

分析化学中检出限和测定下限的探讨

田强兵

(农业部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心,西安 710086)

分析化学中灵敏度是分析方法的主要参数,检出限为具体量度指标,特别是在痕量分析中,检出限的确定对于分析方法的选择具有重要意义。分析仪器在测定过程中存在着与噪音相区别的小信号检出问题,同时也存在分析方法能可靠测定物质最低含量的界限问题,这两个概念有着本质的不同^[1]。在实际应用中,仪器检出限、方法检出限及测定下限的概念经常混乱,笔者分类阐述了检出限及测定下限的含义和计算方法,以指导实际应用中的理解和计算。

1 检出限的概念

1947年,德国人H·Kaiser首次提出了有关分析方法检出限的概念,并提出检出限和分析方法的精密性、准确度一样,也是评价一个分析方法测试性能的重要指标。经过若干年的研究考证,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)于1975年正式推行使用检出限的概念及相应估算方法。IUPAC对检出限定义进行了高度概括,定义中所谓“检出”是指定性检出,检出限的定义为:某特定方法在给定的置信度内可从样品中检出待测物质的最小浓度或量,公式表示为:

$$C_L = ks_b/m \quad (1)$$

式中: C_L ——检出限;

m ——标准曲线在低浓度范围内的斜率;

s_b ——为空白标准偏差;

k ——置信因子,一般取2或3。

2 仪器的检出限

仪器检出限是指在规定的仪器条件下,当仪器处于稳定状态时,仪器本身存在着的噪音引起测量读数的漂移和波动。仪器检出限的水平可对同类仪器之间的信噪比、检测灵敏度、信号与噪音相区别的界限及分析方法进行可靠测量所能达到的最低限度等方面提供依据,仪器的检出限的物理含义为:在一定的置信范围内能与仪器噪音相区别的最小检测信号对应的待测物质的量。通过配制一定浓度的稀溶液12份进行测量,可用下式计算^[2]:

$$D_L = ks_0 \frac{c}{\bar{X}} \quad (2)$$

式中: D_L ——仪器的检出限;

k ——置信因子,一般取3;

s_0 ——样品测量读数的标准偏差;

c ——待测物质的含量;

\bar{X} ——样品测量读数平均值。

例如,通过0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的丙体六六六测定气相色谱仪的检出限,每次进样体积为1.0 μL 所测数据列于表1。由表1计算标准偏差 $s_0 = 76.8$,据式(2) $D_L = 3 \times 76.8 \times 0.1 \times 1.0 \times 10^{-3} \div 2066.6 = 1.1 \times 10^{-5} \mu\text{g}$ 。在仪器的最佳工作条件下,此仪器的检出限为 $1.1 \times 10^{-5} \mu\text{g}$ 。

表1 丙体六六六测定结果

峰面积				峰面积平均值	标准偏差 s_0
1993	2170	2081	1989	2066.6	76.8
1999	2100	2180	2010		
2003	1998	2169	2107		

3 方法的检出限

方法的检出限是指一个给定的分析方法在特定条件下能以合理的置信水平检出被测物的最小浓度,它是表征分析方法的最主要的参数之一。分析方法随机误差的大小不但与仪器噪音有关,而且决定了方法全过程所带来的误差总和,与样品性质、预处理过程都有关系。为了能反映分析方法在整个分析处理过程的误差,可采用已知结果的标准物质或样品按照分析步骤进行测量,通过分析12份已知结果的实际样品来计算方法的检出限,计算公式如下:

$$C_L = k_i s_i \frac{c}{\bar{X}} \quad (3)$$

式中: C_L ——方法的检出限;

k_i ——置信因子,一般取3;

s_i ——样品测量读数的标准偏差;

c ——样品含量值;

\bar{X} ——样品测量读数平均值。

例如,确定“气相法测定水产品中氯霉素的残留”^[3]的方法检出限时,取12份氯霉素含量为2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品,按测定方法步骤进行测定,测定结果

列于表2。据式(3)计算: $C_L = 3 \times 178.1 \times 2.0 \div 5443.8 = 0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$, 此仪器条件下, 方法的检出限为 $0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表2 水产品中氯霉素含量的测定结果

峰面积				峰面积平均值	标准偏差 s_i
5624	5192	5461	5803	5443.8	178.1
5401	5303	5508	5486		
5318	5565	5189	5475		

4 仪器的测定下限和方法的测定下限

检出限只能粗略地表征体系性能, 仅是一种定性的判断依据, 通常不能用于真实分析。测定下限则是痕量或微量分析定量测定的特征指标。仪器的测定下限表示仪器进行定量分析时所能达到的最低界限, 是指在高置信度下测定物质的最低浓度或量^[1], 其计算公式同式(2)只是一般取 $k=6$, 即 $D_D = 6s_0c/\bar{X}$ 。在高置信度下, 用特定分析方法能够准确定量测定的待测物质最小浓度或量, 称为该分析方法的测定下限^[4]。其计算公式同式(3)只是计算时一般取 $k_i=10$, 即 $C_D = 10s_i c/\bar{X}$ 。

5 结语

当以检出限作为分析方法和分析仪器比较标准

时, 应约定统一的检出限计算方法。测定下限反映出分析方法能准确地定量测定低浓度水平待测物质的极限值。在没有(或消除了)系统误差的前提下, 受精密度要求的限制, 对特定的分析方法来说, 精密度要求越高, 测定下限高于检出限越多^[5]。测定下限越低说明检测仪器和检测方法对待测物质的敏感性越高, 表明仪器性能良好、方法选择合理。对于化学工作者, 要分清检出限与测定下限的含义和关系, 提高检测结果的可靠性和准确性, 更好地实现实验室质量控制。

参考文献

- [1] 许文. 仪器检出限和方法检出限[J]. 地质实验室, 1993, 9(4): 244~247.
- [2] 姚志刚. 关于仪器检出限和方法检出限的探讨[J]. 地质实验室, 1997, 13(2): 143.
- [3] SC/T 3018-2004 水产品中氯霉素残留分析的测定 气相色谱法[S].
- [4] 高若梅, 刘鸿皋. 检出限概念问题讨论[J]. 分析化学, 1993, 21(10): 1233.
- [5] 杨惠芬, 李明元, 沈文. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1997: 22.

武钢首次向美国热电转让钢中氧分析技术

不久前, 武钢向美国热电公司转让钢中全氧分析技术协议签字仪式在工程技术集团举行, 这是武钢首次向国外输出钢中氧分析专业技术。

随着武钢品种结构优化, “双高”产品比例不断提高, 纯净钢的科研、生产比以往任何时候都更加迫切地需要知悉钢中全氧的含量, 但钢中全氧分析技术一直是冶金分析技术的一个难点, 取样、抽样和分析技术都存在着很大难度, 是全氧分析的瓶颈, 堪称冶金分析技术的世界难题。近年来, 武钢质检中心的分析技术人员在实践中反复摸索, 提出了用热电公司直读光谱仪快速分析钢中氧的实用技术, 并成功应用于纯净钢生产, 为产品质量改进与工艺控制提供了有力保证。

作为武钢技术输出归口单位的工程技术集团积极与外方进行有效的商务交流, 与质检中心一起成功将这种分析方法中涉及的相关技术向直读光谱仪的生产商——美国热电科技仪器有限公司进行有偿技术转让。(莉)

REACH 冲击我国化工等行业

即将于2007年6月1日正式实施的欧盟化学品注册、评估、授权和限制法规(REACH), 将对我国化工、纺织、机电等行业造成冲击。欧盟REACH制度的实施, 一方面有利于人类健康和环境保护以及化学品生产与使用的规范, 但同时也会给我国相关行业产品出口带来严重负面影响。

这种严重负面影响主要包括: (1) 直接冲击出口化工产品及其下游相关产品。REACH 制度实施后, 将使企业出口

成本普遍提高5%以上。更为严重的是由REACH法规引起的连锁反应, 如美国启动了立法提案、日本宣布要建立商品检验注册制度等, 绿色壁垒迅速蔓延, 将使我国化工及相关产品出口遭受的障碍扩大。(2) 间接导致我国从欧盟进口产品成本增加, 影响下游相关产业的发展。欧盟是我国重要的石油和化工产品来源地, REACH 法规实施后, 欧盟的化学品生产商或出口企业必将提高出口价格。据行业测算, 这将使我国从欧盟进口化学品的平均价格提高6%以上, 不仅影响我国化工产业发展, 且将导致我国纺织、医药、轻工、电子、汽车等相关下游产品成本增加。(3) 面临影响人体健康及污染环境产品的冲击。欧盟新法规的实施, 将普遍提高产品的生产成本, 那些原来成本高、利润小、污染环境、危及人身健康的产品, 其生产地可能会从欧盟转移到第三世界, 我国也将面临这种转移的冲击, 受到不良影响。

欧盟 REACH 法规具体实施细则及相关时间为: 2007年6月, REACH 法规生效; 2008年8月, 欧盟化学品管理局正式运行; 2008年6至11月, 分阶段物质预注册; 2010年11月, 需注册的产品为产量或使用量超过1000t 或以上的化学物质及产量者使用量在每年1t 的致癌物, 有机突变或有繁殖能力的有毒化学物质(CMR1 及 2 中规定的物质) 及产量或使用量在每年1000t 及以上的水生生物有毒害作用的化学物质(R50/53); 2013年6月, 需注册的产品为产量或者使用量超过每年100t 以上化学物质及对环境有毒害作用的化学物质; 2018年6月, 需注册的产品为产量或者使用量超过每年1t 的化学物质。(莉)