

化学分析的 样品处理

黄敏文 苑星海 林穗云 周天泽 编著



化学工业出版社

化学分析的 样品处理

黄敏文 苑星海 林穗云 周天泽 编著



化学工业出版社

·北 京·

本书围绕化学分析实验这一中心,系统地阐述了样品处理问题。较详细地介绍了各种溶解方法,结合各种测试手段和各类分析对象,着重讨论了不同情况下的样品处理特点,探讨了溶样机理、样品处理时的损失、玷污以及分析和标样制备的有关问题。

本书可作为高等院校相关专业的师生参考,也可供具有中专、技校以上文化程度在冶金、化工、地质、农业、医疗、环保等部门从事化学分析及有关工作的生产、科研和管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学分析的样品处理/黄敏文等编著. —北京:化学工业出版社, 2007.4
ISBN 978-7-122-00135-1

I. 化… II. 黄… III. 工业化学-化学分析 IV. TQ014

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 038191 号

责任编辑:任惠敏

文字编辑:孙凤英

责任校对:宋 夏

装帧设计:潘 峰

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号邮政编码100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

850mm×1168mm 1/32 印张7¼ 字数172千字

2007年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:23.00 元

版权所有 违者必究

前 言

众所周知，在化学分析测试工作中，高精度的分析仪器已不是分析误差的主要来源，而最耗时费力且易被人们忽视的环节是所用样品的预处理。权威专家提醒，90%以上的误差来源于样品的预处理，正确的试样制备是保证分析结果准确、减小误差的关键。对分析技术人员来说，正确的样品预处理不但需要有一定的基础理论知识，同时兼备丰富的实际操作经验。

我们试图以实用为中心，帮助广大分析技术人员解决实际工作中的疑难问题，在整理总结了各自工作经验的基础上，撰写了这本书。书中较详细地介绍了较经典的各种无机样品和有机样品的分解、溶解方法，从无机物与有机物、传统方法与新技术、样品类型与测试手段、理论探讨与实际经验相结合的角度，系统地阐述了化学分析测试中的样品处理这一常见且重要的问题；结合各种测试手段和各类分析对象，较详细地讨论了多种情况下的样品处理特点，探讨了溶样机理、样品处理时的损失、玷污以及分析操作和标样制备的有关问题。

作者力求反映这一领域的一些新成就，特别是国内同行们的新经验、新成果，希望这本书能对广大分析化学工作者有所帮助。

本书可供具有技校和中专以上文化程度在冶金、化工、地质、农业、医疗、环保等部门从事化学分析及有关工作的生产、科研和管理人员及高等院校有关专业的师生参考。

在本书编写过程中，曾经参考和引用了国内外同行的著作与

文献，在此编者仅向参考文献中的作者表示诚挚的感谢！

由于我们的水平有限，有些领域我们未能直接涉及其研究工作。因此，书中出现疏漏、不妥之处在所难免，恳请广大读者予以批评、指正。

编 者

2006 年 12 月于广东梅州

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 样品处理的意义	1
1.1.1 样品处理的普遍性	2
1.1.2 样品处理的重要性	7
1.2 样品处理的一般原则	10
1.2.1 样品处理的总则	11
1.2.2 各类样品处理的特点	16
1.3 文献简介及研究展望	23
1.3.1 文献简介	24
1.3.2 研究展望	25
参考文献	27
第 2 章 溶样方法概述	28
2.1 溶解	28
2.1.1 酸性溶剂	29
2.1.2 其他溶剂	43
2.2 熔融	50
2.2.1 酸性熔剂	52
2.2.2 碱性熔剂	55
2.2.3 络合性熔剂	59
2.2.4 还原性熔剂	61
2.3 烧结	64
2.3.1 碱金属碳酸盐及氧化物	64

2.3.2 某些试剂的混合物	66
第3章 不同情况下的样品处理	70
3.1 测试手段	70
3.1.1 经典化学法	70
3.1.2 光学仪器法	71
3.1.3 电化学法	73
3.1.4 色谱法	74
3.1.5 其他技术	78
3.2 分析对象	86
3.2.1 冶金和化工制品	86
3.2.2 岩石矿物	88
3.2.3 土壤	90
3.2.4 生物材料	98
3.2.5 环境样品	105
参考文献	141
第4章 溶样机理探讨	143
4.1 物理作用	144
4.1.1 界面作用	145
4.1.2 空穴形成和范德华力作用	147
4.1.3 晶格畸变	149
4.1.4 传质	152
4.2 化学作用	156
4.2.1 经典化学平衡	156
4.2.2 中间化合物形成	167
4.2.3 电子转移反应	170
参考文献	175
第5章 样品处理的其他问题	177
5.1 样品处理的损失	177

5.1.1 挥发损失	177
5.1.2 吸附损失	184
5.2 样品处理的玷污	193
5.2.1 工作环境的玷污	194
5.2.2 容器玷污	198
5.2.3 试剂玷污	205
5.3 某些特定要求的样品处理	208
5.3.1 价态和形态分析中的样品处理	209
5.3.2 标准样品的制备及其处理特点	213
参考文献	218

第 1 章

绪 论

在化学分析测试中，所谓样品处理就是将样品转变成测试的对象，它通常包括适宜的转化步骤和转化获得物的保存。长期以来，由于湿法化学分析在分析测试中占有重要地位，于是认为样品处理就是将样品溶解转变成适于操作的溶液，也叫作溶样^[1]。近 20 年来，随着现代化科学技术的进步和生产实践的需要，干法和无损分析得到很大发展，例如在环境污染物分析中，许多痕量气体成分的监测以及在催化剂研究中活化中心组成的确定，都是用干法及无损方式进行的，也需要进行样品处理，因而拓宽了样品处理的研究范围。本章简要讨论样品处理的意义、有关样品处理与保存的一般原则，并尝试对有关研究史和文献做一介绍。

1.1 样品处理的意义

当一种样品（不论是固体、液体或是气体）不能以现存形式进行分析时，就需要做某种处理。当然样品在现场立即检测是理想的，但目前除一些物理数据如温度、色泽、外观参数及液体的 pH 值外，往往都需要在专门的实验室进行分析测试，这是由于现实测试手段尚存在很大局限性这一根本性特点决定的。虽然在现代的一些新的测试手段如热分析、中子活化法、X 射线荧光法和某些表面测试方法中，只要能得到均匀的、足够的颗粒或粉末

就可以进行测试了,这只是说这些方法的一个显著特点,是它们可以直接用固体样品,并不是说不要进行样品处理。因此不论经典分析测试方法或是新的测试技术,样品处理都是将分析对象进行测试时的第一步操作,不论用何种仪器测定,对以后各步影响都很大^[2]。这是一个有普遍意义的课题。它的重要性,广大化学分析测试工作者是熟悉的。为了引起操作者对样品处理操作的更大注意,我们尝试对其普遍性和重要性,从学科特点到具体工作做一简介。

1.1.1 样品处理的普遍性

1.1.1.1 研究对象的特点

所谓研究对象是指当时社会生产力的发展对某一学科提出的要求和任务。样品处理的对象一般属于化学分析测试的总任务,其特点在近年来随着生产力的迅速发展而更新,对样品处理的研究有重大影响和推动。

(1) 无机物与有机物

历史上无机物特别是金属一直是化学分析测试的主要对象,21世纪初许多工业先进的国家在总结20世纪迅速发展的冶金和采矿科学研究的基础上,提出了系统的化学分析测试中的样品处理研究成果,例如美国材料检验标准方法中列举了有关材料检验,实际上主要是钢及合金的化学分析测试中样品处理方法,迄今这些仍有参考价值。现代新科学技术的发展主要是非金属材料、生物化学、生命科学和环境科学研究的进展,把过去局限于处理有机试剂、地质矿物的样品范围扩大到处理有机试剂、塑料、半导体材料、生命液体、蛋白质、大气、各种污染物、组织等。目前有机化学分析测试的样品品种明显多于无机物,例如美国环保局在制定标准分析方法优先考虑的129种污染物中,有机物为114种。在致癌突变物的研究中,各种环烃、芳烃、有机

氯、有机磷、有机砷以及其他有机毒物的测试和有关的样品处理也具有十分重要的地位。一般来说，有机样品的处理比无机样品的处理更加复杂，研究有机样品处理方法的迫切性也更加明显，而目前这方面仍是一个薄弱环节。

(2) 常量成分和微量成分

目前化学分析测试的例行项目中，常量成分仍很重要，如工矿企业化验室中的原材料分析，其样品处理方法大都有标准步骤可循。随着新材料科学、环境科学发展的需要，痕量成分分析测试的重要性突出起来，对样品处理也提出了新的要求。例如在半导体材料杂质的分析中，样品研磨可能引入的玷污是不能忽略的；对超纯材料样品处理时，溶样的试剂必须有相应的纯度，溶解操作的环境清洁程度应有所保证。许多环境污染物、地方病诱发成分、致癌物、生物钟指示剂等都是在痕量或超痕量水平即起作用，例如铬与人体的葡萄糖耐量有关，人体缺铬可致糖尿病、生长受阻等，在病因分析中需要测出体液中微克每升级的铬，在处理这类样品时，不可用铬酸洗液清洗器皿，也不可不用不锈钢刀具切割组织。

探空技术和宇航技术的进展使人类能够采集到宇宙尘、陨石以及月球样品，在不久的将来也肯定能采集到火星样品，无疑这些样品都是稀罕的，不论是其中的主要成分或次要成分的测试，都是在微量分析的水平上处理样品，并且在地域上把样品处理的对象范围从地球推广到星际。另一方面由于考古学、地质学研究的进步，越来越多的古文物和久远年代的化石被发掘，它们的样品十分珍贵，这样在时间上把样品处理的层次从当代推进到远古。在空间和时间上扩大样品处理的同时，也引进了多种处理和保存微量样品的新措施。例如阿波罗飞船采集的月球土样以及马王堆汉墓古尸的发样不适用常法保存，而要放置在真空和冷冻环境下。

(3) 元素与物种

早期的经典化学分析测试常以确定一定元素的有关性质及含量为首要任务，相应的样品处理方法多为总体溶解或全消化；而在现代生物化学、药理学、材料学的研究中，已远远不能停留在对元素总量的测定，通常都要求确定同一元素的不同价态、不同价态所对应的不同物种的形式及含量，样品处理方法多为分步溶解或分组提取。例如用钙离子选择性电极研究针刺麻醉的作用和胆结石的病理时，不但需要测定钙离子的活度，还需要测定钙物种的具体形式，这就要求对样品中的有关成分进行提取。土壤分析中的按试剂提取物评价土地肥力和营养程度以及合金材料的物相分析都是为确定物种进行特定的样品处理。

(4) 静态和动态

经典分析化学及目前大多数分析测试的对象主要是静态的，也就是将样品送入实验室经处理后得出测定结果。本书论及的样品处理方法都适应这一要求。然而应看到，现代科学技术及生产的发展已将现场测试、追踪分析、自动监测……，对运动的（变动和流动）对象进行监测提到日程上，对样品处理提出了相应要求。例如研究水生生物的成长需要对水中的营养物（多为还原物种）随时进行测定，这样水体的耗氧量（化学耗氧量 COD、生物耗氧量 BOD）是动态因素；又如在合金或多晶体系研究中，需要深入了解多元体系的相平衡关系和相变，以便获得比较理想的主晶相和晶界相，这样就需要对熔融和烧结过程中有关成分的变化进行追踪；在这些情况下通常要求样品处理自动化，而这正是一个亟待深入开展的研究领域。

(5) 总体和分区

通常分析监测的测试对象是某均一总体，即选取一均匀样品代表所测试的总体，这在例行生产的原材料和产品质量检验中，过去及今后仍居重要地位，其样品处理方法一般来说已相当成

熟,但是在深入的病理、环境、材料制备等问题研究中,需要弄清病毒活性区、污染对象的中毒部位、催化剂的活性中心、晶体的缺陷区域,这就需要进行微区探测和表面分析,从而对样品处理赋予了新的内容。例如为了研制航天飞机的表面防热瓦,改善其脆性和耐温度急变差的缺陷,除了选择材料的适当化学组成外,还需要深入研究在制备过程显微结构和微区成分,因而要求在晶格和原子水平上进行样品处理,这时对样品的清洗、保存均得讲究。

1.1.1.2 研究的手段和特点^[3~5]

样品处理方式与测试手段的关系也是很密切的。任何学科的研究方法和手段都是指当时社会生产力的发展所提供的条件,而每个时代的生产力水平是由使用的工具来表征的。样品处理的方法、水平和发展趋势也应当适应特定测试方法和手段的水平和要求,为其所使用的仪器、设备和信息所制约。

(1) 化学分析和仪器分析

在分析化学的发展史中,化学法和仪器法的轻重安排曾有过较长期的争论^[4]。通常认为化学法是根据化学原理而设计分析方法;而仪器法则是根据物理原理而设计的,两者目的相同,学科侧重有异,对样品处理已有成规;在痕量分析中,则借助仪器分析,特别是20世纪60年代以后,仪器分析得到了长足进步,经历了一个简单的比色计、光谱仪、电位(流、量)滴定分析到自动化、计算机化的过程,针对这些新技术的特点,设计新的样品处理方法是各种仪器分析研究必不可少的内容。例如在今后光度法中,样品处理时不可引入有色物;在光谱分析中,不能用易受侵蚀的金属坩埚熔样;X射线荧光分析法的样品要求制备成特定形状等。结合仪器分析不同测试手段的特点进行样品处理,在本书第3章(3.1节)还要详细讨论,也是目前样品处理研究的重点。

(2) 干式和湿式

湿式分析法指主要在水（也包括在许多有机溶剂）溶液中进行的测试方法，在分析化学中历史悠久，现存的大部分样品处理方法都是适应湿式分析法的要求提出的。由于地球环境中水溶液本身是重要的分析测试对象，生物体和人体中水溶液起巨大作用和水作为一种溶剂有着极强溶解能力这些客观事实决定了今后湿式分析及其相应的样品处理技术无疑仍将继续得到发展。

随着材料问题、环境问题的日益突出，特别是熔融介质化学及大气污染研究的迫切需要，干式分析测试方法及其样品处理的研究将得到进一步开拓。例如 X 射线荧光分析法对土壤本底值调查以及电子探针金属表面需将样品制成相应的溴化钾混合物块及磨光成合适的厚样或薄样。当然在近代干法之前，一些老的干式法如吹管法分析、火试金分析、经典光谱分析等已应用了很久，其样品处理方法已有一定基础，但总的来说，干式法样品处理尚待进一步研究和系统化。

(3) 单成分分析和多成分分析

多成分分析可以给出更多信息，因而更受欢迎，这类技术对样品处理的要求较单成分分析苛刻。一般来说单成分分析仪器及操作比较简单，费用及时间均较经济，且限于技术及设备水平，在今后相当长时期内仍是主要的分析测试手段，其样品处理方法的研究仍不可忽视。近年来多成分分析测试手段发展很快，中子活化分析、等离子光谱分析、质谱分析、高分辨率的气相色谱及高效液相色谱分析等技术可在短时间内同时分析数十种成分，这对于标准物质制备，金属材料、石油制品、毒理学及环境污染成分的研究可起到单成分分析测试方法无法起的作用，为了保证待测成分的完整（不能损失）和真实（不能增加），在样品处理时要求尽可能保持原有形态，并用惰性试剂（为了价态稳定，不致引起有关成分的互相转化）并进行微量处理（用尽量

少的样品和试剂)。今后对多成分测试方法的样品处理理应以更大重视。

(4) 间歇式和连续自动式

第二次世界大战以后的一段时间,分析测试手段发展的主流式间歇式的成分测定仪,是测定静态对象中的某一组分或多种组分。这类技术将来仍会继续存在并得到发展,有关样品处理方式都与相应的测试手段要求相适应并随之发展,但是随着工业自动化程度的提高和计算机的广泛应用,连续自动式的测试技术必然会得到很大发展,也要求相应的新的样品处理方式。例如在环境污染分析中,除出现了一些间歇式与连续自动式分析测试手段相结合的过渡形式如水质污染监测船、大气污染监测车及其他野外现场快速分析设备(如简易的成分便携式污染监测箱和定性及半定量的测试包)外,还有高度自动化的污染监测中心和观测网络,减少样品处理的工作量,尽可能迅速地对组分的形式和含量作出响应。这对传统的分析测试手段中,样品处理占整个工作过程时间和工作量的10%~90%这一点是一个大的冲击。

除了上述样品处理的工作对象和设计的测试手段所体现的巨大普遍性外,从科学上它还与有机化学、无机化学、物理化学、生物化学各领域的基础知识有密切关系,它本身的研究手段和实验条件也得益于熔融盐化学、高压化学以及某些工艺流程的信息。所有这些使样品处理这一分析测试的基本操作联系着当代文明的四大支柱(材料、能源、环境、信息)和面临的四大挑战(人口、粮食、生态、资源)这些重大课题,而为分析测试工作者普遍关注。

1.1.2 样品处理的重要性

从分析测试的实践看,样品处理问题的重要性是不言而喻的,我们尝试从实际操作和学科发展等方面来深入理解。

1.1.2.1 实际操作

样品处理的实际操作首先与分析测试过程的确有关，也涉及某些冶金工艺流程的借鉴。

(1) 分析测试过程

当确定某一具体分析测试过程时，要全面考虑分析测试方法的灵敏性、选择性、简便性（包括快速和方便）以及对象的存在形式，必须首先考虑溶样^[6]。

例如为了测定黄铁矿中的硫（总量），将样品称好后，小心加王水溶解，消解完成后，蒸发至近干，用浓盐酸润湿残渣蒸干后，再加少许浓盐酸及相当量的热水；这样样品处理完成。过滤并用热的1%盐酸和热水洗涤不溶解的残渣（主成分为二氧化硅）后，将滤液注入含适量无硅的稀氨水溶液中，使氢氧化铁完全沉淀，倾泻过滤，洗涤两次后，用热稀盐酸溶解沉淀并再沉淀之，过滤后洗净沉淀；至此，干扰消除完成。将滤液及洗涤液合并，以硫酸钡重量法检测硫酸根，从而确定样品中的硫含量。

通过上述分析测试过程的解析可见，样品处理一步决定了溶样的完全程度，从而影响到结果的准确度及产物（在上例是硫酸根）的收率（相当于灵敏度）。整个分析测试的选择性虽主要靠干扰消除步骤来保证，然而与样品处理也有密切关系。例如在上述黄铁矿的溶解中，常用逆王水（即三份硝酸与一份盐酸的混合液）溶样以保证硫充分氧化，然后再用热盐酸蒸干，初始二氧化硅沉淀完全外，亦有赶尽硝酸，避免下一步可能由硝酸根吸附等引起的干扰，因而样品处理步的试剂选择很重要。

样品处理这一步对整个分析测试过程的简便性影响尤为突出。除少数液态样品中的某些成分无需专门样品处理即可检测外，样品处理这一步操作所耗的时间约占全分析测试总操作的10%~90%（大致可以认为：容量法如EDTA络合滴定法80%~90%；重量法30%~40%；比色法50%；光谱法60%~70%；

原子吸收法 50%~60%；色谱法 10%~20%；电化学法 80%~90%等)。试剂样品处理时间除与测试方法有关外，亦与测试要求及样品状况有关，目前无详细统计，但这一操作步骤迄今是分析中最麻烦、最耗时的一个环节，则是无疑的^[7]。至于测试对象存在形式与样品处理的关系更为重要，将在下一节详细讨论。

还应当注意到，样品处理与干扰消除有时合起来研究和讨论^[8]，因为它们有共同的目的，即得到适合于检测的溶液；但是由于消除干扰比较复杂，有关内容甚为丰富，故而最好将它们分为两个步骤，这样有时也把样品的溶解即溶样称为样品前处理，而把溶样和干扰消除合称样品处理。本书将溶样和干扰分开，不使用样品前处理这一术语，把干扰消除前的样品制备有关问题归纳在样品处理问题下介绍。

(2) 某些工艺流程的借鉴

某些样品处理方法如火试金法、氧化法、贵金属的络合剂(如氰化钾)提取法等直接借鉴于一些化学冶金工艺流程，因而溶解方法的改进及深入研究也有利于化学冶金工艺流程的完善，这样就把样品处理问题的重要性提高到有生产实效的水平。

例如某些稀有金属的生产往往批量不大，它们的矿物样品溶解过程往往可和有关成分的提取和制备过程结合，并成为整个生产流程必不可少的一部分。一些贵金属的高压密封消解就属于这种情况，取相当量的矿物在大体积的硬质玻璃器中，加入大量合适的酸，在钢套保护下密封加热消解，然后从溶液中提取出需要的成分。这时溶解过程和制备过程是统一的，制备过程实际上是溶解过程的放大。

1.1.2.2 科学发展

从科学发展来看，样品处理的研究也是有重要意义的，有时超出了化学分析测试本身的范围。

① 常可根据样品处理方法的特点，发展出一整套新的分离