

文章编号 : 0254 - 5357( 2008 )02 - 0155 - 03

## 关于检出限的定义及分类的探讨

冉敬<sup>1</sup>, 杜谷<sup>1</sup>, 杨乐山<sup>2</sup>, 熊及滢<sup>2</sup>

( 1. 成都地质矿产研究所, 四川 成都 610081 ; 2. 成都综合岩矿测试中心, 四川 成都 610082 )

摘要 : 从国际国内标准关于检出限的规定出发, 探讨了检出限的定义及缺陷, 针对地质实验测试工作特点, 将检出限细分为仪器检出限、方法检出限和样品检出限, 并提出了具体的确定方法。

关键词 : 仪器检出限 ; 方法检出限 ; 样品检出限

中图分类号 : O65 文献标识码 : A

## Discussion on the Definition and Classification of Detection Limit

RAN Jing<sup>1</sup>, DU Gu<sup>1</sup>, YANG Le-shan<sup>2</sup>, XIONG Ji-huang<sup>2</sup>

( 1. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610081, China ;

2. Chengdu Rock and Mineral Research Laboratory, Chengdu 610082, China )

**Abstract :** Based on the regulations on detection limit from both national and international standards and characteristics of geoanalysis, the definition and classification of detection limit were discussed in this paper. Three special terms on the detection limit definition and classification including instrument detection limit (IDL), method detection limit (MDL) and sample detection limit (SDL) were proposed.

**Key words :** instrument detection limit ; method detection limit ; sample detection limit

检出限是分析测试工作中涉及的一个重要概念, 是评价分析方法的重要指标之一。长期以来, 不同领域的分析测试人员针对检出限的概念、估算方法及其在各自领域的应用等进行了很多的探讨<sup>[1-7]</sup>, 为不同测试领域的工作人员理解和应用检出限作出了贡献。

在地质矿产实验室测试质量管理规范中, 区域地球化学调查( 1 : 50000 和 1 : 200000 )样品化学成分分析的质量要求, 不仅对所选用的分析方法检出限作出了规定, 同时根据样品的含量范围对方法的准确度和精密度也作出了规定<sup>[8]</sup>( 见表 1 )。表 1 建立的基础之一就是: 痕量分析误差与样品含量相对于检出限的倍数相关联<sup>[9]</sup>。由此可见, 在痕量分析中, 作为评价分析方法性能的重要指标, 检出限的确定是非常重要的, 但在长期的测试工作中, 作者发现将检出限的定义、规定及确定方式直接应用于地质实验工作存在一些问题。本文主要针对上述问题进行了一些探讨。

### 1 关于检出限的规定

国际纯粹与应用化学联合会( IUPAC )1997年通过、

表 1 1 : 50000 和 1 : 200000 区域地球化学调查样品分析方法的准确度和精密度控制限

Table 1 The precision and accuracy control limits for regional geochemical survey sample analysis for 1 : 50000 and 1 : 200000 mappings

含量范围	1 : 50000			1 : 200000		
	准确度 ( GBW )	精密度 ( GBW )		准确度 ( GBW )	精密度 ( GBW )	
	$\Delta \lg C$	RE/%	RSD/%	$\Delta \lg C$	RE/%	RSD/%
检出限 3 倍以内	$\leq \pm 0.20$	$\leq \pm 50$	$\leq \pm 40$	$\leq \pm 0.10$	$\leq \pm 23$	$\leq \pm 17$
检出限 3 倍以上	$\leq \pm 0.13$	$\leq \pm 35$	$\leq \pm 25$	$\leq \pm 0.05$	$\leq \pm 12$	$\leq \pm 10$

1998年发表的《分析术语纲要》( IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature )<sup>[10]</sup>中规定: “检出限以浓度(或质量)表示, 是指由特定的分析步骤能够合理地检测出的最小分析信号  $x_L$  求得的最低浓度  $c_L$ (或质量  $q_L$ )”。IUPAC 规定应通过实验以足够多的测定次数求出, 譬如 20 次。

目前很多国际组织(机构), 如国际临床化学联合会( International Federation of Clinical Chemistry, IFCC ), 世界卫

收稿日期 : 2007-09-04 ; 修订日期 : 2007-11-05

基金项目 : 国土资源地质大调查项目资助( 1212010660901 - 06 )

作者简介 : 冉敬( 1977 - ) , 女, 四川绵竹人, 工程师, 主要从事岩石矿物分析。E-mail : rgg3000@163.com。

生组织(World Health Organization, WHO)、生物学标准化专家委员会(Expert Committee on Biological Standardization)、美国国家临床实验室标准委员会(National Committee on Clinical Laboratory Standards, NCCLS)等,根据各自专业领域的实际情况,对检出限、测定限(定量限)、检测限的定义与IUPAC的规定并不完全相同。

我国不同的国家标准对检出限的定义进行了一些具体的规定:

(1)《分析仪器术语》<sup>[11]</sup>中对检出限进行了表述:“仪器能确切反应的输入量的最小值。通常定义为两倍噪声与灵敏度之比”。

(2)《火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析术语》<sup>[12]</sup>中对检出限的定义:“能以适当的置信度检出的待测元素的最小浓度或最小量。它是用其强度或吸光度接近于空白、并显然是可检测的溶液,经若干次重复测定所得强度或吸光度标准偏差的 $K$ 倍求出的量( $K$ 一般取2或3)”,与《分析仪器术语》<sup>[11]</sup>相比更加全面和科学。

(3)《食品卫生检验方法理化部分》<sup>[13]</sup>附录A中对检出限进行了表述:“把3倍空白值的标准偏差(测定次数 $n \geq 20$ )相对应的质量或浓度称为检出限”,其中明确地指出 $K=3$ ,测定次数不少于20次。

虽然我国不同的国家标准对于检出限的规定具有不同的表述形式,但与国际标准还是接近和吻合的。

## 2 检出限定义

检出限往往又称为检出下限。按照IUPAC对检出限的规定,检出限是指某一特定分析方法在一定置信限下能够检出检测目标物的最小量。由于方法的差异,检出限既可以用浓度(如 $\mu\text{g/g}$ 、 $10^{-6}$ )表示,也可以用绝对量( $\mu\text{g}$ 、 $\text{ng}$ )表示。由于任何检测当检测目标物为零时,其信号也将不可避免地有一定的波动,因此当不能确定检测信号来自于检测目标物时,检测得到的结果则不能表明检测目标物确实存在,此时检测信号可能产生于不存在检测目标物时信号的波动。

检出限的确定采用的是检测信号刚刚达到与不存在检测目标物时产生的检测信号有明显差异时所对应的量,而检测信号的波动则来源于测定监测工作本身的误差。当排除由固定原因产生的系统误差以及过失误差后,误差的主要构成成为偶然误差。

检测结果的偶然误差产生于检测信号的波动,一般公认偶然误差服从于正态分布规律。按照正态分布规律,信号的波动区间大小和置信限对应,而波动区间又可以采用标准偏差来确定。对于无限多次测定而言, $\pm 3s$ 的置信区间对应于99.7%的置信度;而对于有限次测定而言, $\pm 3s$ 的置信区间对应于约95%的置信度。换言之,当检测目标物为零时,检测信号的波动超出了置信区间,则可以在对应的置信限基础上判定,信号来自检测目标物。这就是目前

公认的检出限确定的理论基础。

IUPAC强烈建议,以空白试验的3倍标准偏差所对应的含量作为检出限。由于测定次数是有限的,所以实际上是选用了95%的置信度或0.05的置信限。

## 3 目前对检出限规定的缺陷

近年来,随着地质工作的不断延伸与发展,大量样品的多元素痕量分析成为地质实验室最主要的测试工作。在长期的实验测试工作中,作者认为,如果将国家标准和IUPAC关于检出限的定义、规定和确定方式简单直接地应用于大量地质样品多元素痕量分析工作中,尚存在一些问题。

根据IUPAC的规定,检出限是空白试验的3倍标准偏差所对应的含量。因此在确定检出限时,空白成了一项非常重要的指标,但目前无论是国际组织还是我国的国家标准,均未对“空白”作出严格的描述。

由于未明确多次“空白”测试的时间间隔,模糊了短时间稳定性和长时间稳定性的区别。实际上这两者往往有较大的区别,对检出限的确定也有较大的影响。例如仪器验收时,短时间间隔一次性“空白”测试得到的检出限和实际例行分析中长时间间隔可用的检出限就有很大区别。正是由于这个原因,单位购置新仪器时,设备验收指标中都明确地提出了仪器的短时间稳定性和长时间稳定性(以检出限表示)。同样由于这个原因,短时间间隔一次性测定多份“空白”溶液计算所得到的检出限不适用于大规模例行分析。

检出限的计算基础是“空白”的标准偏差。对标准偏差产生贡献的因素很多,其中主要包括仪器本身性能、试剂中待测物含量的波动(痕量分析中尤为重要)、测定中外部因素的影响以及操作的严谨性、样品基体干扰的排除和校正(多元素同时测定中尤为重要)等等。如果通过测定一份纯水或加入极微量待测元素的溶液来计算检出限,则只考虑到仪器性能的因素,如果通过测定检测中的“空白”试验溶液来计算检出限,则考虑到了仪器性能、试剂以及操作过程等因素,但仍忽略了样品基体可能带来的影响。从理论上讲,只有使用带有基体的“空矿”,在一定时间间隔内测定计算标准偏差,从而计算出相应的检出限,才能接近实际大批量样品例行分析的情况。

但是一方面由于目前检测技术的发展,检出限已经达到 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ ,乃至更低,很难找到适用的“空矿”;另一方面由于地质样品基体复杂且不同地质样品基体往往不一致,而部分方法受样品基体的影响明显,因此影响到检出限的准确确定。例如,在等离子体发射光谱法分析中,硅酸盐和碳酸盐明显有不同的检出限,所以某一个“空矿”也不能代替同类型的样品基体。

## 4 检出限的分类

从以上讨论可以看出,笼统提出检出限是不太适用的。

为更好地理解检出限的概念,有研究人员提出将检出限进行具体的划分<sup>[14]</sup>。作者也认为可以将检出限分为:仪器检出限、方法检出限、样品检出限三类。

(1) 仪器检出限:仪器能可靠检测的最小信号所对应的待测元素的最小量。仪器检出限反映的是仪器本身的检出能力,其确定方法为:采用纯水,在一定时间内测定12次以上,以3倍标准偏差对应的含量或浓度表示。

(2) 方法检出限:即某分析方法可检测的待测元素的最小浓度或含量。这一参数反映了该方法对于适用类型样品的平均检出限。其确定方法为:采用不同含量的标准物质,在一定时间间隔内进行不少于12次的测定,计算每个样品待测元素的标准偏差,以标准偏差对含量作关系曲线,利用该曲线外推计算该方法的检出限。

(3) 样品检出限:即单个样品的检出限。分析方法检出限采用的是一系列标准物质,基体各不相同,因此只能是一类型样品的平均检出限,并非严格适用于单个样品。对于单个样品确定检出限,必须固定样品基体,即样品检出限的确定应使用样品本身,采取标准加入法作出和方法检出限类似的曲线,使用外推法进行计算。当样品中待测元素含量较高时,此类检出限的确定不具有明显的意义。

方法检出限和样品检出限的确定方法的差异在于,前者使用的是一系列同类样品进行测定,基体在一定范围内是变化的,而后者使用的单个样品进行测定,基体严格保持不变。

## 5 结语

随着实验测试技术的不断进步,痕量分析逐步成为各地质矿产实验室最主要的工作。针对痕量分析方法以及一些基本应用理论的研究也愈发重要。因此,为适应地质实验测试工作实际需要,不断促进地质实验测试技术的发展

与进步以及实现实验室检测质量的更好控制,开展相关理论研究的针对性研究是非常有必要的。

## 6 参考文献

- [1] 郭秀枫. 探讨检出限及其相关概念[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 5(3): 370-371.
- [2] 高若梅, 刘鸿皋. 检出限概念问题探讨——IUPAC及其它检出限定义的综合探讨和实验论证[J]. 分析化学, 1993, 21(10): 1232-1236.
- [3] 蒲家彬, 马永安, 刘彤. 检出限估算新探[J]. 海洋通报, 1996, 15(6): 76-81.
- [4] 陈远盘. 光谱痕量分析的检出限问题[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(5): 105-110.
- [5] 田强兵. 分析化学中检出限和测定下限的探讨[J]. 化学分析计量, 2007, 16(3): 72-73.
- [6] 梁国立, 邓赛文, 吴晓军, 等. X射线荧光光谱分析检出限问题的探讨与建议[J]. 岩矿测试, 2003, 22(4): 291-296.
- [7] 谭爱民, 蒋海威. 从实验室质量保证探讨海水新国标分析方法检出限的应用[J]. 海岸工程, 2003, 22(4): 55-60.
- [8] DZ/T 0130—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S].
- [9] 杨乐山, 熊及混, 林萍. 痕量元素分析中的随机误差的估计[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(2): 345-347.
- [10] IUPAC. IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature[S]. 1998.
- [11] GB/T 13966—92 分析仪器术语[S].
- [12] GB/T 4470—1998 火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析法术语[S].
- [13] GB/T 5009.1—2003 食品卫生检验方法理化部分[S].
- [14] 刘菁. 浅析环境监测化学分析中检出限的含义[J]. 环境导报, 2003(24): 25.