

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^[1]。

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。

环境分析化学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 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 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（ $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ g}$ ）和超痕量（ $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{ g}$ ）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； 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

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^[2]以及用纳米材料分离、富集 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 的新方法^[3]。

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 cm^{-1} 处，光栅光谱仪的分辨率为 0.2 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 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^[4]。

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)^[1]。

表 1-1 环境分析及检出限

分 析 方 法	检 出 限 /g	分 析 方 法	检 出 限 /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

1 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
2 于梅林,黄淦泉,钱沙华等.分析化学.1997,25(8):893~897
3 梁沛,李春香,秦永超等.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
4 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 $\mu\text{g/L}$ 、 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^[1,2]。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 μg (微克)、 ng (纳克)、 pg (皮克) 和 fg (飞克) 来表示组分含量。 $1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{g}$, $1 \text{pg} = 10^{-3} \text{ng}$, $\text{ng} = 10^9 \text{pg}$, $\text{pg} = 10^{12} \text{fg}$ 。

2 浓度单位表示法

用 $\mu\text{g/ml}$ 、 ng/ml 、 pg/ml 、 mg/L 、 ng/L 、 $\mu\text{g/g}$ 、 ng/g 和 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

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 (σ)

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。

绝对误差 = 测量值 (C) - 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 σ (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, 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; B, C 分别为空白和样品的平均值。

1. 测定结果准确度的计算

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

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值。当 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：

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

式中， 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 ($\overline{X}_b$) 及其波动性 (σ) 越小， X_L 越小；当 $\overline{X}_b = 0$ 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。

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

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

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 $\overline{\overline{X}}_b$ ，

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

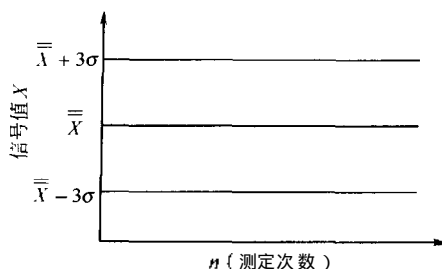
式中， n 为测定的次数； $i = 1, 2, 3 \cdots n$ 次。

计算出空白值的标准偏差 σ

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

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



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^[3]，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。

在密闭的空间内操作；

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 ≤ 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。

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

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 ng/cm^2 以上的铬，若不清洗干净（用蒸馏水冲不掉），进行痕量 C_r 的分析时，使 C_r 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 HCl 清洗，用 EDTA-NH_3 可清洗掉玻璃中吸附的 C_r 。

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。

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。

过筛。过筛最好用尼龙作的筛子，将其清洗干净。

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？

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 $10 \sim 100$ 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

1% 比待测物含量低 2 个数量级)

试剂的选用。通过测定试剂空白可确定该试剂是否可用。若待测物量 ≥ 10 倍空白值，说明该试剂符合要求；若不符合要求，试剂则需提纯。总之，采用高纯水、酸和减少试剂用量是降低试剂空白的主要措施。

(4) 分析者本身引入的玷污及控制 分析者用手触摸样品可以引起多种元素的玷污，分析者的化妆品常常不知不觉地带来许多元素的玷污。如进行锌的痕量分析时，分析人员涂的口红和脸彩，是锌常见的污染源，应限制使用；分析者的手表、金银戒指和其他珠宝装饰会引入痕量的铁、铜、银、金、铂和铬等；吸烟产生的烟雾会带入硼、铁和锌的玷污。

当分析人员到 100 级区域工作时，必须遵守洁净实验室规定的某些严格制度（如穿戴工作服、帽子等），将微粒的迁移降到最低。

二、损失对痕量分析的影响及控制

由于受到分析技术的进样方式，检出下限，基体效应与干扰的限制，在痕量分析中，溶解、灰化、浓缩、分离等样品的处理过程是不可缺少的，这些过程均可能引起样品的损失。样品的损失是储存样品、取样和处理样品过程中的又一难题，它直接影响分析结果的准确度以及精密度（损失是不可重现的）。

1. 损失的来源及控制

样品贮存时间较长，痕量元素在容器表面壁上吸附而造成的损失。

吸附的程度受 pH 值（酸度）、样品的浓度及容器材料的影响。溶液越稀，吸附影响越严重，浓度 $\geq 10 \times 10^{-6}$ 时，吸附影响小，浓度 $\leq 0.1 \times 10^{-6}$ ，吸附影响大。因此，稀溶液不应长时间贮存，而应在使用前临时用浓的贮存溶液配制；标准溶液通常在 pH = 1 的条件下保存，pH 值 ≤ 2 时，对于大多数金属元素而言，吸附较小。因此，样品收集后应立即酸化保存。不同的元素。在不同材料的容器上吸附特性不同。如：Cd、Zn 在聚乙烯容器上不产生吸附（pH = 2 时）Se 在硅硼玻璃上的吸附比在聚乙烯容器小（pH 值相同的情况下）。

分解样品过程中，由于样品溅出，或者溶解不完全以及待测组分挥发，或形成不溶物质引起的损失。

防止措施为温度要控制的适宜，不能暴沸，当待测物是易挥发组分时，尤其要注意温度的控制，溶解要完全。另外，蒸发时样品不要蒸得太干。

过滤过程中，滤膜与溶液中的悬浮物对痕量重金属有较强的吸附作用，引起重金属的严重损失。

H.A.Das 等人^[4]曾系统研究过滤膜和悬浮物对重金属的吸附作用，发现：100 ml 含量为 0.2 $\mu\text{g/L}$ Hg 的海水经 0.45 μm 滤膜过滤后，由于滤膜的吸附而损失了 14%；在 pH = 7.8 的水中悬浮物浓度为 49 mg/L 时，与溶液接触 1 h，对 14 $\mu\text{g/L}$ Zn^{2+} 的吸附百分数为 20%，对 0.2 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} 对吸附百分数为 56%。

减少和防止的措施为在水样中加酸，使得溶液的 pH < 2，并历经一定时间后再用滤膜过滤（酸化一段时间后，被吸附的金属离子可解吸下来）。H.A.Das 等人也曾经研究了 pH 值对吸附解吸作用的影响。如 pH 值对 Hg^{2+} 从悬浮物上解吸下来时解吸速度的影响。

pH 值	0.1	1	1.5	2	3
3 min 内解吸					
百分比	14	12	4	2	0

(pH = 0.1 时，1 h 大约解吸 68%，4 h 可解吸 80%)

样品灰化过程中引起的损失。测定有机物中的无机痕量组分，通常要把样品预先灰化，这样可以除去有干扰的有机基体，并且富集无机痕量元素。

灰化有两种方式。

a. 干法。将样品在 450 ~ 500 °C 于空气中加热（碳和氢高温下被氧化成 CO₂、CO 和水），而有机氮主要以游离氮的形成释出。所有产物均为气体。该技术由于简单而广泛用于有机和生物样品的分解。在此过程中，某些待测组分在高温下，由于挥发而引起损失。例如：As、B、Cd、Cr、Hg、Pb 等成为金属、氯化物和有机金属化合物形式时，可能由于挥发而损失。

防止方法为加入添加剂，使之和某些元素形成稳定的不挥发盐。如：在样品中加入氧化钙，与硼生成硼酸盐而防止硼的挥发；在铅的测定中，铅容易还原为比较容易挥发的金属，为了防止损失，可加入硫酸、磷酸三钠。

b. 湿法。用液体氧化剂（浓硝酸、浓硫酸、高氯酸等）消化样品，将有机物分解。通常在 250 ~ 270 °C 煮解。由于所用的温度低且有大量过剩酸的存在，待测元素由于挥发而产生的损失比干法灰化小，但也不是完全可靠的。如：测定汞以及会与样品中的氯产生挥发性氯化物的痕量元素（B、Cr、Sb、Se），如在开口容器中煮解，会产生相当大的损失。

控制的方法为将湿法灰化在回流冷凝管中进行。

第四节 分析数据的统计处理

在痕量分析中，对于同一个样品，往往需要进行多次测量，得到一系列分析数据，才能确定分析结果。由于测量系统的条件限制、外界因素的影响以及操作人员的技术水平，测定值真值之间存在差异，测定值之间也存在差异，因此，需要对分析数据进行统计处理。

一、用平均值表示分析结果

平均值表示多次测定或一组数据的平均水平，是常用的统计值之一。有两种表示方法：

1. 算术平均值 ($\bar{X}$)

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 \cdots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

式中， n 为测定次数； X_i 为 i 次测量值， $i = 1, 2, 3 \cdots n$ 。

用算术平均值表示分析结果适用于分析数据呈正态分布的情况。 $\bar{X}$ 反映了数据的集中趋势，其他数据基本上以它为中心对称存在，所以用 $\bar{X}$ 代表分析结果（真值）有相当可靠的程度。

2. 几何平均值 ($\bar{X}_g$)

$$\bar{X}_g = \sqrt[n]{X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdots X_n}$$

几何平均值也是分析数据转换成对数后的算术平均值。即：

$$\lg \bar{X}_g = \frac{\lg X_1 + \lg X_2 + \lg X_3 \cdots \lg X_n}{n}$$

在分析数据不呈正态分布，对分析结果准确度要求不高的情况下，可用几何平均值作为分析结果。

二、用 $\bar{X} \pm$ 离散度表示分析结果

在分析数据变异性较大，对分析结果准确度要求较高情况下，可以同时用集中趋势 ($\bar{X}$)

和离散度 (S) 即 $\bar{X} \pm S$ 来表示分析结果。

表示离散度的方法有极差 (R)、平均偏差 ($\bar{d}$) 和标准偏差 (S)。 R 为一组数据中最大值与最小值之间的差值； $\bar{d}$ 为绝对偏差 (绝对误差) 的算术平均值。从统计学观点来看，标准偏差更能说明离散度的实际情况。

当分析结果为 $\bar{X} \pm S$ 时，置信度为 68.3%； $\bar{X} \pm 2S$ 时，置信度为 95.5%；为 $\bar{X} \pm 3.5S$ 时，置信度为 99.7%。例如，从测量 Fe 的一系列分析数据得到： $X = 5 \mu\text{g/ml}$ ； $S = 0.1 \mu\text{g/ml}$ 取置信度为 99.5% 时，Fe 的分析结果可表示为： $(5 \pm 2) \times 0.1 = 4.8 \sim 5.2 \mu\text{g/ml}$ 。

三、可疑数据的取舍

在得到一系列分析数据中，检验其中的可疑数据是否是应剔除的离群值，有很多方法，现介绍最常用的两种方法。

1. Q 检验法

将一组测量数据从小到大排列为 $X_1, X_2, X_3 \cdots X_n$ ， X_1 和 X_n 分别为最小可疑值和最大可疑值；

按下式计算出 Q 值；

可疑数据为最小值 X_1 时：
$$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad (\text{极差})$$

可疑数据为最大值 X_n 时：
$$Q = \frac{X_{n-1} - X_n}{X_n - X_1}$$

③ 根据给定的置信度和测定次数 (n) 从有关表中查得 $Q_{\text{临界值}}$ ；

将 Q 值与 $Q_{\text{临界值}}$ 进行比较；

若 $Q > Q_{\text{临界值}}$ ，则可疑值 X_n 或 X_1 为离群值，应剔除。

2. Grubbs 检验法

将一组数据以从小到大顺序排列为 $X_1, X_2, X_3 \cdots X_n$ ，并分别计算出平均值 ($\bar{X}$) 和标准偏差 (S)；

② 按下式计算统计量 T 值；

可疑数据为 X_1 时：
$$T = \frac{\bar{X} - X_1}{S}$$

可疑数据为 X_n 时：
$$T = \frac{X_n - \bar{X}}{S}$$

根据给定的置信度和测定次数 (n) 从有关表中查得 $T_{\text{临界值}}$ ；

将 T 值与 $T_{\text{临界值}}$ 进行比较；

若 $T > T_{\text{临界值}}$ ，则可疑值 X_n 或 X_1 为离群值，应剔除。

若仍有可疑值，应将原剔除的数据排除在外，重新计算 $\bar{X}$ 和 S ，求出新的 T 值后，再进行检验。Grubbs 检测法的效果最好，概率意义明确，还可用于实验室之间离群值的检验。

两种检验方法的应用实例。

例：某一样品 5 次测量值以从小到大排列为：2.50、2.63、2.63、2.65、2.65，用 Q 和 Grubbs 检验法检验最小值 2.50 是否为离群值。

a. 用 Q 检验法检验

解：最小值 $X_1 = 2.50$ ， $X_2 = 2.63$ ， $X_n = 2.65$

$$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} = \frac{2.63 - 2.50}{2.65 - 2.50} = 0.867$$

查表当 $n = 5$, 置信度为 96 % 时 , $Q_{\text{临界值}} = 0.73$

$Q > Q_{\text{临界值}}$ 故最小值 2.50 为离群值应剔除。

b. 用 Grubbs 检验法检验

解：首先计算平均值 ($\bar{X}$) 和标准偏差 (S)

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = \frac{2.50 + 2.63 + 2.63 + 2.65 + 2.65}{5} = 2.61$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} = 0.063$$

$$T = \frac{\bar{X} - X_1}{S} = \frac{2.61 - 2.50}{0.063} = 1.75$$

查表当 $n = 5$, 置信度为 95 % 时 , $T_{\text{临界值}} = 1.67$ 。

$T > T_{\text{临界值}}$ 表明 2.50 是离群值应剔除。

可见 , 两种检验方法的结论是一致的。

四、相关系数的显著性检验

1. 直线回归方程及回归线的求法

环境分析与监测中 , 变量之间的关系通常可用直线回归方程来表示 :

$$Y = a + bX$$

当 X 值为 $X_1, X_2 \cdots X_n$ 时 , 相应地有

$$Y_1 = a + bX_1$$

$$Y_2 = a + bX_2$$

$$Y_n = a + bX_n$$

由于在实验过程中存在测定误差 , 因此 , 相应于 $X_1, X_2 \cdots X_n$ 的实验值 $y_1, y_2 \cdots y_n$ 与按回归方程计算的值 $Y_1, Y_2 \cdots Y_n$ 并不相等。任一实验点 (X_i, Y_i) 偏离回归直线的距离称为离差 , 用 σ_i 表示 :

$$\sigma_i = y_i - Y_i = y_i - (a + bx_i)$$

任一实验点 (X_i, y_i) 偏离回归直线的程度用 σ_i^2 表示

$$\sigma_i^2 = [y_i - (a + bx_i)]^2$$

n 个实验点与回归直线的密合程度用 Q_E (各试验点离差的平方和) 来表示和描述

$$Q_E = \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bX_i)]^2 = \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 \quad (2-1)$$

Q_E 越小 , 说明密合程度越好 ; 要使 n 个实验点与回归直线的密合程度最好 , 可以利用最小二乘法原理 , 使 Q_E 为最小 以数学上看 , 就是将式 2-1 对 a 、 b 求偏微分 , 并使之等于 0 即 :

$$\frac{\partial Q_E}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bX_i) = 0$$

$$\frac{\partial Q_E}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bX_i) X_i = 0$$

由此可得到 :

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{X}$$

求得 a 、 b 值后，即可确定反映实验点真实分布状况的回归直线。

2. 相关系数显著性的检验

对任何两个变量 x 和 y 的一组实验数据 (X_i 、 y_i)，都可以用最小二乘法求得回归方程配成一直线，但在实际中，只有当 y 与 x 之间存在某种线性关系时，配出的直线才有意义。要检验回归直线有无意义（变量 x 与 y 是否相关）在数学上引一个相关系数，用 r 表示，它可用下式计算：

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2-2)$$

利用回归系数 b 可求出 r

$$r = b \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

r 的取值范围为 -1 到 $+1$ 之间。

$r=0$ 表明 X 与 Y 无关；

$r=1$ 完全正相关；

$r=-1$ 完全负相关；

$r>0$ 正相关；

$r<0$ 负相关。

只有当相关系数的绝对值大到某个起码数值以上时， X 与 Y 两组数据之间才存在线性相关关系，求得的回归关系才有意义。此时，称相关系数显著。那么， r 的值应多大呢？

检验相关系数显著性步骤。

按照式 2-2 由实验值计算出相关系数 r ；

给定显著性水平 α 、按自由度 [$f = \text{测定次数} (n) - 1$]，由相关系数临界表查出

$r_{\text{临界值}}$ ；

若 r 计算值 $> r_{\text{临界值}}$ 则认为求得的回归关系有意义， X 与 Y 之间存在线性相关关系。

五、工作曲线中可疑值的检验——标准化残差法

在 n 个不同浓度的标准溶液的测定值中判断有无应剔除的可疑值可采用标准化残差法进行统计检验。检验方法如下。

首先用线性回归法求最佳工作曲线的截距 (a)、斜率 (b)；

计算每个浓度对应的残差（也称离差）；

$$\sigma_i = y_i - (a + bx_i)$$

计算出用最小二乘法拟合的标准偏差 S_i ；

工作曲线的实验点相对最佳工作曲线的发散性用最小二乘法拟合的标准偏差 S_f 衡量。

$$S_f = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sigma_i^2}{N-2}}$$

计算出残差 σ_i 的标准偏差 S_{σ_i}

$$S_{\sigma_i} = S_f \sqrt{\frac{N-1}{N} - \frac{(X_i - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}$$

计算出标准化残差 $\frac{\sigma_i}{S_{\sigma_i}}$

$$\frac{\sigma_i}{S_{\sigma_i}} = \frac{\sigma_i}{S_f} \left[\frac{N-1}{N} - \frac{(X_i - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \right]$$

⑥ 然后从表中查给定的显著性水平 α ，测定次数所对应的标准化残差的临界值若 $\frac{\sigma_i}{S_{\sigma_i}} >$

$\frac{\sigma_i}{S_{\sigma_i}}$ 临界值，则表明该浓度下的可疑值是应剔除的离群值。

第五节 痕量分析质量的控制

痕量分析准确结果的获得，需要具备下列 4 方面条件。

- 试样具有代表性；
- 合适的分析方法；
- 科学的实验室管理（如营造洁净的环境）；
- 建立合理的质量控制体系。

控制的目的是将分析误差控制在容许限度内，以保证数据在给定的置信水平内达到要求的质量。对经常性的分析监测项目常用控制图来控制质量，下面介绍两种常用的质量控制图。

一、平均值（ $\bar{X}$ ）控制图

平均值（ $\bar{X}$ ）控制图也称精密度控制图，其绘制方法如下。

选择浓度和组成尽量与所测环境样品相似的标准样品作为控制样品；

用同一分析方法在短时期内多次（至少 20 次）测定某一控制样品，如每天做平行样一次，连续做 20 天；

计算这些结果的平均值 $\bar{X}$ ，总平均值 $\bar{\bar{X}}$ 和标准偏差 S ，从而计算出上、下控制线，上、下警告限；

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad \bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{X}_i}{n}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - \bar{\bar{X}})^2}{n-1}}$$

将 $\bar{X}$ 作为中心线； $\bar{X} + 3S$ 作为上控制线（UCL）； $\bar{X} - 3S$ 作为下控制限（LCL）； $\bar{X} + 2S$ 、 $\bar{X} - 2S$ 分别作为上、下警告限（UWL、LWL）。

绘制平均值质控图。以分析日期或样品序号为横坐标， $\bar{x}$ 为纵坐标，将以上计算结果点在纵轴上，并分别画出与横轴平行的线，见图 2-2。

将控制图所依据的原始数据按顺序点在图的相应位置上，如其中有超出控制限的应予以剔除，当剔除的数据较多，使其总数少于 20 个时，需补充新的分析数据，重新计算各参数并绘图，直至落在控制限内数据 ≥ 20 个为止。

控制图的作用为每间隔适当时间，将待测未知样品和控制样品同时测定，并将控制样品的测定结果点于控制图上。如果此点位于上、下警告限之间的区域，表明测定过程处于控制状态，样品的分析结果是可信的；若超出警告限，但仍至控制限内，表明分析质量开始变劣；若超出控制限，则表明分析工作异常，实验条件失控，数据不可信，应立即停止实验，查明原因，采取措施，直到控制样品的分析结果回到控制限内，才能继续分析未知样品。

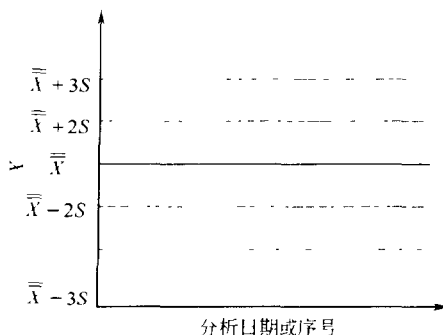


图 2-2 平均值控制图

二、回收率控制图——准确度控制图

在环境分析中，样品的浓度是多变的，当浓度变化时 S 要发生变化（ S 是浓度的函数）同时存在不易控制的干扰物，因此用 $\bar{X}$ 质控图就不能说明样品的实际情况（控制样品很难与实际样品完全一致）。而用加标回收率控制分析准确度的效果比较理想。因为（a）加标回收率与样品的浓度水平关系不大。（b）标准加入到样品中，组成和样品一致，干扰情况致。但是加标回收率受加标量大小的影响，因此必须对加标量有所规定。

加标量应尽量与样品中相应待测特质含量相等或相近。

为样品中待测物质的含量小于测定下限时，按测定下限的量办标。在任何情况下，加标量不得大于样品中相同待测物质含量 3 倍。

加标后的测定值不得超出方法的测定上限，检测上限等指与校正曲线直线部分的变曲点相应的浓度值。

1. 回收率（%）（以 P 表示）的计算

当用标准物质作为控制样品时（如 $\bar{X}$ 质控图中的控制样品）

$$\text{回收率 } P = \frac{\text{测定值}}{\text{保证值}} \times 100\%$$

采用加标样品作控制样时

$$P = \frac{\text{加标样后测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加入标准的量}} \times 100\%$$

2. 回收率控制图的绘制

设测量出有 n 个回收率（至少数量 20 个），计算出平均回收率 $\bar{P}$ 和回收率标准偏差 S_p （均以百分数表示）。

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{n}$$

$$S_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2}{n}}$$

将 $\bar{P}$ 作为中心线，求出上、下控制限，上、下警告限；

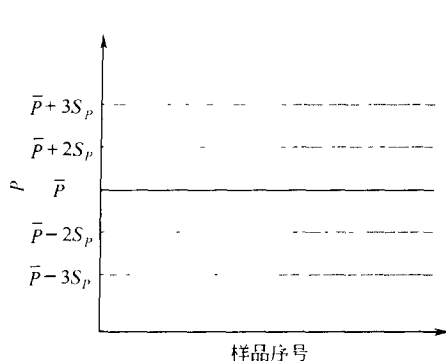


图 2-3 回收率控制图

$$UCL = \bar{P} + 3S_p$$

$$LCL = \bar{P} - 3S_p$$

$$UWL = \bar{P} + 2S_p$$

$$LWL = \bar{P} - 2S_p$$

以样品序号为横坐标、 P 为纵坐标绘制回收率质控图（见图 2-3）。

使用准确度质控图时控制样的比例一般占样品总数的 15% ~ 20%，如 10 个待测样品，从中随机抽取 2~3 个作回收率检验。每个样品平行取 3 份，其中 1 份加入已知标准，同时进行测定，并将回收率结果直接点到回收率控制图上进行检验。

第六节 痕量分析的标准物质

标准物质是已准确地确定了一个或多个特性量值很均匀、稳定的物质，所谓特性量值是指物质的物理性质、化学成分（主体和痕量物质的量）、工程参数等。该物质有最接近于真值的保证值，用来作为统一量值的计量标准。

一、用途

1. 评价分析结果及分析方法的可靠性

（1）平均值的置信区间 在一定置信度下，如果系统误差已经消除的话，则真实值将处于以平均值为中心，平均值附近的一个范围内，这个范围称为平均值的置信区间。

求平均值的置信区间（ U ）公式：

$$U = \bar{X} \pm t \cdot S / \sqrt{n}$$

式中， $\bar{X}$ 为测量结果的平均值， S 为标准偏差； n 为测量次数； t 为置信因子（一定显著性水平 α 与自由度 f 下的置信系数，可由表查得）。

（2）用所测得标准物质的 U 来判分析结果和分析方法的可靠性 将标准物与样品做平行测定，如果标准物质的分析结果 $\bar{X} \pm t \cdot S / \sqrt{n}$ 与标准物质证书上所给的保证值 $A \pm U$ 一致，则表示样品的分析结果是可靠的，可近似将精密度看作分析结果的准确度。所谓保证值与测定值一致，是指：

$$|\bar{X} - A| \leq \sqrt{[t \cdot S / \sqrt{n}]^2 + U^2}^{\frac{1}{2}}$$

2. 检验分析仪器的可靠性（精密度、准确度）

在仪器处于正常运转的条件下，用测定实际样品的操作方法和程序测定标准物质。如果测得的结果与标准物质的保证值一致，表明仪器是准确可靠的；若二者不一致，应查明原因。

例：用某一浓度的标准物质校准仪器

首先核实仪器对标准物质作 n 次测量得到的 $t \cdot S / \sqrt{n}$ 是否与该仪器的精密度相当，如不

符合则需查明原因，调整仪器工作状态，使仪器的精密度达到应有的水平。

当 $|A - \bar{X}| \leq [U^2 + (t \cdot S / \sqrt{n})^2]^{\frac{1}{2}}$ 时，表明仪器是准确可靠的。

3. 作为控制样用于质量控制（第五节已叙）

4. 把标准物质当做工作标准用（做工作曲线）

可使整个分析过程中条件相似，从而消除基体效应。

二、标准物质的定值方法与标准物质的等级

1. 标准物质定值方法

（1）用权威方法对标准物质定值 权威方法一般是指绝对测量法，如分析化学中常用的重量法、容量法、库仑法。

（2）用相对方法对标准物质定值由 8~10 个权威实验室用 2~3 种原理不同的方法测量标准物质。

2. 标准物质的等级

标准物质分为一级标准物质和二级标准物质。

一级标准物质 是指用绝对测量法或其他准确可靠的方法确定其保证值，准确度高、经过权威机构审查批准、并附有证书的标准物质。

国际标准化组织（ISO）命名一级标准物质为 CRM（Certified Reference Material）；

美国标准局（NBS）称其为 SRM（Standard Reference Material）

中国将经中国计量测试学会标准物质专业委员会技术鉴定，国家计量局批准颁布，并带有证书的标准物质定为一级标准物质，并将其编入国家标准物质目录（用 BW 为代号）。

二级标准物质是一般科研单位与生产部门为了满足自身和本行业的需要而研制的工作标准物质，它的保证值是通过与一级标准物质直接比较或用其他准确可靠的方法测试而获得的。

三、选择标准物质的原则

分析工作者应根据分析方法和被测样品的具体情况选用合适的标准物质。主要从以下几个方面进行选择⁵⁾。

1. 标准物质的基体组成

标准物质的基本组成与被测样品的组成越接近越好，这样可以消除基体效应引入的系统误差。对于痕量与超痕量分析，基体效应往往是主要的系统误差来源之一。然而，研制与各种被测样品基体完全相同的标准物质在实际上是难以实现的。按照标准物质的基体组成与被测样品接近的程度，可把标准物质分为 4 类。

（1）基体（matrix）标准物质 它的基体与被测样品的基体相同，大部分标准物质属于此类。如人发、土壤标准物质等。

（2）模拟（simulated）标准物质 它的基体与被测样品相近，如水中痕量元素的标准物质。这种物质是在纯水中加入一定量的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和若干痕量元素，并加入稳定剂。

（3）合成（synthetic）标准物质 此类标准物质不能直接使用，用前按一定程序将它合成所需要的标准。如 SO_2 渗透管是一种标准纯气源、用前在一定温度下通入一定量的载气制成所需要的标准气体。

（4）代同（surrogate）标准物质 当选择不到类似样品基体的标准物质时，可选用与被测元素或化合物含量相当的其他基体的标准物质。如测定矿物中的痕量元素。可选用以玻璃