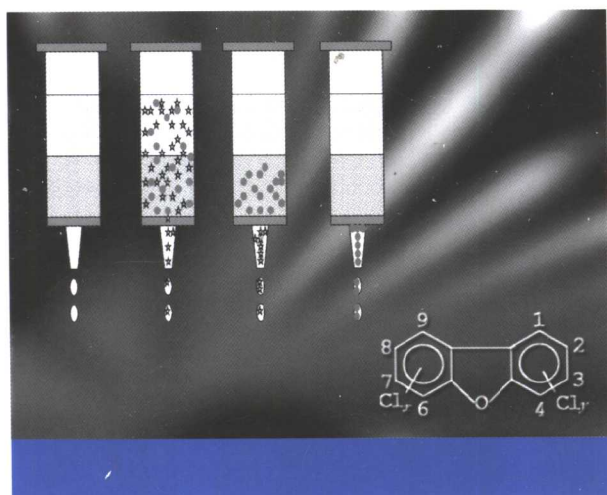


江桂斌 等编著

环境样品 前处理技术



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

环境样品前处理技术

江桂斌 等编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环境样品前处理技术/江桂斌等编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 5
ISBN 7-5025-5523-4

I. 环… II. 江… III. ①污染物-萃取②污染物分析 IV. X132

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 036754 号

环境样品前处理技术

江桂斌 等编著

责任编辑: 杜进祥 任惠敏

文字编辑: 于 岚

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

中国纺织出版社印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 15½ 字数 413 千字

2004 年 6 月第 1 版 2004 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5523-4/X·457

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

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环境化学与生态毒理学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。由于作者的学识水平所限,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

内 容 提 要

由于环境样品具有被测浓度低、组分复杂、干扰物质多、同种元素以多相形式存在、易受环境影响而变化等特点，通常都要经过复杂的前处理后才能进行分析测定。本书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，介绍了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、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及其发展现状，并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它们的前处理方法，提供了大量的应用实例。

本书可作为环境样品分析人员的培训教材，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。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 样品采集前的准备	2
第二节 水样的采集方法	5
一、水样的采集	5
二、水样的预处理	6
三、水样的贮存	8
第三节 底泥和沉积物样品的采集方法	11
一、底泥和沉积物样品的采集	11
二、底泥和沉积物的预处理和贮存	11
第四节 大气样品的采集方法	12
一、室内空气污染物样品采集	12
二、气溶胶(烟雾)的采集	13
第五节 生物样品的采集方法	15
一、采样	15
二、样品处理及贮存	16
第六节 现有样品前处理技术的评价与展望	18
一、固相萃取技术	19
二、固相微萃取技术	19
三、压力液体萃取和亚临界水萃取	20
四、吹扫-捕集技术	21
五、微波消解和微波辅助萃取技术	21
六、超临界流体萃取技术	22
七、免疫萃取技术	22
参考文献	23
第二章 固相萃取技术	24
第一节 固相萃取原理	24
一、传统样品制备方法的不足	24

二、固相萃取原理	24
三、固相萃取的特点	25
第二节 固相萃取的步骤	26
一、固相萃取柱或盘的预处理 (conditioning)	27
二、加样或吸附 (loading or adsorption)	27
三、干扰杂质的洗去 (washing the packing)	28
四、洗脱和分析物的收集 (elution)	28
第三节 固相萃取的吸附剂	29
一、固相萃取对固定相的要求	29
二、常用固相萃取的吸附剂	31
第四节 固相萃取的装置	59
一、固相萃取柱构造	59
二、固相萃取的过滤装置	63
三、固相萃取的自动化	64
第五节 固相萃取的理论及方法	67
一、固相萃取的理论	67
二、固相萃取方法的选择	70
第六节 金属离子的固相萃取	74
一、金属离子的离子交换固相萃取吸附剂	75
二、金属离子的螯合型固相萃取吸附剂	75
三、基于疏水性相互作用的固相萃取	82
第七节 固相萃取的展望	94
参考文献	95
第三章 固相微萃取技术	105
第一节 固相微萃取技术概况	105
一、固相微萃取技术的发展概况	105
二、纤维固相微萃取的装置	106
三、纤维固相微萃取的操作过程	108
第二节 纤维固相微萃取理论	111
一、纤维固相微萃取的基本原理与数学模型	111
二、影响萃取效率的因素及提高萃取效率的方法	113
第三节 纤维固相微萃取技术的发展现状	123
一、纤维及其涂层的研制	123

二、纤维固相微萃取应用的后续分析仪器	130
第四节 纤维固相微萃取的应用	133
一、固相微萃取在环境分析领域的应用	133
二、固相微萃取在食品检测方面的应用	140
三、固相微萃取在医药卫生领域中的应用	141
四、固相微萃取在化工领域中的应用	146
五、固相微萃取在金属及准金属化合物形态分析中的应用	146
六、固相微萃取在其他方面的应用	155
第五节 毛细管固相微萃取技术	156
一、毛细管固相微萃取的装置与操作过程	156
二、毛细管固相微萃取原理的数学模型	159
三、毛细管固相微萃取的应用	161
第六节 固相微萃取技术的优势与不足	163
参考文献	164
第四章 流动注射和膜萃取技术	171
第一节 膜分离过程	171
一、膜的定义	171
二、膜和膜分离过程的分类	171
第二节 膜分离在分析化学中的应用	173
一、渗析	173
二、电渗析	175
三、膜过滤	175
四、膜萃取	176
第三节 支载液体膜萃取	176
一、支载液体膜萃取的原理	176
二、支载液体膜萃取装置	178
三、支载液体膜的影响因素	178
四、联用技术与自动化	181
五、在环境样品预处理中的应用	182
第四节 连续流动液膜萃取	185
一、基本原理	185
二、影响因素	187
三、联用技术与自动化	190

四、在环境样品预处理中的应用	193
第五节 微孔膜液液萃取	196
一、基本原理	196
二、影响微孔膜液液萃取的因素	196
三、联用和自动化	196
四、应用	197
第六节 聚合物膜萃取	197
一、基本原理	197
二、联用和自动化	198
三、应用	198
参考文献	199
第五章 低温吹扫捕集及相关技术	202
第一节 概述	202
一、低温吹扫捕集技术的发展	202
二、吹扫捕集技术与其他新样品前处理方法的比较	203
第二节 工作原理及仪器介绍	204
一、吹扫捕集的原理及操作步骤	204
二、影响吹扫捕集吹扫效率的因素	205
三、商业化仪器介绍	207
第三节 在挥发性有机化合物分析中的应用	209
一、挥发性有机化合物的特点及其常用前处理技术	209
二、吹扫捕集技术在挥发性有机化合物分析中的应用	212
第四节 在甲基金属有机化合物形态分析中的应用	219
一、甲基金属有机化合物及其对环境的影响	219
二、吹扫捕集技术在甲基金属有机化合物形态分析中的应用	220
第五节 其他捕集技术在测定大气中挥发性有机化合物中的应用	222
一、测定挥发性有机化合物中的应用	223
二、测定挥发性硫化物中的应用	224
三、测定挥发性氮化物和磷化氢中的应用	225
四、测定挥发性有机金属和准金属化合物中的应用	225
参考文献	226
第六章 微波消解和微波辅助萃取技术	230
第一节 微波消解和微波辅助萃取的定义及作用机理	230

一、微波消解和微波辅助萃取的定义	230
二、微波消解和微波辅助萃取的作用机理	230
第二节 微波消解和微波辅助萃取装置	232
一、微波消解和微波萃取容器	232
二、微波炉	234
三、连续流动微波消解系统	236
四、液相色谱柱后在线微波消解系统	238
第三节 影响微波消解和微波萃取的因素	238
一、酸和萃取溶剂的影响	238
二、消解和萃取温度的影响	239
三、消解和萃取功率及时间的影响	240
四、样品基体的影响	241
第四节 微波技术在环境样品和生物样品前处理中的应用	242
一、微波消解用于元素总量分析的样品前处理	242
二、微波萃取用于有机金属化合物形态分析的样品前处理	248
三、微波萃取用于持久性有机污染物的样品前处理	256
参考文献	263
第七章 超临界流体萃取技术	268
第一节 概述	268
一、超临界流体萃取技术的发展	268
二、超临界流体萃取的优点	269
第二节 超临界流体萃取的基本原理	270
一、超临界流体萃取的基本原理	270
二、超临界流体萃取系统	272
三、操作模式	272
第三节 超临界流体萃取技术的影响因素	273
一、不同萃取流体的影响	273
二、温度和压力的影响	274
三、萃取时间的影响	274
四、超临界流体的流速和样品颗粒大小的影响	275
五、溶解度的影响	275
六、基体的影响	276
七、萃取流体及分析物的极性影响	276

八、水的影响	276
第四节 超临界萃取的理论模型	277
第五节 提高超临界萃取效率的方法	280
一、改性剂的作用	280
二、衍生反应	281
第六节 超临界流体萃取的收集技术	288
一、溶剂收集	288
二、固相收集	290
三、液-固联用收集	291
第七节 超临界流体萃取技术在农用化学品分析方面的应用	291
第八节 超临界流体萃取技术在多氯联苯、多环芳烃分析方面的 应用	293
第九节 超临界流体萃取技术在金属及形态分析方面的应用	295
参考文献	297
第八章 免疫亲和固相萃取技术	300
第一节 概述	300
第二节 抗体的制备	303
一、半抗原的设计与人工抗原的制备	304
二、多克隆抗体的制备	306
三、单克隆抗体的制备	307
四、多克隆抗体与单克隆抗体的比较	307
五、抗体的选择	308
第三节 免疫吸附剂	309
一、固相载体材料的选择	309
二、免疫吸附剂的制备	311
三、抗体的结合密度	312
第四节 免疫萃取步骤	313
一、免疫萃取的一般过程	313
二、洗脱条件的选择	315
三、离线免疫萃取	317
四、在线免疫萃取	318
第五节 免疫亲和萃取柱的性能评价	321
一、免疫吸附剂的容量	321

二、回收率	322
三、交叉反应性	323
四、使用寿命	325
第六节 应用举例	326
一、环境水样中多环芳烃 (PAHs) 的免疫亲和萃取	326
二、土壤样品中阿特拉津及代谢产物的免疫萃取	326
三、工业废水中染料及中间体的免疫萃取	327
第七节 展望	328
参考文献	329
第九章 二噁英样品的前处理技术	332
第一节 方法概述	332
一、同位素稀释气相色谱与质谱联用测定二噁英类	333
二、我国二噁英类的分析研究现状及展望	336
第二节 环境样品的采集和保存	338
一、环境样品的采集、保存及有效期	338
二、固体废弃物焚烧炉烟气的采集方法	339
第三节 样品萃取技术	344
一、经典萃取技术	344
二、萃取技术的新进展	345
第四节 样品的净化	347
一、色谱柱的制备	347
二、不同种类色谱柱的作用	349
第五节 分析测试质量保证和质量控制 (QA/QC)	350
一、概述	350
二、初始精密度和回收率 (PAR)	352
三、添加标准标记化合物溶液	352
四、回收率	352
五、方法空白	352
六、可靠性评价	353
第六节 我国典型二噁英类分析实践	353
一、五氯酚及其钠盐中氯代二噁英类分析	353
二、洞庭湖沉积物中二噁英类的分析	354
三、造纸厂制浆中二噁英类的分析	355

参考文献	355
第十章 多氯联苯和多环芳烃样品的前处理技术	358
第一节 概述	358
一、多氯联苯	359
二、多环芳烃	361
第二节 多氯联苯和多环芳烃样品的前处理技术	364
一、各种环境介质及其特征	364
二、萃取技术	365
三、净化及分类分离技术	382
第三节 与 PAHs 和 PCBs 有关的 EPA 方法	386
一、EPA 方法简介	386
二、SW-846 系列方法 ^[112]	388
三、8000 系列方法	390
参考文献	391
第十一章 有机锡化合物的前处理方法	396
第一节 有机锡化合物的萃取方法	397
第二节 有机锡化合物衍生技术	402
一、烷基化衍生法	403
二、氢化衍生法	411
第三节 有机锡化合物的净化技术	417
第四节 有机锡化合物的测定方法	418
一、气相色谱-火焰光度检测技术	418
二、气相色谱与原子吸收联用	419
三、气相色谱与微波等离子体发射光谱联用	420
四、气相色谱与质谱联用	422
五、液相色谱分离与原子光谱联用技术	422
六、其他分离测定方法	424
参考文献	425
第十二章 金属样品的前处理技术	430
第一节 概述	430
第二节 样品分解	431
一、溶解法	431
二、熔融法	431

三、湿灰化法	431
四、干灰化法	432
五、高压消解	434
六、其他技术	435
第三节 分离和富集	436
一、沉淀分离法	436
二、溶剂萃取分离法	437
三、离子交换分离法	438
四、蒸馏、挥发分离法	438
第四节 不同样品中金属总量测定的前处理技术	439
一、气体样品	439
二、水样	440
三、土壤和底泥样品	441
四、生物样品	443
五、植物样品	443
第五节 常见有毒金属形态分析的样品前处理技术	444
一、汞	444
二、砷	449
三、硒	453
四、铬	456
五、铅	459
六、铋	460
七、锡	466
八、镍	467
九、镉	468
十、铊	469
参考文献	469

第一章 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。环境分析工作中的误差，可能由多种原因引起，例如，实验方法的误差，试剂不纯或是被沾污，测定过程或数据处理过程的误差等，这些误差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，样品本身出现了问题就很难解决。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，使用再精确的仪器测定也无济于事，因此样品采集和前处理过程对分析结果的准确度影响极大。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：

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

式 (1-2) 表明样品前处理和样品采集具有同样重要的制约作用。

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]。样品的采集及其预处理、样品分析过程以及分析结果处理方法的研究包括化学计量学的发展等，已成为分析工作的三个重要环节。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。

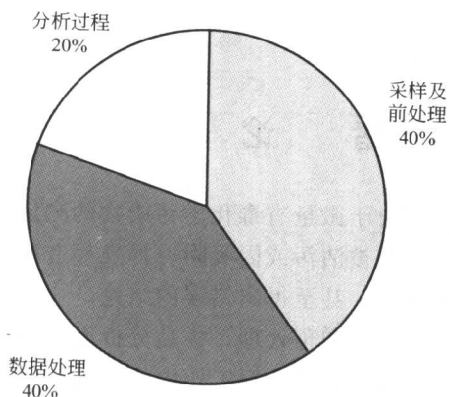


图 1-1 采样及前处理、分析过程和数据处理三个过程所占的时间份额

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作一个整体看待，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的研究），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。至于数据处理和分析结果报告，包括科研论文的撰写等所占的时间份额分析

工作者更是有切身体验。

样品的采集和贮存涉及许多学科领域，本章将简要讨论样品采集、贮存及其预处理过程中应注意的问题，并对现有样品前处理技术作简要评价。

第一节 样品采集前的准备

确定样品采集前要考虑以下 6 方面的问题和影响因素。

① 采样区域和采样点的确定 环境样品必须能够反映污染物对环境污染和生态影响的真实情况，即采集的样品要具有代表性。采样之前要根据样品测试的总体要求选定采样区域，综合考虑采样区域的历史演变、地理情况、气候特点、环境生态特征、工农业发展状况、污染历史、特定污染物排放情况等因素。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。通常在采样区的上、中、下游、不同环境交汇处及重点排污处布置主采样点，在主采样点周围以扇形、放射形或同心圆形方式布置二级采样点，这样才能确定污染源，了解污染物排放和迁移的途径及其在环境中溶解、沉积、富集及形态转化状况。

② 样品种类 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、挥发性金属化合物等。液体样品主要包括各种水体，如海水、河水、天然水、矿泉水、地下水、自来水、污水、雨雪水等以及饮料、酒类、奶类、酱油、醋、汽油、洗涤剂、食用油等。固体样品主要包括土壤和沉积物，矿物质，与人类活动有关的食物及废弃物，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，其中和人体有关的液体样品包括各种体液，如汗液、血液、尿液、胆汁、胃液等，固体样品包括肌肉、骨骼、头发、指甲及各种组织和器官等。采样之前要根据分析检测要求和目标分析物来确定样品的种类。例如，要测定空气中的污染物浓度需要采集气体样品，要研究水环境中污染物的迁移转化及富集规律，不仅要采集所研究的水体样品，还要采集相应水体中的藻类、贝类、鱼虾等动植物样品。

③ 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是很大的。采样前，应大致了解所测样品的浓度范围，以便做到有的放矢，采集合适的样品体积与数量。例如，二噁英、多氯联苯（PCBs）、多环芳烃（PAHs）等有机污染物和壬基酚、双酚A等环境内分泌干扰物在一般无污染河水和海水中的含量和自然界各种水源中的含量是很低的，需要通过大量水样（有时需要几十升）的富集来完成一次测定，如一般河水中壬基酚的测定每次需要水样300~500mL。再如，有机锡化合物在一般无污染海水中的含量和自然界水源中的含量在10ng/L以下，这样的样品含量，按照现有气相色谱-火焰光度检测器的检测限（10pg）来计算，如果样品衍生以后的定容为1mL，取1~2 μ L进样，一次测定的样品量起码应在500mL以上；而在污染的海水和港湾中可以高达微克/升水平以上，一次测定只需少量样品；但在化工厂等处有机锡的含量高达毫克/升水平，这样的样品需要经过稀释后再测定。

④ 基体的种类及其均匀程度 对于非均匀质的环境样品的采集，如固体废弃物样品、活水排放源附近水域水等，首先要选择合