

知识介绍

原子光谱分析中的样品处理技术*

孙大海 王小如 黄本立

(厦门大学化学系, 教育部分析科学开放研究实验室, 厦门, 361005)

摘要 介绍了原子光谱分析(原子吸收光谱、等离子体发射光谱及等离子体质谱等)中液体和固体样品的处理技术及其进展,重点介绍了几种新的、特别是用于元素形态分析的样品处理技术,如超临界萃取、亚临界水萃取、加速溶剂萃取、微波辅助萃取以及超声波辅助萃取等。

关键词 原子光谱分析 样品处理

应用现代化商品仪器进行实际样品分析时,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)的前处理过程^[1-2]。对于要求将固体样品处理成为溶液形式的常规原子吸收光谱法(AAS)、等离子体发射光谱法(ICP-AES)以及等离子体质谱法(ICP-MS)来说,情况更是如此。另一方面,目前国内用于质量控制的标准样品种类十分有限,而且价格比较昂贵。许多分析测试实验室在进行实际样品分析时无法进行质量控制,分析结果往往取决于分析者的经验,这就对样品的准备工作提出了更高的要求。近年来,由于生命科学及环境科学的发展,元素形态分析变得越来越重要。经典或常规的样品处理方法,由于容易导致待测物形态的改变或破坏,已不能满足要求,许多新的样品处理技术便应运而生。

样品的状态包括气态、液态及固态。不同的样品形态及待测成分,要求不同的处理方法。由于篇幅的限制,本文只介绍液体样品和固体样品的处理,而不再介绍对气态样品的处理问题。

1 液体样品

液体样品的处理首先应防止外部污染,尽可能减少容器对待测组分的吸附以及溶液成分的变化。大多数情况下,酸化、冷藏乃至冷冻手段是必须的,同时应注意避光及避免暴露在空气中。有些液体样品含有悬浮颗粒,如果需要分析颗粒中的有效成分,则需进行溶解或消化;否则应将悬浮颗粒除去,包括过滤、离心分离以及沉降(sedimentation)等。许多液体样品(如水样)可直接进样测定;有些样品(如尿样)经稀释后即可进样测定。有些样品因浓度低于仪器检测限,需进行预富集方能测定。富集方法包括蒸发、冷冻干燥、共沉淀、吸附、液-液萃取、固相萃取、离子交换以及泡沫吸附分离技术等。对于可形成氢化物的元素以及汞元素,可通过氢化物发生或冷蒸气技术达到提高灵敏度的目的。固相萃取在环境水样前处理方面应用较多。用于提取或富集金属有机形态的固相萃取技术包括液固萃取、微柱萃取、圆盘萃取以及固相微萃取。如样品中包

* 国家自然科学基金资助项目(编号 29875024, 29735160)

含有碍于进样或分析测定的有机成分(如油类、脂肪、类脂等),则应进行适当的分离或消化。分离的主要手段为液-液萃取,而消化则包括常压酸消化以及微波消解等。海水或某些环境水样往往含有高浓度盐分,许多情况下需进行基体分离以减少基体效应或避免堵塞。分离方法包括萃取、离子交换、沉淀、氢化物发生或冷蒸气技术等。

2 固体样品^[3]

对于固体样品,首先应使其达到均匀化。对于硬质样品,可采用碾压(mill)、研磨(grind)、粉化(pulverize)以及捣碎(crutsh)、手段;对于软质或半软质样品,则采用切碎(chop)、浸化(macerate)、掺合(blend)、切割(cut)、绞碎(mince)以及均质化(homogenize)等。样品均匀化以后的进一步处理随分析要求而异。对于总量测定,必须使样品完全分解,分解方法包括溶解(利用水、酸或碱溶液)、干灰化后酸溶解、消解(常压消解、增压消解和微波辅助消解)以及高温熔融等。如不要求进行总量测定,可以对样品进行固-液萃取、煮沸、索氏萃取(soxhlet extraction)、声波降解萃取(sonication extraction)、加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)、微波辅助(microwave-assisted processes, MAP)、溶剂萃取、超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)以及亚临界水萃取(subcritical water extraction, SWE)等。如果需要进行元素形态分析,则不能使用酸消化法。为了从某些样品(如生物样品)中提取金属形态化合物,还可以采用碱抽提法或利用酶(脂肪酶和蛋白酶混合物)的催化水解作用。固体样品转化为液态后,根据不同分析及灵敏度的要求,可能还需要进一步处理,包括稀释、浓缩(富集)以及分离等。均匀化及粉末化以后的样品,可与水或其他溶剂充分混合,形成浆状物(slurry),然后直接进样,此法在电热蒸发原子吸收光谱法(ETV-AAS)以及基于 EVT 的 ICP-AES 和 ICP-MS 中已得到实际应用。

3 几种重要的样品处理方法

3.1 超临界流体萃取(SFE)^[4-5]

超临界流体萃取是利用在临界温度及临界压力附近具有特殊性能的溶剂进行萃取的一种分离方法。其主要特点是传质速度快,穿透能力强,萃取效率高,操作温度低,选择性好,污染小,不破坏成分的结构或形态,样品消耗少以及无溶剂残留等。超临界流体是指超过临界温度与临界压力状态的流体。气体处于临界温度之上,无论压力多高也不能液化,这时称之为超临界流体。超临界流体兼有气、液两重性,密度接近液体而粘度和扩散系数又与气体相似,能迅速透入固体样品。常用的超临界流体有二氧化碳、乙烯、乙烷、丙烷、丙烯和氨等。二氧化碳最常用,因为它具有较易实现的临界温度(31℃)及压力(7.4MPa),毒性活性低,纯度高,价廉。样品(特别是生物样品)中的某些成分(如某些有机金属化合物),由于分子量较大,挥发度较小,通过水蒸汽蒸馏过程难以蒸发,但通过超临界流体萃取,则很容易提取出来。另外,超临界流体萃取技术很容易与其他分析技术在线联用。可以与 SFE 联用的技术包括,色谱技术(气相色谱、超临界流体色谱、高效液相色谱以及薄层色谱等),付立叶变换红外光谱,原子光谱(如原子吸收、等离子体发射光谱等),流速传感器以及核磁共振等。

SFE 商品仪器在国外已得到较广泛的应用,国内也有单位在研制,但离商品化还有一定距离。超临界流体萃取装置主要由高压系统、回流系统及萃取塔等组成。需要优化的参数包括密度、压力、温度、流速及萃取时间等。

环境保护组织及有关国家政府部门要求到本世纪末氯化溶剂的使用减少 95%,以减少环境污染。超临界流体萃取提供了替代传统溶剂萃取方法的可能性。除用于有机化合物的提取外,SFE 已被应用于痕量金属元素形态分析的固体样品处理。SFE 还具有其他一些特点,如主要参数压力和温度比较容易控制。在接近临界点处,只要温度和压力有微小的变化,超临界

流体的密度就会有显著变化,即溶解能力会有显著变化。因此萃取后很容易实现溶质和溶剂的分离。精确控制超临界流体的密度变化,还能得到类似精馏的效果,使溶质逐一分离。超临界萃取过程具有萃取和精馏双重功能,有可能分离一些难以分离的物质。超临界流体如二氧化碳用于一些热敏性物料的萃取,可以不必使用有毒溶剂。

SFE对化学成分的萃取能力取决于该成分在超临界流体中的溶解度、与样品基体的相互作用以及样品的粒度等。通常,样品颗粒越小,或被萃取物质分布于基体表面,则被萃取物质到达超临界流体相的内扩散路径越短,萃取越迅速、越完全。从不同类型样品中萃取同一物质的最佳萃取条件通常是不相同的。样品基体的物理形态对萃取也有重要影响。当超临界流体具有很高的溶解度时,可通过充分研磨样品,增加基体表面积或提高基体孔隙度来提高萃取速度。应注意的是,粒度小于 $50\mu\text{m}$ 的样品,在萃取池中有可能形成紧密层,导致超临界流体直接穿过,而不能与基体充分接触;颗粒太小,在加压过程中样品会从萃取池中喷出。

超临界萃取分为静态、动态或静动结合三种方式。动态萃取一般比静态萃取更完全,但需要大量超临界流体,而且对流体纯度要求很高,因为流体中的污染物最终会在收集器中富集。除痕量物质外,静态萃取一般不会引起污染。目前比较有效的方式是先静态萃取再动态萃取,这种模式可以结合两种方式的优点。萃取物的收集也直接影响SFE的效率。收集方法通常有液体收集和固体表面收集两种。收集温度、流速、萃取物挥发性、溶剂种类、萃取时间以及改性剂浓度等对收集效率都有重要影响。

超临界萃取的缺点主要是操作过程要在高压下进行,仪器成本较高。另外,超临界状态下物质的物性数据还有待进一步研究。

3.2 亚临界水萃取(SWE)^[6]

亚临界水萃取是指在高温状态下,用水作溶剂萃取固体或半固体样品中的有机物或有机金属化合物。它的原理是在高温条件下水的极

性会大幅度降低,从而可用于萃取极性或非极性有机化合物。水萃取的效率主要取决于萃取温度。压力对萃取效率影响不大,只要压力能使水在高温萃取条件下仍保持为液态即可。温度的设定主要取决于被萃取物质的极性,苯酚类化合物的有效萃取温度在 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 之间,而一些极性较弱的有机化合物则需要 250°C 的高温。从原理上讲,利用其他溶剂也可进行亚临界萃取,例如二氧化碳。但亚临界水萃取应用最多。亚临界水萃取可以与固相微萃取结合,用于某些微量或痕量成分分析,有良好的应用前景。应用固相微萃取技术可将许多成分富集 10^3 倍甚至 10^6 倍以上。萃取的微量痕量成分可直接用气相色谱法进行分离,然后由原子光谱法分析检测。

3.3 加速溶剂萃取(ASE)^[7]

加速溶剂萃取是近几年才发展起来的技术,法国已有商品仪器出售。ASE主要用于固体或半固体样品中有机物的分离,也可用于有机金属化合物形态分析时的样品处理。ASE是将固体样品封装于充满有机萃取液的样品柱内,在高于有机溶剂沸点温度($50\sim 200^\circ\text{C}$)及高压($500\sim 3000\text{psi}$)条件下,静态萃取 $5\sim 10\text{min}$;再利用压缩气体将萃取物从萃取池转移至收集杯。从原理上讲,ASE与亚临界萃取没有本质不同,ASE的主要优点在于萃取快速,不破坏成分的形态,萃取剂用量少。ASE的萃取过程与温度或压力有关。

在高温条件下,溶剂的溶解能力增强。温度从 50°C 升高到 150°C 时,葱的溶解度可以增加13倍,某些碳氢化合物的溶解度可增加几百倍。其次,萃取温度提高可使扩散速率加快。温度从 25°C 增加到 150°C 时,扩散速率可增加 $2\sim 10$ 倍。高温可以削弱van der Waals力、氢键以及溶质分子双极吸引等溶质-基体间的相互作用。另一方面,在高温条件下溶剂粘度降低,渗透能力以及萃取能力明显增强。温度从 25°C 升到 200°C 时,异丙醇的粘度可以降低90%。提高温度也可以减小溶剂、溶质和基体的表面张力,有利于溶剂溶质间的相互作用,加

强萃取作用。

高压可以保持溶剂的亚临界状态,即高于沸点时仍保持液态。另外,高压也有利于对基体微孔中分析物的萃取,可以使溶剂与基体的各个表面更充分地接触。

与经典萃取方法比较,ASE在萃取效率、萃取时间以及溶剂的使用量等方面都有重大改进。经典方法需要几个小时甚至更长时间的萃取过程,ASE几分钟内即可完成。ASE的缺点是不适于热不稳定成分的萃取。

3.4 微波辅助技术^[8-11]

微波是指频率在300~300 000MHz之间的高频电磁波。根据国际无线电公约,工业和科学研究可用的微波频率有4个:915±25、2450±13、5800±75和22125±125,其中最常用为2450±13MHz。微波频率与许多分子的振动频率相同,物质分子在微波电磁场作用下会发生瞬时极化。微波可以穿透玻璃、塑料、陶瓷等绝缘体制成的容器。当微波作用于水和酸性物质时,将被极性分子所吸收,因而物质很快被加热。微波加热不是以热传导、热辐射等方式由外向里加热,而是通过偶极子旋转和离子传导两种方式里外同时加热。

就原子光谱分析而言,微波辅助技术有固体样品直接微波处理、微波萃取以及微波消解。固体样品直接微波处理包括烘干、腊烧出、灰化、熔融、灼灼残渣等。微波萃取是通过萃取剂及微波发生条件的选定,使固体或半固体样品中的某些成分与基体物质有效分离,但不发生分解,以适应定性、定量分析的要求。微波酸消解是利用酸与样品中极性分子在微波作用下生成的大量热能,导致强的热对流,使试样与酸的接触面不断更新,从而加速样品的分解。目前,一般商品微波装置的功率都很高(百瓦级),能导致样品中绝大部分有机物发生分解,因此仅适于元素总量测定,无法用于元素形态分析。为适应固体样品中有机化合物的提取以及金属元素的形态分析,有人提出低功率聚焦微波技术(LPFM)。LPFM主要是通过某些条件的优化(包括微波功率、作用时间、微波传播介质以

及萃取增强试剂如酸或络合剂等),将低能量微波(60~150W)聚焦在样品上,以实现某种成分的选择性定量萃取。LPFM主要由磁电管、波导、控制系统、反应池、凝聚器等构成。法国一家公司已推出LPFM仪器,并被初步应用于Sn和Hg的形态分析。

3.5 超声波辅助萃取(UAE)^[12]

与微波辅助技术不同,超声波辅助萃取(Ultrasonic assisted extraction, UAE)是能量从外部向内部传递的过程。超声波并不能使样品分子极化,而是使溶液形成气泡,气泡爆裂时在相邻界面处产生极高的温度和压力,从而增强化学反应能力。另外,超声波的高频振荡可使固体样品分散,增大样品与萃取溶剂的接触面积,提高传质速率,使待测物质快速转入液相。超声波在对非均相化学体系比对均相化学体系效果更好,因为超声波可以促进乳化及两相间的质热传递,从而提高萃取效率。通常经典方法需要几十分钟乃至数小时的萃取过程,超声波辅助技术几分钟即可完成。

超声波辅助萃取方法的优点是价廉快速,简便安全,处理批量样品可以无人看守等。UAE的缺点是萃取效率取决于搅动力度,溶剂特性(如粘度、蒸气压以及溶解空气的浓度)对声阻抗有一定的影响等。UAE已被应用于环境样品分析中重金属的萃取。

4 展 望

原子光谱分析中的样品处理方法正朝着简单、成本低、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、可以做微样品处理,能使分析物与基体有效分离并能提高分析灵敏度。因此,低功率聚焦微波技术、超临界流体萃取、加速溶剂萃取技术,以及结合流动注射的在线样品处理技术,将成为研究与应用热点。

参考文献

- 1 Hoening M, de Kersabiec A M. Spectrochim Acta, 1996, 51B (11) : 1297

- 2 孙大海, 王小如, 黄本立. 全国第六届原子光谱分析会议文集. 1998: 14
- 3 Luque de Castro M D, da Sliva M P. Trends in Anal Chem, 1997, 16: 16
- 4 王海霞, 江林. 分析测试仪器通讯, 1997, 7 (2): 87
- 5 崔兆杰, 高连存, 李玲, 刘静松, 王淑仁. 分析化学, 1997, 25 (12): 1454
- 6 Hawthorne S B, Yang Y, Miller D J. Anal Chem, 1994, 66: 2912
- 7 Richter B E, Jones B A, Ezzell J L, Porter N L, Avdalvic N, Pohl C. Anal Chem, 1996, 68: 1033
- 8 Jocelyn P J R, Belanger J M R, Stafford S S. Trends in Anal Chem, 1994, 13: 176
- 9 Szpunar J, Schmitt V O, Donard O F X, Lobinski R. Trends in Anal Chem, 1996, 15: 181
- 10 Sun D H, Waters J K, Mawhinney T P. J AOAC International, 1997, 80 (3): 647
- 11 金钦汉, 张寒琦, 王大宁, 刘丽, 邹明强, 谢淑娟. 岩矿测试, 1992, 11 (1-2): 87
- 12 Ashley K. Trends in Anal Chem, 1998, 17 (6): 366

收稿日期: 1998-10-23

孙大海, 男, 教授 (理学博士), 主要研究方向是原子光谱、质谱分析技术及其在生命、环境、海洋及材料科学领域中的应用。

Sample preparation techniques for atomic spectrometric analysis. Sun Dahai, Wang Xiaoru, Hang Benli (Department of Chemistry, Key Lab of Analytical Sciences, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Techniques for preparing liquid and solid samples for atomic spectrometric analysis (atomic absorption spectrometry, plasma emission spectrometry, plasma mass spectrometry, etc.) are reviewed. Several new techniques, especially those used for elemental speciation analysis, are described emphatically, including supercritical fluid extraction, subcritical water extraction, accelerated solvent extraction, microwave assisted process and ultrasonic extraction.

讨 论

AQMS-9000 环境空气质量监测系统 使用中若干问题的探讨

杨 韬 严 炜

(扬子石化公司环保处, 南京, 210048)

摘 要 介绍了 AQMS-9000 环境空气质量监测系统的特点, 对使用中一些问题及监测数据的可靠性作了讨论。

关键词 空气质量监测系统 环境保护

1 引 言

国内许多城市环境监测站已陆续引进新型监测仪器, 构成环境空气质量自动监测系统, 以适应环境空气质量周报、日报和预报的需要。新型仪器和系统的

监测方法没有改变, 仍然采用等效法, 但都进行了智能化、集成化的升级换代, 在微处理机控制下实现符合等效条件的运行。目前引进的自动监测仪器和系统主要是美国 ML-9800 系列、API 900 系列, 以及 TE 和 GRASEBY 公司的仪器。本文以北分 AQMS-9000 系统为代表, 通过对新系统特点的介绍, 对环境空气质