

YOUNGAIWUZHIFENX

YIQI JI YINGYONG

有害物质分析 ——仪器及应用

方晓明 刘崇华 周锦帆 主编

求职参考



化学工业出版社

本书以有害化学物质检测为基础，内容主要包括各种实用仪器的应用，以及样品溶解、分离与富集等实用方法。作者中绝大多数为检验检疫实验室从事研究及检验工作15年以上、样品分析量超万的科技人员，他们将自己长年实验室工作的心得全部融合于本书的从头至尾。

本书共分三部分：第一部分为色谱/质谱分析，第二部分为光谱分析，第三部分为样品预处理及分离、富集方法。同时书中还刻意安排了色谱分析方法比较和光谱分析方法比较，以及附录——与青年分析化学工作者交流等特色内容。

本书内容理论联系实际，突出实用性。即每种分析仪器或分离、富集方法均介绍了2个以上应用实例（均为作者多年来实际应用且有代表性的检验方法），以便读者尽快理解和掌握。

本书可供高等院校化学、检验检疫、商品质量、食品安全、环境保护、材料、医药等相关专业的师生及企事业单位、科研院所有关人员参考。此外，对于即将毕业的大学生，若能真正掌握本书内容，将有助于其掌握有害物质分析的大型仪器，从而有助于就业。

图书在版编目（CIP）数据

有害物质分析——仪器及应用/方晓明，刘崇华，
周锦帆主编。—北京：化学工业出版社，2010.9

ISBN 978-7-122-09186-4

I. 有… II. ①方… ②刘… ③周… III. 有害物
质分析 IV. O6

中国版本图书馆CIP数据核字（2010）第140309号

责任编辑：成荣霞

文字编辑：向 东

责任校对：吴 静

装帧设计：王晓宇

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：三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张22 字数431千字 2010年8月北京第1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：49.00元

版权所有 违者必究

《有害物质分析——仪器及应用》

编 委 会

主任 王华雄

副主任 郑建国 杨锡佺 胡永强 蒋海宁

委员 (以下按姓氏汉语拼音排序)

陈家华 程张红 褚庆华 方晓明 桂家祥

郭德华 郭晓群 胡永强 蒋海宁 蒋晓光

李爱军 李建军 刘崇华 刘 静 卢利军

唐启俊 王国新 王华雄 王 慧 王 静

王联强 王莲珠 王新豫 王 雄 吴雄英

许玉宇 杨宝根 杨锡佺 俞丽华 俞秋蓉

郑建国 郑自强、周锦帆

FOREWORD

前 言

写这本书的前言，先引用周锦帆在 2009 年 10 月于“仪器信息网：论坛”刊登的文章《请重视实用分析化学研究》，获网民良好反响，该文如下。

国内分析化学工作者按其工作性质是否可如下分类：

1. 分析化学前瞻性研究。汪尔康院士、俞汝勤院士、陈洪渊院士等在这方面作出了杰出的贡献。11月初，院士们在扬州的“全国分析化学报告会”上的报告，真正达到了国际领先水平，从而得到国内外学者的尊敬。

2. 分析化学仪器研制。国内首创原子荧光光谱仪的专家以及金钦汉教授等在分析化学仪器研制方面作出了卓有成效的工作。吉天仪器公司的原子荧光在全国检验检疫系统得到了相当广泛的应用，这是民族分析仪器研制的典范。

3. 分析化学教育。全国约百所高校的分析化学教师在勤勤恳恳地培养下一代分析化学工作者。清华大学邓勃教授是我国分析化学教育工作者的优秀代表，其著作——《仪器分析》、《分析测试数据的统计处理方法》、《分析化学辞典》等是难得的精品。另外，分析化学类杂志编辑对我国分析化学的学术系统作出了较大的贡献。

4. 分析化学应用研究。分析化学的俗名是“眼睛”。中国检科院庞国芳院士在食品安全、农残和兽残的检测获得三项国家科技进步二等奖及多项 AOAC 奖，制定了一百二十多项食品检测国家标准，为实用分析化学树立了一面旗帜。

5. 分析仪器性能解读者。外资仪器公司的技术支持及国内一些分析化学教授，及时地介绍国外最新推出的分析仪器，并将新仪器用于实际的样品分析。

6. 分析化学常规分析人员。他们在不同系统、不同岗位上，以标准分析方法为依据长年与酸碱加仪器打交道，每天实实在在地报出样品分析结果，可谓分析化学界的老黄牛。

现在是 2009 年，明年是 2010 年。分析化学工作者的工作及研究思路是否该有变化？笔者谈一点看法。

11 月 17 日 7 时 45 分，在中央电视台新闻频道复旦大学负责人在谈到研究生的培养时强调，“要重视实用性人才的培养！”笔者受此启发，分析化学工作者的研究是否应向“应用分析化学”倾斜甚至转移？自己 1963—1990 年在核工业部铀矿冶研究所、1990 年至今在检验检疫系统工作，可谓都是当时应用分析化学研究最实际的部门。我的体会是：分析化学工作者最大的快乐是自己建立的（有一定创新性）方法正在为其他实验室所采用，即产生了生产力。同时，在解决诸多实际分析化学问题的同时是有可能在原创性方面作出有一定学术价值的贡献。例如，作为复杂物质分析的首选方法——离子交换分离，笔者在 F. W. E. Strelow 分配系数 K_d

测定的基础上，结合自己约 20 年的离子交换应用研究及所建立的数十个实用的分析方法，提出了“阳离子交换分离时淋洗剂浓度速查表”，引起国内外学者关注。

对“应用分析化学”的研究，有如下建议：

(1) 密切关注 J. AOAC 杂志的论文内容及世界食品安全研究者等的研究方向。如果我们能真正在食品安全及有毒有害物质的分析作出高水平的成果，这对社会、对人类是项实在的贡献。(2) 客观回顾并评估自己多年来曾作过的“前瞻性分析化学研究”的效果，谨防“先天不足的前瞻性”。10月25日晚，中央新闻台面对面节目，李开复先生接受董倩采访时说，“无用的创新是不可取的”。这对分析化学工作者来说，或许有参考价值。(3) 不了解国外同行的研究进展是不可能作出高水平的学术成果，但是，有的分析化学工作者可能一年甚至数年不看外文文献。原因很多，但外文文献必须被高度重视以扩大自己的学术视野，为应用分析化学研究的方向及选题提供依据。(4) 外资分析仪器公司有不少分析化学精英，他们接触并掌握最先进的分析仪器，希望他们在高起点的基础上使应用分析化学研究更上一个台阶。(5) 请高校教师加强对学生、研究生重视应用性的教育。(6) 欢迎分析化学专家与检验检疫分析化学工作者密切合作，为应用分析化学的深入研究作实在的贡献。

本书编者都是在检验检疫实验室工作了十五年以上，做过大量的检验检疫分析化学研究及实际样品分析，应该是名副其实的实用分析化学工作者。编写本书的目的就是把我们认为检验检疫最常用的分析仪器与读者作一个交流，希望对读者有一定的帮助。真正掌握本书介绍的仪器，将有助于分析化学水平的提高，甚至有助于读者找到理想的工作。

本书的各章节顺序是按检验检疫局对实际有害物质检测的重要性安排的。由于农药残留与兽药残留的色谱分析最为重要，所以放在第一部分。有害重金属分析的光谱分析在第二部分，其他在第三部分。对每一章仪器的介绍都按以下次序：概述—原理—具体一种仪器型号的介绍（配图）—典型有害物实用检测方法，使读者不仅了解仪器原理，而且看到了仪器外型、结构与性能指标以及用该仪器分析样品的具体步骤。

由于各位撰稿者来自不同部门，经历与写作风格有异，难免有这样或那样的不足和缺点，敬请各位专家和读者批评指正。在本书编写过程中我们承担着建立新的分析方法以及大量的样品分析任务，由于时间有限，本书会有很多粗糙的地方，但是我们一定会在听取大家意见的基础上认真修改。

本书主要作者为：方晓明负责色谱部分，刘崇华负责光谱部分，周锦帆负责离子电极和离子交换分离等部分，并对全书的框架和内容策划做了大量工作。第 1 章（方晓明、顾鸣、褚庆华、卢利军）、第 2 章（周耀斌、王传现、王芳）、第 3 章（方晓明、褚庆华、刘俊平、卢利军）、第 4 章（倪昕路、褚庆华、顾鸣）、第 5 章（周瑶、刘俊平、王芳）、第 6 章（彭亚锋、王传现、刘俊平）、第 7 章（方晓明、

王芳、刘俊平、黄静)、第8章(刘崇华)、第9章(刘崇华)、第10章(黄宗平)、第11章(刘崇华)、第12章(赵泉、游维松)、第13章(刘崇华)、第14章(游维松、王国新、周锦帆)、第15章(阮建苗、周锦帆、马颢珺、张秋泽)、第16章(廖冰君、李端、鲍蕾、王雄)、第17章(李大庆、周锦帆、王国新)、第18章(汪琼、周锦帆、王国新)、第19章(张俊霞、周锦帆、王慧)、第20章(周锦帆、卢利军、王慧、王国新)、第21章(卞茂华、王慧)、附录(周锦帆)、中英文文献(钱惠惠、王慧)。

笔者在撰写本书过程中，引用了国内外公开发表的文献，在此向文献的原著者表示感谢。并感谢化学工业出版社的支持和责任编辑为本书的出版所付出的辛勤劳动。

编者
2010年6月

第1章 绪论 1

1.1 常见有害化学物质的来源	1
1.1.1 化妆品中的有害化学物质	1
1.1.2 纺织品中的有害化学物质	3
1.1.3 塑料中的有害化学物质	5
1.1.4 纸制品中的有害化学物质	7
1.1.5 食品中的有害残留物	9
1.2 样品前处理技术	11
1.2.1 固相萃取	11
1.2.2 固相微萃取	12
1.2.3 超临界流体萃取	13
1.2.4 加速溶剂萃取	13
1.2.5 微波辅助萃取	13
1.2.6 凝胶渗透色谱	14
1.2.7 基质固相分散	14
1.2.8 分子印迹合成受体技术	14
1.2.9 免疫亲和萃取	14
1.3 仪器分析法	15
1.3.1 色谱分析法	15
1.3.2 光谱分析法	16
1.3.3 其他分析方法	17

第2章 气相色谱仪及气相色谱-质谱联用 18

2.1 气相色谱	18
2.1.1 概述	18
2.1.2 气相色谱原理	19
2.1.3 气相色谱仪组成	19
2.1.4 提高检测分离条件的技巧	33
2.2 气相色谱-质谱联用	35
2.2.1 概述	35

2.2.2 气相色谱-质谱联用仪的基本结构和工作原理	36
2.3 GC-MS 仪器主要性能	47
2.4 与 GC-MS 有关的其他联用技术	47
2.4.1 MDGC/GC-MS 多维气相色谱-质谱联用技术	48
2.4.2 GPC-GC-MS 凝胶色谱在线样品前处理与 GC-MS 联用技术	48
2.5 气相色谱与气相色谱-质谱联用在有害物质分析中的应用	50
2.5.1 GC-NCI-MS 法分析牛奶饮品和奶粉中多种有机磷农药残留	50
2.5.2 GPC-GC-MS 检测植物性食品中 75 种农药残留	52
2.5.3 PFPD 检测香蕉中的有机磷农药残留	56
2.5.4 PFPD 和 FPD 在柴油检测中的应用比较	56
2.5.5 色谱直接进样杆和串联质谱技术结合检测蔬菜中的 49 种农药 残留	57
2.5.6 三重四极杆 GC-MS/MS 在多农药残留分析中的应用	57
2.5.7 植物性样品中有机氯和拟除虫菊酯农药残留的测定	59
参考文献	59

第 3 章 高效液相色谱仪和液-质联用仪 60

3.1 概述	60
3.2 高效液相色谱仪系统	60
3.2.1 高压输液系统	60
3.2.2 进样系统	63
3.2.3 色谱分离系统	64
3.2.4 检测系统	70
3.2.5 恒温装置	73
3.2.6 数据处理系统	73
3.3 典型的液相色谱仪介绍	74
3.3.1 高效液相色谱仪	74
3.3.2 超高效液相色谱仪	78
3.4 高效液相色谱-质谱联用	79
3.4.1 接口基本原理	79
3.4.2 接口形式	81
3.4.3 液-质联用的分析条件选择	81
3.4.4 ESI 谱图的解释	84
3.4.5 串联质谱	84
3.4.6 典型的三重四极杆质谱仪介绍	86
3.5 应用实例	87

3.5.1 高效液相色谱法测定水产品中 10 种生物胺	87
3.5.2 超高效液相色谱法同时测定化妆品中的 15 种激素	88
3.5.3 超高效液相色谱法测定奶粉和牛奶中的 8 种糖	90
3.5.4 高效液相色谱/串联质谱法测定食品中丙烯酰胺含量	90
参考文献	92
第 4 章 离子色谱	93
4.1 概述	93
4.2 离子色谱的基本原理	94
4.2.1 离子色谱的分离方式	94
4.2.2 离子色谱的检测方法	96
4.2.3 离子色谱的新进展	98
4.3 离子色谱仪	102
4.4 离子色谱的应用	108
4.4.1 饮用水中溴酸盐的检测	108
4.4.2 食品中硝酸盐和亚硝酸盐的检测	110
参考文献	110
第 5 章 毛细管电泳	112
5.1 概述	112
5.2 毛细管电泳的基本原理	112
5.2.1 电泳	112
5.2.2 电渗流	113
5.3 毛细管电泳分离模式	114
5.3.1 毛细管区带电泳	114
5.3.2 胶束电动毛细管色谱	115
5.3.3 毛细管凝胶电泳	115
5.3.4 毛细管电色谱	116
5.3.5 毛细管等电聚焦电泳	116
5.3.6 毛细管等速电泳	116
5.4 毛细管电泳仪基本结构	117
5.4.1 进样系统	118
5.4.2 分离系统	118
5.4.3 检测系统	119
5.5 毛细管电泳在食品分析中的主要应用及实例	121
参考文献	121

第6章 超临界流体色谱仪 123

6.1 概述	123
6.1.1 超临界流体色谱的发展简史	123
6.1.2 超临界流体色谱的特点	123
6.2 超临界流体色谱原理	124
6.2.1 超临界流体的概念	124
6.2.2 超临界流体的特性	124
6.2.3 超临界流体的传递性质	124
6.2.4 超临界流体色谱常用的流动相	126
6.2.5 超临界流体色谱的分离原理	126
6.3 超临界流体色谱仪	127
6.3.1 超临界流体色谱仪流程	127
6.3.2 超临界流体色谱仪主要部件	127
6.3.3 超临界流体色谱仪分离操作条件	129
6.4 超临界流体色谱的应用	130
6.4.1 超临界流体色谱在食品检测方面的应用	130
6.4.2 超临界流体色谱在药物分析中的应用	131
6.4.3 超临界流体色谱技术在环境保护中的应用	131
6.4.4 超临界流体色谱在法医毒物分析中的应用	132
6.4.5 超临界流体色谱在石化产品分析中的应用	133
参考文献	133

第7章 常用的色谱方法比较 135

7.1 概述	135
7.2 各种液相色谱法的比较	138
7.3 色谱方法的性能比较	138
参考文献	139

第8章 紫外-可见分光光度计 140

8.1 概述	140
8.1.1 仪器发展历史	140
8.1.2 分光光度计的特点	140
8.2 仪器工作原理	141
8.2.1 物质对光的吸收及紫外-可见吸收光谱	141
8.2.2 定性原理	142

8.2.3 定量原理	142
8.3 仪器组成部分	142
8.3.1 分光光度计的仪器组成	142
8.3.2 分光光度计的类型	144
8.3.3 典型型号仪器介绍	145
8.4 应用	146
8.4.1 纺织品中甲醛的测定（水萃取法）	146
8.4.2 皮革中六价铬的测定	149
参考文献	151

第9章 原子吸收光谱仪 153

9.1 概述	153
9.1.1 仪器发展历史	153
9.1.2 仪器的特点	153
9.2 仪器工作原理	154
9.2.1 原子光谱的产生及其种类	154
9.2.2 原子吸收光谱的特征	154
9.2.3 定量原理	155
9.3 仪器组成部分	156
9.3.1 原子吸收分光光度计的仪器组成	156
9.3.2 原子吸收分光光度计的类型	158
9.3.3 典型型号仪器技术参数	159
9.4 应用	160
9.4.1 陶瓷中铅镉溶出量的测定	160
9.4.2 金属饰品中镍释放量的测定	162
参考文献	165

第10章 原子荧光光谱仪 166

10.1 概述	166
10.2 原理	166
10.2.1 氢化物发生系统	167
10.2.2 激发光源	168
10.2.3 原子化器	169
10.2.4 光学系统	169
10.2.5 检测系统	170
10.2.6 数据处理系统	171

10.2.7 气路系统	171
10.3 仪器	171
10.3.1 主要性能	171
10.3.2 仪器条件参数	172
10.3.3 原子荧光光谱仪的使用和维护	174
10.4 应用	175
10.4.1 原子荧光光谱测定化妆品中汞	175
10.4.2 食品中总砷含量的测定	177
参考文献	179

第 11 章 电感耦合等离子体发射光谱仪 180

11.1 概述	180
11.1.1 仪器发展历史	180
11.1.2 仪器特点	181
11.2 仪器工作原理	181
11.2.1 原子发射光谱的产生	181
11.2.2 定性原理	182
11.2.3 定量原理	182
11.2.4 电感耦合等离子体的形成及工作原理	182
11.3 仪器组成部分	183
11.3.1 ICP 发射光谱仪的仪器组成	183
11.3.2 典型型号仪器技术参数	186
11.4 应用	187
11.4.1 玩具中 8 种重金属含量的测定	188
11.4.2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定塑料及其制品中铅、汞、铬、镉、钡、砷	191
参考文献	194

第 12 章 电感耦合等离子体质谱仪 195

12.1 概述	195
12.2 仪器原理	196
12.3 仪器主要性能	200
12.4 应用	201
12.4.1 食品中微量重金属的测定	201
12.4.2 食品中六价铬测定	203
12.4.3 ICP-MS 法测定纺织品中可溶性重金属	205

参考文献	209
------------	-----

第 13 章 X 射线荧光光谱仪 210

13.1 概述	210
13.1.1 仪器发展历史	210
13.1.2 仪器的特点	210
13.2 工作原理	210
13.2.1 X 射线荧光光谱的产生	210
13.2.2 定性原理	211
13.2.3 定量原理	212
13.3 仪器组成部分	212
13.3.1 结构和组成	212
13.3.2 波长色散型 (WD) 和能量色散型 (ED) 仪器的比较	214
13.3.3 典型型号仪器技术参数	215
13.4 应用	216
13.4.1 检测背景	217
13.4.2 方法介绍	217
13.4.3 仪器工作参数	217
13.4.4 样品的制备及预处理	218
13.4.5 测试样品的制备	219
13.4.6 样品的测定	219
13.4.7 分析结果计算	220
13.4.8 方法检出限	220
13.4.9 符合性评价	221
参考文献	221

第 14 章 不同原子光谱仪器的比较 223

14.1 概述	223
14.2 具体性能及购买成本比较	224
14.2.1 检出限	224
14.2.2 分析工作范围	225
14.2.3 样品通量	226
14.2.4 干扰	227
14.2.5 实用性	228
14.2.6 购买成本	228
14.3 结论	229

参考文献	229
------------	-----

第 15 章 pH 玻璃电极和氟离子选择电极 230

15.1 玻璃电极	230
15.1.1 概述	230
15.1.2 仪器原理	230
15.1.3 pH 电极及 pH 计	232
15.1.4 仪器主要性能	234
15.1.5 纺织品中 pH 值的测定	234
15.2 氟离子选择电极	235
15.2.1 概述	235
15.2.2 仪器原理	236
15.2.3 氟离子电极结构	238
15.2.4 电极性能	238
15.2.5 茶叶中氟含量的测定	239
参考文献	241

第 16 章 霉菌毒素检测 242

16.1 免疫亲和柱净化-液相色谱法	244
16.1.1 工作原理	245
16.1.2 方法应用	245
16.2 ELISA 酶联免疫试剂盒法	247
16.2.1 ELISA 试剂盒方法工作原理	248
16.2.2 ELISA 试剂盒方法应用	249
16.3 快速检测卡——读卡仪定量检测法	250
16.3.1 工作原理	251
16.3.2 快速检测卡应用	251
16.4 真菌毒素分析荧光测定仪	252
16.4.1 工作原理	253
16.4.2 真菌毒素荧光测定仪应用	253
参考文献	254

第 17 章 放射性检测 256

17.1 放射性的来源	256
17.1.1 天然辐射源	256
17.1.2 人工辐射源	256

17.2 建材中放射性的检测	257
17.2.1 建筑材料中的放射性核素限量	257
17.2.2 建筑材料中放射性的检测方法	258
17.3 废旧钢铁金属中放射性的检测	259
17.3.1 概述	259
17.3.2 检测标准简述	259
17.3.3 通道式核辐射监测系统	260
17.3.4 通道式核辐射监测技术	261
17.4 辐照食品中放射性的热释光检测	262
17.4.1 概述	262
17.4.2 热释光方法检测原理	263
17.4.3 样品制备	263
17.5 便携式辐射测量仪表简介	265
17.5.1 便携式核辐射探测器	265
17.5.2 便携式伽马能谱仪	266
17.6 铀和钍的分光光度法分析及分离	266
17.6.1 铀的测定	266
17.6.2 钍的分光光度法测定	268
参考文献	268

第 18 章 加速溶剂萃取仪 269

18.1 概述	269
18.1.1 ASE 技术的优点	269
18.1.2 ASE 与其他萃取技术的比较	270
18.2 原理	270
18.2.1 溶剂及温度对萃取的影响	270
18.2.2 压力的影响	271
18.2.3 ASE 的技术特点——选择性萃取和在线净化技术	271
18.3 仪器结构	272
18.3.1 ASE 仪器组成	272
18.3.2 ASE 工作流程	272
18.4 应用	272
18.4.1 用在线净化技术提取鱼肉组织中的多氯联苯 (PCBs)	272
18.4.2 从动物组织中选择性萃取磺胺类药物	273
参考文献	274

第 19 章 固相萃取技术	275
19.1 固相萃取基本原理	275
19.2 基本操作步骤	276
19.2.1 填料保留目标化合物	276
19.2.2 填料保留杂质	277
19.3 固相萃取分类	277
19.4 影响萃取效率的因素	279
19.5 常用固相萃取填料及萃取柱	280
19.6 固相萃取在食品药物残留中的应用	281
19.6.1 动物组织中盐酸克仑特罗等 4 种 β -激动剂药物残留检测	281
19.6.2 水产品中氯霉素残留量的测定	282
参考文献	283
第 20 章 离子交换分离	284
20.1 概述	284
20.2 离子交换分离原理	288
20.3 离子交换试验技巧及研究方法	289
20.3.1 离子交换分离的实验方法	289
20.3.2 离子交换分离条件的快速确定—— K_d 及其应用	292
20.3.3 阳离子交换法分离金属离子时淋洗剂浓度速查法	292
20.3.4 离子交换分离的淋洗曲线	295
20.3.5 离子交换分离效果的检查及离子交换分离常见错误	295
20.3.6 结论	296
20.4 Chelex-100 融合树脂的性能及应用	296
20.4.1 Chelex-100 树脂的性能	297
20.4.2 Chelex-100 的应用	299
20.5 应用	302
20.5.1 高纯氧化铁中微量铅、砷、镍、钴的 CL-TBP 萃淋树脂分离-ICP-AES 测定	302
20.5.2 钢中 14 个微量元素的 DOWEX1-X8 阴离子交换分离-ICP-AES 测定	307
参考文献	311
第 21 章 微波消解与微波萃取	312
21.1 样品微波制备技术概况	312

21.2 微波消解萃取的工作原理	313
21.3 Multiwave 3000 微波消解萃取仪	314
21.3.1 Multiwave 3000 主机的技术性能	314
21.3.2 消解萃取转子和反应罐	315
21.4 微波消解萃取的应用	315
21.4.1 微波消解法测定粮食中的镉含量	315
21.4.2 密闭微波消解法测定玩具材料中的铅	317
21.4.3 微波溶剂萃取应用	318
21.4.4 结语	321
参考文献	321
附录 与青年分析化学工作者交流	322