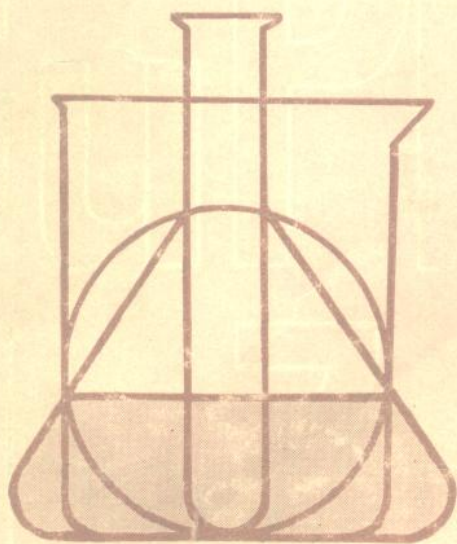


痕量元素分析中沾污控制



上海科学技术文献出版社

54.15
203

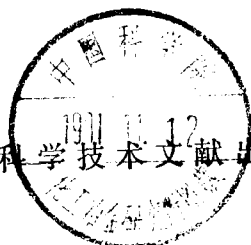
痕量元素分析中沾污控制

[美] 杰·伍·米切尔等著

《痕量元素分析中沾污控制》翻译组译

汪厚基等校

3649.151



上海科学技术文献出版社

痕量元素分析中沾污控制

〔美〕杰·伍·米切尔等著

《痕量元素分析中沾污控制》翻译组译

汪厚基 等校

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

江苏宜兴县南漕印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/32 印张 9.5 字数226,000

1981年7月第1版 1981年7月第1次印刷

印数: 1—4500

书号: 15192·150 定价: 1.20元

《科技新书目》2—256

译 序

痕量元素分析在化学、核工艺、电子学、冶金学、地质学、海洋学、生物学及环保研究中都起着一定的重要作用。测定范围低至纤克级、沙克级或费克级,分析方法的灵敏度和准确度是近代分析化学上的突出问题,对分析工作者来说是一项艰巨的任务。

随着近代仪器的发展,痕量分析灵敏度大有提高,但仪器检测极限高于试样中痕量元素的浓度时,或特殊干扰需要消除,浓缩与分离还是必不可少的步骤。分析步骤变长从外源引入误差亦多,包括试样的处理、试剂与容器、实验室空气、工作人员本身等都可带来影响,总的现象简称为“沾污”(Contamination)。J. W. Mitchell 与 M. Zief 著作“痕量元素分析中沾污控制”一书,对痕量分析工作者有很大帮助,内容已在作者序言中作了介绍。

对于痕量分析的要求各个领域都很迫切。沾污问题是痕量分析首先要解决的关键问题之一,建立洁净实验室、提纯试剂、选用器皿及痕量分析中的标准等,在书中都有详细探讨,并列出文献出处。现将此书译出,可供半导体及其他超纯物质材料、环境污染、医药生物、矿物地质、海洋水质等需要超痕量分析的工作者参考。也可作大专院校分析专业及其他有关专业师生的教学参考用书。

参加本书翻译的有曹如晟、邵企容、李永贞、邹爱民、孟传奎、竺建英、陶美娟、王素芳、顾青、胡中田、陆昌伟、刘

善良、孙福桃，由朱建中、张国雄、骆如枋校阅，汪厚基、郑德清总校。由于水平有限，错误之处，敬请读者指正。

译者 1980年9月

序

我们二位作者分别受聘于一家高纯和特殊化学药品的供应公司和一所近代新型材料研究实验室。供求关系导致了一支学科间相配合的队伍的发展，从而为通信技术所需的超纯化学药品进行生产和特性鉴定。若干年的合作清楚地表明，共同目标的实现关键在于：选择提纯方法、掌握工艺及监控提纯过程和分析成品的可靠方法。经验使作者确信，专门为超痕量分析写一本实用的沾污控制技术方面的书，对广大科技工作者是有参考价值的。因此本书的主要目的是回顾沾污控制技术的发展并加以评论。沾污控制对痕量分析特别有用，当然它在整个超纯工作中也都是有用的。

第一章我们对纯度和限制超痕量测定准确度的那些参数下定义。第二章讨论超痕量定量分析中常遇到的问题，其目的是提高分析人员对失误的警觉和识别能力。第三章介绍有关设计和建造经济的分析设备的知识。第四章涉及容器和装置的选择和洁净。第五章对最常用的提纯分析试剂的实验室方法加以评论，但不强调理论而是偏重方法的应用。以上各章中，凡对超痕量工作有帮助的专业项目，均列出它们的出处。第六章叙述实验室日常操作过程中的沾污控制技术和方法。最后一章对适用于高准确度工作的痕量分析技术进行详略适当的讨论。虽然某些方法的应用只局限于很少几个元素，或者其专业知识目前只有少数几个分析实验室才具备，但由于它们适合于高准确度测量，因此本章作了详细的论述。对那些优先考虑经济和应

用的普遍性而不太考虑准确度的方法，这一章则注意得较少。我们特别强调高纯化学药品实际定量鉴定中方法的应用。有关理论、原理和适合多种情况的仪器使用等方面的讨论不是我们的目的，因为这些内容别处已有足够的介绍。

在这次写作中，我们的基本目的虽然自信已经偿愿，但既定目标完成得如何只能由读者来评定。欢迎读者对本书提出建议、意见、指正和批评。

James W. Mitchell and Morris Zief

1976年4月

目 录

第一章 引言

一、痕量分析	1
(一) 沾污的影响	1
(二) 范围	2
(三) 参数的控制	4
(四) 实际应用的需要	5
1. 纯度测定	5
2. 自然系统的特性鉴定	8
(五) 任务	9
参考文献	11

第二章 超痕量定量分析的基本方面

一、超痕量分析文献	16
二、空白	17
三、准确度和精密度	21
四、标准	23
(一) 综合标准	23
1. 固体	23
2. 液体	24
(二) 高纯度标准(主元素或化合物标准)	25
(三) 痕量分析用标准	27

五、稀溶液的稳定性	31
(一)贮藏方法	31
(二)吸附损失	34
六、小体积溶液的计量	39
(一)容量瓶	39
(二)移液管	39
(三)滴定管	47
(四)校正	47
七、小结	49
参考文献	49

第三章 实验室

一、大气尘埃沾污	53
(一)微粒分析	53
(二)按微粒计数划分环境洁净等级	54
(三)微粒的除去	56
(四)对分析结果的影响	57
二、洁净分析实验室	58
(一)提高普通实验室的洁净等级	58
1. 分段 I	58
2. 分段 II	59
(二)正压非层流实验室	62
(三)其它设备装置和一些考虑	68
(四)静电效应	71
(五)湿度	73
(六)分析人员	73
(七)工作服	74

(八) 洗衣间	74
(九) 安全	75
参考文献	77

第四章 容器和器具材料

一、化学药品的贮藏	79
(一) 容器	79
(二) 贮藏条件	81
1. 实验室	81
2. 商品生产	81
二、沥出	83
三、材料的选择	86
(一) 聚合物	88
1. 多氟烃	88
2. 聚乙烯	92
3. 聚丙烯	94
4. 硅酮	94
5. 聚甲基丙烯酸甲酯	95
6. 聚氯乙烯	95
(二) 陶瓷	96
1. 透明石英	96
2. 硼硅玻璃	97
3. 瓷器	100
4. 耐高温陶瓷	101
5. 石墨	101
6. 其他材料	102
(三) 金属	102

1. 铂·····	103
2. 铝·····	103
3. 不锈钢·····	104
(四)清洗步骤·····	104
参考文献·····	108

第五章 试剂的纯化

一、纯化方法·····	112
(一)蒸馏·····	115
1. 酸类·····	115
(1)亚沸蒸馏·····	115
(2)等压蒸馏·····	118
(3)高纯水的气相饱和·····	118
2. 碱类·····	119
3. 溶剂·····	120
4. 水·····	121
(二)色谱法·····	122
1. 液相色谱·····	122
(1)离子交换·····	122
i) 离子交换柱的制备与纯化·····	125
ii) 水的纯化·····	128
iii) 盐酸与氢氧化钠·····	135
(2)吸附过滤·····	136
(3)高效液相色谱法·····	137
2. 气-液色谱法·····	137
(三)分级凝固·····	138
1. 逐步冷冻法·····	139

2. 区域熔融.....	140
3. 柱结晶.....	141
(四) 结晶.....	141
(五) 萃取与络合.....	142
1. 二硫代氨基甲酸盐.....	142
2. 8-羟基喹啉.....	143
3. 双硫腙.....	144
4. 乙酰丙酮.....	146
5. PAN.....	146
6. EDTA.....	146
(六) 电解.....	148
(七) 过滤(一种预纯化手段).....	151
1. 溶剂的纯化.....	151
2. 硝酸钙的纯化.....	151
(八) 沉淀.....	152
1. 硝酸钙的预纯化.....	152
2. 硝酸钙的超纯化.....	152
(九) 升华.....	153
二、气体.....	155
(一) 工业生产和纯化.....	156
(二) 实验室纯化方法.....	160
参考文献.....	165

第六章 常规分析操作时的沾污控制

一、取样.....	172
(一) 溶液和液体.....	172
(二) 粉末和固体.....	174

二、加热和干燥	176
(一)煤气灯和加热板	176
(二)电炉	176
(三)微波加热	177
(四)空气干燥和红外加热	178
三、熔融	181
(一)常规方法	181
(二)悬浮熔融	183
四、灰化	185
(一)湿法和干法灰化	185
(二)低温灰化	185
五、分解和溶解	186
(一)用酸煮解	186
(二)用酸高压弹罐分解	187
(三)气相反应	189
六、痕量元素的浓缩	195
(一)电解	195
(二)非电解沉积	198
(三)蒸发	198
(四)冷冻干燥	202
(五)离子交换和螯合树脂	204
七、搅拌	208
八、过滤	209
参考文献	214

第七章 试剂和材料中超痕量元素的测定方法

一、中子活化分析 (NAA)	218
----------------	-----

(一)概述	218
1. 优点	218
2. 局限性	220
3. 样品制备	221
(1)沾污问题	221
(2)液体	222
(3)粉末试样	223
(4)样品回收率	223
(5)方法的评价	223
(6)挥发损失	225
(二)测量原理	227
(三)标准	228
1. 概述	228
2. 固体	229
3. 溶液	229
4. 标准引起的误差	230
(四)准确度和精密度	230
(五)干扰	235
(六)高纯材料分析	236
二、放射性同位素稀释法(RID)	242
(一)引言	242
(二)定量原理	244
(三)亚化学计量放射性同位素稀释法(SRID)	245
(四)亚化学计量放射性同位素稀释法与中子活化 分析法的比较	246
(五)一般操作方法	247
(六)应用	248

三、稳定同位素稀释法(SID)	249
(一) 概论	249
(二) 定量分析的基础	249
(三) 实验操作步骤	250
1. 同位素溶液的校正	252
2. 最近的革新	252
3. 干扰	253
(四) 超纯试剂分析	253
四、X-射线荧光光谱测定法	255
(一) 引言	255
(二) X-射线分析中的分离	256
(三) 微量分析	259
(四) 微粒分析	261
五、火花源质谱法	264
(一) 引言	264
(二) 试样制备	265
六、发射光谱法 (ES)	267
(一) 概述	267
(二) 灵敏度	267
(三) 沾污问题	267
七、原子吸收(AAS)和原子荧光光谱(AFS)法	269
八、小结	271
参考文献	273

附录

一、缩写、定义和符号	279
二、痕量元素最小损失的贮存条件	280

三、分析实验室用的特种产品供应厂商.....	262
(一)层流柜.....	282
(二)透明石英.....	282
(三)玻璃.....	283
(四)塑料.....	283
(五)高纯化学试剂和金属.....	283
(六)过滤器.....	284
(七)离子交换树脂.....	285
(八)冻干剂.....	286

第一章

引言

一、痕量分析

(一)沾污的影响

正如有关海水分析的文献所指出,沾污是影响痕量(1~100微克)和超痕量(<1微克)分析的一个重要问题。虽然有8种痕量和40余种超痕量元素十分均匀地分布在海洋中,但元素丰度的变化极大。随着取样和分析方法的改进,就会发现海水中许多元素的浓度实际上要比现在所知的低几个数量级。有关沾污影响的另一个典型例子是目前关于聚合水(水的一种新的化学种)的争论,几个理论工作者曾对分子间键合提出了量子力学的图象以解释一些异常性质。然而以上解释是错误的,因为他们忽视了少量的痕量杂质,事后认识到聚合水实际上只不过是聚合沾污。

在月球试样分析过程中,科学家仔细地考虑了沾污的影响。1969年7月24日阿波罗11号宇航员把第一块月球试样带回地球,此后不久,全世界许多研究人员参加了这一历史性的、带协作性的分析课题。在预定的阿波罗飞行前几个月,化学家和地质学家已在准备无沾污的用于溶解地质试样的盐酸、氢氟酸和磷酸。从同位素丰度研究来正确测定月球的年龄,这在很大程度上取决于无铅试剂^[1]。人们尽管异常细心地维护试样的完整性,但也发现试样还要受到氟、银和铊的一定的沾污。同