



中华人民共和国国家标准

GB/T 33260.4—2018

检出能力 第4部分： 最小可检出值与给定值的比较方法

Capability of detection—Part 4: Methodology for comparing the
minimum detectable value with a given value

(ISO 11843-4:2003, MOD)

2018-06-07 发布

2019-01-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 实验设计	1
4.1 概述	1
4.2 参照状态和标准样品的选择	2
4.3 重复数	2
5 判断检出能力充分性的准则	2
5.1 基本假定	2
5.2 响应变量的临界值	2
5.3 净状态变量在给定值时检出的概率	2
5.4 检出能力充分性的确认	3
6 报告检出能力评估结果	3
7 方法应用结果的报告	4
附录 A (规范性附录) 本部分使用的符号	5
附录 B (资料性附录) 计算示例	6
参考文献	7

前 言

GB/T 33260《检出能力》目前分为以下部分：

- 第1部分：术语和定义；
- 第2部分：线性校准情形检出限的确定方法；
- 第3部分：无校准数据情形响应变量临界值的确定方法；
- 第4部分：最小可检出值与给定值的比较方法；
- 第5部分：非线性校准情形检出限的确定方法。

本部分为 GB/T 33260 的第4部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用重新起草法修改采用 ISO 11843-4:2003《检出能力 第4部分：最小可检出值与给定值的比较方法》。与 ISO 11843-4:2003 相比，主要技术变化如下：

- 关于规范性引用文件，本部分做了具有技术性差异的调整，以适用我国的技术条件，调整的情况集中反映在第2章“规范性引用文件”中，具体调整如下：
 - 用等同采用国际文件的 GB/T 3358.1—2009 代替了 ISO 3534-1；
 - 用等同采用国际文件的 GB/T 3358.2—2009 代替了 ISO 3534-2:1993；
 - 用修改采用国际文件的 GB/T 22554—2010 代替了 ISO 11095:1996；
 - 用修改采用国际文件的 GB/T 33260.1—2016 代替了 ISO 11843-1:1997；
 - 用与国际文件一致性对应关系为非等效的 GB/T 15000.2—1994 代替了 ISO Guide 30:1992。

本部分由全国统计方法应用标准化技术委员会(SAC/TC 21)提出并归口。

本部分起草单位：北京工业大学、中国标准化研究院、合肥赫普信息科技有限公司、厦门优化科技有限公司、青岛大学、中央财经大学、清华大学、合肥师范学院、天津大学、中信戴卡股份有限公司。

本部分起草人：谢田法、赵静、张帆、李莉莉、王成章、丁文兴、赵超、吴刚、孙静、陈威力、施亮星、胡国治、黄亮、缪建军。

引 言

对某个选定的状态变量的检出能力的理想要求是,观测系统的实际状态能很确切地被区分成基础状态或非基础状态。然而,由于系统的和随机变异的影响,这个理想的要求不能得到满足,原因是:

- a) 事实上,包括基础状态在内的所有参照状态的状态变量值都是未知的。因此,所有的状态只能通过与基础状态的差异,即净状态变量,来确切描述。
- b) 为了防止做出错误的决定,通常建议仅报告与基础状态的差值,即净状态变量的值。

注:在 GB/T 15000.2—1994 和 GB/T 22554—2010 中,没有区别状态变量和净状态变量。因此,这两个标准中都未加说明地认为参照状态的状态变量是已知的。

- c) 校准和抽样及样本制备过程,增大测量结果的随机误差。

在本部分中:

——当系统处于基础状态下,(错误地)检出系统不处于基础状态的概率是 α ;

——当净状态变量的值等于最小可检出值 x_d 时,(错误地)没有检出系统不处于基础状态的概率为 β 。

检出能力 第 4 部分： 最小可检出值与给定值的比较方法

1 范围

GB/T 33260 的本部分给出了在没有 GB/T 33260.2—2018 关于线性校准曲线及残差标准差和净状态变量的特定关系的假定下,测量方法检出能力的评估方法。

注:上述假定在净状态变量的值接近于零时通常是值得怀疑的。

本部分不是估计最小可检出值,而是给出了:

- 一个判断最小可检出值是否小于给定水平的净状态变量的准则;
- 用于检验上述准则是否满足的基本实验设计。

对检出能力的评估,通常只需确认测量方法的最小可检出值小于给定值即可。例如,检出能力评估作为测量方法验证的一部分。

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 3358.1—2009 统计学词汇及符号 第 1 部分:一般统计术语与用于概率的术语 (ISO 3534-1:2006, IDT)

GB/T 3358.2—2009 统计学词汇及符号 第 2 部分:应用统计 (ISO 3534-2:2006, IDT)

GB/T 3358.3—2009 统计学词汇及符号 第 3 部分:实验设计 (ISO 3534-3:1999, IDT)

GB/T 4882—2001 数据的统计处理和解释 正态性检验 (ISO 5479:1997, IDT)

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 (ISO 5725-2:1994, IDT)

GB/T 15000.2—1994 标准样品工作导则(2) 标准样品常用术语及定义 (ISO Guide 30:1992, NEQ)

GB/T 22554—2010 基于标准样品的线性校准 (ISO 11095:1996, MOD)

GB/T 33260.1—2016 检出能力 第 1 部分:术语和定义 (ISO 11843-1:1997, MOD)

3 术语和定义

GB/T 3358.1—2009、GB/T 3358.2—2009、GB/T 3358.3—2009、GB/T 4882—2001、GB/T 6379.2—2004、GB/T 22554—2010、GB/T 33260.1—2016 及 GB/T 15000.2—1994 界定的术语和定义适用于本文件。

4 实验设计

4.1 概述

假定测量方法是已标准化的。不管是参照状态还是实际状态(测试样品),对所有的测量应使用完

全相同的测量方法。

4.2 参照状态和标准样品的选择

参照状态应包括净状态变量的两个值：

- 净状态变量的 0 值(即分析化学中的空白样)
- 给定值 x_g , 用于检验该值是否大于最小可检出值。

代表参照状态的标准样品的成分应尽可能地接近被测量物质的成分,以减少由于标准样品和待检样品的成分差异所带来的测量系统误差。

4.3 重复数

假定通过一个单独的实验评估某种方法的检出能力,该实验对 4.2 中的两个参照状态有相同的测量重复数。在方法应用中,对标准样品(代表净状态变量的值为零)和实际状态分别进行测量。方法应用中的重复数通常小于方法的检出能力评估中的重复数。记号的定义如下：

- J 是在方法应用中代表净状态变量零值的标准样品(空白样)测量的重复数；
- K 是在方法应用中实际状态(测试样品)测量的重复数；
- N 是检出能力评估中每个标准样品(见 4.2)测量的重复数。

N 的值至少为 5。

注：在验证方法中确定检出能力时,通常取 $J = K = 1$ 。

5 判断检出能力充分性的准则

5.1 基本假定

本部分的基本假定是：

- 所有物料的响应变量的测量结果独立且服从正态分布；
- 在测量系统中,标准样品和测试物料在各方面基本一致。

5.2 响应变量的临界值

当检验“测试样本的净状态变量是 0”的假设时,若是基于(在随机化的实验中)比较测试样本和基础状态下(已知空白样本的净状态变量等于 0)样本的响应变量值,则测试样本的响应变量(K 次测量的平均值)的临界值为：

$$y_c = \bar{y}_b + z_{1-\alpha} \sigma_b \sqrt{\frac{1}{J} + \frac{1}{K}} \dots\dots\dots (1)$$

当响应变量随着净状态变量水平的增加而减小时,响应变量的临界值为：

$$y_c = \bar{y}_b - z_{1-\alpha} \sigma_b \sqrt{\frac{1}{J} + \frac{1}{K}} \dots\dots\dots (2)$$

此处 y_c 是一个下限。

这种情况下,5.3、5.4 和第 6 章中的 $\eta_g - \eta_b$ 和 $\bar{y}_g - \bar{y}_b$ 应分别改为 $\eta_b - \eta_g$ 和 $\bar{y}_b - \bar{y}_g$ 。

此处及本部分其他地方所使用的符号都在附录 A 中定义。

5.3 净状态变量在给定值时检出的概率

本部分不是估计净状态变量的最小可检出值(即 5.2 中检验功效为 $1 - \beta$ 时对应的净状态变量值),而是提供了一个对于净状态变量的给定值 x_g ,检验功效大于或等于 $1 - \beta$ 的准则。如果满足该准则,则

可认定最小可检出值小于或等于 x_g 。

若对于净状态变量的给定值 x_g ，对应的响应变量的标准差是 σ_g ，检验功效大于或等于的准则为：

$$\eta_g - \eta_b \geq z_{1-\alpha} \sigma_b \sqrt{\frac{1}{J} + \frac{1}{K}} + z_{1-\beta} \sqrt{\frac{1}{J} \sigma_b^2 + \frac{1}{K} \sigma_g^2} \dots\dots\dots (3)$$

其中 η_b 是基础状态下响应变量的期望值， η_g 是净状态变量等于 x_g 时响应变量的期望值。

注：式(3)可以由 GB/T 33260.1—2016 的图 1 直观地理解。

当 $\beta = \alpha$ ， $K = J$ ，且假定 $\sigma_g \geq \sigma_b$ （随着净状态变量值的增加，其标准差减少是很少见的）时，准则简化为：

$$\frac{\eta_g - \eta_b}{\sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_g^2}} \geq \frac{2z_{1-\alpha}}{\sqrt{J}} \dots\dots\dots (4)$$

5.4 检出能力充分性的确认

式(3)中响应变量的标准差及期望通常是未知的，需用实验数据确认该准则是否满足。式(4)的左式是一个未知常数，而右式是一个已知的常数。

基于基础状态以及净状态变量等于 x_g 的样本的响应变量的 N 次观测的验证实验，得到式(4)的左式的估计为：

$$\frac{\bar{y}_g - \bar{y}_b}{\sqrt{s_b^2 + s_g^2}} \dots\dots\dots (5)$$

此处使用符号的含义在附录 A 中给出。

$\frac{\eta_g - \eta_b}{\sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_g^2}}$ 的一个 $1-\gamma$ 近似置信下限为：

$$CL = \frac{\bar{y}_g - \bar{y}_b}{\sqrt{s_b^2 + s_g^2}} - \frac{t_{1-\gamma}(\nu)}{\sqrt{N}} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

$t_{1-\gamma}(\nu)$ ——自由度为 ν 的 t 分布的 $(1-\gamma)$ 分位数。

当假设 $\sigma_b = \sigma_g$ 不被拒绝时， $\nu = 2(N - 1)$ ；当假设 $\sigma_b = \sigma_g$ 被拒绝时，根据韦尔奇-萨特思韦特

(Welch-Satterthwaite)公式， $\nu = \frac{(N-1)(s_b^2 + s_g^2)^2}{s_b^4 + s_g^4}$ 。

如果 $\frac{\eta_g - \eta_b}{\sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_g^2}}$ 的置信下限满足式(4)，可认定最小可检出值小于或等于 x_g 。

注：对于相对大的 N 值（至少为 20），只需将 $\bar{y}_b, \bar{y}_g, s_b$ 和 s_g 代入式(3)或者式(4)，只要其中之一成立，即可认定检出能力充分。

附录 B 给出了最小可检出值与给定值比较的计算示例。

6 报告检出能力评估结果

通常作为方法验证的一部分，检出能力评估结果报告应包含：

- a) 包括参照状态值 x_g 在内的标准样品的所有相关信息；
- b) 每个参照状态的重复数 N ；
- c) 基础状态响应变量的平均值 \bar{y}_b 和标准差 s_b ；净状态变量等于 x_g 的样本的响应变量的平均值 \bar{y}_g 和标准差 s_g ；
- d) α, β, J 和 K 的选取值；

- e) 式(3)的两边分别用估计量 $\bar{y}_g - \bar{y}_b$ 和 $z_{1-\alpha} s_b \sqrt{\frac{1}{J} + \frac{1}{K}} + z_{1-\beta} \sqrt{\frac{1}{J} s_b^2 + \frac{1}{K} s_g^2}$ 代替。或者,当 $\beta = \alpha, K = J$ 及 $\sigma_g \geq \sigma_b$ 时,根据式(4)确定统计量 $\frac{\bar{y}_g - \bar{y}_b}{\sqrt{s_b^2 + s_g^2}}$ 及其置信区间,以及可接受的置信下限 $\frac{2z_{1-\alpha}}{\sqrt{J}}$;
- f) 关于检出能力的结论。

7 方法应用结果的报告

报告观测值(响应变量值或者净状态变量的插值)。事实上,观测值是用来检验关于真值的假设,所以无理由舍弃真值的估计(即观测值),也无理由将其替换为检验的临界值或者最小可检出值的上限。这样除了会浪费信息,也导致把所有的这些限解释成置信上限。如果可能的话,也应报告应用的临界值和最小可检出值。

附 录 A
(规范性附录)
本部分使用的符号

J	方法应用中表示净状态变量为 0(空白样)的标准样品重复数
K	方法应用中实际状态(测试样本)重复数
N	检出能力评估中每个标准样品(见 4.2)的重复数
y_c	响应变量的临界值
x_g	需要检验是否大于最小可检出值的给定值
η_b	基础状态的响应变量在实际状况下的期望值
η_g	净状态变量为 x_g 的样品的响应变量在实际状况下的期望值
σ_b	基础状态的响应变量在实际条件下的标准差
σ_g	净状态变量为 x_g 的样品的响应变量在实际状况下的标准差
\bar{y}_b	基础状态响应变量观测值的平均值
\bar{y}_g	净状态变量为 x_g 的样本响应变量观测值的平均值
s_b	基础状态响应变量标准差的估计
s_g	净状态变量为 x_g 的样本响应变量标准差的估计
$z_{1-\alpha}$	标准正态分布的 $1-\alpha$ 分位数
$z_{1-\beta}$	标准正态分布的 $1-\beta$ 分位数
$t_{1-\gamma}(\nu)$	自由度为 ν 的 t 分布的 $1-\gamma$ 分位数

附 录 B
(资料性附录)
计算示例

天然水中“活性铝”的低水平,可以用单位为毫克每升的质量浓度表示,通过连接一个连续流动系统到石墨炉原子吸收光谱仪来测量(见参考文献[2])。选取代表空白浓度 $x_b=0$ 和净浓度 $x_g=0.5 \mu\text{g/L}$ 的 2 个样本,每个样本测量 5 次,其吸光率值见表 B.1。因此,方法的评估中, $N=5$ 。计算检出能力时,取 $J=K=1, \alpha=\beta=0.05$ 。

表 B.1 空白浓度 $x_b=0$ 和净浓度 $x_g=0.5 \mu\text{g/L}$ 下的吸光率

净浓度 x $\mu\text{g/L}$	吸光率 y				
0	0.074	0.081	0.075	0.076	0.074
0.5	0.126	0.126	0.125	0.108	0.130

由统计分析得:

$$\bar{y}_b = 0.0760$$

$$\bar{y}_g = 0.1230$$

$$s_b = 0.0029$$

$$s_g = 0.0086$$

由此得出

$$\frac{\bar{y}_g - \bar{y}_b}{\sqrt{s_b^2 + s_g^2}} = 5.17$$

经过显著性水平为 5% 的 F -检验,得出不拒绝 $\sigma_b = \sigma_g$ 的假设。

取 $\gamma=0.05$ 、自由度 $\nu=8$,则 $t_{1-\gamma}(8)=1.86$;取 $\alpha=0.05$,则 $z_{1-\alpha}=1.645$ 。

根据式(6)计算 $\frac{\eta_g - \eta_b}{\sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_g^2}}$ 的 95% 置信下限为 4.34,大于式(4)中 $\frac{2z_{1-\alpha}}{\sqrt{J}} = 3.29$ 。

因此,通过评估表明最小可检出值小于 $x_g=0.5 \mu\text{g/L}$ 。

参 考 文 献

- [1] GB/T 33260.2—2018 检出能力 第2部分:线性校准情形检出限的确定方法
- [2] Danielsson, L.G. and Sparen, A. A mechanized system for the determination of low levels of quickly reacting aluminium in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 306, 1995, pp. 173-181.
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
检 出 能 力 第 4 部 分：
最 小 可 检 出 值 与 给 定 值 的 比 较 方 法
GB/T 33260.4—2018

*

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(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2018年6月第一版

*

书号: 155066·1-60709

版权专有 侵权必究



GB/T 33260.4—2018