

痕量分析

化 学 工 业 出 版 社

程介克 刘锦春 江祖成 编著



痕 量 分 析

程介克 刘锦春 江祖成 编著

化 学 工 业 出 版 社

(京)新登字039号

内 容 提 要

痕量分析是现代分析化学中最吸引人的前沿领域,涉及分析化学中各种现代仪器分析方法,在材料科学、环境科学、生命科学中得到广泛应用。

本书内容包括两大部分,第一部分系统介绍痕量分析中基本问题,包括痕量分析的检出限、精密度和准确度,容器及材料的选择,水和试剂的纯化,痕量分析实验室的要求与建设,试样的制备及贮存,痕量物质的富集及分离等。第二部分系统介绍痕量分析中各种现代仪器分析方法。

本书可供化学、化工、环保、冶金、机械、地质、农业、生物、医药、国防等部门的分析化学工作者及高等院校分析专业教师、研究生和大学高年级学生参考。

痕 量 分 析

程介克 刘锦春 江祖成 编著

责任编辑:任惠敏

封面设计:顾天晔

*

化学工业出版社出版发行

北京市朝阳区惠新里1号

化学工业出版社印刷厂印刷

东升装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本850×1168 1/32印张16 1/2 字数449千字

1993年6月第1版 1993年6月北京第1次印刷

印数1—1,650

ISBN 7-5025-1094-X/TQ·633

定 价14.30元

前 言

痕量分析的发展与科学技术的进步和需要密切相关。本世纪40—50年代,核材料和半导体材料等高纯材料的发展,使痕量分析成为分析化学的前沿领域中最热门课题,促进了现代仪器分析的发展,开辟了痕量分析的新时代。60—70年代,环境污染的危害引起人们极大的关注,在环境保护中痕量污染物质的检测成为环境科学研究中首要问题。80年代生命科学的兴起,对痕量分析提出了新的挑战。痕量生物活性物质、单个细胞、细胞膜和活体分析等方面,已涉及 $\text{pL}(10^{-12}\text{mL})$ 级超微量生物样品中 $\text{ag}(10^{-18}\text{g})$ 级超痕量分析,甚至单个分子和单个原子分析。预计90年代,生命科学、环境科学、高技术材料科学将继续推动痕量分析的发展。生物分析及生命科学中痕量分析将成为发展的主流。痕量分析将进入新的繁荣时期。

国外痕量分析方面已有十几本专著,但国内至今尚未见到系统介绍痕量分析的专书问世。武汉大学化学系分析化学研究室于1985年创办《痕量分析》杂志。1986年在《痕量分析》杂志上开办痕量分析知识讲座,系统介绍痕量分析中的基本问题和操作技术。陆续刊出了痕量分析中的检出限、精密度与准确度;痕量分析实验室;痕量分析中的容器及材料;高纯水和试剂的纯化;痕量分析中试样的制备、贮存及分解;痕量物质的富集及分离等。在办讲座过程中,经常得到读者鼓励,来函索取单行本,用作培训班学习资料等,深受读者欢迎和好评。在化工出版社大力支持下,我们对痕量分析讲座内容进行了认真修改和补充,并撰写了痕量分析中各种现代仪器分析方法。在撰写时广泛收集国内外研究成果,以80年代发表的文献资料为主,引用参考文献1880篇。力求取材新颖、深入浅出、通俗易懂。

本书由程介克（第一、五、十二、十三、十四章）、刘锦春（第三、七、八章）、江祖成（第二、四、六、九、十、十一章）合写。由程介克统编。在本书撰写过程中，得到化工出版社编辑任惠敏同志的热心支持和鼓励，仔细审阅和修改加工书稿，在此表示衷心感谢。

痕量分析内容丰富，涉及现代分析化学各个领域，由于作者水平有限，遗漏及错误在所难免，诚恳欢迎读者批评指正。

作者

目 录

第一章 绪论	1
1.1 高技术材料科学	1
1.2 环境科学	4
1.3 生命科学	9
1.4 痕量分析的特点	28
1.4.1 痕量分析中单位词头和术语	28
1.4.2 痕量分析方法的检出限	30
参考文献	33
第二章 痕量分析中的检出限、精密度和准确度	35
2.1 检出限	35
2.1.1 概述	35
2.1.2 检出限与灵敏度	37
2.1.3 检出限与空白	39
2.1.4 检出限与测定限	40
2.1.5 检出限的确定	41
2.2 精密度	42
2.3 准确度	44
2.4 几种重要的痕量分析方法功能比较	45
参考文献	48
第三章 痕量分析实验室	50
3.1 大气的污染	50
3.1.1 大气中微粒	51
3.1.2 对分析结果的影响	55
3.2 环境洁净等级	57
3.3 洁净分析实验室	58
3.3.1 空气的净化	59
3.3.2 层气流与非层气流洁净实验室	63

3.3.3 洁净实验室的建设和要求	67
3.4 洁净通风柜、工作台和手套箱	72
3.4.1 洁净通风柜和工作台	72
3.4.2 手套箱	73
3.5 分析人员	74
参考文献	76
第四章 痕量分析中的容器和材料	78
4.1 概述	78
4.2 材料的性能	79
4.2.1 硬质玻璃	79
4.2.2 石英	79
4.2.3 刚玉	80
4.2.4 铂	80
4.2.5 聚乙烯	81
4.2.6 聚丙烯	81
4.2.7 聚四氟乙烯	82
4.3 容器和材料的选择	83
4.3.1 采样时容器和材料的选择	83
4.3.2 试样粉碎时材料的选择	84
4.3.3 试样贮存时容器材料的选择	85
4.4 金属离子在容器表面上的吸附行为	90
4.5 容器的清洗	95
参考文献	97
第五章 高纯水和试剂的纯化	99
5.1 对高纯试剂的要求和检测	102
5.2 水的纯化	108
5.2.1 实验室用水规格	108
5.2.2 亚沸蒸馏水	110
5.2.3 纯化水系统	113
5.3 酸的纯化	116
5.4 其他试剂的纯化	121
5.4.1 等压蒸馏法	122
5.4.2 汞阴极电解法	123

5.4.3 低温升华法	126
5.4.4 区域熔融法	128
5.4.5 溶剂萃取法	129
5.4.6 直接合成法	130
5.4.7 分配及吸附色谱法	130
参考文献	132
第六章 痕量分析中试样的制备、贮存和分解	134
6.1 试样的制备及贮存	134
6.1.1 概述	134
6.1.2 临床化学试样的制备及贮存	134
6.1.3 环境试样的制备及贮存	138
6.1.4 食品试样的制备及贮存	146
6.2 试样的分解	148
6.2.1 概述	148
6.2.2 稀释法	149
6.2.3 提取法	150
6.2.4 湿法分解	151
6.2.5 高压分解技术	155
6.2.6 干灰化法	160
6.2.7 微波分解	162
6.2.8 熔融分解	163
6.2.9 蒸汽相分解	163
参考文献	164
第七章 痕量物质的富集及分离	166
7.1 概述	166
7.2 沉淀和共沉淀	168
7.2.1 基体元素的沉淀	169
7.2.2 痕量元素的共沉淀	172
7.3 挥发	174
7.3.1 痕量组分的挥发	176
7.3.2 基体成分的挥发	179
7.4 液-液萃取	182
7.4.1 金属螯合物的萃取	184

7.4.2	离子缔合萃取	195
7.4.3	其他萃取方法	199
7.5	液相色谱	203
7.5.1	色谱法理论基础	203
7.5.2	一般方法	208
7.5.3	有机离子交换剂分离	208
7.5.4	无机离子交换剂分离	216
7.5.5	纤维素交换剂分离	218
7.5.6	聚氨基甲酸酯泡沫塑料分离	220
7.5.7	活性炭分离	222
7.6	浮选法	222
7.6.1	一般方法	223
7.6.2	沉淀浮选	223
7.6.3	离子浮选	226
7.6.4	溶剂浮选	226
7.7	选择性溶解	227
7.7.1	基体元素的选择性溶解	228
7.7.2	痕量元素的选择性溶解	228
7.8	电化学沉积与溶解	230
7.8.1	固体电极电沉积	231
7.8.2	汞阴极电沉积	232
7.8.3	阳极溶解	234
7.9	其他富集分离方法	235
	参考文献	236

第八章	活化分析	245
8.1	中子活化分析	245
8.1.1	绝对测定法	246
8.1.2	比较测定法	247
8.1.3	灵敏度、精密度、准确度和测定下限	249
8.1.4	热中子活化分析	252
8.1.5	快中子活化分析	257
8.1.6	同位素中子源活化分析	267
8.2	带电粒子活化分析	268

8.2.1	原理	269
8.2.2	核反应瞬发分析	270
8.2.3	卢瑟福背散射分析	271
8.2.4	X-射线荧光分析	271
8.2.5	应用	271
8.3	光子活化分析	272
8.3.1	光致激发	273
8.3.2	光致裂变	273
8.3.3	光核反应	274
8.4	标准参考物质	274
	参考文献	276
第九章	原子发射光谱分析	281
9.1	直流电弧光谱分析	281
9.1.1	概述	281
9.1.2	蒸发和激发机理研究	282
9.1.3	气氛对电弧放电的影响	286
9.1.4	电极中的化学反应及其分析应用	288
9.1.5	化学光谱法	289
9.2	空心阴极放电光谱分析	291
9.2.1	空心阴极放电的基本特征	291
9.2.2	冷空心阴极放电	292
9.2.3	热空心阴极放电	292
9.2.4	热空心阴极放电的应用	293
9.2.5	空心阴极放电的新进展	293
9.2.6	Grimm辉光放电灯	296
9.3	直流电弧等离子体光谱分析(DCP-AES)	298
9.3.1	工作原理	298
9.3.2	分析性能	300
9.3.3	局限性	301
9.3.4	分析应用	302
9.4	微波等离子体光谱分析(MIP-AES)	302
9.4.1	概述	302
9.4.2	激发温度和电子密度	304

9.4.3	检测能力和干扰效应	305
9.4.4	试样引入方式	306
9.4.5	分析应用	307
9.5	电感耦合等离子体光谱分析(ICP-AES)	307
9.5.1	概述	307
9.5.2	工作原理和仪器	309
9.5.3	影响电感耦合等离子体放电的因素	310
9.5.4	干扰效应	312
9.5.5	进样技术	313
9.5.6	有机溶剂的应用	318
9.5.7	非金属元素的测定	319
9.5.8	阴离子和有机化合物的间接测定	320
9.5.9	低气流和非氩电感耦合等离子体	320
9.5.10	等离子体质谱(ICP-MS)	321
9.5.11	分析应用	323
	参考文献	326
第十章	原子吸收和原子荧光光谱分析	329
10.1	原子吸收光谱分析(AAS)	329
10.1.1	氢化物发生原子吸收光谱分析(HG-AAS)	329
10.1.2	元素价态和形态分析	332
10.1.3	间接分析	334
10.1.4	流动注射-原子吸收光谱分析	335
10.1.5	直接固体进样石墨炉原子吸收光谱分析	337
10.1.6	分析应用	339
10.2	原子荧光光谱分析(AFS)	345
10.2.1	原子荧光的产生	345
10.2.2	原子荧光的优点和局限性	347
10.2.3	仪器装置	348
10.2.4	新进展和分析应用	349
	参考文献	351
第十一章	X-射线荧光光谱和X-射线激发光学发光光谱分析	357
11.1	X-射线荧光光谱分析(XRF)	357
11.1.1	概述	357

11.1.2	谱线干扰和基体效应	359
11.1.3	制样技术	360
11.1.4	提高灵敏度的途径	362
11.2	X-射线激发光学发光光谱分析(XEOL)	363
11.2.1	概述	363
11.2.2	仪器装置	365
11.2.3	磷光体的制备	365
11.2.4	干扰效应	366
11.2.5	发光增强效应	366
	参考文献	366
第十二章	质谱分析	368
12.1	概述	368
12.2	电感耦合等离子体质谱	369
12.2.1	原理及仪器	370
12.2.2	分析性能	373
12.2.3	试样引入系统	377
12.2.4	应用	379
12.3	火花源质谱和二次离子质谱	382
12.3.1	火花源质谱	382
12.3.2	二次离子质谱	385
12.4	有机质谱	386
12.4.1	直接进样法	387
12.4.2	气相色谱-质谱联用法	391
12.4.3	液相色谱-质谱联用法	396
12.4.4	串联质谱法	402
	参考文献	404
第十三章	分子光谱分析	412
13.1	吸光光度分析	412
13.1.1	高灵敏显色体系	414
13.1.2	多元配合物	430
13.1.3	高效液相色谱-光度法	432
13.1.4	其他新方法	434
13.2	荧光光度分析	439

13.2.1	荧光试剂及荧光反应	448
13.2.2	荧光分析新技术	449
13.3	化学发光分析	453
13.3.1	化学发光和生物发光体系	453
13.3.2	化学发光分析新技术	456
	参考文献	460
第十四章	电化学分析	473
14.1	极谱与伏安分析	473
14.1.1	无机极谱与伏安分析	477
14.1.2	有机极谱与伏安分析	486
14.1.3	生物伏安分析	486
14.2	溶出伏安法	494
14.2.1	阳极溶出伏安法与阴极溶出伏安法	495
14.2.2	吸附溶出伏安法	499
	参考文献	506

第一章 绪 论

20世纪以来,由于近代科学技术的发展,相邻学科之间相互渗透,痕量分析化学的发展,经历了3次巨大的变革^[1],大体上可以划分为3个时代^[2]。经典痕量分析:20世纪初期,以化学分析为主,可以定量测定到0.1—0.2%组分。痕量指含量低于上述组分,即定性分析已确认其存在,但不能定量测定的组分,统称为痕量组分^[3]。近代痕量分析:40—50年代,第二次世界大战前后,核材料和半导体电子材料的发展,提出了大量痕量分析的新要求,促进了分析化学中物理方法的发展,一些简便、快速、灵敏的仪器分析方法,逐步取代了烦琐费时的经典化学分析方法,进入了近代痕量分析时代。将测定组分的含量 $>1\%$ 称为大量(或常量)组分;含量 $0.01\%—1.0\%$ 的称为少量(或微量)组分;含量 $<0.01\%$ 称为痕量组分。这一划分一直沿用至今。现代痕量分析:70年代末到现在,以计算机和化学计量学的应用为主,提供物质更全面的信息,进入了计算机时代!信息时代!痕量分析的检出限已有重大改善,可以测定 $\text{pg}(10^{-12}\text{g})$ 甚至 $\text{fg}(10^{-15}\text{g})$ 量的痕量组分。现代痕量分析化学吸取了当代科学技术的最新成就(化学、物理、数学、电子学、生物学等),利用物质一切可以利用的性质(光学、电学、磁学、热学、声学等),建立表征测量的新方法、新技术,开拓了新领域。痕量分析已成为最吸引人的课题之一,正处在蓬勃发展中,走向一个更美妙崭新的境界。

1.1 高技术材料科学

40年代,第二次世界大战中,美国制造原子弹,建立原子反应堆,提纯核材料,使痕量分析成为分析化学中最重要的领域。高技术核材料要求“核纯”,由于钐、铀、钍等稀土元素具有很高的热

中子俘获截面，必须仔细提纯除去。如原子反应堆使用的高纯石墨材料，上述杂质含量必须低到 0.1ng/g (ppb)级。第三代高分辨率锗辐射探测器采用高纯金属锗制备，其杂质含量低达 pg/g (10^{-12}g/g 、ppt)级。这些高纯材料的提纯过程，必须依赖高灵敏度的痕量分析方法，对其纯度作出可靠的评价。

50年代初期，电子学中半导体材料崛起，观察到半导体的电性能同杂质含量有关。由于重金属杂质具有电活性，严重降低单晶硅中载流子寿命，所以其含量须在 1ng/g 或 0.1ng/g 以下，测定杂质含量在 10^{-6} — $10^{-8}\%$ 或更低。半导体材料使人们认识到痕量元素在超纯材料中的重要性，从而开辟了痕量分析的新时代。

现在最纯的单晶硅已经达到10万亿个硅原子中只有3个杂质原子，即杂质含量为 0.3pg/g (10^{-12}g/g ， 0.3ppt)，纯度已接近13个9。

光导纤维传导光信号的光通讯，在通讯技术方面是划时代的重大突破。光导纤维材料中某些有色金属如铁、锰、钒、铜、钴、镍、铬等杂质吸收光，降低光的传导效率。因此光导纤维的通讯容量取决于光导纤维的纯度。一般要求将这些杂质的含量控制在 ng/g — pg/g (ppb—ppt)级。这一新技术的进展，往往与光导纤维材料中痕量杂质的准确测定密切相关。

在高技术材料研究中，痕量元素分析不仅需要控制痕量元素的含量，而且需要了解元素的状态、结构及空间分布情况。提出了从组成到形态分析，从总体到微区分析；从整体到表面、分布及逐层分析；从宏观组分到微观结构分析；从常量到微量及微粒样分析的要求。在高技术材料分析中已经广泛采用各种分析技术(表1-1)，对材料的组成、分布、结构等进行表征测量。

80年代涌现出两项世界众人瞩目的尖端研究——高温超导材料及室温核聚变，分析方法的灵敏度和可靠程度，已被认为是深入探讨其理论的基础及解决争论的关键。在高温超导材料研究中，已经深入到材料的组成及结构分析的探讨中。而室温核聚变由于有关产物分析的灵敏度和准确度缺乏可靠性，难以重复，已被基本否定，

表 1-1 高技术材料的分析表征^[4]

整体组成	整体分析	原子吸收光谱、原子发射光谱、X-射线 荧光光谱、质谱、活化分析、化学分析
元素分布	现场微量分析， 表面和界面分析	电子微探针、溅射电子显微镜、透射电子 显微镜、二次离子质谱、激光微探针质谱、 X-射线光电子能谱、原子发射光谱、辐射反 散射能谱、透射电子能量损耗光谱、离子散 射光谱
几何结构	结构分析	X-射线衍射光谱、透射电子显微镜、透 射高能电子衍射光谱、红外光谱、拉曼光 谱、核磁共振波谱、能量色散扩展X-射线吸 收精细结构分析、X-射线吸收边缘光谱
电子结构	电子结构分析	紫外光电子光谱、X-射线光电子能谱、 X-射线价键光谱

而处于冷落状态。由此也可看出，发展现代痕量分析化学的重要性。

现代高技术材料科学的迅速发展，向痕量分析化学提出了一系列新课题。如微电子工业中超大规模集成电路组件，已经采用微型纳诺 (nano, 10^{-9}) 技术，出现了所谓“纳诺材料” (nanomaterials)、纳诺结构 (nanostructure)、纳诺工程 (nanoengineering) 等一种崭新电子学——量子效应电子学。其微型晶体管器件大小只有25nm，即相当于一根头发直径的1/3000，比100个原子排列起来稍大一点。这种崭新的微电子学正处于研究阶段，如果成功，由它制造出的新型计算机的计算速度将会提高几个数量级，能对人类语言、复杂的视觉图象，作出智能判断。

微型纳诺材料由于试样微小，已经无法采样进行微区、表面及状态的表征及测量，使微粒及微区分析成为现代分析化学中最有发

展前景的领域之一。近来发展的场发射枪聚焦电子束的电子显微技术,已经使横向分辨高达0.5nm,可作厚度为2—3个原子层的表征测量。利用场离子显微技术进行原子微探针分析,可分辨单个原子。由于试样向微型化发展,利用微束技术在微区进行痕量分析是发展微区、表面、纵深剖析的重要研究方向。新近发展的电子扫描隧道显微镜技术已可观察单个原子运动轨迹。这些新技术对于微电子材料、半导体材料、薄膜材料的研究和发展,具有十分重要的意义。

1.2 环 境 科 学

本世纪60年代以来,环境污染所造成的危害引起人类极大的关注。过去人类的健康依赖于对传染病的预防和治疗,现在环境污染已成为死亡的主要原因,如癌症、心血管病、动脉硬化等。世界上每年死于癌症的有500多万人,其中80—90%由环境污染所致死。如80年代以来,在日本癌症已取代中风,成为死亡的主要原因,84年有18万人死于癌症,占死亡率25%。据“国际吸烟和癌症会议”估计到本世纪末,世界上约有100万人死于吸烟引起的肺癌。

人体从环境中接触致癌物,潜伏期平均为15—20年。因此系统研究环境污染对人体的毒性作用很困难。如众所周知的公害日本水俣病(汞中毒),早在1953年就在该地区发现这种畸异病的症状,一直到1968年才确认是痕量甲基汞中毒所致,长达15年之久。富山市骨痛病(镉中毒),发现于1910年,直到1967年才弄清是炼锌厂排出废水,带来痕量镉的污染所引起,长达57年。

迄今人们已知的化学物质已达1000余万种,而且新的化合物仍在以指数速度增长(图1-1)^[5],每7—8年翻1倍。化学产品年产量已超过5亿吨,大量废水及废渣导致环境污染。

我国在大规模发展工业生产时,在环境保护方面做了不少工作,但环境污染还没有得到有效控制,工业废水每天排放近亿吨,全国27条主要河流其中15条受到较严重的污染,有的江河、湖泊已鱼虾绝迹。据44个城市地下水源的调查,其中有41个受到污染,许