

## 从几次国际实验室间的校准结果看 提高海洋化学分析准确度的途径

李兆龙

(浙江省科技情报研究所)

在海洋研究中, 每年都要发表大量的海洋化学分析数据, 这些数据的准确性与可比性是海洋工作者极为关心的问题。然而, 在文献中对同一海域相似样品的分析结果可相差百分之几十甚至数倍, 是屡见不鲜的。究竟是取样条件的差异还是分析方法的不同, 或者是沾污造成的呢? 为此, 国际海洋考察理事会组织过几次实验室间的校准, 有些国家之间亦进行过某些元素的比对测量。

从校准结果来看, 有些元素的测定结果相互间符合得较好, 但大部分元素的测定结果分散性相当大, 结果相差一个数量级的也并非是个别情况。本文将简单介绍最近几年来几次国际校准的结果, 即: 海水中痕量金属的测定; 海水中汞的测定; 海洋植物样品中重金属的测定; 海水中溶解氧的测定和海水取样器的比较。通过对结果的分析, 指出了提高分析准确度的途径。

### 一、几次国际实验室间的校准结果

#### 1. 海水中痕量金属的校准

1981年, 国际海洋考察理事会组织了第4次海水中痕量金属的实验室校准, 有14个国家43个实验室参加了这次校准工作。这些国家是: 加拿大、丹麦、联邦德国、芬兰、法国、民主德国、冰岛、爱尔兰、摩纳哥、荷兰、挪威、苏联、英国、美国。

海水样品以冷冻状态或酸化状态送到每个实验室, 各实验室用自己惯用的方法分析了Cd, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni和Zn, 表1列出了已剔除远离平均值的测定结果<sup>(1)</sup>。

#### 2. 海水中汞的校准

1982年有15个国家36个实验室参加了海水中汞的测定。参加的国家是比利时、丹麦、芬

表1 海水中痕量金属的校准结果 ( $\mu\text{g/L}$ )

样品序号		痕量元素		Cd		Cu		Fe		Pb		Mn		Ni		Zn	
		酸化	冷冻	酸化	冷冻	酸化	冷冻	酸化	冷冻	酸化	冷冻	酸化	冷冻	酸化	冷冻	酸化	冷冻
样品 I	平均值	0.097	0.068	0.92	0.40	1.76	1.81	0.79	0.64	0.23	0.18	0.42	0.35	6.55	3.69		
	标准偏差	0.084	0.040	0.72	0.46	1.23	2.02	0.55	0.61	0.09	0.16	0.34	0.23	1.97	1.42		
样品 II	平均值	0.100	0.055	0.71	0.48	1.17	1.57	0.53	0.33	0.18	0.20	0.46	0.33	9.58	6.52		
	标准偏差	0.086	0.021	0.55	0.59	0.67	1.45	0.55	0.22	0.11	0.19	0.52	0.34	2.92	2.66		
样品 III	平均值	0.244	0.186	2.58	1.67	3.79	3.07	0.60	0.41	0.52	0.39	1.10	0.94	8.86	5.59		
	标准偏差	0.094	0.075	1.34	0.52	1.72	1.48	0.47	0.19	0.17	0.21	0.76	0.56	2.42	2.31		

兰、法国、联邦德国、爱尔兰、荷兰、挪威、西班牙、瑞典、英国、美国、日本、加拿大、冰岛。共有三种样品, 一种是天然海水样品, 另外两种是添加了不同量汞的海水样品。大部分实验室用冷蒸汽原子吸收光谱法测定, 有少数实验室采用中子活化分析、冷蒸汽原子荧光测定法和差示脉冲阳极溶出伏安法测定, 结果列于表 2<sup>(2)</sup>。

表 2 测定海水中汞的实验室间校准结果

测定结果	天然海水 (ng/L)	天然海水 + 汞添加剂 I (ng/L)	天然海水 + 汞添加剂 II (ng/L)
平均值	9.1	25.0	151
最小值	2.2	16.9	70
最大值	93.8	658	385
标准偏差	8.9	9.3	24

### 3. 海洋植物中重金属元素的校准

1982年, 比利时、丹麦、民主德国、芬兰、挪威、波兰、瑞典、英国、美国共 9 个国家 14 个实验室参加了海洋植物中重金属测定的

校准工作。每个实验室收到了 4 种样品: 约 12 g 大叶藻, 称为 E-I 样品; 约 12g 大叶藻 + 待测金属添加剂, 称为 E-II 样品; 约 50ml 经  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  消化后的大叶藻溶液; 称为 E-III 样品; 约 50ml 混合标准溶液, 称为 S-I 样品。样品在各实验室中采用不同的消化和测定方法, 分析了 Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn 等元素, 校准结果见表 3<sup>(3)</sup>。

### 4. 海水中溶解氧的校准

1981年, 苏美两国进行了海水中溶解氧的测定, 所用方法均为温克莱法, 只是美国采用微量滴定方法, 苏联采用常量滴定方法。结果如表 4 所示<sup>(10)</sup>。

### 5. 海水取样器的比较

有 9 个国家和地区 (加拿大、联邦德国、民主德国、冰岛、日本、马来西亚、荷兰、美国, 以及南部朝鲜) 14 个实验室参加了海水取样器的比较工作。一个好的取样器应该不吸附痕量金属, 亦无金属杂质从取样器中被海水溶解下来。通过对几种金属元素的分析, 比较了

表 3 海洋植物中重金属元素的实验室间校准结果

样 品	结 果	Cd Cr Cu Fe Mn Ni Pb Zn							
		(ppm)							
E-I	平均值	1.03	1.4	5.86	296	981	1.7	1.26	103
	最小值	0.38	1.1	3.20	161	535	0.8	0.27	23
	最大值	1.41	19.0	10.1	480	1599	7.2	5.00	124
	变差系数(%)	53	169	39	15	12	113	30	5
E-II	平均值	14.6	1.7	20.9	421	809	2.5	7.9	129
	最小值	7.2	1.5	3.0	231	420	1.2	2.8	28
	最大值	25.8	21.0	24.5	496	1303	7.3	12.9	139
	变差系数(%)	37	151	72	26	30	76	48	65
E-III	平均值	9.7	43	102	7.06	14.1	68	77	1.23
	最小值	6.8	31	75	7.50	10.3	50	42	1.10
	最大值	17.0	66	140	6.53	15.1	89	146	1.41
	变差系数(%)	33	34	16	5	11	19	44	7
S-I	平均值	1.04	2.02	3.01	3.15	2.07	3.02	4.93	0.65
	最小值	0.95	1.57	2.84	2.90	2.00	1.65	4.10	0.58
	最大值	1.23	2.13	6.40	3.37	2.70	3.66	5.26	0.70
	变差系数(%)	7	11	32	5	9	24	8	6

表4 测定海水中溶解氧的校准结果(ml/L)

海水深度 (m)	苏 联 美 国		
41	平均值	6.40	6.42
	最小值	6.39	6.13
	最大值	6.41	6.42
	标准偏差	0.01	0.03
91	平均值	5.06	5.04
	最小值	5.04	5.01
	最大值	5.09	5.14
	标准偏差	0.02	0.04
110	平均值	1.12	1.12
	最小值	1.07	1.03
	最大值	1.18	1.26
	标准偏差	0.04	0.06
120	平均值	0.40	0.48
	最小值	0.31	0.46
	最大值	0.47	0.50
	标准偏差	0.04	0.01
130	平均值	0.63	0.64
	最小值	0.62	0.54
	最大值	1.26	0.80
	标准偏差	0.06	0.08
140	平均值	0.34	0.32
	最小值	0.29	0.21
	最大值	0.53	0.44
	标准偏差	0.04	0.08

表5 不同取样器取样效果的比较

分元 析素	取 样 器				吊 索		
	改进的 Go-Flo	Go-Flo	Hydro-Bios	Niskin	包钢 塑料索	不 锈钢	凯 夫拉
Cd	好	差	中	好	好	中	中
Cu	好	差	中	好	好	中	中
Fe	好	中	差	好	好	差	中
Mn	好	好	好	好	好	好	中
Ni	好	好	中	好	好	中	中
Zn	好	中	中	中	好	中	中

四种取样器，它们是（1）改进的 Go-Flo 取样器；（2）Go-Flo 取样器；（3）Niskin

取样器；（4）Hydro-Bios 取样器。取样器所用的吊索有包塑料钢索；凯夫拉（一种聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的商品名）索和不锈钢索。经过比较，认为采用包塑料钢索的改进的 Go-Flo 取样器为最好，结果列于表 5<sup>(5)</sup>。

## 二、几点看法

从几次国际实验室间的校准结果来看，有些共同之处是十分明显的。

### 1. 低浓度样品的测定误差大

海水中有些元素的含量很低，如 Hg, Cd, Cr, Ni 等，这些元素的含量稍高于或接近于某种分析方法或仪器的检测限，再加上可能引进的沾污，误差比较大是可以理解的。在这类样品中，若加进待测元素以提高浓度，则分析准确度有所改善（见表 2 和表 1 中的样品 III）。同一样品中浓度高的样品显然分析误差比较小，如 Mn, Fe, Zn 等元素含量比较高，分析方法也比较成熟，因此，结果的准确度普遍比较高。

### 2. 固体样品的分析误差大

在测定海洋生物样品时，由于样品的处理方法不同，会引起较大的误差。大部分实验室采用湿法消化，个别实验室用干法灰化，各实验室用的消化程序多种多样，由于引进的酸类对原子吸收光谱测定的干扰程度不同，所得结果就大相径庭。测定溶液样品尤其是标准溶液时，准确度比较高，这是因为分析方法的建立往往是在理想的溶液条件下进行的。由于生物样品基体的多样性和复杂性，对基体影响的研究不多。因此，每个实验室建立的方法，难以完全适应各种生物样品的分析，尤其是在用仪器进行多元素分析时，问题更为突出。

### 3. 数据的分散性相当大

除了标准溶液和氧的分析结果以外，大部分痕量元素的分析标准偏差超过 50%，有的竟偏离平均值 10 倍以上，最大值与最小值甚至可相差 40 倍以上。部分实验室虽多次参加过国际实验室间的校准工作，但结果总是比较差，即使对于标准溶液亦有很大的分析误差，这说

明, 这些实验室的分析方法没有过关, 对这类实验室提供的文献数据的可靠性是值得怀疑的。

#### 4. 海水中溶解氧的测定结果令人满意

苏美两国关于海水中溶解氧的测定结果, 符合得相当好, 在深度110m以上, 含氧量高, 相互间的结果符合在0.3%以内, 在氧浓度下降一个数量级的海水中最大相差亦不超过20%。

### 三、提高分析准确度的途径

#### 1. 取样

测定海水中痕量金属元素时, 对采水要求很严, 稍有不慎, 就会沾污。为此, 选择合适的取样器至关重要。Schaule等<sup>[6]</sup>指出, 聚氯乙烯和橡胶取样器可溶出比海水中Pb离子高千倍的 $Pb^{2+}$ ; 而不锈钢取样器可溶出高百倍的 $Pb^{2+}$ 。文献<sup>[7]</sup>比较过GO-F10取样器和聚四氟乙烯取样器, 对测定表层海水中Cd, Cu, Pb, Zn的影响。前面已经指出, 对于海水采样以采用改进的Go-F10取样器为最好。海水中细小的悬浮体有时会富集某些元素, 这个问题也应引起重视。

生物样品的取样过程中, 同样要防止取样装置、包装材料以及运输过程中引进沾污。样品的代表性和均匀性, 必须得到确认。只有确保分析样品没有受到任何污染, 这样的测定数据才是有意义的。

#### 2. 样品的贮存

取样后的水样或生物样品, 由于受到船上实验设备和条件的限制, 往往需要贮存样品, 以备送到岸上实验室分析。选择合适的贮存容器与贮存条件, 同样十分重要。贮存容器在海水或酸化海水作用下, 不能析出待分析的痕量元素, 也不能吸附待测元素。常用的贮存容器材料有, 聚乙烯、聚四氟乙烯、硼硅酸盐玻璃等。由于这些材料本身存在的痕量元素不同, 容器的选择可视待测元素而异, 不宜笼统地说一定是某种材料制的容器为最好。在存放过程中, 为了不使挥发性元素损失, 采用冷冻保存

是必要的。在非密封贮存时, 要防止从环境中引进污染。比如, 在有大量汽车废气排出的大气环境中, Pb的污染是十分严重的。

#### 3. 分析方法的选择

测定方法的选择直接决定了分析结果的准确性, 方法选择不当, 结果不是偏低就是偏高。例如, 用螯合离子交换法预富集海水中的Cd, Cu和Pb时, 如果样品事先未经过紫外线氧化处理, 结果就会偏低<sup>[8]</sup>。在测定海水中的痕量金属Cd, Cu, Ni, Pb, Zn时, 可以采用甲基异丁酮萃取-原子吸收光谱法、氟里昂萃取-原子吸收光谱法和阳极伏安溶出法等方法。但是, 对同一样品用上述方法分析后的结果表明, 第二种方法的精确度为最好<sup>[9]</sup>。

选择生物样品的消化方法也很重要。通过对照表明, 当用原子吸收光谱法进行分析时, 应避免使用 $HClO_4$ 消化, 凡使用 $HClO_4$ 消化的实验室, 其结果均偏离平均值很大。

当采用计算机程序滴定海水中的碱度时, 计算机程序的选择, 直接影响分析的准确度。要想获得HCl电位法测定碱度的准确度和精密程度均达0.1%的分析结果, 只有采用ALFINI或CF程序才有可能, 而用老式的ALCT或GE-OSECS程序是无法达到的<sup>[4]</sup>。

#### 4. 标准样品问题

为了检验各实验室所建立的分析方法, 最好能用标准样品来验证。然而, 目前这种标准样品很缺。我们希望, 在国际上要建立一套完整的标准样品(包括海水、各种海洋生物样品、岩石、矿石等), 供各国海洋分析工作者参考, 国内也应该有若干标准样品, 这样可使每个实验室对自己建立的方法有一个正确的估价, 避免出现系统偏差。在国际实验室间校准工作中, 有些实验室就是对标准样品溶液的分析, 也会出现10—50%的误差, 甚至对有些元素连数据也给不出来, 分析实际样品的误差更是可想而知的了。由此可见, 建立一套系统的标准样品问题, 是一个十分紧迫的问题。

#### 5. 空白值测定

分析痕量元素时, 测定程序的空白值是十

分重要的,尤其是Cd, Pb等元素,空白值是不能忽略不计的。要取整个分析流程的空白值,不能只考虑试剂引进的空白值。空白值应该稳定在某一个值,实验室若处在大气污染的环境中,则可能使有的元素的空白值发生波动。应该指出,在国际实验室间的校准结果中,有的实验室并未报告空白值,这说明有些分析工作者对这个问题未予足够的重视。

#### 6. 避免计算上的差错

在多次国际实验室间校准数据中,常常发现有的结果偏离平均值一个数量级左右,其中部分原因是数据计算上的粗枝大叶,稀释倍数、单位换算等均要认真记录和复核。只要仔细复算,这种计算上的差错是能够完全避免的。

#### 7. 加强实验室间的互校工作

通过实验室间的互相校准,可以了解国际上的分析水平,也能够比较正确地评价自己实验室的分析水平,发现存在的问题,从而改进自己的工作。因此,加强国际上的实验室间的校准工作,开展国内实验室间的校准工作,无

疑对于提高分析准确度是颇有裨益的。

#### 参 考 文 献

- [1] Bowers, J. M. *et al.*, 1981. *Mar. Chem.* 10:173.
- [2] Olafsson, J., 1982. *Mar. Chem.* 11: 129.
- [3] Brix, H. *et al.*, 1983. *Mar. Chem.* 12:69.
- [4] Barron, J. L. *et al.*, 1983. *Deep-Sea Research* 30:(4A)441.
- [5] Bowers, J. M., H. L., Windom, 1982. *Mar. Chem.* 11:71.
- [6] Schaule, B., C. C. Patterson, 1980. *Lead in the Marine Environment*. Pergamon Press, Oxford, pp. 31-43.
- [7] Spencer, J. *et al.*, 1982. *Mar. Chem.* 11:403.
- [8] Sturgeon, R. E. *et al.*, 1980. *Anal. Chem.* 52:1585.
- [9] Briigmann, L. *et al.*, 1983. *Mar. Chem.* 13:327.
- [10] Чернякова, А. М. И ДР., 1983. *Океанология Вып. 23, СТР.681.*