

SAMPLE PREPARATION TECHNIQUES IN
ANALYTICAL CHEMISTRY



刑事科学技术“十二五”国家级实验教学示范中心建设系列教材

分析化学中的样品制备技术

SAMPLE PREPARATION TECHNIQUES IN ANALYTICAL CHEMISTRY

SOMENATH MITRA © 著

孟品佳 廉洁 © 主译

WILEY



中国人民公安大学出版社

刑事科学技术“十二五”国家级实验教学示范中心建设系列教材

分析化学中的样品制备技术

SOMENATH MITRA

新泽西技术学院环境科学系

主译 孟品佳 廉 洁

译者 (按姓氏笔画排序)

王 丹 王继芬 李小娟 何洪源

张庆庆 张 婷 孟品佳 孟 梁

周信康 姜 红 唐步罡 阎子龙

廉 洁

中国人民公安大学出版社

· 北 京 ·

Title: [Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry] by [SOMENATH MITRA],

ISBN: [0-471-32845-6 (cloth: acid-free paper)]

Copyright [2003 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.]

All Rights Reserved. This translation published under license. Authorized translation from the English language edition, Published by John Wiley & Sons. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyrights holder. Copies of this book sold without a Wiley sticker on the cover are unauthorized and illegal.

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学中的样品制备技术 / (美) 密特拉著; 孟品佳, 廉洁译. —北京: 中国人民公安大学出版社, 2015. 5

书名原文: Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry

ISBN 978-7-5653-2189-4

I. ①分… II. ①密…②孟…③廉… III. ①分析化学—试样制备

IV. ①065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 091028 号

分析化学中的样品制备技术

孟品佳 廉 洁 主译

出版发行: 中国人民公安大学出版社

地 址: 北京市西城区木樨地南里

邮政编码: 100038

印 刷: 北京兴华昌盛印刷有限公司

版 次: 2015 年 5 月第 1 版

印 次: 2015 年 5 月第 1 次

印 张: 23.75

开 本: 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

字 数: 426 千字

书 号: ISBN 978-7-5653-2189-4

定 价: 74.00 元

网 址: www.cppsups.com.cn www.porclub.com.cn

电子邮箱: zbs@cppsup.com zbs@cppsu.edu.cn

营销中心电话: 010-83903254

读者服务部电话 (门市): 010-83903257

警官读者俱乐部电话 (网购、邮购): 010-83903253

公安图书分社电话: 010-83905672

本社图书出现印装质量问题, 由本社负责退换
版权所有 侵权必究

总序

2012年8月,中国人民公安大学刑事科学技术实验教学示范中心被教育部批准为“十二五”国家级实验教学示范中心建设单位。实验教学示范中心建设为公安大学刑事科学技术一流人才培养体系奠定了坚实的基础和保障。按照教育部关于示范中心“要以培养学生能力为根本目标,深化实验教学改革,创新实验教学模式,建设优质实验教学资源”的要求,我们进一步完善了示范中心建设实施方案,成立了由程琳校长任学术委员会主任、刘耀院士任副主任的校内和校外相结合,公安部机关和公安基层相结合,权威专家教授为主的刑事科学技术实验教学示范中心建设学术委员会。刑事科学技术“十二五”国家级实验教学示范中心系列教材的编写,既是中心建设实施方案中的一项重要内容,也是在经过对全国公安院校和公安实战部门的充分调研,在广泛交流和研讨的基础上,组织公安院校教师及一线实战部门的刑事技术人员开展的重要工作。

本套教材以建设“综合+专长”专业特色的刑事科学技术人才培养体系为目标,以强化学生实践能力培养为核心,按照刑事科学技术人才案件现场勘查、物证检验鉴定和刑事技术信息化应用“三大核心能力”训练为主线,紧密结合刑事科学技术的新技术、新方法、新成果。其主要特色有:

一、突出实战应用,全面服务实践教学。在选材上,根据实践教学的需要,刑事科学新技术、新方法、新成果同步,坚决舍弃陈旧过时的内容。在教材内容编排上,力求由浅入深、循序渐进、突出重点,充分提炼科研成果和公安实战中的典型案例,教学内容既体现刑事科学技术的发展水平,又符合刑事执法教学的规律与要求。

二、采用任务驱动的编写方式。以实践案例引导出相关原理和概念,在



讲述实例的过程中将知识点融入,通过分析归纳,介绍解决刑事技术实际问题的思想和方法,然后概括总结,使本套教材内容清晰、脉络分明、可读性和操作性强;同时,引入案例教学和启发式教学方法,便于激发学习兴趣。

本套教材凝聚了众多公安院校教师及一线实战部门的刑事技术人员的经验和智慧。这套丛书的出版,得到了教育部、公安部、中国人民公安大学以及各方的支持、关怀与帮助。在此,编委会向为本套丛书的撰写和出版付出辛勤劳动的所有人员表示衷心的感谢。

《刑事科学技术“十二五”国家级
实验教学示范中心建设系列教材》编委会
2013年10月



前 言

过去的几十年中,检测技术得到了前所未有的发展,现代仪器分析方法,如色谱法、光谱法、显微光谱法及传感器和微型装置等进一步完善。尽管精密分析技术众多,但多数情况下还不能做到对样品进行直接测定,一般需要一步或多步的制备过程。样品制备的目的是富集、净化,以及增强检测信号。样品制备过程费时费力,因此常常成为分析过程的瓶颈。尽管如此,它的重要性依然在很长一段时间内没有得到充分的重视。而在近二十年中,这一领域有了迅猛的发展和显著的进步。这一发展的主要动力源于环境与药物工业的发展,因为对大量样品的分析需要特别关注样品的制备程序。

样品的制备在化学、生物、材料和表面分析中都非常重要。其中最引人关注的新技术是快速、绿色萃取技术和微萃取技术。一些专门的样品制备方法,如用于表面增强作用的纳米颗粒待测物的自组装技术也在发展。用于大量样品的快速制备—分析的高通量工作站也同样引人注目。这些工作站使用96孔样品制备盘(正在向384孔发展)和机器人技术,每天可以处理上百个样品,已经在药物工业研究中引起变革。先进的微处理装置促进了微型分析化学的发展,如在芯片上进行微量样品的制备。基于这些发展,样品的制备已经成为分析/测试科学中一个独立的学科。

本书旨在对各种样品的制备技术进行一个总结,并将众多技术汇总在一起。众所周知,一本书不可能涵盖所有方面,因此我们只是试图将最重要的和广泛应用的技术囊括进来。

本书第一章概述了与样品制备和质量控制有关的基本问题,其余的内容分成了三部分。第一部分,介绍了各种萃取和富集方法,以及无机物和金属分析中萃取的基本原理和具体的过程。经典的方法,如 Soxhlett 和液液萃取方法,以及近期发展起来的固相萃取、固相微萃取、搅拌棒微萃取、微波萃取、超临界流体萃取、加速溶剂萃取、吹扫捕集、顶空和膜萃取都做了介绍。第二部分主要介绍了核酸分析中样品的制备,如 DNA 和 RNA 样品的制备及其过程中使用的技术,也包括有关高通量分析工作站和微型化装置。第三部分



讨论了在显微分析、光谱分析和表面增强拉曼光谱分析中涉及的样品制备技术。

本书的目的是为化学、生物学、药学、环境和材料科学领域中的工作者提供一本有关样品制备的参考书。同时可以作为本科生和研究生深入学习的教材。非常感谢新泽西技术学院给予我充分的时间来编撰这本书。

感谢我的研究生 Dawen Kou, Roman Brukh 和 Mahesh Karwa, 以及每一位对各章的编写作出贡献的人。

Somenath Mitra

索姆纳特·密特拉



译者的话

样品制备是分析化学的重要组成部分。精密的仪器分析设备一般对测试的样品有着特殊的要求,如状态、形式、组成与性质。待测物与基质的分离、待测物的浓缩、待测物的性质改变都是通过样品制备过程实现的。样品制备过程是分析过程中耗时最多的环节并且对分析的灵敏度、分析速度以及分析结果的准确性、精密性有着重大的影响,其已经成为制约分析化学发展的一个瓶颈。因此样品制备技术的研发业已成为目前分析化学中最引人注目、发展迅速的一个领域。

《分析化学中的样品制备技术》汇总了目前各种先进的、用于各类分析仪器的样品制备技术。其中涉及的技术力求广泛、全面、系统、深入、先进,为化学、生物学、药学、环境和材料科学领域中的工作者提供了参考,也为本科生和研究生的深入学习提供了素材。

本书共分十章,各章译者如下:

第一章 孟品佳

第二章 孟梁 (2.1~2.4)、张庆庆 (2.5~2.7)

第三章 廉洁

第四章 张婷

第五章 王丹

第六章 王继芬

第七章 李小娟 周信康

第八章 唐步罡

第九章 姜红 阎子龙

第十章 何洪源

全书最后由孟品佳负责校译第二章、第三章、第四章、第九章、第十章;由廉洁负责校译第一章、第五章、第六章、第七章、第八章。

因为译者水平有限,译文不当之处在所难免,望读者指正,不胜感激!

译者
2015年5月

目 录

CONTENTS

第一章 分析视角的样品制备	(1)
1.1 测试过程	(1)
1.1.1 定性与定量分析	(3)
1.1.2 定量分析方法	(3)
1.2 定量分析误差	(4)
1.2.1 准确度	(5)
1.2.2 精密度	(5)
1.2.3 样品制备中的统计学	(8)
1.3 方法性能与方法认证	(9)
1.3.1 灵敏度	(10)
1.3.2 检测限	(11)
1.3.3 定量范围	(11)
1.3.4 其他重要的参数	(12)
1.3.5 方法确认	(12)
1.4 样品的保存	(13)
1.4.1 挥发性	(15)
1.4.2 存储容器的选择	(15)
1.4.3 空气中的气体吸附	(15)
1.4.4 化学变化	(16)
1.4.5 不稳定固体的保存	(16)
1.5 萃取后的样品制备程序	(16)
1.5.1 样品萃取物的浓缩	(16)
1.5.2 样品净化	(17)
1.6 样品制备过程中的质量保证和质量控制	(20)
1.6.1 准确度与精密度测定	(22)
1.6.2 统计控制	(23)



1.6.3	基质控制	(24)
1.6.4	污染控制	(25)
	参考文献	(28)
第二章	萃取原理及液体中半挥发有机物的萃取	(29)
2.1	萃取原理	(29)
2.1.1	挥发	(30)
2.1.2	疏水性	(33)
2.1.3	酸碱平衡	(38)
2.1.4	疏水性离子有机化合物的分配	(43)
2.2	液液萃取	(44)
2.2.1	回收率	(48)
2.2.2	液液萃取方法	(51)
2.2.3	液液萃取程序	(53)
2.2.4	液液萃取技术研究进展	(56)
2.3	液固萃取	(57)
2.3.1	吸附	(58)
2.4	固相萃取	(61)
2.4.1	固相萃取中的吸附剂	(63)
2.4.2	吸附剂选择	(75)
2.4.3	回收率	(77)
2.4.4	方法	(84)
2.4.5	程序	(87)
2.4.6	固相萃取技术最新进展	(88)
2.5	固相微萃取	(89)
2.5.1	吸附剂	(91)
2.5.2	吸附剂的选择	(93)
2.5.3	方法学	(94)
2.5.4	最新技术进展	(98)
2.6	搅拌棒吸附萃取	(99)
2.6.1	吸附剂与待测物回收	(99)
2.6.2	方法	(101)
2.6.3	最新技术进展	(102)
2.7	方法比较	(102)



参考文献	(104)
第三章 固体基质中半挥发有机物的萃取	(114)
3.1 引言	(114)
3.1.1 萃取原理	(115)
3.1.2 预萃取程序	(116)
3.1.3 萃取后程序	(116)
3.2 索氏萃取和自动索氏萃取	(116)
3.2.1 索氏萃取	(116)
3.2.2 自动索氏萃取	(117)
3.2.3 索氏萃取和自动索氏萃取的对比	(118)
3.3 超声波萃取	(119)
3.3.1 超声波萃取的应用及与索氏萃取的对比	(120)
3.4 超临界流体萃取	(120)
3.4.1 超临界流体萃取的基本理论	(121)
3.4.2 超临界流体萃取的仪器	(124)
3.4.3 超临界流体萃取的操作程序	(125)
3.4.4 超临界流体萃取的优缺点及应用	(126)
3.5 加速溶剂萃取	(127)
3.5.1 加速溶剂萃取的基本理论	(128)
3.5.2 加速溶剂萃取的仪器	(128)
3.5.3 加速溶剂萃取的操作程序	(129)
3.5.4 加速溶剂萃取的操作参数	(130)
3.5.5 加速溶剂萃取的优点和应用	(132)
3.6 微波辅助萃取	(133)
3.6.1 微波辅助萃取的基本理论	(134)
3.6.2 微波辅助萃取的仪器	(135)
3.6.3 微波辅助萃取的操作程序和优缺点	(139)
3.6.4 微波辅助萃取的操作参数	(139)
3.6.5 微波辅助萃取的应用	(141)
3.7 各种萃取方法比较	(143)
参考文献	(146)
第四章 液体和固体样品中挥发性有机化合物的萃取	(152)
4.1 挥发性有机化合物及其分析	(152)



4.2 静态顶空萃取	(153)
4.2.1 静态顶空萃取的样品制备	(155)
4.2.2 静态顶空萃取效率和定量优化	(155)
4.2.3 静态顶空萃取定量方法	(158)
4.3 动态顶空萃取或吹扫捕集	(160)
4.3.1 仪器	(163)
4.3.2 吹扫捕集操作程序	(164)
4.3.3 吹扫捕集阱与气相色谱接口	(165)
4.4 固相微萃取	(166)
4.4.1 挥发性有机物固相微萃取方法建立	(168)
4.4.2 萃取纤维涂层选择	(169)
4.4.3 萃取条件优化	(170)
4.4.4 固相微萃取—气相色谱进样优化	(171)
4.5 大体积进样液液萃取	(173)
4.5.1 大体积 GC 进样技术	(173)
4.5.2 大体积进样液液萃取	(175)
4.6 膜萃取技术	(176)
4.6.1 膜和膜组合	(178)
4.6.2 膜导入质谱	(179)
4.6.3 气相色谱膜萃取	(180)
4.6.4 膜萃取优化	(183)
4.7 总结	(184)
参考文献	(184)
 第五章 金属分析的样品前处理方法	 (188)
5.1 引言	(188)
5.2 湿法消解	(190)
5.2.1 酸消解——湿灰化	(191)
5.2.2 微波消解	(193)
5.2.3 消解方法比较	(194)
5.2.4 加压灰化	(197)
5.2.5 土壤样品的湿法灰化	(197)
5.3 干灰化法	(198)
5.3.1 金属的有机萃取	(199)

5.3.2 超临界流体萃取	(202)
5.3.3 超声样品制备技术	(202)
5.4 固相萃取	(202)
5.5 水样制备技术	(205)
5.6 沉淀法	(207)
5.7 用于直接 AAS 分析的浆状样品处理	(207)
5.8 氢化物发生法	(208)
5.9 比色分析方法	(209)
5.10 金属形态分析	(209)
5.10.1 形态分析的类型	(211)
5.10.2 土壤和沉积物的形态分析	(212)
5.10.3 土壤和沉积物中金属连续提取方案	(213)
5.10.4 植物中的金属形态分析	(215)
5.10.5 特定金属的形态分析	(215)
5.11 金属分析中的污染问题	(216)
5.12 酸的安全处理	(216)
参考文献	(217)
第六章 DNA 分析中的样品制备	(225)
6.1 DNA 及其结构	(225)
6.1.1 DNA 的物理和化学性质	(227)
6.1.2 DNA 的提取	(229)
6.2 细菌中 DNA 的提取	(230)
6.2.1 DNA 的苯酚萃取和沉淀	(231)
6.2.2 DNA 中污染物的去除	(234)
6.3 质粒中 DNA 的提取	(235)
6.3.1 质粒 DNA 的制备	(236)
6.3.2 质粒 DNA 的提纯	(237)
6.4 酵母基因组中 DNA 的分离	(238)
6.5 哺乳动物组织中的 DNA	(239)
6.5.1 血液	(239)
6.5.2 组织和组织培养细胞	(240)
6.6 植物组织中的 DNA	(240)
6.7 提取分子量很高的 DNA	(241)



6.8 聚合酶链式反应扩增 DNA 片段	(241)
6.8.1 PCR 反应的开始	(243)
6.8.2 从实际样本中提取 DNA——口腔黏膜测试	(244)
6.9 DNA 的质量和数量评估	(245)
6.9.1 准备 DNA 的注意事项	(245)
6.9.2 浓度和质量的评估	(246)
6.9.3 DNA 的储存	(248)
参考文献	(248)
 第七章 RNA 分析中的样品前处理	(250)
7.1 RNA 的结构和性质	(250)
7.1.1 各种 RNA 的类型和位置	(252)
7.2 RNA 分离的基本知识	(254)
7.2.1 RNA 的提取和分离方法	(255)
7.3 酚提取和 RNA 回收的基本原理	(256)
7.3.1 使用苯酚萃取的 RNA 分离实例	(257)
7.4 胍盐法	(259)
7.4.1 使用胍盐分离 RNA 的实例	(260)
7.5 从细胞核和细胞质的细胞碎片中分离 RNA	(262)
7.6 从 RNA 中除去 DNA 污染物	(263)
7.7 利用色谱方法分析 RNA	(264)
7.7.1 使用高效液相色谱法分离小分子 RNA	(264)
7.7.2 使用亲和色谱分离信使 RNA	(264)
7.8 从少量样品或细胞中分离 RNA	(268)
7.9 RNA 的离体合成	(269)
7.10 RNA 的定性定量评价	(271)
7.11 RNA 的储存	(273)
参考文献	(273)
 第八章 核酸的提取、分离和纯化技术	(276)
8.1 简介	(276)
8.2 细胞裂解方法	(277)
8.2.1 细胞裂解的机械方法	(279)
8.2.2 细胞裂解的非机械方法	(282)

8.3 核酸的分离	(285)
8.3.1 溶剂萃取沉淀法	(286)
8.3.2 滤膜法	(287)
8.4 色谱法在核酸纯化中的应用	(288)
8.4.1 排阻色谱法	(288)
8.4.2 阴离子交换色谱法	(290)
8.4.3 固相萃取法	(291)
8.4.4 亲和纯化法	(293)
8.5 自动化高通量 DNA 纯化系统	(295)
8.6 电泳法分离核酸	(298)
8.6.1 凝胶电泳法提纯核酸	(299)
8.6.2 从凝胶中分离 DNA 的方法	(300)
8.7 毛细管电泳法测序和定量	(302)
8.8 用于核酸分析的微流控芯片	(304)
8.8.1 芯片上的样品制备	(306)
参考文献	(310)
 第九章 固体薄膜显微表征与光谱表征的样品制备	(313)
9.1 简介	(313)
9.1.1 固体显微镜技术	(315)
9.1.2 固体光谱技术	(316)
9.2 显微检测中的样品制备	(317)
9.2.1 切片和抛光	(318)
9.2.2 化学蚀刻和热蚀刻	(319)
9.2.3 样品镀膜技术	(321)
9.3 透射电子显微镜分析的样品减薄	(323)
9.3.1 离子打磨	(324)
9.3.2 活性离子技术	(326)
9.3.3 化学抛光与电解抛光	(326)
9.3.4 三脚架抛光	(328)
9.3.5 超薄切片技术	(329)
9.3.6 特殊技术与改进	(330)
9.4 总结:显微样品制备	(331)
9.5 表面光谱样品制备	(332)



9.5.1	离子轰击	(335)
9.5.2	加热样品	(336)
9.5.3	原位磨损和刮擦	(337)
9.5.4	原位裂开与断裂过程	(337)
9.5.5	原位反应研究中样品制备/处理技术选择	(337)
9.6	总结:表面光谱样品制备	(337)
	参考文献	(338)

第十章 拉曼光谱和红外光谱表面增强分析中样本和基底制备技术 ... (341)

10.1	简介	(341)
10.1.1	拉曼效应	(341)
10.1.2	表面增强拉曼光谱原理	(342)
10.1.3	衰减全反射红外光谱	(347)
10.1.4	表面增强红外光谱原理	(347)
10.2	表面增强拉曼光谱的样品制备	(349)
10.2.1	电化学技术	(349)
10.2.2	气相沉积和化学制备技术	(350)
10.2.3	溶胶技术	(350)
10.2.4	纳米粒子阵列和光栅	(354)
10.3	表面增强红外光谱的样品制备	(357)
10.4	应用前景	(357)
	参考文献	(360)

第一章 分析视角的样品制备

SOMENATH MITRA & ROMAN BRUKH

新泽西技术学院环境科学与化学系

1.1 测试过程

分析研究的目的是获得某一物体或物质的信息。物体可能是固体、液体、气体或生物材料。获得的信息可能是化学或物理成分、结构或表面特征，也可能是遗传物质中的蛋白质序列。尽管可供使用的精密分析技术很多，但也不可能从少量的样品中获得所有的信息。目前的仪器设备在多数情况下还不能达到这样的目标，即用一台仪器去分析一个物体而获得所有需要的信息。尽管人们对这些非破坏性的装置充满期待，但是多数的分析还只是在实验室（或现场）对一部分物体（样品）进行分析。这一分析的一般步骤如图 1.1 所示。

第一个步骤是取样，即从一个物体上采集样品进行分析。采集的样品要具有代表性，要知道在同一物体中采集的样品可能是有变化的。例如，当需要对河水中的 Ca^{2+} 进行分析而取样时，应当知道它的浓度在不同的区域、不同的深度和一年中不同的时间是不同的。

第二个步骤是样品的保存。因为在样品收集和分析之间常常需要一段时间，因此样品的保存很重要。样品的保存是确保样品一直保持其物理和化学性质，使得分析结果能够真实地代表所研究的物体。

一旦需要对样品进行分析，就进入了下一个步骤——样品的制备。多数样品不能直接用仪器进行分析。例如，对鱼的肝脏中的农药进行分析，是不能直接对鱼的肝脏用仪器进行测试的。其中的农药必须萃取到一种溶剂中后，才能用仪器进行分析。样品的制备有许多过程。图 1.2 是样品制备中经常涉及的步骤。这些步骤取决于分析时样品、基质以

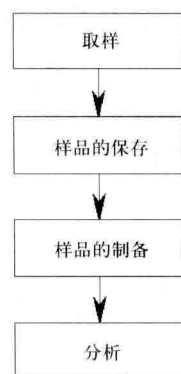


图 1.1 分析的一般步骤