



中國地質大學
CHINA UNIVERSITY OF GEOSCIENCES



勘查地球化学

-----第十章

地球科学学院地球化学系

第十章 地球化学样品分析

勘查地球化学

- ◆ 一、地球化学样品分析的特点和要求
- ◆ 二、分析误差及分析质量监控
- ◆ 三、主要分析方法简介



勘查地球化学

- ◆ 地球化学样品分析是获取地球化学信息资料的最重要环节。早期的地球化学工作者如著名的克拉克和华盛顿本身就是分析化学家，许多勘查地球化学工作者同时也是分析人员，他们在现场进行样品分析，对分析资料的意义了如指掌，对结果的解释准确恰当。
- ◆ 随着科学技术的不断进步，各种分析仪器的先进性、复杂性、专业性，使分析工作逐渐分化出来由专门人员在装备精良的实验中心进行。
- ◆ 这不仅对现代分析化学家在分析理论技术方面提出了更高的要求，而且对未来的地球化学家来说也需要加强对这方面的了解。尤其应当加强现场地球化学调查与分析测试的联系，提高地球化学工作者的测试分析理论技术水平，以便使野外采样布局 and 样品采集更加科学、合理。同时掌握各种轻便快速的现场分析仪器和分析方法，以保证必要时在现场进行分析。



第一节 地球化学样品分析的特点和要求

- ◆ 一. 常用有关术语
- ◆ 1. 检出限 定义为某一分析方法或分析仪器能可靠地测试出样品中某一元素的最小重量或质量 (μg 或 ng)。国际分析化学会议规定, 重复分析 ($n > 10$ 次) 元素含量产生的讯号相当于10倍噪音水平的试样, 其标准离差三倍相对应的含量为该方法的检出限。
- ◆ 2. 分析灵敏度 指某一分析方法在一确定条件下能够可靠地检测出的最低含量 ($\mu\text{g/g}$ $\mu\text{g/L}$ 或 10^{-6} 10^{-12}), 有的分析人员称之为检出下限。
- ◆ 3. 精确度 又称精密度或重现性。



- ◆ 4. 准确度 指样品分析含量值与样品的真实含量值接近的程度。
- ◆ 5. 地球化学标准样
- ◆ 标准参考物质是国家标推局或高级实验研究机构联合研制发行的，化学组成经过多家研究机构实验室、多种方法、多次精密测定、化学组成均匀、稳定的一组样品。
- ◆ 由国际认可的国际权威机构发行的标准物质称为**国际标样**，由国家标准局发行的标准物质称为**国家一级标样**。GSD



二. 地球化学样品分析的特点

- ◆ 1. 采集样品数量大
- ◆ 2. 分析项目多
- ◆ 3. 样品性质多样
- ◆ 4. 元素含量变化大

勘查地球化学



三. 对分析技术的要求

- ◆ 1. 要求较高的灵敏度和分辨率
- ◆ 2. 要求分析有足够的准确度和精确度
- ◆ 3. 要求分析测试方法有足够大的量程
- ◆ 4. 经济、快速
- ◆ 5. 多元素同时测定
- ◆ 6. 要求对元素的赋存状态、价态的分析



第二节 分析误差及分析质量监控

- ◆ 一. 误差的性质
- ◆ 1. 随机误差 它是采样、制样、分析过程和仪器工作过程中的偶然因素引起的误差。
- ◆ 2. 系统误差 它是有规律因素造成的误差，包括正向或负向的偏离。它常常是不同实验室的工作条件的差别、不同分析方法、不同分析人员间以及同一台仪器不同时间的差异所造成的误差。



- ◆ 二. 误差来源分析
- ◆ 系统误差有两种表现形式，第一种情况是系统地相差一个倍数，第二种情况是系统地相差一个常数。
- ◆ 三. 分析质量监控
- ◆ 分析质量的监控一般是以批次为单位进行的，所谓批是尽可能在条件相同的情况下完成的一组样品，一般以50—200个样品为一组（批），可以按日（同一天）、台班（同一台仪器、同一分析组、同一天）、按人员划分。
- ◆ 每批样品内插入空白样以检查试剂的纯度，插入重复样以检查分析的精确度，插入标准样以检查分析的准确度。



第三节 主要分析方法简介

- ◆ 一. 分析方法概述
- ◆ 样品分析方法基本上分为两大类:
- ◆ 化学分析
- ◆ 仪器分析

勘查地球化学



1. 化学分析

- ◆ 化学分析是一种经典的传统分析方法，它是以化学反应为基础建立的各种分析方法。由于化学反应通常是在溶液体系中进行的，因此这种分析方法被称为湿法分析。
- ◆ （1）容量法（VOL）是利用化学反应达到反应平衡的终点（等当点）时所耗去的标准滴定液的体积，根据化学反应方程式来计算出待分析溶液中待测元素的含量。
- ◆ （2）比色法（COL）是一种用待测溶液中元素与某种化学试剂反应生成某种颜色络合物的特性，研制的一种用颜色的深浅比较法确定元素含量的方法。
- ◆ （3）重量法（GR）是利用被测元素与某种化学试剂在一定的条件下反应生成沉淀物与其它元素分离，称其沉淀物的重量来计算该元素的含量的方法。



勘查地球化学



2. 仪器分析

- ◆ 基本原理是：利用某种试剂或能量（热能、电能、粒子能）对样品施加作用或某种“刺激”，使样品产生反应，如产生颜色、发光、吸收光、产生电位差或电流、发射粒子等，再用传感元件（或叫转换元件，如光电池、光电管、闪烁计数器等）接收这些响应信号并转换为电的信号，经电路放大、运算以后输出到显示器、记录仪或者打印机上以便工作人员观察并取得最终结果。
- ◆ 这一分析流程见下图。



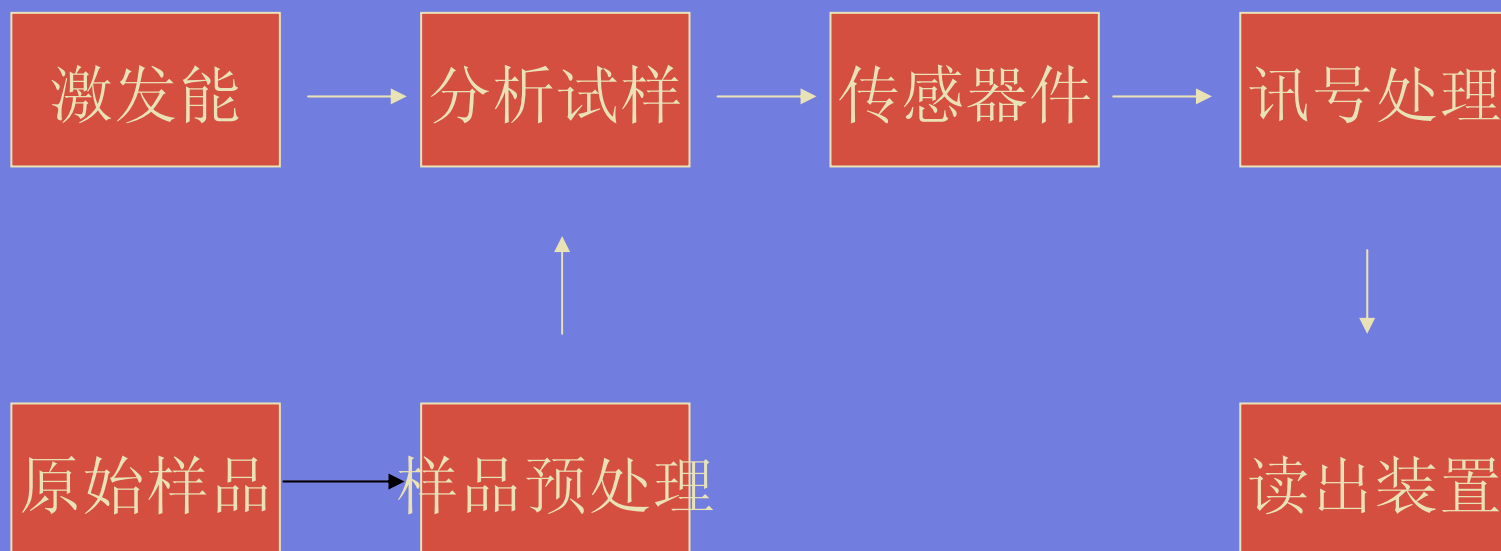


图 仪器分析流程框图（张承亮等，1989）



- ◆ 仪器分析是基于被测元素或离子的物理性质，物理变化过程为依据来测定的。根据“激发”（或刺激）被元素的强度、‘刺激’电子层结构，直至“刺激”到原子核。可以将分析仪器分为三大类：
- ◆ （1）涉及原子外层价电子的仪器分析方法。原子的价电子数目决定了该元素的化学及电化学性质，也决定了该元素的光谱性质。价电子与原子核联系较弱，特别是外层价电子，通常在常温下就能进行化学或电化学反应。若对试样施加一定能量的“刺激”，价电子的能级就会发生变化。不同元素发射或吸收辐射光的波长不同，该元素含量的多少决定了发射或吸收辐射光的强度。基于这种原理的仪器分析有发射光谱（ES）分析、原子吸收光谱吸收光谱（AA）分析。



★ 关于能量的吸收和发射.

玻尔模型认为, 只有当电子从较高能态(E_2)向较低能态(E_1)跃迁时, 原子才能以光子的形式放出能量(即, 定态轨道上运动的电子不放出能量), 光子能量的大小决定于跃迁所涉及的两条轨道间的能量差. 根据普朗克关系式, 该能量差与跃迁过程产生的光子的频率互成正比:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu$$

如果电子由能量为 E_1 的轨道跃至能量为 E_2 的轨道, 显然应从外部吸收同样的能量.

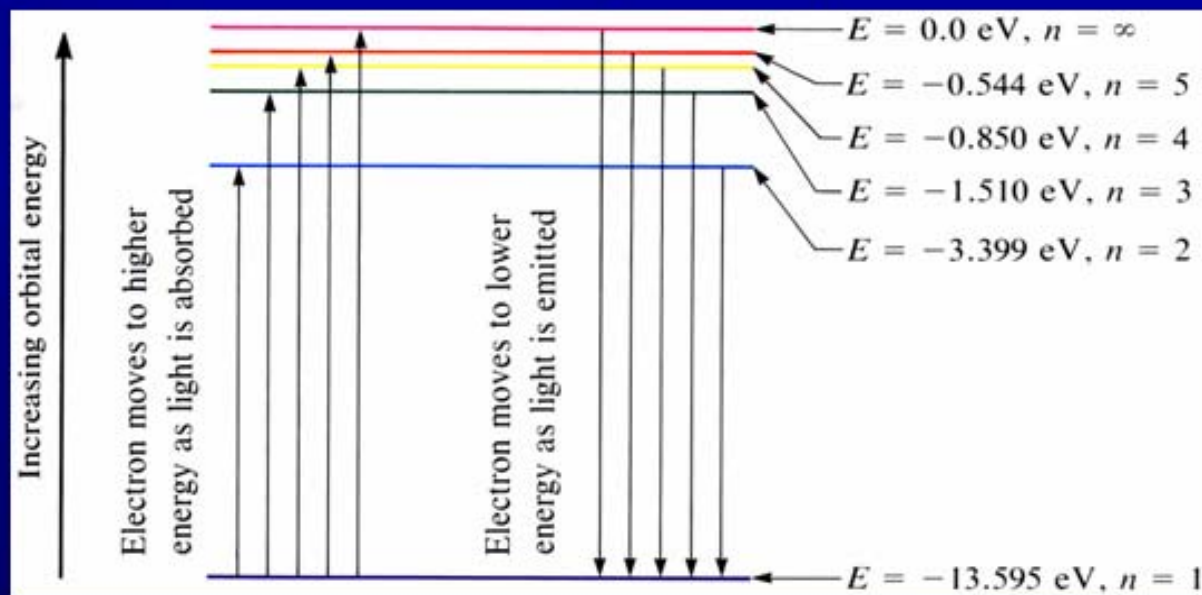
$$h\nu = E_2 - E_1$$

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

E : 轨道的能量

ν : 光的频率

h : Planck常数



(2) 涉及原子内层电子的仪器分析方法

- ◆ 原子内层电子与原子核联系较紧密，要使内层电子运动状态发生变化，需要施加很大的能量。
- ◆ 应用高速电子流、 γ 射线、硬X射线轰击试样，方可使原子的内层电子能量生变化，而产生X射线。
- ◆ 不同的元素发射出的X射线的波长或能量不同，它是X射线荧光光谱分析（XRF）、电子探针分析（EPX）的物理基础。
- ◆ 这类分析仪器自动化程度高，可以实现样品无损分析。



(3) 涉及原子核的仪器分析

- ◆ 放射性同位素元素在衰变过程中要自发地放出不同能量的粒子。不同元素放射出的射线能量也不同，从而就成了多道能谱分析和中子活化分析的基础。
- ◆ 多道能谱分析就是测量激发后发射的射线（ α 、 β 、 γ ）将各种射线粒子的能量转换为电脉冲信号进行分析。利用仪器测定发射的射线（ γ 射线）能量和半衰期以确定元素种类，根据射线的强度确定元素的浓度



质谱分析

- ◆ 质谱分析虽然没有核反应，但测定的是质子数，质子是在原子核内的，所以也属核物理分析这一大类。核物理分析这类仪器是检出下限低、准确度高、精确度高和自动化程度高的分析仪器。目前是分析质量最高、价格最昂贵的分析方法。
- ◆ 仪器分析与化学分析可以相互结合，取长补短，二者常常密切地结合。如部分仪器分析进样的介质是溶液，（象AA、ICP—ES、ICP—ES/MS等），必须先对样品进行分解、分离，必要时还要富集（这一过程通常叫做**化学预处理**），这一过程费工费时，最后上仪器进行测试就比较容易了。
- ◆ 由上述可知，地球化学样品分析流程必须经由样品制备—预处理—分析（化学或仪器测定）的三个步骤。



二. 发射光谱分析 (ES)

- ◆ 基本原理 任何元素的原子都是由带正电荷的原子核和围绕它高速旋转的电子组成。最外层电子称为价电子，与原子核联较弱。
- ◆ 正常情况下，电子处于稳定能级态（基态）。当基态原子受到外加能量（热能、电能）激发时，外层电子由低能级向高能级跃迁，此时原子处于激发态。
- ◆ 被激发跃迁到高能级的电子很不稳定，大约在 10^{-8} 秒之内便返回低能级态。同时以光量子的形式释放所获得们的能量，光的波长与原子结构相应的特征波长一致。因此，可以根据特征波长的有无和强度来确定元素的种类和含量。



勘查地球化学



中国地质大学地球科学学院地球化学系制作，2009年7月15日



三. 原子吸收光谱分析 (AA)

- ◆ **基本原理** 每种元素的原子都具有吸收该元素本身发射的特征波长的光的性能。
- ◆ 当某元素的特征波长的光通过该元素基态原子的时候, 该光被基态原子吸收, 吸光强度与基态原子的浓度有关。
- ◆ 测量其吸光强度便可测得元素的含量。



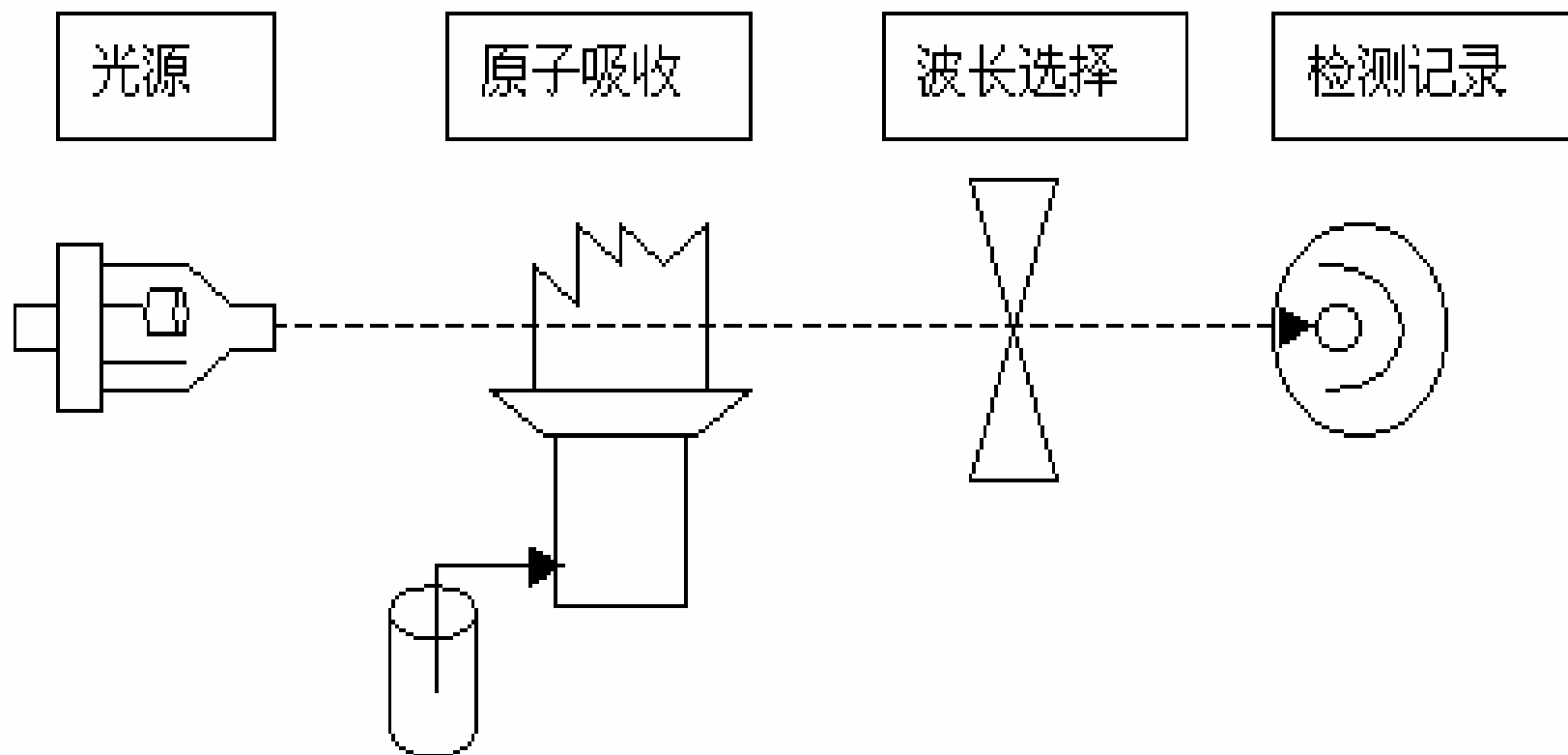


图 3-1 原子吸收分析过程示意图

contrAA[®] 连续光源原子吸收光谱仪

连续光源原子吸收 (CS AAS) 用一个连续光源覆盖了从近紫外到近红外的全部光谱范围。第一次开创性地实现了在原子吸收中不需多个不同光源来完成真正的连续多元素分析的仪器。



勘查地球化学



四. X—射线荧光光谱分析 (XRF)

- ◆ **基本原理** 荧光是受紫外线照射后的物质能发出不同波长和不同强度的可见光，照射线停止后，这种可见光很快就消失了，这种光线称为荧光。
- ◆ X—射线照射待测样品中各元素时，X射线的光子轰击待测元素的原子，并使其内部电子被轰出来。这时内层电子空位将由能级较高的外层电子来补位，同时以X—射线形式释放出多余的能量。
- ◆ 各种元素所发出的次级X—射线荧光的波长取决于原子序数，次级X—射线强度与元素含量成正比。于是根据次级X—射线波长和强度便可确定元素的种类和含量。





勘查地球化学



- ◆ 五. 电子探针分析 (EPX)
- ◆ 六. 核物理分析仪
- ◆ γ 能谱仪是一种轻便型仪器, 可用于野外寻找钾、铀、钍等放射性元素的矿物。
- ◆ 中子活化分析 (N A) 是用中子束照射样品, 使被照样品中的元素发生核反应变成放射性同位素。
- ◆ 用仪器测定放射性同位素所释放的 γ 射线, 按其能量或半衰期确定元素的种类, 根据射线强度确定元素的含量。



勘查地球化学



七、等离子源质谱分析仪ICP-MS

- ◆ 等离子源质谱分析（ICP—MS）是八十年代发展起来的新的测试技术。
- ◆ ICP等离子源将试样（溶液）离子化。待测离子通过电极间隙时，按荷质比（ m/e ）不同而分离，离子按质量大小依次到达接收器，产生电脉冲信号经放大、噪音识别、信号处理后计算机输出。



勘查地球化学



勘查地球化学



八. 色谱分析

- ◆ **原理** 色谱分析是应用色谱柱把样品中多种化合物相互分离，由检测器测出对应的各化合物的谱峰。因此色谱分析的核心装置是色谱柱。
- ◆ 色谱柱中的充填物质叫固定相。固定相可以是固体吸附剂，也可以是液体固定相。当待测混合物通过一定柱长后，经过了多次（ 10^3 — 10^6 ）反复吸附—解脱，溶解—解析，平衡分配后实现各组分分离。分离后的组分依次进入检测器，记录仪绘出各组分的色谱图。根据色谱峰的出峰时间与组分性质有关，峰高和面积与组分浓度有关，与标准样色谱图对比后，实现各组分的定性和定量分析。





Agilent 6890 系列气相色谱仪



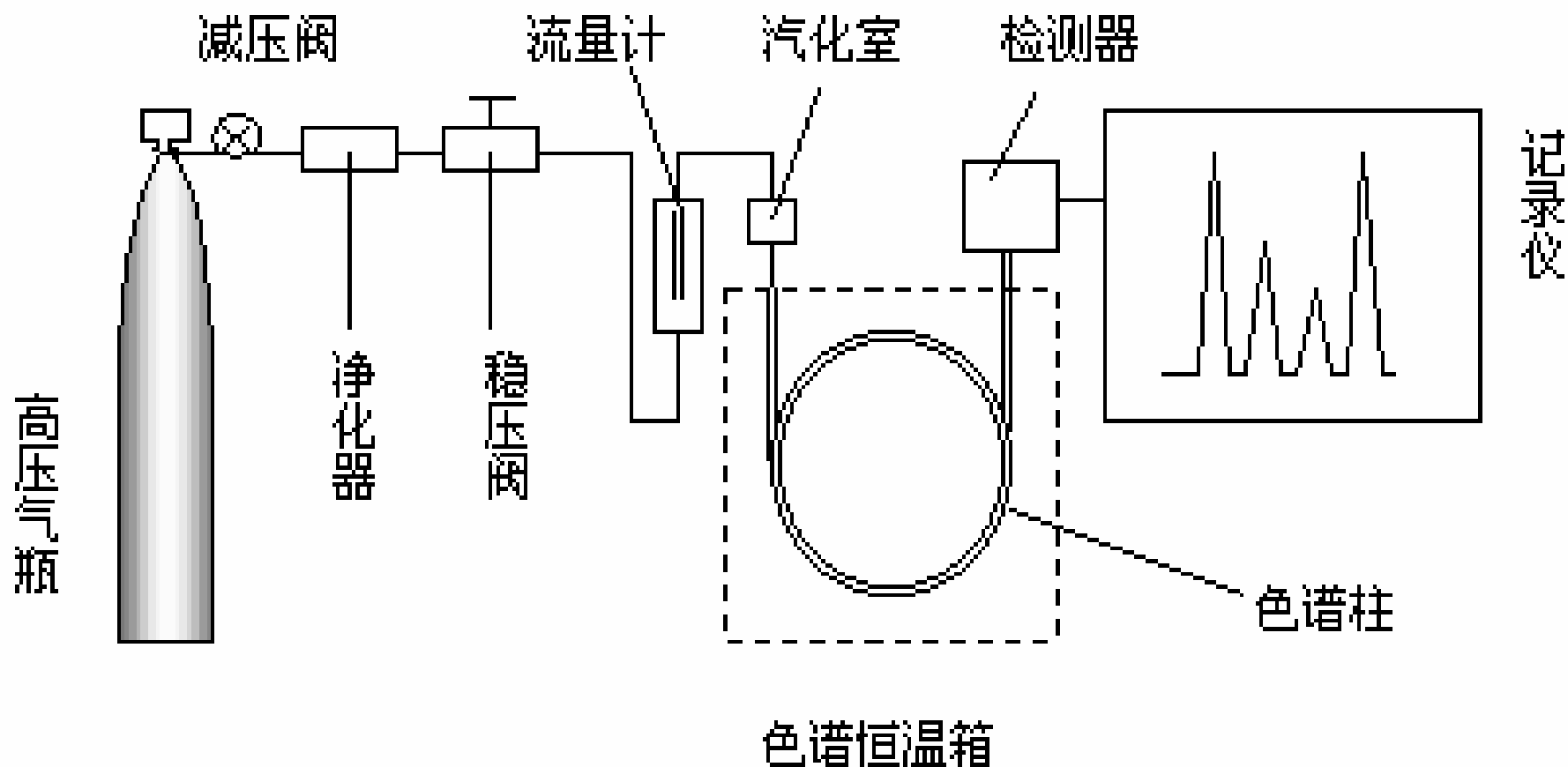


图 5-1 气相色谱一般流程图



九. 电化学分析

- ◆ 电化学分析是利用化学反应产生物理电现象来测定试液物质组成的方法。
- ◆ 电化学反应可造成多种物理量的变化，例如电量、电导、电位等的变化。
- ◆ 实践表明，这些物理量的变化在适当条件下与试液中待测组分的浓度成正比。根据测量的电参数的类型和电化学的基本原理的不同，电化学分析可分为电导分析、电位分析、电解分析和极谱分析。其中电导分析、电位分析和极谱分析在地球化学样品分析中有重要作用。



勘查地球化学



中国地质大学地球科学学院地球化学系制作，2009年7月15日



3. 样品制备

- ◆ 对野外采集回来的样品，一般都要经过二次“取样”，以期得到符合实验室要求的数量和质量样品。
- ◆ 对于岩石、矿石样品，采用粗碎—中碎—缩分—细磨至分析粒级；对土壤和水系沉积物样品，则须经过干燥—筛分—磨细至分析粒级；对植物样，采用风干—植物粉碎机粉碎—灰化；对于生物器官、组织样品，灭菌消毒—干燥—灰化处理；特殊介质，水和气体的处理比较复杂，在有关章节另行介绍。



4. 样品分解—溶解

- ◆ 样品分解的目的是破坏结晶物质的晶格构造，以使待测元素参加化学反应容易被溶解出来，进入溶液中以使用仪器或化学的方法测试。样品分解是样品分析测试的重要必须的步骤。
- ◆ 分解方法可分为**强分解**和**弱分解**两大类，即全溶或熔融和部分溶解。强分解可使痕迹元素从矿物晶格中解脱出来，全部进入溶液中；弱分解或部分溶解则只是解脱出结合较弱的元素或元素结合较弱的某一部分。



本章小结

- ◆ **重本掌握：**地球化学样品分析特点。化探对分析的要求。样品分析的几个基本概念：灵敏度、精密度、准确度。
- ◆ **基本掌握：**仪器分析原理简介，主要对光谱分析、原子吸收光谱分析作简要介绍。对化学分析方法如比色分析、斑点分析、色层分析、冷提取分析作简要介绍。
- ◆ **实验室参观：**主要分析仪器操作及化学分析方法操作。





网上仪器展
Netshow.com.cn



收藏本站
联系我们
网站服务

[展览首页](#)
[仪器分类](#)
[推荐仪器](#)
[耗材配件](#)
[二手仪器](#)
[采购指南](#)
[展商名录](#)
[展商动态](#)
[求购信息](#)
[招标信息](#)
[市场分析](#)

行业搜索:
☒ 仪器
 ☐ 厂商
 ☐ 资料
 ☐ 展位号

 颗粒度 离子色谱 液相色谱 原子吸收

通用仪器分类

色谱仪

气相色谱仪	液相色谱仪	离子色谱仪
超临界流体色谱仪	毛细管电泳仪	薄层色谱仪
制备液相色谱仪	凝胶渗透色谱仪	更多

波谱仪

核磁共振波谱仪	更多
-------------------------	--------------------

显微镜

电子显微镜	立体显微镜	金相显微镜
扫描探针显微镜	激光共焦显微镜	工具(测量)显微镜
偏光(正置)显微镜	生物显微镜	更多

X射线(衍射)仪/能谱仪

X光电子能谱仪	X射线能谱仪	X射线衍射仪
电子探针(EPM)	俄歇电子能谱仪	更多

颗粒度仪

颗粒度分析仪	筛分仪	更多
------------------------	---------------------	--------------------

物理光学仪器

雾度/光泽度仪	色差/测色仪	旋光仪
浊度计	比色计	糖度仪
折光仪/折射仪	椭圆仪	更多

光谱仪

红外光谱仪	激光拉曼光谱仪	紫外/可见光谱仪
原子荧光光谱仪	原子吸收光谱仪	光栅光谱仪
ICP-AES	可见分光光度计	分子荧光光谱仪
光电直读光谱仪	近红外光谱仪	X荧光光谱仪
圆二色光谱仪	更多	

质谱仪

生物质谱	液质联用仪	气质联用仪
ICP-MS	气体质谱	氮质谱检漏仪
二次离子质谱	气溶胶-TOF-MS	更多

热分析仪器

热重分析仪	差示扫描量热仪	导热仪
动态热机械分析仪	热膨胀仪	更多

流变仪/粘度计

流变仪	粘度计	更多
---------------------	---------------------	--------------------

水分测定仪

微波水分测定仪	红外水份测定仪	露点水份测定仪
电容水份测定仪	电涡流水份测定仪	更多

燃烧测定仪