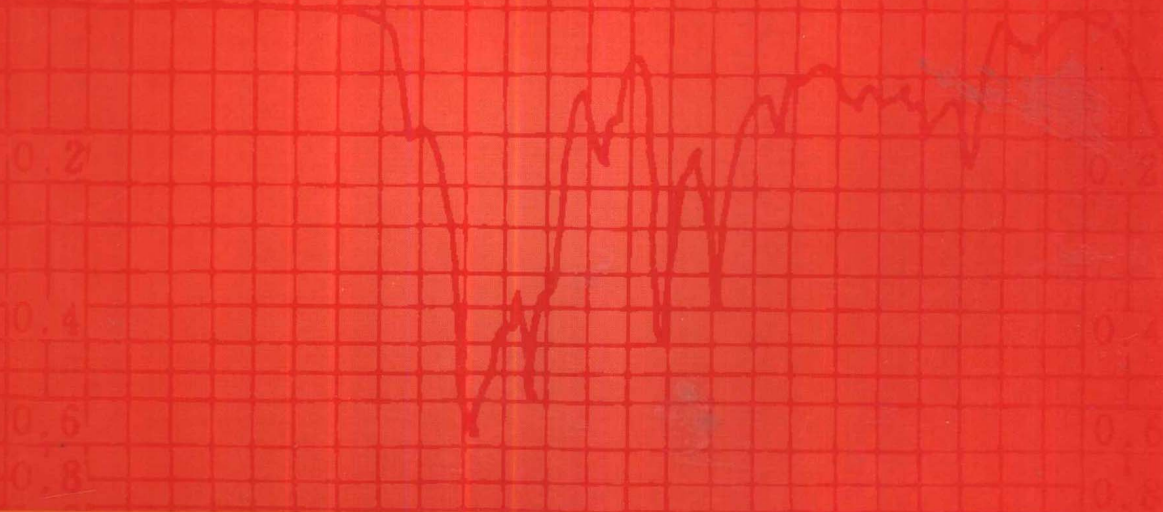


ENVIRONMENTAL  
ANALYTICAL CHEMISTRY

韦进宝 钱沙华 编著

# 环境分析化学



化学工业出版社  
环境科学与工程出版中心

26

# 环境分析化学

韦进宝 钱沙华 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环境分析化学/韦进宝, 钱沙华编著. —北京: 化学工业出版社, 2002.3

ISBN 7-5025-3736-8

I. 环… II. ①韦… ②钱… III. 环境分析化学  
IV. X132

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 014260 号

---

环境分析化学

韦进宝 钱沙华 编著

责任编辑: 董琳 王秀鸾

责任校对: 陈静

封面设计: 于兵

\*

化学工业出版社 出版发行  
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 20 $\frac{1}{4}$  字数 502 千字

2002 年 4 月第 1 版 2002 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3736-8/X·160

定 价: 45.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 编 者 的 话

环境分析化学是环境化学的重要分支。对环境污染物的环境行为、归宿、生态效应、污染生态环境修复等研究；环境质量评价、环境管理等环境保护工作；以及废弃物减量化、资源化、清洁生产等都离不开环境分析化学。为了系统介绍环境分析化学的内容以及近年来国内外环境分析化学的最新研究成果——新理论、新技术和新方法，我们着力编写了本书。

本书在介绍环境分析化学的基本理论、基本知识和基本技术的基础上，全面、系统地介绍近年来环境分析的最新样品预处理技术、痕量元素的形态分析、环境有机污染物分析、环境样品中重金属及其他元素分析、有机化合物的电化学分析、环境样品中离子浓度分析以及化学修饰电极在环境分析中的应用。内容丰富、新颖，可供科研院所、高等院校以及各级环境监测站从事环境分析化学研究、教学和实际工作的科技人员和师生参考和借鉴。

本书所引用资料，均用参考文献标出，既是对原作者的尊重，也便于读者查阅原始文献。

我们在编写过程中，虽尽了力，但水平有限，错误在所难免，敬请专家、学者、读者批评指正。

本书主要由韦进宝、钱沙华编写。肖亚兵、李顺兴编写部分内容。

对支持、关心本书编写的黄淦泉教授致以衷心感谢。

2002年元月于武汉大学

# 目 录

|  |    |
|--|----|
| <b>第一章 绪论</b> .....                        | 1  |
| 第一节 环境分析化学的任务、特点及要求.....                   | 1  |
| 一、环境分析化学的任务.....                           | 1  |
| 二、环境分析化学的特点.....                           | 1  |
| 三、环境分析化学的要求.....                           | 2  |
| 第二节 环境分析化学的发展趋势.....                       | 2  |
| 一、高效预富集、分离方法的研究.....                       | 2  |
| 二、环境分析监测技术的连续自动化.....                      | 2  |
| 三、开发新的用于环境分析化学的计算机软件.....                  | 2  |
| 四、各种方法和仪器的联用.....                          | 3  |
| 五、提出新原理,发展新方法.....                         | 3  |
| 第三节 用于环境分析的方法及检出限.....                     | 3  |
| 参考文献.....                                  | 3  |
| <b>第二章 痕量分析基础</b> .....                    | 4  |
| 第一节 痕量分析的基本概念.....                         | 4  |
| 一、痕量分析中表示组分含量常用的符号.....                    | 4  |
| 二、痕量分析方法的评价指标.....                         | 4  |
| 第二节 痕量分析中的空白值.....                         | 5  |
| 一、空白值对于待测物准确度的影响.....                      | 5  |
| 二、在给定的分析条件下,空白值对于可测量的最小分析信号 $X_L$ 的影响..... | 6  |
| 三、空白值的测定与扣除.....                           | 6  |
| 第三节 痕量分析中玷污与损失的控制.....                     | 7  |
| 一、玷污的控制.....                               | 7  |
| 二、损失对痕量分析的影响及控制.....                       | 9  |
| 第四节 分析数据的统计处理.....                         | 10 |
| 一、用平均值表示分析结果.....                          | 10 |
| 二、用 $\bar{X} \pm$ 离散度表示分析结果.....           | 10 |
| 三、可疑数据的取舍.....                             | 11 |
| 四、相关系数的显著性检验.....                          | 12 |
| 五、工作曲线中可疑值的检验——标准化残差法.....                 | 13 |
| 第五节 痕量分析质量的控制.....                         | 14 |
| 一、平均值( $\bar{X}$ )控制图.....                 | 14 |
| 二、回收率控制图——准确度控制图.....                      | 15 |
| 第六节 痕量分析的标准物质.....                         | 16 |
| 一、用途.....                                  | 16 |

|                             |           |
|-----------------------------|-----------|
| 二、标准物质的定值方法与标准物质的等级 .....   | 17        |
| 三、选择标准物质的原则 .....           | 17        |
| 四、标准物质的保证值 .....            | 18        |
| 五、环境标准物质 .....              | 19        |
| 参考文献 .....                  | 19        |
| <b>第三章 痕量物质的分离与富集 .....</b> | <b>20</b> |
| <b>第一节 概述 .....</b>         | <b>20</b> |
| 一、痕量物质分离与富集的必要性 .....       | 20        |
| 二、分离富集方法的评价与选用 .....        | 20        |
| <b>第二节 沉淀分离法 .....</b>      | <b>21</b> |
| 一、沉淀法 .....                 | 21        |
| 二、共沉淀法 .....                | 21        |
| <b>第三节 液-液萃取法 .....</b>     | <b>22</b> |
| 一、萃取的基本原理 .....             | 23        |
| 二、环境分析中常用的萃取体系 .....        | 25        |
| 三、萃取条件的选择 .....             | 26        |
| 四、提高萃取选择性的途径 .....          | 27        |
| <b>第四节 离子交换分离法 .....</b>    | <b>28</b> |
| 一、离子交换剂的分类 .....            | 28        |
| 二、离子交换树脂的性质 .....           | 29        |
| 三、离子交换树脂的交换能力及选择性 .....     | 29        |
| 四、离子交换理论 .....              | 29        |
| 五、柱上离子交换分离法 .....           | 30        |
| 六、离子交换分离法在痕量分析中的应用 .....    | 31        |
| <b>第五节 离子色谱法 .....</b>      | <b>31</b> |
| 一、经典离子交换色谱法 .....           | 32        |
| 二、高效离子色谱 (HPIC) .....       | 34        |
| 三、高效离子排斥色谱 (HPIEC) .....    | 35        |
| 四、流动相离子色谱 (MPIC) .....      | 36        |
| 五、IC 的特点 .....              | 36        |
| <b>第六节 平面色谱法 .....</b>      | <b>36</b> |
| 一、基本原理 .....                | 36        |
| 二、纸色谱技术 (PC) .....          | 38        |
| 三、定量分析方法 .....              | 38        |
| 四、薄层色谱 (TLC) 技术 .....       | 39        |
| 五、PC 与 TLC 的比较 .....        | 39        |
| 六、平面色谱的应用 .....             | 39        |
| <b>第七节 浮选分离法 .....</b>      | <b>39</b> |
| 一、离子浮选法 .....               | 40        |
| 二、共沉淀浮选法 .....              | 40        |

|                                    |            |
|------------------------------------|------------|
| 三、溶剂浮选法 .....                      | 41         |
| 第八节 高效毛细管电泳 .....                  | 41         |
| 一、概述 .....                         | 41         |
| 二、高效毛细管电泳的基本仪器结构 .....             | 42         |
| 三、高效毛细管电泳的有关知识 .....               | 42         |
| 四、高效毛细管电泳的分离模式与应用 .....            | 45         |
| 参考文献 .....                         | 47         |
| <b>第四章 元素的化学形态分析 .....</b>         | <b>48</b>  |
| 第一节 概述 .....                       | 48         |
| 一、化学形态概念 .....                     | 48         |
| 二、形态分析的意义及重要性 .....                | 48         |
| 三、形态分析的特点 .....                    | 49         |
| 四、元素化学形态分析方法 .....                 | 50         |
| 第二节 元素的化学形态分析 .....                | 56         |
| 一、汞的化学形态分析 .....                   | 56         |
| 二、砷的化学形态分析 .....                   | 68         |
| 三、铬的化学形态分析 .....                   | 80         |
| 四、硒的化学形态分析 .....                   | 97         |
| 五、铅的化学形态分析 .....                   | 108        |
| 六、锡的化学形态分析 .....                   | 111        |
| 七、锆的化学形态分析 .....                   | 117        |
| 八、铝的化学形态分析 .....                   | 126        |
| 参考文献 .....                         | 134        |
| <b>第五章 环境样品有机污染物分析的预处理技术 .....</b> | <b>139</b> |
| 第一节 概述 .....                       | 139        |
| 一、优先污染物与优先监测 .....                 | 139        |
| 二、环境有机污染物分析的必要性及特点 .....           | 139        |
| 三、环境有机污染物分析的一般步骤与方法 .....          | 140        |
| 四、环境有机污染物衍生化 .....                 | 142        |
| 第二节 固相萃取 .....                     | 144        |
| 一、固相萃取的基本原理 .....                  | 144        |
| 二、固相萃取的装置 .....                    | 144        |
| 三、固相萃取方法的建立 .....                  | 146        |
| 四、固相萃取的应用 .....                    | 147        |
| 第三节 固相微萃取 .....                    | 149        |
| 一、固相微萃取装置的构造 .....                 | 149        |
| 二、固相微萃取法原理 .....                   | 149        |
| 三、固相微萃取法萃取条件的选择 .....              | 150        |
| 四、固相微萃取法的应用 .....                  | 150        |
| 第四节 超临界流体萃取 .....                  | 151        |

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| 一、基本原理                   | 151        |
| 二、超临界流体萃取操作              | 152        |
| 三、应用                     | 153        |
| 第五节 加速溶剂萃取, 液膜萃取和微波萃取    | 154        |
| 一、加速溶剂萃取                 | 154        |
| 二、液膜萃取                   | 157        |
| 三、微波萃取                   | 158        |
| 参考文献                     | 159        |
| <b>第六章 环境有机污染物的色谱法分析</b> | <b>161</b> |
| 第一节 色谱法概述                | 161        |
| 一、环境有机分析                 | 161        |
| 二、色谱法                    | 161        |
| 第二节 环境有机污染物的气相色谱分析       | 164        |
| 一、酚类化合物                  | 164        |
| 二、挥发性有机污染物               | 168        |
| 三、有机农药                   | 179        |
| 四、多环芳烃                   | 194        |
| 五、有机胺化合物                 | 202        |
| 六、有机酸化合物                 | 204        |
| 七、金属有机化合物                | 205        |
| 八、酞酸酯类化合物                | 209        |
| 第三节 环境有机污染物的高效液相色谱分析     | 210        |
| 一、苯胺类化合物                 | 210        |
| 二、多环芳烃                   | 210        |
| 三、极性有机污染物                | 215        |
| 四、有机农药                   | 216        |
| 参考文献                     | 220        |
| <b>第七章 环境有机污染物的电化学分析</b> | <b>223</b> |
| 第一节 极谱分析与溶出伏安法概述         | 223        |
| 一、极谱分析法                  | 223        |
| 二、溶出伏安法                  | 224        |
| 第二节 有机电活性物质和基团           | 224        |
| 一、有机电活性物质和基团             | 224        |
| 二、非电活性有机化合物的极谱分析         | 228        |
| 三、有机化合物极谱分析的特点           | 228        |
| 第三节 环境有机污染物的电化学分析        | 229        |
| 一、卤代烃化合物                 | 229        |
| 二、硝基化合物                  | 231        |
| 三、酚类化合物                  | 234        |
| 四、醛类化合物                  | 235        |

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| 五、胺类化合物·····                    | 239        |
| 六、含硫化合物·····                    | 241        |
| 七、芳烃及多环芳烃·····                  | 243        |
| 八、金属有机化合物·····                  | 245        |
| 九、有机农药·····                     | 246        |
| 参考文献·····                       | 247        |
| <b>第八章 环境中痕量重金属及其他元素分析·····</b> | <b>248</b> |
| 第一节 光学分析概述·····                 | 248        |
| 一、电磁辐射与电磁波谱·····                | 248        |
| 二、光谱分析的分类·····                  | 249        |
| 三、原子吸收光谱分析简介·····               | 250        |
| 四、原子荧光光谱分析法简述·····              | 251        |
| 第二节 环境样品中痕量重金属元素分析·····         | 252        |
| 一、原子吸收光谱法·····                  | 252        |
| 二、原子荧光光度法·····                  | 263        |
| 三、分光光度法·····                    | 267        |
| 四、电化学分析法·····                   | 273        |
| 参考文献·····                       | 278        |
| <b>第九章 环境样品中微量离子浓度分析·····</b>   | <b>280</b> |
| 第一节 环境样品中阴离子的测定·····            | 280        |
| 第二节 环境样品中阳离子的测定·····            | 286        |
| 第三节 环境样品中有机和无机阴离子同时测定·····      | 293        |
| 第四节 环境样品中有机阴离子的测定·····          | 294        |
| 参考文献·····                       | 295        |
| <b>第十章 化学修饰电极在环境分析中的应用·····</b> | <b>296</b> |
| 第一节 化学修饰电极概述·····               | 296        |
| 一、化学修饰电极的制备及类型·····             | 296        |
| 二、化学修饰电极在分析化学中的应用·····          | 297        |
| 第二节 化学修饰电极在环境分析中的应用·····        | 299        |
| 一、化学修饰电极应用于环境样品中重金属及砷的测定·····   | 299        |
| 二、化学修饰电极应用于环境样品中的阴离子的分析·····    | 308        |
| 三、化学修饰电极应用于有机污染物的分析·····        | 309        |
| 参考文献·····                       | 313        |

# 第一章 绪 论

## 第一节 环境分析化学的任务、特点及要求

### 一、环境分析化学的任务

环境分析化学是研究如何运用现代科学理论和先进实验技术来鉴别和测定环境中化学物质的种类、成分、含量以及化学形态的科学，是环境化学的一个重要分支学科<sup>[1]</sup>。

随着人口的增加、工业生产的迅速发展、人类生活水平的提高，人类活动导致的环境污染急剧增加，环境问题愈来愈引起关注。由于大量局部的和全球环境问题都直接或间接与化学物质有关，因此认识与解决环境问题必须弄清环境中的化学问题，必须对化学物质的性质、来源、含量及其形态进行细致的分析和监测。为此，应用现代分析化学中的各项新理论、新方法、新技术，且引进了近代化学、物理学、数学、生物学、地学、计算机和其他技术科学的最新成就，定性定量地研究环境问题，从而建立了环境分析化学。

环境分析化所提供的环境中化学物质种类、含量、形态等信息为评价环境质量、污染控制和治理的成效，制定环境保护政策以及解决环境问题等提供了科学依据。如世界重大污染事件——痛痛病，水俣病事件的解决，环境分析化学起了关键作用。可见，环境分析化学在环境科学中起着极为重要的作用。它的发展必将有力地推动环境科学的发展。

### 二、环境分析化学的特点

环境分析化学研究的对象是环境中的化学物质，它们具有以下特点。

#### 1. 种类繁多

这是由于①污染物质化学物种的多样化，仅美国环保局规定水体中优先监测污染物就有1百多种，其中有铜、铅、锌、镉等重金属，氰化物、氮氧化物等无机污染物，烷烃、多环芳烃等有机污染物；②样品来源广泛，有空气、水（包括地表水、地下水、海水、排放废水）、沉淀物、土壤、固体废渣、生物体及其代谢物等。

#### 2. 含量低

环境分析化学所研究的对象含量低是由于①大气、水、土壤及生物体中化学物质的本底水平（背景值）含量极微，一般都属于痕量（ $10^{-6} \sim 10^{-9}$  g）和超痕量（ $10^{-9} \sim 10^{-12}$  g）分析，而研究化学物质对环境的污染程度必须对其本底值有所了解；②某些污染元素或化合物产生毒性效应的浓度范围低。如汞、镉的毒性效应分别在0.001、0.01 mg/L左右；地面水中砷的最高容许浓度为0.04 mg/L；挥发性酚类化合物的最高容许浓度为0.01 mg/L。此外，化学污染物的形态不同，其毒理特性和化学行为则不同，因此，环境分析化学不仅要测定化学污染物的总量，还要测定其不同的形态。显然，化学物质形态的含量比其总量更低。

#### 3. 样品组成复杂

人类生产与社会活动和自然界的生物体代谢过程不断向周围环境排放各种有害化合物，环境样品中往往含有数十至数百种不同化合物。样品的复杂性使得环境分析干扰因素多。

#### 4. 具有流动性和不稳定性

环境是一个多组分和多变的开放体系。形形色色的污染物质进入环境后可能因相互作用或外界影响而经历溶解、吸附、沉淀、氧化、还原、光解、水解、生物降解等变化，因此，环境样品变化大，不稳定，所采集的样品是环境中的一部分，是动态平衡的一部分，它随气温、风向、气压、温度的变化而变化。

### 三、环境分析化学的要求

根据环境分析化学研究对象的上述特点，要求分析方法除了满足一般分析所要求的准确度高，精密度好以外，还要具备以下3点。

- (1) 灵敏度高，检出限低。能满足痕量和超痕量分析的要求。
- (2) 选择性好。可用于复杂样品的测量，可在大量共存物的存在下测量痕量待测物。
- (3) 适用范围广。能用于不同来源的环境样品，不同种类化学物质的测量。

## 第二节 环境分析化学的发展趋势

### 一、高效预富集、分离方法的研究

环境样品组成复杂，待测化学物质含量很低，当待测物浓度低于分析方法的检出限以及干扰很大的情况下，直接测定是不可能的，需要采用预富集、分离的方法。传统的预富集、分离方法，如离子交换、共沉淀、溶剂萃取等方法具有操作过程冗长，分离效率不高，手续繁琐等缺点。因此，改进传统的、建立高效的预富集、分离方法仍是环境分析化学活跃的研究领域。例如在溶剂萃取基础上发展起来的超临界萃取法分离、富集城市灰尘中多环芳烃，速度比传统的萃取法快48倍。固相微萃取技术能够很好地用于挥发性和半挥发性化合物的分离、富集。近几年来，文献上还报道了用天然高分子材料甲壳素衍生物高效分离富集痕量汞<sup>[2]</sup>以及用纳米材料分离、富集 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 的新方法<sup>[3]</sup>。

### 二、环境分析监测技术的连续自动化

由于环境体系的开放性、多变性，化学污染物具有时、空分布的特点。如在大气污染分析中，在不同的时间，不同的气象条件下，同一污染源对同一地点造成的污染物的地面浓度相差甚远，在不同地理位置上污染物的浓度分布也不相同。为了满足测定污染物随时空变化的情况，需要自动连续的分析监测系统。

目前，已有许多新仪器、新技术可以实现连续自动化。此外，还发展了自动化程度相当高的遥感技术，可以定点、流动连续监测，也可以全球性的跟踪测量，更深入、更全面地综合了解污染物的传递、转移过程，提供更多的环境信息，大大提高了分析能力和研究水平。如激光散射和共振荧光主动式遥感技术，遥测距离最高可达10 km，它不仅用于遥测普通大气中主要成分的原子和分子，而且可遥测被污染大气中痕量污染物的原子（如Hg、Cd、Pb等）和分子。

### 三、开发新的用于环境分析化学的计算机软件

电子计算机在现代环境分析化学中的应用极大地提高了分析速度、分析能力和研究水平，是环境分析化学国际先进水平的重要标志。如计算机与红外光谱仪联用产生的富里哀变换红外光谱仪与色散型红外光谱仪在分析水平、分析能力上的比较。

(1) 富里哀红外光谱仪扫描速度比色散型红外光谱仪的扫描速度快数百倍，可在1 s内完成全谱扫描，可用于快速化学反应过程的追踪。

(2) 前者的分辨率和波数精确度高。在 $1000\text{ cm}^{-1}$ 处，光栅光谱仪的分辨率为 $0.2\text{ cm}^{-1}$ ，而富里哀红外光谱仪在整个光谱范围内，可达 $0.1\sim 0.05\text{ cm}^{-1}$ ，波可精确到 $0.01\text{ cm}^{-1}$ ，可准确地进行有机污染物的定性及结构分析。

(3) 富里哀红外光谱仪的灵敏度比色谱型红外光谱仪要高得多, 可分析  $10^{-9} \sim 10^{-12}$  数量级的痕量组分。

目前, 环境分析仪器几乎已不同程度的计算机化, 但是在软件方面, 还需不断开发以进一步提高分析效率和分析水平。

#### 四、各种方法和仪器的联用

各种方法和仪器, 均有自己的优势和不足之处, 将不同的仪器、不同的方法联用, 取长补短, 有效的发挥各种技术的特长, 可解决重大的, 复杂的环境分析问题 (如复杂体系中超痕量元素分析、形态分析等)。

如高效液相色谱-电感耦合等离子体光谱 (HPLC-ICP) 联用, 用于分析环境样品中痕量有机金属化合物; 气相色谱-冷蒸汽原子吸收法 (GC-CVAAS) 联用, 分离、检测不同形态的有机汞; 高效液相色谱与电感耦合等离子体及质谱 (HPLC-ICP-MS) 联用于生物组织、食品中痕量元素的形态分析。

#### 五、提出新原理, 发展新方法

例如: 激光腔内共振衰减吸收技术 (Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy), 是近年来发展的一种新型光谱技术, 具有灵敏度高, 信噪比好的特点, 已成功地用于多种弱吸收体系光谱研究或用于气体样品的微量分析; 便携式色谱已开始在现场环境分析中得到应用<sup>[4]</sup>。

### 第三节 用于环境分析的方法及检出限

环境分析的对象是千变万化的自然界, 基体复杂、种类繁多。因此, 环境分析的方法几乎涉及到整个分析化学的各个方面, 动用了现代分析化学几乎所有的测试技术和手段, 现将这些分析方法及其检出限归纳如下 (见表 1-1)<sup>[1]</sup>。

表 1-1 环境分析方法及检出限

| 分析方法              | 检出限<br>/g  | 分析方法       | 检出限<br>/g  |
|-------------------|------------|------------|------------|
| 分光光度法 (VIS、UV、IR) | $10^{-9}$  | 质谱法        | $10^{-15}$ |
| 荧光法               | $10^{-12}$ | 火焰原子吸收光谱法  | $10^{-10}$ |
| 化学发光法             | $10^{-12}$ | 石墨炉原子吸收光谱法 | $10^{-14}$ |
| 催化分析法             | $10^{-13}$ | 火焰光度分析     | $10^{-10}$ |
| 流动注射分析法           | $10^{-9}$  | 电子能谱       | $10^{-18}$ |
| 离子选择电极法           | $10^{-9}$  | 电子探针       | $10^{-15}$ |
| 极谱法               | $10^{-9}$  | X-射线荧光光谱法  | $10^{-9}$  |
| 阳极溶出伏安法           | $10^{-12}$ | 放射性同位素分析法  | $10^{-16}$ |
| 库仑分析法             | $10^{-9}$  | 中子活化分析法    | $10^{-14}$ |
| 发射光谱法             | $10^{-10}$ | 气相色谱法      | $10^{-12}$ |
| 激光光谱法             | $10^{-14}$ | 螯合物气相色谱法   | $10^{-14}$ |
| 火花源质谱法            | $10^{-14}$ | 液相色谱法      | $10^{-10}$ |
| 薄层色谱法             | $10^{-9}$  | 离子色谱法      | $10^{-9}$  |

#### 参 考 文 献

- 倪哲明, 洪水皆, 金祖亮等. 环境分析化学战略研究. 1992, 11 (5): 1~19
- 王梅林, 黄滢泉, 钱沙华等. 分析化学. 1997, 25 (8): 893~897
- 梁沛, 李春香, 秦水超等. 纳米二氧化钛分离富集和 ICP-AES 测定水中 Cr(VI)/Cr(III). 2000, 16 (4): 300~302
- 环境化学学科新动向调研小组. 环境化学. 1999, 18 (1): 1~8

## 第二章 痕量分析基础

环境分析化学的特点之一是被测组分的含量低，可达  $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{ng/L}$  级，甚至更低。因此，环境分析工作者面临的任务是痕量分析及超痕量分析。

### 第一节 痕量分析的基本概念

痕量分析原指被测组分在样品中浓度为  $10^{-2}\% \sim 10^{-4}\%$  ( $1 \sim 100 \mu\text{g/ml}$ ) 的分析工作。但随着分析方法和测量技术灵敏度的不断提高，能够测定的浓度已大大低于痕量分析的下限值，因此，有些学者对此定义提出了看法<sup>[1,2]</sup>。但目前还没有一个统一的新定义。

#### 一、痕量分析中表示组分含量常用的符号

##### 1. 重量单位表示法

用  $\mu\text{g}$  (微克)、 $\text{ng}$  (纳克)、 $\text{pg}$  (皮克) 和  $\text{fg}$  (飞克) 来表示组分含量。 $1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{g}$ ， $1 \mu\text{g} = 10^{-3} \text{ng}$ ， $\text{ng} = 10^9 \text{pg}$ ， $\text{pg} = 10^{12} \text{fg}$ 。

##### 2. 浓度单位表示法

用  $\mu\text{g/ml}$ 、 $\text{ng/ml}$ 、 $\text{pg/ml}$ 、 $\text{mg/L}$ 、 $\text{ng/L}$ 、 $\mu\text{g/g}$ 、 $\text{ng/g}$  和  $\text{pg/g}$  来表示组分含量。

#### 二、痕量分析方法的评价指标

##### 1. 检出限 (Detection Limit)

灵敏度、精密度、准确度、检测功能、线性范围，多元素同时测定的能力及抗干扰能力等指标通常用以衡量一种方法的优劣。而对痕量分析而言，分析方法的检测功能是最重要的指标。因为检测功能达不到要求的分析方法对痕量分析是毫无意义的。检测功能的好坏常用检出限 ( $C_L$ ) 来表示。

(1) 检出限的定义 国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 规定检出限为：信号为空白测量值 (至少 20 次) 的标准偏差的 3 倍所对应的浓度 (或质量)。即置信度为 99.7% 时被检出的待测物的最小浓度 (或最小量)。

##### (2) 检出限的确定

① 配制 1 份浓度为  $c$ 、接近于空白值的标准溶液，测量 20 次以上，得到平均信号  $\bar{X}$ ，求出测量信号的标准偏差 ( $\sigma$ )

② 用下式计算出检出限 (用浓度单位表示)

$$C_L = \frac{3\sigma \cdot c}{\bar{X}}$$

##### 2. 灵敏度 (Sensitivity)

IUPAC 规定灵敏度为：待测物浓度 (或质量) 改变一个单位时所引起的测量信号的变化量。用  $S$  表示， $S = \frac{dx}{dc}$ ，也可以把灵敏度理解为分析曲线的斜率。

检出限与灵敏度的关系

$$C_L = \frac{3\sigma}{S}$$

### 3. 检测下限 (Limit of Quantitative Determination, LQD)

检测下限指在满足分析误差要求的情况下, 该分析方法实际可测得的最低浓度 (或最小量), 表示分析方法定量分析时实际可以测定的极限。1984 年, IUPAC 规定其定义为: 检测下限为信号空白测量值标准偏差的 10 倍所对应的浓度 (或质量)。

当待测物的含量  $\geq$  LQD, 才可准确测定, 所得分析结果才有可靠性。对于痕量分析, 希望检出限和检测下限越小越好。

### 4. 准确度 (Accuracy)

表示测量值接近真实值的程度。用绝对误差或相对误差表示。

$$\text{绝对误差} = \text{测量值}(C) - \text{真实值}(C_S)$$

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{C - C_S}{C_S} \times 100\%$$

真实值是不可知的, 但在没有系统误差时, 用多次测定的算术平均值来作为真实值。在实际分析中, 往往取国家标准样品或“管理样”作为真实值, 考察分析方法的准确度。

### 5. 精密度 (Precision)

表示多次测量某一量时, 测定值的离散程度。它是衡量测定值重复性的指标。通常用相对标准偏差 (RSD) 或变异系数 (CV) 来表示。

设分析结果的标准偏差为  $\sigma$  (以浓度表示)。

$$\sigma = \left[ \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{(C_1 - \bar{C})^2 + (C_2 - \bar{C})^2 \cdots (C_n - \bar{C})^2}{n-1}}$$

式中,  $\bar{C}$  为  $n$  次测量的平均值,  $\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$ ;  $C_i$  为每次测量的浓度值,  $i=1, 2, 3 \cdots n$ 。

$$\text{RSD(或 CV)} = \frac{\sigma}{\bar{C}} \times 100\%$$

精密度也是没有系统误差时所能达到的准确度。在没有系统误差下, 精度越好, 准确度越高。

## 第二节 痕量分析中的空白值

在痕量分析中, 由于被测元素的含量与测定方法的检出限接近, 并且测得的信号值与空白值常处在同一数量级, 因此, 空白值的大小、空白值测量的准确度、精密度对于痕量分析均有较大的影响。

### 一、空白值对于待测物准确度的影响

设: 试样测定的次数 ( $m$ ) 等于空白测定的次数 ( $n$ ), 为 4~7 次, 若取置信度为 90%, 按照统计学理论:

$$\frac{f_C}{f_B} = 1.23 \frac{\bar{B}}{\bar{C}}$$

式中,  $f_C$  为测定结果的准确度 (用相对误差表示);  $f_B$  为空白测量的准确度;  $\bar{B}$ ,  $\bar{C}$  分别为空白和样品的平均值。

#### 1. 测定结果准确度的计算

$$f_C = 1.23 \left( \frac{\bar{B}}{C} \right) f_B$$

从上式可见：测定结果的准确度取决于空白测定结果的准确度以及空白值与样品值比。当  $\bar{C}$  一定时，空白值越小，准确度越好。

## 2. 准确度

要保证一定的准确度，允许存在的最大空白值为：

$$B_{\max} = \frac{C}{1.23} \cdot \frac{f_C}{f_B}$$

上式表明： $C$  越小，允许存在的空白值越小，在进行痕量分析时，为了保证定量分析所要求的准确度，需要降低空白值，其空白值通常要求低于被测元素量的  $1/10$ 。

## 二、在给定的分析条件下，空白值对于可测量的最小分析信号 $X_L$ 的影响

IUPAC 规定，对于各种光学分析法，可测量的最小分析信号  $X_L$  为：

$$X_L = \bar{X}_b + K S_b$$

式中， $\bar{X}_b$  为空白多次测量的平均信号； $S_b$  为空白多次测量的标准偏差； $K$  为置信因子，取值为 3。

从上式可见空白信号 ( $\bar{X}_b$ ) 及其波动性 ( $\sigma$ ) 越小， $X_L$  越小；当  $\bar{X}_b = 0$  时， $X_L = 3\sigma$ ，即  $X_L$  为检出限所对应的信号。这个定义表明痕量分析不可能进行的临界值主要由空白的数据及其重现性决定。因此，许多分析方法进行试样实际分析时的检出限高于理想检出限。

## 三、空白值的测定与扣除

当空白值低于被测元素量  $1/10$ ，且测量的重现性较好时，可以从分析结果中减去它而得到校正值。

### 1. 个别样品的分析

在分析过程中做空白的平行测定（2 个以上平行样，与样品同时用同样的方法测定），以监视分析过程。为了获得可靠的空白值，应多次反复测定，然后从样品测定结果中将其扣除。若分析空白明显地超过正常值表明本次分析测定过程中有严重的玷污，平行样品的测定结果不可靠。

### 2. 经常性项目的分析

绘制空白值的质量控制图对空白进行监测，做法如下。

① 每天做一次 3 个以上的空白，计算出空白信号的平均值  $\bar{X}_b$

$$\bar{X}_b = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

式中， $n$  为空白的个数； $i = 1, 2, 3 \cdots n$  个。

这样连续做 20~30 次，计算出总平均值  $\bar{\bar{X}}_b$ ，

$$\bar{\bar{X}}_b = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{X}_{b_i}}{n}$$

式中， $n$  为测定的次数； $i = 1, 2, 3 \cdots n$  次。

计算出空白值的标准偏差  $\sigma$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X}_{b_i} - \bar{X}_b)^2}{n-1}}$$

② 以实验次数  $n$  为横坐标，空白值信号  $X$  为纵坐标，绘制出  $\bar{X}_b$  平均值、 $\bar{X}_b + 3\sigma$  (上控制限)、 $\bar{X}_b - 3\sigma$  (下控制限) 3 条线 (见图 2-1)。

当日样品分析结果的信号应为当日所做样品测信号减去质控图上标出的空白信号 ( $\bar{X}_b$ )，而不是扣除当日与样品同时做的空白平行样信号，当日所做的空白平行样品是用于监视分析过程，若它们的信号超过上控制限或下控制限，说明分析过程有问题，试样的测量值是不可靠的。

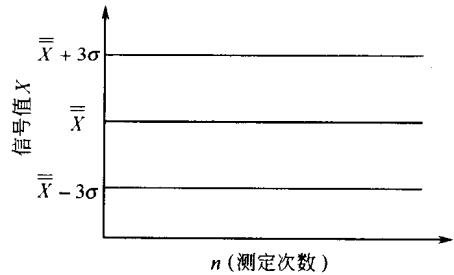


图 2-1 空白值的质量控制图

### 第三节 痕量分析中玷污与损失的控制

#### 一、玷污的控制

玷污是影响痕量分析的一个重要问题，痕量分析的成败在很大程度上取决于玷污的控制。

##### 1. 玷污对痕量分析的影响

(1) 影响分析结果的准确度 例如海水中痕量元素的分析，随着取样技术和分析方法的改进，发现海水中许多元素的浓度比以前测量的结果低几个数量级<sup>[3]</sup>，这并不是表明现在海水中痕量元素的浓度降低了，而是由于在取样和分析过程中注重了对于玷污的控制。

(2) 影响分析方法的检出限 在实际分析时，一个已知元素的检出限很少受方法灵敏度的限制，而往往取决于空白的大小和波动。显然，玷污使空白值增大，并且不可重现的玷污使空白测定的波动性增大 (标准偏差大)，导致分析方法的检出限提高。

##### 2. 玷污的来源及控制

(1) 空气引起的玷污及控制 环境空气中的普通成分是由固态和液态微粒物质构成的悬浮微粒。大气微粒中常含有锌、钒、铜、镍、铬、氟、溴等，其量有时可达到  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 。撇开大气污染的可能性。一般敞开的实验室每天可降尘  $20 \mu\text{g}/100 \text{cm}^2$ 。密闭的实验室每天降尘  $10 \mu\text{g}/100 \text{cm}^2$ ，具有除尘设施的微量分析室每天降尘量小于  $2 \mu\text{g}/100 \text{cm}^2$ 。当试样溶解、溶液蒸发、灰化的操作需要长时间进行时，都有可能被空气所玷污。

控制空气玷污的措施。

① 在密闭的空间内操作；

② 在洁净的空间内操作；环境的洁净是基于微粒的控制，洁净环境可划分为不同等级，划分是以每立方米空气中直径为  $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$  微粒的最大颗粒数目为根据的。

100 级是规定中的最洁净环境，其标准为：1 立方英尺空气中所含直径  $\geq 0.5 \mu\text{m}$  颗粒物  $\leq 100$ ； $\geq 5 \mu\text{m}$  的颗粒等于 0。

洁净房间的要求：

a. 地板、天花板、用具采用非多孔性物质 (尘埃附着力低、容易清除干净) 并能抗氧化、抗腐蚀、抗化学、抗磨损。

b. 为了防止灰尘积累，房间内部尽可能简单，并易清洗干净，采用无缝结构，圆角房间。

c. 空气经过高效粒子空气过滤器过滤。

- d. 房内维持正压（比外面气压稍高一点，使室外的脏空气进不来）。
- e. 保持 50% 的相对湿度（湿度太低，产生静电效应，使灰尘吸附在仪器上；湿度太高，仪器易生锈）
- f. 分析人员应穿戴适当的衣服、帽子、拖鞋等，尽量避免在室内走动。
- ③ 在密闭的操作箱内操作。空白可降低 10 倍左右。

## (2) 容器设备等引起的玷污及控制

① 贮存、处理样品所用的一切容器，如容量瓶、烧杯、烧瓶等，由于其材质不够纯，沥出或未洗涤干净均可能玷污样品。如经典分析中，用洗液（用重铬酸钾-硫酸配制）洗涤玻璃容器后，使玻璃表面吸附有  $10 \text{ ng/cm}^2$  以上的铬，若不清洗干净（用蒸馏水冲不掉），进行痕量 Cr 的分析时，使 Cr 的含量增高。

防止的措施。

a. 应选用高纯、惰性材料制成的器皿。分析所用的容器材料的品种有氯四氟乙烯、氟乙烯塑料、聚乙烯塑料、石英、铂、玻璃，一般情况下，痕量分析最好用聚四氟乙烯材料制成的器皿。

对于浓度在  $10^{-5}\%$  以上的溶液，容器的材料是无关紧要的，在浓度为  $10^{-5}\%$  以及更低的情况下，显著地影响分析结果。

b. 运用合适的清洗技术。玻璃一般不用铬酸清洗，而采用  $1:1\text{HNO}_3$  或  $\text{HCl}$  清洗，用  $\text{EDTA-NH}_3$  可清洗掉玻璃中吸附的 Cr。

铂皿的清洗是先用它熔融硫酸氢钠，然后浸入到盐酸或硫酸里。

② 样品在水浴、电炉上电热时，可能带入铁、铬、镍、钼、铜、锌的玷污。

防止的措施，是加热时一般采用封闭式电炉（用石墨封闭或用陶瓷面封闭的电炉）更好的是采用红外加热器或微波加热。

③ 过筛。过筛最好用尼龙作的筛子，将其清洗干净。

④ 碾磨。当大块样品需要碾磨，选择研钵时要注意两点：（a）材料必须非常硬；（b）它们不含有样品中被测定的元素。

(3) 试剂引起的玷污及控制 试剂包括水和其他化学试剂，样品处理过程中用量最多的是水和酸。试剂对样品的玷污程度随试剂用量而变化，试剂及其用量一旦被选定，那么由试剂引起的误差是一个固定的系统误差，因而正确地选用试剂对于分析工作者是相当重要的，在痕量分析中，希望所用试剂的纯度高，但高到多大才符合要求呢？

### ① 试样纯度的确定

设：试样中待测物含量为  $c_x$ ；

试剂中待测物含量为  $c_b$ ；

试样用量为  $x$ ；

试样用量是试样量 10 倍（通常为 10~100 倍），即  $10x$ 。

那么，为了满足前面所讲过的条件即为了保证分析结果的准确度，待测物量必须大于或等于 10 倍空白值，应有下列关系式：

$$x \cdot c_x \geq 10 \times 10x c_b$$

$$c_b = c_x / 100$$

可见，对试剂纯度的要求，与待测物含量和试剂用量有关，待测物含量愈低，试剂用量愈大，对试剂纯度要求愈高。当时试剂用量是试样量 10 倍时，试样纯度应为待测物含量的