

中央财政支持地方高校改革发展专项
辽宁省大型科学仪器设备共享服务平台项目(2016LD0112)

无机元素原子光谱 分析样品预处理技术

吴瑶庆 孟昭荣 / 著

The Sample Pretreatment Technology for
Inorganic Element Atomic Spectrometry



 中国纺织出版社有限公司

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

无机元素原子光谱 分析样品预处理技术



Inorganic Element Atomic Spectrometry

ISBN 978-7-5180-6627-8



定价: 88.00元

中央财政支持地方高校改革发展专项

辽宁省大型科学仪器设备共享服务平台项目 (2016LD0112)

无机元素原子光谱分析样品预处理技术

吴瑶庆 孟昭荣 著

 中国纺织出版社有限公司

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

内 容 提 要

本书主要介绍无机元素原子光谱分析的样品预处理技术。

书中就样品的采集保存、常规处理、酸化消解、干灰化法消解、微波消解、分离富集技术、各类样品元素及元素总量的原子光谱分析中样品预处理、原子光谱分析中各种无机元素和元素形态的样品预处理的前沿理论进行了系统梳理,结合作者多年的科研、教学与生产实践经验,概括出无机元素原子光谱分析样品预处理的有效方法,并对目前元素原子光谱分析样品预处理新技术等问题进行了归纳总结和展望。

本书适合原子光谱分析样品预处理技术及相关专业的人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

无机元素原子光谱分析样品预处理技术/吴瑶庆,
孟昭荣著. --北京:中国纺织出版社有限公司,
2019.10

ISBN 978-7-5180-6627-8

I. ①无… II. ①吴… ②孟… III. ①无机化学—原子光谱—光谱分析 IV. ①061 ②0657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 190291 号

策划编辑:孔会云 责任编辑:陈怡晓
责任校对:王花妮 责任印制:何建

中国纺织出版社有限公司出版发行
地址:北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码:100124
销售电话:010—67004422 传真:010—87155801
<http://www.c-textilep.com>
中国纺织出版社天猫旗舰店
官方微博 <http://weibo.com/2119887771>
北京玺诚印务有限公司印刷 各地新华书店经销
2019 年 10 月第 1 版第 1 次印刷
开本:710×1000 1/16 印张:18.75
字数:308 千字 定价:88.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

前 言

随着社会发展和科技的进步,现代分析手段也越来越向低污染、高效率、高精密度、高准确性、高自动化方向发展。无机元素原子光谱分析测试涉及各行各业,各学科的发展大都离不开分析测试。尤其是人们对所赖以生存的环境提出了更高的要求和对健康等自身的生活品质越来越重视,除了人们主观的体验以外,还需要先进的科学技术给予更加直观、更加明了、更加客观的证明。原子光谱分析测试的样品来自多方面,组成和结构也各不相同,其复杂程度不言而喻。由于无机元素样品分析的复杂性,要求样品在分析测试前必须进行预处理。现代分析技术的高速发展和学科间的交叉,许多新的预处理方法和分离技术相继出现,为无机元素样品分析选择预处理方法创造了良好的条件。对一项分析任务而言,分析方法一旦确立,就要采用相应的样品处理方法,使处理后的样品不含或少含干扰组分。预处理方法的合适与否,不仅关系到处理成本,也关系到样品预处理的速度和质量,从而决定了分析测试的效率、准确度和可靠性。

样品预处理是指样品的制备和对样品中待测组分进行提取、净化、浓缩的过程。样品预处理的目的是消除基质的干扰、保护仪器、提高分析的准确度、精密度、选择性和灵敏度。复杂样品的预处理是现代分析方法中最薄弱的环节,无机元素分析测试的效率主要基于样品的预处理。样品预处理越来越成为现代分析方法发展的制约因素。制备有代表性的分析测试样品是样品预处理的一个重要环节,直接影响检测结果的准确性、可靠性和有效性。样品制备过程中,要防止待测组分发生变化、污染和损失,否则会导致检测结果的错误和无效。对于农产品、食品、生物医药和环境等样品,由于基质复杂、目标化合物检测限量日趋严格,如铅(Pb)限量为 $0.01\mu\text{g/mL}$,某些残留危害物在食品、农产品和环境中的浓度极低,含量在 ng/kg 数量级。对于某些复杂基质的样品,需要同时检测多种无机元素,而各目标元素及化合物的性质(如极性、沸点、热稳定性等差异极大),需要选择适宜的样品预处理方法和技术,使所检测目标元素的回收率达到标准方法的要求。在选择样品预处理的方法时,尽量不使用价格昂贵的专用设备;试剂和吸附剂纯度高,最好不需要再纯化处理,价格适中;预处理所用的有机溶剂少或者不用;预处理不强调将试样基质全部分离,但基质剩余的部分在分析测试过程中不影响目标元素的定量,基质剩余部分尽量不污染光学系统和检测器,即使污染也能通过简单的清洗

去除等。总之,随着现代光电技术和计算机技术的高速发展,无机元素样品原子光谱分析预处理技术与之结合,将向着绿色、高效、自动化和智能化方向发展,最终实现无样品预处理直接检测的终极目标。

为了更好地帮助从事原子光谱分析工作者解决元素原子光谱分析工作中遇到的问题,在中央财政支持地方高校改革发展专项、辽宁省科技厅大型仪器平台和丹东市科技局的支持下,作者及辽东学院农产品质量安全检测技术研发团队结合 20 余年的无机元素原子光谱分析预处理实践体会和近 35 年来各类样品的无机元素光谱分析经验,对建立样品无机元素的光谱分析一般程序、无机元素样品预处理的基本方法和常用的分离技术、各种无机样品和有机样品无机元素及元素形态分析的预处理方法选择及适用范围进行了系统的研究,从无机物到有机物、从传统方法到新技术、从理论探讨到实际应用相结合等角度,进行了系统的梳理总结,并以简明的文字和图表阐释了无机元素原子光谱分析检测中各类样品预处理与富集分离技术,结合各种原子光谱测试手段和各类分析对象,较详细地讨论了各种情况下样品的无机元素预处理特点、损失、玷污以及分析操作的有关问题,以满足广大无机元素原子光谱分析工作者对无机元素原子光谱分析的样品预处理技术升级的迫切需要。

全书对无机元素原子光谱分析样品预处理和分离方法作了比较系统的总结和论述,共分十三个部分,主要内容依据预处理的样品特点分为物理预处理与分离法和化学预处理与分离法两大类。物理预处理与分离法是依据被分析对象所具有的某物理性质的差异所建立的预处理与分离方法。化学分离法则是依据被预处理与分离对象所具有的某化学或物理化学性质的差异所建立的预处理与分离方法。本书在撰写过程中除了使用作者自己的数据和文献之外,还参考了国内外专家学者的论文和著作。

由于作者及团队的能力和知识所限,无机元素原子光谱分析样品预处理技术的研究和实践过程中尚存一定的局限性,加之本书涉及的知识范围广泛,难免存在错误和不足之处,仅供原子光谱分析工作者参考试用,书中的观点和论述难免疏漏,敬请读者不吝指正。

本书撰写过程中,得到了辽东学院化学工程学院路艳华教授的鼓励、支持和帮助,在此表示衷心感谢。

吴瑶庆

2019. 7. 20

目 录

第一章 绪论	1
第一节 无机元素原子光谱分析样品预处理的意义	2
一、无机元素原子光谱分析样品预处理的普遍性	3
二、无机元素原子光谱分析样品预处理的重要性	6
第二节 无机元素原子光谱分析样品预处理的基本方法	7
一、无机元素原子光谱分析样品预处理总的原则	8
二、无机元素原子光谱分析样品预处理的目的	9
三、无机元素原子光谱分析样品预处理的特点	10
四、无机元素原子光谱分析样品预处理方法的选择、评价依据和准则	16
第三节 无机元素原子光谱分析样品预处理的常用设备	16
一、无机元素原子光谱分析样品预处理的常见容器	16
二、无机元素原子光谱分析样品预处理的主要装置	18
第四节 无机元素原子光谱分析样品预处理的前期准备	19
一、器皿的选择	19
二、实验室常用洗液的配制及使用	19
三、水及试剂的选用	21
四、器皿的清洗	21
第二章 样品的采集和保存	24
第一节 概述	24
一、样品的分类	24
二、样品采集的基本原则	25
三、样品采集的主要条件	25
四、样品采集的一般方法	26
五、样品采集的基本步骤 (图 2-4)	27
第二节 样品的采集	28

一、样品采集的前期准备	28
二、样品采集的主要方法	29
三、样品采集后的处理	34
第三节 样品的常规处理方法（物理处理）	35
一、粒状样品的粉碎与缩分方法	35
二、样品的过筛方法	36
三、样品的干燥方法	37
四、样品的溶解方法	37
五、样品的稀释方法	38
六、样品的稀释注意事项	38
第四节 样品的保存与运输	38
一、样品保存的目的、原则和条件	39
二、样品存放容器的要求、选择和洗涤方法	39
三、样品常用的保存方法	40
四、运输样品的基本要求	41
第五节 样品的管理	41
一、现场采样记录	41
二、样品的标识	41
三、样品的标识系统及其意义	41
 第三章 酸化消解法样品预处理技术	43
第一节 概述	43
一、酸化消解常用的方法	43
二、酸化消解法的适用范围	43
三、酸化消解法的特点	44
四、酸化消解法常用试剂	44
第二节 酸化消解法混合酸体系	45
一、酸性溶剂体系	45
二、酸性试剂与氧化剂的复合体系	47
第三节 常压酸化消解法	49
一、常压酸化消解法及应用	49

二、常压酸化消解法影响因素	56
三、常压酸化消解法的操作要点	56
四、常压消解法的注意事项	57
第四节 高压酸化消解法	57
一、高压酸化消解法及应用	57
二、高压酸化消解法影响因素	58
三、高压酸化消解法的操作要点	58
四、高压酸化消解法的注意事项	59
五、酸化消解法的样品损失	59
 第四章 干灰化法样品预处理技术	 61
第一节 概述	61
一、干灰化法常用方法	61
二、干灰化法适用范围	61
三、干灰化法特点	61
四、干灰化法常用助灰化剂	62
五、干灰化法操作要点	63
第二节 常压高温干灰化法	63
一、概述	63
二、常压高温干灰化法影响因素	63
三、溶解灰化残渣酸的选择	64
四、常压高温干灰化法操作要点	65
五、常压高温干灰化法注意事项	65
六、常压高温干灰化法特点	65
七、常压高温干灰化法应用实例	66
八、熔融分解法	68
第三节 高压釜分解法	72
一、概述	72
二、高压釜分解法特点	72
三、高压釜分解法常用酸	72
四、高压釜分解样品影响因素	72

五、分解玻璃和陶瓷试样的操作步骤	73
第四节 低温干灰化法	73
一、概述	73
二、低温干灰化法的特点	74
三、低温干灰化法应用	74
四、密闭体系燃烧法	75
五、酵母发酵分解法	77
第五章 微波消解技术及应用	78
第一节 概述	78
一、微波消解样品原理	78
二、微波消解样品的特点	79
三、各种材料与微波作用及设备	82
四、影响微波消解的因素	83
五、微波消解方法	85
第二节 高压微波消解法	86
一、密闭（高压）微波消解特点	87
二、密闭（高压）微波消解过程	88
三、微波消解仪使用注意事项	89
第三节 微波消解技术在原子光谱分析中的应用	90
一、微波消解在食品和农产品领域的应用	90
二、微波消解在环境领域的应用	92
三、微波消解在生物医药领域的应用	93
四、微波消解在石油化工领域的应用	93
五、微波消解在地质、冶金领域的应用	93
第四节 微波消解法应用实例	94
一、食品中金属元素微波消解预处理应用实例	94
二、样品中金属元素微波消解预处理应用实例（表 5-3）	95
三、地质样品微波消解实例	96
四、欧美国家微波消解预处理标准及分析方法	97

第六章 样品预处理中的分离和富集技术	99
第一节 概述	99
第二节 液相萃取技术	100
一、液—液萃取技术	100
二、液膜萃取技术	103
三、亚临界水萃取技术	104
四、超临界流体萃取技术	104
五、微波辅助萃取技术	106
六、超声波辅助萃取 (UAE) 技术	106
七、加速溶剂萃取 (ASE) — 固体、半固体样品预处理技术	107
八、固化悬浮有机液滴微萃取 (SFO—LPME) 技术	108
第三节 沉淀及共沉淀富集分离	110
一、无机共沉淀剂的富集分离	110
二、有机类沉淀或共沉淀剂富集分离	112
三、采用离线或在线操作的沉淀及共沉淀分离富集	113
四、共沉淀分离及其他分离	114
第四节 固相萃取技术	115
一、离心和沉淀	115
二、离子交换	115
第五节 室温离子液体萃取剂分离富集	117
一、离子液体萃取剂的理化特性	117
二、离子液体萃取剂用于分离富集金属离子	118
三、离子液体萃取剂分离富集在原子光谱中的应用	121
第六节 其他分离富集方法	126
一、吸附法	126
二、流动注射预富集法	126
三、衍生化及色谱法	127
第七章 无机元素形态原子光谱分析中样品预处理技术	134
第一节 概述	134
一、元素形态及部分元素常见形态	134

二、元素形态分析	135
三、元素形态分析的意义及必要性	136
四、元素形态分析的技术特点	139
第二节 元素形态分析中预处理技术	141
一、元素形态分析样品预处理所需仪器	141
二、元素形态分析样品预处理技术	141
三、几种元素形态分析的样品预处理	144
 第八章 元素形态原子光谱分析中的定量手段	150
第一节 概述	150
一、元素形态在原子光谱分析中的作用	150
二、元素形态原子光谱分析的计算法	150
三、元素形态原子光谱分析的实验方法	151
第二节 几种元素形态的原子光谱分析	159
一、汞元素的形态分析	159
二、砷元素的形态分析	161
三、铬元素的形态分析	163
四、硒元素的形态分析	164
五、铅元素的形态分析	166
六、锡元素的形态分析	167
七、锆元素的形态分析	168
八、铝元素的形态分析	170
 第九章 几种样品中金属元素形态原子光谱分析	173
第一节 概述	173
一、金属元素形态原子光谱分析的意义	173
二、金属元素形态原子光谱分析的必要性	174
第二节 环境样品中重金属元素形态原子光谱分析	175
一、天然水中重金属元素形态原子光谱分析	175
二、底泥和土壤中重金属元素形态原子光谱分析	179
三、大气中汞元素形态原子光谱分析	180

第三节 农产品和食品中重金属元素形态原子光谱分析	181
一、农产品和食品中砷元素的形态分析	181
二、农产品和食品中汞和铬元素形态分析	183
第四节 生物样品中汞元素形态原子光谱分析	184
一、鱼类样品中甲基汞分析	184
二、生物制品中汞元素形态的分析	185
第五节 玩具中铬元素形态原子光谱分析简述	186
 第十章 各类样品中不同元素原子光谱分析预处理技术	192
第一节 农产品样品的预处理	192
一、土壤及沉积物样品预处理方法	192
二、肥料及植物样品预处理	203
三、食品类样品中重金属测定的预处理 (GB 5009.12—2017)	209
四、饮品、油脂类及药物样品中重金属测定的预处理	209
第二节 环境样品的预处理	210
一、环境水样的预处理	210
二、固体样品的预处理	212
三、大气样品的预处理	213
第三节 生物样品及临床样品的预处理	214
一、尿、血、粪、浓汁植物浆汁及其他液体的预处理	215
二、毛、发样品的预处理	215
三、爪及指甲样品的预处理	215
第四节 地质矿物样品的预处理	215
一、酸化消解法预处理地质矿物样品	216
二、碱熔融分解法处理地质矿物样品	216
第五节 冶金和化工样品的预处理	217
一、无机和有机化工制品	217
二、轻化工样品的预处理	219
第六节 煤和石油产品的样品预处理	220
一、煤的样品预处理	220
二、石油产品 (原油和燃油) 的样品预处理	220

第七节 建筑材料样品的预处理	221
一、水泥样品的预处理	221
二、玻璃和陶瓷样品的预处理	222
三、涂料样品的预处理	222
 第十一章 样品中元素总量原子光谱分析的预处理技术	227
第一节 概述	227
一、样品中重金属总量的分析意义	227
二、样品中重金属总量的预处理方法	227
第二节 环境样品重金属总量测定的预处理	227
一、水样重金属总量的预处理	227
二、土壤和底泥样品重金属总量的预处理	229
第三节 生物、食品、饲料和肥料重金属元素总量测定的预处理	232
一、动物样品重金属元素总量测定的样品预处理	232
二、植物样品中重金属元素总量测定的样品预处理	234
三、食品、饲料和肥料中重金属元素总量测定的样品预处理	235
第四节 涂料和纺织品重金属元素总量测定的预处理	238
一、涂料重金属元素总量测定的样品预处理应用实例	238
二、纺织品中总铅和总镉含量	239
第五节 其他样品中元素总量的样品预处理	240
一、矿石和地质样品中重金属元素总量测定的预处理	240
二、冶金样品中重金属总量测定的预处理	240
第六节 欧洲 ROHS 指令样品测定方法	241
一、测试塑胶中总 Cd 含量	241
二、聚合性等材料重金属元素总量的预处理	241
三、沉积物、淤泥和土壤的酸化消解法	242
四、密闭容器在样品重金属元素总量预处理中的应用优点	242
 第十二章 无机元素原子光谱分析样品预处理方法进展	244
第一节 概述	244
一、无机元素原子光谱分析样品预处理现状	244

二、无机元素原子光谱分析样品预处理展望	245
第二节 非完全消解法	246
一、非完全消解法的原理	246
二、非完全消解法的特点	246
三、非完全消解法消解溶剂选择及干扰消除	246
四、非完全消解的操作方法	247
五、浓 HNO_3 — H_2O_2 —OP 消解体系的应用实例	247
第三节 炭化—酸溶法及应用	249
一、炭化—酸溶法原理	249
二、炭化—酸溶法特点	249
三、炭化—酸溶法消解溶剂选择	249
四、炭化—酸溶操作方法	250
五、炭化—酸溶法消解应用实例	250
第四节 富集及浊点萃取	250
一、在线富集	250
二、纳米材料富集	251
三、浊点萃取	251
第五节 悬浮液进样技术及应用	253
一、悬浮液进样技术	253
二、悬浮液进样技术操作步骤	254
三、悬浮液进样技术应用实例	254
第六节 浸提法和连续稀释校正技术	255
一、浸提法	255
二、连续稀释校正技术	256
第七节 超声波提取法和激光烧蚀技术	257
一、超声波提取法	257
二、激光烧蚀技术	259
第八节 碱消解法、湿式回流法和催化消解法	259
一、碱消解法	259
二、湿式回流消解法	260
三、催化消解法	260

第九节 紫外光解法和酶水解法	261
一、紫外光解法 (UV)	261
二、酶水解法	262
第十三章 样品预处理的其他问题	265
第一节 不同预处理方法的比较	265
一、干灰化法与酸化消解的比较	265
二、微波消解与干灰化法、酸化消解的比较	265
三、炭化灰化、微波消解、活性炭炭化灰化及燃烧炭化灰化比较	266
四、几种消解方法的特点	266
第二节 样品处理的损失与干扰	269
一、样品处理的损失	269
二、样品处理的干扰及消除	272
三、空白值	273
第三节 样品处理的玷污	273
一、工作环境的玷污	273
二、试剂的玷污	275
第四节 几种易损失元素样品预处理实例	275
一、砷和汞元素	275
二、铅、镉和铬元素	277
三、硒元素及硒元素形态	278
四、锡元素及锡元素形态	279
五、锑元素及锑元素形态	280
六、锆元素及锆元素形态	281
七、钾、钠和钙元素测定的样品预处理	282
八、贵金属元素	283

第一章 绪论

无机元素分析是以原子光谱分析为主要分析手段，原子光谱技术作为现代分析检测技术中的一个重要组成部分，是人们分析检测样品中的无机元素最常用的方法之一，在分析领域占据举足轻重的地位，而其发展也反映了分析技术的不断改革与创新。原子光谱法具有灵敏、快速、选择性高、操作方便等优点，被广泛应用于化工、石油、医药、冶金、地质、食品、农产品、生化及环境监测等领域，能测定几乎所有的金属及某些非金属元素。为了使测量结果具有代表性，必须保证样品均匀分布在溶液中。所以许多样品必须经过预处理才能测定，而不同的样品有不同的预处理方法，同一样品也有多种预处理方法，选择不同方法的依据就是方便、快捷，同时还要尽量减少试剂的用量，减少有效成分的流失。因此，样品预处理是原子光谱法测定的关键步骤之一，寻找简便有效的样品处理技术，一直是分析工作者研究的重要课题。

样品预处理使待测样品中金属离子形成可溶性盐转入溶液中供测试分析用，这个过程就是分析样品（试液）的制备，即预处理。它是元素光谱分析不可缺少的关键环节，也是整个分析过程中最费时、费力的环节，对分析结果的准确性具有直接影响。任何损失和玷污往往成为分析结果的主要误差源。追求无样品处理的直接分析是仪器分析发展的终极理想目标。

原子光谱具有多个分支领域，包括原子发射光谱（ICP—OES、ICP—MS），原子吸收光谱（AAS、GFAAS），原子荧光光谱（AFS）等原子光谱技术。应用原子光谱分析样品中无机元素的时间基本在 20~30min，样品微量元素检测可达 $10^{-9} \sim 10^{-13} \text{g}$ ，但是在进行实际样品元素分析时，实验前的样品预处理却存在不少问题，其分析误差的主要来源往往不在仪器本身，而在于样品（特别是固体样品）的预处理过程。有资料表明：有 70%~90% 的分析误差产生于样品的预处理上，有的样品预处理需大量的溶剂，处理时间很长（几小时乃至几十小时）占整个实验时间的 60%~70%，操作繁复非常容易造成二次污染、损失和环境污染，从而给分析检测带来较大误差，因此，为得到可靠的测试结果，对样品测试前的预处理提出了较高的要求，样品预处理越来越明显地成为制约原子光谱分析技术发展和应用的重要因素。高效、快速、绿色、操作简便，且不易产生二次污染的样品预处理方法，是元素原子光谱分析和其他分析方法过程中研究的重要课题。