

痕量元素分析

2006年三级（高级）理化人员技术培训讲稿

SCT

上材检测

SCT



邬国强教授

主任评审员

地址：中国上海邯郸路99号 电话/传真：021-65557357 邮编：200437

E-mail: gqyan@ptcai.org

www.gqyan.com

基本概述

- 物质中含量在百万分之一以下的组份的分析方法。 $<0.01\%$
痕量一词的含义随着痕量分析技术的发展而有所变化。
痕量分析包括测定痕量元素在试样中的总浓度，和用探针技术测定痕量元素在试样中或试样表面的分布状况。
一般分成3个基本步骤：取样、样品预处理和测定。
- 由于被测元素在样品中含量很低、分布很不均匀，特别是环境样品，往往随时间、空间变化波动很大，要充分注意取样的代表性和保证一定的样品量。
- 为了增强对痕量成分的检出能力和除去基本干扰，痕量组分的分离与富集常常是必不可少的，有两种方案：一种是将主要组分从样品中分离出来，让痕量组分留在溶液中；另一种是将痕量组分分离出来而让主要组分留在溶液中。为了提高分离、富集效果，通常应用掩蔽技术。样品预处理的另一个目的是使痕量组分转变为最适宜于最后测量的形式。常用的分离、富集方法有挥发、沉淀和共沉淀、电解、液-液萃取、离子交换、色谱、萃取色谱、电泳等。在分离、富集过程中对于污染和痕量组分的损失要予以充分注意。

痕量分析方法

- 测定痕量组分的方法，取决于被分析的对象和测定方法的灵敏度、准确度、精密度和选择性以及经济上的合理性。
- 在从经典的比色法和分光光度法到各种近代的仪器分析等痕量分析方法中，较常用的方法有：
 - ①光学方法。包括分光光度法、原子发射光谱法、原子吸收分光光度法、原子荧光光谱法、分子荧光和磷光法、化学发光法、激光增强电离光谱法等。
 - ②电化学方法。包括极谱分析法、库仑分析法、电位法和计时电位法等。
 - ③X射线法。包括电子微探针法、X射线荧光光谱法等。
 - ④放射化学法。包括活化分析法、同位素稀释法、放射性标记分析法等。
 - ⑤质谱法。包括二次离子质谱分析、火花源固体质谱。
 - ⑥色谱法。包括气相色谱法、液相色谱法、离子色谱法。

痕量分析应用

- 痕量分析主要应用于地球化学、材料科学、生物医学、环境科学、表面科学以及罪证分析等领域。

微量分析

- 用于测定微量物质的方法。被测物质的许可量仅约为常量的百分之一，质量约为1~10毫克，体积约为0.01~1毫升。分为微量定性分析和微量定量分析。采用点滴反应和显微结晶反应。试剂用量少，但应有高度灵敏性。仪器小巧，构造特殊。操作复杂，技术要求较高。

半微量分析

- 介于常量分析和微量分析之间的一种化学分析法。样品用量约10~100mg，试液约1~10mL，仅为常量分析的1 / 10~1 / 20。分为半微量定性分析和半微量定量分析。常采用点滴反应和显微结晶反应，又基本上保持常量分析的系统。兼有常量分析和微量分析的优点，试样少，试剂省等。

超微量分析

- 用于测定极微量物质的方法。被测物质的用量仅约为常量的千分之一至万分之一。质量约为0.1-1毫克，体积可少至0.001毫升。采用物理和物理化学方法，需要特殊设备。

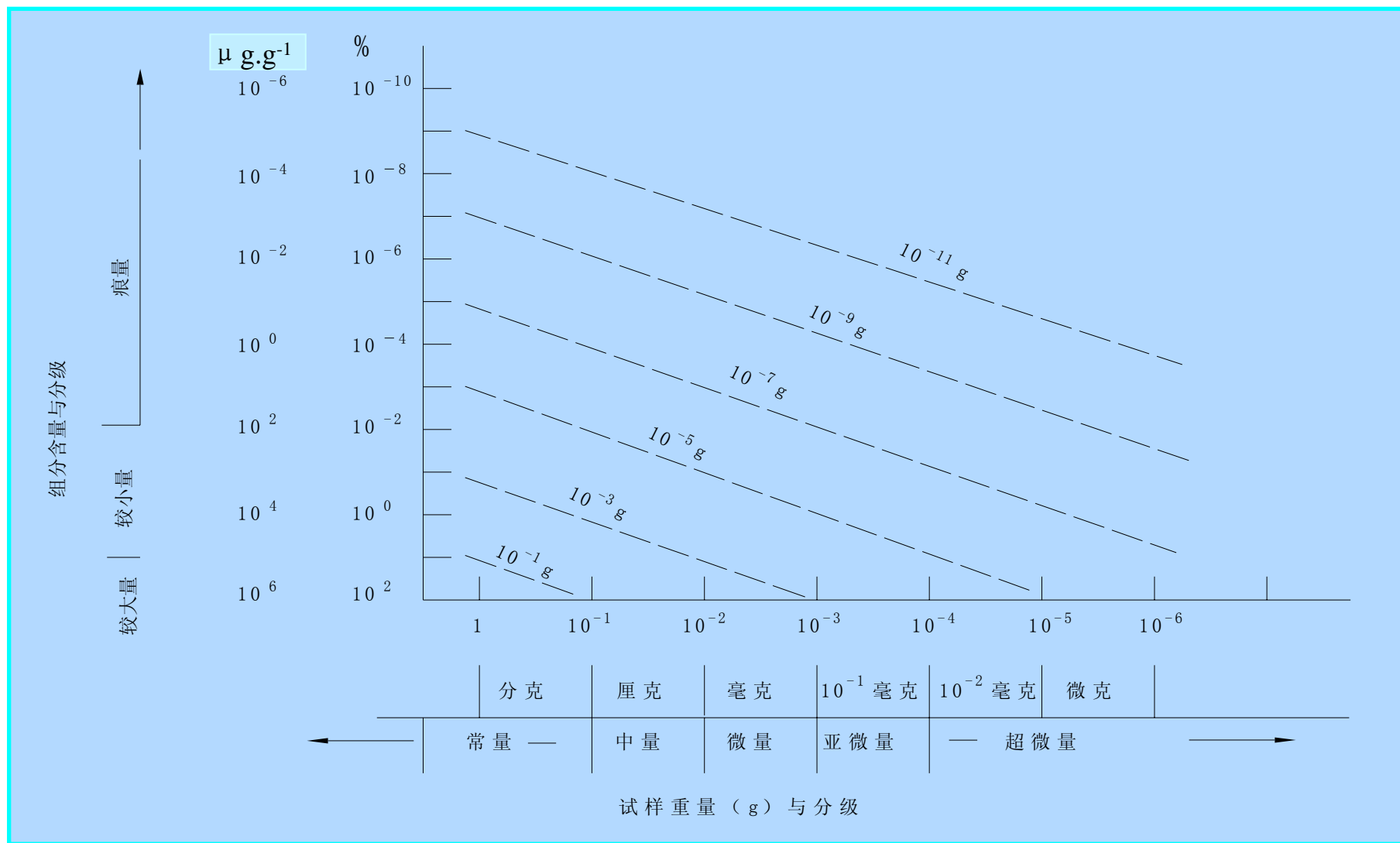
常量分析

- 试样量大于0.1g(一般为0.1~1g)或样品中被测组分的含量高于0.01%的分析方法。还可细分为大量组分分析(1%~100%)和小量组分分析(0.01%~1%)。定量化学分析常用常量分析法。特点是分析结果准确、方法简单,但取样量大、灵敏度低。大多用于原料和产品分析。

分析方法与试样用量

| 方法 | 试样质量 | 试液体积 |
|-------|-----------------------|----------------------|
| 常量分析 | $>0.1\text{g}$ | $>10\text{ml}$ |
| 半微量分析 | $0.01\sim0.1\text{g}$ | $1\sim10\text{ml}$ |
| 微量分析 | $0.1\sim10\text{mg}$ | $0.01\sim1\text{ml}$ |
| 超微量分析 | $<0.1\text{mg}$ | $<0.01\text{ml}$ |

以试样质量和组分含量为依据的方法分类



痕量分析中常用方法及其检出限($-\log M_L/g$)

| 方法 | 检出限 | 方法 | 检出限 |
|-----------|-----|------------|-----|
| 重量分析 | 5 | ICP-发射光谱法 | 11 |
| 容量分析 | 7 | 催化分析法 | 12 |
| x-射线荧光光谱法 | 7 | GF-原子吸收光谱法 | 12 |
| 吸光光度法 | 8 | 螯合物气相色谱法 | 12 |
| 荧光光度法 | 9 | 火花源质谱法 | 12 |
| 溶出伏安法 | 10 | ICP质谱法 | 12 |
| 火焰原子吸收光谱法 | 10 | 活化分析法 | 13 |
| 发射光谱法 | 10 | 放射性同位素稀释法 | 15 |

各元素ICP-AES分析法的检出限 ($\mu\text{g/L}$)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|-----|-----|------|------|-----|------|------|------|------|------|-----|-----|------|------|------|-----|-----|
| 元素 | Ag | Al | As | Au | B | Ba | Be | Bi | Ca | Cd | Ce | Co | Cr | Cu | Dy | Er | Eu |
| 80年代 | 6.6 | 22 | 50 | 16 | 4.5 | 1.2 | 0.25 | 21 | 0.18 | 2.4 | 50 | 5.0 | 4.0 | 2.3 | 10 | 9.4 | 2.5 |
| 90年代 | 0.3 | 0.2 | 0.9 | 0.6 | 0.3 | 0.04 | 0.05 | 2.6 | 0.02 | 0.09 | 2.0 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 1.0 | 0.7 | 0.2 |
| 元素 | Fe | Ga | Gd | Ge | Hf | Hg | Ho | In | Ir | K | La | Li | Lu | Mg | Mn | Mo | Na |
| 80年代 | 1.7 | 21 | 14 | 17 | 11 | 25 | 5.4 | 59 | 25 | 60 | 9.4 | 1.8 | 0.94 | 0.14 | 1.3 | 7.4 | 29 |
| 90年代 | 0.2 | 4 | 0.9 | 6.0 | 3.3 | 0.5 | 0.4 | 9 | 5 | 0.2 | 1 | 0.2 | 0.2 | 0.01 | 0.04 | 0.2 | 0.5 |
| 元素 | Nb | Nd | Ni | Os | P | Pb | Pd | Pr | Pt | Re | Rh | Ru | S | Sb | Sc | Se | Si |
| 80年代 | 39 | 47 | 9.4 | 0.34 | 73 | 40 | 40 | 36 | 28 | 57 | 40 | 28 | - | 17 | - | 70 | 9 |
| 90年代 | 5 | 2 | 0.3 | 0.13 | 1.5 | 1.5 | 3 | 2 | 4.7 | 3.3 | 5 | 6 | 9 | 2.0 | 0.09 | 1.5 | 1.5 |
| 元素 | Sm | Sn | Sr | Ta | Tb | Te | Th | Ti | Tl | Tm | U | V | W | Y | Yb | Zn | Zr |
| 80年代 | 40 | 25 | 0.4 | 24 | 22 | 39 | 61 | 3.5 | 39 | 4.9 | 240 | 4.6 | 28 | 3.2 | 1.7 | 1.7 | 6.6 |
| 90年代 | 2 | 1.3 | 0.01 | 5.3 | 2 | 10 | 5.4 | 0.05 | 1.0 | 0.6 | 15 | 0.2 | 2.0 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.3 |

基体元素对检出限的影响

| 方法 | 检出限 (%) (在水溶液中) | 检出限 (%) (在基体中) | 分辨率 |
|-----------|--------------------------|-------------------------|-----|
| GF原子吸收光谱法 | $10^{-4} \sim 10^{-9}$ | $10^{-4} \sim 10^{-7}$ | 中等 |
| 火花源质谱法 | $10^{-5} \sim 10^{-8}$ | $10^{-5} \sim 10^{-7}$ | 高 |
| ICP-质谱法 | $10^{-6} \sim 10^{-9}$ | $10^{-6} \sim 10^{-8}$ | 高 |
| 激光荧光光谱法 | $10^{-6} \sim 10^{-11}$ | $10^{-5} \sim 10^{-8}$ | 高 |
| 中子活化法 | $10^{-5} \sim 10^{-9}$ | $10^{-5} \sim 10^{-9}$ | 中等 |
| 激光共振电离光谱法 | $10^{-11} \sim 10^{-14}$ | $10^{-8} \sim 10^{-11}$ | 超高 |

方法的灵敏度及其数学表示式

| 名称及符号 | 定义 | 数学表达式及单位 |
|------------------------|-------------------------------|---|
| (1) 工作曲线灵敏度 m | 工作曲线的斜率 | $m = dx/dc$ (信号单位/浓度或信号单位/ 质量) |
| (2) 原子吸收法 灵敏度 m_A | 产生1%吸收的浓度 ($A=0.004343$) | $m_A = 0.004343 (dc/dA)$ (浓度或质量) |
| (3) 分析灵敏度 v | 分析曲线的斜率除以分析 信号值的标准偏差 | $v = (dx/dc) / \sigma$ 信号 (浓度 ⁻¹ 或质量 ⁻¹) |
| (4) 显色反应灵敏度 ϵ | 显色溶液的摩尔吸光系数 | $\epsilon_{\lambda} = (\log I_0/I) / c \cdot L$ ($L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) |

检出限及测定限

- 检出限(Detection Limit)的含义是指一分析方法在确定的条件下能检测到的某元素(或组分)的最低浓度或质量。
- IUPAC(1975年)的定义:指能以适当的置信度检出的元素的最低浓度或含量;或者可定义为产生可分辨的最低信号所需的某元素的量或浓度值。

$$x_L = \bar{x}_B + KS_B$$

x_L 为检出限的信号值;

\bar{x}_B 为重复多次(至少10次)所测得空白信号的平均值;

S_B 为根据多次($n > 10$)测得的空白信号值所求得的标准偏差;

K 为与置信水平(CL)有关的系数。如CL为95.5%, 则K=2; CL为99.7%, 则K=3。

- 与 $(x_L - \bar{x}_B)$ 值相对应的被测组份的质量 M_L 以 (μg , ng 或 pg) 或浓度 ($\mu\text{g/g}$; ng/g ; pg/g 或 $\mu\text{g/ml}$; ng/ml ; pg/ml 等) 即为该测定方法的检出限 (detection limit),

$$C_L (M_L) = x_L - \bar{x}_B = K S_B$$

- 而检测限又与方法的灵敏度 m 有关, 即:

$$C_L (M_L) = \frac{x_L - \bar{x}_B}{m} = \frac{K S_B}{m}$$

- 也可称 c_L 为相对检出限, M_L 为绝对检出限。从上述关系可以得出要检出限小, 则方法的灵敏度要高, 测试信号要稳定, 空白值要低。在实际工作中, 检出限可作为试样中某一组份是否能被所选用的方法检出, 因此, 也可作为选择测定方法的依据。

- 测定限(Limit of Determination)是指定量分析中实际可以达到的测定下限，是一个定量的概念。而检出限只是定性的概念。IUPAC于1984年规定的测定限定义为：以空白测量值标准偏差(s_B)的10倍相对应的浓度值或质量值作为分析方法的实际测定下限。

痕量分析方法的选择

- 痕量分析涉及领域广泛,试样种类繁多,要根据不同情况采用适合的方法。
- 对痕量分析而言,分析结果的准确性很大程度决定于方法的灵敏度。
- 根据包括诸如试样的性质、组成和被测组份的估计含量范围; 试样及分析次数的多少,分析要求的速度; 分析允许经费消耗的多少等等来决定痕量分析方法。

要求、成本、效能的权衡

痕量分析中的沾污和损失

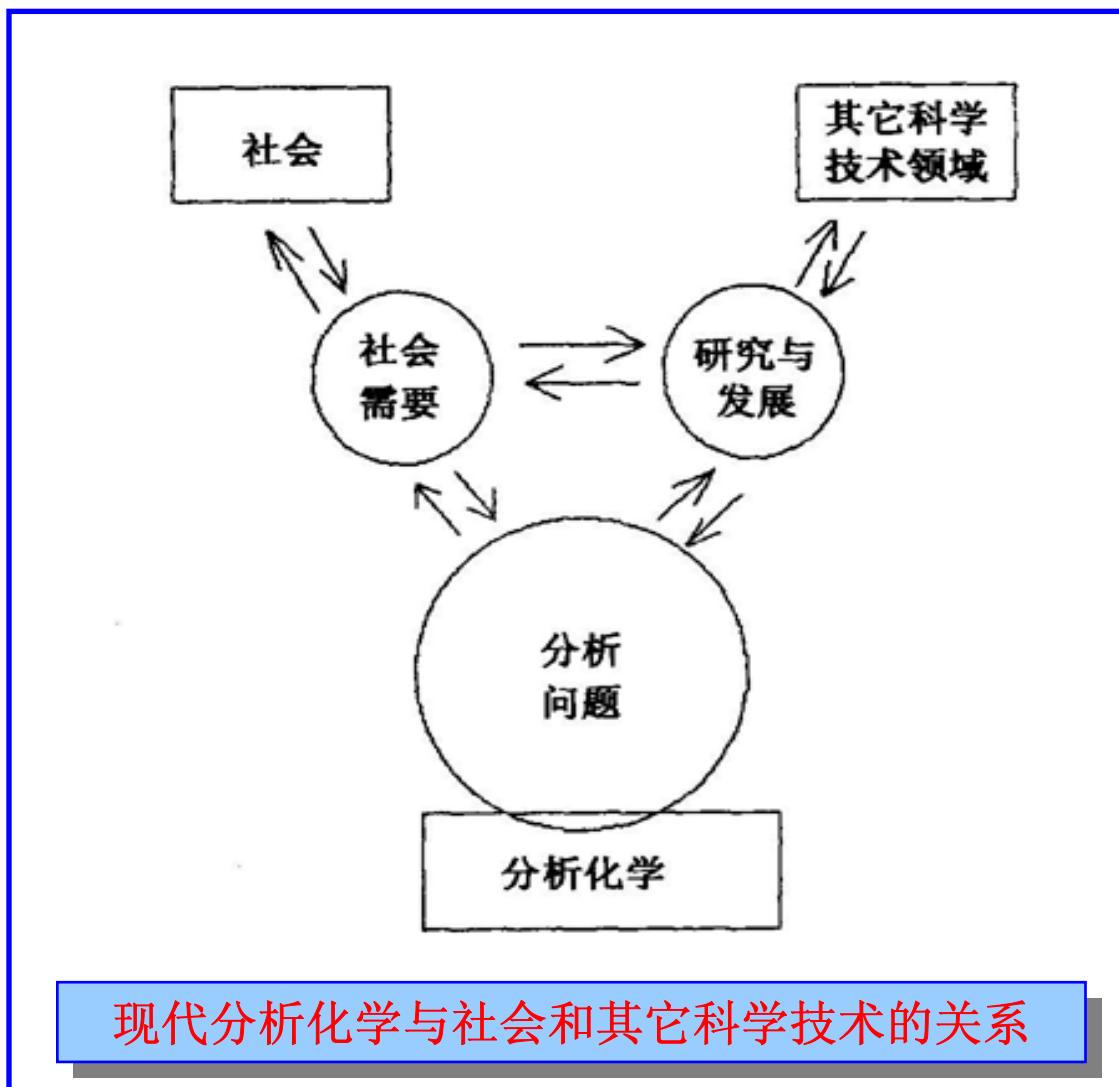
- 痕量分析中被测组份含量极低,因此必须十分注意在分析过程中避免从外界引入影响分析准确度的物质或者使被测组份损失。
- 分析过程中沾污的来源主要有四个,即1)大气或空气; 2)器皿及材料; 3)水; 4)试剂。
- 在分离和测定中,被测的痕量元素有时会因被吸附、挥发、共沉淀或共萃取等现象而引起损失。
- 在分解试样及破坏有机物或制备样品溶液时,特别当温度在 100°C 或更高的温度条件下,有些金属离子能生成具有挥发性的化合状态,从而引起不同程度的损失。
- 有些组分在溶液中会发生形态的变化如Zr、Fe、Ce等,其浓度虽然没有变化,但却不能被所用方法所测出。

痕量分析不确定度的来源

- 取样方法是否正确，试样的储存是否妥当；
- 减少或消除来自试剂、器皿、工作环境空气等方面的沾污；
- 科学地选择分析过程所用器皿，降低或避免器皿表面对被测元素的吸附损失或解吸影响；
- 在试样溶解及随后的操作中注意避免被测元素以某种状态的挥发损失；
- 注意在反应过程中发生与测定有影响的状态或价态的变化；
- 保证所用标准溶液的准确性；
- 保证工作曲线与试样分析条件的一致；
- 尽量使所选用的标准物质的组份与试样的组份保持一致；
- 控制测量信号免受外界干扰。

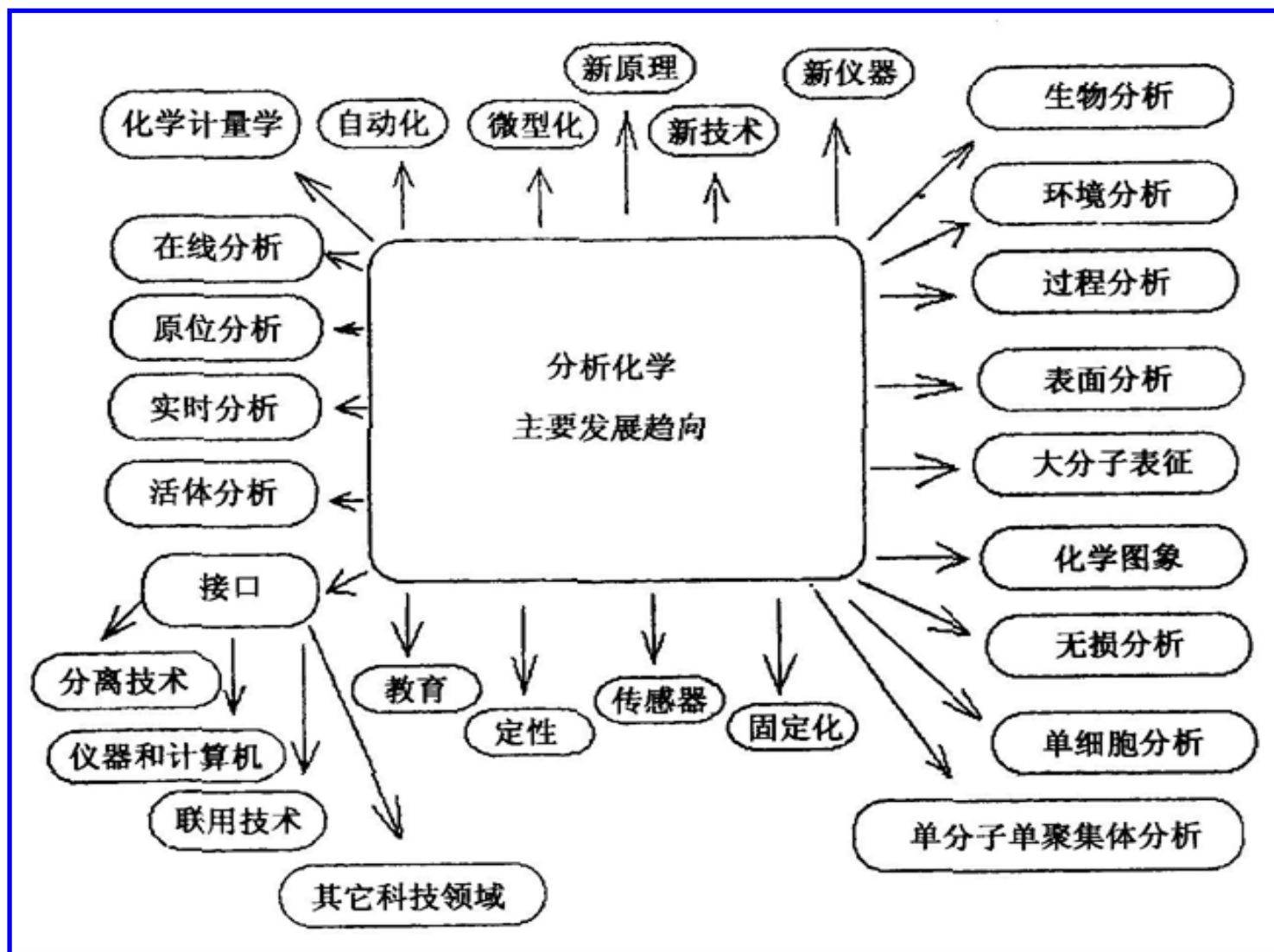
保证测量结果的准确性除了的分析过程中同时使用同类标准物质作对照试验外，还可采用不同原理的方法校核和进行标准加入回收试验等途径。

现代分析化学



美国每年用于产品质量控制分析的费用超过500亿美元，每天要进行2.5亿次以上的分析测试，影响着美国全国2/3产品的质量。

分析化学发展方向



分析化学成为分析科学

- 科技的发展和社会的需求使分析化学成为分析科学，正面临着第三次重大变革。
- 今日已要求分析化学家直接参予科技研究和生产队伍，进行化学测量，回答问题和解决问题。社会生产和科技主要问题的决定常常直接基于化学测量的结果。
- 现代分析化学的目标就是要求消耗少量材料，缩短分析测试时间，减小风险，少支经费而获得更多更有效的化学信息。

分析化学成为分析科学

- 分析化学发展方向是高灵敏度（达原子级、分子级水平），高选择性（复杂体系）、快速、自动、简便、经济、分析仪器自动化、数字化和计算机化并向智能化、信息化纵深发展。
- 分析仪器的历史与分析化学的发展紧密相关，可概括为50年代仪器化，60年代电子化，70年代计算机化，80年代智能化，90年代信息化，而21世纪必将是仿生化 and 进一步信息智能化。
- 痕量与超痕量分析（ng/g至pg/g以及fg/g和ag/g，甚至zg/g）是现代分析化学的重要方向。
- 生物和环境分析是现代分析化学发展的前沿领域，它们将推动现代分析化学的发展。
- 各类分析方法的联用是分析化学发展的另一热点，特别是分离与检测方法的联用。

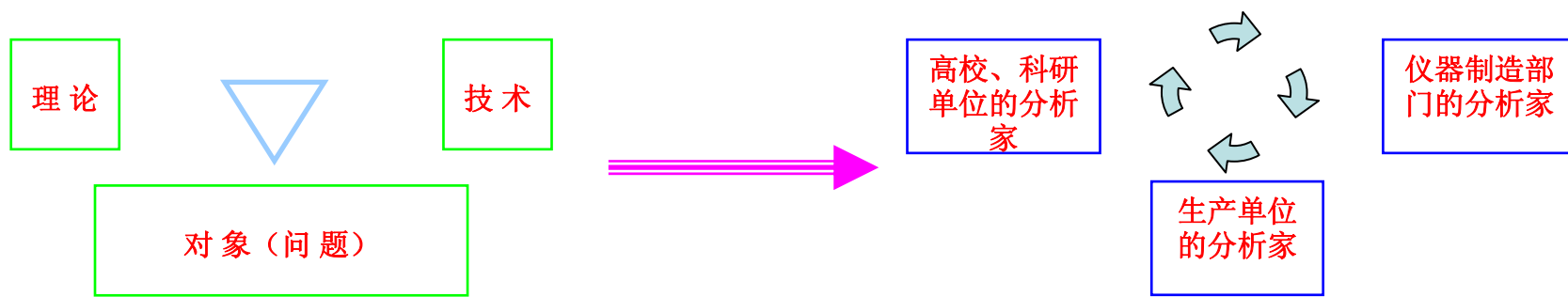
汪尔康 《21世纪的分析化学》

21世纪的分析科学

- 更高的灵敏度/更低的检测限；
- 更好的选择性/更少的基体干扰；
- 更高的准确度/更好的精密度；
- 更高的分析速度；
- 更高的自动化程度；
- 更完善的多元素（分析物）同时检测能力；
- 更完善可信的形态分析；
- 更小的样品量要求并且实现微损或无损分析；
- 原位（in situ），活体内（in vivo），实时（real time）分析；
- 更大的应用范围，如遥测、极端或特殊环境中的分析等。

黄本立 《21世纪的分析化学》

分析化学三要素



- 分析化学的发展取决于高等学校、科研单位的分析化学研究人员，仪器制造部门的分析人员与生产单位的分析人员间的有效合作。
- 要发展中国的分析化学，要大力提倡三种分析人员的分工协作，要三足鼎立，不能只有两只脚，更不能只有一只脚。
- 在我们国家，目前分析仪器制造部门的科研力量还很薄弱，我们的高等院校培养这方面的分析人才的专业还没有形成体系或者说还很薄弱，应该引起足够的重视。

高鸿 《21世纪的分析化学》

谢谢大家

Web site: www.gqyan.com

E-mail: gqyan@ptcai.org

Tel: +862165557357; 13701816859