

标准物质在环境监测与分析中的应用

潘 秀 荣

(中国计量科学研究院)

随着环境科学的发展,环境分析与监测的作用越加重要,因而要求监测结果准确,对不同时间与空间的监测结果有可比性,为此,各国在发展监测技术的同时大力发展标准物质。目前世界上已有近百种标准物质广泛用于环境监测与分析工作中。我国学者也开始重视这方面的工作,本文对标准物质的正确选择与应用技术做一简要介绍。

一、正确选择标准物质

根据所用监测方法和监测对象的具体情况选择合适的标准物质,如监测对象的基体组成、方法的基体效应、测量量限、取样量、测定结果欲达到的准确度等。

1. 标准物质基体组成的选择

标准物质的基体组成与被测样品的组成越接近越好,这样可以消除方法基体效应引起的系统误差。但另一方面研制与各种实际样品基体相同的标准物质是困难的,甚至是不可能的。有人按照标准物质的基体组成与实际样品的接近程度把标准物质分成四类^[1],以供选用时参考。(1)基体(Matrix)标准物质,二者基体基本相同,大部分标准物质属于此类;(2)模拟(Simulated)标准物质,二者基体相近,如水中痕量元素标准物质,在纯水中加入一定量的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和若干种痕量元素,并加入稳定剂;(3)合成(Synthetic)标准物质,此类标准物质不能直接使用,用前按一定的程序将它转化成所需要的标准。如 SO_2 、 NO_2 渗透管是一种标准气源,使用者可根据需要,选择载气

及其流量,配制出与被测样品的基体和含量相似的标准气体;(4)代用(Surrogate)标准物质,当选择不与样品基体类似的标准物质时,可选用与被测元素(或化合物)含量相近的其它基体的标准物质。如测定土壤、矿物中的痕量元素,可选用以玻璃做基体的痕量元素标准物质。

2. 标准物质准确度的选择

标准物质的准确度应比被测样品预计达到的准确度高 3—10 倍。若要求监测结果的准确度达到 $\pm 50\%$,那么选用的标准物质的准确度应在 $\pm 16\%—\pm 5\%$ 。要注意标准物质特性量的准确度有不同的表达方式,其意义与数值也不同。例如在查明定值方法的系统误差相对随机误差可以忽略不计之后,从一批标准物质中随机抽取 20 个样品,测得数据的平均值与标准偏差分别为 $\bar{x}$ 与 s 。若选定 95% 的置信水平,有如下三种常用的准确度表达方式:平均值的置信限 $\pm t \frac{s}{\sqrt{n}} =$

$\pm 0.47s$; 单次测量的置信限 $\pm ts = \pm 2.09s$; 包括总体 99% 的单次测定的统计容许限 $\pm ks = \pm 3.62s$ 。三种可能的表达方式在数值上相差 7.7 倍。所以在考虑准确度水平是否满足需要时,不能只看数值的大小,还应注意表达的方式。

3. 标准物质浓度的选择

一般监测(或分析)方法的精密度是被测样品浓度的函数。可能是简单的倍数关系、线性关系和对数关系等,所以应选择浓度水平合适的标准物质。若用标准物质评价分析

方法的准确度,则应选择浓度水平接近测定上限和下限的两个标准物质;用标准物质作控制标准时,要选择与被测样品浓度相近的标准物质。

4. 取样量的考虑

在标准物质证书上往往规定最小取样量。最小取样量与物质的均匀性密切相关,若物质的均匀性好,则取样误差小,取样量可小。取样误差与取样量有如下的关系^[2]

$$WR^2 = k_s \quad (1)$$

其中 W 是分析样品的重量(克), R 是取样的标准偏差(百分数), k_s 是取样常数,它相当于取样误差在 $\pm 1\%$ 时的取样量。因此在使用标准物质时,若实际取样量小于规定的最小取样量,则加大了取样误差,超出证书值的误差范围。

二、标准物质的应用技术

1. 标准物质做工作标准使用

用标准物质校准仪器 直接显示污染物浓度的监测仪器,在使用中需要经常用标准物质校准。

用标准物质做工作曲线 分析工作者习惯用自己配制的标准溶液做工作曲线。但由于各实验室使用的试剂纯度,容量与称量仪器的可靠性,操作技术的熟练程度不同,直接影响测定结果的可比性,若采用标准物质做工作曲线,使分析结果建立在一个共同的基础上,同时也提高了工作效率。

用标准物质做添加标准 如果被测样品的组分浓度远远小于(或大于)该组分在标准物质中的浓度,应采用标准添加法(或样品加入法)。基本原理与操作如下:

测定样品(或标准物质),读仪器示值 y_i ,然后加入一定体积的标准物质(或样品),再读仪器示值。重复添加数次,用仪器示值 y_i 对加入体积 V_i 作图,并将直线外延到 $y = 0$,与横坐标相交于 V_s 。若属标准添加法,用下式计算样品中被测组分的浓度 C_x ,

$$C_x = \frac{V_s C_s}{V} \quad (2)$$

若属样品加入法,用下式计算 C_x

$$C_x = \frac{V C_s}{V_s} \quad (3)$$

其中 V 是取样体积(或标准物质的体积), C_s 是标准物质的保证值, V_i 代表累积添加体积,每次添加体积尽可能小,使其对浓度的影响可以忽略不计。若每次添加0.5毫升,标准添加法示意图如下:

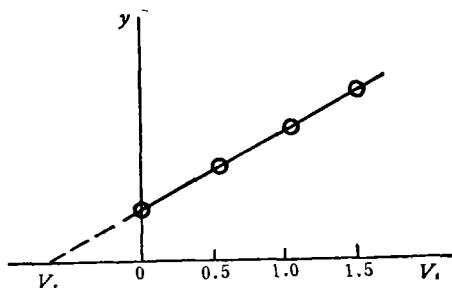


图1 标准添加法示意图

2. 用标准物质评价方法的准确度

在分析方法量限内选择三个以上不同浓度的标准物质,用 y_i 表示标准物质的实际测定值, x_i 表示标准物质的保证值,则 $y_i = a + bx_i$ 。 a 和 b 用下式计算

$$b = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(-y_i - \bar{y})}{\sum(X_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (5)$$

在有限实验点的情况下,只能算得 a 和 b 的估计值 $\hat{a}$ 和 $\hat{b}$ 。若 $\hat{a} \neq 0$, $\hat{b} \neq 1$,方法可能存在系统误差,但不能肯定,应进一步估算 $\hat{a}$ 和 $\hat{b}$ 的置信区间。若 $\hat{a}$ 的置信区间不包括零, $\hat{b}$ 的置信区间不包括1,才能肯定方法有系统误差。 $\hat{a}$ 和 $\hat{b}$ 的置信区间由下式估算^[3]

$$\hat{a} \pm ts_f \left[\frac{\sum x_i^2}{N \sum (x_i - \bar{x})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$\hat{b} \pm ts_f \frac{1}{[\sum (x_i - \bar{x})^2]^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

其中 t 是对应自由度 $(N - 2)$ 、显著性水平0.05的学生氏分布系数, s_f 是最小二乘法拟

合标准偏差,用下式计算:

$$s_f = \left[\frac{\sum d_i^2}{N-2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

其中 d_i 为残差, $d_i = y_i - (a + bx_i)$, N 是实验点数目。

在仅有一个浓度的标准物质时,也可用于评价方法的准确度,但可能有片面性。用被评价的方法测定标准物质,计算出平均值 $\bar{x}$ 和 95% 置信限 $t \frac{s}{\sqrt{n}}$ 。

与标准物质的保证值 $A \pm U$ 比较,若 $|\bar{x} - A| \leq t \frac{s}{\sqrt{n}} + U$, 可以认为方法不存在系统偏差。

3. 用标准物质提高合作实验结果的精密程度

在环境监测工作中,经常组织多个实验室参加合作,由于各实验室的条件不同,使合作实验的数据发散性较大。见图 2(x 、 y 坐标标度相同)。

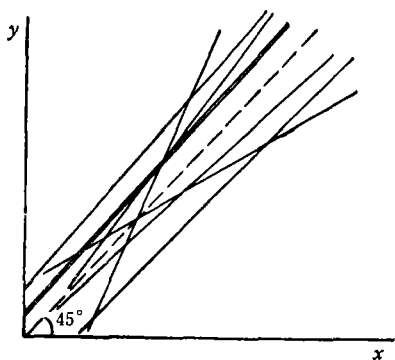


图 2 不同实验室的工作曲线

若能设法使各参加者的工作曲线彼此更加接近,即可提高合作实验结果的精密程度,图 2 中的虚线为 $a = 0, b = 1$ 的最佳工作曲线,以它做参照,可将各实验室的工作曲线分成两组,一组与虚线平行,斜率 $b = 1$,但各工作曲线的截距不同,表明各实验室有不同的固定的系统误差。若各实验室采用同一标准物质,并把标准物质保证值 (A) 与实际测定值 ($\bar{x}_i$) 之差 ($A - \bar{x}_i$),做该实验室的修正值校正工作曲线上的各个点,则各条工作

曲线向虚线靠拢。另一组是与虚线相交的工作曲线, $b \neq 1$, 即各实验室工作曲线的斜率不同。若在 O 点相交 ($a = 0$), 表明各实验室存在不同的相关系统误差。若各实验室选用一个浓度接近测量上限的标准物质,对标准物质的测定值 $\bar{x}_i$ 被标准物质的保证值 A 除,得到各实验室的校正系数 $f_i = \frac{\bar{x}_i}{A}$ 。用校正系数除测定值,得校正后的数值。与虚线相交的工作曲线也可能不相交于 O 点,即 $b \neq 1, a \neq 0$ 。各实验室可用上述方法同时校正固定系统误差和相关系统误差^[4]。

4. 用标准物质监视并校正连续监测过程的数据漂移

在连续监测过程中,由于各种因素影响仪器的稳定性,读数发生漂移。有时难以分辨是监测对象发生变化还是监测仪器示值发生漂移,为了提高监测数据的可靠性,可采用一个标准物质作控制标准。若计算值大于临界值,说明未发生漂移(在给定的显著性水平下)。相反,说明已发生漂移,应对监测数据进行漂移校正。(检验与校正方法略)^[5]

5. 标准物质广泛用于监测质量保证计划中

环境监测质量保证计划负责人可用标准物质考核与评价监测人员和实验室的工作质量。在一个实验室内,可用标准物质做质量控制图,长期监视监测过程,中心实验室应经常发标准物质给所管辖的实验室,并收集各实验室的测定值,做质量控制图,及时了解各实验室的工作质量情况。

6. 标准物质做仲裁依据

在环境监测中,不同实验室监测同一对象,所得结果不同并不罕见。公断这一是非,标准物质就是一个比较好的客观依据。双方对同一标准物质进行测定,与标准物质证书值一致的一方,数据是可靠的。

7. 标准物质作控制标准

(下转第57页)

甚至接近零。

(12) 不同价态硫生成硫化氢的效率试验表明,含负二价、零价和正二价硫化物中的硫与标准硫化钠中的硫相比,95% 以上的硫都转化成硫化氢被吸收,三价硫(包括二亚硫酸钠— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 转化率为 20%,四价以上硫基本不能转化,故本法测定的低价硫主要是指负二价、零价和正二价的硫化物。

3. 分析步骤

(1) 砷、硫标准曲线绘制 于 140 毫升柱形管中分别加入砷为 0, 1, 5, 10, 15, 20 微克,硫为 0, 5, 10, 20, 30, 40 微克、50(或 75)毫升 2.5N 硫酸、2 毫升 5% 硫酸亚锡混匀,加入 5 克无砷锌,分别用 4 毫升砷、硫吸收液串联,吸收 1 小时,测定以原吸收液校

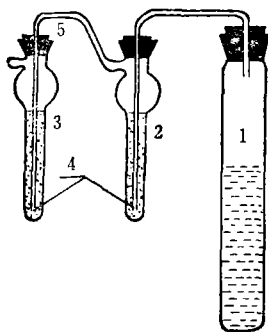


图 1 砷、硫反应-吸收装置

1. 反应器 2. 硫吸收管 3. 砷吸收管 4. 出气管孔
5. 醋酸铅棉

(上接第70页)

被测样品属稀少贵重物,或要求迅速给出结果,或不允许进行重复测定,这时应选用标准物质作平行测定,标准物质的测定值若与证书值一致,表明测定过程是有效的,未知样品的测定结果是可靠的。

参 考 文 献

- [1] Taylor, J. K., *Methods and Standards for Environmental Measurement*, pp. 503—508, 1st Edition, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1977.

零点,液槽为 1 厘米,测定波长砷为 530、硫为 720 毫微米,根据吸光值,绘制工作曲线。

表 2 不同方法测定结果

测定值微克 水样种类	砷测定值		硫测定值	
	本方法	钼蓝法	本方法	亚甲基蓝法
自来水	0.04	0.03	0.03	0.03
地表水	0.50	0.60	0.76	0.69
开 水	0.20	0.23	1.20	1.00
工业废水	1.50	1.70	7.50	7.00

(2) 水样测定 取 1—50 毫升水样于反应器中,加入定量硫酸(最终酸度为 2.5N),其他同上。

(3) 砷、硫回收对照试验 为验证该法的可靠性和适用性,① 选用四种不同的水样进行回收实验,回收率均在 80—107%。② 不同方法对照,从表 2 可知砷钼蓝法和亚甲基蓝法所测定砷、硫值与本法测值基本相同。

参 考 文 献

- [1] Lenysyn, R. B., P. M. Grohes, and D. E. Wagoner, *Anal. Chem.*, **50** (8), 1094 (1978).
[2] Merry, R. H., and B. A. Zarcinas, *The Analyst*, **105** (1251), 558 (1980).
[3] 成都工学院分析化学研究室,水质污染分析,水力电力出版社,1978年。
[2] Ingamells, C. O. and P. Switzer, *Talanta*, **20**, 547 (1973).
[3] Mandel, J., *Treatise on Analytical Chemistry*, Part 1, Vol. 1, pp. 224—297, 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc., 1978.
[4] Mandel, J., *Standardization News*, **5** (10), 10—15 (1977).
[5] Willke, T. A., *Percentage Points of the Ratio of Unbiased Mean Square Successive Differences Estimate to Unbiased Sample Variance Estimate*, pp. 1—5, NBS Special Publication N-63-2, US Government Printing Office, 1963.