

海洋痕量分析数据作废述评*

钟炳南 陈秀雄

(广东省测试分析研究所)

在1982年联合国海洋学大会上,美国代表宣布七十年代以前有关的分析数据作废。这是令人震惊的,值得每一个分析工作者深思。

宣布以前的海洋痕量分析数据作废的主要原因是那些分析数据不准确。造成这种情况的原因是什么呢?如何提高分析数据的准确性和可靠性呢?本文试就这些问题进行讨论。

一、造成分析结果不准确的原因

在一切科学实验的过程中始终存在着误差。造成分析结果不准确的原因是很多的,既有系统误差,又有偶然误差;既有人为因素,又有客观原因。在诸多因素中,概括介绍以下几条主要的原因。

(一) 标准物质不一定标准

虽然分析方法各式各样,但大多数都是用相对比较法进行的,测定的试样要和标准物质比较才能计算含量。但标准物质的确定目前尚存在以下几方面的问题。

1. 有些标准物质并不标准,因所给出的标准物质的含量没有经过严格的鉴定,所以不一定可靠;有的标准物质甚至是自做的。

2. 有些标准物质虽然比较准确,但所含的基质与试样不一致。如环境样品中,测定 β 放射性强度使用KCl作标准,但与试样的基质完全不同,且 β 射线的能量也不一致。

3. 标准物质的含量范围与样品含量范围相差太大,也会出现误差。如1983年全国低本底 ^{90}Sr — ^{90}Y 参考标准源比对,由于所用标准源强度比待测样品大很多,结果相对误差竟达48%。

4. 不同产地的标准物质也会造成误差。

如用紫外分光光度法分析油类,用大庆原油和15号机油做标准测同一样品,结果也不一致。

所以,没有代表性的可靠的标准物质,必然影响分析结果的准确性,甚至出现几个数量级的误差。因此,确保分析结果准确性的首要问题就是,要有可靠的标准参考物质。

(二) 分析方法不一定可靠

不同的分析方法有不同的反应机理和使用不同的试剂,有不同的适应性和局限性,有不同的准确度和精密度,因而同一种物质用不同的方法分析时,结果不尽相同。如做油类分析时,用紫外分光光度法仅仅测定芳香烃的油类,自然和用荧光分光光度法测定的结果不一样。又如海水总 β 放射性测量,用PAN法沉淀效率高,富集核素多,结果比铁明矾法高10%。因此,在分析工作中应研究制定一种可靠的标准分析方法。

(三) 系统误差

在分析工作中,不可避免地出现一些系统误差,以下为影响分析结果准确度的主要因素。

1. 分析仪器安装调试时出现的误差。

2. 分析仪器性能好坏及其影响因素所引起的误差。

3. 校准分析仪器时所出现的误差。

4. 在分析工作中,试剂和纯水所带有的杂质能造成固有的干扰。在环境微量分析中经

* 本文得到中国科学院海洋研究所顾宏堪、周仲怀同志的帮助和审稿,谨致谢忱。

常用器皿与试剂中的金属含量 (毫微克/克) 表

含 量 ($\times 10^{-9}$)	元 素	锌	铁	钴	铬	银	铜
器皿与试剂							
HNO ₃		13	~2	0.02	72	~0.24	1.3
HCl		22	~1	0.09	1.1	<0.1	82
NaOH		<20	<900	5.5	60	<0.2	1
NH ₄ OH		2	<0.1	~0.009	<0.04	<0.1	6.0
二次蒸馏水		~1	<0.2	<0.02	~2	<0.02	1
聚氯乙烯		7×10^3	2.7×10^5	45	2	<5	630
聚四氟乙烯		9.3	35	1.7	<30	0.3	22
Millipore		2×10^3	330	13	1.7×10^4	5×10^{-2}	未检出

常发现,试剂和纯水的杂质有些直接干扰分析结果;而另一些杂质,与其他物质起反应后形成新的干扰物质。甚至连一些高纯试剂和二次蒸馏水也会有杂质。1968年,Robertson 用中子活化分析测定了常用器皿和试剂中的微量金属,结果见表。

由表中看出,试剂与器皿中的一些微量元素的含量,甚至比海水中的一些微量元素还要高。这些杂质会对微量分析造成很大的干扰。

5. 在进行分析试验时,惯用不良的操作技术或操作方式,也会造成系统的分析误差。

6. 选用的实验假定不充分,或系统地采用不纯的原料。

7. 取样方式、部位以及样瓶的吸附等也会造成一些系统误差。

(四) 偶然误差

任何分析实验都会不可避免地存在着环境的和人为的各种随机误差,这种误差的来源和大小都是很复杂且多变的,归纳起来主要有下面几种。

1. 环境误差主要是指实验室环境条件的变化。如温度、气压的变化,光照的变化,噪声的干扰和振动的影响等,都会给分析结果造成偶然误差。至于环境漂尘的多少和空气是否有污染等因素,则可严重影响痕量分析的结果。

2. 外界电场的变化对观测信号的感应干

扰,如测量仪器附近强电火花源所造成的干扰。

3. 实验室和所用实验器皿的清洁程度不同,也会产生不同的影响。所用的实验器皿是否用酸碱浸洗干净也应予以注意。

4. 实验操作技术的熟练程度和准确程度不同,也会有不同的结果。

5. 取样和样品保存不当会造成偶然误差。如取样是否有代表性;又如生物样品保存方法不同使失重不一样;还有对洗涤液中可溶性金属离子是否收集起来分析也是一个问题。

6. 样品处理中的偶然损失。如灰化方式是否得当也是很重要的。如对于含有As, Cs, Hg, Po 等挥发性元素,就要采用低温灰化的方式。分样是否均匀也应引起重视。

(五) 分析错误

任何工作都可能出现差错,分析工作也不例外。样品混错和读数、记录错误等较常见。

在分析实验工作中还可能会有一些意想不到的干扰,应加注意。

由于上面论及的仪器误差、标准物质的不可靠、各种系统误差、偶然误差及分析错误等多种影响因素,使分析结果造成很大的误差。同一个水样,不同实验室的分析结果相差可达两三个数量级。这不能不令人惊讶。对于谬误如此大的分析数据,不宣布作废又有何用?所以,分析工作者必须充分重视和认真对待这个问题。

二、提高分析结果准确度的措施

任何科学实验都希望得到与“真实值”接近的可靠结果。怎样才能避免上述问题而得到准确可靠的分析结果?对以前化费大量人力、物力、财力所取得的大量分析数据是不是要宣

布作废？有什么补救的办法？今后应该怎样控制分析质量？要解决这些问题，必须从以下几个方面着手。

（一）建立各种标准参考物质

为了得到可靠的分析结果，必须建立各种标准参考物质。国际上现在已经提出这样的要求，如果哪个实验室的分析结果要得到国际上的承认和采用，那么该实验室必须定期地测定国际标准参考物质。这个工作，国外在六十年代就开始了。1964年，Bowen制备甘蓝粉以其作为环境和生物样品分析用的标准参考物质，给环境微量分析带来了重大的变革。随着监测分析技术的发展，世界各国在七十年代后期动员大量人力物力组织专门机构，制备和鉴定标准参考物质并加以推广应用。如美国国家标准局（NBS），美国环境保护局（EPA）和国际原子能机构（IAEA）等，先后制备了几百种标准参考物质。为了提高我国的分析质量，使各个实验室的分析数据有可比性并提高分析精度，国家和各省市的标准计量局也应该制备和鉴定各种标准参考物质，发放到各分析单位应用。可喜的是，我国现已着手进行这一工作。如我国首批环境标准参考物质正在制备中，中国科学院原子能研究所方朝萌和苏宏渊等人，用中子活化分析测定其中二十多种元素的含量；又如中国科学院高能物理研究所屠树德等人，用仪器中子活化分析检验中国生物标准参考物质的均匀度；在地学方面，成都地质学院童纯函等人，用少量的国际标准物质CRB制备同类型的实验室标准参考物质S-CRB；考古方面，制备用于鉴定古瓷和青铜的两种标准参考物质。所有这些工作都是非常值得欢迎的。有了各种标准物质，对于确保现在的分析质量和检验以前的分析结果便有了依据。

（二）建立标准分析方法

因各实验室的仪器设备不同，因而分析方法也各有异，到底哪一种分析方法结果可靠？这是经常争论的问题。要解决这个问题，我国应建立几个有权威性的测试分析中心。委托他们利用世界上最先进的仪器设备和最先进的分

析技术，或最成功的经典方法，针对不同的项目建立一套标准的分析方法。在痕量分析中，还要使用严防污染的洁净实验室。其他实验室的分析方法，都要与标准分析方法进行比较和鉴定。

（三）分析质量控制

采用标准的分析方法和标准的参考物质控制分析质量，并对以前的分析数据进行归一处理。为了使以前的、现在的和将来的分析数据有连续性和可比性，为使以前的分析数据不至于宣布全部作废，为使今后的分析数据的质量得到可靠的保证，各实验室采用标准物质进行归一的方法是可行的。这种用于归一的标准物质应能保持长期的稳定性。不同的研究领域，可以根据不同的需要选用不同的归一物。如，对于海洋环境保护的微量分析，笔者曾建议到南极洲钻取千年前的冰块进行分析。我国现在已得到澳大利亚赠送的两百公斤南极万年前的冰块，应很好地加以利用。南极冰块不仅可以作为海洋痕量分析的标准参考物质，而且还可以作为地球受到三废污染程度高低的评价标准。不同国家不同地区的环境污染调查结果，用它归一后可以进行统一的评价，这样既能对地球各处的污染程度进行横向的比较，又能把以前的、现在的和将来的分析结果进行纵向比较。归一比较的方法是：把各项目选好的标准归一物质发放到各有关实验室，根据不同的仪器设备，用以前曾用过的分析方法和现在正在使用的分析方法分别对归一物进行分析，把各自的分析结果与标准答案进行比较，求出一个修正系数。用这个系数修正以前的分析结果，这样便可利用以前的分析结果了。不一定要把以前的分析数据宣布作废。经过归一处理的分析数据，必要时还可以存储在计算机的分析数据库中，便于实现分析数据利用的连贯性，这对分布规律演变的研究项目很有用处。同时能确保今后的分析质量，提高今后的分析精度。

（四）严格控制分析程序

要使各实验室的分析结果准确可靠，彼此有可比性，必须要制定一套各个实验室都共同

遵守的严格的分析程序。对每个分析项目的取样方法，样品的保存方面、预处理方法、干燥和灰化方法等都应作出统一的规定。痕量分析还应对各实验室使用的试剂和纯水提出严格的要求，才能避免出现“负值”并使结果可靠。分析测定步骤、计算方法及分析精度也应有明确的要求，只有这样才能以可靠的结果进行相互比较。

(五) 广泛组织分析测试工作的比对实验

要检查各个实验室的分析结果是否准确可靠，有必要进行内检和外检的比对实验。分析人员自己可以进行内检：用已知含量的标样和被测试样进行对照分析，或用较成熟的经典方法和现在所用的新方法对同一样品进行对比分析，这些都是用得较多的方法。外检方法可在不同的分析技术人员之间、实验室之间、国家之间进行比对实验。国际原子能机构所属的摩纳哥国际海洋放射性实验室，于1970—1973年组织了三次海洋放射性分析方法的比对。国际计量局（BIPM）在1972—1978年组织了单能快中子通量密度的测量比对，误差约2%，取得较好的结果。这些测试分析比对工作，对于各实验室找出差距、提高分析精度是很有帮助

的。

(六) 减少误差，提高精度

分析工作中的系统误差和偶然误差的各种表现形式，都应在分析实验过程中尽量避免和注意克服。每一个有责任心的分析工作者不仅要千方百计地减少分析误差，而且要千方百计地提高分析精度，这是一个不断学习和不断提高的过程。

采取上面的六项措施后，分析结果的准确度肯定会得到提高。

三、希望与建议

以前的分析工作，由于种种原因使某些分析结果误差较大，都是很自然的。但不少研究工作要求分析数据有连贯性，为了利用以前的分析数据和确保今后的分析质量，希望国家标准计量局等有关单位制备、鉴定和发放各种类型的标准参考物质；各地区成立有权威性的测试分析中心，建立一套标准的分析方法，包括建立现代化的防污染和洁净实验室，组织各种分析方法的比对。这是提高我国分析质量迫切需要解决的大问题。

（参考文献略）

COMMENT ON THE ABOLITION OF OCEAN TRACE ANALYSIS DATA

Zhong Bingnan and Chen Xiuxiong

(Guangdong Test Analysis Institute, China)

Abstract

This paper attempts to make a comment on the abolition of ocean trace analysis data. The reasons for inaccurate results of analysis are expounded. A variety of Remedial measures to ensure the analysis quality are proposed, including: establish, evaluate, and issue Standard Reference Materials, and group them together. This will help to raise the analysis quality.