



加拿大的化学计量

张银生 冀克俭 李智立编译
(国防科工委化学计量一级站,济南 250031)

摘要 介绍了加拿大国家计量标准研究所有关化学计量方面的研究人员、研究方向、有证标准物质、分析技术和仪器、国际比对等有关信息。

关键词 化学计量 标准物质 国际比对 加拿大

加拿大国家研究院(NRC)国家计量标准研究所(Institute for National Measurement Standards, 英文缩写 INMS)主要从事三个方面计量标准的研究工作,即电磁和温度标准,化学和机械标准,辐射和光学标准。化学和机械标准主席是 A. R. Robertson 博士,化学计量部负责人是 J. W. McLaren 博士。化学计量部在编职工 19 人,客座研究人员 17 人,合计 36 人,其中博士 6 人,占总人数的 16.7%。

化学计量部 1996/1997 年度参加国际学术会议三次,国内学术会议七次。出版论文和出版物 17 篇,被邀请报告 12 次。一人获加拿大化学会 W. A. E. McBryde 金奖。

1 研究方向

化学计量部主要研究方向有:

(1) 有机和无机痕量分析的研究与开发,在可能的条件下,与加拿大仪器制造厂合作。

(2) 参加与其它国家的国家实验室之间的国际比对,并和国际组织合作,确保化学分析过程的一致。

(3) 通过环境有证标准物质的生产和通过实验室能力测试、实验室认证的技术支撑与加拿大环境分析实验室保持紧密联系。

(4) 用辉光放电质谱仪对高纯物质进行元素分析。

2 有证标准物质

在加拿大及其它地方,大量的环境分析结果的有效性需要用 NRC 生产的一种或多

种有证标准物质的标准值来证实。这些有证标准物质是由 NRC 下属的 INMS 和海洋生物研究所(IMB) 的分析化学家联合研制的。INMS 现有一套环境有证标准物质包括四种用于痕量元素分析的天然水,四种用于痕量元素分析的生物组织,三种用于常量和痕量元素分析的海洋沉积物,一种用于有机氯(聚氯联苯)分析的鱼细胞组织。

1996 年 INMS 分发了 1166 瓶有证标准物质,比 1995 年减少了 8%,但是接近过去五年的平均数。自 1981 年以来,大约分发了 12500 瓶有证标准物质,其销售情况见表 1、图 1。

表 1 INMS 有证标准物质销售情况表

名称	1996 年/瓶	销售总量/瓶	备注
有证标准物质	1166	12500	自 1981 年以来
海洋沉积物	342	4200	自 1981 年以来
天然水	430	4600	自 1982 年以来
生物组织	374	3700	自 1984 年以来

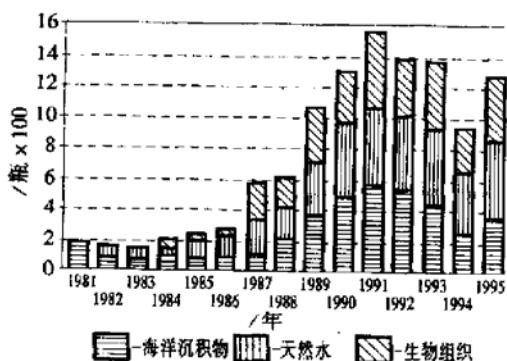


图 1 INMS 有证标准物质销售图



1981 年开始采用的 St. Lawsene 海湾近海海洋沉积物标准物质(BCSS- 1) 现在已经用尽, 由于痕量金属元素标准物质 MESS- 2 与 BCSS- 1 颇为相似, 因此对大多数实验室来讲, 用 MESS- 2 替代 BCSS- 1 是可行的。从 Grand 海滩收集的沙质沉积物的鉴定工作已经完成, 有证标准物质 HISS- 1 于 1997 年开始分发。港湾沉积物于 1996 年收集、分装, 1997 年定值。到 1997 年中期, 可望提供一套沉积物有证标准物质(含三种 CRM: HISS- 1, MESS- 2 和 PACS- 2), 这套有证标准物质有一很宽的浓度范围, 可以满足大多数环境痕量元素分析的需要。

目前正在制备世界上第一个海水有证标准物质, 用于微量营养素(NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、可溶性硅) 的分析。1996 年 6 月末在 Bedford 海洋学研究所的帮助下, 从 St. Lawrence 海湾收集了大约 400L 海水, 通过清除所有的生物活性, 过滤, 混合和分装, 在 NRC 进行 γ 射线辐射处理, 达到稳定营养素浓度的目的。头 6 个月的稳定性试验结果表明, 浓度是稳定的。

3 分析技术

这方面包含很多研究项目, 其主要目标是扩展有机和无机痕量元素分析的能力, 支持有证标准物质的认证工作。

3.1 在线预富集技术

预富集技术主要为感应偶合等离子体质谱(ICPMS) 和石墨炉原子吸收分光光度计(GFAAS) 分析用。已完成了将 8- 奎林醇固定在硅树脂管内壁的研究工作, 该工作可应用于含盐介质中痕量元素的分离和浓缩。与使用聚合物或硅石基体的填充柱相比, 这种富集技术的优点是降低了背压和增加了流动速率, 这将容许使用廉价的低压流动注射装

置。这项技术已应用于海水处理, 使用的装置是配有 FIAS 400 流动注射辅助装置的 Perkin- Elmer 公司的 SCIEX ELAN 6000 ICPMS。

实验室研究开发的用于大容量海水浓缩的共沉淀法, 其整个实验装置已经小型化。此方法存在的问题是收集沉淀的还原物质的颗粒之尺寸分布不合理。Perkin- Elmer 公司支持进一步研究, 目标是开发此方法的现场应用, 使之适用于 GFAAS 和 ICPMS 的测量。

3.2 痕量元素分析技术

开发了一种用电热蒸发- 感应偶合等离子体质谱(ETV- ICPMS) 测量生物组织中无机汞含量的分析方法。采用四甲基胺氢氧化物(TMAH), 用室温处理方法代替萃取或酸溶解方法, 可明显使分析程序简化。

3.3 海水中营养素分析技术

1996 年, 用标准比色法测定海水中的 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和可溶性硅的研究进程由于二位日本访问学者的离去而放慢。在 1996 年秋季, 已经开始用离子色谱方法测定海水中的 PO_4^{3-} 。

3.4 有机污染物的测量

为了测量生物组织中的多氯二苯并二𫫇及多氯二苯并二氧芴(PCDD/F), 开展快速萃取和清理程序的研究工作得到了安大略省(Ontario) 环境和能源部的支持, 并于 1996 年 4 月完成。该技术已经转给安大略省环境和能源部, 分析程序包含乙氯萃取, 浓硫酸脱脂, 多相滤筒萃取, 碳柱分馏, 高分辨气相色谱/高分辨质谱测定。分析程序的主要优点是分析速度快, 重点 PCDD/F 同种类化合物回收好, 分析程序的正确度和精密度可利用鱼组织标准物质 CARP- 1 来验证。

该所花费了很多精力来开发超临界流体



萃取(SFE),以替代传统的索氏萃取程序,初步的试验结果表明:用碱式氧化铝在线脱脂,串联 SFE 对萃取 PCDD/F 同类物是有效的。此分析程序大约需要花费 1h 完成,与采用索氏萃取和浓硫酸脱脂相比可节约 8 h。

有毒的共面的有机二氢伯酚(PCB)同类物的测量方法的研究已取得进展。一种途径是从其它同类物中用含有砒啶的液相色谱柱分离而得。这些 PCB 是采用高分辨气相色谱进行分析的。初步试验结果表明,用这种方法能够测量 CARP- 2 中的 BZ77 和 BZ126 二种同类物。另一种途径采用碳柱分离,取得有限的进展。在加拿大卫生基金资助的项目中,在原油馏份中已证实存在高分子量芳烃聚合物(PAC)。油样用矾土/硅石等分馏,并测量,在提取物中含有相对较高浓度的硫和氮元素。芳烃聚合物的鉴定和定量分析要求开发液相色谱/质谱连用技术(LC/MS)。

4 分析仪器

4.1 感应偶合等离子体质谱(ICPMS)

与 Perkin- Elmer SCIEX 合作,继续进行 Perkin- Elmer SCIEX ELAN 6000 ICPMS 仪器的性能测试工作(仪器于 1995 年 10 月安装)。因为经常使用同位素稀释 ICPMS,所以对同位素比率测量的正确度和精密度的优化尤其感兴趣。1996 年安装的微量高效喷雾器(HEN),适用于 100 μL 或更小容积的溶液样品的连续雾化,已在多项课题中得到应用,尤其适用于用同位素稀释 ICPMS 分析小量(小于 1 mg)小鲤鱼耳石的多元素痕量分析。这项研究工作是与 Bedford 海洋学研究所的 Steven Campana 博士合作进行的。Steven 博士在去年成功地进行了鳕鱼耳石的痕量元素分析指纹的研究,这项技术对于区分不同地

区的鳕鱼种类是非常有用的。

具有特殊用途的电热蒸发(ETV)ICPMS 作为一种常规的溶液汽化 ICPMS 的辅助技术仍在继续研究。1996 年成功地开发了可直接沉淀海水中的砷的电热蒸发-感应偶合等离子体质谱(ETV - ICPMS)。此方法始于海洋沉积物中硒的测定。并与加拿大地质勘察部门合作,在汽溶胶的表征方面继续研究。

4.2 熔炉雾化等离子体发射光谱(FAPES)和熔炉雾化等离子体电离质谱(FAPIMS)

利用 FAPES 源作为汞元素的专用探测器已得到证实。一种引导气体直接进入中心电极,使得激发效率达到最大的连接体已经试制。FAPES 源与气相色谱的连用可用于几种标准物质中甲基和无机汞的定量分析。

FAPIMS 的评价工作,如 FAPES 装置作为质谱的电离源的应用研究,已经着手进行。Perkin- Elmer SCIEX 赠送了一台 MS 试验台,表示支持这项研究。这项技术的初步试验结果在 1996 年 11 月 SCIEX 的全体职工会议上作了介绍,这次会议决定通过两项改进来开发第二代 FAPIMS。第一项是设计和制造新的连接体,使 FAPES 源进入 MS 具有更高的效率。第二项是 MS 试验台配备离子淌度分光计,改进仪器的测量性能。

与位于渥太华的 Carleton 大学化学系合作,研制充电偶合照相机,以便拍摄 FAPES 源断面的二维图像。电偶合照相机可以拍摄 FAPES 源的静态和动态图像,也可以用以研究各种参数对分析结果的影响。

4.3 电喷雾质谱

电喷雾质谱适用于测定溶液中预形成的离子。目前正在开发用电喷雾技术处理芳烃



聚合物, 初步研究表明芳烃聚合物可以通过溶液中的电子受体试剂被氧化成多种阳离子, 并用电喷雾质谱进行表征。电喷雾质谱可与高效液相色谱或毛细管电泳相结合, 解决一些技术问题, 例如肽和蛋白质的异构重排, 金属硫基组氨酸三甲内盐异构体和次异构体的分离, 环糊精($C_6H_{14}O_5$)_n 稳定常数的测定等。

电喷雾质谱技术在几个领域获得了可靠的应用。再加上 PE- SCIEX API 300 LC/MS/MS 连用仪, 使得原有的一些技术问题, 例如质荷比小, 产率低, 扫描速度低等得到了解决。

已经观察到在溶液中肽和蛋白质与银离子形成配合物。结合银的量随着肽分子的长度而增加。这种情况在甲硫氨酸中尤其明显。碰撞导致肽/ 银配合物的离解, 产生了一系列含银离子的产物。这些现象可解释为肽/ 银配合物在溶液和气体中具有不同的结构。结构重排被认为是去溶剂化引起的。已经仔细研究了肽/ 银配合物的裂解过程。

4.4 离子淌度光谱(IMS)

1996 年主要研究了 IMS 在有机和无机分析化学中的应用。IMS 的优点是适用性广, 已开始开发电喷雾/ 离子淌度/ 质谱连用系统。质谱仪是实验室建造的一种飞行时间装置, 它与淌度谱仪硬件相匹配, 在电喷雾过程中, 可得到很多气相离子组分的信息。在连用仪中, 可得到离子淌度光谱仪中分离的离子组分的飞行时间质谱。在不同实验条件下, 四烃基铵盐、肽、蛋白质等物质的离子淌度和其质谱分布之间的关系正在研究中。

4.5 辉光放电质谱(GDMS)

加拿大唯一的一台 GDMS 为大多数是电

子工业方面的 25 个客户提供了大约 2000 个高纯导体和半导体材料(包括镓、镉、锑、砷化镓、硒化镉等)样品的元素分析结果。为每周一次的镓的分析建立了“控制图”, “控制图”的数据对于镓的正确可靠的分析是必要的。

5 国际比对

在过去的十年中, 该所参加了海洋沉积物和生物组织元素分析的国际比对, 大多数是与美国的实验室进行比对。国际比对是根据与美国国家海洋和大气管理局(the U. S. National Oceanic and Atmospheric Administration, 英文缩写 NOAA)签定的合同进行的。

取得 NORAMET 的同意, 该所加强了与美国国家标准和技术研究院(NIST)分析化学部门之间已经存在的合作, 并开始与墨西哥国家计量中心(CENAM)建立联系。一开始, NIST 参加了 NOAA 的国际比对, 利用中子活化分析(instrumental neutron activation analysis, 英文缩写 INAA)测量一系列的元素, 同样, 该所也参加了 NOAA 的国际比对, 对被 NIST 分析过的沉积物和生物组织进行痕量分析, 用 GC 和 GC/MS 测定了 PCB 的结果。另外, NIST 同样也参加了该所沉积物标准物质 HISS- 1 的鉴定工作, 再一次用 INAA 的数据鉴定了标准物质, 这是尤其宝贵的, 因为该所还没有配备 INAA。在各种情况下, NIST 和 NRC 之间的比对结果都具有良好的一致性。

该所用同位素稀释质谱参加了两项由国际质量和测量委员会(CIPM)的物质量咨询委员会(CCQM)组织的国际比对, 其中一项是用 ICPMS 精确测定由 NIST 制备的未知溶液中的铅含量, 另一项是用 IDMS 测定由英国实验室制备的未知溶液中的 DDE 含量。