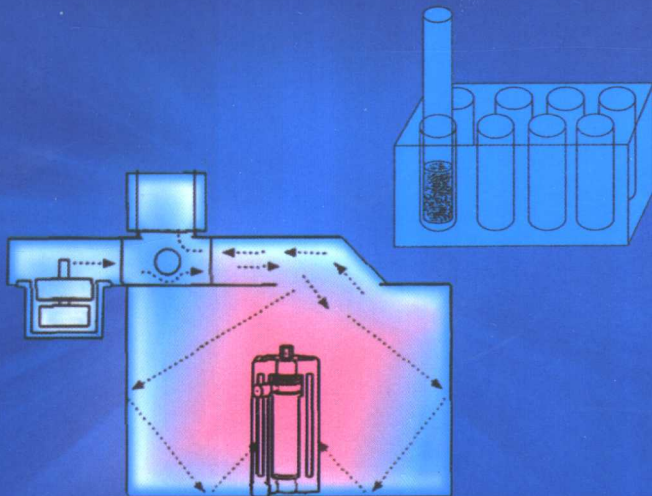


原子光谱分析技术丛书

原子光谱样品 处理技术

● 周天泽 邹 洪 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

原子光谱分析技术丛书

原子光谱样品处理技术

周天泽 邹 洪 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书是《原子光谱分析技术丛书》中的一本。

全书共分8章,结合原子光谱分析的特点,对各种常用的溶样方法如湿式、干式消解以及有关新技术如微波、超声的应用作了介绍,并讨论了溶样的机理;对不同类型的样品如无机和有机化工制品、岩矿和油品、环境物质和生物物质的处理分别作了阐述;对不同形态分析要求的样品处理作了专门探讨;还论述了与样品处理有关的前处理(分离、富集)、玷污与损失等问题。本书全面反映了国内外有关新成就、新技术,也包括了作者的一些相关研究成果,尤其对溶样机理和形态分析等新内容进行了较深入讨论。

由于样品处理对分析化学测试有普遍意义,因此,本书可作为从事分析测试的专业人员和科研人员的专业参考书,也可作为大专院校分析专业师生的教学参考书,还可作为一般分析人员进修提高的自学参考书。样品处理问题本身的实践性较强,因此本书对广大实验室工作者及化验员也有裨益。

图书在版编目(CIP)数据

原子光谱样品处理技术/周天泽,邹洪编著. —北京:
化学工业出版社, 2006.4

(原子光谱分析技术丛书)

ISBN 7-5025-8597-4

I. 原… II. ①周…②邹… III. 原子光谱-光谱分
析 IV. 0657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 040782 号

原子光谱分析技术丛书 原子光谱样品处理技术

周天泽 邹 洪 编著

责任编辑:杜进祥

责任校对:凌亚男

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)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

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

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 12½ 字数 356 千字

2006年7月第1版 2006年7月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8597-4

定 价: 29.00 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

序

原子光谱分析是分析化学的重要分支学科,是广泛用于物质无机组分分析最有效的方法之一,是地质、冶金、矿山、机械、环境、医药、法医、商检等部门的实验室中重要的分析检测手段。近年来,随着原子光谱与流动注射、氢化物发生、色谱等联用技术的发展,原子光谱在元素形态分析方面正在发挥日益重要的作用。

然而,近年来生命科学、化学生物学等的热潮对分析化学的影响可以说是巨大的。细胞、生物大分子、基因组、蛋白质组等的分析检测成了分析化学的热点甚至焦点。相形之下,长于元素检测特别是金属元素检测的原子光谱分析似乎是被“冷落”了。事实上,生物体中没有众多的元素就没有生命,某些元素多了就会影响或危及生命。可见连生命科学都离不开原子光谱分析,更不用说其他了。我们说的原子光谱分析是 *analytical atomic spectroscopy* 的通俗称谓,它应该包括元素质谱分析(如等离子体质谱)和 X 射线荧光光谱分析等。近几年出版的有关原子光谱分析的图书也相对较少,更缺少比较系统、全面地介绍当代原子光谱分析技术的图书。

正当人们在讨论“*Atomic Spectrometry: Is the End Near?*”^①“*Analytical Spectroscopy: Are there any stones unturned?*”^②“*Atomic Spectroscopy: A dying horse?*”^③的时候,化学工业出版社为适应国内原子光谱分析发展的需要,组织各方面的力量,“老

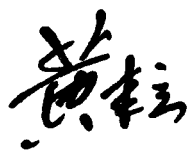
① G. Hieftje. Guest Editorial. *Appl. Spectrosc.* 2000, 54 (3), 88A~89A

② M Blade. paper presented at 83rd Canadian Society for Chemistry National Meeting. Calgary, AB; May, 2000

③ 黄本立. 大会报告. *Analytical China 2002 International Symposium*. Shanghai; Sept, 2002

中青”三结合，撰写了这套《原子光谱分析技术丛书》，真是可喜可贺。丛书由邓勃教授任主编，包括《等离子体发射光谱分析》（辛仁轩），《原子吸收光谱分析》（邓勃，何华焜），《原子荧光光谱分析》（郭旭明），《原子光谱形态分析》（张新荣），《原子光谱联用技术》（严秀平），《原子光谱样品处理技术》（周天泽、邹洪）等。他们以“简明实用，选材新颖，通俗易懂，特色鲜明”为主导思想，详细地阐述原子光谱分析的基本原理、实验技术和方法，介绍了原子光谱领域的最新成果，在书中也融入了各位作者的研究成果和经验。我相信广大从事原子光谱分析的工厂企业的技术人员、科研院所的科技人员和大专院校相关专业的师生都能从本丛书中受益。同时我希望这套丛书将来还会陆续增添诸如《激光原子光谱分析》、《等离子体质谱分析》^①、《X射线荧光光谱分析》^②和《冶金和机械工业用的原子光谱分析》等内容，以满足不同读者群的需要。

中国科学院院士



2004年4月于厦门大学

① 该书已纳入我社《质谱技术丛书》，由邵宏翔主编，即将出版。——出版者注

② 该书已纳入我社《分析仪器使用与维护丛书》，由罗立强主编，即将出版。——出版者注

前 言

在过去的几十年里，原子光谱法、色谱法以及其他分析技术得到了突飞猛进地发展。其中原子光谱法具有高分辨率、高灵敏度以及可自动分析的特点，可对各类样品中各种金属元素的快速、定量测定，且其检测能力很高，可达到 ng/L 或更低。

在传统的化学分析测试中，人们通常是以一定元素的有关性质及总含量或总浓度为首要任务。然而随着现代生物化学、药理学、材料学就表面科学的发展，越来越多的元素化合物的新作用被发现，为了了解元素的不同形态在环境、临床和营养体系中所起的作用，就要求确定同一元素的不同价态、不同价态对应的不同物种的形式及含量。所以形态分析是 21 世纪分析化学、环境化学及生物医学研究的重要发展方向之一。原子光谱与色谱技术如气相色谱、液相色谱、毛细管电泳等，结合各种新型的分离技术如溶剂萃取、加速萃取、微波萃取、固相萃取和超临界流体萃取等联用，进一步推动了形态分析的研究。

在对样品中元素的总量或形态分析中，样品处理是一项重要的内容之一。它在分析化学和测试技术中是一个面广涵深的课题，且新信息层出不穷。本书共分 8 章，第 1 章绪论，结合原子光谱法概述了样品处理的特点；第 2 章样品的常规分解方法，详述了溶样的传统的、经典的迄今仍在广泛应用的基本方法；第 3 章溶样机理及样品分解的某些新技术，首次较系统地介绍了样品分解的物理和化学机制；第 4 章不同类型样品处理的特点，讨论了不同研究对象的样品处理要求；第 5 章样品处理中的分离与富集技术，论述了在溶样以后到进行原子光谱测定前的预处理模式；第 6 章形态分析中的

样品处理，阐述了形态分析这一分析化学的新课题中对样品处理的特色；第7章几类特定样品形态分析的样品处理，简介了天然水、土壤和中草药中痕量成分分析的样品处理的某些特点；第8章样品处理的其他问题，探讨了样品处理中玷污、损失和标准物质应用时应注意的诸多方面。

本书在20世纪70年代的一篇当时较有影响的环境分析监测中样品处理的论文基础上，参照在80年代和90年代几次待成书的框架构建。本次写作时，由我们两人共同拟好提纲，收集和整理资料，最后经多次修改。在撰写过程中特别得到丛书主编邓勃教授和本书责任编辑的指导，在此谨致敬意。在成文时引用了大量国内外公开发表的资料，在此特向这些文献的作者致谢。我们尤其希望弘扬我国广大化学同行的新成果，虽经竭诚尽力，但限于水平，挂一漏万，实际所为，极其有限。

本书虽酝酿多年，但实际成篇却很仓促，受学识、经验、信息和能力所限，谬误和不妥之处实难幸免。恳望各界专家、读者批评指正。

编著者

2006年1月

原子光谱分析技术丛书

邓 勃 主编

各分册主要编写人员：

《原子吸收光谱分析》	邓 勃 何华焜
《等离子体发射光谱分析》	辛仁轩
《原子荧光光谱分析》	郭旭明
《原子光谱形态分析》	张新荣
《原子光谱联用技术》	严秀平
《原子光谱样品处理技术》	周天泽 邹 洪

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 原子光谱分析样品处理的特点	1
1.2 样品处理的一般原则	3
1.2.1 样品处理的一般目的	4
1.2.2 样品处理的注意事项	5
1.3 各类样品的处理与保存	8
1.3.1 样品的分类	8
1.3.2 样品采集后的处理	9
1.3.3 各类样品的处理与保存	11
1.4 原子光谱分析样品处理方法的发展趋势	16
参考文献	16
第 2 章 样品的常规分解方法	18
2.1 溶解和稀释	19
2.1.1 溶解	19
2.1.2 稀释	20
2.2 湿法分解	21
2.2.1 常压消解	21
2.2.2 酸性溶剂	25
2.2.3 其他溶剂	38
2.3 高压分解	41
2.4 蒸气分解	45
2.5 干灰化法	47
2.5.1 高温干灰化法	47
2.5.2 燃烧分解	51
2.5.3 低温灰化法	52
2.6 熔融分解法	53
2.6.1 酸性熔剂	56

2.6.2 碱性熔剂	58
2.6.3 络合性熔剂	62
2.6.4 还原性熔剂	64
2.6.5 烧结	66
参考文献	70
第3章 溶样机理及样品分解新技术	72
3.1 溶样机理探讨	72
3.1.1 物理作用	72
3.1.2 化学作用	82
3.2 样品分解的新技术	99
3.2.1 UV 消解	100
3.2.2 酶水解法	102
3.2.3 微波分解	104
3.2.4 超声波萃取	112
3.2.5 激光烧蚀 (LA)	115
参考文献	115
第4章 不同类型样品的处理	118
4.1 冶金和化工制品	118
4.1.1 无机和有机化工制品	118
4.1.2 催化剂	121
4.1.3 石油制品	123
4.2 岩石和矿物	124
4.2.1 酸溶法	124
4.2.2 碱熔法	125
4.2.3 多种方法结合	126
4.3 环境样品	128
4.3.1 大气	128
4.3.2 水	132
4.3.3 固体物质	133
4.4 生物质	140
4.4.1 生物体液和组织	142
4.4.2 食品	154
参考文献	156
第5章 样品处理中的分离与富集技术	160

5.1 分离与富集方法的基本原理	161
5.1.1 分离方法的分类	161
5.1.2 分离需考虑的主要因素	162
5.2 沉淀法	163
5.2.1 基体沉淀	163
5.2.2 共沉淀	164
5.3 挥发法	166
5.3.1 简易挥发法	166
5.3.2 化学挥发法	167
5.4 萃取	173
5.4.1 萃取体系	174
5.4.2 液-液萃取	176
5.4.3 加速溶剂萃取 (accelerated solvent extraction, ASE)	182
5.4.4 微波萃取	185
5.4.5 超临界流体萃取 (SFE)	186
5.5 固相萃取	189
5.5.1 液-固萃取	193
5.5.2 固-液提取	194
5.5.3 利用生物体富集	195
5.6 固相微萃取 (SPME)	196
5.7 浮选法	199
5.8 吸附法	205
5.8.1 静态吸附法	205
5.8.2 动态吸附法	212
5.9 电化学沉淀及分解	220
5.9.1 电沉积法	220
5.9.2 汞齐法	222
参考文献	222
第6章 形态分析中的样品处理问题	228
6.1 形态分析的意义	228
6.1.1 形态的分类	229
6.1.2 形态分析的特点	230
6.1.3 原子光谱法在形态分析中的作用	232
6.2 形态分析中的样品处理技术	236

6.2.1 气体样品	238
6.2.2 水样	239
6.2.3 沉积物和土壤	242
6.2.4 生物样品	242
6.3 形态分离方法	244
6.3.1 溶剂萃取	244
6.3.2 加速萃取技术	249
6.3.3 衍生化技术	251
6.4 金属污染物及其烷基化合物的样品处理	255
6.4.1 砷形态分析的样品处理	258
6.4.2 汞形态分析的样品处理	262
6.4.3 烷基铅分析的样品处理	266
6.4.4 铬的价态测定中的样品处理	268
6.4.5 硒形态分析的样品处理	270
6.4.6 锡和锑形态分析的样品处理	273
6.4.7 铝形态分析的样品处理	276
参考文献	279
第7章 特定样品形态分析中的样品处理	285
7.1 天然水	285
7.1.1 滤膜过滤	285
7.1.2 颗粒态金属的提取和分析程序	286
7.1.3 溶解态金属的形态分析	291
7.2 沉积物及土壤中重金属元素形态分析	292
7.2.1 一步提取法	293
7.2.2 连续提取	302
7.3 中草药微量元素形态分析	315
7.3.1 中草药微量元素	315
7.3.2 微量元素形态特点	317
7.3.3 形态分析方案	320
参考文献	323
第8章 样品处理的其他问题	326
8.1 样品处理的损失	326
8.1.1 挥发损失	326
8.1.2 吸附损失	333

8.2 样品处理的玷污	341
8.2.1 工作环境的玷污	341
8.2.2 容器玷污	345
8.2.3 试剂玷污	351
8.3 某些特定要求的样品处理	355
8.3.1 价态和形态保存中的样品制备	355
8.3.2 标准样品的制备及其处理特点	359
8.4 样品导入	363
8.4.1 直接固体进样和悬浊液进样的特点	363
8.4.2 样品制备中应注意的问题	365
8.4.3 进样方式	369
8.5 样品处理方法学探讨	373
8.5.1 样品制备是分析方法的重要程序	376
8.5.2 多种消解方法的联合使用	377
8.5.3 消解方法的评价	378
参考文献	379

第 1 章 绪 论

在众多分析技术中，原子光谱法在痕量金属元素的分析中发挥了巨大的作用，所涉及的领域包括冶金、地质、石油、化工、生物、医药、刑侦和食品卫生等，样品种类有岩石、矿物、金属合金、化工样品、土壤、水系沉积物、农作物以及人和动物的毛发、血液、组织、器官等。因此，迫切需要结合各类原子光谱法的特点对样品处理技术进行系统的探讨。

1.1 原子光谱分析样品处理的特点

和其他化学分析测试一样，原子光谱法中所谓样品处理就是将样品转变成适宜测试的对象。它通常包括：将样品转化为与所用的测定技术相匹配的形式（一般为溶液）；将基质破坏和简化（矿化、干燥、干灰化）；分离或浓缩等适宜的转化步骤和转化获得物的保存。长期以来，由于湿法化学分析在分析测试中占有重要地位，于是认为样品处理就是将样品溶解转变成适于操作的溶液，也叫做溶样^[1]。近二十年来，随着现代化科学技术的进步和生产实践的需要，干法和无破损分析得到很大发展，例如在环境污染物分析中，许多痕量气体成分的监测以及在催化剂研究中活化中心组成的确定，都是用干法及无损方式进行的。

原子光谱分析样品处理的特点如下。

(1) 样品涉及范围极为广泛 一般在实验室用原子光谱分析的样品有：水溶液、有机液体、无机固体、有机固体、气体。

对于水溶液样品，如原始或处理过的水样、海水、生物体液、饮料等，通常只需要简单的处理（如稀释或酸化），有时需要加入缓释剂或络合剂就可以直接测定。

对于有机液体，如石油产品，可以直接导入或加入适当的有机溶剂（如对二甲苯、*n*-庚烷、环己胺、甲基异丁酮等）来调节黏度。所选择的溶剂应该能够较好地溶解或与样品混合；在实验条件下能够很好地燃烧且无毒，或燃烧的产物及副产物也不会产生有毒气体；不应产生背景干扰；价格低廉。

对于无机固体，如矿石、土壤、合金和陶制品等样品，需要进行溶解使之转化为适合于测试的溶液，溶解的方法有干法、湿法或微波消解。对有些无机固体样品，也可采用固体直接进样或悬浮进样的方式，这种方式与湿法相比简化了样品制备步骤，减少了潜在的污染和稀释效应。

对于有机固体，如生物固体、组织、植物器官、食品和高聚物等，也可用于干法、湿法或微波消解等方法处理。

对于气流或大气样品，先用滤膜过滤，然后用硝酸洗脱或溶解，用标准加入法进行测定。

(2) 对样品的检测能力越来越强 早期的火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 对于不同的具体样品，可检测从 $\mu\text{g/L}$ 到 mg/L 的元素，其后的电热原子吸收光谱法 (ETAAS) 能测定含量平均在 $\mu\text{g/L}$ 的样品，不过，原子吸收法 (AAS) 仅局限于测定金属元素。在同一时期出现的等离子体-原子发射光谱法 (ICP-AES) 具有介于 FAAS 和 ETAAS 之间的检测能力。在 20 世纪 80 年代，等离子体激发源和质谱相结合的仪器 (ICP-MS) 首次实现了商品化。ICP-MS 的检测能力很高，可达到 ng/L 或更低。这使人们能够更深入地了解在环境中生物地球化学的循环和过程、药物和食物在人体内的代谢。

(3) 形态分析样品成为重要对象 目前原子光谱的分析不仅注重样品总含量和总浓度的测定，而且注重样品的形态分析。形态分析将是未来的主要研究内容之一，是 21 世纪分析化学、环境化学及生物医学研究的一个重要发展方向。这是因为某一元素在环境中的生理功能、在生物体中的积累能力或毒性在很大程度上与该元素存在的物理、化学形态有关。当前原子光谱分析仪器的发 展趋于自动化、微型化^[2]。同时由于联用技术的发展，特别是原子光谱与各种分离方法的联用，如与色谱技术（如气相色谱、液相色谱、毛

细管电泳等)及其他多种新型分离技术(如溶剂萃取、加速萃取、微波萃取、固相萃取和超临界流体萃取等)的联用,进一步推动了形态分析的研究。

(4) 样品处理技术全面进步 原子光谱分析中的样品处理方法进展很快,正朝着简单、快速、高效、在线化和自动化方向发展,要求样品处理方法不破坏被分析物的形态,减少污染,可使分析物与基体有效分离并提高分析灵敏度。另外,流动注射、微波消解等技术与原子光谱法的联用加速了样品处理和分析的速度。可以预计,与流动注射相结合的在线样品处理技术及采样、稀释、加试剂、反应、分离、检测等集成化乃至以生物芯片为基础的微全分析系统(μ -TAS)将成为今后研究与应用的热点^[3,4]。

1.2 样品处理的一般原则

本书论及的“样品处理”的前提是已经得到了有代表性的、均匀的、尺寸合适的样本即实验室样品。所谓代表性,是指样品的组成代表一定范围的测试对象,即它与所采集的整体物料相同;而均匀性则表示样品各处的物理性质和化学组成相同;尺寸合适是指固体颗粒的大小符合已选定测试方法的溶样要求。这三者属于样品的采集和实验室加工。应该注意的是,采样对分析测试结果的精密度和准确度都是非常重要的,甚至是决定性的因素,在采样中引入的误差越小,则样品越有代表性也越能保证均匀性,因而采样是整个分析测试全过程的有机组成环节之一,理应得到分析测试工作者的充分重视。但由于采样很复杂,有待专门论述,本书的有关讨论是在已采集到的实验室样品基础上进行的。

前面已提到,原子光谱法样品处理的对象很广泛,除金属、能源、新材料外,还包括大气、水、土及生物圈的有关物料,既有无机成分也有有机成分。尽管各行业领域以及各次分析测试的具体要求各不相同,但得到一个适宜和便于检测的测试对象是共同的要求。为了满足这个共同要求,需要确定样品处理的一般目的和注意事项^[5,6],作为样品处理工作的总则。

1.2.1 样品处理的一般目的

样品处理应该在待测组分的回收率、干扰、检测浓度和费用(包括时间)等方面取得最佳结果。

(1) 回收率最高 这是样品处理应该达到的第一个目的。在溶样过程中,待测成分应不受损失;如有损失,则应确定损失了多少。损失的定量测定叫作操作的回收,回收率(%)用下式表示:

$$\text{回收率} = \frac{\text{实际测得量}}{\text{加入量}} \times 100\%$$

式中,实际测得量是指扣除固有量后的回收量,它是用单个待测成分加入合成样品或标准样品中,按实际分析测试步骤进行全过程操作而测定的,用特定待测成分的未损失量来表征。回收率是一定分析测试方法准确性的标度。几乎任何分析测试过程都会有损失,样品处理中为最主要的损失有挥发、夹带、吸附、包藏等。例如当用非氧化性酸溶解合金样品时,砷、磷、硫、硅、硒都可能以氢化物形式逸出;蒸发时或在有气体(如二氧化碳、硫化氢)释出的反应中,溶液中的其他成分可能会被气流夹带飞出;溶样时所用容器可能会对痕量成分产生吸附;不洁的残渣中可能包藏了该进入溶液的组分。这些损失都会直接影响到回收率。

(2) 干扰最小 消除干扰是某些分析测试全过程中的必要步骤,而样品处理作为消除干扰的手段或其先行的步骤,对干扰的消除影响很大。干扰的规定与所用的测试方法有关。几乎所有的检测方法或多或少可对几种分子、原子(或其他粒子)或同一元素的不同物种作出响应,对于预期的被检测成分而言,其他同时给出信号的物质均被认为是测试中的干扰。如果在样品处理中能尽可能多地排除干扰,那么不仅对其直接和后续步骤的干扰消除,而且对最后的检测方法的确定,都会提供有益的信息。在考虑最大限度地消除样品中固有干扰的同时,还要特别注意防止在样品处理过程中引入新的干扰。这类新的干扰主要来自分解用的试剂中的杂质、工作环境的灰尘、所用容器的受蚀物等,也就是所谓玷污。严格地说,任何分析测试全过程的任何环节,都会存在玷污,因而导致干扰。样品处理是分析测试全过程中最耗时、耗试剂、加热温度最高的一