

灵敏度 (sensitivity) :

- ◆ 是指该方法对单位浓度或单位质量的待测物质的变化所引起的响应量变化的程度, 其随实验条件的不同而异。
- ◆ 在农药残留分析中, 方法的灵敏度常用检测限 (LOD, limit of detection) 或定量限 (LOQ, limit of quantification) 表示。
- ◆ 检测限 (LOD) 指由基质空白所产生的仪器背景信号的3倍值的相应量, 或者以基质空白产生的背景信号平均值加上3倍的均数标准差。
- ◆ 定量限 (LOQ) 指由基质空白所产生的仪器背景信号的10倍值的相应量, 或者以基质空白产生背景信号平均值加上10倍的均数标准差。检测限与定量限均以分析物质的浓度表示, 单位 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 或 mg/kg 。
- ◆ 当样品中检测不出分析物质时, 用“< LOD”表示, 同时应指出方法的灵敏度。

LOD和LOQ如何计算?

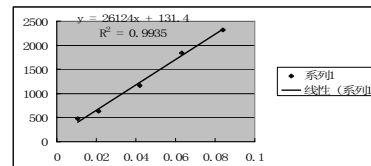
- 理清概念:
- ◆ LOD: 检测限、检出限
 - ◆ LOQ: 定量限、测定限
 - ◆ IDL: 仪器的LOD
 - ◆ IQL: 仪器的LOQ
 - ◆ MDL: 方法的LOD
 - ◆ MQL: 方法的LOQ

计算实例:

U.S. Environmental Protection Agency, 2000

- ◆ 通过系列标准样品与色谱峰响应值 (峰高或峰面积) 之间建立的线性方程的标准偏差估计IDL和IQL;
- ◆ 再以此为标准, 做添加回收试验, 计算方法的LOD和LOQ (考虑到基质的干扰作用)。
- ◆ 举例:

| 农药浓度 (mg/L) | 峰高 |
|-------------|--------|
| 0.0105 | 471.7 |
| 0.021 | 625.3 |
| 0.042 | 1162.3 |
| 0.063 | 1842.9 |
| 0.084 | 2315.1 |



$$y = 26124x + 131.4$$

$$R^2 = 0.9935$$

| X | Y | Yhat | Y-Yhat | $\hat{\sigma}^2$ |
|--------|--------|----------|---------|------------------|
| 0.0105 | 471.7 | 405.702 | -65.998 | 4355.736 |
| 0.021 | 625.3 | 680.004 | 54.704 | 2992.528 |
| 0.042 | 1162.3 | 1228.608 | 66.308 | 4396.751 |
| 0.063 | 1842.9 | 1777.212 | -65.688 | 4314.913 |
| 0.084 | 2315.1 | 2325.816 | 10.716 | 114.8327 |
| SUM | | | | 16174.76 |
| Sy/x | | | | 73.42743 |

Sy/x被假定为空白标准偏差, 其3倍及10倍值被假定为估计的LOD和LOQ。

$$y = 26124x + 131.4, \quad S_{y/x} = 73.42743$$

- ◆ $Y_{LOD} = 3 \times S_{y/x} + 131.4 = 351.6823$ (仪器响应值)
- ◆ $Y_{LOQ} = 10 \times S_{y/x} + 131.4 = 865.6743$ (仪器响应值)
- ◆ $LOD = 0.008432 \text{ mg/L}$ (代入标准曲线算出的浓度值)
- ◆ $LOQ = 0.028107 \text{ mg/L}$ (代入标准曲线算出的浓度值)
- ◆ 此处LOD与LOQ均为估计值, 也可认为是仪器的LOD和LOQ。

- ◆ 将上述估计的LOQ值 (0.03mg/kg) 作为样品的添加浓度, 做七次重复, 计算真实的方法LOD和LOQ的值。

| X1 | X2 | X3 | X4 | X5 | X6 | X7 |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0.0321 | 0.0298 | 0.0311 | 0.0309 | 0.0295 | 0.0306 | 0.0288 |
| 107 | 99 | 104 | 103 | 98 | 102 | 96 |

平均回收率 = 101%; 标准差 $S = 0.0011$; 变异系数 $RSD = 3.65\%$

- ◆ $LOD = t_{0.99} \times S = 3.143 \times 0.0011 = 0.0035 \text{ mg/L}$
- ◆ $LOQ = 3 \times LOD = 3 \times 0.0035 = 0.0105 \text{ mg/L}$