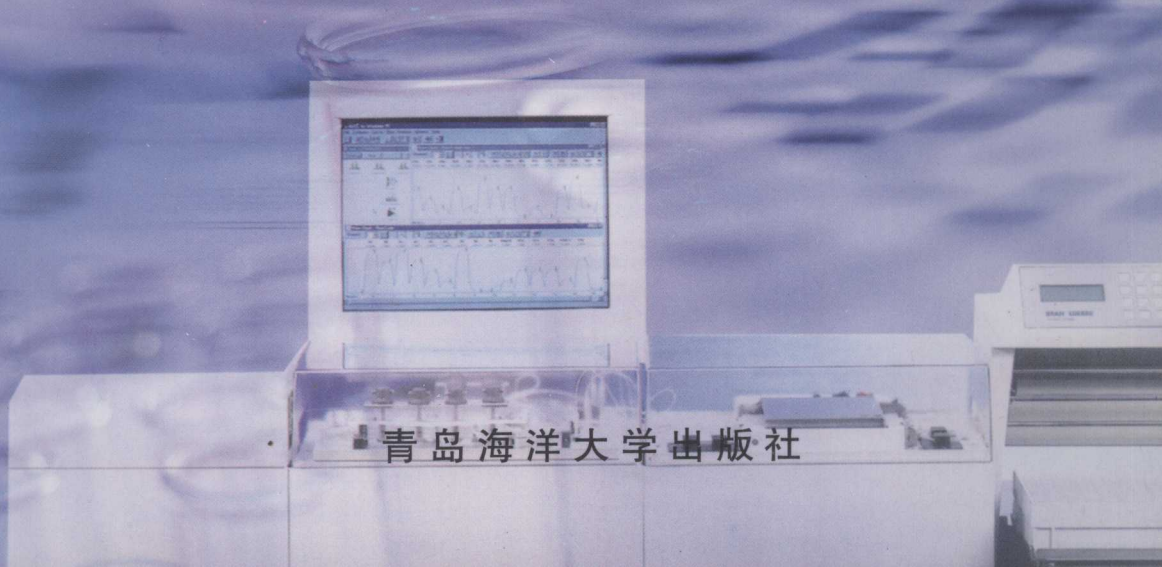


HUAXUE HAIYANGXUE DE WUJIHENLIANG FENXI

化学海洋学的无机痕量分析

——思考与实践

主编 张 经



青 岛 海 洋 大 学 出 版 社

化学海洋学的无机痕量分析

——思考与实践

主 编 张 经

青岛海洋大学出版社

• 青 岛 •

图书在版编目(CIP)数据

化学海洋学的无机痕量分析:思考与实践/张经主编. —青岛:
青岛海洋大学出版社, 2002. 7

ISBN 7 - 81067 - 281 - 9

I. 化... II. 张... III. 海洋化学 - 无机分析:痕量分析 IV. P734.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 052452 号

*

青岛海洋大学出版社出版发行

(青州市鱼山路 5 号 邮政编码:266003)

出版人:李学伦

日照日报社印刷厂印刷

新华书店经销

*

开本:787mm×1 092mm 1/16 印张:9.25 字数:219 千字

2002 年 9 月第 1 版 2002 年 9 月第 1 次印刷

印数:1~1 100 定价:14.00 元

前 言

我于1996年从利物浦大学工作回来后,开始为研究生开设痕量无机分析课程。选课的学生具有不同程度(本科或硕士研究生)的化学专业训练背景,虽都经过分析化学的基本训练,但海洋学的知识参差不齐。于是,授课的重点便转移到如何对学生进行关于海洋中无机痕量分析的基本技能训练,以提高学生在痕量分析中应具备的实验设计与操作水平,以及对实验数据分析判断的能力。

关于无机痕量分析的方法与仪器已有许多书籍和散落在文献中的成果可以学习和借鉴,相信具有专业技能的研究生都能够根据自己的研究工作进行筛选。但通常我们在这些精彩的痕量分析成果中很少见到研究者在实验设计、操作与数据鉴别中付出的艰辛与失败。我本人即有多次这样的失败记录。鉴于此,本课程的内容侧重于讨论在痕量分析中的一些哲学思考与实验中的经验和技巧问题,例如怎样避免操作中的沾污与损失、实验的环境、试剂的处理与提纯,以及实验的设计思路与简单的数据处理,等等。章节的安排也基本遵循海洋生物地球化学中关于无机痕量分析的研究问题顺序编排,诸如样品的采集、预处理、实验材料与环境的选择,试剂的提纯,最后归至实验的设计与数据分析。基本内容是为进行痕量分析的实验而作,课程的对象是从事痕量分析的海洋生物地球化学专业的研究生。为了拓宽学生的知识面,在授课时也掺入了一些非海洋科学领域的关于痕量分析的内容。

我曾经多次与周围的同事讨论如何提高学生的实验技能以及其中蕴涵的哲学思考。化学化工学院的于志刚教授建议请当年听课的学生对这门课程的讲义内容加以整理,这样一方面加深学生对课程的掌握,丰富学生的知识,另一方面由于增加了新的文献和学生的理解课程内容得以充实,便于学生的阅读。此外,学生在整理讲义的过程中亦注入了他们的部分实验成果。本书正是在这种背景之下编写而成。应该说,这本书是由当初在实验室学习和工作的学生们的心血铸成的。我本人则只在其中起了引导的作用。

本书编写与修改工作基本完成后,由实验室的刘素美、吴莹、任景玲与陈洪涛等进行了整理与统稿。在此基础上,我又加写了第一章——问题的复杂性。

本书其他章节编排与整理顺序是这样的：第二章陈洪涛，第三章张金良，第四章李斌，第五章刘素美，第六章任景玲，第七章吴莹，第八章熊辉。

借本书出版之际，我深深地感谢那些为整理与编写本书而付出辛勤劳动的学生与同事们。

张经

2002年4月于青岛

目 录

第一章 问题的复杂性	(1)
1.1 海洋科学中关于痕量分析的困惑	(1)
1.2 关于痕量元素分析中的质量问题	(3)
第二章 系统的沾污与损失	(7)
2.1 痕量分析的浓度范围	(7)
2.2 沾污与损失在痕量分析中的地位	(7)
2.3 沾污与损失的来源及控制	(10)
第三章 工作的环境	(20)
3.1 环境洁净等级	(20)
3.2 洁净分析实验室	(21)
3.3 洁净工作台、手套箱	(29)
第四章 实验室常用的材料	(32)
4.1 玻璃	(32)
4.2 塑料	(34)
4.3 硅树脂	(41)
4.4 金属	(42)
4.5 材料的选择	(43)
第五章 样品的贮存	(48)
5.1 影响样品稳定性的因素	(48)
5.2 关于容器	(53)
5.3 样品的贮存	(58)
第六章 试剂的纯化	(65)
6.1 试剂的选择	(65)
6.2 实验室环境对试剂提纯的影响	(67)
6.3 水的纯化	(68)
6.4 有机溶剂的提纯	(75)
6.5 溶液和液体无机试剂的提纯	(77)
6.6 固体试剂的提纯	(82)
6.7 气体的提纯	(84)
第七章 实验工作的设计	(90)
7.1 样品的采集	(90)

7.2 样品的制样处理.....	(90)
7.3 过滤与离心分离.....	(91)
7.4 样品的预处理.....	(95)
7.5 样品的测定	(110)
7.6 质量控制	(111)
第八章 痕量分析的误差和实验设计	(115)
8.1 分析测试中的误差	(115)
8.2 回归分析法	(121)
8.3 实验设计	(125)

第一章 问题的复杂性

通常在海洋科学中需要回答的问题之一是具有一些分析化学专业知识与技能的学生是否立刻就能胜任海洋中痕量的分析工作,答案是否定的。当待测物质的浓度低于 10^{-9} 时,分析工作则需要由经过训练的分析人员在特殊的环境下进行。由于海水所具有的复杂的介质组成与低的痕量物质浓度($10^{-12} \sim 10^{-18}$),痕量分析成为集分析设备、环境与分析人员素质的一种特定组合。从这个角度来讲,海洋中的痕量分析成为一种操作上的定义,它随着装备水平的提高与我们的知识的积累而不断被赋予新的内容。当弄清这个命题之后,就不难理解我们具有的知识不等于我们就具备了痕量分析的技能。

1.1 海洋科学中关于痕量分析的困惑

与常规的分析不同的是,在痕量分析中影响数据或成果的最终质量的因素是在分析实验设计的初期就已经存在,而且贯穿于从实验设计、样品采集与分析、直到对分析数据的解释的整个过程之中。早在 19 世纪,人们对海水中的常量元素的组成就已经比较了解,而且总结出在世界海洋中海水的常量组分之间比例基本不变的规律。然而,对海水中痕量元素的认识则要晚的多,而且知识的积累经历了许多曲折。

20 世纪 60~70 年代以来,登月与太空计划推动了痕量分析技术的发展。因为要对特殊材料中的痕量元素进行分析,促使人们对痕量分析的环境、仪器装备进行改进与提高,先后影响到材料工业、医学与制药、环境与海洋。20 世纪中期,分析设备的进步使得人们已经不需要富集与分离就可以分析浓度在 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ 范围的痕量元素,于是当人们审慎地评估文献中海洋痕量元素的浓度报道时,发现海洋中的痕量元素在文献中报道的数据逐渐降低。20 世纪 90 年代初,Windom 等人(1991)报道了北美东海岸河流中的溶解态痕量元素(Cd, Cu, Pb, Zn 等),并指出作者测定的数据较环境监测部门在相近的地点与相似的时间取得的结果可低达一个数量级^[1]。Windom 等人认为当时美国环境监测体系(例如 US Geological Survey)报道的痕量元素的浓度是需要质疑的,而且根据这些数据来评估人文活动对地表水(例如河流)与近岸海水中的污染后果是不恰当的。稍后,美国的环境监测部门与大学的实验室在密西西比河实施痕量元素的对比实验^[2],结果基本上证实了早期人们对痕量分析数据的质疑^[1,3]。这种情况表明,在过去 30~40 年中,文献中报道的关于痕量元素的浓度下降大部分是由于采样与分析技术的提高而非由于体系环境质量好转而造成^[4]。从另外一个角度也可以理解为在痕量分析技术发展的早期所产生的数据在使用时要格外地小心。类似地,在中国的一些大河流环保部门报道的痕量元素数据较利用现代痕量分析技术的结果高出 1~2 个数量级^[5],于是,根据那些失真的痕量元素监

测数据所产生的知识而制定的政策规定与相应的措施可能都不真正反映近岸水体中痕量元素的真实情况。经过对密西西比河互校数据的分析, Taylor and Shiller 指出在进行痕量元素的分析时, 需要十分仔细考虑下面的几个因素^[2]:

——认真地筛选与样品接触的材料, 应该认识到样品与材料(例如容器)接触中样品中待测元素的稳定性, 物质从材料溶出引起的沾污和吸附引起的损失等等;

——所有采样、贮存与样品处理和分析中所选用的容器与器皿等等都需要在使用前经过彻底的酸与高纯水的清洗;

——在采样、预处理与样品分析中尽量减少诸如样品的转移之类的操作步骤, 因为每一次这样的操作都意味着待测物质与不同的材料接触, 也就增加了沾污与损失的几率;

——在对样品中的颗粒态与溶解态元素分离时, 尽可能避免分离后溶液中赋存的微小颗粒物(例如胶体)的影响, 微小颗粒物的存在可能会增加元素赋存形式的不均匀性;

——在痕量分析中选择合适的测定方式是十分重要的, 通常要求所采用的分析方法, 其检出限要尽可能低, 例如在 10^{-9} 以下;

——在分析过程中所采用的试剂, 其空白要尽可能地低, 高试剂空白会显著地影响痕量分析的代价, 并使分析质量恶化。

这些因素在本书中的后面几章都将会被更为详细地评述。

在所有这些问题中, 最为重要的也许是分析人员的素质。在痕量分析中要求分析人员熟知实验的每一个细节, 以及那些看起来枯燥的实验步骤中蕴含的深刻的意义。分析人员应该对在痕量分析中产生沾污与损失的每一个步骤都十分清楚, 并且在整个实验中予以充分的重视。须知, 影响痕量分析的因素在实验设计的初始阶段就已经产生了。我曾遇到这样的事情, 一个训练有素的痕量分析人员在一个新的实验方法面前并不像其他人那样兴奋, 更多的是处于一种审慎与冷漠的态度, 他们通常需要在决定采用或摒弃一个实验程序时经过十分仔细的思考, 对那些可能对实验产生致命影响的步骤, 反复推敲。事实上在一个实验中包含有若干不同的步骤, 但它们对痕量分析的质量影响(例如沾污与损失)是不同的, 有必要对那些具有显著影响的步骤给予格外的小心。同样, 痕量分析的工作人员要对待测物质中分析元素的浓度、形态以及与之相应的分析工作环境有深入的了解。例如当样品元素的含量 $\leq 10^{-9} \sim 10^{-12}$ 时, 就应该考虑分析工作应该在一定的清洁环境(例如洁净工作台与洁净实验室)中进行, 同时使用提纯后的试剂。

在痕量分析中需要仔细地筛选仪器分析的方法。通常一个好的仪器方法应该具有尽可能低的检出限与高的分析灵敏度, 而且对待测元素具有宽的浓度分析范围, 同时能够测定尽可能多的元素。有时分析人员在对分析仪器的选用中, 会遇到一些看起来相互矛盾的影响因素, 这其中性能与价格比是评估分析仪器的一个重要指标。在这方面有一些经验可以借鉴, 例如:

——在检出限得到保证的情况下, 需要考虑对尽可能多的待测元素其灵敏度都很高的方法;

——一个好的分析方法应该既具备高的专属性, 同时又有测定多元素的能力, 这样性能价格比会提高;

——样品分析过程中尽可能地减少对样品的破坏, 在理想的条件下, 应该对固体、液

体与气体样品都是非破坏性的；

——在分析过程中不存在沾污与损失的问题，这样将保证在样品测试时，输出的信号与样品中的物质含量具有确定的对应关系；

——样品的分析费用低，仪器操作简单，特别是尽可能地采用自动化操作的仪器，这样不仅提高了分析工作的效率，而且避免了人工操作带来的不确定性，使得重复性与重现性得到改善；

——理想的分析方法应能给出待测元素的绝对值，而不是依靠标准，这样对测定的专属性具有很高的要求，但实际上大多数分析仪器最后给出的是一个与待测元素有关的光/电信号，因而，需要通过标准进行浓度的转换；

——好的分析方法需要具备很高的精密度与准确度，而且分析结果不依分析人员的操作误差而转移，特别是在分析浓度范围内，误差尽可能小且稳定。

1.2 关于痕量元素分析中的质量问题

在考察船与陆地实验室中痕量元素的背景浓度依元素的性质而具有很大的程度上的差别，例如像 Pb, Cd, Cu 等元素，气溶胶可能是痕量分析中的一个重要污染源，Fe, Zn 等则除了气溶胶之外，试剂（例如水）与操作人员本身对试样的沾污也有重要的影响。其他的痕量元素具有类似的问题，而且因实验室的建筑与装饰材料所处的环境、新旧程度和使用历史有关。在一般情况下，一个干净的实验室环境中，痕量元素的背景大约是 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ 。在常规或微量分析中例如待测元素的浓度为 $\geq 10^{-6}$ 时，分析实验中的环境沾污对样品的测试几乎没有显著的影响。这时仪器提供以较高的精密度表示的与物质浓度成线性关系的信号，当待测元素的浓度下降时，由于空白的干扰与沾污/损失引入的不确定性，使得样品分析的重现性变差，误差大大的增加。（图 1-1）

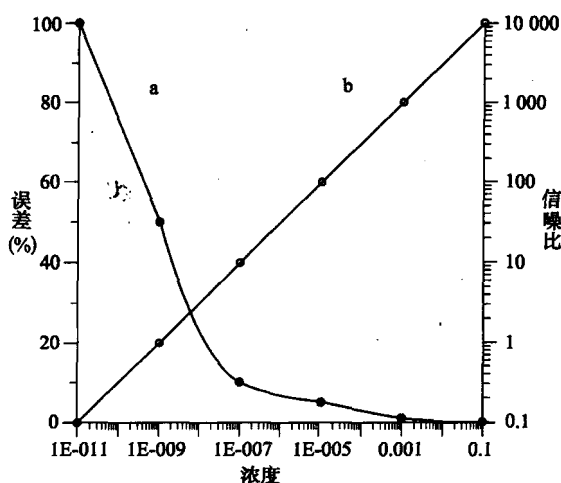


图 1-1 随元素浓度的改变，测定误差 (a) 与测定信噪比 (b) 的变化

尽管在理论上待测元素的空白可以从分析结果中扣除，但实际操作中，情况会麻烦得多。图 1-1 表明，当待测元素的浓度减少时，信噪比将迅速下降，而且分析的不确定性增

加。在检出限附近,分析误差可达到 100%。当试剂中的待测元素的含量降到与空白在同一数量级时,测出的信号中空白变化的影响将变得十分显著(图 1-1)。假定分析信号(x_a)与空白的信号(x_b)的分析误差分别为 σ_a 和 σ_b ,那么从分析信号中扣除空白后,待测元素的浓度信号($x_a - x_b$)的误差(σ_{a-b})成为:

$$\sigma_{a-b} = \sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_b^2} \quad (1-1)$$

当待测元素的浓度与空白相比较小时,例如两者在同一量级,会有 $\sigma_a \approx \sigma_b$ 。这时,待测元素的分析误差将被放大:

$$\sigma_a \approx \sqrt{2}\sigma_b \quad (1-2)$$

由于试样和空白产生的信号差别很小,因而,减去空白后得到的测试数据的准确性与精密度会很差。

在痕量分析中测试的检出限通常是根据空白与其标准偏差来定义的,这表明在统计上痕量分析中元素测定的临界值会因空白的数据与其重现性的变动而变得恶化。同样在测试中,空白的重现性是应予以重视的,而且空白的精密度常常较其本身更为重要。在痕量分析中,为了使元素的测试具有足够的精密度,通常要求空白的量低于待测元素信号的十分之一。

相对于常量分析而言,痕量分析中的不确定性因素的增加使得出自不同实验室的数据之间的对比变得困难起来。在海洋科学中,通常采用两种方式评估痕量元素的分析质量,一为对国际标准样品(例如加拿大的 NASS-1 到 NASS-4 系列)的测试,另一种方式是通过实验室之间的互校。前者适用于评估在实验室中样品分析的质量好坏和对分析方法与操作人员的检验;后者系通过对从采样、预处理直至分析中的相互对比来检验不同实验室之间成果的差异性 or 判断引起沾污或损失的可疑操作步骤。图 1-2 即为一个互校实验的例子。

在 1993~1994 年期间,联合国教科文组织所属政府间海洋委员会西太平洋分会(UNESCO/IOC/WESTPAC)组织了一次营养盐分析的实验室互校,互校样品由美国环保署(USEPA)提供。共有西太平洋地区的 15 个实验室参加了互校活动,其中 12 个实验室按期提交了数据。在互校实验中,每个待测元素准备了两份样品,并建议采用统一的测试方法(图 1-2)。

这次营养盐的互校结果表明,即使是采用统一的分析方法,营养盐分析中的质量控制仍存在很大的问题。有的实验室报出的结果与实际的数值之间相差可达两个数量级,而不同实验室对同一样品的分析结果之间的偏差可达 3 个数量级或更高(图 1-2)。这表明在 $\mu\text{mol/L}$ ($\sim 10^{-9}$) 数量级的营养盐浓度分析中,由于实验技术、环境与操作人员的素质之间的差异引入的不确定因素是十分显著的。在这 12 个反馈数据的实验室中,只有 1 个实验室的成果全部落在推荐值范围之内。整体上只有 30% 的硝酸盐数据是可以接受的,大约 40% 的氨的分析数据落在推荐浓度范围之内,而 50% 的磷酸盐数据存在着显著的疑问(图 1-2)。

具体地,当对氨的分析数据仔细检查时,发现数据的分布呈线性并通过理论浓度点。这表明实验室之间的差别部分地来源于系统的偏差,或者由于损失或稀释不当,或者是由于采用了有问题的标准溶液,也许是兼而有之。对于硝酸盐与磷酸盐的分析结果,情况则更为复杂。数据点的离散表明,尽管系统误差仍然是产生数据变异的重要因素,例如相对

于理论浓度的稀释或浓缩,但是随机误差的贡献对硝酸盐与磷酸盐测定的影响远较对氨的分析为甚(图 1-2)。类似这样的情况是很多的。

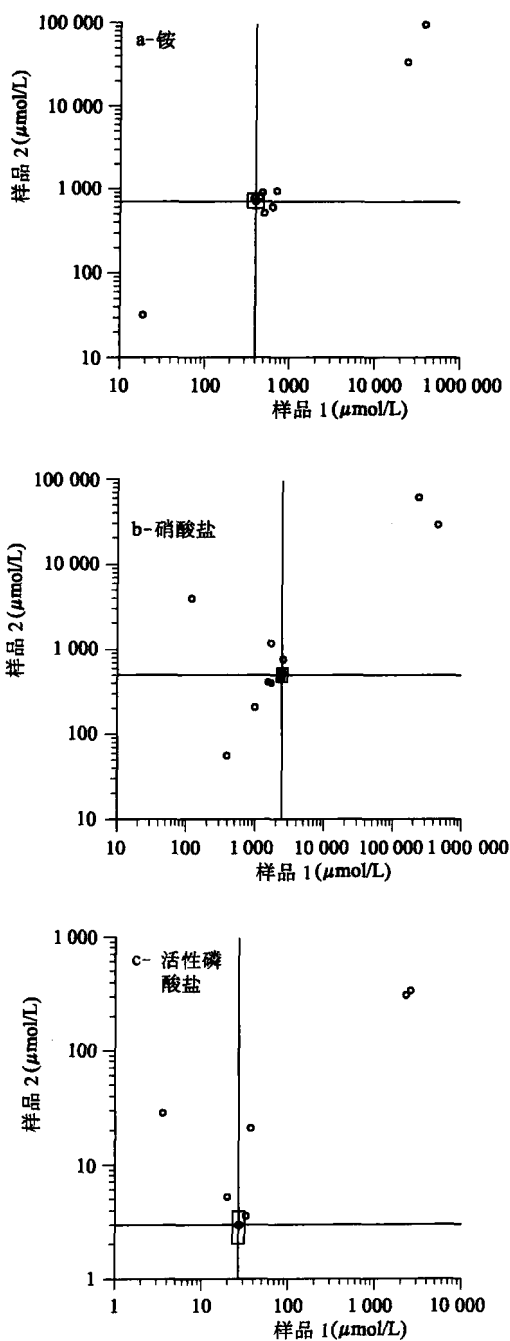


图 1-2 政府间海洋委员会西太平洋分会(UNESCO/IOC/WESTPAC)1993~1994年营养盐互校的结果。其中 a-铵, b-硝酸盐以及 c-活性磷酸盐
图中的实线表明标样的推荐浓度,方框表示可接受的浓度范围,而小圆圈代表不同实验室的数据点

当我们回顾过去几十年海洋科学中痕量分析技术的发展以及与之相伴的经验或教训时,应该清醒地认识到,尽管科学技术的发展已经使我们能够分析海水中浓度为 $10^{-12} \sim 10^{-15}$ 的元素,但我们对海水中的某些元素的分布与赋存形态的知识,仍然是十分欠缺的。对于那些浓度为 $10^{-15} \sim 10^{-18}$ 的元素的分析,仍然十分艰难。随着海洋科学的发展和对海洋探索的不断深入,对痕量分析技术的要求愈来愈高,方法的更新与改革也愈加困难。同时,对痕量分析人员的素质要求也更高。

参 考 文 献

- 1 Windum H. L. , Byrd J. T. , Smith R. G. Jr. and Huan F. Environmental Science & Technology, 1991, 25: 1137~1142
- 2 Taylor H. E. and Shiller A. M. Mississippi River methods comparison study: Implications for water quality monitoring of dissolved trace elements. Environmental Science & Technology, 1995, 29: 1313~1317
- 3 Shiller A. M and Boyle E. A. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51: 3273~3277
- 4 Lum K. R. , Kaiser K. L. E. and Jaskot C. Aquatic Sciences. 1991. 53: 1~19
- 5 Zhang J. , Yan J. and Zhang Z. F. AMBIO, 1995, 24: 275~279

第二章 系统的沾污与损失

在痕量和超痕量元素的定量分析中,有许多困难和问题,消除分析试样的沾污与损失就是其中一个重要的课题,也是保证分析质量的最关键的一步。通常样品的沾污与损失存在于从样品的采集到最终数据获取的每一步骤,包括从简单的容器清洗到精密的痕量成分的检测。

2.1 痕量分析的浓度范围

所谓痕量分析的浓度范围是相当随意的,而且随着痕量分析技术的发展而有变化。在第二次世界大战前的标准教科书中,把 $10^{-1}\%$, $10^{-2}\%$,偶尔也把 $10^{-3}\%$ 数量级称为痕量。在 Rodden 著作的第一版中, $10^{-3}\%\sim 10^{-5}\%$ 的浓度范围被认为痕量。但到 1965 年时,Alimarin 主要关心的浓度已低至 $10^{-6}\%\sim 10^{-7}\%$ ^[1]。

自 20 世纪 70 年代后期以来,在痕量分析中测定痕量组分(表 1-1)是指含量为 1~100 $\mu\text{g/g}$,也可称为 1~100 ppm。由于 ppm,ppb,ppt 不是国际单位,将逐步淘汰,采用国际制单位诸如 $\mu\text{g/g}$, ng/g , pg/g 更为恰当。一般超痕量(ultra trace or extreme trace)指 $<1 \mu\text{g/g}$ (1 ppm)。通常在海水分析中,将浓度 $<10^{-6}$ 的物质称为痕量物质,而现代的分析测试手段已可以检测 $10^{-15}\sim 10^{-18}$ 的组分浓度。

表 2-1 测定组分的含量

被测组分	含量(%)	含量($\mu\text{g/g}$)
常量	1~100	$10^4\sim 10^6$
微量	0.01~1	$10^2\sim 10^4$
痕量	0.000 1~0.01	1~100
超痕量	$<0.000 1$	<1

2.2 沾污与损失在痕量分析中的地位

在现代痕量分析中,各种分析方法在不断发展,分析仪器和测试方法的检出限日益改善,有关超痕量分析($<1 \mu\text{g/g}$)的研究及应用工作愈来愈多,测定痕量物质的浓度范围下降到 ng/g (ppb)级, pg/g (ppt)级,甚至 fg/g 级。在测定 $\mu\text{g/g}$ (ppm)级痕量物质时,水、试剂、环境及容器等的沾污问题,已开始引起人们的注意。但在一般情况下,对分析结果尚未造成严重的影响。当测定浓度范围下降到 ng/g 级时,沾污对分析结果会造成显著的影响,例如海水中有许多种元素的含量在 1 ng/g 以下(表 2-2)。

表 2-2 人体、人发、地壳、海水及土壤中痕量元素含量^[5]

元素	人体($\mu\text{g/g}$)	人发($\mu\text{g/g}$)	地壳($\mu\text{g/g}$)	海水(ng/g)	土壤($\mu\text{g/g}$)
Fe	57	29	56 300	2	38 000
F	37	/	625	1 300	200
Zn	33	177	70	4.9	50
Rb	4.6	1.25	90	120	100
Sr	4.6	8	375	8 000	300
Br	2.9	16.4	2.5	67 000	5
Al	1.4	5.03	82 300	2	71 300
Cu	1.4	16	55	0.5	40
As	1.4	0.14	1.8	3.7	5
Sb	1.3	0.15	0.2	0.24	/
Pb	1.1	12.2	12.5	0.03	10
B	0.7	0.98	10	4 440	10
Cd	0.7	0.76	0.2	0.1	0.5
Nd	0.7	/	20	0.01	/
I	0.43	0.85	0.5	60	5
Sn	0.43	0.79	2	0.01	10
Mn	0.3	0.27	950	0.2	850
Ba	0.3	1.41	425	20	500
V	0.3	0.28	135	2.5	100
Se	0.2	0.67	0.05	0.2	0.01
Ti	0.2	3.45	5 700	1	4 600
Hg	0.19	1.75	0.08	0.03	0.01
Ni	0.14	3.0	75	1.7	40
Cr	0.09	0.62	100	0.05	200
Ru	0.09	/	0.001	/	/
Tl	0.09	/	0.45	0.01	/
Zr	0.09	1.1	165	0.022	300
Mo	0.07	0.49	1.5	10	2
Co	0.04	0.37	25	0.05	8
Li	0.04	0.056	20	180	30
Be	0.03	/	2.8	0.000 6	6
Au	0.014	0.043	0.004	0.004	/
Ag	0.014	0.25	0.07	0.04	0.1
Bi	0.004 3	/	0.17	0.015	/
U	0.000 3	0.085	2.7	3.2	1
Th	/	0.08	9.6	0.05	0.06
Cs	0.000 14	0.1	3	0.4	5
Ga	0.000 03	/	15	0.03	30
La	/	0.028	30	0.003	40

历史上,在痕量元素分析方法的发展中曾组织过多次国际各实验室间的分析结果互校,结果是痕量元素分析结果的精密度很低,有的数据相差几倍甚至2~3个数量级。例如在8个单位对近岸海水中Cu,Pb,Zn,Cd,Fe,Cr,Mn,Co,Ni等9种痕量元素进行的互校中,各实验室间测定结果差别很大,精密度不好,可比性很差,多数实验室存在系统误差^[2]。如Cu,Pb,Zn,Cd的最高测定值与最低测定值之比分别为7,34,43和14,去除了出界数值(按Chauvenet标准舍弃)后,仍为7,18,5,7。造成海水中痕量元素分析数据分散、可比性很差的原因有多种,但沾污与损失可能是最主要的原因。结果证明,测定浓度范围为 $\mu\text{g/g}$ 级时,沾污对分析结果的影响较小,当测定范围降低到 ng/g 级时,沾污与损失给分析结果带来严重影响,且浓度越低这种影响越严重。

Carpenter在评论化学海洋学数据时指出“应用一般分析技术测定许多重金属的痕量组分,其不准确性已造成一批几乎无用的数据”^[3]。这一论点也适用于高纯材料、生物材料等痕量分析领域。在超痕量分析中,如果分析过程中有显著的沾污或损失,所得结果将毫无意义!

对于含量如此低的痕量元素进行测定时,环境中含有各种无机和有机污染物,有些相应成分的浓度出乎意料的高,与待测组分的含量常常非常接近,有时甚至可能超过待测样品中元素的浓度。痕量分析工作者面临着实验环境与容器等的挑战,对包括取样、储存、运输在内的整个分析过程任何一个细节的疏忽,都将影响分析结果的可信程度。痕量分析化学的发展也证实了这一点。例如在过去的几十年中,科学工作者对海洋中的几种痕量元素的测定结果发生了显著的变化(图2-1)。很显然,没有人会认为海洋中的痕量元素浓度会有如此明显的降低,而是随分析技术的提高我们对样品的处理中的沾污有了更深刻的认识^[4]。

人们为避免沾污与损失,常采用高灵敏度、非破坏性的仪器直接进行分析,但在痕量分析中,这样的分析方法毕竟是很有限的;减少取样量、简化试样的预处理操作,可以减少污染,但仍不能彻底消除污染与损失。从根本上讲,对污染与损失的控制是为了获得准确和精密的分析结果。

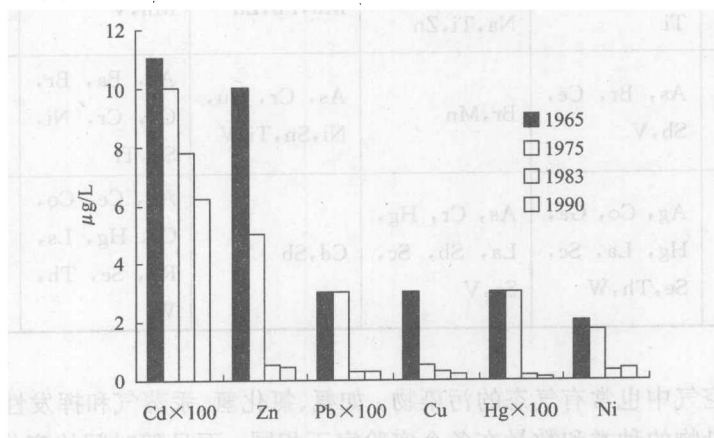


图 2-1 历史上测得海水中痕量元素的浓度^[6]

2.3 沾污与损失的来源及控制

在着手控制环境对分析试样的污染之前,首先要对污染的来源、程度和性质作出明确的判断,然后才能采取相应的防范措施。

2.3.1 大气的污染及控制

任何实验室的空气都是引起分析样品受污染的丰富来源。自然界空气中含有各种气体、液体和固体颗粒物质,如气溶胶和尘埃,其中有土壤尘埃、海盐、火山灰、花粉、细菌和其他天然物质,以及飞灰、油烟、烟雾硫酸、水泥和其他的工业或人为的污染物。这些污染物质通过各种渠道进入分析实验室。因此,实验室内空气的组分,往往和周围大气的成分相接近,并且随着时间、空间的变化而涨落。城市与城市、城市与乡村、山区与平原、喧闹的白天与幽静的夜晚,大气组分都会有所不同。大风促使污染物加速传播,雨雪又会使空气得到一定程度的净化。表 2-3 列出了不同地区大气中颗粒物内痕量元素的成分。

大气污染物不仅来自空气,而且也可能来源于实验室内的各种装置、器具、设备、试剂和分析人员(头发、皮肤屑、衣物和化妆品)。例如,金属管道和气体钢瓶可能成为锈粒的散射体,实验室灰尘就成为各种其他污染物的载体。

表 2-3 空气颗粒物中的痕量元素

浓度水平 (ng/m ³ 空气)	美国印第安纳、东芝加哥 (工业区) ^[7]	美国密执安、奈耳兹 (乡村) ^[7]	美国城市 (平均值) ^[8]	日本大阪 (城市) ^[9]	南极 ^[10]
10 ⁴ ~10 ⁵	Fe,S	S			
10 ³ ~10 ⁴	Al, Ca, Cu, K,Mg,Zn	Al,Ca,Fe	Fe	Al, Ca, Cl, Fe,K,Na,Zn	
10 ² ~10 ³	Cr, Mn, Na, Ti	Cu, K, Mg, Na,Ti,Zn	Mn,Pb,Zn	Mn,V	
10~10 ²	As, Br, Ce, Sb,V	Br,Mn	As, Cr, Cu, Ni,Sn,Ti,V	As, Ba, Br, Cd, Cr, Ni, Sb,Ti	
1~10	Ag, Co, Ga, Hg, La, Sc, Se,Th,W	As, Cr, Hg, La, Sb, Sc, Se,V	Cd,Sb	Ag, Ce, Co, Cs, Hg, Ls, Rb, Se, Th, W	Mg,Na

在实验室空气中也常有气态的污染物,如氨、氯化氢、汞蒸气和挥发性有机化合物。

空气中污染物的种类和数量在各个实验室不相同,而且随时间的变化也不相同。根据地区、建筑物和实验室的操作条件的不同,几乎所有的元素都可能成为空气中的污染物,在暴露条件下进行分析操作时,将会引起毫微克量,有时甚至到微克量程度的污染。