

分析与监测

水质分析中的检出限及其确定方法

刘丽君 张秀忠 陆坤明

(深圳水务集团 深圳 518031)

摘要 鉴于目前对分析方法检出限确定方法的不一致性,该文对与检出限有关的一些定义进行了阐述和比较,同时对目前国外水质分析中普遍采用的检出限的测定方法进行了详细的介绍,该方法具有较强的可操作性和合理性。

关键词 水质分析 检出限 方法检出限

Determination of the Detection Limits of Water Quality Analysis

Liu Lijun Zhang Xiuzhong Lu Kunming

(Shenzhen Water Affairs Group Shenzhen 518031, China)

Abstract The detection limit has't an identical definition among water quality analysis in the world at present. Several terms related to MDL were expounded and compared in this paper and the method to determine the MDL widely used abroad was illustrated also, the introduced method is practicable and reasonable

Keywords water analysis detection limit method detection limit

检出限是分析方法中的一个重要质控参数。设定分析方法的检出限,可以避免在进行低水平检测时,报告结果出现“假负值”或“假正值”;同时,还可以据此对不同的分析方法进行比较。然而,由于检出限这个术语本身的定义不一致性,以及分析方法本身的复杂性和多样性,所以在实际应用中还存在许多争议,目前也没有一种为大家所普遍接受的检出限的计算方法。因此,本文试图根据国内外有关资料对检出限的概念和定义作一些阐述,同时对水质分析中常用分析方法检出限的测定方法进行介绍和分析,希望能对从事水质分析的同行在处理有关的具体问题时提供一些有益的帮助。

1 检出限的基本概念

1.1 检出限(Detection Limit, DL 或 Limit of Detection, LOD):《环境水质监测质量保证手册》^[1]中对检出限的定义为:特定分析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最小量。检出限是以一定的置信水平为基础的量值,并且随介质、被分析组分以及分析方法的不同而不同。美国自然资源办公室(DNR)以产生的信噪比大于 5 所对应的浓度来作为 LOD^[2],而美国水和废水标准检验法将 LOD 定为能产生 2(或 1.645)倍于空白样品分析的平

均标准偏差的信号所对应的待测物浓度^[3]。

1.2 仪器的检出限(Instrument Detection Limit, IDL):是指分析仪器能够检测的被分析物的最低量或浓度,这个浓度与特定的仪器能够从背景噪音中辨别的最小响应信号相对应。比如色谱仪的检出限是产生至少 2 倍于基线噪音的进样量^[4]。仪器的检出限不考虑任何样品制备步骤的影响,因此,其值总是比方法的检出限要低。仪器的检出限一般不用于最终的数据报告,而主要用于数据的统计分析,以及不同仪器的性能比较。

1.3 方法检出限(Method Detection Limit, MDL):是指在通过某一种分析方法的全部处理和测定过程之后(包括样品制备和样品测定),被测定物质产生的信号能以 99% 置信度区别于空白样品而被测定出来的最低浓度^[3]。方法的检出限与仪器的检出限相似,但考虑了样品分析前的所有制备过程的影响。方法的检出限是我们建立分析方法时最关心的一个参数,本文随后将对其意义及测定方法进行详细的讨论。

1.4 定量限(Limit of Quantitation, LOQ):被测组分的浓度能产生比空白足够大的信号,这个信号能够被良好实验室在常规操作条件下以指定的置信水平定

量检出,这个浓度就是定量限。一般以产生 10 倍试剂空白的标准偏差的信号所对应的浓度作为定量限。LOQ 随介质、分析方法和分析对象的不同而不同。

上述四个定义相应的数值有这样的近似关系,即:IDL;LOD;MDL;LOQ=1;2;4;10^[3]。

1.5 应用定量限 (Practical Quantitation Limit, PQL):是指在实际操作和常规分析上能达到的定量限,这个定量限能保证检测结果有较高的准确性(置信度>99.9%);POL 一般为 MDL 的 3—10 倍,是指能够准确测定的最低浓度,而不仅仅是能检出。

1.6 报出限 (Reporting limit or reporting level):是一个任意值,低于这个值的数据不报出。报出限可以采取统计的方法确定,也可以根据分析人员的经验和判断估计。低于报出限的结果可以以“<报出限”来表示。

1.7 假正值或 Type I (alpha)误差:当样品中某物质确实不存在时,测定的结果却表明它存在。

1.8 假负值或 Type II (beta)误差:当样品中某物质确实存在时,测定的结果是不存在。

2 方法检出限(MDL)的意义

对于低浓度检测数据的报告方法一直存在较多的争议。一般倾向于以最低报出限 (Minimum Reporting Level, MRL) 来报告,低于 MRL 的结果报告为“未检出”或“<MRL”。因此,合理地确定 MRL 值对于检出限附近的低浓度结果的报告具有重要的意义。由于对 MRL 的定义不明确,只要测定是可靠的,实验室、分析人员或数据用户可以根据自己的理解将它定为任何可以接受的值,比如,从统计方法导出的 MRL 有采用应用定量限(PQL)的,有采用定量限(LOQ)的,有采用方法检出限(MDL)的,还有采用检出限(LOD)的。由于主观的因素比较多,国外的一些水质管理部门已经不再采用 MRL 作为低浓度检测结果的报告,而代之以方法的检出限(MDL)或修正的方法检出限。如果 MDL 设置太低,当被分析物的浓度在 MDL 附近时,由于方法不能够可靠地辨别噪音和被分析物的响应信号,出现假正值和假负值的几率就会增加,从而误导检测结果;反之,如果 MDL 设置太高,虽然会提高检测结果的可靠性,但对于一些限制标准很低的检测指标,比如一些有毒、有害有机物和微量元素,往往满足不了法规标准的要求,因为方法的检出限已经超过了标准的限制值。

在提交检测报告时,报告方法的检出限,还能够

提醒数据使用者该数据的不确定性和局限性。此外,检出限还是衡量不同的实验室、分析方法和分析人员效能的一个相对标准。

3 方法检出限的测定方法

方法的检出限一般采用统计的方法确定。国内目前普遍使用的是根据空白实验测定 MDL^[7,8],在这里主要对目前国外水质分析中比较普遍使用的一种检出限测定方法进行介绍。

美国 EPA 对方法检出限的描述为:能够被检出并在被分析物浓度大于零时能以 99% 置信度报告的物质的最低浓度^[5]。下面介绍目前国外水质检测实验室常用的测定 MDL 的低浓度加标法。

美国 EPA 规定^[5],在测定 MDL 时,最少测定七个重复的低浓度加标样品,加标的浓度要适宜,一般为预期 MDL 值的 1—5 倍,并按照给定分析方法的全过程进行处理和测定。

MDL 的计算公式如下^[8]:

$$MDL = s \times t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$$

式中: n = 重复测定的加标样品数

s = n 次加标测定浓度的标准偏差

t = 自由度为 $n-1$ 时的 Student's t 值(可查表得到); $1-\alpha$ 为置信水平。

MDL 的测定步骤:

1. 分析系统的准备:进行 MDL 测定的分析仪器系统必须通过了必要的质量控制检查,并运行正常。同时应保证系统的“干净”,尽量避免以前测定的样品对系统的污染。

2. 校正曲线的选择:正确的校正曲线应覆盖被分析样品的预期浓度范围。建议校正曲线的最低浓度点取定量限附近,其余点覆盖实验室可能遇到的有代表性的样品浓度。

3. 选择合适的加标浓度:MDL 是根据同一浓度的七个或七个以上样品多次测定的精密度来确定的,而用于精密度计算的测定结果的标准偏差与浓度有关。因此,选择合适的加标浓度非常重要。按照美国 EPA 的方法,最佳的加标浓度为预期检出限的 1—5 倍;同时,加标样品的响应信号还要能够从背景噪音中分辨出来,即还要考虑信噪比(S/N)。

由于精密度与浓度有关,计算的 MDL 值必须大于加标浓度的 1/10,即加标浓度要小于计算的 MDL 的 10 倍,这是测定 MDL 时允许的样品最高浓度;另一方面,计算的 MDL 值不得高于加标浓度。下列不等式可用于评价计算的 MDL 是否合适:

加标浓度 $<10\times$ 计算的 MDL

4. 重复样品的制备:严格按照分析方法的要求制备和处理七个以上浓度适宜的重复加标样品。

5. 进行空白测定:一是为了了解背景污染的情况;二是有些分析方法要求减去空白,此时最好测定两个空白结果,取平均空白值。

6. MDL 的计算

根据上述 MDL 的计算公式,在计算 MDL 时有以下几个值得注意的地方:

(1)标准偏差采用样本标准差 s 而不是总体标准差 σ ;

(2)采用正确的 t 值;

(3)有效数字:在计算过程中不要进行数值修约,计算到最后的结果时再根据方法的报告要求修约到合适的位数。MDL 结果要往上修约,而不能往下。

7. MDL 合理性验证

MDL 值计算出来以后,需要判断其是否合理有效。这种判断除了根据分析工作者的经验以外,可以从下列五个方面来判断:

(1)加标浓度是否超过 10 倍 MDL 值?如果是,则说明加标样品浓度太高了,需要调整以后重新测定;

(2)MDL 是否比加标浓度高?如果是,则加标浓度太低;

(3)MDL 是否能满足有关法规的要求?

(4)信噪比是否在合适的范围?

(5)加标样品的回收率是否合理?

根据 MDL 进行数据评价时,应注意以下两点:

(1)如果某被测物的浓度等于或低于 MDL,说明该物质在样品中存在的可能性低于 99%,并且随着浓度值降低,置信度值急剧下降。结果以“ $<$ MDL”表示;

(2)当检测浓度大于 MDL 而小于 LOQ 时,表明样品中存在被测物质的可能性在 99% 以上,但定量值的准确性存在疑问,只能确定浓度值在 MDL 和 LOQ 之间,数据值可供参考;当测定浓度大于 LOQ 时,样品中 99% 的可能性存在被测物,定量结果的置信度高,数据可以无条件报出。

4 不能采用上述方法确定 MDL 值的几种例外

对于水质检验中大部分检测项目和分析方法,都可以按前述的步骤来确定分析方法的检出限,但

也有一些例外,不适合用这种方法确定。

1. 余氯:余氯的测定方法有电化学法、比色法和滴定法。余氯 MDL 值确定的难度在于标准不稳定,浓度随时间改变。应根据采用的分析方法来决定如何确定 MDL。一般要求实验室的磷联甲苯胺法的 MDL 达到 0.05mg/L 。

2. 重量法测定的项目:如溶解性总固体和总残渣等项目,不宜采用前述的加标重复样测定的方法确定方法的检出限,而要根据分析天平的灵敏度来确定检出限,检出限还与所处理的样品体积有关。一般来说,合理的检出限为 1.0mg/L 。

3. BOD 测定:一般方法要求所测水样最低 BOD₅ 为 2mg/L 。

4. 滴定法测定的项目:滴定法的检出限定义为在滴定中能引起化学变化所加入的最少试剂量。常用的测定方法是根据所用的滴定管或其它滴定装置所产生最小液滴的体积来计算。

5 结论

方法检出限是分析化学中质量控制的一个重要概念和参数。在水质检验中,对检出限进行概念和测定方法的规范化,对于检测数据的合理性和科学性具有重要意义,并且使同行业的数据也更有可比性。

参考文献

- 1 中国环境监测总站编,《环境水质监测质量保证手册》,化学工业出版社,1994
- 2 Wisconsin Department of Natural Resources Laboratory Certification Program, Analytical detection limit guidance & laboratory guide for determining method detection limits, PUBL-TS-056-96, 1996
- 3 American Public Health Association, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, 1995, 1010 C, 1030 E
- 4 惠普仪器公司,优良实验室规范,1993
- 5 The method detection limit procedure of the U.S. Environmental Protection Agency. (<http://water.usgs.gov/owq/OFR.99-193/detection.html>)
- 6 陈守建,郭学礼等,《水质分析质量控制》,人民卫生出版社,1987
- 7 喻林主编,《水质监测分析方法标准实务手册》,中国环境科学出版社
- 8 Carolyn J. Oblinger Childress, William T. Foreman, Brooke F. Connor, and Thomas J. Maloney, New Reporting Procedures Based on Long-Term Method Detection Levels and Some Considerations for Interpretations of Water-Quality Data Provided by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory 1999. (<http://water.usgs.gov/owq/OFR.99-193>)

第一作者简介:刘丽君,1965年3月出生,1988年毕业于中国科学院生态环境研究中心。深圳水务集团水质监测中心,高级工程师。