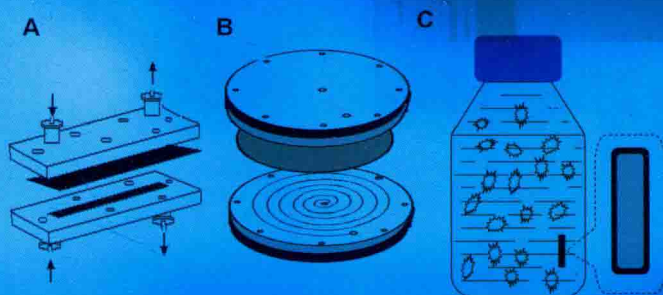


ENVIRONMENTAL SAMPLE
PREPARATION

环境样品 前处理技术

第二版

◎ 江桂斌 等编著



化学工业出版社

ENVIRONMENTAL SAMPLE
PREPARATION

环境样品 前处理技术

第二版

◎ 江桂斌 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

样品前处理对于测定结果的准确性和质量控制具有至关重要的作用。随着仪器水平和分析技术的不断提高,样品前处理已成为整个分析过程的瓶颈。《环境样品前处理技术》(第二版)系统地介绍了当前国际上各种先进样品前处理技术,全书共分十二章,包括目前应用广泛且具有良好发展前景的固相萃取、固相微萃取、膜分离、低温吹扫捕集、微波消解和微波辅助萃取、超临界流体萃取、免疫亲和固相萃取等新技术及其发展现状,此外,还结合典型有毒化学污染物如二噁英、多氯联苯和多环芳烃、有机金属化合物等讨论了它们的前处理方法。各章均提供了大量的样品处理应用实例。

《环境样品前处理技术》(第二版)可供环境化学、分析化学科技工作者阅读,也可供高等院校相关专业师生及其他行业的分析技术人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境样品前处理技术/江桂斌等编著. —2版.
北京:化学工业出版社,2016.1
ISBN 978-7-122-25442-9

I. ①环… II. ①江… III. ①污染物-萃取②污
染物-前处理 IV. ①X132

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第250192号

责任编辑:杜进祥

文字编辑:向东

责任校对:陈静

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张27½ 字数535千字 2016年1月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00元

版权所有 违者必究

《环境样品前处理技术》(第二版) 编写人员

江桂斌	郑明辉	刘景富	何 滨
蔡亚岐	刘稷燕	周群芳	刘杰民
时国庆	梁立娜	周庆祥	姚子伟
张小乐			

前 言

样品前处理对于测定结果的准确性和质量控制具有至关重要的作用。由于仪器水平和分析技术的不断提高,样品前处理已成为整个分析过程的瓶颈,受到国内外学术界的高度重视。2003年,在化学工业出版社的大力支持下,我们编著出版了《环境样品前处理技术》一书,得到读者肯定。十几年过去了,这本书所总结介绍的环境样品前处理方法已经得到广泛应用,一些实验室以此为基础,建立了不同的分析方法体系。

随着科学技术的快速发展,一些新的技术不断出现,使得本书的修订与再版十分必要。本版书比较系统地介绍了当前国际上各种先进样品前处理技术的发展现状,以求为从事环境样品方法研究、分析监测和其他有关研究人员提供参考。本次修订的主要内容有:第2、5、7、8、9、11章改动较大,文献进行了更新;第4、6、10章部分更新,文献也进行了更新;第1、3、12章更新内容很少。从内容分配方面,本书前八章介绍了目前应用广泛或具有良好发展前景的固相萃取、固相微萃取、微波萃取、超临界萃取、免疫亲和、吹扫捕集和连续流动液膜萃取等新技术,后几章结合典型有毒化学污染物如二噁英、多氯联苯、有机金属化合物等讨论了这些化合物的前处理方法,可供从事相关工作的同仁参考。

和第一版一样,本书的完成也是分工协作的结果。参加本书的写作人员均来自中国科学院生态环境研究中心、环境化学与生态毒理学国家重点实验室的科研一线,书中大多数内容正是笔者及其同事和研究生正在从事的研究,其中所选若干图表来自笔者实验室的研究成果。清华大学化学系郁鉴源教授、陈培榕教授对书稿提出了不少修改意见,在此表示衷心感谢!由于笔者的学识水平所限,加上一些领域的技术并不成熟,无论从理论上还是技术方面都还需要继续深入研究和完善,书中存在的不足之处,敬请专家和读者指正,在此表示诚挚谢意。

江桂斌

2015年9月1日于北京

第一版前言

样品前处理对于测定结果的准确性和质量控制具有至关重要的作用。随着科学技术的进步,特别是仪器水平和分析技术的不断提高,样品前处理已成为整个分析过程的瓶颈,受到国内外学术界的高度重视。鉴于国内目前在环境样品前处理方面资料甚少和广大读者的需要,本书比较系统地介绍了当前国际上各种先进样品前处理技术的发展现状,以求为从事环境样品方法研究、分析监测和其他有关研究人员提供参考。

本书前八章介绍了目前应用广泛或具有良好发展前景的固相萃取、固相微萃取、微波萃取、超临界萃取、免疫亲和、吹扫捕集和连续流动液膜萃取等新技术,后四章结合典型有毒化学污染物如二噁英、多氯联苯、多环芳烃、有机金属化合物等讨论了这些化合物的前处理方法,力图使从事相关工作的同仁有所裨益。

本书的完成是分工协作的结果。参加本书编写的人员均来自中国科学院生态环境研究中心、环境化学与生态毒理学国家重点实验室的科研一线,书中大多数内容是作者及其同事和研究生正在从事的研究,所选若干图表来自作者实验室的最新结果。天津大学肖新亮教授对书稿提出了不少修改意见,在此表示衷心感谢。由于笔者的学识水平所限,加上一些领域的研究刚刚起步,无论从理论上还是技术方面都还需要继续深入研究和完善,书中存在的纰漏、不足甚至错误之处,敬请专家和读者指正。

江桂斌

2003年8月于北京

目 录

第一章 绪论

1

第一节 样品采集前的考虑与准备	2
第二节 水样的采集方法	4
一、水样的采集	4
二、水样的预处理	6
三、水样的贮存	7
第三节 沉积物样品的采集方法	8
一、沉积物样品的采集	8
二、沉积物的预处理和贮存	9
第四节 大气样品的采集方法	9
一、气溶胶（烟雾）的采集	9
二、大气沉积物	11
第五节 生物样品的采集方法	11
一、采样	11
二、样品处理及贮存	11
第六节 洁净实验室	12
第七节 几种有机金属化合物的贮存	13
参考文献	13

第二章 固相萃取技术

15

第一节 固相萃取的原理和特点	15
一、传统样品预处理方法	15
二、固相萃取的原理	15
三、固相萃取的特点	16
第二节 固相萃取的步骤	16
一、固相萃取柱或盘的预处理	17

二、加样或吸附	18
三、干扰杂质的洗涤	18
四、洗脱和分析物的收集	19
第三节 固相萃取的吸附剂	19
一、固相萃取对固定相的要求	19
二、常用固相萃取的吸附剂	21
第四节 固相萃取的装置	53
一、固相萃取柱构造	53
二、固相萃取的过滤装置	58
三、磁性固相萃取装置	59
四、固相萃取的自动化	61
第五节 固相萃取的理论及方法开发	64
一、固相萃取的理论	64
二、固相萃取的方法开发	66
第六节 金属离子的固相萃取	70
一、金属离子的离子交换固相萃取吸附剂	71
二、金属离子的螯合型固相萃取吸附剂	71
三、基于疏水性相互作用的固相萃取	76
第七节 固相萃取的展望	84
参考文献	85

第三章 固相微萃取技术

95

第一节 固相微萃取技术概况	95
一、SPME的发展概况	95
二、纤维 SPME 的装置	95
三、纤维 SPME 萃取头	96
四、纤维 SPME 的操作过程	98
五、纤维的老化	99
六、纤维的清洗	100
第二节 纤维 SPME 理论	100
一、纤维 SPME 的基本原理与数学模型	100
二、影响萃取效率的因素及提高萃取效率的方法	102
第三节 纤维 SPME 技术的发展	110
一、纤维及其涂层的研制	110

二、纤维 SPME 应用的后续分析仪器	115
第四节 纤维 SPME 的应用	117
一、SPME 在环境分析领域的应用	117
二、SPME 在食品检测方面的应用	122
三、SPME 在医药卫生领域中的应用	123
四、SPME 技术在化工领域中的应用	126
五、SPME 技术在金属及准金属化合物形态分析中的 应用	127
六、SPME 在其他方面的应用	133
第五节 毛细管固相微萃取技术	134
一、毛细管 SPME 的装置与操作过程	134
二、毛细管 SPME 原理的数学模型	136
三、毛细管 SPME 的应用	138
第六节 固相微萃取技术的优势与不足	139
参考文献	140

第四章 膜分离技术

146

第一节 膜分离过程	146
一、膜的定义	146
二、膜和膜分离过程的分类	147
第二节 膜分离在分析化学中的应用	148
一、渗析	148
二、电渗析	149
三、膜过滤	149
四、膜萃取	150
第三节 支载液体膜萃取	150
一、支载液体膜萃取的原理	150
二、支载液体膜萃取装置	151
三、支载液体膜萃取的影响因素	152
四、联用技术与自动化	154
五、在环境样品预处理中的应用	154
第四节 连续流动液膜萃取	159
一、基本原理	159
二、影响因素	161
三、联用技术与自动化	163

四、在环境样品预处理中的应用	165
第五节 微孔膜液-液萃取	167
第六节 聚合物膜萃取	169
第七节 结论与展望	170
参考文献	171

第五章 低温吹扫捕集及相关技术

174

第一节 概述	174
一、低温吹扫捕集技术的发展	174
二、吹扫捕集技术与其他新样品前处理方法的 比较	175
第二节 工作原理及仪器介绍	176
一、吹扫捕集的原理及操作步骤	176
二、影响吹扫捕集吹扫效率的因素	177
三、商业化仪器介绍	178
第三节 在挥发性有机化合物分析中的应用	179
一、挥发性有机化合物的特点及其常用前处理 技术	179
二、吹扫捕集技术在挥发性有机化合物分析中的 应用	182
三、水蒸气对吹扫捕集技术的影响及其消除 方法	191
第四节 吸附捕集技术在大气中挥发性有机化合物中的 应用	192
一、挥发性有机化合物	192
二、挥发性硫化物	193
三、挥发性氮化物和磷化氢	193
四、挥发性有机金属和准金属化合物	194
参考文献	195

第六章 微波消解和微波辅助萃取技术

198

第一节 微波消解和微波辅助萃取的作用机理	198
第二节 微波消解和微波辅助萃取装置	199

一、微波消解和微波萃取容器	200
二、微波炉	202
三、连续流动微波消解系统	203
四、液相色谱柱后在线微波消解系统	204
第三节 影响微波消解和微波萃取的因素	205
一、消解和萃取溶剂的影响	205
二、消解和萃取温度的影响	206
三、消解和萃取功率及时间的影响	207
四、样品基体的影响	207
第四节 微波技术在环境样品和生物样品前处理中的 应用	208
一、微波消解用于元素总量分析的样品前处理	208
二、微波萃取用于有机金属化合物形态分析的样 品前处理	213
三、微波萃取用于持久性有机污染物的样品前 处理	219
四、微波萃取用于其他化合物的样品前处理	225
参考文献	226

第七章 超临界流体萃取技术

231

第一节 概述	231
一、超临界流体萃取技术的发展	231
二、超临界流体萃取的优点	232
第二节 超临界流体萃取的基本原理	232
一、超临界流体萃取的基本原理	232
二、超临界流体萃取系统	234
三、操作模式	234
第三节 超临界流体萃取技术的影响因素	236
一、不同萃取流体的影响	236
二、温度和压力的影响	236
三、萃取时间的影响	237
四、超临界流体的流速和样品颗粒大小的影响	237
五、溶解度的影响	237
六、基质的影响	238
七、萃取流体及分析物的极性影响	238

八、水的影响	238
第四节 超临界萃取的理论模型	239
第五节 提高超临界萃取效率的方法	241
一、改性剂的作用	241
二、衍生反应	242
第六节 超临界流体萃取的收集技术	247
一、溶剂收集	247
二、固相收集	248
三、液-固联用收集	249
第七节 超临界流体萃取技术在农用化学品方面的 应用	249
第八节 超临界流体萃取技术在多环芳烃、多氯联苯 分析方面的应用	251
第九节 超临界萃取技术在金属及形态分析方面的 应用	253
参考文献	255

第八章 免疫亲和固相萃取技术

259

第一节 概述	259
第二节 抗体的制备	261
一、半抗原的设计与人工抗原的制备	263
二、多克隆抗体的制备	264
三、单克隆抗体的制备	265
四、多克隆抗体与单克隆抗体的比较	270
五、抗体的选择	270
第三节 免疫吸附剂	271
一、固相载体材料的选择	271
二、免疫吸附剂的制备	273
三、抗体的结合密度	275
四、非固相免疫吸附剂	275
第四节 免疫萃取步骤	277
一、免疫萃取的一般过程	277
二、洗脱条件的选择	278
三、离线免疫萃取	280
四、在线免疫萃取	281

第五节 免疫亲和萃取柱的性能评价	283
一、免疫吸附剂的容量	283
二、回收率	284
三、交叉反应性	285
四、使用寿命	286
第六节 应用举例	287
一、环境水样中多环芳烃 (PAHs) 的免疫亲和萃取	287
二、土壤样品中阿特拉津及代谢产物的免疫萃取	287
三、工业废水中染料及中间体的免疫萃取	288
四、真菌毒素的免疫萃取	288
五、多残留免疫萃取	290
第七节 展望	291
参考文献	291

第九章 二噁英样品的前处理技术

294

第一节 方法概述	294
一、同位素稀释气相色谱与质谱联用测定二噁英类	297
二、我国二噁英类的分析研究现状及展望	302
第二节 环境样品的采集和保存	304
一、环境样品的采集、保存及有效期	304
二、固体废物焚烧炉烟气的采集方法	305
第三节 样品提取技术	308
一、经典提取技术	308
二、提取技术的新进展	309
第四节 样品的净化	310
一、色谱柱的制备	311
二、不同种类色谱柱的作用	312
第五节 分析测试质量保证和质量控制 (QA/QC)	313
第六节 我国典型二噁英类分析实践	316
参考文献	317

第一节 概述	322
一、多氯联苯	323
二、多环芳烃	324
第二节 多氯联苯和多环芳烃样品的前处理 技术	326
一、各种环境介质及其特征	327
二、萃取技术	328
三、净化及分类分离技术	341
第三节 与 PAHs 和 PCBs 有关的 EPA 方法	345
一、EPA 方法简介	345
二、SW-846 系列方法	346
三、8000 系列	347
参考文献	348

第一节 有机锡化合物的萃取方法	355
第二节 有机锡化合物衍生技术	359
第三节 有机锡化合物的净化技术	371
第四节 有机锡化合物的气相色谱分析法	372
一、气相色谱-火焰光度检测技术	372
二、气相色谱与原子吸收联用	373
三、气相色谱与微波等离子体发射光谱联用	374
四、气相色谱与质谱联用	376
第五节 有机锡化合物的液相色谱分析法	376
一、液相色谱分离与原子光谱联用技术	377
二、液相色谱分离与 ICP-MS 联用技术	377
三、液相色谱分离与光度检测器联用技术	379
第六节 其他分离测定方法	380
第七节 有机锡形态分析质量控制	382
第八节 展望	387
参考文献	387

第一节 样品分解	392
一、溶解法	393
二、熔融法	393
三、湿灰化法	393
四、干灰化法	394
五、高压消解	395
六、其他技术	395
第二节 分离和富集	396
一、沉淀分离法	397
二、溶剂萃取分离法	398
三、离子交换分离法	398
四、蒸馏、挥发分离法	398
第三节 不同样品中金属总量测定的前处理技术	399
一、气体样品	399
二、水样	400
三、土壤和底泥样品	401
四、生物样品	402
五、植物样品	402
第四节 常见有毒金属(汞, 砷, 硒, 铬, 铁, 锰等) 形态分析的样品前处理技术	403
一、汞	403
二、砷	406
三、硒	409
四、铬	411
五、铅	413
六、铋	414
七、锡	418
八、镍	419
九、镉	419
十、铊	420
参考文献	421

绪 论

样品的采集、贮存和前处理对于微量有毒化学污染物的测定是极为重要的。在上述过程中，样品被沾污或因吸附、挥发等造成的损失，往往使分析结果失去准确性，甚至得出错误的结论。

环境分析化学包括了样品的采集和预处理、样品分析以及分析结果的化学计量学处理等整个过程，而不仅仅局限在初期的测定样品中各种成分的含量。环境分析工作中的误差，可能由多种原因引起，例如：实验方法本身的误差，试剂本身不纯或是被沾污，测定过程或数据处理过程的误差等，所有这些误差现在都可以通过空白实验、标准方法、标准参考物质等来校正和控制。但是，如果是样品本身出现的问题就很难解决了。分析工作中的偶然误差，其标准偏差 S_o 与采样过程中的标准偏差 S_s 及剩下所有分析过程的标准偏差 S_a 有关。通常表达为：

$$S_o^2 = S_s^2 + S_a^2 \quad (1-1)$$

因此，如果 S_s 足够大，而且无法控制，分析工作就失去了准确性的依据，使用再精密的仪器测定方法也无济于事，因为最终分析结果的误差不可避免。样品前处理过程对分析结果的准确性影响极大。若用 S_{ss} 来表示前处理过程的标准偏差，则整个分析过程的偏差可以表述为：

$$S_o^2 = S_s^2 + S_a^2 + S_{ss}^2 \quad (1-2)$$

上式表明样品前处理和样品采集一样对分析的准确性具有重要的制约作用。

样品前处理技术已成为近年来环境分析化学研究的热点之一。目前，国内外都有不定期的学术会议专门讨论，也有许多研究论文和专著发表^[1~11]。样品的采集及其前处理、分析结果的处理方法已和样品分析工作本身并驾齐驱，成为分析工作的三个重要环节。如果考虑花费在这三个环节上的时间份额，图 1-1 给出了采样及前处理、分析过程和数据处理三个过程所占的时间份额。

初看起来，这个比例似乎有夸大之嫌。但是如果把分析工作当做一个整体看待，随着仪器分析方法的进步和自动化程度的提高，样品分析的时间份额必然会降低（这里当然不包括纯分析方法研究），更多的时间则用于样品的采集、贮存及其预处理方法研究和具体操作上。对于数据处理和分析结果报告，包括科研论

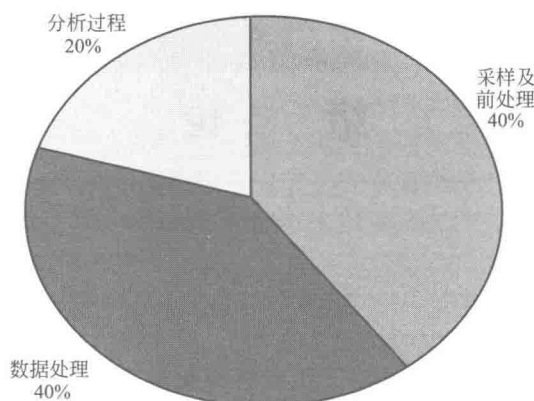


图 1-1 采样及前处理、分析过程和数据处理三个过程所占的时间份额

文的撰写等所占的时间份额更是分析工作者有切身体验的。

样品的采集和贮存问题涉及许许多多学科领域，本章将简要讨论样品的采集、贮存及其预处理。

第一节 样品采集前的考虑与准备

确定样品采集前要考虑 5 方面的问题和影响因素。

① 采样之前要根据样品测试的总体要求选定采样区域。要求综合考虑采样区域的历史演变、地理情况、工农业污染现状等因素。对选定的采样区域，如果选定一条河流作为采样区域，应该对其污染历史，周围的化肥、农药及其他化工产品生产有所了解，还要了解流域的工农业生产情况特别是农药的使用或有毒化学品在工业生产中的使用、交通情况、污染物排放情况、污染历史等。要特别重视和利用已有资料。在综合分析的前提下，确定采样点的分布。

② 采样之前要根据所要测的污染物来确定样品的种类。样品的种类主要包括气体、液体、固体和生物样品几大类。气体样品包括大气中的微量气体成分，气溶胶、大气颗粒物、飘尘、沙尘、挥发性金属化合物等。液体样品主要包括海水、河水、天然水、矿泉水、地下水、自来水、污水、雨雪水、饮料、酒类、奶类、酱油、醋、汽油、洗涤剂、食用油等。固体环境样品主要包括土壤和沉积物、矿物质，与人类活动有关的日常生活废弃物，如食品、污泥、灰尘、废旧材料等。生物样品包括广泛的陆生及水生动植物，其中和人体有关的样品包括体液、汗液、血液、血清、尿液、胆汁、胃液等。固体生物样品包括肌肉、骨头、头发、指甲、肾、肝等。

③ 要考虑样品的大致浓度范围。有毒化学污染物在各种样品中的分布差别