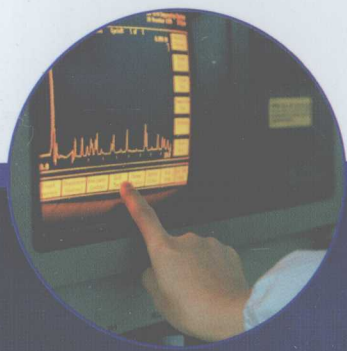


大学化学实验系列教材

基础化学实验

仪器分析实验

华南师范大学化学实验教学中心 组织编写
俞 英 主编



化学工业出版社

大学化学实验系列教材

基础化学实验 仪器分析实验

华南师范大学化学实验教学中心 组织编写
俞 英 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是为适应仪器分析实验教学改革和学科内容快速发展的需要而编写的。

本书内容包括样品前处理、紫外可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、荧光分光光度法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、电位分析法、极谱分析法、气相色谱法、液相色谱法、核磁共振波谱法和质谱法以及综合与设计性实验等内容,每个方法都选有一个国家标准或国际标准实验,以培养学生理论联系实际的工作习惯和科学、严谨的工作态度。书中涉及的仪器大多为实际工作中广泛应用的仪器,同时也对具有较大应用潜力的大型仪器进行了介绍。

实验分为验证性实验、综合性实验、设计性实验3种类型。在保留经典实验教材编排形式的基础上,增加了每类方法的方法原理以及仪器的组成、结构、简明操作规程等实用性内容,该教材不仅可与仪器分析理论教材配套使用,而且适应当前实验课程单独设课的需要。

本书可作为高等院校化学及相关专业本科生和研究生教材,亦可供相关领域的科研工作者、技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/俞英主编;华南师范大学化学实验教学中心组织编写. —北京:化学工业出版社,2008.4
(大学化学实验系列教材)
ISBN 978-7-122-02359-9

I. 仪… II. ①俞…②华… 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035445号

责任编辑:成荣霞
责任校对:郑捷

文字编辑:向东
装帧设计:郑小红

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:北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张14¼ 字数356千字 2008年6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:28.00元

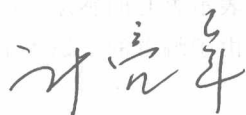
版权所有 违者必究

序

化学既是一门中心学科，又是一门实验科学，在多学科融合、应用中不断发展，一切化学现象都是凭实验观察到的。因此，化学实验教学是化学学习过程中必不可少的组成部分，其目的除了验证化学原理、加深对基本理论的理解，以及掌握基本实验操作技能和实验方法、提高学生的动手能力外，还要激发创新意识、培养创新思维，使学生能够提出问题，并逐渐掌握分析问题和解决问题的方法、培养其创新实践能力。从一开始，学生就应该严格培养自己的实验操作训练，没有良好的操作训练，就无法得到正确的实验结果。目前高等教育培养过程中存在实践教学环节相对薄弱、学生动手能力不强的问题，推进化学实验教学改革、不断提高化学基础课实验教学水平，是保证新世纪化学和其它相关学科人才培养质量的关键环节之一。

近年来，华南师范大学化学与环境学院化学实验教学中心（广东省化学实验教学示范中心）在长期实验课程教学和改革的基础上，构建并实践了以基础化学实验（必修）、综合化学实验（必修）、中级化学实验（限制选修）和研究创新性实验（任意选修）组成的一体化、多层次、开放式实验教学体系，以便于学生掌握实验基本技能，培养从事实验的素质。一体化设计对实验课程统一规划、统一管理，并以化学一级学科为基础安排实验教学；多层次是指根据认知规律，化学实验教学内容分为基本实验，提高型实验（综合性、设计性、应用性等）和研究创新型实验3个循序渐进的层次；开放式实验为学生的自主性学习和个性化学习创造了有利条件。其中，基础化学实验必修课程包括了无机化学实验、分析化学实验、仪器分析实验、有机化学实验、物理化学实验等课程，提供了课内选做的设计性实验初步训练及小型综合性实验；中级化学实验属提高型实验，分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和高分子化学与物理实验五个模块，供不同兴趣的大三学生选修，为学生的毕业论文作前期准备；研究创新型实验任意选修课程为学有余力且愿意在大二参加科学研究训练的学生提供广阔的发展空间。科学研究的最终结论要以实验事实和测定结果为依据，这是培养高知高能化学创新人才的重要环节。

国内已有许多化学实验教材，各有特色。这套教材考虑了材料科学、环境科学、环境工程、生命科学、化学师范教育等专业对化学实验的不同要求，在实验教学体系和人才培养方式方面具有创新性和探索性，反映了作者实验教学改革实践的成果，对于实现新世纪高等教育的改革发展具有积极作用，值得向各类高校介绍推广。



2007年9月

前 言

仪器分析课程在高等学校相关专业教学中占有重要的地位,是化学专业的核心必修基础课程之一,环境、材料、生物、医学、农林等非化学专业也逐渐将仪器分析列为必修课或选修课。20世纪90年代前,由于条件的限制,国内多数院校开设的仪器分析实验课程依附于理论课程,随理论课程设课,教学要求重在通过实验加深对理论知识的理解和实验技能的训练。随着我国经济的发展和经济实力的增强,国家对教育的投入大幅增加,很多院校都拥有一定数量的分析仪器设备,能满足仪器分析实验的需要,仪器分析实验在一些院校已单独设课,由此可以看到仪器分析实验课程越来越得到重视。

创新人才的培养与素质教育是目前高校教学改革的重点,教材也应体现这一发展的需要。本教材在编写理念上努力探索在保证基本实验技能培养的基础上,通过综合性实验提高学生的知识应用能力,通过设计性实验全面培养学生的创新意识和科研能力,通过与生产、生活紧密相关的实验激发学生的学习热情,努力培养学生科学思维、自主设计、独立操作的创新能力。

本教材中实验分为验证性实验、综合性实验、设计性实验3种类型。在保留经典实验教材编排形式的基础上,增加了每类实验的方法原理以及仪器的组成、结构、简明操作规程等实用性内容,该教材不仅可与仪器分析理论教材配套使用,而且适应当前实验课程单独设课的需要。在多数实验后面列有数据记录表格,方便学生在实验过程中记录实验数据。在内容上未将一些传统的、简单的、实际应用不够广泛的实验列入其中。所有方法和实验都是目前广泛应用的,仪器药品易购,不需要特殊条件,实用性强。每个方法都选有一个国家标准或国际标准实验,通过这些国家标准实验培养学生理论联系实际的工作习惯,在实际工作中保持科学、严谨的工作态度。

本书共12章。第2章紫外可见吸收光谱法、第4章荧光分光光度法由俞英编写;第1章样品前处理、第10章液相色谱法由梁勇编写;第6章原子吸收光谱法、第9章气相色谱法由李核编写;第8章极谱分析法由胡小刚编写;第3章红外吸收光谱法、第5章原子发射光谱法由曹玉娟编写;第11章核磁共振波谱法和质谱法由陈洪伟编写;第7章电位分析法由陈江燕编写;第12章综合与设计性实验由曹玉娟、陈洪伟共同完成。全书由俞英教授统稿。

本书在编写过程中,参考了国内外出版的一些优秀教材、专著和其他文献,在此向有关作者表示衷心的感谢。

由于编者的学识水平所限,书中的不足之处在所难免,敬请各位专家和读者批评指正。

编者

2008年4月

《大学化学实验系列教材》编委会

主 任 陈红雨

副 主 任 汤又文

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

陈红雨 何广平 罗一帆 南俊民 钱扬义 孙艳辉

汤又文 吴建中 肖常磊 俞 英 章伟光

目 录

第 1 章 样品前处理	1
1.1 样品前处理的最新技术及其特点	1
1.1.1 样品前处理技术简介	3
1.1.2 固相微萃取技术	3
1.1.3 微波消解技术	6
1.2 样品前处理方法的选择标准	9
1.3 不同特性样品前处理技术的应用	9
1.3.1 挥发性、半挥发性化合物	9
1.3.2 极性化合物和热不稳定化合物	10
1.3.3 元素总量	10
1.3.4 持久性有机污染物和有机金属形态分析	10
1.3.5 半挥发和难挥发的固体和半固体样品	10
参考文献	11
第 2 章 紫外-可见吸收光谱法	12
2.1 方法原理	12
2.1.1 有机化合物的紫外-可见吸收光谱	12
2.1.2 无机化合物的紫外-可见吸收光谱	13
2.1.3 朗伯-比耳吸收定律	13
2.2 仪器组成与结构	14
2.3 样品制备	14
2.4 实验	15
实验 1 紫外吸收光谱法鉴定苯甲酸、苯胺、苯酚及苯酚含量的测定	15
实验 2 甲基橙离解常数的测定	17
实验 3 胡椒碱的提取和含量的测定——分光光度法 (GB/T 17528—1998)	19
实验 4 紫外分光光度法测定水中硝酸盐氮	20
参考文献	23
第 3 章 红外吸收光谱法	24
3.1 方法原理	24
3.1.1 分子的振动与红外吸收的产生	24
3.1.2 红外光谱法的定性分析	26
3.1.3 红外光谱法的定量分析	27
3.1.4 红外光谱的谱图解析	27
3.1.5 红外光谱法的特点	29
3.2 仪器组成与结构	29
3.3 样品制备	31
3.3.1 红外光谱法对试样的要求	31
3.3.2 制样方法	31
3.4 实验	32

实验 1 红外光谱鉴定邻苯二甲酸氢钾和正丁醇	32
实验 2 未知化合物的结构鉴定	34
实验 3 傅里叶红外光谱法测定丙二醇含量	36
实验 4 红外漫反射测定复合维生素 B 片剂中维生素 B ₂ 的含量	37
实验 5 红外光谱法测定车用汽油中的苯含量 (美国材料与试验协会标准 ASTM D 4053—98)	39
参考文献	45
第 4 章 分子荧光光谱法	47
4.1 基本原理	47
4.1.1 荧光的产生	47
4.1.2 荧光激发光谱和荧光发射光谱	47
4.1.3 荧光的影响因素	48
4.1.4 荧光强度与溶液浓度的关系	48
4.2 仪器组成与结构	48
4.3 实验	49
实验 1 分子荧光法定量测定维生素 B ₂ 的含量	49
实验 2 荧光分析法鉴定和测量邻羟基苯甲酸和间羟基苯甲酸	52
实验 3 奎宁的荧光特性探究及其含量的测定	54
实验 4 蔬菜、水果及其制品中总抗坏血酸的测定方法 (GB/T 12392—90)	56
参考文献	58
第 5 章 原子发射光谱法	59
5.1 方法原理	59
5.1.1 原子光谱的产生	59
5.1.2 发射光谱分析的过程	60
5.1.3 原子发射光谱的定性分析	60
5.1.4 原子光谱定量分析	61
5.1.5 原子发射光谱法的优缺点	62
5.1.6 原子发射光谱与原子吸收光谱的比较	62
5.2 ICP-AES 的组成和结构	63
5.2.1 光源	63
5.2.2 进样系统	65
5.2.3 分光系统	67
5.2.4 检测系统	67
5.3 样品制备	68
5.3.1 ICP 样品制备通则 (国家标准)	68
5.3.2 制备 ICP 样品对实验器皿和试剂的要求	70
5.4 实验	70
实验 1 发射光谱定性分析和定量分析	70
实验 2 ICP-AES 测定人发中微量铜、铅、锌	73
实验 3 ICP-AES 测定大气颗粒物中的金属元素	74
实验 4 ICP-AES 测定蜂蜜中钾、磷、铁、钙、锌、铝、钠、镁等元素的含量 (GB/T 18932.11—2002)	76
参考文献	80
第 6 章 原子吸收光谱法	81
6.1 方法原理	81

6.2 仪器组成与结构	81
6.2.1 光源	81
6.2.2 原子化系统	82
6.2.3 单色器	84
6.2.4 检测系统	84
6.3 样品制备及实验条件选择	84
6.3.1 样品制备	84
6.3.2 实验条件的选择	85
6.4 实验	86
实验1 原子吸收分光光度法测定黄酒中的铜和隔的含量——标准加入法	86
实验2 豆乳粉中铁、铜、钙的测定	89
实验3 自来水中钙和镁的测定	91
实验4 原子吸收分光光度法测定毛发中的锌	93
实验5 石墨炉原子吸收法测定土壤中铅、镉 (GB/T 17141—1997)	94
参考文献	100
第7章 电位分析法	101
7.1 方法原理	101
7.1.1 直接电位法	101
7.1.2 电位滴定法	101
7.2 仪器组成与结构	102
7.2.1 pH/mV 计	102
7.2.2 参比电极	102
7.2.3 指示电极	103
7.3 实验	104
实验1 离子选择电极法测定天然水中的 F^-	104
实验2 离子选择性电极的电位选择性系数测定	106
实验3 用重铬酸钾电位滴定硫酸亚铁溶液	108
实验4 银电极电位滴定法测定维生素 B_{12} 丸中维生素 B_{12} 含量	110
实验5 电位滴定法测定水样中阴离子洗涤剂的含量 (GB 13199—91)	111
参考文献	114
第8章 极谱分析法	115
8.1 极谱分析法的发展与特点	115
8.2 经典极谱法的基本装置及原理	115
8.2.1 基本装置	115
8.2.2 基本原理	116
8.3 单扫描示波极谱法的基本原理及特点	120
8.3.1 基本原理	120
8.3.2 定量分析原理	120
8.3.3 单扫描示波极谱法的特点	121
8.4 脉冲极谱法的基本原理及特点	121
8.4.1 基本原理	121
8.4.2 脉冲极谱法的特点和应用	123
8.5 循环伏安法的基本原理及应用	123
8.5.1 基本原理	124

8.5.2 循环伏安法的应用	124
8.6 溶出伏安法的基本原理及特点	126
8.6.1 溶出伏安法的基本原理	126
8.6.2 阳极溶出伏安法	127
8.6.3 阴极溶出伏安法	127
8.7 实验	127
实验1 示波极谱法测定食品中亚硝酸盐 (GB/T 5009.33—2003)	127
实验2 示波极谱法测定工业废水中镉、铜、铅、锌、镍含量	129
实验3 微分脉冲极谱法测定果汁中维生素 C 的含量	132
实验4 线性扫描伏安法与循环伏安法实验	135
实验5 阳极溶出伏安法测定饮用水和木材样品中重金属浓度	138
参考文献	147
第9章 气相色谱法	148
9.1 方法原理	148
9.2 仪器组成与结构	148
9.2.1 气路系统	148
9.2.2 进样系统	149
9.2.3 分离系统	149
9.2.4 检测系统	149
9.3 实验	151
实验1 利用内标法定量分析正己烷中的环己烷	151
实验2 气相色谱法测定混合醇	153
实验3 邻二甲苯中杂质的气相色谱分析——内标法定量	154
实验4 气相色谱法分析混合样品中苯和甲苯	157
实验5 甲基化衍生化气相色谱法测定硝基苯酚	159
实验6 气相色谱法测定白酒中乙酸乙酯 (GB/T 10345.7—89)	160
参考文献	161
第10章 液相色谱法	162
10.1 高效液相色谱法	162
10.1.1 方法原理	162
10.1.2 仪器组成与结构	163
10.2 制备高效液相色谱法	167
10.2.1 方法原理	167
10.2.2 仪器组成与结构	169
10.3 高速逆流色谱法	171
10.3.1 方法原理	171
10.3.2 仪器组成与结构	174
10.4 实验	175
实验1 反相色谱法测定可乐中咖啡因的含量	175
实验2 反相色谱法测定中药槐米中芦丁的含量	177
实验3 奶制品中防腐剂山梨酸和苯甲酸的测定	179
实验4 果汁中有机酸的分离及定性、定量分析	181
实验5 高效液相色谱法检测食品中苏丹红染料 (GB/T 19681—2005)	183
实验6 制备高效液相色谱分离纯化茶氨酸对照品	186

实验 7 制备高效液相色谱分离纯化荷叶中的荷叶碱	187
实验 8 应用分析型逆流色谱分离纯化中药决明子的蒽醌类活性成分	189
实验 9 高速逆流色谱制备分离大豆中的大豆异黄酮	190
实验 10 高速逆流色谱制备分离中药黄柏中的生物碱	191
参考文献	196
第 11 章 核磁共振波谱法和质谱法	197
11.1 核磁共振波谱法简介	197
11.1.1 核磁共振谱基本原理	197
11.1.2 核磁共振谱仪器组成	198
11.1.3 NMR 的一般样品制备方法	199
11.2 质谱法简介	199
11.2.1 质谱法基本原理	200
11.2.2 质谱仪仪器组成	200
11.2.3 质谱法的一般样品制备方法	201
11.3 实验	201
实验 1 单纯化合物 ¹ H NMR 的结构鉴定	201
实验 2 氢核磁共振谱法定量测定乙酰乙酸乙酯互变异构体	203
实验 3 GC-MS 法对混合有机物(苯系物)的定性与定量分析	205
参考文献	208
第 12 章 综合与设计性实验	209
12.1 海水综合分析	209
实验 1 海水中活性磷酸盐的测定	209
实验 2 海水中硝酸盐含量的测定	210
实验 3 海水中叶绿素 a 的荧光分析	212
实验 4 石墨炉原子吸收法测定海水中的铜	214
实验 5 ICP-AES 测定海水中多种元素	215
实验 6 海水中微量维生素 B ₁ 和维生素 B ₁₂ 的测定	217
实验 7 气相色谱法测定海水中甲基对硫磷的含量	218
实验 8 阳极溶出伏安法测定海水中的铅含量	220
12.2 设计性实验	221
12.2.1 实验目的	221
12.2.2 基本内容和要求	221
12.2.3 实验方案设计备选题目	221
12.3 设计性实验示例	222
实验 HPLC-MS 法对中药川芎中有效成分的分离与鉴定	222
参考文献	223

第 1 章 样品前处理

样品经采集，制备得到试样以后，除了物理检验及少数化学检验项目及测定方法，如水分、灰分、酒的气相色谱分析等可以直接进行检测外，由于待测成分受共存在成分的干扰，或者由于测定方法的要求，如方法本身灵敏度的限制，对待测成分状态的要求等，绝大多数化学检测及分析方法要求事先对试样进行有效的、合理的处理。即在进行分析测定前对试样进行物理的、化学的处理，将待测成分从样品中提取出来，排除其他成分对待测成分的干扰。同时还要将待测成分浓缩、稀释或转变成分析测定所要求的状态，使待测成分的量及存在形式适应所选分析方法的要求，从而使测定顺利进行，以保证分析测定结果准确可靠。试样前处理是采样、制备样品后至关重要的检测步骤，如果没有适宜的前处理方法，即使有了代表性的样品，有了灵敏可靠的分析测定方法，也可能因待测成分提取不完全或其他成分的干扰而无法得到准确可靠的分析测定结果，甚至无法进行分析测定。

有些样品的检测项目在测定前对其进行分析前处理比较费时，操作过程十分繁琐，技术要求高，直接影响测定结果。这就要求我们对样品的前处理应加以特别重视！对不同的样品及测定项目的不同，应选择适当的方法以满足测定要求。

1.1 样品前处理的最新技术及特点

分析样品的基体复杂、待测成分的含量差异很大，有时含量甚微，其共存的组分常常会干扰测定。现常用的前处理技术有液-液、液-固和液-气萃取，这些常规技术要耗费大量的有机溶剂和时间。有机溶剂一般都有一定的毒性，有些甚至是剧毒，长期使用不仅对操作人员的身体伤害很大，而且对环境也造成一定的污染。同时在萃取过程中容易出现乳化现象，影响分离效果，测定结果有很大的不确定性。为了使分析迅速、过程简单、结果准确、污染减小，随着科学技术的迅猛发展，特别是 21 世纪，分析样品前处理技术得到了不断完善和更新，这些新颖的样品前处理技术主要有固相萃取、固相微萃取、流动注射和膜萃取、低温吹扫捕集、微波消解和微波辅助萃取、加速溶剂萃取、超临界流体萃取、免疫亲和固相萃取等。它们在旧技术的基础上都有不同的改进，但各有优缺点，具体优缺点和用途详见表 1-1。由表 1-1 可以看出：目前环境与食品样品前处理新技术共有 11 种，其工作原理、分析方法、分析对象、萃取相和优缺点都不尽相同。

表 1-1 前处理新技术的特点

新技术名称	原 理	分析方法	分析对象	萃取相	优 点	缺 点
固相萃取	固相吸附剂对待测物的吸附作用	先用吸附剂吸附，再用溶剂洗脱待测物	各种气体、液体及可溶的固体	盘状膜、过滤片及固体吸附剂	1. 需用溶剂少、不会出现乳化现象。 2. 简化样品预处理过程。能处理小体积试样。 3. 回收率较高，富集倍数一般很高，操作简单、快速、易于实现自动化	固体吸附剂容易被堵塞

续表

新技术名称		原 理	分析方法	分析对象	萃取相	优 点	缺 点
固相微萃取	纤维	待测物在样品及萃取涂层之间的分配平衡	将萃取纤维暴露在样品或其顶空中萃取	挥发或半挥发性有机物	具有选择吸附性涂层	1. 无需使用有机溶剂。 2. 节省样品预处理时间70%。 3. 携带方便,易于野外作业,可直接进样	1. 萃取涂层易磨损、折断和溶胀脱落,使用寿命有限。 2. 不同纤维之间重复性较差。 3. 与 HPLC 联用有峰展宽现象
	毛细管		将样品多次吸入、排出毛细管萃取	各种强极性有机化合物和难挥发、不稳定性化合物		1. 无需有机溶剂。 2. 进样、解吸一体化。 3. 需要一定的吸附平衡时间。 4. 毛细管种类较多,便于选择。与 HPLC 联用峰展宽现象得以缓解	毛细管容易堵塞,一般只用于洁净水样的分析
流动注射和膜萃取	支载液体膜	膜对待测物的吸附作用	由高分子膜萃取样品中的待测物,然后再用气体或液体萃取出膜中的待测物	挥发及半挥发性物质,支载液膜萃取在不同 pH 值下能离子化的化合物	高分子膜,中空纤维	1. 选择性高,富集倍数高,特别是小分子碱性化合物。溶剂用量少。 2. 获得的萃取物中干扰质少,不需净化。 3. 操作简单,易实现自动化	1. 膜不稳定,易被穿透。 2. 膜对待测物浓度变化有滞后性,待测物受膜限制大
	连续流动液膜					1. 富集倍数高,萃取效率高。溶剂用量少。 2. 拓宽了液体膜的选择范围。适应于非极性和极性化合物的萃取。 3. 获得的萃取物中干扰物质少,不需净化。 4. 膜长期稳定。操作简单,易实现自动化	膜对待测物浓度变化有滞后性,待测物受膜限制大
低温吹扫捕集		利用待测物的挥发性	利用载气尽量吹出样品中待测物后用低温捕集或吸附剂捕集的方法收集待测物	挥发性、半挥发性有机物,有机金属化合物的形态分析	气体	1. 取样量少,富集效率高。 2. 无需使用有机溶剂。 3. 受基体干扰小。 4. 易于实现自动化	易形成泡沫,仪器超载。有水蒸气的吹出,不利于下一步吸附
微波消解		利用极性分子吸收微波加热极性溶剂	高压密闭微波加热	元素总量分析	有机溶剂	1. 污染小,消解时间短。 2. 萃取溶剂用量小	1. 安全性差。 2. 温度升高较快,从而引起挥发性高的化合物损失
微波辅助萃取			高压密闭微波加热,用有机溶剂萃取有机物	有机污染物和有机金属化合物		污染小,消解时间短。萃取溶剂用量小。同时处理多个样品	
免疫亲和固相萃取		利用免疫亲和吸附剂吸附对待测物的免疫亲和作用	用免疫亲和吸附剂免疫结合,然后用溶剂洗脱	农药及其代谢产物、持久性有机污染物	免疫亲和柱,免疫亲和吸附剂	1. 选择性强。 2. 不需净化,操作简单。 3. 可处理强极性化合物。 4. 易实现自动化,提高检测速度	抗体制备较困难
加速溶剂萃取		溶剂溶解待测物	高温高压条件下加大溶解能力来萃取	固体和半固体化合物	有机溶剂	1. 有机溶剂用量少。 2. 回收率高。 3. 分析速度快	安全性差

续表

新技术名称	原 理	分析方法	分析对象	萃取相	优 点	缺 点
超临界流体萃取	利用超临界流体密度高、黏度小和对压力变化敏感的特性	在超临界状态下萃取待测样品,通过减压、降温或吸附收集后分析	烃类及非极性化合物,以及部分中等极性化合物	CO ₂ 、氨、乙烷、乙烯、丙烯及水等	1. 萃取效率高。 2. 可通过温度和压力的调节调整到合适的流体溶解能力,进而可以建立选择性高的萃取方法。 3. 省去了样品浓缩过程,节省了时间,避免了分析物损失。 4. 减少了对环境的污染。 5. 在室温下进行,很好地防止对热不稳定物分解	萃取装置昂贵,不适合分析水样

1.1.1 样品前处理技术简介

① 固相萃取技术 固相萃取技术是 20 世纪 90 年代初发展起来的,适用于气体和液体样品的新颖的样品前处理技术。与其他的样品制备技术相比,具有快速、灵敏、方便、样品需要量小、无需萃取溶剂、易于自动化的优点。

② 固相微萃取技术 固相微萃取技术是固相萃取技术的提高和改进。纤维固相微萃取无需使用溶剂,但萃取涂层易脱落,且结果重复性差。毛细管萃取克服了前者的缺点,在提高分析效率的同时,也拓宽了应用范围。

③ 流动注射和膜萃取技术 为了便于与色谱联用而发展起来的一种新技术,连续流动液膜萃取与支载液体膜萃取相比,克服了前者使用有机溶剂品种有限和液膜容易被穿透的缺点。

④ 低温吹扫捕集技术 主要是便于与气相色谱联用,用于基体复杂、干扰较大、挥发性有机物的分析,是一种改良的顶空分析技术。

⑤ 微波消解和微波辅助技术 主要解决了元素分析样品前处理中湿法消解所带来的污染大、耗时长缺点。

⑥ 免疫亲和固相萃取技术 与固相萃取、固相微萃取技术相比,选择性极强,还可处理强极性物质,发展空间较大。

⑦ 加速溶剂萃取 主要解决了分析时间长的问题,同时也减少了有机溶剂的用量,但安全性较差。

⑧ 超临界流体萃取 如二氧化碳,具有较高的溶解能力和较高的扩散性能,是一种优良的萃取溶剂。因此,超临界流体萃取技术萃取效率高,易于自动化,但成本较高。随着分析科学的发展和分析工作者的不断努力,环境与食品样品的前处理技术会更省时、省力、无污染。样品前处理不再是分析工作的瓶颈,从而使检测行业降低成本,赢取更大利润,促进科技发展。

下面重点介绍两种比较常见的样品前处理技术:固相微萃取技术、微波消解技术。

1.1.2 固相微萃取技术

固相微萃取 (SPME) 技术是 20 世纪 90 年代兴起的一项新颖的样品前处理与富集技术,它最先由加拿大 Waterloo 大学的 Pawliszyn 教授的研究小组于 1989 年首次进行开发研究,属于非溶剂型选择性萃取法。SPME 已由美国的 Supelco 公司在 1993 年实现商品化,

其装置类似于一支气相色谱的微量进样器,萃取头是在一根石英纤维上涂上固相微萃取涂层,外套细不锈钢管以保护石英纤维不被折断,纤维头可在钢管内伸缩。将纤维头浸入样品溶液中或顶空气体中一段时间,同时搅拌溶液以加速两相间达到平衡的速度,待平衡后将纤维头取出插入气相色谱气化室,热解吸涂层上吸附的物质。被萃取物在气化室内解吸后,靠流动相将其导入色谱柱,完成提取、分离、浓缩的全过程。

固相微萃取技术几乎可以用于气体、液体、生物、固体等样品中各类挥发性或半挥发性物质的分析。发展至今短短的 10 多年时间,已在环境、生物、工业、食品、临床医学等领域的各个方面得到广泛的应用。

1.1.2.1 原理

固相微萃取技术的基本原理是通过石英纤维头表面涂渍的高分子层对样品中的有机分子进行萃取和预富集,其操作简单。首先,将涂有固定相的萃取头插入样品,待测物质将在固定相涂层与样品中进行分配直至平衡;接下来,再将萃取头插入其他分析仪器的注射口,当待测物脱附以后,可进行分离和定量检测。

① 萃取头 目前所使用的萃取头有两种类型:第一种形如一个微量进样器,某些气相色谱的固定液涂渍在一根熔融石英(或其他材料)细丝表面构成萃取头;第二种则是内部涂有固定相的细管或毛细管,称为管内固相微萃取。前一种萃取头可直接与分析仪器联用,在进样口将萃取头探入,待分析物解吸后进行分离与分析检测。后一种更多是与高效液相色谱直接联用,萃取后经溶剂洗脱。

② 进样方式 固相微萃取进样方式有两种:直接和顶空。直接进样是将纤维头直接插入液体样品中或暴露于气体中,尤其适于气态样品和干净基体的液体样品。顶空进样是将萃取头置于含有待测样品的上部空间进行萃取的方法。该方法适用于易挥发和半挥发物质,因为该类物质容易逸出溶液上部空间。

③ 涂层的选择 涂层的选择是主宰萃取选择性和灵敏度的重要步骤,与其他的萃取方法一样,应遵循“相似相溶”这一规则,没有一种单一涂层可以萃取所有的化合物。

a. 选择的要求 选择的固定相涂层首先要对有机分子有较强的萃取富集能力,其次要有合适的分子结构,保证分析物在其中有较快的扩散速度,能在较短时间内达到分配平衡,并在热解析时能迅速脱离固定相涂层。此外,由于分析物是在高温下被解析,因此,所选涂层还必须有良好的热稳定性。

b. 涂层厚度的选择 在气相色谱中,对于挥发与中等挥发物质所使用的柱,涂层的厚度不同,直接影响保留和分离。涂层越厚,对待测物吸附量越大,可降低最低检出限;但越厚,所需平衡萃取时间越长,使分析速度减慢,因此,需综合考虑各种情况。

1.1.2.2 固相微萃取的联用技术

固相微萃取可与气相色谱、液相色谱等分离技术联用进行分离。

固相微萃取技术是固相萃取技术的提高和改进。纤维固相微萃取无需使用溶剂,但萃取涂层易脱落,且结果重复性差。毛细管萃取克服了前者的缺点,在提高分析效率的同时,也拓宽了应用范围。

① 固相微萃取-气相色谱联用 固相微萃取与气相色谱联用是研究最早,也是发展最成熟的技术,对于小分子量高挥发性物质,多用气相色谱加热,汽化前在柱头进行冷捕集或利用其溶剂效应减少损失,进行定量分析。

② 固相微萃取-高效液相色谱联用 固相微萃取-气相色谱联用不适于热不稳定化合物,如表面活性剂、药物、肽、蛋白质、强极性杀虫剂等半挥发和不挥发组分的分析,而固相微萃取-高效液相色谱联用可解决其局限性,扩大固相微萃取的使用范围。该联用技术出现于1995年,在其后几年中有了进一步发展,较多地用于较强极性化合物的分析中。

此外,固相微萃取还可以与红外光谱、分光光度计、电解分析、微波调制蒸馏装置等联用。

1.1.2.3 固相微萃取技术的应用

(1) 环境监测方面的应用

① 邻苯二甲酸二甲酯类化合物 邻苯二甲酸二甲酯类化合物主要作为增塑剂应用于塑料、树脂、合成橡胶的生产中,还可以作为纤维素、香料的溶剂及润滑剂、稳定剂等,是环境中分布较广的有机污染物,可引起哺乳动物嗜睡、条件性维生素缺乏等症状。其中, α -(二乙基己基)邻苯二甲酸酯有机物致癌阳性率高,当水中邻苯二甲酸酯达 1.0mg/L 时影响水的自净作用,邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯已被列入中国水环境中首要控制污染物黑名单中。但传统的样品前处理方法,麻烦费时,并需大量有机溶剂。王若萍用固相微萃取富集水中邻苯二甲酸二甲酯,采用毛细管气相色谱分析,富集效率高 $4\sim 225$ 倍,整个分析过程只需 50min ,检出限达 $0.01\sim 40.0\mu\text{g/L}$,可以满足环境水样监测要求,已用于地面水源、海水、饮用水中邻苯二甲酸二甲酯含量的测定。

② 有机磷农药分析 有机磷农药在世界上生产和使用最多,但目前低浓度、难挥发、热不稳定和强极性农药分析方法不十分理想,急需发展高灵敏度的多种有机磷农药残留的可靠分析方法。1994年固相微萃取技术首次应用在有机磷农药的分析中,EVSOR等用 $100\mu\text{m}$ 聚二甲基硅氧烷萃取头萃取河水中六种有机磷农药。此后,固相微萃取技术在有机磷农药残留分析中的应用日益增多,大部分应用是基于气相色谱和高效液相色谱与各种检测技术联用。固相微萃取在水样中测定有机磷农药已有大量应用,但土壤样品中应用较少。

③ 废水中酚类的测定 酚类化合物是环境科学必须检测的一类有机污染物。目前,对酚类化合物的分析主要是采用液-液萃取法和固相萃取法。这两种方法的主要缺点是步骤多、费时,且需大量价格较高并对健康有害的高纯有机溶剂,受到方法本身的限制。赵汝松、柳仁民等建立了固相微萃取与气相色谱-质谱联用技术测定水中酚类化合物的新方法,探讨了萃取时间、搅拌速度、离子强度、pH值和解析时间等条件对萃取量的影响。结果表明: $65\mu\text{m}$ 聚二甲基硅氧烷 $1:2$ 烯基(DVB)涂层对水中酚类化合物有较好的萃取效果,用于水中酚类化合物的测定,结果令人满意。

此外,张红雨、张杰、黄秀华研究了运用固相微萃取-气相色谱直接测定水中三种氯酚的方法,得到了分析三种氯酚的固相微萃取最佳萃取条件。选取聚丙烯酸酯萃取头,水溶液调至 $\text{pH}=2$,并用 NaCl 饱和液室温下持续搅拌直接萃取 40min ,纤维萃取头在 260°C 脱附 5min ,所采用的方法快速、方便地测定了水中三种氯酚,无需浓缩和预处理。

④ 其他 氯化苄广泛应用于医药、染料、农药等及其他助剂,是一种重要的有机化工原料,由于氯化苄具有一定毒性,排放含有氯化苄的废水对周围环境造成巨大的危害。因此,快速准确地测定水中的氯化苄具有重要意义,但氯化苄的测定方法很少,赵汝松等人建立了一种非平衡固相微萃取与气相色谱-质谱联用快速监测水中氯化苄的新方法,整个分析过程只需 15min , $85\mu\text{m}$ 的聚丙烯酸酯涂层对水中的氯化苄有较好的萃取效果,用于河水中氯化苄的测定,结果令人满意。

此外,有机氯农药、除草剂、多环芳烃、多氯联苯作为水和废水检测的重要指标应用固相微萃取法测定也有应用。还有报道研究了水样、沉积物和土壤中的四乙基铅,底泥中丁基锡、有机汞、芳香酸、脂肪酸等的固相微萃取法。

(2) 在医学领域的应用

在医学领域方面,固相微萃取已用于生物代谢产物、体液等中的微量有机成分分析。在临床和生物样品分析中,主要用于分析人体血液中和体液中乙醇、苯、甲苯、氯化物、安非他明、镇痛剂、麻醉剂、抗抑郁剂、巴比妥酸盐、可卡因、类固醇等。此外,还可用于分析中草药及中药材中的挥发性成分,如烟草中的生物碱、烟叶中的香味物质等。

(3) 在食品中的应用

在食品检测方面,已用于准确检测咖啡及茶叶中咖啡因的含量、食品颜色添加剂中六氯苯、植物油中挥发性有机污染物、蜂蜜中杀虫剂残留、酱油中苯甲酸等的分析。

(4) 在固体表面物化性质研究中的应用

物化色谱法自 20 世纪 50 年代开始发展,至今已遍及物化所有领域——热力学、动力学、表面科学、催化以及高分子物化等。程序升温吸附(TPD)及程序升温分解(TPDE)是进行物化色谱法研究的重要方法,但是因为传统的 TPD/TPDE 法过程复杂、非相关因素多等不足,使其研究受到限制。若以目标分析物做成固相微萃取吸附基质,联用色谱进行 TPD/TPDE 研究,将大大简化操作,提高研究效率。这类实验技术与固相微萃取联用可成为研究固体表面性质和催化性质的有效手段,并可得到众多的而其他方法难以得到的信息。

1.1.3 微波消解技术

微波消解技术是近年来发展起来的一种样品处理方法。1975 年,Abu-Sarma 等人率先将微波加热用于湿法样品处理中。最初使用敞口微波消解的方法,其挥发的酸对仪器造成较大的损害,同时造成易挥发元素的损失。另外,样品容易受到污染的弊端仍不能克服。1983 年,Matthes 提出密闭微波消解体系,很好地解决了这个问题,但此时的密闭微波消解,仅停留在经验性的尝试阶段。直到 1986 年,Kingston 等利用计算机进行监控,对高温高压下的密闭微波消解系统中的一些参数进行定量研究,使得密闭微波消解技术得到了质的飞跃。随着分析工作对样品消解要求的不断提高,越来越多的分析工作者都开始重视微波消解的作用。目前,微波消解技术已广泛应用于生物、地质、冶金、煤炭、医药、食品等领域的样品处理过程中。

1.1.3.1 原理

微波,有时也称为超高频波。微波发生器通常为输出功率大、效率高、频率稳定的磁控管。在微波消解中大多使用 1450MHz 的工作频率。当微波在传输过程中遇到不同材料时,会根据材料本身的特性,如介电常数、介质损耗系数、比热等,产生反射、吸收和穿透现象。微波加热不像普通热源那样以传导、热辐射的方式,从外向里依次对盛放样品的容器和其中的样品进行加热,而是通过偶极子旋转和离子传导两种方式,里、外同时加热。在微波所产生的交变磁场作用下,极性分子随高频磁场交替排列,导致分子的高速振荡。由于分子热运动和分子间相互作用对振荡的干扰和阻碍,使分子获得了很高的能量。微波溶样的能量大多来自这一过程。这种加热方式使密闭容器内所有物质,都可以得到均匀的加热。另外,在微波加热中,物质是否升温完全取决于是否有微波输出。即当仪器有微波输出时,物质会迅速被加热,而且由于上述的“内加热”作用,物质升温的速度极快;而当微波辐射一旦停