

# 对一台老原子吸收测定岩石中铜、铅、锌的检出限的简单评定和再确定

## Simple Evaluation and Redetermination of the Detection Limit of Copper, Lead and Zinc in an Old Atomic Absorption Determination Rock

蒋立龙

Lilong Jiang

辽宁省第十地质大队有限责任公司实验室 中国·辽宁 抚顺 113004

Liaoning Province 10th Geological Brigade Co., Ltd. Laboratory, Fushun, Liaoning, 113004, China

**摘要:** 论文在对实验室机器再次调试的过程中重新验证了一台老原子吸收, 对矿石中铜、铅、锌的检出限。也对仪器检出限和方法检出限因实际情况作了简单分析讨论。

**Abstract:** In the process of redebugging the laboratory machine, the detection limit of copper, lead and zinc in the ore. The actual situation of the instrument detection limit and the method detection limit are also briefly analyzed and discussed.

**关键词:** 原子吸收; 检出限; 方法检出限

**Keywords:** atomic absorption; detection limit; method detection limit

**DOI:** 10.12346/etr.v4i5.5659

## 1 引言

仪器随着不断使用和时间推进, 它的性能也会逐渐的下降。这个时候所检测的数据就不能在依旧出产或购置后确定的检出指标来衡量。所以实验就对本实验室的一 WYX-400 原子吸收对常测项目铜、铅、锌的检出限进行重新评定和确定, 为今后使用做以参考。

确定原子吸收测定岩石中铜、铅、锌的检出限, 首先我们要明白检出限常用的几种表示方法。一种是仪器检出限, 指分析仪器能够检测的被分析物的最低量或最低浓度, 这个浓度或最低量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<sup>[1]</sup>。仪器检出限不考虑任何样品和样品制备步骤的影响, 一般以溶剂空白测定其检出限。因此其值总是比方法检出限低<sup>[2,3]</sup>。仪器检出限测定方法是用溶剂作为空白, 测定其标准差, 计算出的检出限为绝对检出限, 用于测定仪器的检出限。仪器检出限一般用于不同仪器的性能比较。二是方法检出限, 指在通过某一分析方法全部测定过程(包括样品预处理), 被分析物产生的信号能以 99% 置

信度区别于空白样品而被测定出来的最低浓度<sup>[4]</sup>。方法的检出限是建立分析方法中较重要的一个参数, 特别是评估一个分析方法对于低浓度的样品检测质量具有重要意义。测定方法是用试剂空白或低浓度溶液, 测定其标准差, 计算出的检出限为相对检出限, 统称检出限, 用于评价分析方法检出能力<sup>[5]</sup>。因此我们要逐个确定这两个检出限。

## 2 仪器分析检出限的分析及确定

测定原子吸收光度计的检出限时, 一般情况下用一份标准溶液, 浓度约等于资料所给出该元素检出限的 5 倍或 10 倍, 在扩张 10 倍的条件下, 连续测定 10 次以上, 检出限可以用浓度为单位表示 (DLc), 也可以绝对量表示 (DLq) 分别由 (1) 式和 (2) 式计算。

$$DLc = k \sigma / Sc \quad (1)$$

$$DLq = k \sigma / Sq \quad (2)$$

其中, k 为置信因子;  $\sigma$  为测定精密度 (标准偏差); Sc 为以浓度为单位的灵敏度 (特征浓度); Sq 为以绝对量

【作者简介】蒋立龙 (1986-), 男, 中国甘肃张掖人, 本科, 工程师, 从事实验测试研究。

为单位的灵敏度（即标准曲线的斜率）。原子吸收分光光度法中特征浓度是指产生1%吸收或0.0044吸光度时所对应的被测元素的浓度或重量。在火焰原子吸收法中，其表达式为： $S=C \cdot 0.0044/A$ （ $\mu\text{g/mL}/1\%$ ）。

计算检出限时，（1）、（2）式中的k值一般取3。对于无限多次测量且测量值严格遵从高斯分布时，k=3的置信度为99.86%，对于有限次测量且测量值未必遵从高斯分布时，k=3的置信度大约只有90%。仪器的检出限反映了仪器信噪比及信号与噪声相区别的浓度临界值，但还不能作为定量测量的起点。则就要测定限，测定限表明了仪器能以更高的置信度测定元素的最低浓度C，测定限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%。也就是被测元素溶液能给出的测量信号两倍于标准偏差时所对应的浓度。测定限表明仪器进行定量分析时所能达到的最低界限（各个元素标准单独配置，不可以放在一起）（见表1）<sup>[6,7]</sup>。

表1 各个元素标准单独配置表

元素	测定溶液浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）	十一次测量浓度平均值（ $\mu\text{g/mL}$ ）	样本标准偏差	灵敏度（特征浓度 $\mu\text{g/mL}/1\%$ ）	检出限（K=3）	测定限（K=6）
Cu	0.5000	0.4963	0.0042	0.1053	0.1197	0.2393
Pb	2.0000	1.9636	0.0482	0.3385	0.4272	0.8543
Zn	2.0000	1.9854	0.0257	0.6436	0.1198	0.2396

### 3 方法检出限的确定讨论

方法检出限（Method Detection Limit, MDL）。方法检出限是指在通过某一分析方法全部处理和测定过程之后，被分析物产生的信号能以99%置信度区别于空白样品而被测定出来的最低浓度。方法检出限是在有样品基质存在，考虑了样品分析前所有制备过程的影响的情况下进行测定的，是建立分析方法时较重要的一个参数，特别是评估一个分析方法对于低浓度样品的检测质量具有重要意义。

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MDL，经过研究发现用低浓度加标法测定MDL更加符合实际要求。美国EPA规定，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：

$$MDL=S \times t(n-1, 1-a=0.99)$$

其中，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-a为置信水平。

为很好地把握加标量和实验的可控监督，我们采用空白加标的方法进行配置浓度溶液。按照样品分析的全部步骤，最少分析7次样品，用所得的结果来计算方法检出限，如果需要作空白测定来计算分析物的测定结果，则每个样品均要作分别的空白测定，在相应的样品测定值中减去平均空白测定值（为达到更好的基体信噪比，三种元素加入到同一个样品空白中）（见表2）。

表2 空白加标配置浓度溶液表

元素	浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）	平行测定标准偏差	自由度（ $t(n-1, 0.99)$ ）	方法检出限
Cu	1.0	0.0650	3.14	0.2041
Pb	2.0	0.0788	3.14	0.2474
Zn	2.0	0.0581	3.14	0.1824

### 4 结语

经过分析和实际应用中进行比较发现，仪器检出限有增大的现象。主要受仪器稳定性的影响，使精密度的值发生了改变，从而导致了，检出限的增大。但是还是可以完全测定岩石矿物中的铜铅锌个元素，检出符合要求。仪器检出限不用空白检测得出的与方法检出限接近，因此实际应用中采用低标准溶液校证仪器检出限比较理想。最终确定这台原子吸收检测能够符合标准要求。

### 参考文献

- [1] 吕涛. 分析方法检出限的确定[J]. 漯河职业技术学院学报, 2007, 6(4):191-192.
- [2] 计显索. 水质分析方法中的检出限确定[J]. 城镇供水, 2006(1):38-40.
- [3] 孙宝盛. 环境分析监测理论与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4] 文新宇, 邵瑞金. 火焰原子吸收检测限的确定及改进方法[J]. 仪器仪表与分析监测, 2001(4):40-41.
- [5] 许文. 仪器检出限和方法检出限[J]. 地质实验室, 1993, 9(4):245-247.
- [6] 薛巍. 火焰原子吸收法测铜的检出限测量不确定度评定[N]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2006, 22(4):72-75.
- [7] 国家标准物质研究中心. JJG694—1990原子吸收分光光度计检定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 1990.