

第二章 环境样品的前处理方法

- 第一节 概述
- 第二节 顶空、气提和蒸馏法
- 第三节 萃取法
- 第四节 离子交换法
- 第五节 其它方法

成都理工大学环境与土木工程学院 程温莹

第一节 概述

- 一、试样前处理目的和意义
 - 由于大多数环境样品的基体和组成相当复杂，所以在大多数情况下前处理成为环境分析中不可或缺的重要步骤。
 - 样品前处理有多方面意义，主要是浓集样品中的对象组分和除去干扰组分。
 - 样品经前处理之后即成为可供直接分析的试样，所以样品前处理也就是试样制备过程。

二、试样前处理包含的内容与所采用的方法

1 试样的分解和试液的制备

一般试样的分解

- 溶解法：试样+溶剂
- 熔融法：试样+熔剂

溶解法：溶剂

- 水
- 酸：HCl, HNO₃, H₂SO₄
- 碱：NaOH

有机试样
的分解

干式灰化
将试样置于马弗炉中加高温（400—700℃）灰化分解后，残留的无机残渣用酸提取制成各成分试样。

湿式消化法
使用硝酸和硫酸的混合液作为溶剂与试样一起加热煮沸。

二、试样前处理包含的内容与所采用的方法

2、试样的分离与富集

分离 (Separation)：分离是将欲测组分从试样中单独析出，或将几个组分一个一个地分开，或者根据各组分的共同性质分成若干组。

富集 (Preconcentration)：富集被认为是分离的一种，即从大量试样中搜集欲测定的少量物质至一较小体积之中，从而提高其浓度至测定下限之上。

常用的方法

- 沉淀分离法
- 挥发和蒸馏分离法
- 萃取分离法
- 离子交换分离法
- 色谱分离法
- 吸附、冷冻、吹气、毛细管电泳分离法等。

三、质量指标

1、回收率

$$R_T = Q_T^C / Q_T^O$$

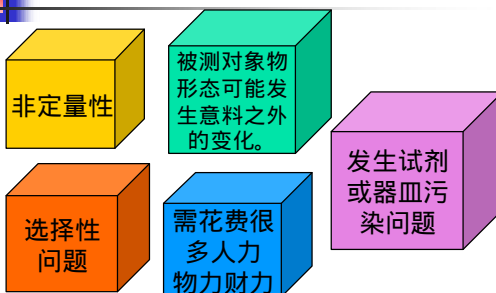
2、预浓集系数

$$F = \frac{Q_T^C / Q_M^C}{Q_T^O / Q_M^O}$$

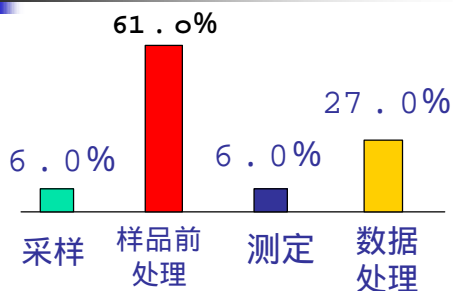
3、分离因数

$$a_{T,I} = D_T / D_I$$

四、样品前处理的局限性



在整个分析过程中时间的分配比例：

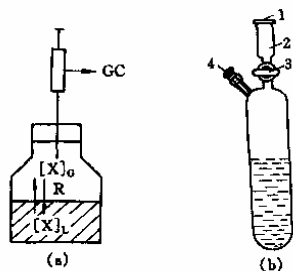


第二节 顶空、气提和蒸馏法

- 顶空、气提和蒸馏法都是适用于含易挥发被测物水样的前处理方法。通过提供一个外加气相，使水样中被测物转入气相，并达到气液二相平衡（静态的或动态的平衡），从而达到浓集水样中被测组分，分去干扰组分的目的。

一、顶空法(HS)

工作原理



顶空法工作原理和装置

1—进样口；2—漏斗；3—活塞；4—取样口

两相比和分配系数K

- 在一个密闭容器中装入一定量水样，并留存一定上部空间，在恒温(T)条件下经一定时间后两相达到平衡。即挥发性被测物(X)在两相间有一浓度分配。

$$b = V_G / V_L \quad K = [X]_L / [X]_G$$

- 式中， V_G 和 V_L 分别为气相和液相体积；
- $[X]_L$ 和 $[X]_G$ 分别为平衡状态下被测物在液相和气相中的浓度。

被测物在气相中的平衡浓度及其在水样中原浓度之间的关系式

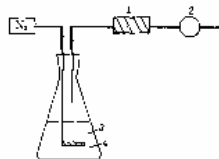
$$[X]_G = \frac{[X]_L^0}{K + b}$$

二、气提法

- 适用于被测组分沸点较高和水溶性较大的水样。
- 用气提法作样品前处理的过程是，用氮气(或空气或He气)将水样中易挥发被测物从水中吹出，然后经一装吸附剂的柱子，将被测物吸附浓集于此柱中。需作后续分析时，使用加热吹气或溶剂解吸等方法，将被测物从吸附柱转入分析仪器。
- 按操作方式可将气提法分为：
 - 吹气捕集法和闭路气提法

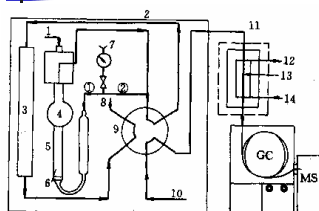
1、吹气捕集法(PdT)

- 工作原理：用于吹气的 N_2 在系统中不断引入和排出，称为吹气捕集法。

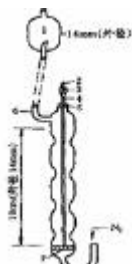


1—脱附柱；2—阀；3—水；4—多孔聚四氟乙烯

吹气捕集装置



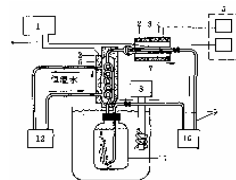
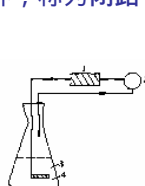
吹气捕集装置与GC-MS仪器的组合



- 1、泡沫捕集筒
- 2、水样进口
- 3、进样阀
- 4、针头
- 5、橡皮
- 6、样气出口
- 7、多孔烧结玻璃

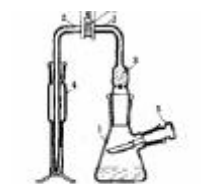
2、闭路气提法 (CLS)

工作原理：用循环泵使空气在系统中不断循环，称为闭路气提法。

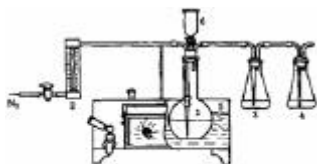


- 1、吹气筒；2、空气循环泵；3、水样；4、多孔烧结玻璃
- 5、流量计；6、减压阀；7、进样口；8、进样阀；9、进样瓶；10、进样管；11、进样口；12、进样瓶

3. 反应产气-气提法



AsH₃ 发生装置
1—AsH₃ 发生器；2—气泵；3—酸瓶和导管
(100V/50Hz)；4—进样口；5—进样瓶

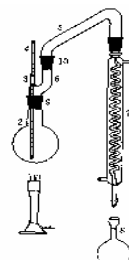


碘量法测定硫化物的吹气装置

- 1—250mL 平底烧瓶；2—进样口；3—250mL 烧瓶；4—250mL 烧瓶；5—进样口；6—进样瓶

三、蒸馏法

- 液体混合物中不同组分具有不同的挥发度，即在同温度下各自的蒸气压不同。因此，于水样中加试剂使欲测组分形成挥发性的化合物，并将水样加热至沸腾，使生成的蒸气冷凝，用接受液吸收，可达到欲测组分与样品中干扰物质分离的目的。



氯化物直接蒸馏装置

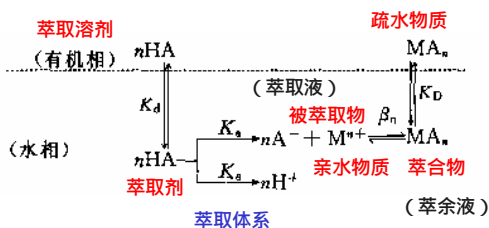
- 1、烧瓶；2、1L 玻璃；3—接收管；4—加热器；5—400mL 的接收瓶；6—冷凝管；7—接收瓶；8—500mL 接收瓶；9—500mL 接收瓶；10—500mL 接收瓶

第二节 萃取法

一、溶剂萃取法

(一) 萃取过程的基本原理

1、萃取过程



2、萃取平衡基本公式

(1) 分配定律

$$A_a \rightleftharpoons A_o \quad K_D = \frac{[A]_o}{[A]_a}$$

- 在一定温度下，当某一溶质在两种互不混溶的溶剂中分配达到平衡时，则该溶质在两相中的浓度之比为一常数。称为分配系数 K_D ，这个关系称为分配定律（此定律由 Nernst 于 1891 年提出），是溶剂萃取的基本定律。
- 若溶质浓度较高时，应以溶质在两相中的活度比 P_A 表示：

$$P_A = \frac{a_o}{a_a} = \frac{(g[A])_o}{(g[A])_a} = \frac{g_o}{g_a} K_D$$

(2) 分配比(D)

在实际萃取体系中，被萃取物M在两相中可能以多种化学形态M1、M2.....Mi存在，分配定律就不适用。但通过实验可以直接测得的通常是被萃取物在平衡的每一相中的总浓度。由此提出分配比D的表达式：

$$D = \frac{[A_1]_o + [A_2]_o + \cdots + [A_i]_o}{[A_1]_a + [A_2]_a + \cdots + [A_i]_a} = \frac{C_o}{C_a}$$

分配比D可用来衡量被萃取物在一定条件下进入有机相的程度，但它不能直接表示出有多少量的萃取物已被萃取进入有机相

(3) 萃取率(E)

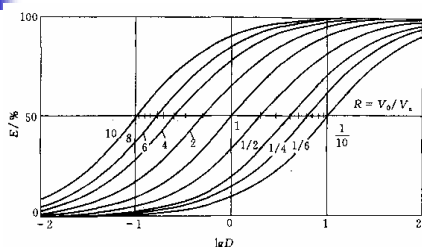
在实际应用中常采用萃取百分数(E%)表示萃取过程的回收率：

$$E = \frac{\text{被萃取物在有机相中的量}}{\text{被萃取物在两相中的总量}} \times 100\%$$

$$= \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_a V_a} \times 100\%$$

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_o}{V_a}} \times 100\%$$

E%、R和D三者间的关系



萃取百分数与相比及分配比之间的关系

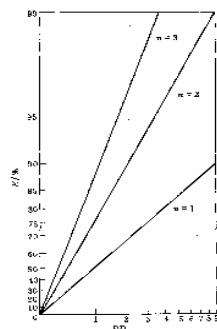
提高萃取E%值的途径

- 选择分配比D值大的体系
- 选择较高相比
- 采用多级萃取

经过n级萃取后，所得E%值可通过下式计算：

$$E = \left\{ 1 - \left[\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_a}} \right]^n \right\} \times 100\%$$

E%、R、D、n 间的关系



(4) 分离因数

- 一般用分离因数表示 分离效果。它是A和B两种欲分离组分之分配比的比值，即

$$b = \frac{D_A}{D_B}$$

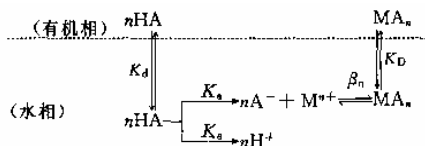
(二) 萃取体系的分类

- 1、螯合物的萃取体系
- 2、离子缔合物的萃取体系
- 3、三元络合物的萃取体系
- 4、有机物的萃取分离体系

(三) 萃取条件的选择

1、影响分配比的因素

- 在金属螯合物萃取中，可以下四种平衡概括为图示形式：



- 总反应方程式： $nHA_o + M_a^{n+} \rightleftharpoons MA_{n(o)} + nH_a^+$

影响分配比的因素

- 总反应的平衡常数

$$K = \frac{[MA_n]_o [H^+]_a^n}{[M^{n+}]_a [HA]_o^n}$$

$$= \left(\frac{K_a}{K_d} \right) K_s \beta_n$$

$$D = \frac{[MA_n]_o}{[M^{n+}]_a} \quad D = K \frac{[HA]_o^n}{[H^+]_a^n}$$

- $\lg D = \lg K + n \lg [HA]_o - npH$

2、萃取条件的选择

——提高萃取效率的措施

- 萃取剂的选择
- 溶液的酸度的选择
- 萃取溶剂的选择
- 干扰离子的消除
 - (1) 控制酸度
 - (2) 使用掩蔽剂

应用实例

典型例子是国家标准法GB7475-87对含Cd²⁺、Cu²⁺和Pb²⁺水样的分析。水样前处理过程：

100mL 水样 (含 Cd²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺)

+ 10% NaOH 或 (1+49) HCl 调 pH=3.0

+ 2% APDC 溶液 2mL (摇匀)

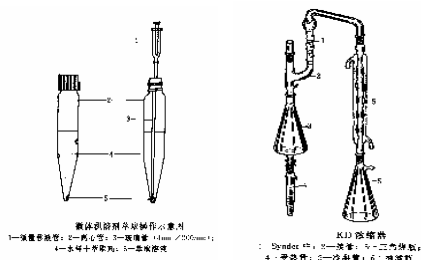
+ 10mL MIBK

振荡 1min ; 静置分层

有机相 / 水相
(AAS 分析) (弃去)

(四) 萃取器件和装置

- 一般用分液漏斗 (球形、梨形、筒形)

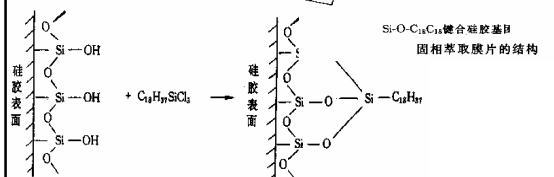


二、固相萃取法

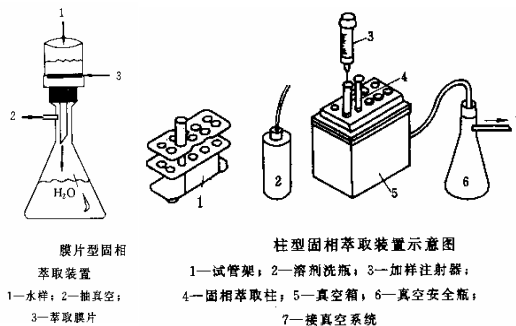
(一) 固相萃取法 (SPE)

- 固相萃取法是近期发展很快的样品前处理技术之一，其工作原理基本上与液相色谱分离过程相仿。根据水样中被测组分 (被萃取组分) 与其他干扰组分在固定相填料上作用力强弱不同使它们彼此分离，以达到浓集和分离的目的。

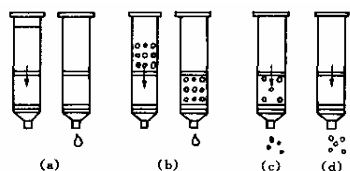
固体萃取剂



固相萃取装置



萃取操作步骤



固相萃取操作步骤

● 杂质 ○ 被测组分

(a) 萃取柱 (b) 加入样品 (c) 洗杂 (d) 洗脱

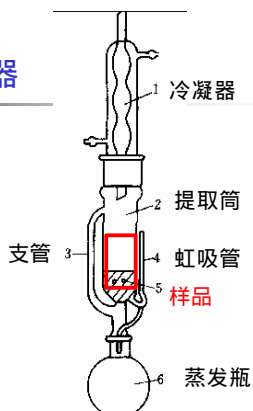
优点

- 在取样现场进行操作
- 避免了大量水样运输
- 在固相介质上水样更稳定

(二) 沥取法

- 用溶剂将固体样品中的待测污染物提取出来的前处理方法称为沥取法。沥取法适用于土壤、废渣、生物等样品中**油脂类、农药、多环芳烃**的提取。
- 方法
 - 比较简单的沥取法是将固体样品置于具塞容器中，加入合适的溶剂，放振荡器上振荡一定时间，经过滤后得到提取液。用溶剂淋洗样品（或再提取1次），将淋洗液和前番得到的提取液合并，即为可供分析的试样。
 - 索氏提取器是一种常用的沥取装置。应用索氏提取器有较好的沥取效果，但较费时。

索式提取器

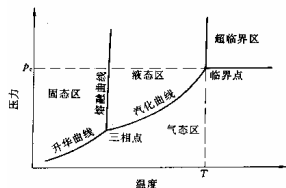


(三) 超临界流体萃取法 (SFE)

- 1、超临界流体萃取法是利用超临界流体作萃取剂，从组成复杂的固体样品中将所含待测组分选择性分离出来的一种样品前处理方法。
- 2、**特点**：高效、快速、后处理相对简单。它特别适用于**含烃类及非极性脂溶化合物（如醚、酯、酮等）**的样品。

3、超临界流体

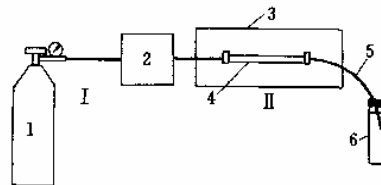
不同状态下CO₂的物理性质



物质在温度、压力变化时其状态的变化

状态	密度 g/ml	粘度 g/cm.s	扩散系数 cm ² /s
气态	1*10 ⁻³	0.5~3.5*10 ⁻⁴	1~100*10 ⁻²
超临界态 (T _c , P _c)	4.7*10 ⁻¹	3*10 ⁻⁴	70*10 ⁻⁵
(T _c , 6P _c)	10.0*10 ⁻¹	1*10 ⁻⁴	20*10 ⁻⁵
液态	10.0*10 ⁻¹	3~24*10 ⁻³	0.5~2*10 ⁻⁵

4、超临界萃取的装置及流程



超临界流体萃取装置及流程 (示意)

1—CO₂ 钢瓶; 2—高压泵; 3—恒温箱;

4—萃取管; 5—喷管; 6—吸收管

5、超临界流体萃取在环境样品前处理中代表性的应用

被萃取组分	样品基体	超临界流体
多环芳烃, 多氯联苯	土壤、飞灰、沉积物、大气颗粒物、烟尘	CO ₂ , N ₂ O, CO ₂ /MeOH, N ₂ O/MeOH, C ₂ H ₆
农药	土壤、沉积物、生物组织	CO ₂ , CO ₂ /MeOH
二噁噻	沉积物、飞灰	CO ₂ , CO ₂ /MeOH, N ₂ O
萜烯	纸、胶合板屑	CO ₂
石油烃类	沉积岩、土壤	CO ₂
有机酸	土壤	CO ₂ , N ₂ O
酚类	土壤、水	CO ₂ , CO ₂ /MeOH

第四节 离子交换分离法

- 离子交换分离法是利用离子交换剂与溶液中的离子之间发生交换反应进行分离的方法。

一、离子交换剂的种类

- 无机交换剂
- 有机交换剂

■ 阳离子交换树脂

- 强酸型阳离子交换树脂 R-SO₃H
- 弱酸型阳离子交换树脂 R-COOH

■ 阴离子交换树脂

- 强碱型阳离子交换树脂 R-N(CH₃)₃Cl
- 弱碱型阳离子交换树脂 R-NH₂

■ 螯合型离子交换树脂

- 含二硫代氨基甲酸盐、双硫脲、8-羟基喹啉之类螯合剂的螯合型树脂。

离子交换树脂的种类：

二、离子交换树脂的结构和交换反应

■ (一) 离子交换树脂的结构

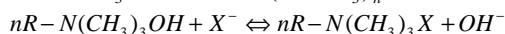
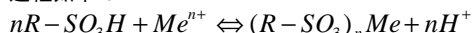
■ 由三部分组成：

- 由碳链和苯环组成的不溶性的空间网状骨架
- 连接在骨架上的活性基团
- 含有可交换的离子

(二) 树脂的交换反应及其性质

■ 1、交换反应

- 当树脂浸泡于水中溶胀时, 可交换离子能自由活动, 与溶液中带同样电荷的离子相互交换, 交换过程如下:



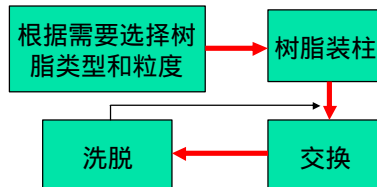
- 交换过程是可逆过程, 逆过程可使树脂又恢复原状, 这一过程称洗脱或再生过程。
- 离子在交换树脂上的亲和力与两者的性质及水样组成有很大关系。

2、交换容量

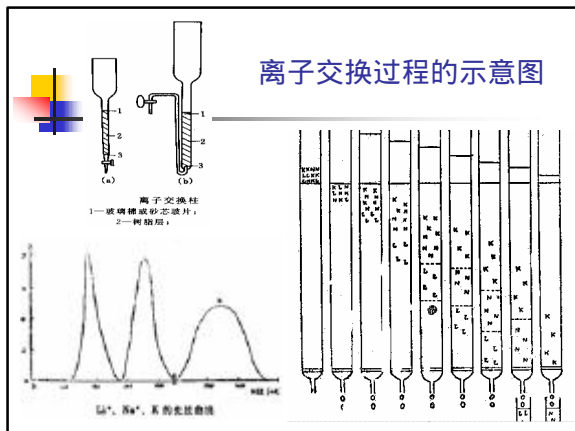
- 树脂的交换容量表示树脂交换能力的大小。
 - **总交换容量**:通常以每克干燥树脂能交换多少毫摩的离子来表示。骨架上活性基团的数目,决定了树脂的交换反应。活性基团愈多,交换容量愈大。
 - **工作(操作)交换容量**:每克干树脂或每毫升湿树脂中参加交换反应的活性基团的数量。可用实验方法测定(有平衡法、柱法两种)。

(三) 操作方式

- 离子交换过程分为静态交换和动态交换(一般在柱管中进行,又称柱式法)。
- 柱式法程序通常如下:



离子交换过程的示意图



(四) 离子交换分离法应用示例

- 1. 去离子水的制备
- 2. 干扰组分的分离
- 3. 痕量组分的富集
- 以离子交换法作样品前处理的缺点是操作不便,工作周期长,因此限制了它在环境分析中的应用。

第五节 其它方法

一、吸附法

- 原理:吸附是呈离子或分子状态的吸附质在吸附剂边界层浓集的过程。一般吸附是用多孔性的固体吸附剂处理流体混合物,使其中所含的一种或数种组分被吸附于固体表面上,以达到分离目的。
- 吸附剂种类
 - 无机吸附剂
 - 有机吸附剂
 - 活性炭
 - 分子筛
 - 多孔高分子聚合物
 - 硅藻棉

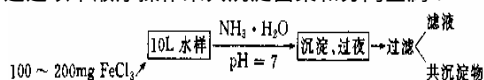
(二) 吸附法特点

- 作样品前处理的**优点**:吸附率高、富集倍数大;操作简单,很大程度上避免了外来杂质玷污样品和处理对象物的损失;试剂耗量少,费用相对较低等。
- 本法的**缺点**:对于某些对象物(特别是有机物),吸附和解吸都不能定量进行,影响回收率的提高。此外,通过化学吸附的对象分子,在解吸后可能已不复具有原先的化学形态。某些污染物易氧化分解,低沸点污染物在操作中可能损失,较费时间。

二、共沉淀法

■原理：在水样中加入某种物质，当在一定条件下使该外加物形成沉淀时，即以沉淀为载体将水样中被测很痕量组分同时沉淀下来，从而达到分离、富集的目的。

例如，对含Cr、Zn、As、Cd之类金属的水样，可通过以下顺序操作来共沉淀富集和分离金属：



按形成共沉淀的机理将其分为

- **体积分配共沉淀**，是水样中待富集的微量物质与外来常量沉淀物晶体结构有一定程度的相似，微量物质以同晶、同两晶或混晶的形式分布在常量沉淀物晶体的内部，从而一起沉淀下来的过程。
- **表面分配共沉淀**，是在常量沉淀物颗粒的双电内层、双电外层或裂缝毛细管内吸附了微量组分，从而一起沉淀下来的过程。

共沉淀剂类型

- 1、无机共沉淀剂
 - 常量组分的沉淀形态有：氢氧化物、硫化物、氧化物、磷酸盐、铬酸盐和有机螯合物等。
- 2、有机共沉淀剂
 - 大多是一些螯合剂，将其与某种合适的金属离子一起加入到水样中去，由于两者相互作用生成难溶性螯合物沉淀，致使水样中微量的对象物离子被一起沉淀下来。

三、层析分离法

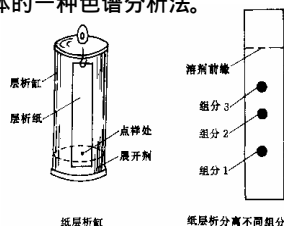
- (一) 柱层析法
- (二) 纸层析法
- (三) 薄层层析法

纸层析法

纸色谱是以滤纸作为载体的一种色谱分析法。

■按机理可以分为：纸分配色谱、离子交换纸色谱、纸沉淀色谱和纸电泳色谱等。

■按固定相的极性不同可分为：以水为固定相的，称为正相纸分配色谱；以有机相为固定相的，称为反相纸分配色谱（也称为纸萃取色



纸层析法示意图

比移值

- 在纸分配色谱法中通常用比移值来表示各组分移动位置。比移值的定义为：

$$R_f = \frac{\text{溶质斑点中心移动的距离}(cm)}{\text{溶剂前沿移动的距离}(cm)}$$

- R_f值与欲分离组分的性质（分配系数）之间存在一定的关系，在一定条件（如纸的质量、溶剂、温度、湿度等）下，R_f为常数，其值在0~1之间。

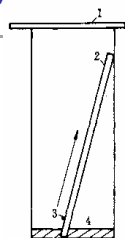
R_f值与K_D间的关系

$$R_f = \frac{1}{1 + K_D \left(\frac{A_s}{A_L} \right)}$$

- A_s—流动相的横截面积
- A_L—固定相的横截面积

薄层层析法

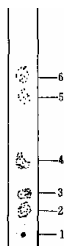
- 将吸附剂（固相）粉末压成或涂成薄膜，然后用与纸层析类似的方法进行物质的分离。



薄层

层析装置

1—盖板；2—层析板；
3—原点；4—溶剂



农药的薄层层析图

1—原点；2—甲氧滴滴涕；
3—狄氏剂；4—六氯苯；
5—滴滴涕；6—艾氏剂；

第三章作业题

- 1、请回答什么是萃取液、萃取剂、萃取溶剂、树脂交换容量、比移值（ R_f ），及萃取法和共沉淀分离法？
- 2、如何提高溶剂萃取的效率（以螯合物萃取体系为例）？
- 3、若在H式磺酸型交换树脂上分离 Th^{4+} 、 Ba^{2+} 、 Li^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 和 Na^{+} ，试按亲和力的大小排列。
- 4、采用吸附法前处理样品常用哪些种类的吸附剂？并举例说明活性炭为吸附剂前处理样品时方法的优缺点。
- 5、已知苯在25℃平衡条件下液气两相间的分配系数 $K=4.0$ ，若用顶空法前处理含苯水样，当其装置中的相比 $\alpha=1$ 或 $\alpha=4$ 时，求达到平衡时气相浓度与原先液相浓度之比分别为多少？并对所得结果作讨论。

第三章作业题

- 6、用石油醚萃取含油浓度为 0.3mg/L 的废水水样。已知分配比 $D=588$ ，相比 $R=0.05$ ，求：（1）经一次萃取后，水中残留油的浓度为多少？（2）假如改为相比 $R=0.075$ 时，为使水样中油浓度减少到 10^{-6}mg/L ，需作几次萃取？
- 7、为分析某种含金属离子 M^{3+}_1 和 M^{2+}_2 的废水水样，使用金属螯合萃取剂双硫腙进行萃取分离。取相比 $R=1/4$ ，并设定有机相中萃取剂平衡浓度 $[\text{H}_2\text{D}_2]_a=4 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 。求为将两种金属离子完全分离所需水相的 pH 值。已知萃取反应方程及反应平衡常数如下：

