

244-248

仪器检出限和方法检出限

许文

0652.2

(地矿部新疆中心实验室, 乌鲁木齐 830000)

摘要 仪器检出限和方法检出限是两种不同的概念, 前者是与仪器噪音相区别的小信号检出能力的度量, 是反映仪器信噪比水平的指标, 而后者是分析方法能可靠测量元素含量的最低下限。本文提出用已知结果的样品对方法检出限进行实测, 并利用两个公式进行计算。

关键词 仪器检出限, 方法检出限, 信噪比

分析仪器在微量元素的检测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元素最低含量的界限问题。这两个概念有着本质的不同, 但在实际应用中又有其相互的联系。前者是指仪器检出限, 是仪器本身的检出能力、与信噪比有关的指标。而后者是方法检出限, 是分析方法测量的最低下限, 反映了分析方法检出灵敏度。在实际应用中, 仪器检出限、

方法检出限及测定限的概念经常出现混乱, 同时对方法检出限的测量步骤及计算公式也没有统一规定。本文对此问题提出一些看法供大家讨论。

IUPAC^[1]曾对检出限作出定义:

“检出限, 是对一已知(或给定)分析过程, 能以合理的可靠性检出的最小度量, X_L 求得, 可用浓度 C_L 或量 q_L 表示”。 X_L 由下式给出

法质量参数进行评估是表征这一分析方法在条件受控下, 实际应用时, 能否确保分析质量及其可能达到的良好程度。在痕量或超痕量分析中, 检出限极为重要, 本文中列举的事例即属于这一种。在常量分析中, 准确度和精密度显得很重要。

4. 分析方法的主要质量参数分别比较和评估以及总的、综合的质量参数比较和评估, 两者不可偏废。

(收稿日期 1991-04-05)

(责任编辑 许大兴)

The Evaluation of Quality Parameters Fractions and its Classify on the Trace and Ultratrace Elements Analysis

Chu Liangcai

(Wuhan Comprehensive Rock & Mineral Testing Centre, MGMR)

Abstract: In this paper, the new conception of the fractions of three main quality parameters, detection limit, precision and accuracy of analytical method is proposed, which can be used for evaluation of quality and established the classification of quality.

Key words: Trace and ultratrace analysis, Parameters fraction, Classify

$$X_L = \bar{X}_0 + K S_0 \quad (1)$$

\bar{X}_0 为空白测量平均值; S_0 为空白测量值的标准偏差; K 根据置信水平确定的常数, 一般等于 3。因此可检出的最小度量所对应的浓度 C_L 或量 q_L 为

$$C_L (\text{或 } q_L) = (X_L - \bar{X}_0) / S = K S_0 / S \quad (2)$$

S 为分析校正曲线的斜率, 在低浓度时为常数。

在 IUPAC 的定义中最小度量 X_L , 是指仪器测量信号的示值。如果理解为仪器的测量过程, 则所得结果为仪器检出限。如果理解为“分析方法”, 就有可能认为 (2) 式求得的结果为方法检出限。但这样得到的结果无法与仪器检出限相区别。IUPAC 对检出限定义的高度概括, 由于理解上的差异, 从客观上造成了概念上的混乱。

(一) 仪器检出限 D_L

仪器检出限是在仪器工作条件下, 仪器本身存在着噪声^[2]引起测量读数的漂移和波动, 可用随机误差统计平均值—标准偏差来衡量。它是反映测量仪器信噪比和检出灵敏度的指标。根据实验室常用分析仪器的结构及噪音源机理, 仪器的主要噪音源有:

1. 电子线路及不同元器件引起漂移和波动有关的电子噪音。
2. 与辐射源有关的噪音, 如, 空心阴极灯、无极放电灯、钨丝灯光源闪烁噪音及背景发射噪音。
3. 与激发源有关的噪音如等离子炬、火焰、石墨炉及电弧等。
4. 光电转换器件如光电倍增管发射噪音及暗电流。
5. 与进样机构及生成基态原子和络合物形成条件有关的样品噪音。

这些噪音形成的总体噪音水平单独测量是很困难的, 可用 2~3 倍标准偏差 S_0 所对

应的浓度值来表示。因此仪器检出限的物理含义: 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浓度值。当前常用的几种计算方法:

$$D_L = K \cdot S_0 \cdot \frac{C}{\bar{X}} \quad (3)$$

$$D_L = K \cdot S_c \quad (4)$$

$$D_L = (\bar{X}_0 + K S_0) / S \quad (5)$$

$$D_L = K \times (RSD)_b \times C / SBR \quad (6)$$

式中: K 为常数, 一般定为 2 或 3; S_0 标准偏差; C 溶液浓度; \bar{X} 浓度 C 时测量读数平均值; \bar{X}_0 空白测量平均值; $(RSD)_b$ 背景信号的相对标准偏差; S_c 以浓度表示的标准偏差; SBR 信背比; S 标准曲线斜率。

其中 (3)、(4) 与 (2) 式同义, 用于可扣空白或背景值时检出限的计算, 如原子吸收、原子荧光、极谱、比色法; (5) 式用于发射光谱法相板感光、黑度测量不扣背景时 D_L 的计算; (6) 式是电感耦合等离子检出限委员会^[3]推荐的计算公式, 与 (3) 式是一致的。

检出限的测量经常使用三种步骤。在规定的仪器条件下, 当仪器处于稳定状态时:

- (1) 用空白溶液测量 12 次 (AES 法则配制人工基体样品), 计算 S_0 及 D_{L0} 。
- (2) 配制一定浓度的稀溶液 12 份及空白溶液 3 份进行测量, 计算 S_A 及 D_{LA} 。
- (3) 配制一定浓度的稀溶液及空白各 12 份, 交替测量, 用其差值计算 S_{A-0} 及 D_{LA-0} 。

现将利用相同的测量数据, 不同的数据处理方法求得的标准偏差及检出限列于表 1。从中可以看出, 用空白求得检出限明显低于后两种方法得到的结果。这是因为空白中不含有被测元素, 因此就不存在样品噪音, 使仪器的总体噪音水平降低所致。而后两种方法没有明显的区别, 数据的差异完

表 1 不同数据处理方法求得的标准偏差及检出限

元素	浓度 (ng/ml)	仪器	标准偏差			仪器检出限($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}\cdot 10^{-3}$)		
			S_0	S_A	S_{A-0}	DL_0	DL_A	DL_{A-0}
Cd	0.06	PE3030AAS	0.016	0.034	0.034	0.6×10^{-12}	1.34×10^{-12}	1.34×10^{-12}
Cu	0.2		0.024	0.031	0.014	7.67×10^{-12}	9.9×10^{-12}	4.38×10^{-12}
Cd	0.06	Z-7000AAS	0.007	0.0041	0.0087	0.25×10^{-12}	0.15×10^{-12}	0.31×10^{-12}
Cu	0.2		0.0015	0.0024	0.0024	0.25×10^{-12}	0.4×10^{-12}	0.4×10^{-12}
Cu	200	508	0.00045	0.0036	0.0034	6.8	52	51
Zn	5	650	0.0028	0.0024	0.0034	2.6	2.2	3.1
Co	60	JY-20P ICP	5.30	6.91		8.75	11.4	
Ni	140		12.39	8.30		19.4	13.0	
Cu	60		14.71	23.28		1.9	3.04	
Mn	60		3.03	3.84		1.0	1.30	
V	100		99.40	191		8.24	15.8	
Y	40		35.40	33.78		1.08	1.04	
La	100		20.74	19.65		4.66	4.40	

全是随机因素所决定。

(二) 仪器的测定限和方法检出限 C_L

仪器的检出限反映了仪器信噪比及信号与噪音相区别的浓度临界值,但还不能作为定量测量的起点。而测定限^[4]则表明了仪器能以更高的置信度测定元素的最低浓度 C 或量 q , 测定限用 C_0 或 q_0 表示。其计算公式与检出限相同,但 K 值定为 6。这样得到数据的错误概率小于 0.0003%。测定限表明仪器进行定量分析时所能达到的最低界限,但不同于方法检出限。因为一个分析方法随机误差的大小不但与仪器噪音有关,而且决定于方法全过程所带来误差的总和。

方法检出限是指一个给定的分析方法,能以可靠的合理的置信水平检出被测元素的最小浓度 C 或量 q , 用 C_L 表示。1:20 万区域化探对测试元素检出限的要求,例如铊为 1×10^{-7} ,是指可准确检测样品中所含该元素的最低含量,实质上就是方法检出限。

D_L 、 C_0 及 C_L 与被分析物质含量及数据可靠性之间的关系可用表 2 说明^[5,6]。

以公式表示

$$C_L = n \cdot C_0 = n \cdot k \cdot D_L = 6 \cdot n \cdot S_C \quad (7)$$

表 2 被测物含量与数据特性

分析物含量	可靠性范围
$<(2\sim 3)S_C$	可疑检测范围,不能与噪音相区别
$(2\sim 3)S_C$	仪器检出限,信号与噪音能区别的最低界限
$(3\sim 6)S_C$	可以确定该物质的存在,未达到定量范围
$6S_C(3\sim 3\text{倍})D_L$	仪器测定限,仪器提供定量分析数据的最低界限
$>6S_C$	定量分析范围
$n \times 6S_C$	方法检出限,即用该方法能进行定量分析的最低含量

其中: S_C 为以浓度表示的标准偏差; n 为取样分数,等于测量过程取样重量的倒数; k 为常数,等于 3~2。

利用公式(7)计算得到的方法检出限是近似值,因为它不能反映分析方法制样过程(包括富集或分离)的误差,只考虑到取样重量的影响。当已知仪器检出限时,利用(7)式可以检查测定手续能否满足分析要求。例如用 AFS 法测铊,已知 $D_{LBi} = 0.84 \times 10^{-9}$,计算方法检出限。由所用的测量手续可知 $n_{Bi} = 1 / \left(0.500 \times \frac{2}{25} \right) = 25$, $K = 3$,则

$C_{LBi} = 25 \times 3 \times 0.84 \times 10^{-9} = 0.63 \times 10^{-7}$ 。可以满足化探分析对铋检出限的要求(为 1×10^{-7})。一般来说, 测量时取样量越少, 仪器误差被扩展的倍率就越高, 仪器检出限与方法检出限相差就越大。GFAAS法, 两种检出限相差约3~4个数量级, 而AES法两者就较为接近。

方法检出限如何直接进行测量和计算, 目前尚无统一规定。一般认为, 利用不含被测元素的空矿样品, 按照测量手续进行多次测定, 用(3)~(6)式进行计算。这种方法的缺点在于, 所用空矿不含有被测元素, 使用样品的多少, 对测量读数没有直接影响。如利用(3)~(6)式计算, 其结果就无法与仪器检出限相区别。这样计算, 也不能表明方法检出限的内涵。比较合理的方法是利用已知结果的样品, 直接进行方法检出限的测定。该样品中元素的含量应尽可能的低, 其含量最好不超过要求数值的三倍, 否则将得到偏高的结果。按照分析手续取样10份进行测定, 计算标准偏差和方法检出限。

如下式: $C_L = K_i \cdot S_i \cdot V_c / \bar{X}$ (8)

$$C_L = K_i \cdot S_c \quad (9)$$

K_i 为常数, 等于6; S_i 由样品测量读数得到的标准偏差; V_c 样品含量值; \bar{X} 样品测量读数平均值; S_c 以含量表示的标准偏差。

公式(8)适用于对已知结果样品的分析, 利用仪器读数值计算 S_i 及 C_L 。例: 用29GRD-9样品, 铋含量为 0.42×10^{-6} , 按分析手续实测方法检出限。10份样品用AFS法测量, 减去空白后其读数分别为: 130、135、132、123、128、122、125、130、132、120。 $\bar{X} = 128.7$, $S_i = 4.92$ 。

$$\begin{aligned} \text{则 } C_{LBi} &= 6 \times 4.92 \times 0.42 \times 10^{-6} / 128.7 \\ &= 0.96 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

经实测铋的方法检出限为 0.96×10^{-7} , 可以满足化探分析要求。公式(9)用于可进行含量直读的仪器分析。其他任何方法只要求得含量, 再计算以含量表示的标准偏差, 均可用(9)式计算方法检出限。现将ICP、AES和AFS法中部分元素实测的方法检出限列于表3。其大部分元素方法检出限能满足化探要求, 钴、汞基本满足要求, 而铜、砷则略差, 需根据具体情况采取适当的措施予以补救。

表3 不同方法实测的方法检出限*

元素	化探要求 $C_L(\times 10^{-6})$	测量 方法	I级 标样	含量 ($\times 10^{-6}$)	实测 ($\times 10^{-6}$)
Co	1	ICP	GSR-1	3.4	1.4
Cu	1			3.2	3.0
Ni	5~10			2.3	2.2
V	20			24	4.3
Cr	10~20			50	7.3
Sr	5~50			106	15.8
La	30		GRD-6	31	4.5
Y	20			24.3	3.4
Be	0.5~3			2.7	0.34
Nb	5			12.3	1.4
Sn	1~3	AES	GRD-7	2.2	0.57
B	10			22.7	7.1
Pb	1~10			15.1	4.0
Ag	0.01~0.02		GRD-1	0.076	0.020
As	1	AFS	GRD-9	8.4	2.52
Bi	0.1			0.42	0.096
Hg	0.05			0.063	0.067

* 表中数据由谭雪英、徐华生和杜辉同志提供, 特表谢意

综上所述, 按照(3)~(6)式可得到仪器检出限。利用已知结果的样品实测, 以(8)、(9)式计算可得到方法检出限的真实结果。两者在本质上有完全不同的含义, 不能混为一谈。

248-249

天然蓝宝石及其包裹体电子探针分析

盛兴土

P575.1

(湖南省矿产测试利用研究所, 长沙 410007)

近年来, 山东昌乐发现了超大型蓝宝石矿床, 曾引起全国宝石界的极大注目, 地质部门对此进行了大规模的普查勘探和开发。蓝宝石的主要成分是 Al_2O_3 , 即刚玉, 自然界宝石级的天然刚玉极为稀少。人们将红色刚玉称为红宝石, 蓝色刚玉称为蓝宝石, 是国际公认的仅次于钻石的名贵宝石。非宝石级刚玉可用作优质磨料, 作者在配合该地区蓝宝石的矿物学研究中, 对蓝宝石及其中包裹体进行了电子探针分析。

(一) 矿物学特征

昌乐蓝宝石产于新生代碱性橄榄玄武岩中, 呈

蓝色刚玉巨晶出现, 颜色从浅蓝色至深蓝色不等, 晶体呈桶状、柱状、锥状或板状, 柱面上具特征的横纹或斜纹, 无解理, 摩氏硬度为9, 比重 $4.9g/cm^3$, 折射率 $N > 1.76$ 。昌乐刚玉储量极大, 在砂矿中尤为富集, 颗粒较大者达几十厘米, 一般为1~3cm, 呈自形晶产出, 具有较大的经济价值。但值得指出的是有相当数量的刚玉不能作为宝石开采, 有的裂纹发育, 只能作磨料使用, 有的包裹体含量较多, 除少量包裹体排列规则外, 大多无宝石价值, 有许多刚玉颜色过浅为淡蓝色或浅蓝色, 因而失去作为蓝宝石的应用价值。

参 考 文 献

- 1 IUPAC. *Spectrochimica Acta*, 1978, 33B (8), 245
- 2 许文. 仪器分析中的噪音与仪器校验 (待发表)
- 3 单孝全等译. 国外感耦等离子体发射光谱分析 (专

辑), 1979, 5(6), 296

- 4 许嘉绩主编. 地质实验室, 1987; 3(增刊)
- 5 许嘉绩主编. 地质实验室, 1990, 6(增刊)

(收稿日期 1992-04-04)

(责任编辑 许大兴)

The Detection Limits of Instrument and Analytical Method

Xu Wen

(Central Laboratory of Xinjiang province, MGMR)

Abstract: The detection limits of instrument and analytical method are two completely different concepts. The former is the tolerance of capacity of detecting small signal as distinguished from instrument noise, it is a target of reflecting signal to noise rate, and the latter is the lowest limit which analytical method can determining element contain. This paper described a method which measuring detecting limit by using standard sample and calculating by using the two formulas.

Key words: Detecting limit of instrumet, Detecting limit of method, Signal to noise rate