牛顿迭代计算的推导来源于 GB/T 27415，通过附录 A.5 可以得到 $\hat{g}$ 和 $\hat{h}$ 。

B.4.2 本文件提出的混合模型归属于非线性的 Rocke-Lorenzato 模型研究，其涵盖了 g (空白变异的加性误差) 和 h (高水平下的比例或乘积误差) 的两个扰动项。这种模型的特点有，随 x 递增最初的 s 缓慢增加，随后达到比例递进，导致 RSD 开始下降而后渐近趋于水平恒定。如图 B.1 所示 (图中 R' 为期间精密限度)，误差变异表明， $K_{R'}$ (R' 最低可能值) 和 $k_{R'\%}$ (渐近过原点直线斜率呈比例 $R'\%$ 的最低可能值)，均等同贡献水平 x 转折点 (0.5 x 转折点以下水平的 s 呈常数)。通常情况下，LOD 和 LOQ 落在 $K_{R'}$ 和 $k_{R'\%}$ 两者之间。

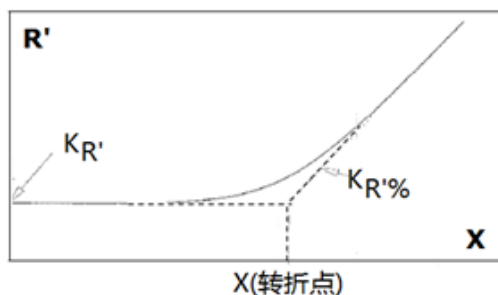


图 B.1 $K_{R'}$ 和 $k_{R'\%}$ 区间跨度的 LOD 和 LOQ 示意图

B.4.3 本文件提出的混合模型类似于 GB/T 33260.5 中的非线性指数评价 (抗体抗原免疫测定的竞争 ELISA)，为验证式 (7) 和式 (8) 的合理性，也可利用 Levenberg-Marquardt (LM) 算法求得 $s = \sqrt{s_{\varepsilon}^2 + \left(\frac{Xs_{\eta}}{100}\right)^2}$ ，式中 s_{ε} 和 s_{η} 分别相当于所求的 $\hat{g}$ 和 $\hat{h}$ 。LM 算法所求的 LOD 和 LOQ，可与式 (7) 和式 (8) 的计算值做比较。

B.4.4 操作流程简介

- 目测 $x-s$ 两者间关系，若散布点趋势呈两个扰动项的混合分布趋势，可采用混合模型。
- 模型选择的更严谨做法可借助如下的 $s=g+hx$ 的线性回归诊断：

第 1 步、基于 x 对 x^2 进行普通回归，求得系列残差值 q_i 。

第 2 步、同时基于 x 和 q ，对 s 进行普通回归，拟合给出系数 g 和 h ，增加了 Q 项 (中间变量，用于标准差模型选择中曲线项显著性的统计检验)，有： $s_i = g + hx_i + Qq_i + e_i$ 。

第 3 步、如果变量 q 对应系数检验的 p 值 $p_Q < 0.05$ 且估计值 $\hat{Q} > 0$ ，可选用混合模型。

- 根据 A.5 的迭代算法，求得 g 、 h 以及 b 的估计值。
- 由式 (7) 和式 (8)，分别计算出 LOD 和 LOQ。
- 绘制 $\hat{g}$ 和 $\hat{h}$ 两个扰动项区间跨度的 LOD 和 LOQ 示意图。

附录 C

(资料性附录)

线性模型案例

C.1 采用电感耦合等离子体质谱法检测大米中镉的 LOD 和 LOQ 评价

C.1.1 简介

依据 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中第一法电感耦合等离子体质谱法，采用基体样品中添加镉标准溶液方式开展实验室使用 ICP-MS 法检测大米中镉的 LOD 和 LOQ 评价。

称取大米样品 0.5 g（精确到 0.001g）于微波消解罐内，加入 10.0mL 优级纯硝酸，按照标准方法消解，用一级纯水定容至 25.0mL，混匀备用，同时做空白试验。

校准曲线的标准系列浓度分别为 0 mg/L、0.001 mg/L、0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.030 mg/L、0.050 mg/L，内标溶液浓度均为 1.00 mg/L，线性相关系数 ≥ 0.9950 。

表 C.1.1 遵循了正文 5 的原则，添加镉标准溶液的水平 I=8。在仪器型号、微波消解程序、镉标准样品添加浓度固定不变的条件下，两人轮流，每周检测一次，分别配制和测定大米样品中镉含量，每个样品每次测定 2 个平行样并取平均值报出，获得每个水平样品在期间精密度条件下 8 次（J=8）的测量结果。

表 C.1.1 大米样品镉加标水平 x 的测定结果 y (mg/kg)

x	y1	y2	y3	y4	y5	y6	y7	y8	$\bar{y}$	s
0	0.0015	0.0012	0.0015	0.0014	0.0013	0.0012	0.0013	0.0015	0.0014	0.0001
0.001	0.0044	0.0028	0.0024	0.0030	0.0028	0.0025	0.0026	0.0023	0.0028	0.0007
0.002	0.0038	0.0035	0.0037	0.0032	0.0034	0.0030	0.0035	0.0032	0.0034	0.0003
0.004	0.0049	0.0052	0.0051	0.0055	0.0050	0.0052	0.0050	0.0053	0.0052	0.0002
0.005	0.0063	0.0058	0.0065	0.0063	0.0063	0.0066	0.0066	0.0069	0.0064	0.0003
0.010	0.0117	0.0106	0.0104	0.0106	0.0112	0.0098	0.0115	0.0116	0.0109	0.0007
0.015	0.0156	0.0151	0.0191	0.0154	0.0158	0.0163	0.0174	0.0167	0.0164	0.0013
0.020	0.0207	0.0191	0.0199	0.0196	0.0208	0.0207	0.0206	0.0206	0.0203	0.0006

C.1.2 评价

第一步：选择标准差模型；首先，根据表 C.1.1 的数据绘制浓度 x 与 SD 的散点图（见图 C.1.1），根据散点图容易看出浓度 x 与 SD 近似呈线性函数关系。

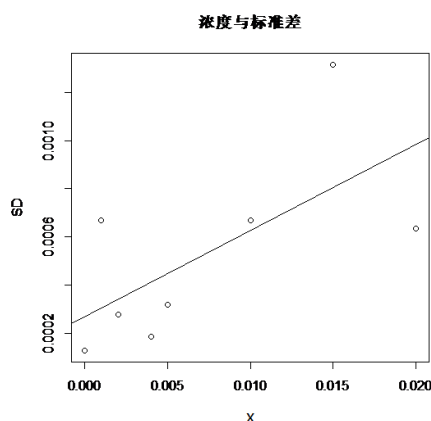


图 C.1.1 浓度与标准差的散点图

同时，对误差方差齐性进行了 Levene 检验，检验的 p 值为 0.0089，则在显著性水平 0.05 下拒绝方差齐性假设，即不宜采用常数模型。

第二步：估计选定的标准差模型中的参数；对选择的标准差线性模型进行拟合，根据表 C.1.1 所得的数据集，借助统计软件按照 A.3.1 给出的公式经 3 步迭代（在精度要求 0.00001）得到估计的回归系数为： $\hat{c}=0.00027$ ， $\hat{d}=0.03562$ 。结果总结如下：

表 C. 1. 2 标准差线性模型拟合结果

	线性模型 $S(x_i)=c+dx_i$
镉 (Cd)	$s=0.03562x+0.00027$

第三步：估计线性校准曲线。按照 A. 3. 2, A. 3. 3 的公式和步骤，可以计算出参数 a 、 b 的估计为： $\hat{a}=0.00154$, $\hat{b}=0.95562$ 。

第四步：按照 5. 2. 3 和 5. 2. 4 进行 LOD 的迭代计算，在精度为 0.00001 的要求下，经 3 步迭代得 0.001 mg/kg。

第五步：根据 5. 2. 5 可以得出 LOQ 的估计为 0.004 mg/kg。

C. 1. 3 验证结论

本实例的实验验证评价结果为 LOD=0.001 mg/kg, LOQ=0.004 mg/kg；符合该实验室使用 ICP-MS 法检测大米中镉的 LOD 和 LOQ。

C. 2 采用吹扫捕集-气相色谱质谱法检测水中氯仿的 LOD 和 LOQ 评价

C. 2. 1 简介

依据 HJ 639-2012《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》，采用地下水样品中加 60 种 VOC 混标（含氯仿）标准溶液的方式开展实验室使用 GC-MS 法检测水中氯仿的 LOD 和 LOQ 评价。

校准曲线的标准系列浓度分别为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ ，内标浓度均为 40.0 $\mu\text{g/L}$ ，线性相关系数 ≥ 0.990 。

表 C. 2. 1 遵循了正文 5 的原则，添加 60 种 VOC 混标（含氯仿）标准溶液的水平 $I=9$ 。在仪器型号、标准样品添加浓度固定不变的条件下，两人轮流，间隔 2-7 天检测，分别配制和测定水样品中氯仿含量，每个样品每次测定 2 个平行样并取平均值报出，获得每个水平样品在期间精密密度条件下 8 次 ($J=8$) 的测量结果。

表 C. 2. 1 水样氯仿加标水平 x 含量的浓度 y 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)

x	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	$\bar{y}$	SD
0.50	0.6	0.9	1.0	0.03	0.01	0.9	0.09	0.04	0.4	0.4
1.00	0.7	0.8	0.9	0.2	0.2	1.5	0.5	0.6	0.7	0.4
1.40	1.5	1.3	1.1	0.6	0.02	2.0	1.2	1.0	1.1	0.6
2.80	2.9	2.9	2.7	2.7	2.6	3.0	2.1	3.0	2.7	0.3
3.50	4.7	3.4	4.4	2.8	3.2	3.4	4.2	3.6	3.7	0.6
5.00	4.1	5.0	7.4	5.7	6.2	5.4	6.1	5.5	5.7	1.0
10.0	10.8	14.2	10.7	9.1	9.2	9.3	12.2	10.4	10.7	1.8
20.0	19.8	20.9	21.7	18.0	17.6	18.5	21.1	22.9	20.1	1.9
25.0	19.4	25.3	25.5	21.8	21.6	19.7	24.9	27.7	23.2	3.0

C. 2. 2 评价

第一步：选择标准差模型；首先，根据表 C. 2. 1 的数据绘制浓度 x 与 SD 的散点图（见图 C. 2. 1），根据散点图容易看出浓度 x 与 SD 近似呈线性函数关系。

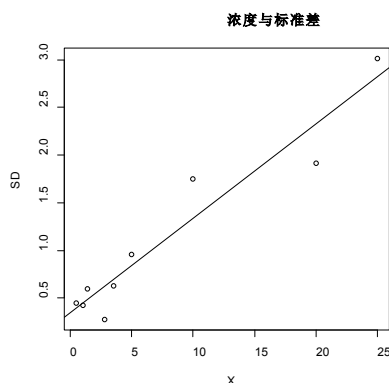


图 C. 2. 1 浓度与标准差的散点图

同时，对方差齐性进行 Levene 检验，检验的 p 值为 4.99673×10^{-9} ，则在显著性水平 0.05 下拒绝方差齐性假设，即不能采用常数模型。

第二步：估计选定的标准差模型中的参数；对选择的标准差线性模型进行拟合，根据表 C.2.1 所得的数据集，借助统计软件按照 A.3.1 给出的公式经 5 步迭代（在精度要求 0.00001）得估计的回归系数为： $\hat{c}=0.34767$ ， $\hat{d}=0.09886$ 。结果总结如下：

表 C.2.2 标准差线性模型拟合结果

	线性模型 $S(x_i)=c+dx_i$
氯仿 (CHCl ₃)	$s=0.09886x+0.34767$

第三步：估计线性校准曲线。按照 A.3.2, A.3.3 的公式和步骤，可以计算出参数 a 、 b 的估计为： $\hat{a}=-0.13598$ ， $\hat{b}=1.02456$ 。

第四步：按照 5.2.3 和 5.2.4 进行 LOD 的迭代计算，在精度为 0.00001 的要求下，经 10 步迭代得 $1.70 \mu\text{g/L}$ ；
第五步：根据 5.2.5 可以得出 LOQ 的估计为 $5.47 \mu\text{g/L}$ 。

C.2.3 验证结论

本实例的实验验证评价结果为 $\text{LOD}=1.70 \mu\text{g/L}$ ， $\text{LOQ}=5.47 \mu\text{g/L}$ ；符合该实验室使用 GC-MS 法检测水中氯仿的 LOD 和 LOQ。

C.3 采用电感耦合等离子体质谱法检测水中铅的 LOD 和 LOQ 评价

C.3.1 简介

依据 HJ 700-2014《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》，采用基体样品中加铅标准溶液方式开展实验室使用 ICP-MS 法检测水中铅的 LOD 和 LOQ 评价。

样品经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤，弃去至少 50mL 初滤液后，用少量滤液清洗采样瓶，收集所需体积的滤液于离心管中，加入适量硝酸（1+1）将酸度调节至 $\text{pH}<2$ ，混匀备用，同时做空白试验。

校准曲线的标准系列浓度分别为 $0 \mu\text{g/L}$ 、 $0.05 \mu\text{g/L}$ 、 $0.10 \mu\text{g/L}$ 、 $0.20 \mu\text{g/L}$ 、 $0.50 \mu\text{g/L}$ 、 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $5.00 \mu\text{g/L}$ 和 $10.0 \mu\text{g/L}$ ，内标溶液浓度均为 $1.00 \mu\text{g/L}$ ，线性相关系数 ≥ 0.999 。

表 C.3.1 遵循了正文 5 的原则，添加铅标准溶液的水平 $I=9$ 。在仪器型号、铅标准样品添加浓度固定不变的条件下，两人轮流，每间隔三天检测一次，分别配制和测定水样品中铅含量，每个样品每次测定 2 个平行样并取平均值报出，获得每个水平样品在期间精密度条件下 9 次（ $J=9$ ）的测量结果。

表 C.3.1 水样铅加标水平 x 含量的浓度 y 测定结果（ $\mu\text{g/L}$ ）

x	y1	y2	y3	y4	y5	y6	y7	y8	y9	$\bar{y}$	s
0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.005
0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.006
0.09	0.10	0.10	0.09	0.09	0.11	0.09	0.10	0.09	0.10	0.10	0.008
0.18	0.18	0.18	0.16	0.16	0.18	0.18	0.19	0.16	0.18	0.17	0.010
0.27	0.29	0.27	0.26	0.25	0.27	0.27	0.27	0.26	0.27	0.27	0.011
0.36	0.40	0.37	0.35	0.34	0.36	0.36	0.37	0.36	0.37	0.36	0.016
0.72	0.76	0.72	0.68	0.67	0.69	0.69	0.70	0.70	0.70	0.70	0.026
1.44	1.50	1.39	1.40	1.36	1.37	1.37	1.40	1.39	1.37	1.40	0.043
2.00	2.11	1.97	1.96	1.90	1.91	1.95	1.96	1.95	1.92	1.96	0.062

C.3.2 评价

第一步：选择标准差模型；首先，根据表 C.3.1 的数据绘制浓度 x 与 SD 的散点图（见图 C.3.1），根据散点图容易看出浓度 x 与 SD 近似呈线性函数关系。

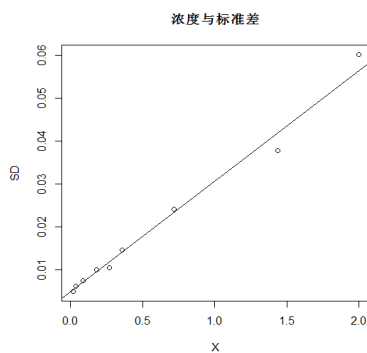


图 C. 3. 1 浓度与标准差的散点图

同时，对方差齐性进行 Levene 检验，检验的 p 值为 0.025，则在显著性水平 0.05 下拒绝方差齐性假设，即不宜采用常数模型。

第二步：估计选定的标准差模型中的参数；对选择的标准差线性模型进行拟合，根据表 C. 1. 1 所得的数据集，借助统计软件按照 A. 3. 1 给出的公式经 3 步迭代（在精度要求 0.00001）得估计的回归系数为： $\hat{c}=0.00477$ ， $\hat{d}=0.02575$ 。结果总结如下：

表 C. 3. 2 标准差线性模型拟合结果

	线性模型 $S(x_i)=c+dx_i$
铅 (Pb)	$s=0.02575x+0.00477$

第三步：估计线性校准曲线。按照 A. 3. 2，A. 3. 3 的公式和步骤，可以计算出参数 a 、 b 的估计为： $\hat{a}=0.00361$ ， $\hat{b}=0.97611$ 。

第四步：按照 5. 2. 3 和 5. 2. 4 进行 LOD 的迭代计算，在精度为 0.00001 的要求下，经 3 步迭代得 $0.018 \mu\text{g/L}$ ；

第五步：根据 5. 2. 5 可以得出 LOQ 的估计为 $0.065 \mu\text{g/L}$ 。

C. 3. 3 结论

本实例的实验验证评价结果为 $\text{LOD}=0.018 \mu\text{g/L}$ ， $\text{LOQ}=0.065 \mu\text{g/L}$ ；符合该实验室使用 ICP-MS 法检测水中铅的 LOD 和 LOQ。

附录 D
(资料性附录)
幂模型案例

D.1 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定白云石中磷含量 LOD 和 LOQ 的评价

D.1.1 简介

按照 SN/T 3321.1-2012《石灰石 白云石 第1部分：镁、硅、铝、铁、锰和磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》，采用多水平白云石标准物质和向白云石中添加其它标准物质方式开展实验室使用 ICP-AES 测定白云石中磷的 LOD 和 LOQ 评价。

称量 0.5 g 试料，使用无水碳酸钠与十水四硼酸钠（1：1 重量比）混合熔剂 5g 熔解，使用（1+2）盐酸 90 mL 加热溶解。定容于 500 mL，混匀测定，同时做空白试验。

校准曲线的标准系列浓度分别为 0mg/L，0.05 mg/L，0.10 mg/L，0.20 mg/L，0.30 mg/L，0.40 mg/L，0.60 mg/L，0.80 mg/L，1.00 mg/L，2.00 mg/L，线性相关系数 ≥ 0.9950 。

选取 9 个不同水平的标准物质 (I=9) 采用上述测定方法测定。标准物质的数量与水平符合 5.2 的原则。在仪器型号、测定程序不变的条件下两人轮流，大约每周检测一次，在期间精密度条件下，对 9 个水平的标准物质测定 10 次，每个标准物质每次测定 2 个平行样并取平均值报出，获得每个水平标准物质 10 次 (J=10) 的测量结果。

表 D.1.1 磷含量加标水平 x 的 y 测定结果 (mg/kg)

y(J=10)	x (I=9)								
	10	24	40	80	96	160	250	500	800
y1	29.2	38.4	48.9	85.5	119	198	263	512	755
y2	32.8	46.2	61.2	116	118	180	255	538	824
y3	4.05	22.2	35.6	70.7	81.8	140	225	494	760
y4	18.0	39.0	47.7	70.7	98.2	153	222	470	863
y5	13.8	31.5	44.3	76.9	96.5	154	252	505	793
y6	8.27	39.2	42.2	78.1	79.5	145	222	461	756
y7	2.67	23.3	44.3	80.9	101	142	281	485	846
y8	12.8	30.6	38.8	61.5	81.5	153	235	491	860
y9	16.8	38.0	39.1	80.2	101	171	227	538	796
y10	19.1	38.0	53.4	81.9	88.5	167	282	499	799
$\bar{y}$	15.7	34.6	45.6	80.2	96.5	160	246	499	805
s	9.81	7.60	7.62	14.4	14.2	18.5	23.6	25.4	41.7
RSD%	98.1	31.7	19.0	18.0	14.8	11.6	9.44	5.08	5.21

D.1.2 评价

根据 B.3.4 的操作流程，表 D.1.1 中的校准列数据集评价如下：

- 图 D.1.1 为 x-s 关系图，目测未发现散点在水平直线周围，拒绝常数标准差模型选用。
- 图 D.1.1 的数据点分布呈现幂标准差模型特点。
- 数据集有 $\lg[\text{RSD}(x)]=2.438-0.625 \lg(x)$ 的函数关系式，其系列 e_i 呈随机发散性，见图 D.1.2。
- 图 D.1.1 和图 D.1.2 符合 B.3.3 的幂律分布讨论。

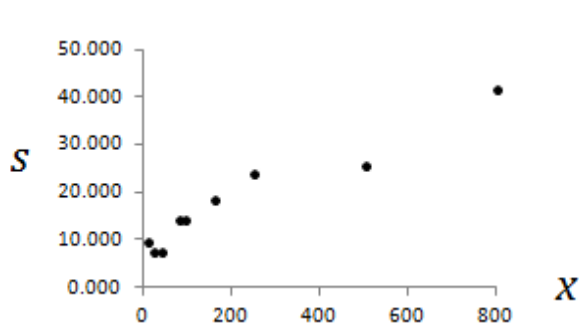


图 D.1.1 x-s 函数关系图

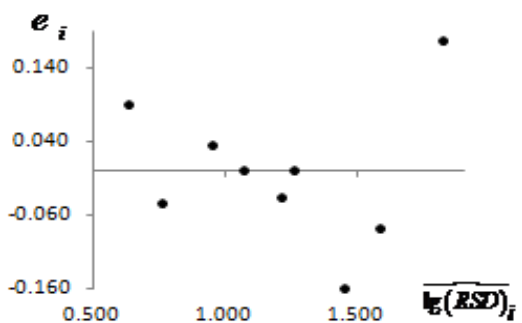


图 D.1.2 $\lg(\widehat{\text{RSD}})_i - e_i$ 散点图

- 基于 $\lg[\text{RSD}(x)]=2.438-0.625 \lg(x)$ ，利用式 (5) 和式 (6)，分别求得 LOD=34.5 mg/kg 和 LOQ=200 mg/kg。
- 根据所求，建立 RSD 与 x 的关系图，见图 D.1.3。

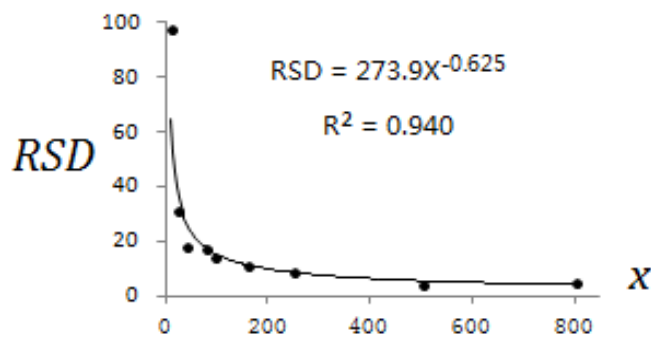


图 D. 1. 3 白云石中磷含量样品浓度与 RSD 关系图

D. 1. 3 验证结论

本验证评价结果为 LOD=34. 5 mg/kg 和 LOQ=200 mg/kg, 符合该实验室使用 ICP-AES 法检测白云石中磷的 LOD 和 LOQ。

D. 2 采用离子色谱法检测生活饮用水中氟化物、硝酸盐氮和氯酸盐 LOD 和 LOQ 评价

D. 2. 1 简介

依据 GB/T 5750. 5-2006 《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》中 3. 2、5. 3、13. 2 , 采用添加标准溶液配制成水样方式开展实验室使用离子色谱法测定饮用水中氟化物、硝酸盐氮和氯酸盐的 LOD 和 LOQ 评价。

添加标准溶液配制合成水样, 过一次滤膜后测定。

氟化物、硝酸盐氮校准曲线的标准系列浓度分别为 0mg/L、0. 0050 mg/L、0. 100 mg/L、0. 200 mg/L、0. 400 mg/L、0. 600 mg/L, 线性相关系数 $\geq 0. 9990$; 氯酸盐校准曲线的标准系列浓度分别为 0、0. 0040 mg/L、0. 0100 mg/L、0. 050 mg/L、0. 100 mg/L、0. 120 mg/L, 线性相关系数 $\geq 0. 9990$ 。

遵循正文 5. 2 的原则, 添加氟化物、硝酸盐氮和氯酸盐标准溶液的水平 I=8。在仪器型号、测定程序不变的条件下, 两人轮流每周检测一次, 对 8 个浓度水平 (I=8) 的合成水样测定 10 次 (J=10) , 每个样品每次测定 2 个平行样并取平均值报出。获得 $\lg(RSD)=a+b \lg(x)$ 函数关系的三个基体水样校准列数据集, 分别见表 D. 2. 1、表 D. 2. 2 和表 D. 2. 3。

表 D. 2. 1 氟化物: $\lg(RSD)=1. 141 \lg(x)-0. 665$ ($R^2=0. 990$)

x	0. 0080	0. 010	0. 050	0. 100	0. 200	0. 300	0. 400	0. 500
1	0. 0062	0. 0082	0. 0403	0. 0947	0. 1916	0. 3004	0. 3895	0. 4940
2	0. 0085	0. 0101	0. 0466	0. 0887	0. 1993	0. 2866	0. 4024	0. 5009
3	0. 0142	0. 0138	0. 0461	0. 1052	0. 2102	0. 3159	0. 4205	0. 5272
4	0. 0104	0. 0123	0. 0508	0. 0948	0. 2080	0. 3096	0. 4084	0. 5135
5	0. 0124	0. 0146	0. 0508	0. 0939	0. 1994	0. 3033	0. 3922	0. 5041
6	0. 0136	0. 0150	0. 0402	0. 1024	0. 2050	0. 3032	0. 4062	0. 5014
7	0. 0129	0. 0158	0. 0528	0. 1022	0. 2010	0. 2957	0. 3982	0. 5073
8	0. 0095	0. 0113	0. 0464	0. 0968	0. 1974	0. 3003	0. 4056	0. 5033
9	0. 0104	0. 0126	0. 0481	0. 0995	0. 2010	0. 3009	0. 4080	0. 5213
10	0. 0101	0. 0125	0. 0508	0. 0984	0. 2039	0. 2983	0. 4036	0. 5005
y	0. 011	0. 013	0. 047	0. 098	0. 202	0. 301	0. 403	0. 507
s	0. 0025	0. 0023	0. 0043	0. 0049	0. 0054	0. 0078	0. 0088	0. 0103
RSD	30. 99	23. 29	8. 69	4. 90	2. 69	2. 60	2. 20	2. 06

表 D. 2. 2 硝酸盐氮: $\lg(RSD)= -0. 688-0. 082 \lg(x)$ ($R^2=0. 982$)

x	0. 0080	0. 010	0. 050	0. 100	0. 200	0. 300	0. 400	0. 500
1	0. 0084	0. 0149	0. 0544	0. 0960	0. 1971	0. 2994	0. 3978	0. 5006
2	0. 0120	0. 0140	0. 0485	0. 0945	0. 1945	0. 2950	0. 3990	0. 5075
3	0. 0150	0. 0155	0. 0535	0. 1030	0. 2020	0. 3090	0. 4105	0. 5235
4	0. 0128	0. 0143	0. 0473	0. 1021	0. 2030	0. 3053	0. 4075	0. 5161
5	0. 0101	0. 0150	0. 0489	0. 0979	0. 1967	0. 2989	0. 3902	0. 5051
6	0. 0129	0. 0150	0. 0509	0. 1011	0. 2014	0. 3022	0. 4119	0. 5085
7	0. 0143	0. 0164	0. 0509	0. 0980	0. 1968	0. 2929	0. 4026	0. 5136
8	0. 0154	0. 0169	0. 0460	0. 0925	0. 1884	0. 2909	0. 3970	0. 4993
9	0. 0151	0. 0204	0. 0501	0. 0970	0. 1961	0. 2940	0. 3991	0. 5036
10	0. 0128	0. 0140	0. 0491	0. 0960	0. 1903	0. 2931	0. 3981	0. 5038
y	0. 013	0. 016	0. 050	0. 098	0. 197	0. 298	0. 401	0. 508
s	0. 0023	0. 0019	0. 0026	0. 0034	0. 0048	0. 0060	0. 0068	0. 0076
RSD	28. 37	19. 26	5. 20	3. 38	2. 39	1. 99	1. 69	1. 51

表 D.2.3 氯酸盐: $\lg(\text{RSD}) = 0.086 - 0.480 \lg(x)$ ($R^2 = 0.951$)

x	0.0040	0.0050	0.0100	0.0200	0.0400	0.0600	0.0800	0.100
1	0.0022	0.0041	0.0110	0.0202	0.0393	0.0594	0.0796	0.0963
2	0.0034	0.0037	0.0109	0.0198	0.0386	0.0603	0.0788	0.0998
3	0.0034	0.0053	0.0122	0.0231	0.0410	0.0651	0.0912	0.1056
4	0.0049	0.0051	0.0121	0.0209	0.0417	0.0618	0.0816	0.1049
5	0.0042	0.0057	0.0134	0.0205	0.0383	0.0605	0.0814	0.0984
6	0.0036	0.0040	0.0102	0.0210	0.0399	0.0600	0.0799	0.1001
7	0.0037	0.0051	0.0112	0.0207	0.0386	0.0578	0.0795	0.1018
8	0.0031	0.0036	0.0091	0.0180	0.0375	0.0559	0.0762	0.0923
9	0.0031	0.0035	0.0113	0.0203	0.0450	0.0592	0.0803	0.1002
10	0.0036	0.0035	0.0110	0.0202	0.0394	0.0587	0.0812	0.1035
$\bar{y}$	0.0035	0.0044	0.0112	0.0205	0.0399	0.0599	0.0810	0.100
s	0.00071	0.00085	0.0012	0.0013	0.0022	0.0024	0.0039	0.0040
RSD	17.75	16.95	11.65	6.27	5.45	4.07	4.90	4.02

D.2.2 评价

根据 B.3.4 的操作流程, 给出以下评价步骤。

—— 图 D.2.1 为表中校准列数据集的 x-s 散点图, 目测未发现散布点在水平直线周围, 拒绝常数标准差模型选用。

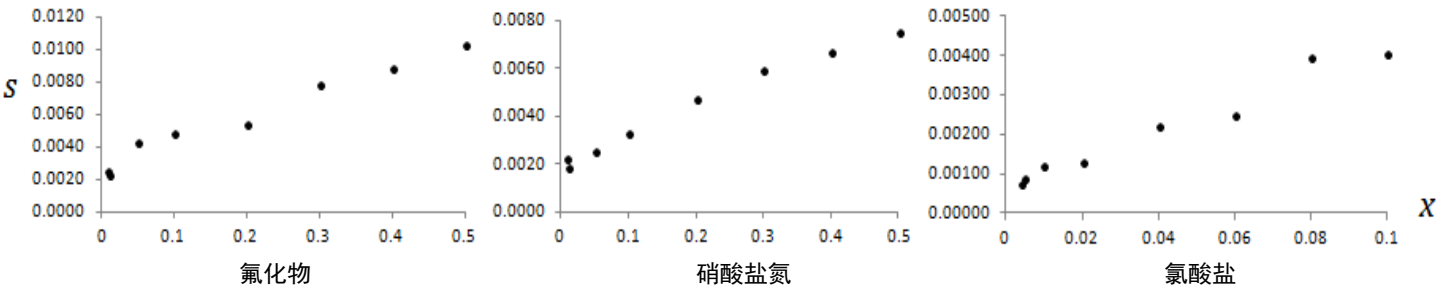


图 D.2.1 x-s 函数关系图

—— 图 D.2.2 给出三个不同基体水样 $\lg(\text{RSD}) = a + b \lg(x)$ 的系列 e_i 随机分布, 目测检查后接受所选幂模型的假定。

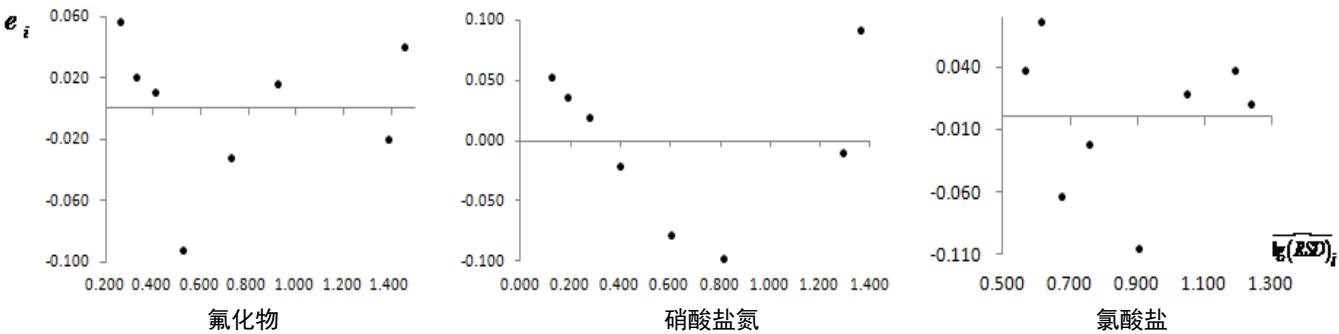


图 D.2.2 三个基体 $\lg(\text{RSD}) = a + b \lg(x)$ 的 e_i 散点图

—— 基于表中的三个不同 $\lg(\text{RSD}) = a + b \lg(x)$, 可分别利用式 (5) 和式 (6), 求得结果 (mg/L) 如下:
氟化物: LOD=0.007 和 LOQ=0.038; 硝酸盐氮: LOD=0.005 和 LOQ=0.027; 氯酸盐: LOD=0.0013 和 LOQ=0.0125 mg/L。

—— 图 D.2.3 给出了氟化物、硝酸盐氮和氯酸盐的 RSD 与 x 关系图。

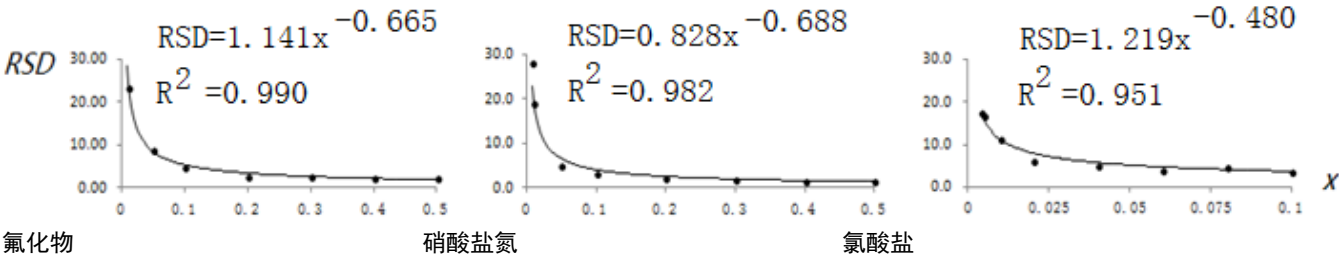


图 D.2.3 不同样品基体的 RSD-x 关系图

D.2.3 论证结论

本实例符合该实验室使用离子色谱法检测饮用水中氟化物、硝酸盐氮和氯酸盐的 LOD 和 LOQ。

D.3 采用吹扫捕集/气相色谱质谱法检测环境土壤中甲苯含量的 LOD 和 LOQ 评价

D.3.1 简介

依据 HJ 605-2011《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》，采用模拟基体加入甲苯液方式开展实验室使用 GC-MS 法检测土壤中甲苯的 LOD 和 LOQ 评价。

取 5g 空白模拟土壤样品，用微量注射器抽取 5mL 二次蒸馏水加入样品中，放置在自动进样器上，仪器自动加入内标和替代物，进样测定。

校准曲线的标准系列浓度分别为 0 μg/L、5.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L，内标和替代物浓度均为 50.0 μg/L，线性相关系数大于 0.99。

表 D.3.1 遵循了正文 5.2 的原则，添加甲苯标准溶液的水平 I=9。

在测定方法、仪器型号、色谱柱、柱温、土样浓度固定不变的条件下，两人轮流，每周检测一次，分别配制和测定模拟土壤样品中甲苯含量。每个样品每次测定 2 个平行样并取平均值报出，获得每个水平样品在期间精密度条件下 10 次 (J=10) 的测量结果。

表 D.3.1 模拟土样试样甲苯加标水平 x 含量的浓度 y 测定结果 (μg/kg)

x	y1	y2	y3	y4	y5	y6	y7	y8	y9	y10	$\bar{y}$	s
0.05	0.17	0.18	0.22	0.20	0.14	0.25	0.11	0.12	0.18	0.25	0.18	0.049
0.4	0.48	0.47	0.49	0.45	0.41	0.58	0.50	0.48	0.48	0.48	0.48	0.042
0.8	0.77	0.80	0.87	0.73	0.73	0.86	0.84	0.87	0.78	0.86	0.81	0.057
1.2	1.17	1.12	1.19	1.05	0.99	1.26	1.14	1.15	1.15	1.24	1.14	0.081
2.4	2.12	1.77	2.13	1.96	1.95	2.09	2.06	2.12	2.27	2.31	2.08	0.156
5.0	4.66	3.89	4.48	4.22	4.16	4.53	4.67	4.33	5.01	4.47	4.44	0.313
10.0	9.16	8.15	9.00	8.75	8.83	9.31	9.62	8.57	9.78	8.58	8.97	0.505
16.0	15.10	13.30	14.80	14.05	14.25	13.60	16.10	14.15	14.55	14.60	14.45	0.789
20.0	18.65	17.70	17.85	17.60	17.20	17.90	20.20	17.30	17.75	16.80	17.86	0.981

D.2.2 评价

根据 B.3.4 的操作流程，表 D.3.1 的校准列数据集有如下评价：

- 图 D.3.1 为数据集的 x-s 散点图，目测未发现散布点在水平直线周围，拒绝常数标准差模型的选用。
- 所求有 $\lg(RSD)=1.065-0.420 \lg(x)$ ，其系列 e_i 随机分布见图 D.3.2。

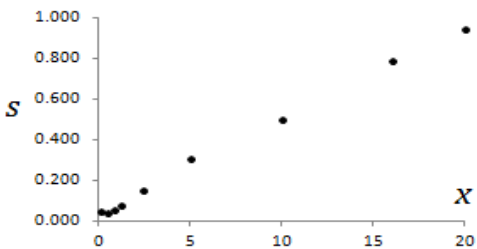


图 D.3.1 x-s 函数关系散点图

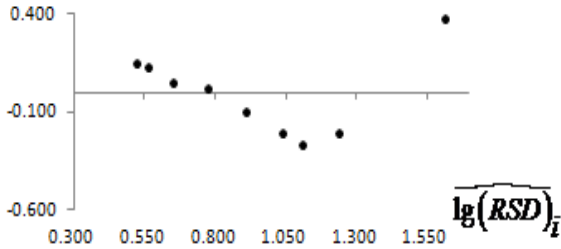


图 D.3.2 $\lg(RSD)_i - e_i$ 散点图

- 根据所求的幂相对标准差模型，利用式 (5) 和式 (6)，计算有 LOD=0.10 μg/kg 和 LOQ=1.43 μg/kg。
- 建立 RSD 与 x 关系图，见图 D.3.3。

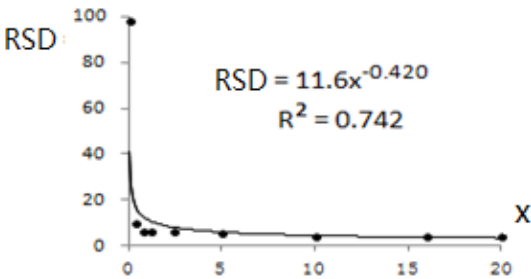


图 D.3.3 甲苯的样品浓度与 RSD 关系图

D.3.3 验证结论

本实例的评价结果为 LOD=0.10 μg/kg 和 LOQ=1.43 μg/kg，符合该实验室采用吹扫捕集/气相色谱-质谱法检测土壤中甲苯的 LOD 和 LOQ 值。

D.4 采用流式细胞术荧光微球标准曲线方法（FCM）检测血清基体中白细胞介素-2（IL-2）的 LOD 和 LOQ 评价

D.4.1 简介

依据 FCM 方法，采用血清中基体添加 IL-2 标准溶液方式，开展血清中 IL-2 的 LOD 和 LOQ 评价。

细胞因子混合标准品（IFN-γ/IL-2/IL-4/IL-6/IL-10/IL-17A/TNF α）的批号为 20200927，性状为冻干粉，用 250 μL 实验稀释液溶解抗原干粉，得到系列浓度的抗原溶液。

准备 IL-2 贮备液和浓度 1M 的 PBS 缓冲溶液。捕获微球混合液采用低速离心机离心，加入微球缓冲液涡旋混匀后避光孵育。标准品管中加入 25 μL 梯度稀释好的标准品，根据其 LOD 和 LOQ 设计的大致范围内，稀释配制成不同 IL-2 细胞因子的标准曲线，共 9 个浓度点（pg/ml）：0，0.2，0.5，1.0，2.0，3.0，6.0，8.0，12.0，其相关系数≥0.995。

本案例采用美国 BD 公司的 FCM 检测细胞仪为分析型（FACS Calibur，FACS Canto II）。持有 FCM 操作上岗证多人。

本案例自 2021 年，从大量淋巴瘤及体检患者的血清样本中，找到含有 0.5（pg/ml）的血清本底 IL-2 生物样本。通过基体血清中加 IL-2 的 FCM 法来进行评价。

表 D.4.1 遵循了正文 5.2 的原则，即：空白基质样品或非 0 可检出、<LOD、≈LOD、2LOD、<LOQ、≈LOQ、2LOQ、<4LOQ，设计了 8 个系列水平的本底加标样品。

在期间精密度测量条件下，不同操作人员利用各自配制的标准曲线和不同型号细胞仪，基于 FCM 标准曲线法，针对所配的系列基体加标样品，实施水平下的 10 次检测（J=10），其中每个水平样品添加不同含量的 IL-2 标准溶液，每个样品每次测定 2 个平行样并取平均值报出，见表 D.4.1。

表 D.4.1 血清中基体加标（IL-2）x 水平下 y 结果（pg/ml）

No	布局点	x	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
1	可检出	0.5	0.11	0.38	0.29	0.22	0.39	0.25	0.59	0.66	0.76	0.71
2	<LOD	2.5	2.05	3.12	2.87	3.06	3.51	2.82	2.92	2.33	3.25	3.22
3	≈LOD	3.5	3.07	3.23	4.06	3.51	3.39	3.18	2.98	3.28	4.16	3.79
4	2LOD	4.5	5.19	4.22	4.25	4.63	5.17	4.53	4.01	4.67	5.59	4.97
5	<LOQ	5.5	5.15	5.81	5.37	5.75	6.55	5.45	6.23	5.88	5.06	6.57
6	≈LOQ	6.5	6.95	7.33	7.19	6.06	6.12	6.76	6.32	6.02	7.57	6.15
7	2LOQ	7.5	8.38	7.56	7.09	8.22	7.85	7.69	7.39	7.15	8.55	7.19
8	<4LOQ	9.0	8.18	9.55	8.26	8.25	8.62	8.71	8.91	9.09	8.77	9.57

注 1：x 为血清本底不同梯度的基体加标样品；y 为水平下的重复测量值。

注 2：用血清基质样品做定量限加标回收试验（n=6），加标回收率在 70%~110%之间，RSD<10%。

D.4.2 评价

由 B.3.4 的操作流程，给出表 D.4.1 校准列数据集的以下评价步骤。

—— 图 D.4.1 的散布点表明，拒绝常数标准差模型的选用，并明显给出幂律趋势的特点。

—— 图 D.4.2 为表中 lg(RSD)=1.475-0.693 lg(x) 的系列 e_i 散点分布图，目测检查接受所选幂模型的假定。

—— 图 D.4.1 和图 D.4.2 均足以说明，本案例完全服从 B.3.3 的幂律分布讨论。

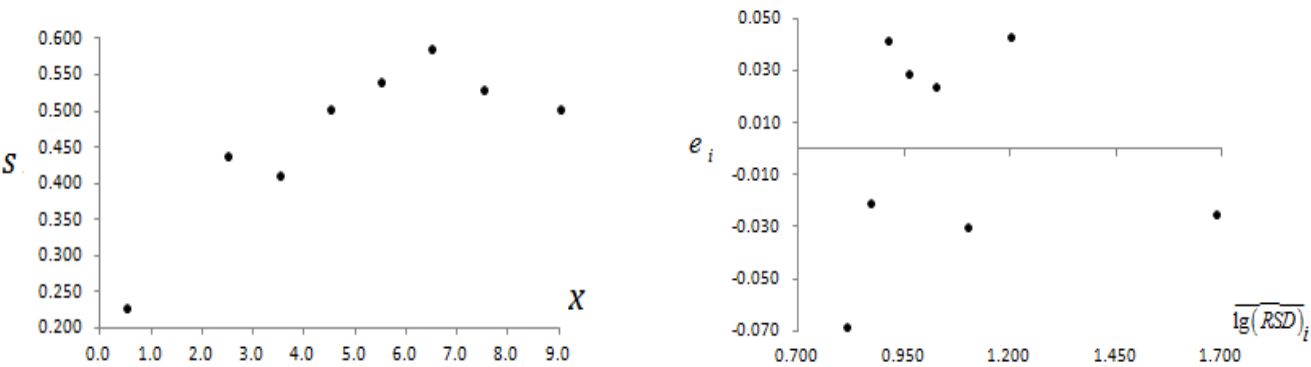
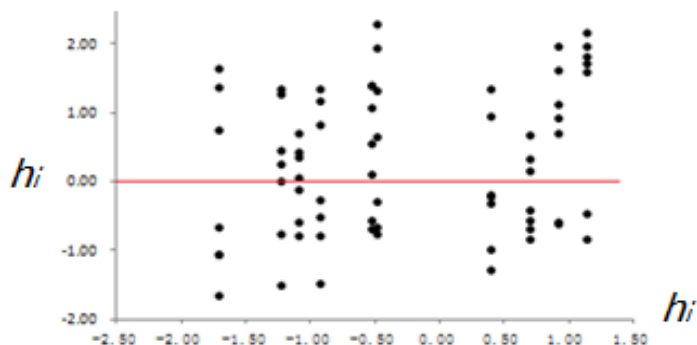


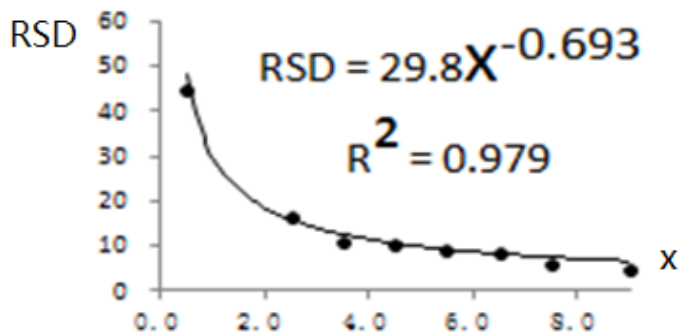
图 D. 4. 1 x - s 函数关系图 D. 4. 2 $\widehat{\lg(RSD)}_i - e_i$ 散点图

—— 为避免严重扭曲方法合理性的正文 5.1 假设原则、以及确保整个区间非恒定偏倚和正确回收的假定，表 D. 4. 1 的校准列数据集进行了 h_i 值的归一化处理，见图 D. 4. 3。图中的目测检查接受所有 h_i 的随机分布假设。

图 D. 4. 3 h_i 散点数据的随机发散图

—— 基于所求的 $\lg(RSD)=1.475-0.693 \times \lg(x)$ ，利用式(5)和式(6)，求得 $LOD=0.99 \text{ pg/ml}$, $LOQ=4.85 \text{ pg/ml}$ 。

—— 根据所求，建立表中校准列数据集的 RSD 与 x 关系图，见图 D. 4. 4。

图 D. 4. 4 血清中 IL-2 的 RSD- x 关系图

D. 4. 3 验证结论

本实例的评价结果为 $LOD=0.99 \text{ pg/ml}$, $LOQ=4.85 \text{ pg/ml}$; 符合该实验室采用 FCM 方法检测血清中 IL-2 的 LOD 和 LOQ。

附录 E
(资料性附录)
混合模型案例

E.1 采用顶空-气相色谱法检测固体废物浸出液中丙烯腈的 LOD 和 LOQ 评价

E.1.1 简介

依据 HJ 874-2017《固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法》，采用基体样品中添加丙烯腈标准溶液的方式开展实验室使用顶空-气相色谱法检测固体废物浸出液中丙烯腈的 LOD 和 LOQ 评价。

取废石灰粉样品干基质量 40-50g（精确至 0.01g），按照 HJ/T 299-2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》中挥发性有机物浸出液制备方法制备废石灰粉浸出液，作为试样溶液备用。

校准曲线的标准系列浓度分别为 0mg/L、0.20 mg/L、0.60 mg/L、1.00 mg/L、1.50 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、30.0 mg/L，线性相关系数 ≥ 0.9950 。

表 E.1.1 遵循了正文 5.2 的原则，添加丙烯腈标准溶液的水平 $I=10$ 。在浸出液制备程序、仪器型号、仪器条件及参数、丙烯腈标准溶液添加浓度固定不变的条件下，五名实验员轮流，每两天检测一次，分别配制和测定废石灰粉浸出液中丙烯腈含量，每个样品每次测定 2 个平行样并取平均值报出，获得每个水平样品在期间精密度条件下 9 次（ $J=9$ ）的测量结果。

表 E.1.1 废石灰粉浸出液中丙烯腈加标水平 x 含量的 y 测定结果 (mg/L)

$I=10$	x	$y (J=9)$									s
1	0.04	0.021	0.034	0.021	0.016	0.015	0.036	0.032	0.038	0.031	0.009
2	0.05	0.027	0.045	0.026	0.022	0.021	0.046	0.038	0.049	0.038	0.0107
3	0.08	0.060	0.082	0.061	0.070	0.061	0.078	0.061	0.078	0.059	0.0092
4	0.10	0.057	0.065	0.060	0.067	0.071	0.097	0.096	0.090	0.097	0.0169
5	0.20	0.159	0.176	0.170	0.163	0.184	0.214	0.202	0.202	0.197	0.0194
6	0.25	0.213	0.220	0.184	0.166	0.210	0.204	0.210	0.214	0.182	0.0184
7	0.30	0.237	0.258	0.221	0.192	0.244	0.232	0.249	0.257	0.222	0.021
8	0.40	0.316	0.339	0.328	0.314	0.335	0.426	0.393	0.366	0.383	0.0389
9	0.60	0.467	0.647	0.488	0.479	0.490	0.571	0.567	0.496	0.563	0.0603
10	0.80	0.620	0.646	0.628	0.623	0.636	0.850	0.783	0.693	0.758	0.0842

E.1.2 评价

根据 B.4.4 的操作流程，给出以下评价步骤：

—— 图 E.1.1 的数据散布给出两个扰动项的特点，考虑采用混合模型。

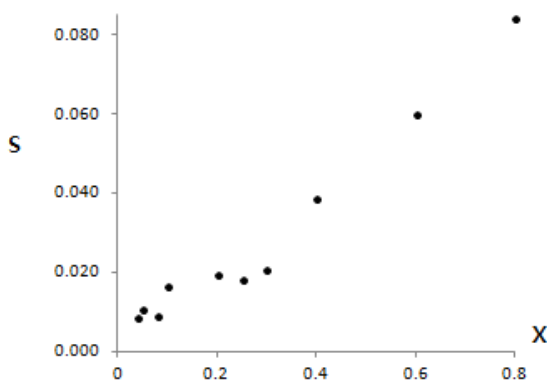


图 E.1.1 x - s 函数关系

—— 更严谨的做法是增加 q 哑变量效应，即在表中 $s=0.001+0.097x$ 的拟合中纳入虚拟变量。对 $s=0.001+0.097x+q$ 的线性回归进行诊断，以考查 s 和 x 两者间曲率关系。

第 1 步、基于表中校准列的 x 对 x^2 进行普通回归，求得正交分量的系列残差值 q_i 。

第 2 步、基于 x 和 q 对 s 进行普通回归，给出系数 g 和 h ，其中增加了 q 项，则有 $s_i = 0.001 + 0.097x_i + 0.073$ 。

第 3 步、因 $q=0.073>0$ ， $p(q)=0.011<0.05$ ，则表明 s 与 x 呈显著的曲率关系，宜选用混合模型进行拟合。

—— 根据 A.5 的迭代算法，基于初始值加增量进行实时处理，通过递推求得回归系数新的解。为使迭代函数加速，则有牛顿二阶收敛（<1%），见表 E.1.2。最终求得 $g=0.0088$ 和 $h=0.0864$ 、以及 $\hat{b}=0.879$ 。

表 E.1.2 水平下迭代递推的中间变量数据集循序

i	g	h	$\sum (fg)^2$	$\sum (fh)^2$	$\sum fgh$	$\sum rfg$	$\sum rfh$	d	Δg	Δh	dg%	dhx %
0	0.0090	0.0991	23100.9	583.1	1362.5	-20.117	-7.531	8.6×10^{-8}	-0.0001	-0.0126	-1.41	10.2
1	0.0088	0.0864	27242.2	722.2	1619.3	0.249	0.480	5.9×10^{-8}	-0.00001	0.00074	0.86	0.69

—— 已知 $\hat{\sigma}$ 的模型为 $s_i = \sqrt{g^2 + (hX_i)^2}$ ，将新求得的 g 和 h 值代入则有 $\hat{s} = \sqrt{0.0088^2 + (0.0864X)^2}$ 。由式（7）和式（8）给出 LOD=0.04，LOQ=0.55。

—— 类似于 GB/T 33260.5 中的非线性指数评价（抗体抗原免疫测定的竞争 ELISA），参考 B.4.2 和 B.4.3 的讨论，图 E.1.2 给出了所求非线性 $\hat{s} = \sqrt{0.0088^2 + (0.0864X)^2}$ 的 LOD 和 LOQ 示意图。

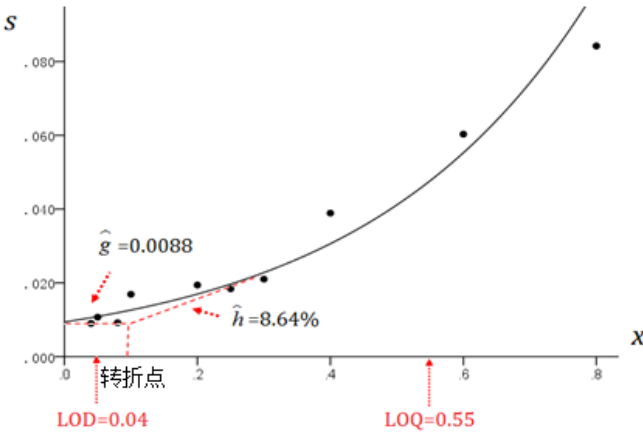


图 E.1.2 LOD 与 LOQ 的区间示意图

—— 为验证 LOD=0.04 和 LOQ=0.55 的合理性，参考 B.4.2 和 B.4.3 讨论，利用 LM 法计算给出 $s = \sqrt{s_{\varepsilon}^2 + \left(\frac{Xs_{\eta}}{100}\right)^2}$ ，式中 s_{ε} 和 s_{η} 分别相当于图 E.1.2 中的 $\hat{g}=0.0088$ 和 $\hat{h}=8.64\%$ ，并将求得的 $s_{\varepsilon}=0.01$ 和 $s_{\eta}=9.83$ 代入下式有：

$$LOD = \frac{2 \times 1.64 \times s_{\varepsilon}}{1 - 1.64^2 \times s_{\eta}^2} = 0.03, \quad LOQ = \sqrt{+ \frac{s_{\varepsilon}^2}{0.1^2 - s_{\eta}^2}} = 0.46^{\circ}$$

—— LM 法估计（LOD=0.03 和 LOQ=0.46）与本案例估计（LOD=0.04 和 LOQ=0.55）两者间比较未见统计上的差异，由此证明式（7）和式（8）的评价具有其合理性。

E.1.3 验证结论

本实例的实验验证评价结果为 LOD=0.04 mg/L，LOQ=0.55 mg/L；符合该实验室使用顶空-气相色谱法检测固体废物浸出液中丙烯腈的 LOD 和 LOQ。

参考文献

- [1] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定
- [2] GB/T 5750.5-2006 生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标
- [3] GB/T 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
- [4] GB/T 22554-2010 基于标准样品的线性校准
- [5] GB/T 27407-2010 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
- [6] GB/T 27408-2010 实验室质量控制 非标准测试方法的有效性评价 线性关系
- [7] GB/T 27411-2012 检测实验室中常用不确定度 评定方法与表示
- [8] GB/T 27412-2012 基于核查样品单次测量结果的实验室偏倚检出
- [9] HJ/T 299-2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
- [10] HJ 605-2011 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法
- [11] HJ 639-2012 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法
- [12] HJ 700-2014 水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
- [13] HJ 874-2017 固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法
- [14] SN/T 3321.1-2012 石灰石 白云石 第1部分：镁、硅、铝、铁、锰和磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法
- [15] ASTM D6689 Standard Guide for Optimizing, Controlling and Reporting Test Method Uncertainties from Multiple Workstations in the Same Laboratory Organization
- [16] IL-2、IL-6 及 TNF- α 在结外 NK/T 细胞淋巴瘤鼻型患者血清中的表达及临床意义《中国癌症杂志》 2015 年 5 期 377-381
- [17] 尚晋, 陈志忠, 王志红等. 弥漫大 B 细胞淋巴瘤血浆 sPD-L1 与 IFN- γ 、IL-2 的相关性研究. 福建医药杂志, 2017, 39 (5) : 55-57
- [18] 应莉莎, 朱欣, 许沈华. 恶性淋巴瘤患者 TH 1/TH 2 细胞因子表达水平的研究. 中华微生物学和免疫学杂志, 2008, 28 (12) : 1094-1098
- [19] 张文霞, 郭军, 林保和等. 白细胞介素 2 增强利妥昔单抗介导的细胞毒杀伤效应机制研究. 中华血液学杂志, 2007, 28 (1) : 41-44
- [20] 检验检测实验室质量控制技术 top-down 不确定度评定, 中国质检出版社/中国标准出版社, 北京, 2017 年 1 月
- [21] Rocke, D. M., and Lorenzato, S., "A Two-Component Model for Measurement Error in Analytical Chemistry," Technometrics, Vol 37, No. 2, May 1995, pp. 176-184.
- [22] Commission Decision, 2002, Implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results, 2002/657/EC