



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 新编仪器分析实验

高向阳 主编

 科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

0657  
436  
12

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 新编仪器分析实验

高向阳 主编

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书是“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”之一,在长期科学研究、教学研究和教学实践的基础上编写而成。

全书共分6章,内容涉及样品的采集和预处理技术、实验误差及有限次测定数据的处理、光学分析法、色谱分析法、电化学法、质谱法、X射线衍射法等仪器分析实验方法以及常用分析仪器的使用和维护、仪器分析实验室工作技巧及课程教学实习等。在精心选编的39个实验中,除安排基础实验外还适当安排创新型、综合型和自主设计型实验,供不同的专业根据具体情况选用。同时,注重计算机新技术、流动注射、酶催化动力学、化学发光分析以及微波压力程序加热、超声波技术等现代新技术、新方法的综合应用,利用实验扩展、阅读材料等栏目将实验内容和相关知识进一步延伸,内容丰富、层次清晰、新颖先进、实用灵活。

本书可作为高等院校应用化学、生物工程、生物科学、食品质量与安全、动植物检验检疫等专业开设仪器分析实验课程以及课程实习的教材,也可供研究生、分析测试工作者及相关技术人员阅读和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

新编仪器分析实验/高向阳主编. —北京:科学出版社,2008  
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03-022919-9

I. 新… II. 高… III. 仪器分析-实验-高等学校-教材 IV. O657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 137363 号

责任编辑:赵晓霞 沈晓晶 / 责任校对:陈玉凤  
责任印制:张克忠 / 封面设计:陈 敬

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>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2009年1月第一版 开本:B5(720×1000)

2009年1月第一次印刷 印张:11 1/4

印数:1—3 500 字数:220 000

定价:22.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈双青〉)

# 《新编仪器分析实验》

编委会

主 编 高向阳

副主编 陈宁生 石国荣

编 委(按姓氏汉语拼音排序)

陈宁生 崔淑敏 范彩玲 高建纲 高向阳 刘灿明 石国荣

宋莲军 谢新华

## 前 言

创新是一个民族进步的灵魂,是国家兴旺发达的不竭动力。实现建设创新型国家的宏伟目标,需要培养大批有卓越才能的创新型人才,而创新型人才的培养需要建立创新型的教育制度和课程体系,培养和激活学生潜在的创新意识和思维,大幅度地提高学生的动手能力和技术水平。为此目标本书进行了大胆尝试,“开宗明义”,将“新”与“实用”、“适用”有机结合,具体体现在:

第一,结构新。每个实验均安排有“学习导航与要求”、“实验原理”、“实验必备”、“动手实践”、“温馨提示”、“开动脑筋”等环节,将教材以更加活泼的面貌呈现给读者。第二,栏目新。在注重基本知识和动手能力训练的同时,核心实验部分安排了“实验扩展”、“知识链接”、“阅读材料”等栏目,进一步扩大了知识面,增加了趣味性、可读性和灵活性,并为教学活动留出了足够的空间。第三,适用性强、内容新。在内容的安排上考虑了各个学校、不同专业的实际需要以及各院校所用分析仪器的类型、厂家及型号不同,专设一章实验内容,对“常用分析仪器的使用及维护”进行最基本的训练和指导,以期收到事半功倍的效果。第四,实用性强、实验技术手段新。除安排基础实验外,还适当安排创新型实验、综合型实验、自主设计型实验,供不同的专业根据具体情况选用。同时,注重计算机技术如 Excel 软件作图 and 数据处理,注重流动注射、酶催化动力学、化学发光分析以及微波压力程序加热、超声波技术等现代新技术、新方法在仪器分析实验中的综合应用。第五,多层次训练、培养方法新。为了让学生在思考中实验,在实验中提高,在提高中培养创新精神和实验技巧,在培养中逐步促进知识、能力、素质的全面发展;为了让学生适时介入有关科学研究,增强其创新意识,我们在长期科研、教学实践的基础上,探索性地将科研中研究较为成熟的新成果大胆融入教材,同时将部分仪器分析实验室工作技巧纳入其中,并在开设实验的基础上,进一步安排了 5 个自主设计型实习课题,供学生课程实习时在老师的指导下进行自主选择,使学生的实验水平和技能得到快速提高和升华。自主设计型实验所需的时间一般较长,教师应根据具体情况确定何时进行,通常在完成仪器分析实验课任务之后,再安排 1~2 周的课程实习来完成此类实验。

综上所述,本书具有课程内容的系统性、科学性、新颖先进性、灵活适用性、可读性和可操作性,具有鲜明的时代特色和专业特色。

仪器分析实验是理工、农林、牧医等院校相关专业学习的重要基础,食品分析、生理生化、环境监测、土壤农化分析等课程都要用到仪器分析的测试技术,作物营



养诊断、化肥及农副产品质量的监测、新品种的培育、农药残留分析、食品质量与安全、饲料及饲料添加剂的分析、工业产品的监测、“三废”的处理等均离不开仪器分析的基本操作。所以,仪器分析实验对国民经济的各个领域,对现代工农业建设、科学研究都有十分重要的作用。

开设仪器分析实验课的目的是为了适应 21 世纪对人才的需要,培养学生严肃、严密、严格的科学态度和实验素质,开拓学生视野,提高学生的动手能力,训练学生进行科学实验的方法和技能,使学生在实验活动中逐步学会创新思维,提高学生独立工作和提出问题、分析问题、解决问题的能力,并为后续课程和将来从事专业工作奠定坚实的基础。

仪器分析是检验样品中微量、痕量组分不可缺少的工具,本书的实验方法和内容紧密结合工程技术、农林科学、生命科学、食品科学生产和科研的实际,采用现行的国家标准和现代仪器分析的新技术、新方法、新手段,以开拓视野和思维,增加仪器分析实验课的活力。这是一种新的尝试,在实践过程中还需不断充实、更新,做到“教材常用常新、教师常教常新、学生常学常新、实验常做常新”。

参加本书编写工作的有河南农业大学高向阳教授(主编)、范彩玲副教授、宋莲军副教授、崔淑敏讲师、谢新华博士,安徽工程科技学院陈宁生教授(副主编)、高建纲副教授,湖南农业大学石国荣教授(副主编)、刘灿明教授。全书由高向阳教授整理和定稿。








由于水平和时间所限,书中缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

高向阳

2008 年 9 月于郑州









# 目 录

## 前言


第 1 章 绪论	(1)
1.1 仪器分析实验的任务、作用和要求	(1)
1.2 样品的采集、制备及保存	(1)
1.3 样品的预处理技术	(4)
1.4 分析方法的选择	(8)
第 2 章 仪器分析实验误差及有限次测定数据的处理	(10)
2.1 仪器分析的误差	(10)
2.2 有限分析数据的处理	(13)
2.3 控制和消除误差的方法	(19)
2.4 误差的检验	(23)
2.5 Excel 中的统计分析	(26)
 阅读材料 用 Excel 软件作图和线性回归的方法	(30)
第 3 章 新编仪器分析核心实验	(33)
实验一 吸光光度法测定水中微量铁离子最佳测定条件的选择	(33)
 实验扩展 试液中微量铁含量的测定(标准曲线法)	(35)
 阅读材料 生命元素的功能	(36)
实验二 天然食用色素的超声波提取及其吸收光谱曲线的绘制(综合型实验)	(36)
 阅读材料 火棘果	(38)
实验三 吸光光度法测定甲基橙指示剂的离解常数 $K_{\text{HIn}}$	(38)
实验四 紫外吸收光谱测定饮料中的苯甲酸	(40)
实验五 双波长法同时测定样品中的维生素 C 和维生素 E	(41)
 知识链接 UV-1600 型紫外-可见分光光度计操作规程	(42)
实验六 紫外-可见吸收光谱的绘制及有机化合物的鉴定	(42)
实验七 傅里叶变换红外光谱鉴定有机官能团	(45)
 阅读材料 红外谱图解析	(47)
实验八 分子荧光光谱法测定样品中维生素 B <sub>2</sub> 的含量	(48)
 知识链接 F-2500 型荧光分光光度计操作规程	(49)

实验九 荧光分光光度法测定食品中维生素 C 的含量 .....	(50)
 阅读材料 维生素的类别和生理功能 .....	(53)
实验十 微波压力消解-化学发光法测定水体中的价态铬(综合型 实验) .....	(54)
 实验扩展 利用 FT-632 型化学发光仪进行铬的定量测定(工作 曲线法) .....	(57)
 阅读材料 铬的价态与生理活性 .....	(58)
实验十一 流动注射化学发光法快速测定去离子水中微量有机物质 (创新型实验) .....	(58)
 知识链接 流动注射化学发光仪的使用方法 & 维护 .....	(61)
实验十二 动力学分析法测定蔗糖比旋光度、水解转化速率常数 $K$ 和 半衰期 $t_{1/2}$ (综合型实验) .....	(63)
 阅读材料 糖类 .....	(65)
实验十三 动力学分析法测定乙醇脱氢酶(ADH)活力(综合型实验) ...	(66)
实验十四 原子吸收法测定环境水样中的镁 .....	(68)
 实验扩展 火焰原子吸收测定条件的选择 .....	(70)
 知识链接 TAS-986 原子吸收分光光度计火焰法操作规程 .....	(71)
 阅读材料 镁是人体健康的必需物质 .....	(72)
实验十五 原子吸收法测定食品添加剂中的锌 .....	(73)
 知识链接 TAS-986 原子吸收分光光度计石墨炉法操作规程 .....	(74)
 阅读材料 儿童缺锌,发育不良 .....	(75)
实验十六 电导滴定法测定 HCl-HAc 混合液中 HCl 和 HAc 的浓度 ...	(76)
实验十七 电位滴定法测定 HAc 的浓度、离解常数 $K_{\text{HAc}}$ 和电离度 $\alpha$ ...	(77)
实验十八 超声波浸提-浓度直读法快速测定食用菌中的微量氟 (创新型实验) .....	(79)
 实验扩展 工作曲线法测定水中的氟含量 .....	(81)
 阅读材料 氟对动植物的危害 .....	(83)
实验十九 库仑滴定法测定样品中的砷 .....	(83)
 知识链接 KLT-1 型通用库仑仪简介及操作步骤 .....	(85)
实验二十 气相色谱法测定食用酒中乙醇含量 .....	(88)
 知识链接 色谱工作站 .....	(90)
实验二十一 气相色谱法测定乙醇中乙酸乙酯的含量 .....	(91)
 知识链接 典型气相色谱仪的系统组成 .....	(93)



实验二十二 气相色谱法测定生物柴油中脂肪酸甲酯 .....	(94)
 知识链接 SP-6890 气相色谱仪操作规程 .....	(96)
实验二十三 高效液相色谱法测定饮料中的咖啡因含量 .....	(96)
实验二十四 高效液相色谱内标法测定联苯 .....	(98)
实验二十五 反相高效液相色谱法分离芳香烃类化合物 .....	(100)
实验二十六 离子色谱法测定样品中的常见阴离子 .....	(101)
实验二十七 微波程序消解-原子荧光法测定小麦及其土壤中有害元素砷 (创新型实验) .....	(102)
 阅读材料 砷的毒性及其测定方法 .....	(105)
实验二十八 质谱法测定有机化合物的结构 .....	(106)
 知识链接 甲基异丁基甲酮质谱图的有关信息 .....	(109)
实验二十九 核磁共振氢谱的测定及未知化合物的表征 .....	(112)
 知识链接 核磁共振氢谱可提供的结构信息 .....	(115)
实验三十 X 射线衍射法分析硬石膏的成分 .....	(115)
 实验扩展 物相分析 .....	(118)
<b>第 4 章 常用分析仪器的使用及维护</b> .....	(120)
实验三十一 970CRT 荧光分光光度计的使用、维护及光谱图的测绘 .....	(120)
 实验扩展 如何进行荧光定量分析 .....	(122)
实验三十二 多型号原子吸收分光光度计的操作规程 .....	(123)
实验三十三 旋光仪的使用与维护 .....	(130)
实验三十四 电导率仪的使用和水溶液电导率的测定 .....	(131)
 阅读材料 电导电极的维护 .....	(133)
实验三十五 离子分析仪的使用、电极转换系数 $K_{ir}$ 和溶液 pH 的 测定 .....	(133)
实验三十六 Trace GC-Polaris Q 气相色谱-质谱联用仪操作规程 .....	(135)
实验三十七 LC-10ATvp 高效液相色谱仪操作规程及维护要点 .....	(136)
实验三十八 ICS-90 型离子色谱仪的使用及注意事项 .....	(137)
实验三十九 ICS3000 型离子色谱仪操作规程细则 .....	(139)
 阅读材料 更换离子色谱柱时的注意事项 .....	(141)
<b>第 5 章 仪器分析实验室工作技巧选编</b> .....	(142)
<b>第 6 章 课程教学实习及自主设计性实验</b> .....	(154)
实习课题一 自来水水质分析及评定(自主设计型实验) .....	(154)
实习课题二 粮食中水分和粗灰分的测定(自主设计型实验) .....	(155)

---

实习课题三 南阳彩色小麦等样品中微量铁、粗蛋白和总酸度的测定 (自主设计型实验).....	(156)
 阅读材料 蛋白质与人体健康 .....	(157)
实习课题四 白酒饮料中各成分的分离和分析(自主设计型实验).....	(158)
实习课题五 强化营养盐中铁、钠、钙、锌、硒、碘多元素的测定(自主 设计型实验) .....	(160)
主要参考文献.....	(162)
附录.....	(163)
附表 1 相对原子质量表 .....	(163)
附表 2 常用酸、碱的浓度 .....	(164)
附表 3 常用干燥剂及其干燥效率 .....	(165)
附表 4 常用洗液 .....	(166)
附表 5 常见有机化合物生色团紫外最大吸收峰位置 .....	(167)
附表 6 常用氘代试剂残留氢的化学位移 .....	(167)
附表 7 常见质子的化学位移 $\delta$ 值 .....	(167)

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 仪器分析实验的任务、作用和要求

仪器分析是高等院校生物工程、食品工程、环境工程、食品安全、食品营养、应用化学等专业的重要基础课。要学好仪器分析,必须认真做好仪器分析实验。通过实验,学生可以及时掌握并加深理解有关仪器分析方法的基本原理、基础知识和基本操作技能,同时学会实验数据的处理方法,正确地表达实验结果。开设仪器分析实验课的主要任务是开拓学生视野,培养学生严肃、认真、一丝不苟、团结协作的科学态度和良好的工作作风,为后续课程和将来从事科研、生产、新产品研发和专业管理等工作奠定坚实的基础。仪器分析实验课程的作用不仅仅是验证学生所学的基本原理和知识,更重要的是通过该环节的教学实践活动,训练学生进行科学实验的基本方法和技能,使学生逐步学会对实验现象进行认真观察、详细记录、科学分析、联想思维和归纳总结,提高学生发现问题、分析问题、解决问题的能力 and 亲自动手、独立工作的能力,并在实践中激发创新能力。

由于各高校仪器分析实验室不可能同时购置多套同类型的分析仪器,尤其是大型精密仪器设备,因此,仪器分析实验一般多采用轮流方式,实验安排与理论讲课内容往往不能同步进行。为了达到较好的实验效果,预习实验就显得十分必要。这就要求学生实验前写出预习报告,对实验内容有较为清晰的了解,并在做好各项准备工作之后,再进入实验室进行实验。

实验过程中应专心,注意手脑并用,认真观察实验现象,正确记录数据,善于发现和解决实验中出现的的问题,养成良好的实验习惯,并对分析数据进行科学处理,对实验结果进行恰当的分析。

实验完成之后,整理桌面和仪器设备,填写实验室有关记录,及时撰写实验报告。实验报告主要包括以下内容:实验名称、日期,实验目的、原理,实验必备仪器与用品,实验步骤,实验数据及处理,实验结果计算与讨论,实验结果误差分析及评价,对实验的改进意见等。

## 1.2 样品的采集、制备及保存

从待测样品中抽取一部分来代表被测整体的方法称为采样,研究对象的全体或研究对象的某个数量指标所有可能取值的集合称为总体(或母体),总体通常是

一批原料或一批产品。从总体中经过一定的方法再随机抽取的一组有限个体的集合或测定值称为样本(或子样),样本中所包括的测定值的数量或个数称为样本容量(或样本大小)。样本测定的平均值仅仅是对总体测定平均值的评估,而总体测定平均值也并非就是待测样品的真实值,不过,只要采样技术和方法恰当,样本测定的平均值可能是较准确的结果,与待测样品的真实值并无显著性的差异。

仪器分析工作中,常通过样本(少量试样)所测定的数据来判断待测样品的总结果,如判断产品质量是否合格或判断自然资源是否可以开发利用等。这就要求被分析的试样必须“均匀、具有代表性,试样样本的化学组成及含量与总体物料的平均值密切一致”,否则,工作人员的技术水平再高、工作再认真、所分析的结果再准确也毫无意义。因此,试样在采集过程中必须保证其均匀性,注意存在状态以及在采集、处理和储藏过程中可能发生的变化,并采取妥善的保护措施。

### 1.2.1 样品的采集

由整批货料中采得的少量样品称为检样,多份检样综合在一起称为原始样品。原始样品只能由品质一致、质量相同的检样组成。检样的多少、原始样品的量是根据待测物品的特点、数量和检验要求来确定的。一般来说,取样数量越大,样品的代表性越好,样品越可靠。为确保分析样品的代表性和提高分析结果的可靠性,无论是固体、液体或半流体,还是原料、半成品或产品,通常对同一批样品均采用随机“多点采样”方法,但并非采样点越多越好,因为取样数越多,花费的时间、投入的费用越多,同时还受到采样方法、样品处理方式等条件的限制。分析化学家协会(Association of Official Analytical Chemists, AOAC)在 AOAC 法定分析方法 925.08 中规定了袋装面粉的采样方法,通过批量中总袋数的开平方来决定抽样的最低袋数,采样袋数低于此值,样品的代表性将大大降低,具体可参阅相关标准。对组成比较均匀的固体试样如粮食或面粉,取样点  $S$  可用被测样品总数目  $N$  (如袋、件、箱、桶等)的二分之一再开平方,按下述半经验公式进行计算:

$$S = \sqrt{\frac{N}{2}}$$

例如,一批面粉共计 200 袋,采样时取多少袋合适呢?根据上述半经验公式可知,200 袋的二分之一为 100 袋,再开平方就是 10 袋。也就是说,均匀地从这批面粉的上、中、下及边角布点,从 10 袋中抽取样品,若低于此值,样品的代表性将大大降低甚至失去代表性。

我国国家标准 GB/T 5009.1—2003《食品卫生检验方法理化部分总则》对样品的采集、保存和检验的规定如下:

(1) 采样必须注意样品的生产日期、批号、代表性和均匀性(掺伪食品和食物中毒样品除外)。采集的数量应能反映该食品的卫生质量和满足检验项目对样品

量的需要,一式三份,供检验、复检、备查或仲裁,一般散装样品每份不少于0.5kg。

(2) 采样容器根据检验项目,选用硬质玻璃瓶或聚乙烯制品。

(3) 液体、半流体食品如植物油、鲜乳、酒或其他饮料,如用大桶或大罐盛装者,应先充分混匀后再采样,样品应分别盛放在3个干净的容器中。

(4) 粮食及固体食品应自每批食品上、中、下3层中的不同部位分别采集部分样品,混合后按四分法对角取样,再进行几次混合,最后获得代表性样品。

(5) 肉类、水产等食品应按分析项目要求分别采取不同部位的样品或混合后采样。

(6) 罐头、瓶装食品或其他小包装食品,应根据批号随机取样,同一批号取样品数250g以上的包装不得少于6个,250g以下的包装不得少于10个。

(7) 掺伪食品和食物中毒的样品采集要具有典型性。

(8) 检验后的样品保存:一般样品在检验结束后,应保留一个月,以备需要时复检。易变质食品不易保留,保存时应加封并尽量保持原状。检验取样一般均指取可食部分,以所检验的样品计算。

(9) 感官不合格产品不必进行理化检验,直接判为不合格产品。

(10) 严格按照标准中规定的分析步骤进行检验,对实验中不安全因素(中毒、爆炸、腐蚀、烧伤等)应有防护措施。

(11) 理化检验实验室应实行分析质量控制。

(12) 检验人员应填写检验记录。如果分析结果在方法的检出限以下,可以用“未检出”表述分析结果,但应注明检出限值。

### 1.2.2 平均样品的制备和保存

按照有关标准和方法,用多点采样法获得的原始样品的量一般较多,有时是不均匀的,需要进一步粉碎、过筛、缩分、制备,均匀地分出一部分,称为平均样品。平均样品再分为3份,第一份用于分析全部检测指标,第二份用于分析结果有争议时进行复检,第三份存档,供以后需要时进行备查或仲裁。

粮食、面粉等固体平均样品由原始样品制备时通常采用“四分法”缩分,即将原始样品置于大而干净的平面上,用洁净器具充分混匀并堆成圆锥形,将锥顶压平后用画十字的方法将其等分为4份,弃去对角两份,将剩余的两份再次按照上述方法进行混匀、缩分,每缩分一次,原始样品量减少一半,直至剩余量满足实验所需为止。

蔬菜、水果、作物等样品有其特殊性,这是由于植物体中各器官的微量元素和营养成分含量有很大差异,不仅在不同的生长期差异很大,而且活体植物在一日之内也有变化。所以,采样时要根据分析的目的和要求选取不同生长期、不同部位的花、果、叶、茎、块根等组织器官进行采集、缩分和制备,并尽快

测定。为防止样品中水分、易挥发组分的损失和其他待测物质含量发生变化,无论何种样品都应立即分析。如果不能立即测定,那么必须按照相关标准规定的方法加以妥善保存或进行预处理。新鲜样品如果需要短期保存,要置于控温冰箱中,以抑制其生理变化。

样品的制备和预处理没有本质上的区别,是指样品分析测定前的整理、清洗、粉碎、过筛、混匀、缩分、消解、分离提取、净化、浓缩富集等步骤,使被测组分转变成可测定形式的过程。但要特别注意,样品在采集、粉碎、过筛、缩分、处理、制备和保存等过程中要尽可能使样品原有的化学组成和性质不发生变化,防止并避免待测组分被污染及引入干扰物质,这一点很重要。

### 1.3 样品的预处理技术

制备好的平均样品,常根据分析的目的,需要制成便于测定的均匀溶液或采取必要的措施使待测组分与共存的干扰物质进行分离分析。因此,各种标准测定方法中都要对样品进行分析前的预处理,常用的方法和技术如下。

#### 1.3.1 有机物破坏法

测定原料或产品中的粗蛋白、金属元素和硫、磷、砷等项目时常用有机物破坏法,这种方法是在高温或强氧化的条件下破坏样品中的有机物,使有机物被分解为二氧化碳等而挥发,被测元素或物质以无机物的形式存在。有机物破坏法可分为干法灰化法、常压湿法消化法、压力密闭消解法、微波压力消解法和紫外光分解法等,各种方法有其不同的操作条件和要求。应根据试剂用量少,方法简便,短时间内快速、彻底破坏有机物;被测物质在消解过程中不损失,消解液容易进行后处理等基本原则进行选择。

##### 1. 干法灰化法

样品准确称取后,置于在一定温度下恒量的坩埚中,先小心炭化,再放入一定温度的高温炉(通常控制 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ )中灼烧,使有机物彻底分解,留下近白色的无机灰分,恒量后即可用适当的溶剂溶解、定容、测定。为加速灰化程度,常向灼烧不完全的灰分上小心滴加数滴硝酸、过氧化氢等氧化性助剂。

干法灰化法利用电加热高温破坏有机物较为彻底,所用试剂较少,操作简便,但耗费时间较长,工作效率低。需要注意的是,对砷、汞、铅以及碱金属的氯化物,灼烧温度较高时容易挥发损失。



## 2. 常压湿法消化法

常压条件下,用强氧化性试剂将样品中的有机物分解,使其中的碳、氧、氢等元素生成易挥发的二氧化碳和水,金属元素和无机盐类留在溶液中。常用的消化试剂有浓硫酸、浓硝酸、高氯酸和过氧化氢等,可根据样品及被测物质的性质、分析目的和试剂特性进行选择。一般来说,同样条件下使用混合消化试剂的效果要比用单一消化试剂好得多。常用的混合消化试剂有硫酸+硝酸、硫酸+硝酸+高氯酸、硝酸+过氧化氢、硫酸+过氧化氢、硫酸+硝酸+过氧化氢、硝酸+高氯酸、硫酸+高氯酸等。尤其值得注意的是,在加热条件下消化含有机物多的样品时,单独使用高氯酸可能会发生爆炸,而使用含高氯酸的混合消化试剂则安全得多。

常压湿法消化法在较低的温度下于溶液中分解样品,减少了元素的挥发损失。但在消解过程中试剂的利用率较低,需用大量的氧化性酸,成本较高。产生的有毒气体不但对人体有害,还会污染环境和腐蚀实验室的设备,因此,常需要在通风橱中进行操作。

## 3. 压力密闭消解法

压力密闭消解法最普遍的压力密闭消解装置是一个带盖的聚四氟乙烯溶样罐,外面紧套一个带有螺旋丝扣的不锈钢外套,可耐受较高压力。聚四氟乙烯溶样罐耐强酸、强碱,耐 250℃ 以下的温度和大多数强氧化剂,消解时所取样品和试剂都比常压湿法消化法少得多,因此成本低廉。在密闭容器内压力消解,试剂的利用率高,在较高的温度和压力下,氧化性酸与样品的作用加快,分解更加完全,消解溶液不会污染环境也不会被环境所污染。利用上述混合消解试剂消解生物样品的报道很多,压力密闭消解法已经得到较广泛的应用。

压力密闭消解法的缺点是速度较慢,完成一个生物样品的消解大约需要 6~8h。如果密闭容器密闭不严,消解过程中逸出的酸蒸气会腐蚀不锈钢外套并可能造成较大误差。随着科学技术的迅猛发展,利用微波加热技术溶样,使传统的样品消解方法发生了很大变化。

## 4. 微波压力消解法

微波压力消解法具有快速简便、工作效率高、节省样品和试剂、样品消解完全、回收率高、不污染环境等显著特点。由于金属反射微波能,所以微波压力消解法所用多是全聚四氟乙烯塑料或全玻璃的容器。微波快速加热技术与压力溶样技术相结合,使其优点得到充分发挥。微波压力消解一般采用 2450MHz 的频率,工作时,根据情况准确称取少量样品(通常为 0.1000~0.5000g)于消解容器内,加入少量消解试剂(通常为 1.0~2.0mL 上述混合酸),密封后置于微波炉内于一定功率

进行消解。这时,样品在介质中进行即时深层“内加热”,使消解反应在高于 100℃ 的密闭容器中快速进行。同时,微波产生的交变磁场导致容器内样品与消解试剂分子高速振荡,使反应界面不断更新,消解时间大为缩短。例如,压力密闭消解法完成一个生物样品的消解需要 6~8h,同样条件下用微波压力消解法只需 2~3min。微波炉的转盘上一次可放置约 20 个消解容器,因此,工作效率可以提高 2~3 个数量级,适用于大批样品的快速消解。

透明价廉的全玻璃容器用薄膜封口,很容易观察其中样品的消解情况,比不透明的全聚四氟乙烯容器方便得多,可用价廉的家用微波炉进行加热消解(国家实用新型专利,专利号:ZL200620029827.6)。目前,国内外已有功能较为齐全的实验室专用非脉冲式功率自动变频控制微波消解仪商品,可通过计算机实现温度、压力、功率的无级闭环控制和非脉冲式微波连续加热,并设置有智能化的安全保护装置,通过人机对话设置和控制用户所需要的消解温度、压力、功率和消解时间等参数及其样品程序消解方式,工作既方便又快捷。

利用微波压力消解法消解样品时应注意以下事项:① 微波炉炉门要及时关闭,谨防微波泄漏,对操作者造成伤害。② 在满足需要的情况下样品尽可能少并尽量少加消解溶剂,以加快消解速率并确保安全。③ 尽可能用高沸点的硫酸或硫酸-硝酸混酸消解,慎用高氯酸。④ 微波炉内的能量分布是不均匀的,转盘中心的样品升温较快,为克服这种温度差异的“热点”效应,转盘中心处不要放样品。⑤ 当消解样品个数较少时,大部分微波能将反射回波导管和磁控管,影响微波炉的使用寿命。此时,转盘中心应放置一小杯水(约 100mL),以保护转盘和微波炉。⑥ 程序消解不要升温、升压太快,应先低功率、后高功率有序进行。

## 5. 紫外光分解法

紫外光分解法也是一种破坏样品中有机物的预处理技术,在光解过程中常向样品中加入过氧化氢,以加速样品分解。所用的紫外光源由高压汞灯提供,温度控制在 80~90℃,对面粉和充分磨细、过筛、混匀的植物样品,通常称取试样量不超过 0.3g,置于石英管中,加入 1.0~2.0mL 过氧化氢后,用紫外光光解 1~2h 就能将样品中的有机物完全分解。这种分解法可以测定生物样品中的铜、锌、钴、镉、磷酸根、硫酸根等。

### 1.3.2 蒸馏法

如果样品中的被测物质和干扰组分具有显著的挥发性差异,可利用这种差异将它们分离。这种方法既可以除去干扰物质,也可用来测定待测组分。例如,粮食等样品中粗蛋白的测定,将消解液调节为强碱性后用蒸馏法将生成的氨蒸馏出,与其他组分分离,同时用吸收液定量吸收后进行测定。蒸馏法常见的有减压蒸馏、常

压蒸馏、水蒸气蒸馏等方式。目前,已经有用计算机控制的自动蒸馏系统问世,可根据测定需要设置加热温度和速率,从而使蒸馏法的效率和技术得到极大提高。

### 1.3.3 浓缩富集法

当试液中被测组分的量极少或浓度很低且低于检测限时,不能产生显著的测定信号。这时,为满足测定方法灵敏度的需要,保证分析工作顺利进行,测定前需要对试液进行浓缩富集。浓缩富集有常压浓缩和减压浓缩等方法,常压浓缩法主要用于非挥发性组分的浓缩,通常用蒸馏装置直接加热挥发,溶剂可回收重复使用,以降低测定成本。该法快速、简便,是较常见的浓缩方法。减压浓缩法用于热稳定性较差或易挥发组分的浓缩,通常采用专用浓缩器,在水浴锅上加热并抽气减压。浓缩温度低、速率快和被测组分不易损失是减压浓缩法的突出优点。

### 1.3.4 溶剂萃取及超临界流体萃取技术

利用被测组分与干扰物质在互不相溶的两溶剂相之间溶解度的差异,使被测组分与其他干扰物质分离并进行测定的方法称为溶剂萃取分析法。此法可提高待测组分的浓度,使含量极少或浓度很低的痕量组分富集于小体积中进行测定。例如,欲测定食品生产用水中的痕量农药,可取大量水样,用少量苯萃取,弃去水样后,收集苯层即可用适宜的方法进行测定。

经典的溶剂萃取技术是用分液漏斗振荡的液-液法,该法的优点是设备简单、操作方便、分离效果好。缺点是劳动强度大,速率慢,工作效率低,所用溶剂量较多且大多是易燃、易挥发的有毒有机化合物。近年来,利用超声波技术或微波技术等进行萃取的新方法克服了经典溶剂萃取法的不足,极大地提高了工作效率和灵敏度,适用于大批样品中痕量组分的预处理。目前,国内外均有用计算机控制的多功能超声波和微波萃取专用商品仪器问世,满足了仪器分析实验室对样品进行预处理的需要。

超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)是一种全新的萃取技术,它是用超临界流体如 $\text{CO}_2$ 作为萃取剂,从各组分共存的复杂样品中将待测组分提取出来的一种分离技术,已在食品功能性成分分析、食品添加剂分析和农药残留检测等方面得到广泛应用。

### 1.3.5 色谱分离法

常遇到样品中共存理化性质十分接近的同分异构体或同系有机化合物,如各种氨基酸、维生素等,用其他方法测定时可能会相互干扰,很难用普通的方法排除。此时,可用色谱法分离,预处理后再进行测定。

利用固体固定相对样品中各组分吸附能力强弱的差异而进行分离分析的