

文章编号: 0254 - 5357(2009)04 - 0311 - 05

地球化学与环境样品分析标准物质和 GeoReM 数据库

JOCHUM Klaus Peter¹, 王晓红²

(1. 德国马-普化学所, 美因兹 55128, 德国; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 在地球化学和环境样品分析中, 标准物质发挥着越来越重要的作用。尽管通常要求分析者必须提供量值溯源的测量过程的信息; 但大多数论著都未给出标准物质的数据。文章强调标准物质在地球化学分析工作中的重要性, 同时将地球化学与环境样品分析标准物质数据库 GeoReM 介绍给中国的地质分析工作者。GeoReM 数据库收录了 1880 个地球化学和环境样品分析标准物质的定值数据、汇编数据、分析数据及其他相关信息, 其中包括 156 个由中国制备的标准物质的数据。GeoReM 数据库还给出了所收录标准物质推荐使用的首选值及其不确定度。尽管这些首选值大多都不是按照国际标准化组织的有关规定而确定的, 但是它们的置信度高, 因而被广泛应用于仪器校准和分析数据的质量监控。文章还指出要将中国研制的、发表在中文期刊上的标准物质也收录到 GeoReM 数据库中, 这对于促进中国的相关研究, 增加国际认可度具有重要意义。

关键词: 标准物质; 地球化学和环境样品分析; GeoReM 数据库

中图分类号: P59:TP311 文献标识码: A

Geochemical and Environmental Reference Materials and the GeoReM Database

JOCHUM Klaus Peter¹, WANG Xiao-hong²

(1. Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz 55128, Germany;

2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: In all fields of geochemical and environmental sample analysis, reference materials play an increasingly important role. Although the provider of an analytical result must document the measurement process used to establish traceability links, most publications do not contain data of reference materials. Therefore, the focus of this paper is to clarify the role and use of reference materials and certified reference materials, to discuss the importance of reference materials for geoanalytical work and to present the GeoReM database for reference materials of geological and environmental interests. The GeoReM database contains published analytical data, compiled data and metadata for 1880 geochemical and environmental reference materials including 156 Chinese reference materials, provides geoanalysts with details of those samples of particular relevance to applications. Preferred values and their uncertainties are also provided in this database. Although most of the GeoReM preferred values are not ISO compliant, they have a high level of confidence and are therefore useful for calibration purposes and quality control. The importance of future input of Chinese reference materials published in Chinese scientific journals is pointed out.

Key words: reference material; geochemical and environmental sample analysis; GeoReM database

此文谨献给 Albrecht W. Hofmann 教授, 值其 70 岁生日之际
Dedicated to Professor Albrecht W. Hofmann on the occasion of his 70th birthday

收稿日期: 2009-02-02; 修订日期: 2009-04-28

基金项目: 科技部基础性科技工作专项基金项目资助(2006FY220500)

作者简介: JOCHUM Klaus Peter, major in trace element and isotope geochemistry (mainly oceanic basalts, meteorites, environmental and biological samples), LA-ICPMS, investigations of reference materials, GeoReM database.
E-mail: kpj@mpch-mainz.mpg.de.

标准物质在分析地球化学和环境研究中起着非常重要的作用。目前,世界上有几千个地球化学和环境样品分析标准物质,是进行仪器校准、分析数据质量监控和实验室间分析数据比对的重要支撑。这些标准物质包括粉末标准物质,合成的和天然的玻璃标准物质,矿物标准物质,海水标准物质,同位素标准物质,环境样品(如道路粉尘)标准物质和生物材料(如骨骼、肝脏、苹果树叶和珊瑚等)标准物质等。对于大多数分析技术,元素和同位素分析数据的质量都取决于所用标准物质的定值水平。如果没有标准物质,则很难获得可靠的分析结果。例如,“ δ 值为零”的标准物质(如针对 Li 同位素的 LSVEC 值标准物质和针对 O 同位素的 VSMOW 值标准物质)^[1]对于稳定同位素的分析具有非常重要的意义。

地质分析中量值溯源是一个很重要的问题,通过不间断的溯源链将单个实验室的分析结果溯源到国家的或国际的测量体系的精度^[2],同时,根据溯源链正确地建立不确定度^[3]。这就意味着,在发表数据时必须同时给出标准物质的分析结果以证明其可靠性。Goldstein 等^[4]在 2003 年就指出了在发表分析数据时同时提供标准物质结果的必要性(在分析过程中标准物质被作为未知样进行分析测定)。标准物质对地质分析工作的重要性已被地球化学家所证实:海洋和陆地岩石数据库 GEOROC (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de>) 收录的论文中,提供标准物质数据的论文所占的比例由 1985 年的约 20% 上升到 2002 年的约 30%,在 2004—2006 年间迅速增加到约 45%^[5]。

本文的目的在于强调标准物质在地球化学分析和环境研究中的重要性,并把地球化学和环境分析标准物质数据库 GeoReM 介绍给中国的地质分析者。利用该数据库中收录的标准物质的详细信息,可以方便地选择标准物质和评价分析数据的质量。

1 标准物质的定义

根据国际标准化组织(ISO/REMCO)的定义:标准物质(Reference Material, RM)是具有一种或多种足够均匀和很好确定了特定值,用以校准设备、评价测量方法或给材料赋值的材料或物质。而有证标准物质(Certified Reference Material, CRM)是一种或多种特性值用建立了溯源性的程序确定,使之可溯源到准确复现的用于表示该特性值的计量单位,而且每个标准值都附有给定置信水平的不

确定度^[6]。这就意味着与一般的标准物质相比,有证标准物质代表更高水平的计量学测量标准。目前大多数地球化学标准物质只符合标准物质的定义,只有一小部分标准物质符合有证标准物质的定义。特别是由于 ISO 导则直到 20 世纪 80 年代才发布,所以早期制备的标准物质显然与 ISO 导则的规定不符,有些标准物质的研制只采用了当时最实用的方法,目前很难检验其正确性,也有些标准物质与现代的地球化学研究需要根本不符。另外,这些标准物质很少对不确定度进行评价。

目前,国际上只有几个单位研制有证标准物质,包括美国标准与技术研究所(NIST)、加拿大矿物与能源技术中心(CANMET)、英国分析样品局有限公司(BAS)和中国国家标准物质研究中心(NRCCRM)等。因此许多标准物质没有完全按照 ISO 导则研制,不过有些标准物质的定值水平较高而被地球化学家广泛使用。例如美国地质调查局(USGS)研制的标准物质 BCR-1、BHVO-1、BCR-2、BHVO-2 和日本地质调查局(GSJ)研制的标准物质 JB-1、JA-1(见 GeoReM 中最频繁使用的 100 个标准物质)。这些标准物质被普遍认为是最有实用价值的标准物质^[7]。最近,国际地质分析者协会(IAG)遵循 ISO 导则的有关规定,制定了地质与环境标准物质定值草案,成为国际上标准物质定值的新的实体单位^[3,8-9]。这个草案包括合格实验室的认证、多实验室协同分析定值过程中分析数据溯源性的建立、数据的正确评价和避免离群值剔除的随意性等等。根据这个草案,IAG 已经对一个板岩(Slate)标准物质 OU-6 进行了定值,其中包括 12 个主、微量元素和 35 个痕量元素^[10]。同样,根据 IAG 的标准物质定值草案,Jochum 等^[11]研制和定值了一套地球化学玻璃态标准物质 MPI-DING,用于微区原位分析。这些由 IAG 定值的标准物质理所当然地可被作为国内或国际上非常重要的标准物质,在地球化学和环境分析数据溯源中发挥着重要作用。

正如许多学者^[1,12]指出的,随着新的分析技术[如多接收等离子体质谱(MC-ICPMS)和激光剥蚀等离子体质谱(LA-ICPMS)]的诞生和应用领域的拓展(如新的稳定同位素系统 Fe、Cd 和 Tl 等的研究),对元素和同位素标准物质(有证标准物质)的需求在不断增加。目前,在稳定同位素分析中,一些感兴趣同位素的分析还缺乏公认的“ δ 值为零”的标准物质,导致很难在单个实验室的分析数据与国内或国际标准之间建立溯源链。

2 地球化学与环境样品分析标准物质数据库

近几年,有关标准物质的数据在显著增加。Jochum 等^[5,13]创立了地球化学与环境样品分析标准物质数据库 GeoReM (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>,见图1)。目前,地质分析者可方便地从该数据库中获得所需要的标准物质信息。截至2008年9月,该数据库中收录了来自3100 篇论文的约1880 个地球化学与环境样品分析标准物质(其中包括156 个由中国研制的标准物质)共17000 个组分的数据。

GeoReM 是一个有关地球化学与环境样品分析标准物质的综合性数据库,包括相关标准物质的分析值 (Analytical Values)、汇编值 (Compiled Values) 和定值 (Certified Values) 数据(主、次和痕量元素含量值和放射性同位素及稳定同位素比值)以及相关的信息,即不确定度、不确定度类型、分析方法和数据提供者等。另外,有关样品的信息和参考文献也被收录。该数据库的结构类似于地球化学数据库 (<http://www.earthchem.org/>) 的火成岩石数据库——大洋岛屿、岛弧和大陆岩石数据库 (GEOROC), 洋中脊和弧后盆地数据库 (PetDB) 以及美国西部、大不列颠哥伦比亚和墨西哥北部岩石数据库 (NAVDAT)^[14] 的结构。



图1 GeoReM 数据库首页界面

Fig. 1 The homepage interface of GeoReM database

GeoReM 数据库可实现如图2 所示的5 种不同形式的检索。

(1) 基于样品名或材料类型的检索(发表值)——从数据库首页点击“Samples or Materials (published values)”进入检索页面。① 基于样品名

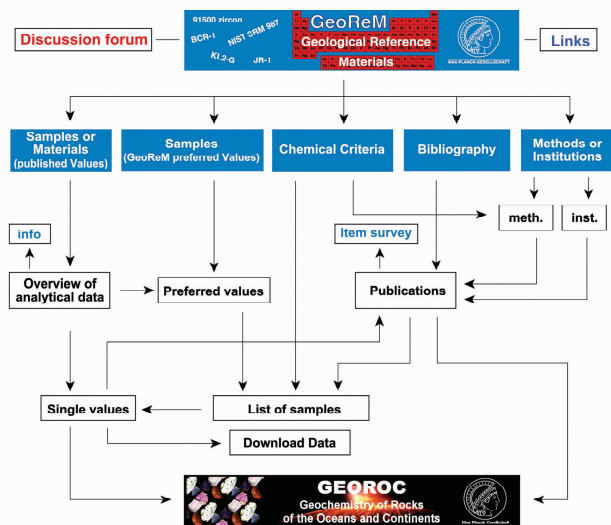


图2 GeoReM 数据库检索结构图

Fig. 2 Block diagram for the queries (searches) of GeoReM database

的检索[Select Sample Name(s)]:可以选择标准物质研制单位“Provider”或标准物质类型“Category”在指定的标准物质列表中选择标准物质名,也可以直接从全部标准物质列表中选择标准物质名,添加 (Add)到检索框中进行检索 (Search);② 基于材料类型的检索 (Select Material Type):选择材料类型,然后从获得的标准物质列表中选择标准物质名添加 (Add)到检索框中进行检索。GeoReM 数据库在一个文本框“Overview of analytical data”中给出该标准物质的类型、研制单位以及根据所有发表的数据获得的各个组分的含量范围和数据量。点击文本框右上角的“info”可获得该标准物质的一些详细信息;点击文本框右上角的“Preferred values”可获得该标准物质各组分的首选值及其相关信息,再点击其中的“Download data”可将所有数据下载成 Excel 表格的形式;点击“Select for single values”前面的小方框选中该标准物质,然后点击“Show all data for selected sample(s)”可获得该标准物质所有的信息,再点击其中的“Download data”可将所有数据下载成 Excel 表格的形式;点击单个组分或多个组分可获得单个组分或多个组分的详细信息。例如,对于玻璃标准物质 KL2 - G 的 Th 元素,GeoReM 数据库收录了发表的34 个分析结果并给出了其含量范围0.84 ~1.22 $\mu\text{g/g}$,其中包括2 个定值结果及其定值范围1.02 ~1.03 $\mu\text{g/g}$ 。在基于样品名或材料类型的检索页面点击“Show the 100 most frequently requested”也可获得点击率最高的100 个标准物质。

(2) 基于样品名的检索(GeoReM 给出的首选值)——从数据库首页点击“Samples (GeoReM preferred values)”进入检索页面。可以选择标准物质研制单位“Provider”在指定的标准物质列表中选择标准物质名,也可以直接从全部标准物质列表中选择标准物质名,添加(Add)到检索框中进行检索(Search)。GeoReM 数据库给出该标准物质各个组分的首选值及其相关信息。在基于样品名检索的检索页面点击“Show the 100 most frequently requested”可获得点击率最高的100个标准物质。GeoReM 根据所有数据给出推荐使用的每个标准物质所有组分的首选值(GPV)及其不确定度。GPV 确定的标准首先是是否为标准物质定值结果,标准物质的定值结果有不确定度而且置信度高。遗憾的是,定值结果少,所以,GPV 一般来自高精度和权威方法获得的结果,如同位素稀释法获得的分析结果。其次,选择整体分析结果,有时甚至选择微区分析结果作为 GPV。

(3) 基于元素和同位素比的检索——从数据库首页点击“Chemical criteria”进入检索页面。可以从化合物(Compounds)、元素(Elements)、稀土元素(Rare Earth Elements)和同位素及同位素比(Isotopes and Isotope Ratios)4个栏目中选择单项或多项进行检索,这些项可以是“或(or)”的关系,也可以是“和(and)”的关系。包括:① 通过点击“Set value ranges”限定检索范围进行检索;② 点击“Show sample list”获得包含所选项的标准物质列表,然后从中选择感兴趣的标准物质,获得“仅显示选择项(Show only selected items)”和“显示所有项(Show all items)”两种形式的检索结果。在这种检索中还可以进一步限定标准物质的材料类型[Material(s)]或形态[Material type(s)]进行同样的检索;③ 点击“Show methods/institutions”可获得有关分析方法和实验室的信息。选择一项或多项点击“Show papers”可获得提供这些资料的参考文献,选择感兴趣的参考文献点击“Continue”可获得该文献中涉及到的标准物质的列表,进一步选择感兴趣的样品点击“Continue”可获得检索项对应标准物质的数据及相关信息。例如,对于Nd元素,GeoReM 中收录了来自全世界310个实验室、由18种不同分析方法(ICP-MS、MC-ICP-MS、ICP-AES、DCP-AES、AES、SIMS、LA-ICP-MS、SSMS、MIC-SSMS、XRF、INAA、RNAA、ID-TIMS、SR-XRF、HPLC、HPIC、LIMS、PIXE)提供的结果。

(4) 基于参考文献的检索——从数据库首页点击“Bibliography”进入检索页面。包括:① 选择作者和/或发表年代(可多选)进行检索;② 选择期刊和/或发表年代(可多选)进行检索;③ 选择GeoReM 数据库参考文献编号进行检索;④ 选择关键词进行检索。4种检索都可以获得参考文献列表,选择感兴趣的参考文献点击“Continue”也可获得该文献中涉及到的标准物质列表,进一步选择感兴趣的样品点击“Continue”可获得检索项对应标准物质的数据及相关信息。最近,两个标准物质数据库GeoReM 和 GEOROC 被链接在一起。点击率最高的10篇参考文献可以从基于参考文献的检索页面点击“Show the 10 most clicked GeoReM Citation Ids”获得。

(5) 基于分析方法和实验室的检索——从数据库首页点击“Methods or institutions”进入检索页面。包括:① 选择实验室(可多选),点击“Methods”可获得所选实验室采用方法列表,选择感兴趣的方法点击“Show papers”可获得所需要的参考文献列表;也可点击“Addresses”获得所有实验室详细的地址;② 选择分析方法(可多选),点击“Using any”或“Using all”进行不同的检索可获得采用所选分析方法的实验室信息。选择感兴趣的实验室,点击“Show papers”可获得所需要的参考文献列表。选择感兴趣的参考文献,点击“Continue”可获得该文献中涉及到的标准物质的列表。进一步选择感兴趣的样品,点击“Continue”可获得检索项对应标准物质的数据及相关信息。

该数据库还包括在线论坛,可实现用户与数据库维护者之间及用户与用户之间的在线交流。

3 中国地球化学与环境样品分析标准物质

中国地质标准物质的研制与应用工作虽然起步较晚,但发展极为迅速。自1975年中国地质科学院西安地质矿产研究所等单位合作研制两个超基性岩(DZΣ-1、DZΣ-2)和两个铬铁矿(DZCr-1、DZCr-2)标准物质以来,经地矿行业各有关部门30多年的共同努力,至今已基本形成种类比较齐全、数量颇多的地质标准物质体系^[15]。至2007年,由国家技术监督局批准公布的地质类国家一级成分分析标准物质已有200多个,包括建材、核材料、环境及煤、石油等类中的地质材料标准物质共计400多个^[16],2008年又有新的标准物质发布(<http://www.naccrm.org/>)。对于这些标准物质,GeoReM 数据库

中只收录了过去10年间发表在英文期刊上的数据。例如,对于土壤标准物质 GBW 07405 中的 As, GeoReM 数据库收录了来自3个不同单位采用3种不同的分析技术获得的并发表在4篇论文中的数据,As 的含量范围为 377 ~ 412 $\mu\text{g/g}$, 与其定值结果 412 $\mu\text{g/g}$ 一致。所以,今后一个很重要的任务是将大量的由中国研制并发表在中文期刊上的地球化学与环境样品分析标准物质收录到该数据库中,以引起国际同行的广泛关注。

4 结语

1998—2008年,发表了大约5000篇有关地球化学与环境样品分析标准物质的论文(包括新的标准物质的发布和对原有标准物质的分析)。GeoReM 数据库收录了来自不同期刊的约3100篇论文,占论文总数的60%(文献见由 Valladon 和 Jochum 撰写,每年发表在《Geostandards and Geoanalytical Research》的述评文章)。目前的任务是要将未收录的和新发表的标准物质数据都收录到 GeoReM 数据库中,确定每个标准物质各个组分的首选值,不断地提高该数据库的质量。

致谢:感谢 GeoReM 数据库和 GEOROC 数据库团队所有成员的帮助。

5 参考文献

- [1] Carignan J, Cardinal D, Eisenhauer A, Galy A, Rehkamper M, Wombacher F, Vigier N. A reflection on Mg, Cd, Ca, Li and Si isotopic measurements and related reference materials [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28: 139–148.
- [2] ISO Guide 35. Certification of reference materials: General and statistical principles[S]. 2006:64.
- [3] Kane J S. Fitness-for-purpose of reference material reference values in relation to traceability of measurement, as illustrated by USGS BCR-1, NIST SRM 610 and IAEA NBS28 [J]. *Geostandards Newsletter*, 2002, 26: 7–29.
- [4] Goldstein S, Deines P, Oelkers E H, Rudnick R L, Walter L M. Standards for publication of isotope ratio and chemical data in Chemical Geology [J]. *Chemical Geology*, 2003, 202: 1–4.
- [5] Jochum K P, Nohl U. Reference materials in geochemistry and environmental research and the GeoReM database [J]. *Chemical Geology*, 2008, 253: 50–53.
- [6] ISO/REMCO. Reference number ISO/REMCO N 766 [S/OL]. 2005, www.iso.ch/REMCO.
- [7] Govindaraju K. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards [J]. *Geostandards Newsletter*, 1994, 18: 1–158.
- [8] Kane J S, Potts P J, Wiedenbeck M, Carignan J, Wilson S. International Association of Geoanalysts' protocol for the certification of geological and environmental reference materials [J]. *Geostandards Newsletter*, 2003, 27: 227–244.
- [9] Kane J S, Potts P J, Meisel T, Wiedenbeck M. International Association of Geoanalysts' protocol for the certification of geological and environmental reference materials: A supplement [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, 31(3): 285–288.
- [10] Kane J S. Report of the International Association of Geoanalysts on the certification of Penrhyn Slate, OU-6 [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28: 53–80.
- [11] Jochum K P, Stoll B, Herwig K, Willbold M, Hofmann A W, Amini M, Aarburg S, Abouchami W, Hellebrand E, Mocek B, Raczek I, Stracke A, Alard O, Bouman C, Becker S, Dücking M, Br tz H, Klemd R, Bruin D, Canil D, Cornell D, Hoog C, Dalp C, Danyushevsky L, Eisenhauer A, Gao Y, Snow J, Groschopf N, G nther D, Latkoczy C, Guillong M, Hauri E, H fer H, Lahaye Y, Horz K, Jacob D, Kasemann S, Kent A, Ludwig T, Zack T, Mason P, Meixner A, Rosner M, Misawa K, Nash B, Pf nder J, Premo W, Sun W, Tiepolo M, Vannucci R, Vennemann T, Wayne D, Woodhead J. MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios [J]. *Geochemistry, Geophysics, and Geosystems*, 2006, 7: Q02008.
- [12] Jochum K P, Willbold M. Reference materials in geoanalytical research—Review for 2004 and 2005 [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2006, 30: 143–156.
- [13] Jochum K P, Nohl U, Herwig K, Lammel E, Stoll B, Hofmann A W. GeoReM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2005, 29: 333–338.
- [14] Lehnert K, Su Y, Langmuir C H, Sarbas B, Nohl U. A global geochemical database structure for rocks [J]. *Geochemistry, Geophysics, and Geosystems*, 2000, 1: 1999GC000026.
- [15] 王毅民,高玉淑,王晓红. 中国地质标准物质研制和标准方法制定的成果与思考 [J]. *岩矿测试*, 2006, 25(1): 55–63.
- [16] 全国标准物质管理委员会. 中华人民共和国标准物质目录 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2007: 476.