

探讨检测方法检出限的问题

至今还有很多人,包括实验室资深的人员不能正确理解检测方法检出限的真正意义,经常有使用混乱的现象。实验室分析化学人员都被要求在进行痕量检测时提供一个客观正确的检出限值。可是很多时候人们总是把检出限和测定限或线性范围的测定下限混为一谈或不加区分地使用。我们最不希望看到的两种错误的情况:

- (1) 报告了检出某个痕量有害物质但实际上是不存在的,或是
- (2) 报告了某种物质未检出但实际上是存在样品里的。

所以就此方面的问题来谈一下个人的看法和建议。报告用户也可以多了解这类的课题。

何谓检出限?

简单的解释为检出限是经过试验测出最低浓度或含量后再使用统计理论推算出来的量值。这里就关系到概率大小的问题。

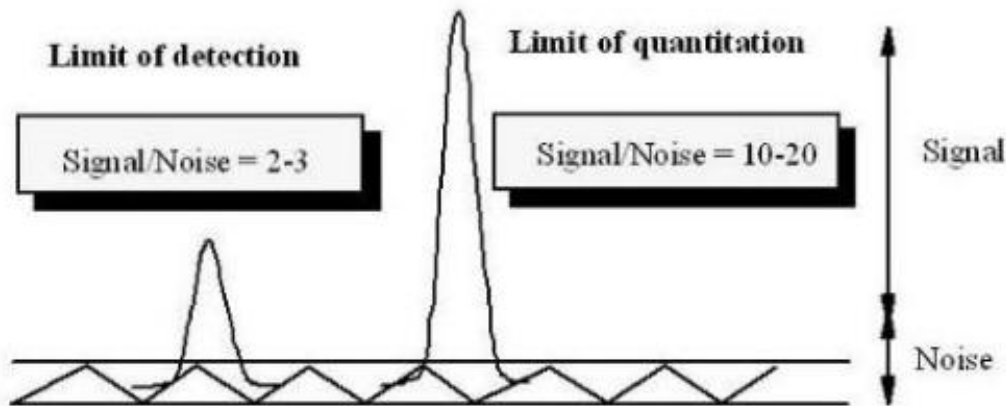
检出限是用来评价一个进行痕量分析方法的重要指标,在给定的统计显著水平内定性地检出待测物质的最小浓度或最小量。这里要强调的是所谓“检出”是指定性检出,在检出限附近不能进行准确的定量,它的测量不确定度也很高。

还有一点:当样品中待测元素或目标物含量较高时,研究它的低检出限不具有明显的意义。

检出限有哪几种?

1. 仪器检出限(IDL- Instrument Detection Limit)

仪器检出限是指一台分析仪器能检出的最低浓度,实验室通常是利用某超低浓度的样品或空白样的仪器发出的信号值噪音值比的3倍为IDL基础,即 $S/N = 3$ 。仪器检出限不考虑任何样品制备步骤的影响,一般以溶剂空白测定检出限。若样品不需要任何前处理步骤而直接上分析仪器的话,那方法检出限可以和仪器检出限等值,但此情况是很少见的。



2. 方法检出限 (MDL - Method Detection Limit)

根据中国HJ168-2010《环境检测 分析方法标准制修订技术导则》的方法检出限定义是：“用特定分析方法在给定的置信度内可从样品中定性检出待测物质的最低浓度或最小量”。文件中的附件A. 1. 1. 验证方法确定检出限是要求各验证实验室需使用标准编制组提供的统一样品，按方法操作步骤及流程进行分析操作，计算结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

个别的实验室也都可参考附件A. 1. 1的建议方法利用低浓度的标准样或空白样品加标通过了一系列的前处理过程后才上分析仪器检测，再根据前处理方法和仪器检出限反推出来的。因此方法检出限可以说是通过仪器检出限，以及样品称样量和稀释倍数等计算出来的，是根据方法来定。

这种方法检出限的做法会出现一个状况，即标准样和实际待测的样品是有一定的差异，特别是待测样品里可能含有些干扰的物质，这会影响了这方法检出限的可靠性。为了提高检出的可靠性，规范的实验室采用了所谓的测定限或定量检测限。

3. 测定限或定量检测限 (LOQ, LOD, LOR - Limit of Quantitation, Limit of Determination, Limit of Reporting)

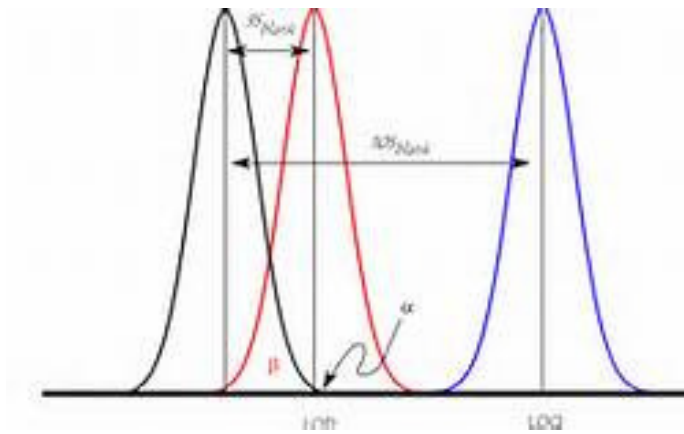
为了表示定量测定的下限或实验室的能力，我们把在一定条件下能够准确测定的最低浓度或含量称作方法的测定限或定量检测限。这类限值可以用方法检出限的倍数来表示，这倍数可以3, 4, 5 或 10, 由有关实验室自己取舍。这样我们就有100%的信心报告检出目标物质的结果。

所以一般在做方法验证时，有关目标物的检测需要做到信号噪音比为3的最低检测限实验，但在做实验定量时就要把信号噪音比提高到10为最低定量限。

检出限和环境标准筛选值或修复值的问题

每个有害的物质都有不同的环境卫生的指标或上限值。实验室有义务使用适当的分析方法和较精密的分析仪器提供的检出限显著低于这些标准值,不然检测的数据结果就毫无意义可言。

但是对于有些客户为了某种学术研究目的而过分要求给出超低的检出限,我们可要把关得牢,因为这对实际残余物去留判断错误的几率会相应地提高,不可不慎这种风险.



(本文首次发布在澳实微信 WeChat 公众号 ALS-China)