

度整数位为可信值, 而小数位为估计值, 故所测气温结果的有效位数也应至小数点后一位。因通风温湿度计配备的“干球、湿球温度与相对湿度对照表”已将相对湿度值修约至百分整数位, 故查表所得相对湿度结果也应取百分整数位, 如82%等。湿球黑球温度指数(WBGT)仪其黑球和干球温度计准确度为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$, 湿球温度计准确度为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 因此其WBGT指数测定结果应取整数位。现场噪声测定多用精密声级计, 其固有误差为 $\pm 0.7\text{dB}$, 故测定结果最多只能保留一位小数。

其他直读式仪器(如电风速仪、照度计等)应根据仪器自身的测量精度来确定测定结果数值的有效位数。

3 检测与评价工作中对检测结果判定的几点认识

3.1 对标准值有效位数的理解

标准值是人为规定判断事物“正常”与“不正常”、“合格”与“不合格”的尺度, 其数值的有效位数应视为无限位数, 不存在对其数据进行修约的问题。

3.2 对标准含义的理解

判断工作场所有害因素浓度(强度)是否达标最常用的标准是《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ2-2002), 该标准规定的限值应理解为: 当工作场所有害因素浓度(强度)低于或等于该值时为合格(不超标), 超过该值时为不合格(超标)。

3.3 对检测方法与测定结果的计算要求

在选择检测方法时, 其测量精度应高于标准值的要求。对测定结果进行计算时, 应严格遵循有效数字运算规则, 客

观反映误差的传递。检验报告结果必须真实地反映检验能力, 如实地描述检验结果。不得任意变更有效位数, 也不必将有效位数修约至与标准值位数一致, 以免人为地降低检验数据的准确性。

3.4 对结果的判定

在结果判定中, 不对标准规定的值进行转换, 不允许改变标准值的要求^[3], 只能将结果值转换为标准值的样式, 然后再进行比较和判定。如《工业企业设计卫生标准》(GBZ1-2002)规定工作地点噪声声级的卫生限值是“日接触噪声时间8h卫生限值为85dB(A), 日接触噪声时间4h卫生限值为88dB(A), 日接触噪声时间2h卫生限值为91dB(A), 等等”。我们不可简单地推断“日接触噪声时间6h卫生限值为86.5dB(A)”, 而应将测定值换算成标准样式。例: 某噪声作业工人日接触噪声时间6h, 测得噪声强度为86.5dB(A), 经计算转换为8h等效连续A声级为85.3dB(A)。可见上述噪声作业工人已超过了“日接触噪声时间8h卫生限值为85dB(A)”的规定。如果按照上述错误地转换标准值的做法, 则可得出该噪声作业工人接触噪声强度不超标的结论。

参考文献:

- [1] 张莲英, 富珏. 数值的修约和有效数字的计算[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(4): 519-520.
- [2] GB8170-87. 数值修约规则[S].
- [3] 底济民. 关于数据修约和判定方法的几点认识[J]. 现代计量测试, 2002, 2: 54-55.

数据处理在气相色谱样品检测工作中的应用探讨

崔强

(北京市疾病预防控制中心职业卫生所, 北京 100020)

在职业卫生调查研究及日常检测工作中, 空气样品的现场采集、实验室样品分析、结果报告是三大重要环节。过去20多年来, 两个“规范”^[1]和许多标准化、规范化检测方法, 对我们工作起到了极大的指导和帮助作用。

随着职业卫生资质认证工作的进行, 我们通过对北京市各区县及全国部分省市职业卫生化学检测部门的调查, 发现数据处理方面普遍存在不规范的问题。本文结合我们的专业特点, 以气相色谱仪检测空气中挥发性有机毒物为例, 从空气样品的采集体积、有效数字位数到结果报告的数值修约, 将数据处理的过程做一简单分析, 推出正确结果。这将对液相色谱、原子吸收、化学分析比色等常用仪器方面的分析工作人员引起重视, 共同规范职业卫生化学检测分析的结果报告有重要意义。

1 气相色谱样品检测工作中数据处理实例分析

气相色谱样品检测工作中数据处理主要涉及作业场所空气中有毒物质的采集、气相色谱仪的分析、浓度的计算, 每一步都涉及到有效数字的保留位数。

1.1 采样 我们用QT-1型大气采样器, 用固体吸附剂活性炭管采集空气中有机挥发物, 采样器流量计标出的刻度值范围0.1~1.2L, 刻度间隔0.1L, 认为能估计到0.01L, 即(0.10±0.01)L, 小数点后第二位为估计值(不确定值)。我们一般用0.50L/min的流量, 采集15min, $0.50\text{L}/\text{min}\times 15\text{min}=7.5\text{L}$, 此时小数点后第一位数字为不确定值(2位有效数字)。

1.2 校正到标准状况下的采样体积 假设采样时环境温度 18°C , 气压101.6kPa, 查表的校正系数0.9406, 它是相当准确的数值。由于7.5L是2位有效数字, 浓度运算中计算 V_0 , 可以暂时多保留一位有效数字, 即保留3位有效数字; 同时, 校正体积的结果要按“修约进舍规则”^[2], 它基本类似于“四舍六入五成双”的原则。 $V_0=7.5\times 0.9406=7.0575=7.06(\text{L})$

1.3 用热解吸炉将活性炭中的有机挥发性毒物解吸到100ml大注射器中, 理论上可以认为(100±1)ml的误差(3位有效数字)。

1.4 气相色谱仪六通阀用的是1ml定量管, 姑且认为它的误差是(1.0±0.1)ml(2位有效数字)。在标准气和样品进样时, 所进的气体并不是在标准状况下, 校正与否, 在有效数字的问题上可以忽略。

1.5 在实际工作中需配制标准气浓度系列,按浓度与出峰面积计算回归方程。为了说明方便,以配制苯 0.040 μg/ml 标准气浓度点为例。用 1 μl 微量注射器,取 1.0 μl 苯液体打到 100 ml 注射器的芯子上,挥发后,注射器抽入 100 ml 清洁空气,此时为苯浓气。取浓气 0.46 ml 注到另一支 100 ml 注射器中,抽入清洁空气至 100 ml,则苯标准气浓度为 0.040 ± 0.001 μg/ml (2位有效数字)。

1.6 用岛津 GC-9A 色谱仪分析样品,按标准浓度点的公式计算, $C = (A \times C_S) / (A_S \times V_0) \times D \times 100$

C: 检测样品浓度, mg/m³; A: 样品出峰面积, μV·s (为积分值,即微伏与秒的乘积); C_S: 标准浓度, μg/ml; A_S: 标准浓度出峰面积, μV·s; V₀: 标准状况下的采样体积 (L); D: 样品的稀释倍数, 100: 样品解吸至 100 ml, 实际进样 1 ml。

近似数运算规则为: 在乘除运算中,应按相对误差最大的数值,即有效数字位数最少的值来保留有效位数^[3]。采样体积和标准气浓度值均为 2 位有效数字,因此,结果也应保留 2 位有效数字。

【例 1】A=9 800, A_S=390, C_S=0.040 μg/ml, V₀=7.06L, D=10,

$C = (9\ 800 \times 0.040) / (390 \times 7.06) \times 10 \times 100 = 142.37 = 1.4237 \times 10^2 = 142 = 140$ (mg/m³), 为表示有效数字位数可写成 14 × 10 或 1.4 × 10²

【例 2】A=980, A_S=390, C_S=0.040 μg/ml, V₀=7.06 L, 样品未稀释。

$C = (980 \times 0.040) / (390 \times 7.06) \times 100 = 1.4237 = 1.4$ (mg/m³)

为了探讨既合理又简单实用的表示方式,我们仍按以上计算方法,假设取不同的样品出峰面积 A, 不同的稀释倍数 D, 将 a、b、c 三种浓度表示方式列出,见表 1。

由表 1 可见, c 种表示方式数值的小数点对齐,看起来较美观,实际上有效数字的保留位数有错误,因为只有 2 位有效数字,如当数值为 142.37 时,只有百位上是准确的,十位上已经为不确定值。b 种表示方式是正确的,有效数字很明确,符合数据处理原则,但表示方法与习惯有一定差距。a 种表示方式考虑到了有效数字问题,表示方法简单、直观,结

果容易看清,不仅符合一般习惯,而且也符合《数值修约规则》相关要求。

表 1 不同表示方式的比较

A	A _S	V ₀	D	a 方式	b 方式	c 方式
9 800	390	7.06	100	1 400	1.4 × 10 ³	1423.69
9 800	390	7.06	10	140	1.4 × 10 ²	142.37
9 800	390	7.06	未稀释	14	1.4 × 10	14.24
980	390	7.06	未稀释	1.4	1.4	1.42
98	390	7.06	未稀释	0.14	1.4 × 10 ⁻¹	0.14
10	390	7.06	未稀释	0.015	1.5 × 10 ⁻²	0.01

2 讨论

随着高灵敏度仪器的发展,样品检测的精密度和准确度有了极大的提高。现行的职业接触限值,挥发性有机毒物大部分在每立方米几十至几百毫克的浓度水平。对于毒性较大的毒物,浓度阈限值较低。此时的分析、计算更应精确和准确,有效数字的保留、近似数运算及数据修约更应规范化。按照数据处理的规则,本例中我们的采样体积只有 2 位有效数字位数,结果报告的数值不能超出 2 位,在公式运算过程中可以保留 3 位。我们现在采用的是 a 种浓度表示方式,与 2002 年颁布的国家职业卫生标准 GBZ2—2002《工作场所有害因素职业接触限值》中表列的形式相一致。

我们必须清楚工作中自始至终各步骤所涉及数据的有效数字位数。记录分析结果时,只应保留一位不定数字。在计算中弃去多余数字时,以“四舍六入五成双”为原则。几个数相加减时,根据绝对误差的大小,保留一位不定数字。几个数相乘除时,以有效数字位数最少的数为标准,弃去过多的位数,然后进行乘、除。在计算过程中,可以暂时多保留一位数字,得到最后结果时,再弃去多余的数字。未检出值用“低于检出限”及“低于最低检出浓度”表示,并注明方法的检出限或最低检出浓度。通过数据处理,我们在结果中能正确、清楚地表示出高、低浓度数值以及未检出数值。

参考文献:

[1] 中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所. 车间空气监测检验方法 [M]. 第 3 版. 北京: 人民卫生出版社, 1990: 499-507.
 [2] GB8170—87. 数值修约规则 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 1-3.
 [3] 中国实验室国家认可委员会. 中国实验室注册评审员培训课程 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2001: 59-61.

(上接第 59 页)

[22] Balshaw D M, Philbert M, Suk W A. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials part III: nanoscale technologies for assessing risk and improving public health [J]. Toxicological Sciences, 2005, 88 (2): 298-306.
 [23] Tsuji J S, Maynard A D, Howard P C, et al. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials part IV: risk assessment of nanoparticles [J]. Toxicological Sciences, 2006, 89 (1): 42-50.
 [24] Bom P, Klaessig F C, Landry T D, et al. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials part V: role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles [J]. Toxicological Sciences, 2006, 90 (1): 23-32.

[25] Powers K W, Brown S C, Krishna V B, et al. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials. part VI: characterization of nanoscale particles for toxicological evaluation [J]. Toxicological Sciences, 2006, 90 (2): 296-303.
 [26] Thomas T, Thomas K, Sadrieh N, et al. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials. part VII: evaluating consumer exposure to nanoscale materials [J]. Toxicological Sciences, 2006, 91 (1): 14-19.
 [27] Thomas K, Aguar P, Kawasaki H, et al. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials. part VIII: international efforts to develop risk-based safety evaluations for nanomaterials [J]. Toxicological Sciences, 2006, 92 (1): 23-32.
 [28] 郭静. 我国发布 7 项纳米材料国家标准 [J]. 石油工业技术监督, 2005, 21 (3): 53.