

文章编号: 0253-9950(2005)02-0065-05

中子活化分析在当代 无机痕量分析计量学中的作用 · NAA 用于多元素取样行为的定量表征

田伟之, 倪邦发, 王平生, 陈细林,
黄东辉, 张兰芝, 张贵英, 刘存兄, 刘立坤

中国原子能科学研究院 核物理研究所, 北京 102413

摘要: 讨论了研制适用于微分析质控的新一代有证标准物质(CRM)的必要性, 以及 NAA 在新一代 CRM 认证中的作用。归纳了 NAA 在当代无机痕量分析计量学发展中的三个作用: NAA 作为比较基准法的国际承认, 将对现代 CRM 质量的提高作出贡献; k_0 -NAA 的同时使用, 将进一步增强相对法 NAA 的基准法地位; NAA 在适用于微分析质控的新一代 CRM 认证中将发挥不可替代的作用。

关键词: 有证标准物质; 取样常数; 微量分析

中图分类号: O657.4 **文献标识码:** A

“推荐最小取样量”(Minimum Sample Size, MSS, 通常为 150 ~ 250 mg)是迄今所有固体粉末状有证标准物质(Certified Reference Materials, CRMs)证书中, 描述取样行为的唯一参量。由于在非均质的固体粉末物质中不同元素赋存状态的差异, 取样行为具有强烈的元素依赖性。上述数值 MSS 不能给出 CRM 中单个元素取样行为的信息。实验证明, 对现有的多数 CRM 而言, 150 ~ 250 mg 的取样量对多数元素过于“保守”(一些元素甚至在几毫克乃至若干微克的取样量下就是均匀的), 而对个别元素却仍不够大。此外, 随着对超痕量分析需求的不断增长, 极低含量元素的取样行为有待进一步研究。许多现代痕量分析技术要求小的取样量(毫克或更低)。某些地质、环境、考古、法医等类样品可得到的样品量也仅有几毫克乃至若干微克。因此, 150 ~ 250 mg 的 CRM 样品量显然不适用于这些分析技术和样品分析的质量控制, 也不能反映取样行为对元素的强烈依赖。本文讨论对各认证元素分别给出取样参数的新一代 CRMs 的必要性, 以及 NAA 在 CRM 单个元素取样行为定量表征中的特殊作用。

1 研究单个元素取样行为的必要性

在任何基于随机试样(Random Test Portions)的固体粉末样品分析中, 报道结果的不确定度 U_{tot} , 总是由分析不确定度 U_a 和取样不确定度 U_s 这两部分组成:

$$U_{\text{tot}}^2 = U_a^2 + U_s^2. \quad (1)$$

与 U_a 相比, U_s 一直受到较少的重视。事实上, 取样不确定度(U_s)不仅是总不确定度(U_{tot})中不可分割的一部分, 而且具有日益增长的重要性。这是因为:

(1) 对超痕量分析需求的日益增长。在给定基体中, 一种元素的含量越低, 为保持好于给定水平的取样不确定度(如, $< 1\%$), 要求取样量越大。

(2) 痕量分析的技术进步。由式(1)可见, 随着痕量分析不确定度(U_a)的减小, 曾经可以忽略的取样不确定度(U_s)可能在总不确定度(U_{tot})中占有举足轻重的份额, 从而对取样不确定度提出了更严格的要求。

(3) 微取样是许多新发展分析技术的要求。现代无机分析科学的趋势之一是直接分析小的固

收稿日期: 2004-01-05; 修订日期: 2004-06-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19975078, 19905015)

作者简介: 田伟之(1940—), 男, 天津人, 研究员(博士生导师), 核化学专业。

体样品,这一趋势可能来自测量技术的固有要求(如,火花源和激光消蚀电感耦合等离子体质谱,电子和离子微探针,X射线荧光等),也可能是原来的破坏分析方法新发展的非破坏能力(如,固体取样 AAS、ICPAES、ICPMS 等,甚至包括 NAA)。Zeisler^[1]给出的某些现代固体分析技术及其典型取样量列入表 1。这些技术的分析质量控制需要在相应取样量下认证的 CRMs。

(4)有关领域研究中经常遇到小样分析问题。小样分析的例子包括:毫克乃至微量的大气颗粒物,单矿物颗粒,宇宙尘,法医学中的毛发、弹药残留物等。这些分析的质量控制也需要取样量与相匹配的 CRMs。

如上所述,事实上现有 CRMs 中的多种元素在远小于 100 mg 的取样量下已有代表性(取样不确定度小于 1%)。单个元素取样行为的定量表征,可在各现有 CRM 中发现适用于微分析质控的认证元素,并可用于研制和认证适用于微分析质控的新一代 CRMs。

表 1 某些分析方法的典型固体取样量

Table 1 Typical solid sampling size for some analytical methods

取样分析技术 (Analytical method)	m_{sam}
中子活化分析(NAA)	1 mg ~ 10 g
X 射线荧光(XRF)	1 ~ 100 mg
粒子激发 X 射线发射(PIXE)	0.1 ~ 10 mg
粒子激发核反应分析(PIGE)	0.1 ~ 10 mg
卢瑟福反散射谱学(RBS)	0.1 ~ 10 mg
火花源质谱(SSMS)	0.1 ~ 10 mg
固体取样原子吸收谱学(SS-ZAAS)	0.1 ~ 1 mg
固体取样电感耦合等离子体发射光谱(SS-ICPAES)	0.1 ~ 1 mg
固体取样电感耦合等离子体质谱(SS-ICPMS)	0.1 ~ 1 mg
辉光放电质谱(GDMS)	1 ~ 100 μg
激光消蚀电感耦合等离子体发射光谱(LA-ICPAES)	1 ~ 10 ng
激光消蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)	1 ~ 10 ng
微区 PIXE(Micro-PIXE)	≈ 0.1 ng
微区同步辐射 XRF(Micro-SR-XRF)	≈ 0.1 ng
电子微探针分析(EMPA)	≈ 1 pg
激光微探针分析(LAMMA)	≈ 1 pg
次级离子质谱(SIMS)	≈ 1 pg
带有能散 X 射线分析的透射电子显微镜(EPXMA)	≈ 1 fg

2 取样常数的测定原理

根据 Ingamells 模型^[2],一种“混和很好的物质”(中某一给定元素)的取样常数 K_s 定义为:在 68 %置信水平下,单次测定的取样不确定度小于 1 %的最小取样量,可用如下方程表示:

$$K_s = R^2 m. \quad (2)$$

式中, R 是从样品质量为 m 的一套子样分析得到的给定元素的相对取样方差(68 %置信水平)。 R^2 (即式(1)中的 U_s^2)与分析方差 S_a^2 及一套子样间的相对标准偏差 S_0^2 (即式(1)中的 U_{tot}^2)有如下关系:

$$R^2 = S_0^2 - S_a^2. \quad (3)$$

单个元素取样常数 K_s 测定中,NAA 具有对多种元素测定的小且可准确表述的不确定度。文献[3]列出了在 NAA 分析中与 m_u 不确定度(即,这里的 U_a)有关的 8 个因子,重列于式(4):

$$m_u = m_s \cdot R(\Theta) \cdot R(\sigma) \cdot R(\varphi) \cdot R(\epsilon) \cdot R(D) \cdot R(C) / R(A). \quad (4)$$

式中,元素标准 m_s 的不确定度在这里无贡献(只计算子样间的标准偏差,无需标准);由于子样仅 1 ~ 几 mg, θ, σ, ϵ 引入的不确定度对绝大多数基体均可忽略;各子样测量时间相等,起测时距通常远远短于有关核素的半衰期,故 C 和 D 引入的不确定度也可忽略。因而,这里唯一需要考虑的是计数统计不确定度($U(R(A))$)和 1 ~ 几 mg 子样的质量不确定度($U(m)$):

$$U_a^2 = U^2(R(A)) + U^2(m). \quad (5)$$

U_a 的准确定量表示,及其对毫克量样品中多种元素的较小数值,使 R (因而 K_s)的准确估计成为可能。因而,NAA 在多元素 K_s 测定中具有独特的优势。

依照定义,Ingamells 模型仅适用于“混合很好的物质。为检验(并定量描述)可能的“偏析”,可以使用 Visman 双取样常数模型^[4]。该模型可以用如下的联立方程(6),(7)说明:

$$R_{\text{sm}}^2 = A / (n \cdot m_{\text{sm}}^{-1}) + B / n, \quad (6)$$

$$R_{\text{lg}}^2 = A / (n \cdot m_{\text{lg}}^{-1}) + B / n. \quad (7)$$

式中, n 为在一套小子样(每个样品 1 ~ 3 mg)或一套大子样(每个样品 150 ~ 200 mg)中样品个数; A 为取样常数(如 Ingamells 模型中的 K_s); B 为偏析常数,描述给定元素的偏析程度(对“很好地混合”的情况, $B=0$); R, m 分别为取样不确定度和子样质量,下角标 sm 和 lg 分别表示小子样和大子样。

3 NAA 测定取样常数

3.1 参考物质

迄今,已对以下的国家和国际参考物质测定了多元素取样常数:(1) IAEA SD-M-2/ TM,海洋沉积物^[5]; (2) GBW07295,中国深海多金属结核^[6]; (3) GBW07296,中国深海多金属结核^[6]; (4) IAEA 396/ S,城市大气颗粒物^[6]; (5) IAEA396A/ M,城市大气颗粒物^[6]; (6) GBW08503,小麦粉^[7]; (7) GBW09101,人发^[7]。

3.2 实验简介

对上述参考物质(1)~(5),各称取 1~3 mg 的子样 12~15 个,进行多元素仪器中子活化分析(INAA)。对参考物质(1),称取 150 mg 子样 15 个,进行 INAA,对个别元素进行 Visman 双取样常数测定。对参考物质(6)和(7),各称取约 400 mg 子样 6 个,测定 La 的取样常数。

所有样品均在中国原子能科学研究院 15 MW 重水反应堆进行辐照,热中子注量率约为 $4 \times 10^{13}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。测量系统由 Canberra HPGe 探测器(25%,2.0 keV)和 Nucleus Inc. PCAII 多道分析器组成。 k_0 -相对法兼容的 NAA 软件 ADVNAA^[7]用于元素含量计算。方程(1)~(7)用于取样常数计算。

4 结果和讨论

IAEA SD-M-2/ TM 中,多元素 Ingamells 取样常数 K_s 和部分元素的 Visman 双取样常数 A、B 列入表 2。GBW07295,07296 和 IAEA396 A/ S,A/ M 的多元素 Ingamells 取样常数 K_s 值分别列入表 3 和表 4。GBW08503 和 09101 中 La 的 K_s 列入表 5。

表 2 IAEA SD-M-2/ TM 多元素 K_s 和 A,B 值

Table 2 K_s and A,B values for IAEA SD-M-2/ TM

元素 (Element)	$K_s/\text{mg A}/\text{mg B}$	元素 (Element)	$K_s/\text{mg A}/\text{mg B}$
Br	12	Lu	390
Ce	70	Mn	12
Co	<1	Na	<1
Cr	27 24 1.9	Sc	<1
Cs	<1	Sm	120 115 1.0
Eu	90 86 0.5	Tb	1 500
Fe	<1	Th	65 60 1.9
La	65 50 5.1	Yb	800

表 3 国家标准物质 GBW07295 和 GBW07296 多元素 K_s 值

Table 3 K_s values for Chinese CRMs of GBW07295 and GBW07296 mg

元素 (Element)	GBW07295	GBW07296	元素 (Element)	GBW07295	GBW07296
As	80	110	Na	5	<2
Ba	58	46	Sb	8	<2
Ce	36	<2	Sm	5	3
Co	3	<2	Sc	<2	3
Eu	15	16	Th	42	3
Fe	<2	5	Yb	30	9
La	<2	<2	Zn	106	93
Lu	110	52	Mo	130	98
Mn	<2	9			

表 4 IAEA 396/ S 和 IAEA396A/ M 的多元素 K_s 值

Table 4 K_s values for IAEA 396/ S and IAEA 396A/ M mg

元素 (Element)	396A/ S	396A/ M	元素 (Element)	396A/ S	396A/ M
As	40	30	La	120	6
Au	12 000	170	Lu	280	80
Ba	20	5	Mn	110	50
Br	<6	6	Na	6	2
Ca	60	20	Rb	30	13
Ce	100	<25	Sb	2.5	<1
Co	11	6	Sc	5	4
Cr	100	<2	Sm	100	20
Cs	20	20	Ta	30	30
Eu	120	60	Th	100	4
Fe	<1	<1	Zn	6	3
Hf	750	50			

表 5 GBW08503 和 GBW09101 中 La 的 INAA 结果

Table 5 INAA results for La in GBW08503 and GBW09101

No.	GBW08503		GBW09101	
	$10^9 w(\text{La})$	$10^9 U_a$	$10^9 w(\text{La})$	$10^9 U_a$
1	15.20	0.75	13.90	0.90
2	14.60	0.70	13.40	0.80
3	15.40	0.60	13.30	1.00
4	16.30	0.70	14.80	0.80
5	16.10	0.74	13.90	1.00
6	16.60	0.70	14.10	0.90
$w(\text{La})$	15.70	0.70	13.90	0.900
s	0.905		1.05	
$s_0 = s/ w(\text{La})$	5.76 %		7.55 %	
$s_a = U_a/ w(\text{La})$	4.45 %		6.47 %	

从表 2~5 可以看出:

(1) 对毫克量级样品,多元素测定具有准确、定量、不确定度小的特点,使 NAA 能够灵敏地测定多元素的取样不确定度,并从而分别计算各元素的取样常数。

(2) 本实验室建立的广义 k_0 -相对法兼容的 NAA 技术还具有以下特点:增加了被测定元素的范围(所有探测到的元素均可测定^[8]);可以用现有的 CRM(最小取样量 ≥ 100 mg)对几 mg 的小样品分析进行质量控制(利用 EID 原理对不同测量几何进行效率归一^[9])。

(3) 由表 2~4 可见,取样行为具有强烈的元素依赖性。目前 CRM 证书中给出的最小取样量(100~250 mg)对这 5 种 CRM 中的大多数元素过于保守。然而,对个别元素则尚不够大。如 IAEA SD-M-2/TM 中的 Tb, Yb, Lu; IAEA 396A/S 中的 Au, Hf, Lu; 以及 IAEA 396A/M 中的 Au 等。

(4) 如表 2~4 所示,在这 5 种 CRM 中,至少各有 5~10 个元素在 5 mg 的取样量下是均匀的($K_s \leq 5$ mg)。

(5) 表 4 清楚地显示了取样行为与颗粒粒径的强烈相关性。IAEA 396A/S 和 IAEA 396A/M 实际上是具有不同粒径分布的同一物质,396A/S 和 396A/M 的最大粒径分别为 40 μm 和 10 μm (最可几粒径分别为 10 μm 和 4 μm)。二者取样行为的最显著差异反映在 Au, Cr, Hf, Th 等元素。对 396A/S 这 4 个元素的 K_s 值分别为 12 000, 100, 750, 100 mg; 而对 396/M 则分别为 170, >2, 50, 4 mg。

(6) 如表 4 所示,在 IAEA 396A/M 中,至少 11 种元素(Ba, Br, Co, Cr, Fe, La, Na, Sb, Sc, Th 和 Zn)的 K_s 值在 2~6 mg。鉴于这些元素的原子序数分布在 11(Na)到 90(Th)的广泛范围,该物质实际上是第一个合格的用于某些微分析(如厚靶 PIXE)质控的 CRM(假定硅酸盐样品,6~8 mm 束斑,厚靶 PIXE 对 Z 从 11 到 90 各元素的实际用样量约为 2~7 mg)。

(7) 如表 2 所示,Visman 双取样常数分析表明,在 IAEA SD-M-2/TM 中发现了某些元素的偏析行为($B > 0$)。

(8) 在两个国家生物标准物质 CRM 08503 (小麦粉)和 CRM 09101 (人发)La 的测定中,发现总不确定度 U_{tot} (6 个子样间的标准偏差)高于

分析不确定度 U_a 。据此,计算了取样不确定度 U_s ,并由此估计了 La 的取样常数 K_s 。La 在 GBW 08503 和 GBW 09101 中的 K_s 分别高达 5.4 g 和 6.0 g,远高于通常证书中推荐的 100~250 mg 最小取样量。即使将取样不确定度的贡献放宽到 3%,二者的最小取样量亦分别高达 600 mg 和 660 mg。这一事实说明,超痕量元素的取样行为值得进一步研究。

5 结 论

在固体粉末标准物质中,单个元素取样行为的定量表征方面,INAA 具有取样量小的优点(至少可以小至 0.5 mg),以及在此取样量下对微量多种元素的测定,且可准确地估计其分析不确定度。近年发展的与激光消蚀(Laser ablation)技术结合的各种质谱、原子光谱分析,可以实现微克乃至亚微克的固体取样分析。然而,对激光消蚀技术而言,除取样量难于准确确定外,由于元素的“分馏”效应,用于分析的部分样品与待分析的样品总体可能有不同元素组成^[10]。

在现代痕量无机分析方法中,NAA 已经不再以高灵敏度见长。其根本优势在于由低污染、低空白和与基体无关性决定的高准确度,以及非破坏的多元素分析能力^[11]。在种类众多的固体物质中,对含量在 $(0.01 \sim 100) \times 10^{-6}$ 的多种元素的高准确度测定中,NAA 是当今最重要的分析手段之一。本系列文章的分析说明,NAA 对现代无机痕量分析计量学发展的贡献主要有以下三个方面:

(1) 相对法中子活化分析结果具备了到达 SI 的溯源性。对于有利的待测元素/样品基体组合,具有最高的计量学质量。因而,符合 CCQM 对“比较基准法”的定义。作为国际承认的 NAA 比较基准法,将为提高 CRM 质量作出贡献。

(2) 以 k_0 法及其扩展为代表的现代参量法 NAA 在多元素分析的溯源性方面具有优势。作为相对法 NAA 结果的独立检验,为其可靠性提供了附加保证,是相对法 NAA 理想的“辅助”(Back-up)方法。 k_0 -NAA 的同时使用,增强了相对法 NAA 的比较基准法地位。

(3) 研制并认证适用于现代微分析质控的新一代 CRM,是当前无机痕量分析计量学的迫切任务之一。对单个元素(而非整个物质)的取样行为进行表征,将是此种 CRM 的重要特性。NAA 在

此一表征中将发挥不可替代的作用。

参考文献:

- [1] Zeisler R. Reference Materials for Small-Sample Analysis[J]. Fresenius J Anal Chem, 1998, 360: 376 ~ 379.
- [2] Ingamells C O, Switzer P. A Proposed Sampling Constant for Use in Geochemical Analysis[J]. Talanta, 1973, 20:547 ~ 568.
- [3] 田伟之,倪邦发,陈细林,等. 中子活化分析在当代无机痕量分析计量学中的作用. 参量法 NAA——相对法 NAA 的理想辅助方法[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(4):193 ~ 197.
- [4] Visman J. A General Sampling Theory [J]. Mat Res Stand, 1969, 9:8 ~ 15.
- [5] Tian Wei-zhi, Peng Li-xin. A Study on Sampling Representativeness of IAEA RMSD-M-2/ TM Marine Sediment by NAA[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1992, 162:63 ~ 70.
- [6] Tian Wei-zhi, Ni Bang-fa, Wang Ping-sheng, et al. Role of NAA in the Characterization of Sampling Behaviors of Multiple Elements in CRMs[J]. Fresenius J Anal Chem, 1998, 360:354 ~ 355.
- [7] Tian Wei-zhi, Ni Bang-fa, Wang Ping-sheng, et al. Intercomparison and Certification of Some Chinese and International Food and Biological Matrix CRMs for Several Uncertified Ultratrace Elements by NAA [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2001, 249:25 ~ 28.
- [8] Ni Bang-fa, Wang Ping-sheng, Nie Hui-ling, et al. Automation and Computerization of NAA[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2000, 244:665 ~ 668.
- [9] Tian Wei-zhi, Ni Bang-fa, Wang Ping-sheng, et al. Parametric Normalization for Full-Energy Peak Count Rates Obtained at Different Geometries[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1993, 170:27 ~ 42.
- [10] 丁大钊,叶春堂,赵志祥,等. 中子物理学[M]. 北京:原子能出版社,2001. 907.
- [11] Russo R E, Mao X, Mao S S. The Physics of Laser Ablation in Microchemical Analysis [J]. Anal Chem, 2002, 74(3):71A ~ 77A.

Role of Neutron Activation Analysis in Metrology of Modern Inorganic Trace Analysis

. NAA in Characterization of Sampling Behavior for Multielements

TIAN Wei-zhi, NI Bang-fa, WANG Ping-sheng, CHEN Xi-lin, HUANG Dong-hui,
ZHANG Gui-ying, ZHANG Lan-zhi, LIU Cun-xiong, LIU Li-kun

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(50), Beijing 102413, China

Abstract: The necessity of the development of new generation of certified reference materials (CEMs) and the role that NAA will play in the certification of those CRMs are discussed.

In conclusion, the major role of NAA in the metrology of contemporary inorganic trace analysis is summarized: the international recognition of NAA as a primary ratio method will imply a major contribution to the improvement of CEMs; the concurrent use of k_0 -NAA will further strengthen the position of relative NAA as a primary ratio method; and NAA will play an irreplaceable role in the creation of new generation of CRMs, that will eventually lead the establishment of quality control system for microanalysis.

Key words: certified reference material (CRM); sampling constant; microanalysis