

[日] 水池敦



无机痕量分析的富集技术

中国环境科学出版社

无机痕量分析的富集技术

〔日〕水池敦 著

李 记 欣 译

中国环境科学出版社

1986

内 容 简 介

本书全面地介绍了无机痕量分析中的各种富集技术。其中包括：挥发法、液-液萃取法、选择溶解法、沉淀法、电化学沉积和溶解法，以及吸附、离子交换和液体色谱法、浮选法、冷凝和区域熔融法。本书还专门论述了富集技术的操作条件和外界引起富集过程中的污染和损耗，以及水分析和气体分析中的富集技术。

本书可供环境监测人员以及生物、地质、冶金、工业材料等分析工作者、科研人员和大专院校有关专业师生参考。

Atsushi Mizuike
ENRICHMENT TECHNIQUES
FOR INORGANIC TRACE ANALYSIS

无机痕量分析的富集技术

〔日〕水 池 敦 著

李 记 欣 译

责任编辑 字明礼

中国环境科学出版社 出版

北京右安门外大街201号

二二〇工厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1986年4月第一版 开本：250×1168 1/32

1986年4月第一次印刷 印张：5 7/8

印数：0001—10,000 字数：152,000

统一书号：13239·0022

定价：1.50 元

作 者 序

在科学和技术领域中,地质、生物、环境和工业材料中以 $\mu\text{g/g}$ (10^{-6}g/g)、 ng/g (10^{-9}g/g) 和 pg/g (10^{-12}g/g) 级存在的痕量元素所产生的重要作用日益被人们所认识。为了探查和测定痕量元素,通常应用现代的光学、电化学和核分析技术。虽然其中大多数的灵敏度和选择性较高,但仍要求预先采用一些富集技术以扩展检测限,提高分析结果的精密度和准确度,以及扩大测定方法的应用范围。大约二十年前,在Morrison教授编辑的《痕量分析:物理方法》(1965年,纽约)一书中,我写了一章“分离与预浓缩”。自那时以来,这个领域的发展是很显著的。

这部专著可作为一本直接用于实验室实践的参考书,但它并不是一部提供详尽说明实验室操作的“食谱”。我希望这本书对所有从事分析工作的人员,去解决无机痕量分析问题和评价富集技术与仪器测定相结合的适用范围以及它们的局限性,都是有益的。

前三章,讨论了污染和损失的一般问题;后面的八章,论述了各种富集技术,如挥发、液-液萃取、选择溶解、沉淀、电化学沉积和溶解、吸附、离子交换、液相色谱、浮选、冷凝和区域熔融;最后两章讨论了天然水和气态样品中的特殊的富集技术。

水池敦

日本 名古屋

1982年8月31日

目 录

第1章 引 言	1
1.1 科学技术中的无机痕量分析	1
1.2 富集技术在无机痕量分析中的作用	2
第2章 富集技术的概貌	6
2.1 痕量回收	6
2.2 富集倍数	7
2.3 污染	8
2.4 简单性与快速性	9
2.5 样品大小	10
第3章 污染和损失的控制	11
3.1 空气污染	11
3.1.1 洁净房间	13
3.1.2 洁净通风柜或工作台	15
3.1.3 降低空气污染的其它方法	15
3.2 由设备引起的污染和损失	16
3.2.1 材料的选择	16
3.2.2 表面处理	19
3.2.3 容器的清洗	19
3.3 试剂的污染	20
3.3.1 市售试剂的选择	20
3.3.2 在分析实验室进行高纯试剂的制备	21
3.4 污染与损失的其它因素	24
第4章 挥 发	26
4.1 溶液的挥发	27
4.1.1 溶液中痕量元素的挥发	27

4.1.2	溶液中基体的挥发	29
4.2	固体和熔融体的挥发	31
4.2.1	固体和熔融体的痕量元素挥发	31
4.2.2	固体和熔融体的基体挥发	33
第5章	液-液萃取	36
5.1	一般方法	37
5.1.1	分批萃取法	37
5.1.2	连续萃取法	39
5.1.3	逆流萃取和色层萃取法	40
5.1.4	回洗法	41
5.1.5	溶出法 (stripping)	42
5.2	金属螯合物的萃取	42
5.2.1	螯合萃取	42
5.2.2	螯合萃取中的平衡	42
5.2.3	掩蔽	48
5.2.4	协同效应	49
5.2.5	共萃取	50
5.2.6	萃取速率	50
5.2.7	痕量元素的螯合萃取	51
5.2.8	基体元素的螯合萃取	52
5.3	离子对的萃取	54
5.3.1	离子缔合体系	54
5.3.2	痕量元素的离子缔合萃取	56
5.3.3	基体元素的离子缔合萃取	56
5.4	特殊萃取	59
5.4.1	三相萃取	59
5.4.2	均相萃取	59
5.4.3	用熔融的有机化合物萃取	59
5.4.4	非水样品中痕量元素的萃取	59
第6章	选择溶解	61
6.1	基体的选择溶解	61

6.2 痕量元素的选择溶解.....	63
第7章 沉 淀	66
7.1 基体元素的沉淀	66
7.1.1 共沉淀现象.....	68
7.1.2 基体沉淀法的应用.....	71
7.2 痕量元素的沉淀	72
7.2.1 载体沉淀.....	72
7.2.2 载体沉淀法的应用.....	75
第8章 电化学沉积与溶解	79
8.1 在固体电极上的电沉积	79
8.2 在汞阴极上的电沉积.....	83
8.2.1 痕量元素的沉积.....	85
8.2.2 基体元素的沉积.....	86
8.3 自发电化学沉积	87
8.4 阳极溶解	88
第9章 吸附、离子交换和液相色谱	89
9.1 一般方法.....	89
9.1.1 分批操作法	89
9.1.2 通过可渗透吸附剂片过滤	90
9.1.3 柱式法与色谱分离	90
9.2 离子交换树脂分离	93
9.2.1 离子交换树脂	93
9.2.2 离子交换反应与平衡.....	96
9.2.3 痕量元素在离子交换树脂上的吸附.....	97
9.2.4 用离子交换树脂吸附法除掉基体元素.....	101
9.2.5 基体元素和痕量元素在离子交换树脂上吸附及色谱淋洗	104
9.3 用纤维素交换剂分离.....	105
9.4 用聚氨基甲酸酯泡沫分离	106
9.5 用其它有机吸附剂分离	107

9.6	用活性炭分离	109
9.7	无机离子交换剂	110
第10章	浮选法	112
10.1	一般方法	112
10.2	载体沉淀后进行浮选	113
10.2.1	重要试验要点	113
10.2.2	载体沉淀后进行浮选法的应用	115
10.3	离子浮选	117
10.3.1	重要试验要点	117
10.3.2	离子浮选法的应用	118
第11章	冷凝与区域熔融	119
11.1	稀水溶液的冷凝浓缩	120
11.2	区域熔融法富集固体中的杂质	120
第12章	水分析中的富集技术	123
12.1	根据颗粒大小和密度进行分离	124
12.1.1	过滤与超滤	124
12.1.2	渗析	124
12.1.3	凝胶过滤	124
12.1.4	离心法	125
12.2	根据化学活性分离	125
12.2.1	挥发	125
12.2.2	液-液萃取	127
12.2.3	载体沉淀	128
12.2.4	电沉积法	128
12.2.5	吸附、离子交换和液相色谱	128
第13章	气体分析中的富集技术	130
13.1	颗粒物质的分离	130
13.2	气态痕量组份的分离	131
参考文献		133
附录		149

A.1 溶剂	149
A.2 掩蔽剂	150
A.3 离子交换数据	154
缩写与符号索引	164
名词索引	168

第 1 章 引 言

无机痕量分析或痕量元素分析是指对无机和有机样品浓度大约在 $100\mu\text{g/g}$ 以下的痕量元素的测定。现在,浓度为 ng/g (10^{-9}g/g)和 pg/g (10^{-12}g/g)的痕量元素用适当的分析技术也可测定,并得到满意的准确度和精密度。但是,还存在一些难题。主要是由于各种材料中痕量元素的浓度太低而产生的,与痕量元素的绝对量无关。

1.1 科学技术中的无机痕量分析

在地球化学和宇宙化学研究中,为了获得有价值的资料,已对地球上的物质如:大气、土地、河流、湖泊、海水、土壤、矿物与岩石,和宇宙物质如:陨石、月球表面土壤与岩石中的痕量元素进行了广泛的分析。生物体内痕量元素的作用是很复杂的,对植物和动物的影响,有的是必不可少的,有益的;有的是有害的或有毒的。在植物和动物体内,一些元素的最佳浓度范围相当窄,大多数必不可少的痕量元素如果缺少就会引起疾病,而如果过量就是有毒的。因此,对于与生物、农业、医药科学以及与环境问题有关的大气、饮用水、土壤、植物、动物和人的食物中,以及动物和人的血液、尿、组织当中的痕量元素要经常进行分析。无机痕量分析在物理学和工业方面也是很重要的。在高纯金属、半导体和玻璃等材料中存在痕量杂质,将对其电性能、磁性能、机械性能、核性能和光学性能以及抗化学腐蚀性都有重要影响。在生产过程中,石油和矿石等原材料中的杂质可能会引起催化剂中毒和使生产效率下降等。工业废气和排放水中的一些痕量元素是

环境污染的来源。无机痕量分析还应用于刑事研究和考古研究等其它方面。

为了研究高纯材料、生物和环境样品中各种痕量元素的相互作用和相互关系，需要从分析结果知道样品中可能存在的各种痕量元素的极限值。因此，如果可能的话，应采用多元素同时测定技术，因为这样可减少分析所用的时间、工作量、样品和试剂。关于样品中痕量元素的化学形态和分布状况也常需要了解，例如测定天然水中痕量重金属的化学形态，这在地质化学、环境问题、痕量元素的生物效应和水处理的研究中将是十分有益的。

1.2 富集技术在无机痕量分析中的作用

无机痕量分析的一般规程示于图1。为了确保无机痕量分析中足够的精密度和准确度，在从样品收集到测定的整个分析过程中，必须特别小心减少待富集痕量元素（待测痕量元素）的损失和外来因素产生的污染^[1]。此外，样品中一些共存的其它痕量无机和有机物质的干扰，也能使分析结果产生偏差。对于浓度在 $1\mu\text{g/g}$ 以下的痕量元素来说，这些问题就成为关键性的了。

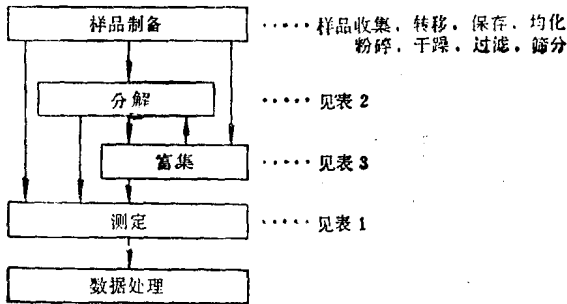


图1 无机痕量分析流程图

由于待测痕量元素的浓度低而且绝对量小，因此一般采用表

1 中所列的高灵敏度和高选择性的测定技术。这种绝对和相对(浓度)检测限(以绝对量和浓度表示)以及每种技术的选择性,随着元素、基体、分析仪器、试剂和各种试验条件的不同而大不一样。表1中所列大多数方法对很多具有充分选择性的元素其检测限为毫微克级($10^{-9}g$)或微微克级($10^{-12}g$)。在更好的情况下,一些元素的绝对检测限可到毫微微克($10^{-15}g$)范围以下。

表1 无机痕量分析中所用的测定技术

分子吸收光谱——紫外、可见、红外
发光光谱——紫外(荧光)、X射线
光声光谱
原子吸收光谱——火焰、电热、冷蒸气
原子荧光光谱
发射光谱——火焰、直流电弧、火花、ICP、微波等离子体
X射线光谱——荧光、电子探针、粒子激发
质谱法——火花源、离子探针、同位素稀释
活化分析——中子、带电粒子、光子
同位素稀释法——亚化学计算法
极谱法——直流、交流、线性扫描、方波、脉冲
溶出伏安法——阳极、阴极
电化学滴定法
离子选择性电极电位法
气体分析法
气相色谱法
液相色谱法
催化法

然而,在如下情况下,直接应用这些测定技术往往是不可能的,困难的,或是不方便的:

- (1) 待测痕量元素的浓度在测定技术的相对检测限以下,
- (2) 样品中存在干扰物质,
- (3) 样品是有毒的、放射性的或是花费太贵,
- (4) 待测痕量元素在样品中分布不均匀,
- (5) 不具备适当的校正标准样品,

(6)样品的化学和物理状态不适宜直接测定。

在测定之前,将样品分解(破坏)⁽²⁻⁴⁾和(或)将待测痕量元素富集(预浓缩),能克服这些困难,降低绝对和相对检测限,提高分析结果的精密度和准确度,并扩大测定技术的应用范围。关于这两个步骤的要点列在表2和表3内。有时这两个步骤同时进行,例如有机样品的干法氧化(灰化)即如此。

表2 无机痕量分析中所用的分解技术

对无机固体

溶于无机酸、有机酸、碱金属氢氧化物溶液等。

同碱金属的碳酸盐和氢氧化物、过氧化钠、碱金属的酸式硫酸盐一起熔融或烧结。

用活性气体氧、氯和氯化氢进行分解。

阳极溶解(电解溶解)。

对有机样品

用空气、氧或氧等离子体进行干法氧化(干法灰化)。

用无机酸进行湿法氧化(湿法灰化)。

用碱金属的硝酸盐氧化熔融。

表3 无机痕量分析中所用的富集技术

样品形态	被分离物质	技 术
1. 固体或熔融体	颗粒 *	在显微镜下人工挑选、筛分、磁选、重液分离、浮选。
	各组份	选择溶解、电解溶解、升华、在高温下提取金属中气体、有机样品的干法氧化、区域熔融、火试金法。
2. 溶液	颗粒 *	过滤、离心、浮选。
	溶解物	沉淀、电沉积、吸附、通过分子筛、离子交换、液-液萃取、挥发、浮选、冷凝、电泳、渗析、超滤、超离心。
3. 气体	颗粒 *	过滤、冲击(Impaction)、沉积、离心、热沉淀、静电沉淀。
	各组份	吸收、吸附、冷凝、渗透。

- 颗粒直径约 $>0.5\mu\text{m}$

富集作用是使得待测痕量元素的量与原始基体里的量之比增加的过程。在富集过程中,常将一些其它的物质加入到样品里,

这样，原始的基体就转化成了新的基体，这种基体更便于测定。例如将1克固体金属样品转化成10毫升水溶液，该水溶液中将含有待测痕量元素和一定量原始基体。因此，富集并不一定意味着增加待测痕量元素的浓度。物质的富集是根据其物理、物理化学和化学原理，采用各种分离手段来实现的。包括液-液萃取和离子交换在内的大多数常用的富集技术是取决于待测元素在两相之间的分布不同，随后再用物理方法将两相分开。

第2章 富集技术的概貌

本章将讨论有关选择和评价富集技术的几个重要方面:

痕量回收,

富集倍数,

污染,

简单性与快速性,

样品大小。

2.1 痕量回收

痕量回收 (R_T) 或待测痕量元素的回收率定义为

$$R_T = Q_T / Q_T^0 \times 100(\%) \quad (1)$$

式中 Q_T^0 和 Q_T 分别为富集前与富集后待测痕量元素的量, 根据污染情况要对后者进行校正。

痕量回收一般小于100%, 因为在分解和富集过程中, 由于蒸发、分解不完全、分离不完全、操作粗心, 以及所用容器器壁和其它设备的强烈吸附等可能引起待测元素的损失。痕量回收随浓度大小而不同, 一般情况下, 浓度越低则损失对分析结果的影响越大。众所周知, 极低浓度下的痕量元素的反常行为^[5, 6]常常是造成损失的原因。在大多数无机痕量分析中要求痕量回收大于95%, 或至少大于90%。如果有足够好的重现性, 痕量回收再低一些也能用来对分析结果进行校正。在同位素稀释分析中和使用同位素载体的放射化学分离中, 哪怕回收很低, 甚至是变化不定也是允许的。

放射性示踪技术是研究痕量元素的回收和损失最好的方法。

在进行富集之前，将痕量元素的放射性同位素作为示踪剂加到样品里，随后进行快速、灵敏和选择性的放射性测量，以对它的行为进行跟踪。该技术的最大优点就是所测得的回收值和损失量与污染无关。虽然同位素效应和辐射效应一般可以忽略，但是必须作到所加入的放射性同位素与待富集的痕量元素具有相同的化学形式。如果采用将固体样品分解或用挥发法及溶剂萃取法从固体样品中分离痕量元素，则应用示踪法的局限性就在于难以将示踪剂引入到固体样品内。有时需要将样品放射化（用热中子辐照固体样品）或制备含有放射性同位素的固体样品。

若找不到合适的放射性同位素时，可采用标准样品，如检测过的标准物质、分析过的样品、人工合成样品或采用标准加入法来测量痕量回收。然而，所有这些，其污染应该是可以忽略的，同时，检测结果应具有重现性和准确性。

2.2 富集倍数

痕量元素的富集倍数 (F) 或预浓缩系数可定义为

$$F = \frac{Q_T/Q_M}{Q_T^0/Q_M^0} = \frac{R_T}{R_M} \quad (2)$$

式中 Q_M^0 和 Q_M 分别为富集前与富集后基体的量， R_M 为基体提取率。富集倍数的大小依赖于样品中待测痕量元素的浓度和所用的测定技术。有时要求富集倍数大于 10^5 ，若采用一些较好的痕量回收富集技术是很容易实现的。由于现代仪器测定技术有很低的检测限和充分的选择性，因此在大多数无机痕量分析中富集倍数为 10^2 到 10^4 就足够了。采用待测痕量元素无明显损失的适当的多级分离法可提高富集倍数。当基体不变化时，在富集之后，待测痕量元素的浓度与原始材料中浓度之比，实际上与富集倍数相同，但在富集过程中基体物质发生变化时就不相同了。

2.3 污 染

在富集过程及其它有关步骤当中，可能由外界将含有待测痕量元素的物质带到样品内，其中包括来自：

实验室空气，

试剂，

所用的容器和其它设备，

分析人员。

这些都将对分析结果产生正的影响。空气中的尘埃颗粒能吸附样品溶液中的待测痕量元素并产生负的影响。从外界带进的一些无机或有机杂质可能会干扰测量，并对分析结果产生正的或负的影响。

在无机痕量分析中，通常要在相同条件下，同样品分析平行地进行“空白试验”，所得的“空白值”要从分析值中扣除。但是这种办法对于校正污染的影响是很不够的。主要有以下三个原因：

(1)很多类型的污染不能重现，例如空气污染的程度随时间和地点而不同，由容器表面腐蚀所造成的污染与容器的来源，所用的清洗方法，以及样品分析和空白试验中溶液组成的差异等有很大关系。

(2)当分析值 A 的标准偏差是 σ_A ，空白值 B 的标准偏差是 σ_B 时，校正值 $(A-B)$ 的相对标准偏差是 $100\sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2} / (A-B)\%$ 。当 $A \gg B$ 、 $\sigma_A \gg \sigma_B$ 时，相对标准偏差变成 $100\sigma_A / A\%$ ，通常这个值很小。随着 A 和 B 之间的差值变小，则相对标准偏差加大，而当 $A \approx B$ 、 $\sigma_A \approx \sigma_B$ 时，相对标准偏差就等于 $141\sigma_A / (A-B)\%$ ，这个值是相当大的。因此，甚至当污染能重现时，利用有相同数量级的空白值对分析结果进行校正也是不精确的。

(3)在进行样品分析和空白试验时，待测痕量元素的损失可能同污染一起以不同的方式同时发生。在偶然情况下损失和污染