

用作数据库设计和编写输入、输出表的依据；二是用于系统维护，没有数据字典，系统将难以维护管理。

数据字典是数据项的集合，它包括下述内容：数据项名称、代码、说明、类型、单位、长度、取值范围、数据集编号、更新频率、输入模块编号、输出模块编号。

事实上，数据字典中的某些内容，只有在系统设计完成之后才能确定，这里提出的是初步编制的数据字典。

系统分析的最后成果是系统分析报告，它的基本内容就是本文所阐述的各个部分的具体化。系统分析报告既是系统分析阶段的总结，又是下阶段——系统设计的依据。

参 考 文 献

[1] 程声通等,环境科学, 10(2),57(1989).

[2] 朱三元,自然杂志, 4(7),544(1986).

(收稿日期: 1989 年 1 月 21 日)

标准物质在生物物质痕量元素分析中的作用

潘 秀 荣

(国家标准物质研究中心)

一、生物物质痕量元素分析的重要性

近 20 年来随着环境科学、医学、生物学、食品工业和农业的发展，生物物质痕量元素分析技术有了很大的进展。生物物质中痕量元素的分析结果具有较大的科学价值、经济效益和法律意义。所以分析结果的可靠性至关重要。自七十年代以来，国际上曾多次举行学术讨论会，研讨痕量组分的分析技术及其分析结果的可靠性问题。如痕量分析中的准确度 (1974. 10)；环境测量的方法和标准 (1976. 9)；痕量有机分析 (1978. 4)；第二次国际生物标准物质学术讨论会；痕量分析中的准确度 (1987. 9)；环境样品和标准物质中的痕量分析；第三次国际生物标准物质学术讨论会等国际会议。

从上述国际学术讨论会的主题与频繁程度不难看出，国际上越来越重视发展生物物质的痕量分析技术，并通过生物标准物质的研究与应用保证分析结果的可靠性。

二、生物物质中痕量分析的难点

1. 生物样品的均匀性及稳定性差，基质复杂，这给取样、样品保存和样品处理带来了困难。

2. 生物样品处理过程复杂易发生损失和沾污。如用酸溶解消化牛奶，Cu、Cr 等元素的回收率在 0.01 $\mu\text{g/g}$ 浓度水平时，仅有 10%^[1]。又如血液中的 Pb 实际含量 < 40 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ ，而分析结果却在 120—240 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ 之间^[2]。

3. 生物体内痕量元素的作用往往与价态有关，仅仅分析痕量元素的总量是不够的。如锡，ppb 级的三丁基锡对水生生物有较大的毒害，而二丁基锡则无毒害^[3]；又如金属蛋白质的研究揭示了与蛋白质相关的痕量金属元素对其结构与功能有重要作用。金属酶的生物特性依赖于蛋白质和金属离子的存在。

4. 分析结果的解释与应用需要特别慎重。在引用分析结果时，应该评价分析结果

的可靠性;要了解样品在空间与时间上的特殊性;被测元素在生物物质中的存在形态。如果随便引用分析结果,有可能做出错误的判断。

三、生物物质中痕量元素分析结果的可靠性更赖于生物标准物质的发展

不少痕量分析专家切身感受到痕量分析技术的发展在某种意义上讲,依赖于痕量组分标准物质的发展。生物物质痕量组分的复杂性更增加了这种依赖性。1971 年美国 NBS 研制出第一个植物中痕量元素标准物质,即果叶标准物质^[4],给出了 20 个痕量元素的保证值和 12 个痕量元素的参考值;1972 年美国 NBS 又研制出第一个动物组织的标准物质,即牛肝^[5],给出了 13 个痕量元素的保证值和 11 个痕量元素的参考值。这两种标准

物质的问世,在国际范围内推动了生物物质中痕量元素分析技术的发展。从已发表的痕量分析方面的文献中可以清楚地看到这一点。

Parkany 博士曾列举了如下的例子^[6]说明标准物质在提高分析结果准确度方面的作用:一个分析者用相同的试剂和仪器在同一天两次测定脱脂奶粉中 Pb、Cd、Hg。第一组测定用 Pb、Cd、Hg 标准溶液标准仪器,第二组测定用脱脂奶粉标准物质校准仪器。两组分析结果列于表 1。

表 1 中的有效真值是指在国际上选择的最好的十个实验室合作分析的结果。表中数据清楚地表明,使用基质相同、痕量元素含量又相近的标准物质校准仪器可以显著地提高分析结果的准确度。如 Hg 的分析结果与有效真值的偏差从 +233% 降到 +33%;Pb 的

表 1 脱脂奶粉中铅、镉、汞的分析结果 ($\mu\text{g/g}$)

毒性元素	未用 CRM	使用 CRM	有效真值	法律最大允限
Pb	0.055 ± 0.002	0.017 ± 0.002	0.019 ± 0.0003	0.20 ± 0.01
Cd	0.008 ± 0.001	0.033 ± 0.001	0.0300 ± 0.00001	0.010 ± 0.01
Hg	0.001 ± 0.0005	0.0004 ± 0.0005	0.0003 ± 0.00001	0.010 ± 0.001

偏差从 +189% 降至 -10%;Cd 的偏差从 -73% 降至 +10%。表中数据还说明,准确分析结果的重要性,如果不采用标准物质保证分析结果的可靠性,就可能将已超过法律最大允限 2 倍的 Cd 含量,错误地判断为在允限之内,会发生有法难依,使奶粉食用者受到毒害的情况。

四、生物标准物质的进展

目前国内外已有或正在研究的植物、动物和人体组织中痕量元素的标准物质已有数十种,概述于表 2 中。

表 2 所列生物标准物质大都给出了主要组分、次要组分和有益、有害的痕量组分。定

值元素 40 个左右。如美国 NBS 正在研究的人肝标准物质给出约 40 个元素的保证值或参考值。为了进一步了解生物标准物质的成就,现将几种典型的生物标准物质的保证值、参考值和主要分析方法列于表 3 中。

表中括弧里的数据是参考值,未给出不确定度。所列生物物质中的主要和次要元素含量一般在百分之几到千分之几,保证值的相对不确定度大都在 $\pm 10\%$ 之内;痕量元素的含量在 ppm—ppb 级。保证值的相对不确定度大都在 $\pm 5\%—\pm 30\%$ 。

从表 2 和表 3 可以看出中国在生物标准物质的研究方面已取得了可喜的成绩,并日益发展。

续表 2

类 别	标准物质名称	编 号	已有或正在研究	国 别	主要研制单位
动 物	啤酒酵母	SRM ₁₅₆₉	已有	美国	NBS
	小球藻	NIES _{No.5}	已有	日本	国立公害研究所
	贻贝	NIES _{No.6} MA-M-2/TM	已有 已有 正在研究	日本 国际原子能委员会 中国	国立公害研究所 IAEA 生态环境中心
	鱼肉	MA-A-2/TM	已有	国际原子能委员会	IAEA
	干桡足亚纲	MA-A-1/TM	已有	国际原子能委员会	IAEA
	牡蛎	SRM ₁₅₆₆	已有	美国	NBS
	牛肝	SRM ₁₅₇₇	已有	美国	NBS
	牛奶(粉)	SRM ₁₅₄₉ CRM ₀₆₃	已有 已有 正在研究	美国 欧洲共同体 中国	NBS BCR 国家标准物质 研究中心
	牛血清		正在研究	中国	医学科学院
	猪肝	GBW ₀₈₅₅₁	已有	中国	商品部食品检测所
	猪血	SRM ₉₃₃	已有	美国	NBS
	动物血	A-13	已有	国际原子能委员会	
	肌肉	H-4	已有	国际原子能委员会	
	马肾	H-8	已有	国际原子能委员会	
人 体 组 织	骨粉	H-5	已有	国际原子能委员会	
	尿中痕量元素	SRM ₂₆₇₀	正研究 已有	中国 美国	医科大学 NBS
	尿中氟	SRM ₂₆₇₁	已有	美国	NBS
	尿中汞	SRM ₂₆₇₂	已有	美国	NBS
	人血清	SRM ₉₀₉	已有 正研究	美国 中国	华西医科大学
	血中铅		正研究	美国	NBS
	人肝		正研究	美国	NBS
	头发	NIES _{No.5}	已有 正研究	日本 中国	国立公害研究所 上海原子核研究所

五、生物标准物质的作用

使用植物、动物及人体组织标准物质校准分析仪器、评价分析方法的准确度和对测量过程进行质量控制。保证各实验室的分析结果具有时间和空间上的可比性。标准物质的使用方法概述如下：

1. 校准分析仪器

分析工作中使用的各种分析仪器基本上是相对比较仪。需用已知的标准校准。为了消除基体效应的影响，要求标准与被测样品的基体组分尽量相近。然而分析工作者习惯采用自配的标准溶液校准仪器，这不但可能掩盖基体效应引入的系统误差，而且各自配制的标准溶液可能存在不一致性，难以使分析结果具有可比性。表 1 中的数据充分说明了这一点。用标准物质校准仪器非常方便。在仪器正常使用的情况下，用标准物质对仪器进行两点或者多点校准，也可以采用标准添加法。

2. 评价和提高分析方法的准确度

在处理生物样品的过程中，痕量元素的沾污与损失随时都可能发生。为此通常用加标法测定回收率。然而由于生物样品中痕量元素存在形态的复杂性，机械地加标往往不能反映实际情况。所以近年来，越来越多的有经验的分析学家采用相应的标准物质评价样品处理过程中被测痕量元素的回收率。这样测得的回收率能反映实际情况。如果经多次实验，测得的回收率虽然明显偏高或者偏低，但数据稳定，还可用其校正测量结果；将标准物质当作一个被测样品，对其进行分析，分析结果与标准物质的保证值相比较，评价分析方法的准确度。假定分析结果为

$$\bar{X} \pm t_{0.95} \frac{s}{\sqrt{n}},$$

标准物质的保证值为 $A \pm U_0$ 。若

$$|\bar{X} - A| \leq \left[\left(t_{0.95} \frac{s}{\sqrt{n}} \right)^2 + U^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

则表明了分析过程不存在明显的系统误差，可用分析方法的随机误差近似地表达分析方法的准确度。若

$$|\bar{X} - A| > \left[\left(t_{0.95} \frac{s}{\sqrt{n}} \right)^2 + U^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

则表明分析方法存在明显的系统误差，应设法消除。

3. 用于分析过程的监控

当分析稀有或者贵重样品时，为了节省样品，又能确保分析结果准确可靠，可用相应的标准物质进行平行测定。如果标准物质的分析结果与其保证值一致，则表明分析过程处于良好的统计控制中，被测样品的测定结果是准确可靠的。

4. 用于长期检测工作的质量控制

环境监测，临床分析和食品检验工作均属长期例行检测工作。随着时间的变迁，检测条件必然发生变化。但变化应控制在允许的范围以内。为此可在长期的检测工作中，定期的测定一种相应的标准物质，以标准物质的保证值 A 为中心线，将每次测定的结果与时间（或者序号）分别标记在纵坐标与横坐标上，构成长期检测过程的一致性质量控制图。这种质控图可以暗示检测过程是否存在系统偏差，偏差的大小与方向，偏差发生的时间；若不存在系统偏差，还可通过数据的波动范围估计检测方法的再现性精密度。

5. 评价和提高合作实验结果的精密度与准确度。

国际性、区域性和国内的合作实验日益发展。由于参加合作实验的各实验室的条件和技术水平，不可能完全相同，所以实验室间的再现性精密度比实验室内的精密度明显的差，有时甚至存在系统误差。实验室间的再现性精密度是否符合统计规律，测量结果是否存在系统误差，如何消除系统误差，提高实验室间的再现性精密度，这是合作实验中最重要的问题。在合作实验中常采取如下三种

方式运用标准物质解决上述问题:

(1) 在正式样品测定之前,合作实验的组织者把标准物质作为未知样品分发给各实验室。将各实验室的测定值与标准物质的保证值进行比较,从而评价各实验室测量工作的质量,以指导下一步工作。

(2) 合作实验的组织者在分发被测样品时,将相应的标准物质作为一个已知样品发给各实验室。各实验室可用标准物质的保证值 A 和观测值 $\bar{X}_i$ 之差校正其工作曲线的固定系统误差;用 $\bar{X}_i/A$ 除以工作曲线上各点数据,以校正工作曲线的相关性系统误差。这样可以显著地提高合作实验室间结果的一致性,增加合作实验结果的可靠性。

(3) 合作实验的组织者在分发被测样品时,把相应的标准物质作为一个密码样品发给各实验室。用标准物质的保证值 $A \pm U$ 和实验室观测值 $\bar{X}_i$ 的总平均 $\bar{\bar{X}}$ 及

$$s_a \left(s_a = \left(\frac{\sum (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}{m-1} \right)^{1/2}, \right.$$

其中 m 代表实验室数目)

评价合作实验结果的可靠性。若

$$|\bar{\bar{X}} - A| \leq \left[\left(t_{0.95} \frac{s_a}{\sqrt{m}} \right)^2 + U^2 \right]^{1/2},$$

则可判断合作实验所得被测样品的测定结果是可靠的,可用随机误差近似地表达结果的准确度。

6. 标准物质用于技术仲裁

无论是贸易中的商品质量检验还是依法进行的其它检验或监测,均可能发生争议。仲裁机构或者争议的双方可以选用一个合适的标准物质做为未知样品进行分析测定。若争议的一方测得结果与保证值一致,表明这一方的数据是可靠的,若双方均未测得与保证值相一致的结果,应寻找原因,改进测定过程。

六、研制生物标准物质的要点^[7]

分析技术的发展与标准物质的研究应用是相互促进的,有条件的实验室不但应该注重标准物质的使用,还可以从事标准物质的研究。从事标准物质研究时,应注意如下几个要点:

1. 通过初步研究确定候选物

通过初步研究,选择基体组成和欲测元素含量水平有代表性、均匀性和稳定性能满足要求、能重复制备、并具有一定制备量的物质作为标准物质的候选物。

2. 研究制备方法、制备物的均匀性和稳定性。

首先研究能获得物质良好均匀性和稳定性的制备方法。如取样、干燥、粉碎、混均、灭菌、分装方法和贮存条件等。在制备过程中用高精密度的分析方法对物质的均匀度进行初步检验。分装后进行均匀度最终检验。在均匀度检验之前,应确定取样方式、样本数、每个样本的样品量和均匀性的判据。对制得的样品用高精密度的方法监测物质的特性随时间的变化,确定标准物质的有效期。

3. 定值方法的研究

标准物质的保证值当做相对真值使用。因而标准物质保证值的准确度水平应比实际分析工作的高 3—5 倍。标准物质的定值方法必须是无明显系统误差的高精密度的方法。常用的定值方法有如下三类:

(1) 绝对法(需要两人分别操作);(2) 两种以上不同原理的可靠性方法进行独立分析;(3) 多个实验室合作实验。表 3 中所列美国 NBS、SRM₁₅₇₂ 和 SRM₁₅₄₉ 就是采用(2)法定值;中国的 GBW₀₈₅₀₄、GBW₀₈₅₅₁ 和日本的 NIES_{No.6}、NIES_{No.5} 采用(2),(3)结合的方式定值。

4. 保证值及不确定度的给定

无论采用那种方法定值,必须是在确认各组数据之间不存在明显差异之后,才能用

表 3 几种生物标准物质的保证值与参考值 ($\mu\text{g/g}$)

元素名称 Ca	甘 兰 GBW ₀₈₀₀₁	柠 檬 叶 SRM ₁₅₀₁	胎 贝 NIES _{No.1}	奶 粉 SRM ₁₄₀₇	猪 肝 GBW ₀₈₀₀₁	人 头 发 NIES _{No.1}	主要分析方法**
Ca	0.792 $\pm$ 0.036*	3.15 $\pm$ 0.10*	0.13 $\pm$ 0.01*	1.30 $\pm$ 0.05*	197 $\pm$ 14	728 $\pm$ 30	a,b,c,d,e,f
Mg	0.184 $\pm$ 0.004*	0.58 $\pm$ 0.03*	0.21 $\pm$ 0.01*	0.120 $\pm$ 0.003*	747 $\pm$ 52	208 $\pm$ 10	a,b,c,e,f
K	1.45 $\pm$ 0.08*	1.82 $\pm$ 0.06*	0.54 $\pm$ 0.02	1.69 $\pm$ 0.03*	1.15 $\pm$ 0.04*	34 $\pm$ 3	a,b,c,d,e,n
Na	0.757 $\pm$ 0.016*	160 $\pm$ 20	1.00 $\pm$ 0.03*	0.497 $\pm$ 0.010*	0.233 $\pm$ 0.008*	26 $\pm$ 1	a,b,c,e
Cl		(414)		1.09 $\pm$ 0.02*		(250)	e,k
P	0.34 $\pm$ 0.02*	0.13 $\pm$ 0.02*	(0.77*)	(1.05*)	(1.3*)	(165)	e,f
S		0.407 $\pm$ 0.009*		0.351 $\pm$ 0.005*			d,k
N	2.8 $\pm$ 0.2*	(2.86*)			10.86 $\pm$ 0.10*		m,n
Al		92 $\pm$ 15	(220)	(2)		(240)	
As	0.056 $\pm$ 0.012	3.1 $\pm$ 0.3	9.2 $\pm$ 0.5	(0.0019)	0.044 $\pm$ 0.008		a,c,e,f,i,h
Ba		21 $\pm$ 3				(3.2)	d
Cd	0.029 $\pm$ 0.006	0.03 $\pm$ 0.01	0.82 $\pm$ 0.03	0.0005 $\pm$ 0.0002	0.067 $\pm$ 0.004	0.20 $\pm$ 0.03	a,c,d,e,h
Cr		0.8 $\pm$ 0.2	0.63 $\pm$ 0.07	0.0026 $\pm$ 0.0007	(0.20)	1.4 $\pm$ 0.2	a,c,d,e
Cu	3.00 $\pm$ 0.20	16.5 $\pm$ 1.0	4.9 $\pm$ 0.3	0.7 $\pm$ 0.1	17.2 $\pm$ 1.0	16.3 $\pm$ 1.2	a,c,d,e,f,h
Co		(0.02)	(0.37)	(0.0041)	(0.100)	(0.10)	
I		1.84 $\pm$ 0.03		3.38 $\pm$ 0.02			d,e,l
Fe	52.0 $\pm$ 3.2	90 $\pm$ 10	158 $\pm$ 8	(2.1)	0.105 $\pm$ 0.008*	225 $\pm$ 9	a,b,c,e,f
Pb	0.28 $\pm$ 0.09	13.3 $\pm$ 2.4	0.91 $\pm$ 0.04	0.019 $\pm$ 0.003	0.54 $\pm$ 0.04	(6.01)	a,d,g,h
Hg		0.08 $\pm$ 0.02	(0.05)	0.0003 $\pm$ 0.0002		4.4 $\pm$ 0.4	a,c,e,g
Mn	22.0 $\pm$ 1.0	23 $\pm$ 2	16.3 $\pm$ 1.2	0.26 $\pm$ 0.06	8.32 $\pm$ 0.38	5.2 $\pm$ 0.3	a,c,e,f

Mo				(0.34)	3.8±0.8		a.d.e.h.
Ni						1.8±0.1	a.c.d.e
Se	0.083±0.008			0.11±0.01	0.94±0.05	(1.4)	a.d.e.o
Sr	45.2±2.6					2.3±0.2	a.c.d.e
Zn	26.7±1.7			46.1±2.2	172±8	169±10	a.c.d.e.h
Rb	(31.7)			(11)		(0.19)	b.d.e
Sb				(0.0002)		(0.07)	
Br				(12)		(90)	
Ce							
Eu							
La							
Sm							
Sc						(0.05)	
Te							
Tl							
Sn							
U							
Ag							a.d.e
F							
Si							
Ti						(22)	

* 为 W%.

a. 原子吸收(包括火焰、电热、冷蒸汽、氢化物发生); b. 火焰发射光谱; c. 等离子体发射光谱(包括电感耦合、直流、微波等离子体发射); d. 同位素稀释质谱法(包括热离子源、火花源和电子轰击源); e. 中子活化(包括仪器中子活化和放射性中子活化分析); f. 分光光度法; g. 原子荧光光谱; h. 极谱法; i. 库仑法; k. 离子色谱法; l. 光子活化分析; m. 凯氏定氮法; n. 离子选择电极法; o. 荧光分光光度法。

算术平均值近似地代表真值。对于需要逐个定值或者均匀性、稳定性极好的标准物质可以用平均值的 95% 的置信限 $\left(\pm z_{0.95} \frac{s}{\sqrt{n}}\right)$

表达保证值的不确定度；对于稳定性很好、均匀性不够理想而需要抽样定值的标准物质应当用统计容许限 $\pm k_s$ 表达保证值的不确定度。其中 k 是抽取样本数 n 、包括整体的百分数 p 和置信概率 r 的函数。如表 3 SRM₁₅₇₇ 中的 K、Pb、Rb、Sr 的保证值的不确定度就是包括整体 95%，置信概率为 95% 时的统计容许限；对于稳定性和均匀性都比较好的标准物质，一般用 95% 的置信限表示保证值的不确定度，但其具体含义有时不同。如表 3 SRM₁₅₄₉ 中各元素保证值的不确定度是综合的 95% 的置信限，它包括了方法的随机误差、方法间可能的系统误差和物质的变动性。日本的贻贝和人发标准物质保证值的不确定度，是总平均值的 2 倍的标准误差和单个方法平均值的 95% 置信限的综合。中国的甘兰和猪肝标准物质保证值的不确定度则是 2

倍标准偏差。总之，应根据标准物质的变动性、定值方法的随机误差和可能的系统误差，估计保证值的不确定度，使其能正确表达保证值与真值接近的程度。

参 考 文 献

- [1] Amore, F., "Losses, Interferences, and Contamination in Trace Metal Analysis-Some Examples" in *Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling Analysis-volume 11*, P. D. Lafleur, Ed. pp. 662—665, U. S. Government Printing Office, Washington, 1976.
- [2] *ibid.*
- [3] Blair, W. R., An International Butyltin Measurement Methods Intercomparison: Sample Preparation and Results of Analysis, NBSIR 86—3321.
- [4] Cali, J. P., NBS Certificate of Analysis SRM 1571, 1971.
- [5] Cali, J. P., NBS Certificate of Analysis SRM 1577, 1972.
- [6] Parkany, M., *Enhancing the Accuracy of Analytical Methods by Using Certified Reference Materials*, ISO/DEVCO/REMCO Workshop, 4 May 1987.
- [7] 潘秀荣, 分析化学准确度的保证和评价, 74—82 页, 计量出版社, 北京, 1987.

(收稿日期: 1988年3月5日)

蚕豆根尖细胞微核检测技术的现状

王 英 彦

(北京市环境保护科学研究所)

蚕豆根尖细胞微核检测技术(VMT)是继紫露草四分孢子微核检测方法^[1,2], 是国内较为普遍用于研究和监测环境致突变物(致癌物)的高等植物间期体细胞遗传检测系统。从方法学到实际应用等各方面已积累较多资料。鉴此, 本着目前国内几次有关学术会议上倡导的短期生物检测技术的系列化, 规范化和标准化的倡议, 本文对 VMT 的现状试

行以下的初步综述, 以促进该技术在更高层次的发展和推广以及使其成为国内常规的环境生物短期监测工具。

一、剂量效应基础

蚕豆是经典的细胞遗传学研究材料, 有关资料颇多^[3-5]。144 种处理蚕豆根尖的物理因素和化学物质中诱发有丝分裂细胞染色