

有关方法检出限的规定

标准或文献号	有关方法检出限的规定
HJ/T 91-2002 地表水和污水监测技术规范	<p>11.6.1.2 检出浓度</p> <p>检出浓度为某特定分析方法在给定的置信度(通常为 95%)内可从样品中检出待测物质的最小浓度。所谓“检出”是指定性检出,即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。检出限受仪器的灵敏度和稳定性,全程序空白试验值及其波动性的影响。</p> <p>对不同的测试方法检出限有几种求法,如:</p> <p>① $DL = 2\sqrt{2} t_f S_{wb}$</p> <p>式中: DL—检出浓度;</p> <p>t_f—显著性水平为 0.05(单测),自由度为 f 的 t 值。</p> <p>当遇到某些仪器的灵敏度较低,测得的 $X_b=0$ 时,可配置接近零浓度的标准溶液来代替实验用水进行试验。</p> <p>②进行 ≥ 20 次的空白值的重复测定,求得空白值浓度表示的标准偏差 S_b,则 3 倍的标准偏差 $3S_b$,为其检出浓度。</p> <p>③某些分光光度法中,以与扣除空白值后的 0.01 吸光度所对应的浓度值定为该方法的检出浓度。</p> <p>实验室所测得的分析方法的检出浓度必须达到等于(或小于)该标准方法所提出的检出浓度值。</p>

HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则

A.1.1 方法检出限的一般确定方法

①空白试验中检测出目标物质

按照样品分析的全部步骤，重复 n ($n \geq 7$) 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 n 次平行测定的标准偏差，按公式 (A.1) 计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (A.1)$$

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 A.1 取值。

表 A.1 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

如果空白试验的测定值过高，或变动较大时，无法计算检出限。因此，本方法计算的检出限以下述条件为前提：任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

②空白试验中未检测出目标物质

按照样品分析的全部步骤，对浓度或含量为估计方法检出限 2~5 倍的样品进行 n ($n \geq 7$) 次平行测定。计算 n 次平行测定的标准偏差，按公式 (A.1) 计算方法检出限。

MDL 值计算出来后，需判断其合理性。

对于针对单一组分的分析方法，如果样品浓度超过计算出的方法检出限 10 倍，或者样品浓度低于计算出的方法检出限，则都需要调整样品浓度重新进行测定。在进行重新测定后，将前一批测定的方差 (S^2) 与本批测定的方差相比较，较大者记为 S_A^2 ，较小者记为 S_B^2 。若 $S_A^2 / S_B^2 > 3.05$ ，则将本批测定

的方差标记为前一批测定的方差，再次调整样品浓度重新测定。若 $S_A^2/S_B^2 < 3.05$ ，则按下列公式计算

方法检出限：

$$S_p = \sqrt{\frac{v_A S_A^2 + v_B S_B^2}{v_A + v_B}} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{MDL} = t_{(v_A+v_B, 0.99)} \times S_p \quad (\text{A.3})$$

式中： v_A ——方差较大批次的自由度， $n_A - 1$ ；

v_B ——方差较小批次的自由度， $n_B - 1$ ；

S_p ——组合标准偏差；

t ——自由度为 $v_A + v_B$ ，置信度为 99% 时的 t 分布。

对于针对多组分的分析方法，一般要求至少有 50% 的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10% 的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。若满足上述条件，说明用于测定 MDL 的初次样品浓度比较合适。对于初次加标样品测定平均值与 MDL 比值不在 3~5 之间的化合物，要增加或减少浓度，重新进行平行分析，直至比值在 3~5 之间。选择比值在 3~5 之间的 MDL 作为该化合物的 MDL。

GB/T 5750.3-2006 生活饮用水标准
检验方法 水质分析质量控制

6.3 检出限的估算

6.3.1 检出限定义

检出限为某特定分析方法在给定的置信度(通常为 95%)内可从样品中检出待测物质的最小浓度。所谓“检出”是指定性检出,即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。检出限受仪器的灵敏度和稳定性、全程序空白试验值及其波动性的影响。

6.3.2 根据全程序空白值测试结果来估算检出限

6.3.2.1 当空白测定次数 $n \geq 20$ 时,按式(3)计算:

$$DL = 4.6\sigma_{wb} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

DL ——检出限;

σ_{wb} ——空白平行测定(批内)标准偏差($n \geq 20$ 时)。

6.3.2.2 当空白测定次数 $n < 20$ 时,按式(4)计算:

$$DL = 2\sqrt{2} t_f S_{wb} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

t_f ——显著性水平为 0.05(单侧)、自由度为 f 的 t 值;

S_{wb} ——空白平行测定(批内)标准偏差($n < 20$ 时)。

f ——批内自由度,等于 $p(n-1)$, p 为批数, n 为每批平行测定个数。

6.3.2.3 对各种光学分析方法,可测量的最小分析信号 X_L 按式(5)确定:

$$X_L = \bar{X}_b + KS_b \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中：

\bar{X}_b ——空白多次测量平均值；

S_b ——空白多次测量的标准偏差；

K ——根据一定置信水平确定的系数，当置信水平约为 90% 时， $K=3$ 。

与 $X_L - \bar{X}_b$ (即 KS_b) 相应的浓度或量即为检出限 DL 。

$$DL = (X_L - \bar{X}_b) / S = 3S_b / S \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

S ——方法的灵敏度(即校准曲线的斜率)。

为了评估 \bar{X}_b 和 S_b ，空白测定次数应足够多，最好为 20 次。

当遇到某些仪器的分析方法空白值测定结果接近于 0.000 时，可配制接近零浓度的标准溶液来代替纯水进行空白值测定，以获得有实际意义的数据进行计算。

6.3.3 不同分析方法的具体规定

6.3.3.1 某些分光光度法是以吸光度(扣除空白)为 0.010 相对应的浓度值为检出限。

6.3.3.2 色谱法：检测器恰能产生与基线噪声相区别的响应信号时所需进入色谱柱的物质最小量为检出限，一般为基线噪声的两倍。

6.3.3.3 离子选择电极法：当校准曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时，其交点所对应的浓度值即为离子选择电极法的检出限。

GB/T 32465-2015 化学分析方法
验证确认和内部质量控制

7.5 检出限和定量限

7.5.1 应结合方法的特点,研究检出限、方法检出限、定量限(报告限)。

7.5.2 检出限的计算和表达方法较多,包括空白标准偏差的倍数、信噪比法、逐步稀释法、仪器灵敏度法、方法分辨率法、检测能力计算法等。同一个检测指标不同的检出限表达结果差异可能会达到几个数量级。实验室不能随便采用一种方法表示检出限。应尽可能的研究所有表示方法,比较结果,选择最佳方法表示该方法的检出限。

7.5.3 如果样品经过前处理后,前处理液的体积与样品目标组分含量存在倍数关系,不能简单地用样品前处理液的最低检出浓度表示方法的检出限。

7.5.4 若方法中已给出该方法的方法检出限(Method Detection Limit,MDL),则在给出的 MDL 浓度水平上,通过分析该浓度水平的样品,以验证给出的 MDL,分析结果应在给出的 MDL \pm 20%范围内;若方法未给出 MDL,实验室应选用一个适当的方法研究及计算表示。

7.5.5 应在基体中逐步稀释目标组分,多次重复检测。对结果的平均值采用数理统计技术或规定的误差限,进行准确度评价,将满足准确度要求的结果作为方法的定量限。

《水和废水监测分析方法》(第四版)(2002年)

三、检出限

检出限(Limit of detection 或 minimum detectability)为某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。所谓“检出”是指定性检出,即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。

检出限除了与分析中所用试剂和水的空白有关外,还与仪器的稳定性及噪声水平有关,在灵敏度计算中没有明确噪声大小,因而操作者可以将检测器的输出信号,通过放大器放到足够大,从而使灵敏度相当高。显然这是不妥的,必须考虑噪声这一参数,将产生两倍噪声信号时,单位体积的载气或单位时间内进入检测器的组分量称为检出限。则:

$$D=2N/S$$

式中: N ——噪声(mV或A);

S ——检测器灵敏度;

D ——检出限,其单位随 S 不同也有三种:

$$D_g=2N/S_g, \text{ 单位为 mg/ml}$$

$$D_v=2N/S_v, \text{ 单位为 ml/ml}$$

$$D_t=2N/S_t, \text{ 单位为 g/s}$$

有时也用最小检测量(MDA)或最小检测浓度(MDC)作为检出限。它们分别是产生两倍噪声信号时,进入检测器的物质量(g)或浓度(mg/ml)。

不少高灵敏度检测器,如FID、NPD、ECD等往往用检出限表示检测器的性能。

灵敏度和检出限是两个从不同角度表示检测器对测定物质敏感程度的指标,前者越高、后者越低,说明检测器性能越好。

检出限的计算方法为:

①在《全球环境监测系统水监测操作指南》中规定:给定置信水平为95%时,样品测定值与零浓度样品的测定值有显著性差异即为检出限(D.L)。这里的零浓度样品是不含待测物质的样品。

$$D.L=4.6\delta$$

式中: δ ——空白平行测定(批内)标准偏差(重复测定20次以上)。

②国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)对检出限D.L作如下规定。

对各种光学分析方法,可测量的最小分析信号 x_L 以下式确定:

	<p style="text-align: center;">$x_1 = \bar{x}_0 + K'S_0$</p> <p>式中：\bar{x}_0——空白多次测得信号的平均值； S_0——空白多次测得信息的标准偏差； K'——根据一定置信水平确定的系数。 与$x_L - \bar{x}_0$ (即$K'S_0$) 相应的浓度或量即为检出限： $D.L = x_L - \bar{x}_0 / k = K'S_0 / K$</p> <p>式中：$k$——方法的灵敏度（即校准曲线的斜率）。 为了评估\bar{x}_0 和 S_0，实验次数必须至少 20 次。</p> <p>1975 年，IUPAC 建议对光谱化学分析法取 $K'=3$。由于低浓度水平的测量误差可能不遵从正态分布，且空白的测定次数有限，因而与 $K'=3$ 相应的置信水平大约为 90%。 此外，尚有将 K' 取为 4、4.6、5 及 6 的建议。</p> <p>③美国 EPA SW—846 中规定方法检出限： $MDL=3.143 \delta \text{ (} \delta \text{ 重复测定 7 次)}$</p> <p>④在某些分光光度法中，以扣除空白值后的与 0.01 吸光度相对应的浓度值为检出限。</p> <p>⑤气相色谱分析的最小检测量系指检测器恰能产生与噪声相区别的响应信号时所需进入色谱柱的物质的最小量，一般认为恰能辨别的响应信号，最小应为噪声的两倍。 最小检测浓度系指最小检测量与进样量（体积）之比。</p> <p>⑥某些离子选择电极法规定：当校准曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时，其交点所对应的浓度值即为该离子选择电极法的检出限。</p>

GBZ/T 210.4-2008 职业卫生标准制定指南 第四部分 工作场所空气中化学物质测定方法

5.6.2 检出限的试验

检出限是指在一定的置信水平下,测定方法能够检出待测物的最低浓度或量。可采用下列试验方法之一。

5.6.2.1 标准差法

将测定仪器调节至最佳测定状态,按研制的测定方法连续测定 10 次空白溶液或接近空白浓度的溶液,由测定值计算浓度平均值和标准差。空白溶液测得的方法检出限等于 3 倍标准差。接近空白浓度的溶液测得的检出限,按式(1)计算:

$$d=3 \times s \times \frac{\bar{C}}{C} \quad (1)$$

式中:

d ——检出限,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

s ——标准差,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

\bar{C} ——平均值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

C ——浓度值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

5.6.2.2 噪声法

将测定仪器调节至最佳测定状态,测量基线的噪声,检出限为三倍噪声所对应的待测物浓度。

5.6.2.3 分光光度法习惯用吸光度 0.02 时的浓度为检出限。



	<p>表示方法：检出限以测定溶液中待测物浓度 $\mu\text{g/mL}$ 或 mg/mL 表示。</p> <p>5.6.3 最低检出浓度的确定</p> <p>最低检出浓度是指在一定的置信水平下，在采集一定体积空气样品时，测定方法能够检出空气中待测物的最低浓度。按式(2)计算：</p> $C = \frac{d \times v}{V} \quad (2)$ <p>式中：</p> <p>C——最低检出浓度，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；</p> <p>d——检出限，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；</p> <p>v——样品溶液总体积，单位为毫升(mL)；</p> <p>V——采样体积，单位为升(L)。</p>
<p>DB51/2377-2017</p> <p>四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准</p>	<p>G.2 检出限的适用性检验</p> <p>G.2.1 空白试验中检出目标物质</p> <p>按照样品分析的全部步骤，重复n ($n \geq 7$) 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算n次平行测定的标准偏差，按式 (G.2) 计算方法检出限。</p> $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (G.2)$ <p>式中：MDL—方法检出限；</p> <p>n —样品的平行测定次数；</p> <p>t —自由度为$n-1$，置信度为99%时的t 分布（单侧）；</p> <p>S —n次平行测定的标准偏差。</p> <p>其中，当自由度为$n-1$，置信度为99%时的t 值可参考表G.1取值。</p>

表 G.1 *t* 值表

平行测定次数 (n)	自由度 (n-1)	$t_{(n-1, 0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

如MDL小于标准限值的25%，则该方法适用。

G.2.2 空白试验中未检出目标物质

按照样品分析的全部步骤，对浓度或含量为估计方法检出限的2~5倍的样品进行n (n ≥ 7) 次平行测定。计算n次平行测定的标准偏差，按式(G.2)计算方法检出限。

对于针对多组分的分析方法，要求至少有50%的被分析浓度在3~5倍计算出的方法检出限的范围，同时，至少90%的被分析物浓度在1~10倍计算出的检出限范围内，其余不多于10%的被分析物浓度不应超过20倍计算出的方法检出限。

对于针对单一组分的分析方法，如样品浓度超过计算出的方法检出限10倍，或者样品浓度低于计算出的方法检出限，则都需要调整样品浓度重新进行测定。在重新进行测定后，将前一批测定的方差(S^2)与本批测定的方差相比较，较大者记为 S_A^2 ，较小者记为 S_B^2 。若 $S_A^2/S_B^2 > 3.05$ ，则将本批测定的方差标记为前一批测定的方差，再次调整样品浓度重新测定。若 $S_A^2/S_B^2 < 3.05$ ，则按下式计算方法检出限：

$$S_p = \sqrt{\frac{v_A S_A^2 + v_B S_B^2}{v_A + v_B}} \quad (G.3)$$

$$MDL = t_{(v_A + v_B, 0.99)} \times S_p \quad (G.4)$$

式中： v_A —方差较大批次的自由度， n_A-1 ；

v_B —方差较小批次的自由度， n_B-1 ；

S_p —组合标准偏差；

t —自由度为 $v_A + v_B$ ，置信度为99%时的*t*分布。

如MDL小于标准限值的25%，则该方法适用。

