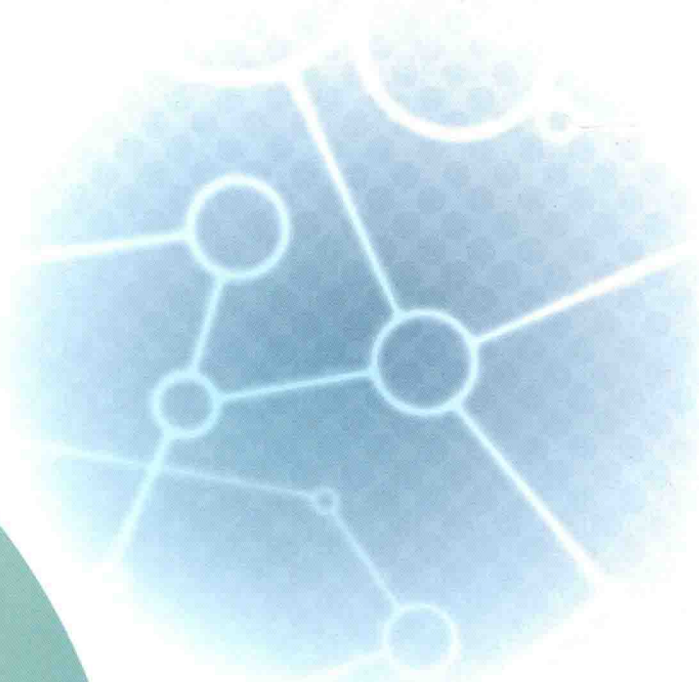


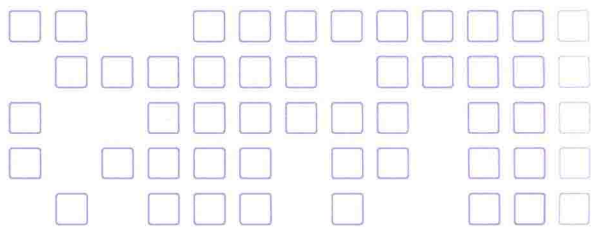


# 仪器分析实验

主 编 贾 琼 马玖彤 宋乃忠

副主编 刘 磊 陈晓欣 梁宏伟 黄臻臻

 科学出版社



# 仪器分析实验

主 编 贾 琼 马玖彤 宋乃忠  
副主编 刘 磊 陈晓欣 梁宏伟 黄臻臻

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书共 16 章, 包括实验室一般知识、原子发射光谱法、原子吸收光谱法与原子荧光光谱法、紫外-可见吸收光谱法、分子荧光光谱法与化学发光分析法、红外光谱法、气相色谱法、液相色谱法、毛细管电泳法与离子色谱法、电化学分析法、热重分析法与差热分析法、核磁共振波谱法、质谱法、X 射线衍射分析法、综合实验。全书共编写了 43 个实验, 包括 38 个基本操作实验和 5 个综合实验。编写综合实验的宗旨是根据不同专业学生的需求, 设计了多种仪器联合分析物质的实验。

本书可作为高等学校生命科学、药学、环境、材料、地质等非化学化工类专业的仪器分析实验教材, 也可供相关专业研究人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析实验 / 贾琼, 马玖彤, 宋乃忠主编. —北京: 科学出版社, 2016.2  
ISBN 978-7-03-047157-4

I. ①仪… II. ①贾…②马…③宋… III. ①仪器分析-实验  
IV. ①O657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 012212 号

责任编辑: 丁 里 / 责任校对: 何艳萍  
责任印制: 徐晓晨 / 封面设计: 迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2016 年 3 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2016 年 3 月第一次印刷 印张: 15 3/8

字数: 352 000

定价: 45.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

# 前 言

仪器分析实验是仪器分析课程的重要组成部分，是高等学校药学、环境科学、材料科学、地学和生命科学等专业的基础课。在科学研究、临床医学疾病检测、工农业生产、环境监测和药物分析等方面，仪器分析方法以极快的速度发展、壮大并形成经验型的测试体系。为满足科技发展进程和本科人才培养的需要，编者根据仪器分析实验教学大纲的要求，吸收了近年来仪器分析教材、仪器分析实验教材和教学实践中的经验编写了本书。

全书涵盖 16 章，共编写了 43 个实验。内容包括实验室一般知识、原子发射光谱法、原子吸收光谱法与原子荧光光谱法、紫外-可见吸收光谱法、分子荧光光谱法与化学发光分析法、红外光谱法、气相色谱法、液相色谱法、毛细管电泳法与离子色谱法、电化学分析法、热重分析法与差热分析法、核磁共振波谱法、质谱法、X 射线衍射分析法、综合实验和附录。每章先简要介绍仪器的原理、仪器结构和分析方法，然后安排几个基本操作实验，在各章后的附录中给出该仪器操作说明。本书安排了两个层次的实验，即基本操作实验和综合实验。基本操作实验总计 38 个，综合实验总计 5 个。编写综合实验的宗旨是依照学生所在的不同学院及不同专业，设计了多个仪器联合分析物质的实验。

参加本书编写工作的有（按姓名笔画排序）：马玖彤（第 8 章、第 9 章、第 10 章）、刘磊（第 12 章、第 13 章、第 14 章）、宋乃忠（第 2 章、第 3 章）、陈晓欣（第 6 章、第 7 章）、贾琼（第 1 章、第 5 章）、梁宏伟（第 4 章、第 11 章），第 15、16 章由全体编写人员共同编写。黄臻臻负责部分插图绘制及校对工作。全书最后由贾琼修改定稿。天津科技大学刘继锋教授在百忙之中审阅了书稿，提出了许多宝贵意见，在此表示衷心的感谢。

在本书编写过程中，参考了国内外出版的一些教材和著作，引用了其中某些数据和图表，在此向有关作者表示由衷感谢。

尽管全体编者付出了极大的热情和努力，但由于水平有限，书中的疏漏和不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

2015 年 10 月于长春

# 目 录

## 前言

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| 第 1 章 实验室一般知识 .....                       | 1  |
| 1.1 仪器分析实验基本要求 .....                      | 1  |
| 1.2 分析试样的准备及处理 .....                      | 1  |
| 第 2 章 原子发射光谱法 .....                       | 6  |
| 2.1 原子发射光谱法的基本原理 .....                    | 6  |
| 2.1.1 原子发射光谱的产生 .....                     | 6  |
| 2.1.2 谱线强度 .....                          | 6  |
| 2.1.3 谱线的自吸和自蚀 .....                      | 7  |
| 2.2 原子发射光谱分析的方法 .....                     | 8  |
| 2.2.1 定性及半定量分析方法 .....                    | 8  |
| 2.2.2 定量分析方法 .....                        | 8  |
| 2.3 原子发射光谱仪 .....                         | 8  |
| 2.3.1 光源系统 .....                          | 9  |
| 2.3.2 原子发射光谱法分析的特点 .....                  | 10 |
| 2.4 原子发射光谱的干扰及消除 .....                    | 10 |
| 实验 2-1 电感耦合等离子体发射光谱法测定食品中多种微量元素 .....     | 10 |
| 实验 2-2 电感耦合等离子体发射光谱法测定水样中的微量元素铜、铁、锌 ..... | 14 |
| 实验 2-3 电感耦合等离子体发射光谱法测定锌锭中铅的含量 .....       | 15 |
| 附录 2-1 SPS8000 等离子体发射光谱仪软件操作说明 .....      | 16 |
| 第 3 章 原子吸收光谱法与原子荧光光谱法 .....               | 19 |
| 3.1 原子吸收光谱法的基本原理 .....                    | 19 |
| 3.1.1 原子吸收光谱的产生 .....                     | 19 |
| 3.1.2 原子吸收谱线的轮廓 .....                     | 19 |
| 3.1.3 原子吸收光谱的测量 .....                     | 20 |
| 3.1.4 锐线光源 .....                          | 21 |
| 3.1.5 原子吸收光谱法的特点 .....                    | 21 |
| 3.2 原子吸收分光光度计 .....                       | 23 |
| 3.2.1 仪器工作原理 .....                        | 23 |
| 3.2.2 仪器基本结构 .....                        | 23 |
| 3.2.3 干扰效应及其抑制 .....                      | 26 |
| 3.3 原子荧光光谱法 .....                         | 28 |
| 3.3.1 原子荧光光谱法的基本原理 .....                  | 28 |

|                                              |           |
|----------------------------------------------|-----------|
| 3.3.2 原子荧光分光光度计 .....                        | 29        |
| 实验 3-1 原子吸收光谱分析最佳实验条件的选择及水样中铜浓度的测定 .....     | 30        |
| 实验 3-2 原子吸收光谱法测定自来水中的钙、镁含量 .....             | 35        |
| 实验 3-3 原子吸收光谱法测定人发中的铜、锌、钙含量 .....            | 37        |
| 实验 3-4 石墨炉原子吸收光谱法测定水样中的镉含量 .....             | 40        |
| 实验 3-5 氢化物发生原子荧光法测定水样中痕量砷 .....              | 43        |
| 附录 3-1 AA-6300C 型原子吸收分光光度计火焰光度法部分操作说明 .....  | 45        |
| 附录 3-2 AA-6300C 型原子吸收分光光度计石墨炉部分操作说明 .....    | 46        |
| 附录 3-3 AFS-230E 型原子荧光光度计操作说明 .....           | 47        |
| <b>第 4 章 紫外-可见吸收光谱法 .....</b>                | <b>49</b> |
| 4.1 紫外-可见吸收光谱法的基本原理 .....                    | 49        |
| 4.2 紫外-可见分光光度计 .....                         | 50        |
| 4.2.1 紫外-可见分光光度计的结构 .....                    | 50        |
| 4.2.2 紫外-可见分光光度计的分类 .....                    | 51        |
| 4.2.3 紫外-可见分光光度法的应用 .....                    | 53        |
| 实验 4-1 紫外-可见分光光度法测定苯酚含量 .....                | 54        |
| 实验 4-2 双波长消去法测定复方制剂安痛定中安替比林的含量 .....         | 56        |
| 实验 4-3 流动注射分光光度法测定水中的钙含量 .....               | 59        |
| 附录 4-1 UV-2450 型紫外分光光度计操作说明 .....            | 62        |
| <b>第 5 章 分子荧光光谱法与化学发光分析法 .....</b>           | <b>65</b> |
| 5.1 分子荧光光谱法 .....                            | 65        |
| 5.1.1 分子荧光光谱法的基本原理 .....                     | 65        |
| 5.1.2 荧光与分子结构的关系 .....                       | 66        |
| 5.1.3 影响荧光强度的环境因素 .....                      | 67        |
| 5.1.4 荧光光谱仪 .....                            | 68        |
| 5.2 化学发光分析法 .....                            | 69        |
| 5.2.1 化学发光分析法的基本原理 .....                     | 69        |
| 5.2.2 化学发光反应的主要类型 .....                      | 70        |
| 5.2.3 常见的化学发光试剂 .....                        | 70        |
| 5.2.4 化学发光分析的测量仪器 .....                      | 71        |
| 实验 5-1 分子荧光光谱法测定维生素 B <sub>2</sub> 的含量 ..... | 72        |
| 实验 5-2 分子荧光光谱法测定水杨酸和乙酰水杨酸 .....              | 74        |
| 实验 5-3 流动注射化学发光分析法测定水样中的铬 .....              | 76        |
| 附录 5-1 RF-5301PC 荧光分光光度计操作说明 .....           | 79        |
| 附录 5-2 IFFM 流动注射化学发光分析系统操作说明 .....           | 82        |
| <b>第 6 章 红外光谱法 .....</b>                     | <b>83</b> |
| 6.1 红外光谱法的基本原理 .....                         | 83        |
| 6.2 红外光谱仪 .....                              | 84        |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 6.2.1 色散型红外光谱仪 .....                  | 84  |
| 6.2.2 傅里叶变换红外光谱仪 .....                | 84  |
| 6.3 红外光谱样品制备方法 .....                  | 85  |
| 实验 6-1 苯甲酸红外光谱的测定——KBr 压片法制样 .....    | 86  |
| 实验 6-2 丙酮红外光谱的测定——液膜法制样 .....         | 88  |
| 实验 6-3 红外漫反射法测定抗坏血酸 .....             | 90  |
| 附录 6-1 IR Affinity-1 红外光谱仪操作说明 .....  | 91  |
| 第 7 章 气相色谱法 .....                     | 93  |
| 7.1 气相色谱法的基本原理 .....                  | 93  |
| 7.2 气相色谱仪 .....                       | 93  |
| 7.2.1 载气系统 .....                      | 93  |
| 7.2.2 进样系统 .....                      | 94  |
| 7.2.3 分离系统 .....                      | 94  |
| 7.2.4 检测系统 .....                      | 95  |
| 7.2.5 数据处理系统 .....                    | 96  |
| 实验 7-1 气相色谱归一化法测定混合物中苯、甲苯和乙苯的含量 ..... | 96  |
| 实验 7-2 气相色谱法测定药品中吡啶残留量 .....          | 99  |
| 实验 7-3 气相色谱外标法测定白酒中的甲醇含量 .....        | 101 |
| 附录 7-1 6890N 气相色谱仪操作说明 .....          | 103 |
| 第 8 章 液相色谱法 .....                     | 108 |
| 8.1 液相色谱法的基本原理 .....                  | 108 |
| 8.1.1 高效液相色谱法与经典液相色谱法比较 .....         | 108 |
| 8.1.2 高效液相色谱法与气相色谱法比较 .....           | 108 |
| 8.1.3 液相色谱法的分类 .....                  | 109 |
| 8.2 高效液相色谱仪 .....                     | 110 |
| 8.3 高效液相色谱的应用 .....                   | 111 |
| 8.3.1 高效液相色谱定性方法 .....                | 111 |
| 8.3.2 定量分析 .....                      | 112 |
| 实验 8-1 高效液相色谱法分析水样中的酚类化合物 .....       | 112 |
| 实验 8-2 高效液相色谱法测定饮料中咖啡因的含量 .....       | 115 |
| 附录 8-1 1100 液相色谱仪操作说明 .....           | 117 |
| 附录 8-2 Chemstation 色谱工作站数据处理过程 .....  | 120 |
| 第 9 章 毛细管电泳法与离子色谱法 .....              | 122 |
| 9.1 毛细管电泳法 .....                      | 122 |
| 9.1.1 毛细管电泳法的基本原理 .....               | 122 |
| 9.1.2 毛细管电泳的主要分离模式 .....              | 122 |
| 9.1.3 高效毛细管电泳仪 .....                  | 123 |
| 9.2 离子色谱法 .....                       | 123 |

|         |                                                                    |     |
|---------|--------------------------------------------------------------------|-----|
| 9.2.1   | 离子色谱法的基本原理 .....                                                   | 123 |
| 9.2.2   | 离子色谱法的分类 .....                                                     | 124 |
| 9.2.3   | 离子色谱仪 .....                                                        | 125 |
| 9.2.4   | 离子色谱法的应用 .....                                                     | 125 |
| 实验 9-1  | 毛细管电泳法测定阿司匹林中的水杨酸 .....                                            | 126 |
| 实验 9-2  | 离子色谱法测定水中 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $SO_4^{2-}$ ..... | 129 |
| 附录 9-1  | CAPEL-105 型毛细管电泳仪介绍 .....                                          | 131 |
| 附录 9-2  | ICS-2000 离子色谱仪操作说明 .....                                           | 133 |
| 第 10 章  | 电化学分析法 .....                                                       | 135 |
| 10.1    | 电化学分析法的基本原理 .....                                                  | 135 |
| 10.2    | 电化学分析装置 .....                                                      | 135 |
| 10.3    | 电化学分析方法的分类 .....                                                   | 136 |
| 实验 10-1 | 离子选择性电极法测定水中的氟离子 .....                                             | 137 |
| 实验 10-2 | 乙酸的电位滴定和酸常数的测定 .....                                               | 139 |
| 实验 10-3 | 循环伏安法测亚铁氰化钾 .....                                                  | 142 |
| 附录 10-1 | pHS-3C 型酸度计操作说明 .....                                              | 143 |
| 附录 10-2 | ZD-3A 型自动电位滴定仪操作说明 .....                                           | 144 |
| 附录 10-3 | LK98B II 电化学分析系统简介 .....                                           | 147 |
| 第 11 章  | 热重分析法与差热分析法 .....                                                  | 148 |
| 11.1    | 热分析方法的分类 .....                                                     | 148 |
| 11.2    | 热重分析 .....                                                         | 149 |
| 11.2.1  | 热重分析的概念和原理 .....                                                   | 149 |
| 11.2.2  | 热重分析的分类 .....                                                      | 149 |
| 11.2.3  | 热重分析仪 .....                                                        | 150 |
| 11.2.4  | 热重分析实验的影响因素 .....                                                  | 150 |
| 11.2.5  | 热重分析样品的制备 .....                                                    | 150 |
| 11.3    | 差热分析 .....                                                         | 151 |
| 11.3.1  | 差热分析的概念和原理 .....                                                   | 151 |
| 11.3.2  | 差热曲线 .....                                                         | 151 |
| 11.3.3  | 差热分析仪 .....                                                        | 152 |
| 11.3.4  | 影响差热分析的主要因素 .....                                                  | 152 |
| 11.4    | 示差扫描量热分析 .....                                                     | 153 |
| 11.4.1  | 示差扫描量热法的概念和原理 .....                                                | 153 |
| 11.4.2  | 示差扫描量热曲线 .....                                                     | 154 |
| 11.4.3  | 示差扫描热分析仪的分类 .....                                                  | 154 |
| 11.4.4  | 基线校正 .....                                                         | 154 |
| 实验 11-1 | 综合热分析实验 .....                                                      | 154 |
| 附录 11-1 | JCR-1 热分析仪操作说明 .....                                               | 156 |



|                                            |     |
|--------------------------------------------|-----|
| 第 12 章 核磁共振波谱法                             | 159 |
| 12.1 核磁共振波谱法的基本原理                          | 159 |
| 12.1.1 磁性核和非磁性核                            | 159 |
| 12.1.2 静磁场                                 | 160 |
| 12.1.3 射频场                                 | 160 |
| 12.1.4 标准零点                                | 160 |
| 12.2 核磁共振波谱仪                               | 160 |
| 12.2.1 分类                                  | 160 |
| 12.2.2 结构                                  | 161 |
| 12.3 核磁共振波谱的几个概念                           | 161 |
| 12.3.1 化学位移                                | 161 |
| 12.3.2 磁各向异性效应                             | 161 |
| 12.3.3 影响化学位移的因素                           | 161 |
| 12.3.4 自旋裂分                                | 162 |
| 12.3.5 弛豫过程                                | 163 |
| 12.3.6 溶剂的选择                               | 164 |
| 12.3.7 积分面积                                | 164 |
| 12.4 核磁共振波谱的应用                             | 164 |
| 实验 12-1 某一有机化合物的核磁共振氢谱的测定                  | 164 |
| 实验 12-2 用 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定汽油中典型的氢质子     | 166 |
| 实验 12-3 用 $^1\text{H-NMR}$ 定量测定乙酰乙酸乙酯互变异构体 | 167 |
| 附录 12-1 核磁共振波谱仪简介                          | 170 |
| 第 13 章 质谱法                                 | 172 |
| 13.1 质谱法的概念、原理及其特点                         | 172 |
| 13.2 质谱仪的结构                                | 172 |
| 13.2.1 真空系统                                | 172 |
| 13.2.2 离子源                                 | 172 |
| 13.2.3 质量分析器                               | 175 |
| 13.2.4 离子检测器                               | 177 |
| 13.2.5 进样系统                                | 178 |
| 13.3 质谱仪的分类                                | 179 |
| 13.4 质谱仪的性能指标                              | 179 |
| 13.4.1 质量测定范围                              | 179 |
| 13.4.2 分辨率                                 | 180 |
| 13.5 分子质谱的离子类型                             | 180 |
| 13.5.1 分子离子                                | 180 |
| 13.5.2 同位素离子                               | 181 |
| 13.5.3 碎片离子                                | 181 |

|         |                                |     |
|---------|--------------------------------|-----|
| 13.5.4  | 重排离子 .....                     | 182 |
| 13.5.5  | 亚稳离子 .....                     | 182 |
| 13.5.6  | 多电荷离子 .....                    | 182 |
| 13.6    | 质谱的表示方法 .....                  | 183 |
| 13.6.1  | 质谱图 .....                      | 183 |
| 13.6.2  | 质谱表 .....                      | 183 |
| 13.7    | 质谱定性分析 .....                   | 183 |
| 13.7.1  | 相对分子质量确定 .....                 | 183 |
| 13.7.2  | 化学式的确定 .....                   | 183 |
| 13.7.3  | 结构鉴定 .....                     | 184 |
| 13.8    | 波谱综合解析 .....                   | 184 |
| 实验 13-1 | 质谱分析未知有机化合物的结构 .....           | 185 |
| 实验 13-2 | GC-MS 检测邻二甲苯中的杂质苯和乙苯 .....     | 186 |
| 实验 13-3 | GC-MS 测定空气中的有机污染物 .....        | 189 |
| 实验 13-4 | HPLC-MS 测定人体血浆中的扑热息痛含量 .....   | 191 |
| 附录 13-1 | 6890/5975 气相色谱-质谱联用仪操作说明 ..... | 193 |
| 第 14 章  | X 射线衍射分析法 .....                | 195 |
| 14.1    | X 射线衍射的基本原理 .....              | 195 |
| 14.2    | X 射线管的结构 .....                 | 196 |
| 14.3    | X 射线谱 .....                    | 196 |
| 14.3.1  | 连续 X 射线 .....                  | 197 |
| 14.3.2  | 特征 X 射线 .....                  | 197 |
| 14.4    | X 射线与物质相互作用 .....              | 197 |
| 14.4.1  | 散射 .....                       | 197 |
| 14.4.2  | 物质对 X 射线的吸收的光电效应和俄歇效应 .....    | 198 |
| 14.5    | 获得晶体衍射花样的三种基本方法 .....          | 198 |
| 14.5.1  | 劳埃法 .....                      | 198 |
| 14.5.2  | 旋转单晶法 .....                    | 198 |
| 14.5.3  | 粉末法 .....                      | 198 |
| 14.6    | X 射线衍射分析的应用 .....              | 198 |
| 14.6.1  | 物相分析 .....                     | 199 |
| 14.6.2  | 物相定量分析 .....                   | 199 |
| 14.6.3  | 晶胞参数的精确测定 .....                | 199 |
| 14.6.4  | 晶粒尺寸和点阵畸变的测定 .....             | 200 |
| 14.6.5  | 介孔材料和长周期材料的低角度区衍射 .....        | 200 |
| 14.6.6  | 薄膜的物相鉴定及取向测定 .....             | 201 |
| 14.6.7  | 薄膜的反射率、厚度、密度及界面粗糙度测定 .....     | 201 |
| 实验 14-1 | X 射线粉末衍射法测定未知晶体结构 .....        | 201 |

|                                        |            |
|----------------------------------------|------------|
| 实验 14-2 X 射线荧光光谱法——定性分析 .....          | 203        |
| 实验 14-3 X 射线衍射光谱法——多晶体物相分析 .....       | 204        |
| 附录 14-1 X 射线衍射仪操作说明 .....              | 206        |
| <b>第 15 章 综合实验</b> .....               | <b>209</b> |
| 实验 15-1 火焰原子吸收光谱法测定地质样品中的微量铜、铅、锌 ..... | 209        |
| 实验 15-2 蛋白质浓度的紫外测定 .....               | 212        |
| 实验 15-3 电泳法测定 DNA 的纯度、含量与相对分子质量 .....  | 213        |
| 实验 15-4 应用红外光谱法及碳硫分析法鉴别聚砒类材料 .....     | 216        |
| 实验 15-5 中药山柰挥发油中结晶物质的结构鉴定 .....        | 218        |
| 附录 15-1 LecoCS844 碳硫分析仪操作说明 .....      | 221        |
| <b>第 16 章 附录</b> .....                 | <b>223</b> |
| 附录 16-1 原子吸收光谱分析元素的分析线 .....           | 223        |
| 附录 16-2 原子吸收光谱分析中常用的保护剂和释放剂 .....      | 228        |
| 附录 16-3 一些元素的氢化物参数表 (25℃) .....        | 228        |
| 附录 16-4 红外光谱的特征吸收峰 .....               | 228        |
| <b>参考文献</b> .....                      | <b>234</b> |

# 第1章 实验室一般知识

## 1.1 仪器分析实验基本要求

### 1. 认真预习

实验前必须对实验内容进行充分认真的预习，写好预习报告，做好实验安排。预习报告内容包括：实验目的、实验原理、仪器和试剂、实验步骤和注意事项。

预习时，针对实验原理部分，应结合理论相关内容，查阅参考资料，做到实践与理论融会贯通。对于操作步骤中初次接触的仪器，应认真查阅实验教材中相关操作方法，了解这些操作的规范要求，保证实验中仪器操作规范化。

### 2. 爱护仪器

仪器分析实验使用的都是大型贵重仪器，要爱护仪器设备，对初次接触的仪器应了解其基本原理，仔细阅读仪器的操作规程，认真听从指导教师的指导。未经允许不可私自开启设备，以防损坏仪器。

### 3. 注意安全

实验时必须注意安全，遵守实验室有关规章制度。实验过程中，要细心、谨慎，严格按照仪器操作规程进行操作。若仪器设备发生故障或损坏时，首先要切断电源和气源，并立即报告指导教师进行处理。

### 4. 遵守纪律和保持整洁

严格遵守实验纪律，不缺席，不迟到早退。实验中保持安静。保持实验室内整洁，保证实验台面干净、整齐。

### 5. 实验结束后的整理

实验结束后，清洗玻璃器皿，仪器复原，整理清洁实验台面和地面，关好水、电、门窗，填写使用登记记录本。实验结束后经指导教师检查、批准后方可离开实验室。

### 6. 书写实验报告

实验报告格式包括姓名、日期、实验题目、实验目的、实验原理、仪器和试剂、实验步骤、注意事项、数据与结果处理、讨论和回答思考题。

## 1.2 分析试样的准备及处理

选择有代表性样品送到实验室进行分析，并确保分析结果的准确性。气体、液体、

固体、植物和人体试样的采集和处理的经验性方法介绍如下。

### 1. 气体试样

#### 1) 常压取样

(1) 使用吸筒和抽气泵等吸气装置,使盛气瓶产生真空,再自由吸取气体样品。这种方法吸取的气体样品无需处理即可用于分析。

(2) 某些气体试样可以被吸附在固体吸附剂或过滤器上,以用于实验研究。固体吸附剂常用硅胶、氧化铝、活性炭、分子筛、有机聚合物等。这种方法吸附的气体样品需要通过加热或用适当的溶剂萃取后才能用于分析。

#### 2) 气体样品压力低于常压取样

将取样器抽成真空,连接取样管进行取样。

#### 3) 气体样品压力高于常压取样

使用球胆或盛气瓶取样。

### 2. 液体试样

液体试样一般使用塑料或玻璃取样器。当检测液体试样中的微量金属元素时,必须选用塑料取样器。当检测液体试样中的有机物时,必须选用玻璃取样器。液体试样适合大多数仪器方法的分析,原始液体试样一般不需额外处理即可用于分析测定。

(1) 体积较小的液体试样。在搅拌下直接用瓶子或取样管取样。

(2) 装在大容器中的液体试样。使用搅拌器搅拌,也可以采用无水、无油污等杂质的空气深入容器底部充分搅拌,再用内径约 1 cm、长 80~100 cm 的玻璃管在容器的各个不同部位和不同深度取样,混合均匀后以备测试分析。

(3) 密封式容器的液体试样。先弃去前面一部分,再接取供分析的液体试样。

(4) 一批中分几个小容器分装的液体试样。先分别将各容器中试样混合均匀,然后按照规定取样量取样,从各容器中取近等量试样装于一个试样瓶中,混合均匀供分析。

(5) 水管中的液体样品。先放去一段水管内的水,取一根橡皮管一端套在水管上,另一端插入取样瓶底部,待瓶中装满水并溢出瓶口少量,以供分析。

(6) 管网中的水样。一般需定时收集 24 h 试样,混合均匀后作为分析试样。

(7) 江、河、池、湖等水源中取样。根据分析目的以及水系的具体情况选择好取样地点,用取样器在不同深度各取一份水样,混合均匀后作为分析试样。

(8) 若水中或其他待测液体样品中有悬浮物时,需要先进行滤膜过滤。

(9) 当测定更低含量组分时,可预富集处理。

### 3. 固体试样

固体物料种类繁多,试样的性质和均匀程度差别较大。

(1) 谷物、水泥、化肥等组成均匀的物料,可用探料钻插入固体样品内部钻取。

(2) 矿石、焦炭、土壤、块煤等大块物料样品,组分不均匀,大小相差大。采样时

应以适当间距,从各个不同部分按照全部物料的千分之一至万分之三采集小样。极不均匀的物料可以放大取样量至五分之一,取样深度可以参考 0.3~0.5 m 深度。一般取样份数越多,试样的组成越具有代表性,但人力、物力消耗将增大。

根据固体试样的组成、特性和分析目的,需要选择合适的方法对固体试样进行处理。常见固体试样的处理方法举例说明如下。

#### 1) 土壤样品和水系沉积物

(1) 硼酸盐碱熔法:以偏硼酸锂为熔剂,在 950℃熔融 20~30 min,硝酸浸取。测定元素为 Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Ti、P、Ba、Sr、V。

(2) 氢氧化钠碱熔法:用 NaOH 在 720℃熔融约 15 min,去离子水浸取。测定元素为 Se、Mo、B、As、Si、S、Pb、P、Ge、Sn、Cr、K。

(3) 盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全消解法:这是最常用的土壤样品的处理方法,测定除 Si 和 B 以外的全部元素。具体步骤如下所示。

a. 称量 0.25 g 样品,在 105℃干燥后,置于 50 mL 聚四氟乙烯 (PTFE) 烧杯中,用少量水润湿,加入 15 mL 盐酸,盖上 PTFE 表面皿,在电热板上加热煮沸 20~30 min。应于通风橱内操作,小心有酸雾。

b. 在烧杯中加入 5 mL 硝酸,盖上 PTFE 表面皿,加热煮沸约 1 h。用水吹洗,取下表面皿,继续加热,蒸发至剩余约 10 mL。

c. 在烧杯中加入 15 mL 氢氟酸和 1 mL 高氯酸,盖上 PTFE 表面皿,加热分解 1~2 h,用水吹洗,取下表面皿,继续加热 2 h,蒸发至不再产生白烟。用水吹洗杯壁,滴加 5 滴高氯酸,蒸发至不再产生白烟。

d. 在烧杯中加入 7 mL 1+1 盐酸 (1 体积浓盐酸和 1 体积水混合液),加热浸取,冷却,转移至 50 mL 容量瓶中,加 7% 盐酸稀释,定容摇匀。

e. 立即将上述液体转移至干燥的有盖塑料瓶中备用,以免残余的氢氟酸腐蚀容量瓶。

#### 2) 岩石粉末样品

(1) 氢氟酸-硝酸-高氯酸混合酸分解法:称取 40 mg 岩石粉末样品,置于高压溶样器。加入 2 mL 氢氟酸-硝酸-高氯酸混合酸 (体积比 1.25 : 0.5 : 0.25),在 200℃溶解 2 d。样品溶液蒸发至高氯酸冒烟后,加入 2 mL 1+1 硝酸,200℃恒温 4 h。用 1% 硝酸稀释定容样品。

(2)  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_3\text{BO}_3$  碱熔法:称取 40 mg 小于 200 目的岩石标准样,置于铂坩埚中,加 0.1 g  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  和 0.1 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,在 1100℃熔融 20 min。用 7% 硝酸浸取熔体,用 4% 硝酸稀释定容至 200 mL。

#### 4. 植物和生物试样

(1) 植物试样应根据研究或分析需要,于适当部位和不同生长发育阶段采样。采集好后用水洗净,置于干燥通风处晾干,或用干燥箱烘干。

(2) 新鲜植物试样应立即进行处理和分析。当天未分析完的鲜样应暂时置于冰箱内低温保存。

(3) 测定生物试样中的氨基酸、维生素、有机农药、酚、亚硝酸等在生物体内易发生转化、降解或不稳定的成分时, 应采用新鲜试样进行分析。

(4) 干样的分析: 先将风干或烘干后的试样粉碎, 根据分析方法的要求, 通过 40~100 号筛, 混合均匀备用, 避免所用器皿带来污染。

(5) 植物试样的含水量高, 在进行干样分析时, 其鲜样采集量应为所需干样量的 5~10 倍。

## 5. 人体试样

人体试样可以分为均匀样品和非均匀样品。均匀样品包括血浆、血清、全血、唾液、胆汁、乳汁、淋巴液、脑脊液、汗液、尿液和性腺分泌液等体液。非均匀样品包括脑、心、肺、胃、肝、脾、肾、肠、子宫、睾丸、肌肉、皮肤、脂肪、组织、粪便排泄物等。几种常见人体试样的处理方法举例说明如下。

### 1) 血液样品

(1) 血浆。将采集的血液置于含有抗凝剂的试管中, 混合后以 2500~3000 rpm 离心分离 5 min 使血细胞分离出来, 分取上清液即为血浆。抗凝剂临床常用 EDTA、肝素、草酸盐、枸橼酸盐、氟化钠等。血浆为全血的一半量, 血浆中药物浓度既反映了药物在靶器官的存在状况, 又较好地体现了药物浓度和治疗作用之间的关系。血浆是临床疾病治疗最常用的生物样品。

(2) 血清。采取的血样在室温下放置 30~60 min, 待凝结出血饼后, 用玻璃棒或细竹棒轻轻地剥去血饼, 以 2000~3000 rpm 离心分离 5~10 min, 分取上清液即为血清。血清只为全血的 20%~30%。血浆及血清中的药物浓度测定值通常是相同的。血清成分更接近组织液的化学成分, 测定血清中的药物含量比全血更能反映机体的具体状况。

(3) 全血。将采集的血液置于含有抗凝剂的试管中, 保持血浆和血细胞均相状态, 即为全血。全血不易保存, 血细胞中含有影响测定的干扰物质, 故很少采用全血测定药物浓度。

采血时的保存注意事项: ①血浆或血清样品必须置于硬质玻璃试管中完全密塞后保存; ②采血后及时分离出血浆或血清再储存。若不预先分离, 血凝后冰冻保存。冰冻有时引起细胞溶解将妨碍血浆或血清的分离, 有时因溶血影响药物浓度。

### 2) 尿液样品

尿液主要成分为约 97% 的水, 其余为盐类、尿素、尿酸、肌酐等, 一般没有蛋白质、糖和血细胞。体内药物清除主要是通过尿液排出, 大部分药物以原型从尿中排泄。尿液取样方便, 并对机体无损伤。

若收集 24 h 的尿液不能立即测定时, 为防止尿液生长细菌, 令尿液中化学成分发生变化, 应加入防腐剂置于冰箱中保存。常用防腐剂为浓盐酸、冰醋酸、甲苯、二甲苯、氯仿、麝香草酚。每种尿液防腐剂都有其用量和适用测定成分的规定。例如, 利用甲苯等可以在尿液的表面形成薄膜, 适用于尿肌酐、尿糖、蛋白质、丙酮等生化项目的测定; 利用乙酸等改变尿液的酸碱性来抑制细菌生长, 适用于 24 h 尿醛固酮的测定。

### 3) 唾液样品

唾液是由腮腺、颌下腺、舌下腺和口腔黏膜内许多分散存在的小腺体分泌液组成的混合液。唾液的相对密度为 1.003~1.008, pH 为 6.2~7.6。如果唾液分泌量增加, 则趋向碱性, 接近血液 pH。有些药物在唾液中的浓度可以反映游离型药物在血浆中的浓度。在刺激少的安静状态下, 漱口后 15 min 采集唾液样品, 立即测量除去泡沫部分的体积, 以 3000 rpm 离心分离 10 min, 取上清液直接测定或冷冻保存, 解冻后, 为避免误差, 应充分搅拌均匀后再测定。

### 4) 组织样品

(1) 匀浆化法: 在组织样品中加入一定量的水或缓冲液, 在刀片式匀浆机中匀浆获得组织匀浆, 使被测药物溶解, 取上清液萃取。

(2) 沉淀蛋白法: 在组织匀浆中加入蛋白沉淀剂, 沉淀蛋白质后取上清液萃取。

(3) 酶水解: 在组织匀浆中加入适量的酶和缓冲液, 水浴水解一定时间, 待组织液化后, 过滤或离心, 取上清液萃取。常用酶为枯草菌溶素。

(4) 酸水解或碱水解: 在组织匀浆中加入适量的酸或碱, 水浴水解一定时间, 待组织液化后, 过滤或离心, 取上清液萃取。

### 5) 头发样品

一般采集枕部发样 0.05 g, 使用中性洗涤剂浸泡 10 min, 弃去洗涤剂, 用去离子水漂洗 3 次, 用丙酮浸泡并搅拌 10 min, 再用去离子水漂洗 3 次, 干燥并保存于干燥器内。头发样品中待测物的提取方式包括甲醇提取、酸水解、碱水解、酶水解, 其中酶水解方法较为常用。



## 第2章 原子发射光谱法

原子发射光谱法 (atomic emission spectrometry, AES) 是依据各种元素的原子或离子在热激发或电激发下发射特征的电磁辐射而进行元素的定性与定量分析的方法。通常所称的原子发射光谱法是指以电弧、电火花、微波等离子体焰和电感耦合等离子体焰为激发光源得到原子光谱的分析方法。AES 是 1860 年德国学者基尔霍夫 (Kirchhoff) 和本生 (Bunsen) 首先发现的, 他们研制了第一台用于光谱分析的分光镜, 实现了原子发射光谱检验。20 世纪 60 年代, 电感耦合等离子体 (ICP) 光源的引入极大地推动了发射光谱分析的发展。80 年代, 第一台商品化的电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 问世, 由于具有灵敏度高、稳定性好、线性范围宽及多元素同时测定等优点, 其在分析领域得到越来越广泛的应用。

### 2.1 原子发射光谱法的基本原理

#### 2.1.1 原子发射光谱的产生

原子核外的电子在不同状态下所具有的能量可用能级来表示。离核较远的称为高能级, 离核较近的称为低能级。在一般情况下, 原子处于最低能量状态, 称为基态 (最低能级)。在电致激发、热致激发或光致激发等激发光源作用下, 原子获得足够的能量后, 就会使外层电子从低能级跃迁至高能级, 这种状态称为激发态。

原子外层的电子处于激发态是不稳定的, 它的寿命小于  $10^{-8}$  s。当它从激发态回到基态时, 就要释放出多余的能量, 这种能量以电磁辐射的形式发射出去, 就得到发射光谱。原子发射光谱是线状光谱。谱线波长与能量的关系为

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} \quad (2-1)$$

原子的外层电子由低能级激发到高能级时所需要的能量称为激发电位, 以电子伏特表示。不同的元素, 其原子结构不同, 原子的能级状态不同, 原子发射光谱的谱线也不同, 每种元素都有其特征光谱, 这是光谱定性分析的依据。

原子的光谱线各有其相应的激发电位。具有最低激发电位的谱线称为共振线, 一般共振线是该元素的最强谱线。在激发光源的作用下, 原子获得足够的能量就发生电离。离子也可能被激发, 其外层电子跃迁也发射光谱。由于离子和原子有不同的能级, 所以离子发射的光谱与原子发射的光谱是不同的。在原子谱线表中, 罗马数 I 表示中性原子发射光谱的谱线, II 表示一次电离离子发射的谱线, III 表示二次电离离子发射的谱线。例如, Mg I 285.21 nm 为原子线, Mg II 280.27 nm 为一次电离离子线。

#### 2.1.2 谱线强度

原子由某一激发态  $i$  向基态或较低能级  $j$  跃迁发射谱线的强度与激发态原子数成正