

“十二五”普通高等教育规划教材

仪器分析实验

Instrumental Analysis Experiment

主编 © 王学东 吴红

山东人民出版社

全国百佳图书出版单位 国家一级出版社

“十二五”普通高

仪器分析实验

Instrumental Analysis Experiment

主编 © 王学东 吴 红

山东人民出版社

全国百佳图书出版单位 国家一级出版社

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/王学东,吴红主编. —济南:山东人民出版社,2015.8

ISBN 978-7-209-09164-0

I. ①仪... II. ①王... ②吴... III. ①仪器分析—实验—医学院校—教材 IV. ①0657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 203700 号

仪器分析实验

王学东 吴红 主编

主管部门 山东出版传媒股份有限公司

出版发行 山东人民出版社

社 址 济南市胜利大街 39 号

邮 编 250001

电 话 总编室(0531)82098914

市场部(0531)82098027

网 址 <http://www.sd-book.com.cn>

印 装 日照报业印刷有限公司

经 销 新华书店

规 格 16 开 (184mm×260mm)

印 张 9.5

字 数 200 千字

版 次 2015 年 8 月第 1 版

印 次 2015 年 8 月第 1 次

ISBN 978-7-209-09164-0

定 价 22.00 元

如有质量问题,请与出版社总编室调换。

编写委员会名单

主 编 王学东 吴 红

副主编 阎 芳 刘 坤 解永岩

编 者 (以姓氏笔画为序)

王学东 潍坊医学院

王晓岚 潍坊医学院

邓树娥 潍坊医学院

石玮玮 潍坊医学院

边玮玮 潍坊医学院

刘 坤 青岛大学

杨铁虹 第四军医大学

李 慧 潍坊医学院

吴 红 第四军医大学

何 丹 重庆医科大学

张 毅 天津医科大学

陈向明 滨州医学院

段 煜 潍坊医学院

阎 芳 潍坊医学院

程远征 潍坊医学院

谢宝平 南方医科大学

解永岩 安徽医科大学

潘芊秀 潍坊医学院

前言

为贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要》，深化实践教学改革，着力培养学生的科学素养和实践能力，根据普通高等院校药学、中药学、检验、预防医学等专业的培养目标和教学大纲要求，在长期教学实践的基础上我们组织编写了这本《仪器分析实验》教材。该教材主要适用于普通高等院校本科药学、生物技术、检验、食品安全、预防医学、中药学等专业的仪器分析、卫生化学的实验教学，也可作为化学、化工、环境科学等专业的教材选用。

《仪器分析实验》全书主要包括四部分内容，共 38 个实验。第一部分是仪器分析实验基础知识，简单介绍了仪器分析实验基本要求、数据记录与处理、样品前处理技术、气体钢瓶的使用等必备知识。第二部分是验证性实验，主要设置了各种分析仪器基本实验，以学习掌握仪器的基本操作和分析方法为主要教学目的。涵盖了电分析、光分析、色谱分析、波谱分析以及毛细管电泳和 X 衍射等实验内容。第三部分是综合性实验。为引导学生将所学实验技术和相关知识进行综合应用，培养学生的实践能力和创新思维，设置了一定数量的综合性实验。第四部分为设计性实验，该类实验要求学生在教师的指导下，利用所学知识独立设计实验方案，完成实验内容，并按要求撰写实验报告，对学生素质要求较高。各校可根据各专业培养目标和教学大纲选用。

本书突出了以下特点：① 内容简练，形式多样。全书精选了 38 个实验，涵盖了主要分析仪器和分析方法，既有简单的验证性实验，又有复杂的综合性和设计性实验，符合教学改革要求和认知规律。在编写上，避免了重复介绍理论课上已经学习过的仪器工作原理，直接介绍与本实验有关的方法，减少了教材篇幅。② 操作性和实用性强。为方便教学，每个实验后面均给出了所用仪器的详细使用方法，并附上了仪器实体图，考虑到各校所用仪器的区别，提供了更多型号的仪器使用说明，最大限度地方使用书单位开展教学，可有效避免教材与实际应用仪器不同带来的不便。每个实验均详细列出了实验所用器材和试剂，便于实验的准备和材料药品的统计。③ 专业性与实用性并重。在实验项目上

精选了与药学、食品、检验、预防等专业联系密切的实验内容,有助于激发学生的学习兴趣,提高学习效果。

该书由潍坊医学院和第四军医大学联合其他高校共同编写而成。其中,潍坊医学院编写了第一章和实验 1~4、7、10~12、16、17、21~24、30、33、35、36、38,附录 1~4、6;第四军医大学编写了实验 8、13、14、29 和 31;青岛大学编写了实验 9 和实验 32;南方医科大学编写了实验 18、28 和附录 5;天津医科大学编写了实验 19、20 和 25;重庆医科大学编写了实验 5、27 和 37;第一章的第五项、实验 26 和实验 6、15、34 分别由安徽医科大学和滨州医学院的老师编写。全书由王学东、吴红、阎芳、刘坤、解永岩统编定稿。衷心感谢全体编委的努力,感谢在编写过程中给予支持的老师,感谢潍坊医学院和山东人民出版社的大力支持。

本书在编写过程中参考了兄弟院校编写的有关教材,在此向编者深表谢意。限于编者水平,书中错误、遗漏、不妥之处在所难免,恳请读者提出宝贵意见。

编 者

2014 年 12 月

目 录

第一章 仪器分析实验基础知识	(1)
一、仪器分析实验目的和基本要求	(1)
二、实验室规则	(1)
三、数据记录与处理	(2)
四、实验报告的书写要求和成绩评定	(3)
五、分析实验用水的规格和制备	(4)
六、样品的采集与保存	(6)
七、样品的前处理技术	(10)
八、气体钢瓶的使用	(15)
第二章 验证性实验	(17)
实验一 氟离子选择电极测定水中氟离子的含量	(17)
实验二 磷酸的电位滴定	(21)
实验三 阳极溶出伏安法测定水样中微量镉	(24)
实验四 邻二氮菲分光光度法测定水样中微量铁	(27)
实验五 维生素 B ₁₂ 的紫外吸收曲线绘制和注射液的含量测定	(29)
实验六 紫外分光光度法同时测定维生素 C 和维生素 E	(32)
实验七 荧光法测定溶液中核黄素的含量	(35)
实验八 荧光法测定硫酸奎尼丁	(38)
实验九 火焰光度法测水样中钾和钠的含量	(40)
实验十 原子吸收分光光度法测定水样中的微量铜	(43)
实验十一 石墨炉原子吸收法测定兔血中的铅含量	(46)
实验十二 气相色谱法测定苯系化合物	(48)
实验十三 气相色谱法测定酊剂中乙醇含量	(51)
实验十四 内标对比法测定对乙酰氨基酚	(54)
实验十五 高效液相色谱法测定注射用阿莫西林钠的含量	(57)
实验十六 苯甲酸、乙酸乙酯的红外光谱测定	(60)

实验十七	乙苯的核磁共振氢谱测定及解析	(63)
实验十八	有机化合物的质谱测定	(66)
实验十九	毛细管电泳法测定饮料中苯甲酸的含量	(71)
实验二十	X 射线衍射法测定物相及衍射峰宽化法测定晶体的平均粒径	(74)
第三章 综合性实验		(79)
实验二十一	饮料中合成色素的测定	(79)
实验二十二	槐米中总黄酮的含量测定	(82)
实验二十三	薄层扫描法测定槐米中芦丁和槲皮素的含量	(86)
实验二十四	紫外分光光度法测定饮料中的苯甲酸	(89)
实验二十五	导数吸收光谱法测定降压药中氢氯噻嗪含量	(92)
实验二十六	安钠咖注射液中苯甲酸钠和咖啡因的含量测定	(96)
实验二十七	荧光法同时测定邻-羟基苯甲酸和间-羟基苯甲酸的含量	(99)
实验二十八	高效液相色谱法测定饮料中的咖啡因	(102)
实验二十九	阿司匹林合成实验中反应物和产物的红外吸收光谱测定	(106)
实验三十	高效液相色谱—质谱联用技术检测辛伐他汀中的杂质	(109)
实验三十一	气相色谱—质谱联用分析甲苯、氯苯和溴苯	(112)
第四章 设计性实验		(117)
实验三十二	库仑滴定法测定维生素 C 药片中维生素 C 含量	(117)
实验三十三	食品中防腐剂的定性及定量分析	(118)
实验三十四	穿心莲片中穿心莲内酯的含量分析	(120)
实验三十五	原子吸收分光光度法测量中药材丹参中重金属的含量	(121)
实验三十六	红外光谱法定性鉴定苯甲酸和苯甲酸钠的分子结构	(122)
实验三十七	硫酸奎宁的荧光光谱及含量测定	(123)
实验三十八	兔血中阿司匹林的含量测定	(125)
附 录		(127)
附录一	pH 基准缓冲溶液的 pHs 值	(127)
附录二	标准电极电位表(25℃)	(128)
附录三	主要基团的红外特征吸收峰	(130)
附录四	质子化学位移表	(137)
附录五	质谱中常见的中性碎片与碎片离子	(138)
附录六	气相色谱法相对校正因子(f)	(142)
参考文献		(145)

第一章

仪器分析实验基础知识

一、仪器分析实验目的和基本要求

仪器分析实验是一门操作技术复杂的实践性、应用性很强的实验课程,实验操作是其中重要的内容。仪器分析实验的目的是通过规范的基本操作训练、实验方案设计、实验数据的记录与处理、谱图解析、实验结果的表述及问题分析,使学生掌握常用仪器的结构、工作原理和仪器性能,掌握仪器分析方法和操作技能,了解各种常见仪器分析技术在科学研究和生产实践中的应用,培养学生理论联系实际、分析问题和解决问题的能力,培养学生实事求是的科学态度、严谨细致的工作作风,提高学生的科学素养和创新能力。为此,要求学生必须做到以下几点:

1. 学生在实验前必须预习实验内容,写好预习报告。应认真阅读实验教材及有关的理论知识,熟悉实验目的,理解实验原理,并对实验所用仪器的原理、性能、使用方法、注意事项等进行预习,按规定的预习报告格式写出完整的预习报告。
2. 进入实验室后,要严格遵守实验室规则,应先核对仪器的规格和型号,核对试剂等。使用时应小心谨慎,爱护仪器设备,避免损坏。
3. 实验过程中要严格按照操作规程规范操作,认真记录实验条件和分析测试的原始数据和实验现象,对于可疑的现象和数据不得随意删改,应认真查找原因,并重新进行测试。
4. 实验结束后,应按要求填写好仪器使用记录,整理好所用仪器及试剂,写好实验报告交给老师批阅。

二、实验室规则

为了保证实验的顺利进行,维护仪器使之能正常使用,保持实验室整洁等,学生在进行实验时必须遵守下列事项:

1. 学生应该在实验前做好预习及各项准备工作。要认真阅读实验内容,明确实验目

的、要求、注意事项、实验方法和步骤等。

2. 实验时应严格按照仪器操作规程和使用说明进行操作,不能随意更改仪器参数和试剂用量等,以免影响实验效果和造成浪费。未经教师许可,不得改变实验方法或做指定内容以外的实验。

3. 在实验室中要保持安静。进行实验时应集中注意力,认真操作,细心观察,认真记录,避免不必要的谈话和走动,不得擅自离开实验室。

4. 禁止在实验室抽烟、喝水、吃东西,禁止玩手机等与实验无关的电子设备,禁止玩笑打闹。

5. 进行实验时要做到整洁有序,废纸等物应放入垃圾桶中,绝不能丢入水槽或下水道,以免造成堵塞,也不要随意乱丢。有机溶剂、有毒有害等废物应严格按环保部门规定处理,倒入指定回收瓶或废液缸中集中处理,不得随意乱倒。公用仪器及药品用后应放回原处。

6. 爱护国家财产,未经教师或实验室管理人员许可,不得使用实验室的仪器设备。凡使用贵重、大型精密仪器及压力容器或电器设备,使用人员必须遵守操作规程,因不听指导或违反操作规程导致仪器设备损坏,要追究当事人责任,并按有关规定给以必要的处罚。

7. 实验室内的仪器、药品、样品和其他设备未经许可,不准带出实验室。

8. 同学轮流做值日生。值日生的职责是整理仪器,打扫实验室,检查水、电、气,关好门窗等。

三、数据记录与处理

实验记录是培养学生科学素养的重要途径。客观正确地记录测量的各种实验数据,科学地处理数据并报告实验结果,是仪器分析实验课程的重要任务之一。

(一) 实验数据的记录

学生应认真按要求进行实验,实事求是地记录实验现象和实验数据,并根据所用仪器的精度正确记录有效数字的位数,不能随意增减有效数字,更不能根据理论预测随意修改所得结果。

实验过程中的每一个数据都是测量结果,重复测量时,即使数据完全相同,也应认真记录,不能随意舍弃。

记录数据时,可根据情况,采用表格形式记录,这样可使数据分类清楚,格式一致,便于分析总结。

实验记录应整洁,文字、数据书写工整清楚,发现记录错误需要改动时,应用双斜线划去,并在其上方书写正确的数字。

(二) 数据处理

实验数据的处理是将测量的数据经科学的数学运算,推断出某量值的真值或导出某些具有规律性结论的过程。通常包括实验数据的表达、数据的统计学处理和结果表达。

1. 实验数据的表达 可用列表法、图示法和数学公式表达法显示实验数据间的相互关系、变化趋势等相关信息,清楚地反映出各变量之间的定量关系,以便进一步分析实验现象,得出规律性结论。

(1) 列表法 是将有关数据及计算按一定的形式列成表格,记录数据应符合有效数字的规则,具有简单明了、便于总结比较的特点,是最常使用的方法。

(2) 图解法 是将实验数据各变量之间的变化规律绘制成图,简明、直观地表达实验数据间的变化规律,便于分析研究。在许多测量仪器中使用记录仪获得测量图形,利用图形可以直接或间接获得分析结果。图解法主要用于:利用变量间的定量关系图形直接求得未知量;通过曲线外推法求值;求函数的极值或转折点;图解微分法和图解积分法。

(3) 数学公式表达法 该法是将实验数据处理成数学表达式,用公式表达自变量和因变量之间的关系,应用较多的是一级线性方程。

2. 数据的统计学处理 主要涉及的有可疑值的取舍、平均值、标准偏差和相对标准偏差等。一般是以列表的形式与其他数据在表格中表示出来。

3. 结果的表达 对数据处理结果,根据测量仪器的精度和计算过程的误差传递规律,正确表达分析结果,正确保留有效数字,必要时还要表达置信区间。

四、实验报告的书写要求和成绩评定

(一) 实验报告的书写要求

实验完成后,应根据要求和实验中的现象与数据记录等,及时认真地写出实验报告。

实验报告的书写应字迹清晰端正,内容条理完整。下面概括介绍一般实验报告的书写内容和格式,实验报告一般包括以下内容:

1. 实验环境条件包括日期、室温等

2. 实验名称

3. 实验目的

4. 实验原理

5. 仪器和试剂

6. 操作步骤

7. 数据与处理 应用文字、图表将数据及处理结果表示出来,根据具体实验情况写出计算公式等。

8. 结果分析 对实验现象、实验结果、产生的误差等结合理论知识进行讨论分析,以提高分析问题和解决问题的能力。

9. 实验注意事项

(二) 实验成绩评定

仪器分析实验成绩应包括实验预习、实验技能、数据记录、实验结果、实验报告等方面。科学地评价学生的实验成绩可提高学生实验的积极性,激发学生的学习热情。通过实验成绩评定,规范学生在实验室的行为,促进学生积极动手、规范操作、主动思考、爱护仪器等良好习惯的养成,培养学生的科学素养,提高学生的实践能力。

五、分析实验用水的规格和制备

水是分析实验室最常用的溶剂和清洗剂,由于自来水中含有诸多杂质,分析实验室多数用水必须要经过纯化才能使用。由于分析的要求不同,对用水的要求也不同,所以分析实验用水可以分为几个不同规格,制备的方法也不同。

(一) 实验室用水的规格

实验室用水目视观察应无色透明的液体,根据国标《GB/T6682—2008》,分析实验室用水可分为一级、二级和三级三个规格,其相应的要求见表 1-1。

表 1-1 分析实验室用水要求

项目	一级	二级	三级
pH 范围(25℃)	—	—	5.0~7.5
电导率(25℃)(mS/m)≤	0.01	0.10	0.50
可氧化物质含量(以 O 计)/(mg/L) ≤	—	0.08	0.4
吸光度 A(254nm,1cm 光程)≤	0.001	0.01	
蒸发残渣(105±2℃)/(mg/L) ≤	—	1.0	2.0
可溶性硅(以 SiO ₂ 计,mg/L)≤	0.01	0.02	

注 1:由于在一级、二级水纯度下,难以测定其真实 pH 值,因此对一级水、二级水的 pH 范围不做规定。

注 2:由于在一级水纯度下,难以测定可氧化物和蒸发残渣,对其限量不做规定,可用其他条件和制备方法来保证一级水的质量。

一级水用于要求严格的分析试验,包括对颗粒有要求的试验,如高效液相色谱分析用水。一级水可用二级水经过石英设备蒸馏或离子交换混合柱处理后,再经 0.2 μm 微孔滤膜来制取。

二级水用于无机痕量分析等试验,如原子吸收光谱分析用水。二级水可用多次蒸馏或离子交换等方法制取。

三级水用于一般化学分析试验。三级水可用蒸馏或离子交换等方法制取。

现在实验室更多的是通过商品化的纯水机来制取高纯度的水,省去了蒸馏所需的能耗和离子交换所需的设备处理,此法在实验室的应用越来越普及。

各级用水均使用密闭的专用聚乙烯容器保存,因玻璃中含有一些金属离子,所以除三级水外,通常不保存在玻璃容器内。一级水不可贮存,使用前制备。

各级用水贮存期间,污染的主要来源是容器溶解物、空气中的二氧化碳及其他杂质。实验室一般用聚乙烯塑料洗瓶来装贮少量纯净水,最常见的使用错误就是把里面的出水弯管取出随意放置及把不洁净的器具深入洗瓶瓶口内而导致污染。

(二) 水纯度的检查

按照国标《GB/T6682—2008》,规定的检查水纯度的方法比较复杂,其中测电导率的方法简便、快速、准确,所以现在实验室一般采用此法检查。检查结果常以电导率或电阻率来表示。如国标一级水、二级水、三级水对应的电阻率分别为 $\geq 10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ $\geq 1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ $\geq 0.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

测定方法:测定一、二级水使用电极常数为 $0.01 \text{ cm}^{-1} \sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ 的电极,测定三级水使用电极常数为 $0.1 \text{ cm}^{-1} \sim 1 \text{ cm}^{-1}$ 的电极,电导仪应具有温度自动补偿功能。测定一、二级水时,将电导池装在水处理装置出水口处测量。测定三级水,可取 400 mL 水样于锥形瓶中,插入电导池后即可测量。

(三) 纯水的制备

1. 蒸馏水 将自来水蒸发,冷凝蒸汽即可获得蒸馏水,由于大多数无机离子不挥发,所以蒸馏水中所含离子比较少,基本可达纯水级别,但由于很难排除 CO_2 及其他挥发性物质(如 NH_3 等),所以只能达三级水标准。若将蒸馏水再次蒸馏,所得水称为二次蒸馏水或重蒸水,纯度会进一步提高,此种方法在没有其他更好设备的实验室中可以采用。蒸馏水的制取比较简单,但需消耗较多的能源,所以现在实验室中应用已越来越少,逐渐被其他制取方法所替代。

2. 去离子水 去离子水是使自来水或蒸馏水通过离子交换树脂,去除原水中的绝大部分电解质而制得的水。制备时,一般将水依次通过阳离子树脂交换柱、阴离子树脂交换柱、阴阳离子树脂混合交换柱,这样得到的水纯度可达二级甚至一级水的标准。但此法对非电解质及胶体物质无效,树脂中也会有微量有机物溶出,所以可通过加强对树脂的质量控制和预处理,及将去离子水进行蒸馏,来获得高纯水。

3. 超纯水 超纯水并不是另外的纯水标准,它是指质量超过一级水最低标准的高纯水,一般由纯水机来制取。目前纯水机采用的技术有 EDI(电去离子)技术、RO(反渗透)技术、电渗析技术、离子交换技术等,超纯水的电阻率可达 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上。此法制得的水不仅电解质含量低,且病毒、细菌、胶体物质等都可有效除去,加上自动化控制,使得制取高纯水变得越来越方便,此法已经在分析实验室得到越来越多的应用。

(四) 特殊需求用水的制备

1. 无氨水 向水中加入几滴浓硫酸,使得 $\text{pH} < 2$,蒸馏即得无氨水。

2. 无二氧化碳水 将蒸馏水煮沸 10 分钟,或煮去原体积 1/5,加盖放冷即可制得无二氧化碳水。

3. 无氯水 在自来水中加入亚硫酸钠,将氯还原为氯离子,用带有缓冲球的全玻蒸馏器进行蒸馏即得无氯水。

六、样品的采集与保存

任何分析工作都不可能对所有待分析对象进行测定,一般是通过对全部样品中一部分有代表性样品的分析测定,来推断被分析对象总体的性质。分析对象的全体称为总体,它是一类属性完全相同的物质。构成总体的每一个单位称为个体。从总体中抽出部分个体,作为总体的代表进行分析,这部分个体的集合体称为样品。从总体中抽取样品的操作过程称为采样。

(一) 样品采集的原则

采集样品的原则可概括为代表性、典型性和适时性。

1. 代表性 采集的样品必须能充分代表被分析总体的性质。如仓库中粮食样品的采集,需按不同方向、不同高度采集,即按三层(上、中、下)五点(四周及中心)法分别采集,将其混合均匀后再按四分法进行缩分,得到分析所需的样品。植物油、鲜乳、酱油、饮料等液体样品,应充分混匀后再进行采集。

2. 典型性 对有些样品的采集,应根据检测目的,采集能充分说明此目的的典型样品。例如对掺假食品的检测,应仔细挑选可疑部分作为样品,而不能随机采样。

3. 适时性 某些样品的采集要有严格的时间概念。如发生食物中毒时,应立即赴现场采集引起中毒的可疑样品。污染源的监测,应根据检测目的,选择不同时间采集样品。

样品采集时要避免样品的污染和被测组分的损失,因此要选择合适的采样器具和采样方法。采样时要详细记录采样时间、地点、位置、温度和气压等。采样量应能满足检测项目对样品量的需要,至少采集两份样品,一份作为分析样品,一份作为保存样品,以备复检或仲裁之用。

(二) 各类样品的采集方法

样品的采集方法与样品的种类、分析项目、被测组分浓度等因素有关。以下对不同样品的采集方法进行简介。

1. 空气 在进行大气监测、作业场所空气中有害成分检测、室内空气和公共场所空气质量监测时,需要采集空气样品。由于空气污染物的种类及来源不同,它们的物理化学性质及在空气中的存在状态也不同,有的(苯甲醛、丙烯醛等)以气态或蒸气状态逸散在空气中,有的(烟、雾、悬浮颗粒物)以微滴或固体小颗粒分散在空气中呈气溶胶状态。

采样时应根据检测目的和检测项目选择合适的采样点、采样时间、采样频率和采样方法,并预先计算采样量。采样方法应根据被测物在空气中的存在状态和浓度以及检测方法的灵敏度来选择。空气样品的采样方法一般分为直接采集和浓缩采集两大类。

(1) 直接采集法 也称集气法,适用于空气中被测组分含量较高或分析方法较灵敏的情况。采样容器主要有玻璃采样瓶、不锈钢采样瓶、气密性玻璃注射器、聚酯袋、聚四氟乙烯袋等。通过预先抽真空的方法进行现场样品采集,或通过采样泵将气体样品直接引进到容器内。

集气法采集的样品反映的是采样区域被测组分的瞬间浓度。

(2) 浓缩采集法 也称富集法,当空气中被测组分浓度较低或所用分析方法灵敏度较低,不能直接测定其含量时,可选用此方法采样。浓缩采集法又可分为溶液吸收法、固体吸附剂阻留法、滤纸滤膜阻留法和冷阱收集法。

① 溶液吸收法:主要用于气态、蒸气态物质的采集。空气通过装有吸收液的吸收管时,被测组分由于溶解作用或化学反应进入吸收液中,达到浓缩的目的。吸收液应对被测组分有较大的溶解度,或与其发生化学反应的速度快,吸收效率高,并且对后续分析无干扰。常用的吸收液有水、水溶液及有机溶剂。

② 固体吸附剂阻留法:主要用于气态和蒸气态物质的采集。空气通过装有固体吸附剂的吸收管时,被测组分被固体吸附剂吸附,然后用适宜的溶剂洗脱或通过加热解吸的方法将其分离出来,达到分离富集的目的。常用的吸附剂有硅胶、活性炭、分子筛等。如空气中苯系物、多环芳烃的测定,常使用活性炭吸附剂采集样品,再用 CS_2 解吸后进行分析。

③ 滤纸滤膜阻留法:主要用于采集不易或不能被液体吸收的尘粒状气溶胶,如烟、悬浮颗粒物等。空气通过滤纸或滤膜时,被测成分被阻留在膜上,达到浓缩的目的。常用的材料有定量滤纸、超细玻璃纤维和有机化学纤维滤膜。如测定空气中锰及其氧化物时,用玻璃纤维滤纸阻留,然后用磷酸溶解后进行分析。

④ 冷阱收集法:也称低温浓缩法,将一个 U 型管浸入液氮(-196°C)中,通过便携采样泵将空气样品收集到冷阱中,选择性地浓缩空气中的某些组分,然后在 $40^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 解吸后进行分析。如空气中挥发性有机硫化物的分析可采用这种采集方法。

浓缩采集法采集的样品代表采样期间被测组分在空气中的平均浓度。

(3) 采样装置 气体采样装置一般由收集器、流量计和采样动力装置三部分组成。

① 收集器:气体样品的收集器有直接收集型和浓缩富集型两类。前者包括注射器、气体采样瓶、塑料袋等,后者包括吸收式、吸附式和冷凝式收集器。

② 流量计:用来计量所通过的气体流量,由采样时间和采气流量可计算出采气量。常用的流量计有皂膜流量计、转子流量计、孔口流量计和湿式流量计。

③ 采样动力装置:采样动力装置有手动型和电动型两类,常用的采样动力装置有连续式手抽气筒、注射器、水抽气瓶、真空泵、吸尘器、电磁泵等。

2. 水 水样分为天然水、生活饮用水、生活污水和工业废水等。根据检测目的、水样

的来源、检测项目的不同,采样的方法、频率、采样量等也不相同。有的检测项目要求现场或立即测定,如 pH、余氯等的测定;有的项目允许样品存放一定时间,但应采取适当的保存措施。

常用的采样容器有水桶、单层采水瓶、深层采水器、急流采水器、采水泵等。其选择取决于水体情况。存放水样的容器常用聚乙烯瓶或桶、硬质玻璃瓶、不锈钢瓶,根据检测项目来选择。采样量主要视检测项目多少及检测目的而定,一般为 2 L~3 L。

3. 食品 食品的检测项目主要有食品的营养成分、功效成分、鲜度、添加剂及污染物等。可按随机抽样、系统抽样和指定代表性样品的方法采样。随机抽样时,总体中每份样品被抽取的几率都相同,如检验食品的合格率,分析食品中某种营养素的含量是否符合国家卫生标准。系统抽样适用于样品随空间、时间变化规律已知的样品采样,如分析生产流程对食品营养成分的破坏或污染情况。指定代表性样品适用于掺伪食品、变质食品的检验,应选取可疑部分采样。

液体、半液体样品如植物油、鲜奶、酒、饮料等,应充分混匀后用虹吸管或长形玻璃管采样。颗粒状样品如粮食、糖等,用双套回转取样管,从每批食品的上、中、下三层不同部位分别采集,混合后反复按四分法缩分采样。不均匀食品应根据检测目的取其有代表性的部分,制成匀浆后采样。有包装(袋、桶、箱等)的固体食品应按不同批号随机取样,然后再反复缩分。

4. 生物材料 生物材料指人或动物的体液、排泄物、分泌物及脏器等,包括血液、尿液、毛发、指甲、唾液、呼出气、组织和粪便等。

(1) 血 包括全血、血浆和血清。可反映机体近期的情况,成分比较稳定,取样污染少,但取样量和取样次数受限制。可采集手指血、耳垂血(需血量较小时)或静脉血(需血量较大时)。根据被测物在血液中的分布,分别选取全血、血浆和血清进行分析。

血样采集后,应及时分离血浆或血清,并最好立即进行分析。若不能立即测定,应妥善保存样品。血浆或血清应置于聚四氟乙烯、聚乙烯或硬质玻璃管中密塞后保存。4℃ 下样品可短期保存,长期保存须在 -20℃ 条件下冷冻保存。

(2) 尿 由于大多数毒物及其代谢物经肾脏排出,同时尿液的收集也比较方便,所以尿液作为生物材料在临床和检验中应用较广。但尿液受饮食、运动和用药的影响较大,还容易带入干扰物质,所以测定结果需加以校正或综合分析。

尿液可根据检测目的采集 24 小时混合尿(全日尿)、晨尿及某一时间的一次尿。全日尿能代表一天的平均水平,结果比较稳定,但收集比较麻烦,容易污染。实践表明,晨尿和全日尿的许多项目测定结果间无显著差异,因此常用晨尿代替全日尿。采集容器为聚乙烯瓶或用硝酸溶液浸泡过的玻璃瓶。

采集的尿样应立即测定。若不能立即测,应加入防腐剂并置冰箱保存。常用的防腐剂为甲苯、二甲苯、氯仿、乙酸、浓盐酸等。

(3) 毛发 毛发作为生物样品的优点很多,如毛发易于采集、便于长期保存;毛发是许多重金属元素的蓄积库,含量比较固定;头发每月生长 1 cm~1.5 cm,能反映机体在近

期或过去不同阶段的物质吸收和代谢情况。但毛发易受外界环境影响,所以毛发样品的洗涤非常重要,既要洗掉外源性污染物,又要保证内源性被测成分不损失。

采样方法:若要测定机体近期情况,应取枕部距头皮 2 cm 左右的发段,取样量 1~2 克。

(4) 唾液 采样方便,无损伤,可反复测定。唾液分为混合唾液和腮腺唾液,前者易采集,应用较多;后者需用专用取样器,样品成分稳定,不易污染。

(5) 组织 组织主要包括尸检或手术时采集的肝、肾、肺等脏器。尸体组织最好死后 24 小时~48 小时内取样,并要防止所用器械带来的污染。采集的样品应尽快分析,否则需将样品冷冻保存。

(三) 样品的保存

采集的样品应尽快进行分析,对于不能及时分析的样品应妥善保存。由于物理、化学及微生物的作用,样品在存放过程中可能会发生变化,所以在样品存放时应力求被测组分不损失、不被污染。如应避免被测组分的挥发、容器及共存固体悬浮物的吸附,防止共存物之间发生化学反应,避免由微生物引起的样品分解等。应根据样品的性质、检测目的及分析方法,选择适当的样品保存方法。常用的保存方法有三种:

1. 密封保存法 将采集的样品存放于干燥洁净的容器中,加盖封口或用石蜡封口,防止空气中的氧气、水、二氧化碳等对样品的作用以及挥发性成分的损失等。

2. 冷藏保存法 对于易变质、含挥发性组分的样品,采样后应冷冻或冷藏保存。该方法特别适用于食物和生物样品的保存,因为低温可减缓样品中各组分的物理、化学变化,抑制酶的活性及细菌的生长和繁殖。

3. 化学保存法 在采集的样品中加入一定量的酸、碱或其他化学试剂作为调节剂、抑制剂或防腐剂,用以调节溶液的酸度,防止发生水解、沉淀等化学反应,抑制微生物的生长等。如为了防止水样中重金属离子的水解、沉淀,常加入少量硝酸调节酸度;测定氰化物、挥发性酚时,常加入氢氧化钠使其生成盐;食物样品中常加入苯甲酸、三氯甲烷等防腐剂,防止样品腐败变质。

此外,样品的保存还应注意存放容器的选择、容器的清洗及存放时间。容器选择主要取决于样品性质和检测项目,材料应是惰性的,并对被测成分的吸附很小,容易清洗。如测定水样中微量金属离子时,选择聚乙烯或聚四氟乙烯塑料容器,可减小容器的吸附,避免玻璃容器中金属离子的溶出。测定有机污染物时选择玻璃容器为好。容器一般先用洗涤剂清洗,再分别用自来水和蒸馏水冲洗干净。测定微量和痕量元素时,先用硝酸溶液或盐酸溶液浸泡 12 h~24 h,再用去离子水清洗干净。测定有机物质时,除按一般方法洗涤外,还要用有机溶剂(如石油醚)彻底荡洗 2~3 次。样品存放的时间取决于样品性质、检测项目的要求和保存条件。