

精细化学品生产技术专业（群）重点建设教材

国家骨干高职院校项目建设成果

浙江省精细化学品生产技术优势专业项目建设成果

典型精细化学品 质量控制分析检测

林忠华 主编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

精细化学品生产技术专业(群)重点建设教材

国家骨干高职院校项目建设成果

浙江省精细化学品生产技术优势专业项目建设成果

典型精细化学品质量 控制分析检测

主 编 林忠华

副主编 李巍巍 周小锋



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

典型精细化学品质量控制分析检测 / 林忠华主编.
—杭州:浙江大学出版社,2015.1
ISBN 978-7-308-14267-0

I. ①典… II. ①林… III. ①精细化工—化工产品—
质量控制②精细化工—化工产品—质量分析③精细化工—
化工产品—质量检验 IV. ①TQ075

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 303517 号

典型精细化学品质量控制分析检测

林忠华 主编

责任编辑 石国华
封面设计 刘依群
出版发行 浙江大学出版社
(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)
(网址: <http://www.zjupress.com>)
排 版 杭州星云光电图文制作有限公司
印 刷 富阳市育才印刷有限公司
开 本 710mm×1000mm 1/16
印 张 13
字 数 270 千
版 次 2015 年 1 月第 1 版 2015 年 1 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-308-14267-0
定 价 28.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部联系方式:0571-88925591; <http://zjdxcb.tmall.com>

丛书编委会

主 任 谢萍华 何 艺

成 员 (按姓氏笔画排序)

干雅平 马占青 朱海东

吴 健 吴 霜 张永昭

张惠燕 陈 郁 林忠华

俞卫阳 俞铁铭 饶君凤

徐明仙 童国通 童鲁海

总 序

2008年,杭州职业技术学院提出了“重构课堂、联通岗位、双师共育、校企联动”的教改思路,拉开了教学改革的序幕。2010年,学校成功申报为国家骨干高职院校建设单位,倡导课堂教学形态改革与创新,大力推行项目导向、任务驱动、教学做合一的教学模式改革与相应课程建设,与行业企业合作共同开发紧密结合生产实际的优质核心课程和校本教材、活页教材,取得了一定成效。精细化学品生产技术专业(群)是骨干校重点建设专业之一,也是浙江省优势专业建设项目之一。在近几年实施课程建设与教学改革的基础上,组织骨干教师和行业企业技术人员共同编写了与专业课程配套的校本教材,几经试用与修改,现正式编印出版,是学校国家骨干校建设项目和浙江省优势专业建设项目的教研成果之一。

教材是学生学习的主要工具,也是教师教学的主要载体。好的教材能够提纲挈领,举一反三,授人以渔。而工学结合的项目化教材则要求更高,不仅要有广深的理论,更要有鲜活的案例、科学的课题设计以及可行的教学方法与手段。编写者在编写的过程中以自身教学实践为基础,吸取了相关教材的经验并结合时代特征而有所创新,使教材内容与经济社会发展需求的动态相一致。

本套教材在内容取舍上摒弃求全、求系统的传统,在结构序化上,首先明确学习目标,随之是任务描述、任务实施步骤,再是结合任务需要进行知识拓展,体现了知识、技能、素质有机融合的设计思路。

本套教材涉及精细化学品生产技术、生物制药技术、环境监测与治理技术3个专业共9门课程,由浙江大学出版社出版发行。在此,对参与本套教材的编审人员及提供帮助的企业表示衷心的感谢。

限于专业类型、课程性质、教学条件以及编者的经验与能力,难免存在不妥之处,敬请专家、同仁提出宝贵意见。

谢萍华

2014年12月

前 言

《典型精细化学品质量控制分析检测》是高职精细化学品生产技术专业的核心课程,是依据“精细化学品生产技术专业工作任务与职业能力分析”中“产品生产质量检验”主要任务领域而设置。本课程以《无机及分析测试基本技术》和《仪器分析测试技术》课程的学习为基础,同时与《精细化学品生产技术》课程的学习相互支撑与衔接,本门课程的后续课程是《专业顶岗实习》和《毕业实习》。

本课程针对精细化工企业品质控制(QC)岗位的要求,以国家和行业标准为依据,选择浙江省内主要精细化工企业的典型产品的生产质量控制和主要质量指标检验方法为学习重点,以学生为主体,全面实施教、做、学一体化的教学模式。本课程的学习项目是从助剂、油脂、表面活性剂、香精香料、日化产品、胶黏剂、涂料等产品生产质量检验的典型工作任务转化而来的,但并不是企业真实工作任务的简单复制,而是以原辅材料检验、中控分析、成品检验及环境检测等生产环节为重点,将其按国标的规范、组织教学与学习要求对具有技术含量的任务进行修正的结果。课程强调产品生产质量检验工作的整体性设计,构建系统的“应用性知识体系”。以工作任务为中心组织课程内容和课程教学,结合化学检验工高级工职业资格标准的要求,通过本课程的学习使学生掌握典型精细化学品生产质量控制分析检测的基本方法和原理,培养学生对常规精细产品生产的主要质量控制点的质控能力,包括抽样能力、样品预处理能力、样品分析和质量判断能力、相关分析仪器的操作和维护能力。让学生在完成具体项目的过程中构建相关理论知识,发展职业能力。每个检验项目的内容包括典型精细化学品的基本生产工艺流程,检验原理、所需试剂和仪器、检验步骤、结果处理、注意事项等方面。本书适合高等职业教育轻化工专业、精细化工专业的学生作为教材选用,也可作为各企事业单位作为培训教材使用。

本教材由林忠华主编,李巍巍、周小锋副主编。第一章、第二章、第四章由林忠华编写、第三章由林忠华、张海婴编写,第五章由吕路平编写,第六章由李巍巍编写,第七章由林忠华、郑素霞编写,第八章由周小锋、何艺、李巍巍、俞卫平、吕路平、林忠华编写,第九章由张永昭编写。全书由林忠华负责统稿。杭州传化精细化工有限公司品管部赵梅、张海婴提供企业岗位资料、部分教学项目和任务书的确定,相关企业质检部门的专家也给予极大的帮助,在此表示衷心感谢!

由于编者水平有限,不足之处在所难免,恳请读者批评、指正。

编 者

2014 年 11 月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 精细化工概述	(1)
第二节 课程学习建议	(2)
第二章 典型精细化学品的质量控制与取样	(4)
第一节 产品的质量控制的概述	(4)
第二节 产品的抽样和评判	(4)
第三节 样品的预处理	(7)
第三章 助剂的检验	(11)
第一节 助剂概述	(11)
第二节 硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定	(12)
第三节 涂层剂残留单体的测定	(17)
第四节 纺织助剂滑爽剂的测定	(20)
第五节 氧漂稳定剂的检测	(22)
第六节 长车精练粉/软水剂/螯合分散剂螯合能力的测定	(26)
第四章 油脂的检验	(34)
第一节 油脂概述	(34)
第二节 油脂中水分和挥发物的测定	(35)
第三节 油脂酸价的测定	(38)
第四节 油脂碘值的测定	(40)
第五章 香精香料的检验	(43)
第一节 香精香料概述	(43)
第二节 市售香精香料质量检验——香气评定	(45)
第三节 市售香料质量检验——香料折光指数的测定	(52)
第六章 表面活性剂检验	(57)
第一节 表面活性剂概述	(57)
第二节 十二烷基硫酸钠临界胶束浓度(CMC)测定	(59)
第三节 表面活性剂发泡力的测定(Ross-Miles 法)	(67)

2 典型精细化学品质量控制分析检测

第四节 十二烷基硫酸钠中铅含量测定	(73)
第五节 吐温 80 皂化值指标测定	(86)
第七章 胶粘剂的检验	(93)
第一节 胶粘剂概述	(93)
第二节 胶粘剂的粘度测定	(95)
第三节 胶粘剂不挥发物含量的测定	(99)
第四节 胶粘剂游离甲醛含量的测定	(102)
第八章 日化产品的检测	(114)
第一节 日用化学品概述	(114)
第二节 化妆品感官指标检验	(116)
第三节 化妆品中微生物限度检测	(124)
第四节 日用化工产品的常规原料质量控制检验	(132)
第五节 合成洗涤剂的检验	(148)
第六节 肥皂检测	(158)
第九章 涂料的检验	(171)
第一节 涂料概述	(171)
第二节 涂料原料性能测定	(177)
第三节 涂料细度和粘度的测定	(180)
第四节 涂料涂膜性能的测定	(185)
附 录	(190)
一、国际单位制(SI)的基本单位	(190)
二、化学常用符号及缩写字	(190)
三、常用酸碱溶液的密度和浓度	(195)
四、常用酸碱指示剂	(195)
五、常用缓冲溶液的配制	(196)
六、弱酸在水溶液中的解离常数(25℃)	(196)
七、弱碱在水溶液中的解离常数(25℃)	(198)
八、常用溶剂的紫外截止波长	(199)
九、国际相对原子质量表(1997)	(199)
参考文献	(200)

第一章 绪 论

精细化工是当今化学工业中最具活力的新兴领域之一,是新材料的重要组成部分。精细化工产品种类多、附加值高、用途广、产业关联度大,直接服务于国民经济的诸多行业和高新技术产业的各个领域。大力发展精细化工已成为世界各国调整化学工业结构、提升化学工业产业能级和扩大经济效益的战略重点。精细化工率(精细化工产值占化工总产值的比例)的高低已经成为衡量一个国家或地区化学工业发达程度和化工科技水平高低的重要标志。

第一节 精细化工概述

一、精细化工的定义

精细化工是精细化学工业的简称,化学工业中生产精细化学品的经济领域。精细化学品这个名词,沿用已久,原指产量小、纯度高、组成明确,价格贵的化工产品,如医药、染料、涂料等。近年来,各国专家对精细化学品的定义有了一些新的见解,欧美一些国家把产量小、按不同化学结构进行生产和销售的化学物质,称为精细化学品(fine chemicals);把产量小、经过加工配制、具有专门功能或最终使用性能的产品,称为专用化学品(specialty chemicals)。中国和日本等则把这两类产品统称为精细化学品。

二、精细化学品分类

精细化工产品的范围十分广泛,如何对精细化工产品进行分类,目前国内外也存在着不同的观点。目前国内外较为统一的分类原则是以产品的功能来进行分类。1987年,我国原化学工业部对中国的精细化工品颁布了一个暂行规定,将中国的精细化学品分为农药、染料、涂料(包括油漆和油墨)、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品(包括感光材料和磁性记录材料)、食品和饲料添加剂、粘合剂、催化剂

和各种助剂、化学药品和日用化学品、功能高分子材料等 11 个大类。其中又将助剂分为印染助剂、塑料助剂、橡胶助剂、水处理化学品、纤维抽丝用油剂、有机抽提剂、高分子聚合物添加剂、表面活性剂、皮革化学品、农药用助剂、油田化学品、机械和冶金用助剂、油品添加剂、炭黑、吸附剂、电子用化学品、造纸用化学品及其他助剂等 19 个门类。

三、精细化学品的特点

精细化学品的品种繁多,有无机化合物、有机化合物、聚合物以及它们的复合物。但一般都具有如下共同特点:

(1)品种多、更新快,需要不断进行产品的技术开发和应用开发,所以研究开发费用很大,如医药的研究经费,常占药品销售额的 8%~10%。这就导致技术垄断性强、销售利润率高。

(2)产品质量稳定,纯度高,复配以后不仅要保证物化指标,而且更注意使用性能,经常需要配备多种检测手段进行各种使用试验。

(3)功能性强,产品质量要求高。

(4)产品的商品性强,用户竞争激烈,研究和生产单位要具有全面的应用技术,为用户提供技术服务。

(5)附加价值高。

(6)技术密集高,要求不断进行新产品的技术开发和应用技术的研究,重视技术服务。

我国十分重视精细化工的发展,把精细化工、特别是新领域精细化工作为化学工业发展的战略重点之一和新材料的重要组成部分,列入多项国家计划中,从政策和资金上予以重点支持。目前,精细化工已成为我国化学工业中一个重要的独立分支和新的经济效益增长点。提升发展精细化工也是浙江省国民经济和社会发展第十二个五年(2011—2015)规划纲要中提出的制造业转型升级的重点之一。

第二节 课程学习建议

一、关于本课程

精细化工是石油和化学工业的深加工产业,精细化工生产过程与一般化工(通用化工)生产不同,它是由化学合成(或从天然物质中分离提取)、精制加工和商品

化等三个部分组成,要求技术密集、资金密集,更要求人才、技术、资金和配套下游产品市场等许多条件,因此,精细化工必须要根据市场变化的需要及时更新产品,做到多品种生产,使产品质量稳定,还要做好应用和技术服务,才能体现出投资省、利润率和附加价值率高的特点。本课程是精细化工专业的一门核心课程,也是该专业无机及分析化学和仪器分析的后续课程,课程内容和操作接近企业岗位的要求,适用于该专业方向的生产技术人员的培养和高级分析检测工的培训。课程以浙江省和杭州地区精细化工行业的主要企业产品为重点,选择了表面活性剂、涂料、粘合剂、助剂(添加剂)和日用化学品的典型产品的生产过程的质量监控和工艺优化的基本步骤作为学习内容,通过学习使学生具备常规样品的抽取能力、样品的预处理能力,以及样品的感官指标、理化指标等规定指标的分析检测和产品的质量判断能力,能按照国家标准规范操作,完成分析检测任务,撰写分析检测报告,对该产品生产工艺条件的工艺条件提出自己的建议,为学生下一步专业顶岗实习打下基础。

二、课程学习建议

本课程教学实施步骤:

(1)组织团队活动。每组 3~4 名学生自愿组织起来,组建学生分析检测小组,有利于提高学生的学习兴趣,减少实训过程中的问题,有利于改善同学之间人际关系,强化团队意识,从而提高团队的工作效率。

(2)指导教师提前一周下达任务,指定实训项目内容。学生以组为单位做好实训前的准备:①查阅资料了解取样和样品检测方法;②填写样品交接单;③开出仪器试剂单和检测方案;④熟悉该项目操作标准和注意事项。组内学生分项目轮换,形成组内循环。

(3)实训前指导教师重点剖析 2~3 个组的方案,解决实训中可能存在的问题。要求实训时逐步从以指导教师讲解指导为主体向以学生为主体转变。实训结束后上交实训报告,经指导教师签字后方可离开实训室。

(4)学习评价采用学生互评和教师检查制。根据每次检查的结果进行总结,并纳入有关的标准、作业指导书、制度和规定之中,以巩固已取得的成绩,同时防止类似问题再发生;

(5)实训时数与准备。①实训时间的延长可与理论教学的学时数适当调整;②按照正常上课时间可提早 1 小时进行实训准备,但需提前通知实训管理部门;③个别实训项目为提高设备和场地使用率,经实训室批准可适当调整先后次序。

第二章 典型精细化学品的质量控制与取样

第一节 产品的质量控制的概述

质量控制是质量管理的一部分,是为了确保生产出来的产品满足要求的程序。质量控制包括根据质量要求制定标准、测量结果,判定是否达到了预期要求,对质量问题采取措施进行补救,防止类似问题再发生的过程。在进行质量控制时,需要对需要控制的过程、质量检测点、检测人员、测量类型和数量等几个方面进行决策,这些决策完成后就构成了一个完整的质量控制系统。通常质量管理工作都必须从过程本身开始。在进行质量控制前,必须分析生产某种产品或服务的相关过程。一个大的过程可能包括许多小的过程,采用流程图分析方法对这些过程进行描述和分解,以确定影响产品或服务质量的关键环节。在确定需要控制的每一个过程后,就要找到每一个过程中需要测量或测试的关键点(又称质量检测点)。一个过程的检测点可能很多,但每一项检测都会增加产品或服务的成本,所以要在最容易出现质量问题的地方进行检验。典型的检测点包括:(1)生产前的外购原材料或服务检验。为了保证生产过程的顺利进行,首先要通过检验保证原材料或服务的质量(如果供应商具有质量认证证书,此检验可以免除)。(2)生产过程中产品检验:大部分精细化学品的生产中检验是在不可逆的操作过程之前或高附加值操作之前。因为这些操作一旦进行,将严重影响质量并造成较大的损失。生产中的检验还能判断过程是否处于受控状态,若检验结果表明质量波动较大,就需要及时采取措施纠正。(3)生产后的成品检验。为了在交付顾客前修正产品的缺陷,需要在产品入库或发送前进行检验。本教材描述的是典型化学品生产过程中部分质量检测点的理化检测方法,从分析检测结果中得到优化生产条件、提高产品质量的基础信息。

第二节 产品的抽样和评判

一、抽样依据与方式

取样的基本原则是随机性原则,所谓随机性原则,是指在进行抽样时,总体中

每一个体是否被抽选的概率(即可能性)是完全均等的。由于随机抽样使每个个体有同等机会被抽取,因而有相当大的可能使样本保持和总体有相同的结构。从2013年2月15日起,我国采用“GB/T 2828.1—2012 计数抽样检验程序”代替了“GB/T 2828.1—2003 计数抽样检验程序”。严格实施该标准,具有最大的可能使总体的某些特征在样本中得以表现,从而保证由样本推论总体。

实例 1:某企业样品抽样的制度

1. 抽样的前期准备

(1)根据样品的抽样计划,拟定本次抽样的区域,单位、品种、批数及每批抽样量的计划,准备抽样用封签和《抽样记录及凭证》。(2)准备必要的开箱工具及开箱后重新包封后用的材料和标记。(3)准备必要的抽样工具及盛样器具。凡直接接触样品的取样工具和盛样器具应当洁净、干燥。必要时作灭菌处理。

2. 抽样的步骤

(1)检查样品所处环境是否符合要求,确定抽样批,检查该批样品内、外包装情况,标签上的样品名称,批准文号、批号、生产企业名称等字样是否清晰,标准和说明书是否符合国家或省、自治区、直辖市监督管理局所核准的内容,核实被抽取样品的库存量。(2)确定抽样量。(3)检查样品的外观情况,如无异常,进行下一步骤;如发现异常情况(如破损、受潮、受污染混有其他品种、批号,或者有掺假、假冒迹象等)应针对性抽样。(4)用适当方法拆开样品包装,观察样品内容物的情况,如无异常,进行下一步骤;如发现异常情况,应针对性抽样。(5)用适宜取样工具抽取样品,进而制作最终样品,分为三份,分别装入盛样器具并签封。(6)将被拆包的抽样品重新包封,贴上已被抽样的标记。(7)填写《抽样记录及凭证》。

3. 样品的处理及运送

(1)样品的标记。①抽样过程中应对所抽样品进行及时、准确的标记;抽样结束后,应有抽样人写出完整的抽样报告,使样品尽可能保持在原有条件下迅速发送到实验室。②所有盛样容器必须有和样品一致的标记。在标记上应记明产品标志与号码和样品顺序号以及其他需要说明的情况。标记应牢固,具防水性,字迹不会被擦掉或脱色。③当样品需要托运或由非专职抽样人员运送时,必须封识样品容器。(2)样品的保存和运送(尽最大可能地保持其原有的状态和特性,尽量减少其离开总体以后的变化)。

实例 2:化妆品取样与样品的保存

1. 常规检验项目

常规检验项目是指每批化妆品应对感官、理化指标、净含量、包装外观要求和卫生指标中的菌落总数进行检验的项目。

2. 非常规检验项目

非常规检验项目是指每批化妆品对卫生指标中除菌落总数以外的其他指标进行检验的项目。

3. 适当处理

适当处理指在不破坏销售包装的前提下,从整批化妆品中剔除个别不符合包装外观要求的挑拣过程。

4. 单位产品

单位产品指单件化妆品,以瓶、支、袋、盒为基本单位。

化妆品出厂前应由生产企业的检验人员按化妆品产品标准的要求逐批进行检验,符合标准方可出厂。收货方允许以同一日期、品种、规格的交货量为批,按化妆品产品标准的要求进行检验。化妆品产品的取样过程应尽可能顾及样品的代表性和均匀性,以便分析结果能正确反映化妆品的质量。

取样方式按照样品存在形态分别采用不同方式:

(1)液体样品主要是指油溶液、醇溶液、水溶液组成的化妆水、润肤液等。打开前应剧烈振摇容器,取出待分析样品后封闭容器。

(2)半流体样品:主要是指霜、蜜、凝胶类产品。细颈容器内的样品取样时,应弃去至少 1cm 最初移出样品,挤出所需样品量,立刻封闭容器。广口容器内的样品取样时,应刮弃表面层,取出所需样品后立刻封闭容器。

(3)固体样品:主要是指粉蜜、粉饼、口红等。其中,粉蜜类样品在打开前应猛烈地振摇,移去测试部分。粉饼和口红类样品应刮弃表面层后取样。

(4)其他剂型样品可根据取样原则采用适当的方法进行取样。

在化妆品微生物检测中,要求化妆品工艺条件、品种、生产日期相同的产品为一批。收货方也可按一次交货产品为一批。

二、抽样要求与评判规则

(一)抽样要求

(1)交收检测抽样——包装外观检测项目的抽样按 GB/T 2828.1—2012 的二次抽样方案抽样。其中不合格(缺陷)分类检查水平(IL)、合格质量水平(AQL)见国标的相关规定。感官理化指标和卫生指标检测的抽样,按检测项目随机抽取相应的样本,作各项感官理化指标和卫生指标的检测。质量(容量)指标检验,随机抽取 10 份单位样本,按相应的产品标准试验方法,称取其平均值。(2)型式检测抽样——型式检测中的常规检测项目以交收检测结果为依据,不再重复抽样。型式检测的非常规检测项目可从任一批产品中抽取 2~3 单位样品,按产品标准规定的方法检测。

(二)判定规则

(1)交收检测判定规则——当卫生指标不符合相应标准时,该批产品即判为不合格批,不得出厂。当感官理化指标中任一项不符合相应的产品标准时,允许对该项目指标进行复验,由供需双方共同抽样,若仍不合格,则判该批产品为不合格批,不得出厂。当质量(容量)指标不符合相应的产品标准时,允许进行加倍复验,仍不合格时,该批产品判为不合格批。(2)型式检测判定规则——型式检测中常规检测项目的判定与交收检测判定规则相同。型式检测中的非常规检验项目中有一项不符合产品标准规定时,即判整批产品为不合格。(3)仲裁检测——当供需双方对产品质量发生争议时,由双方共同按本标准进行抽样检测,或委托上级质监站进行仲裁检测。

(三)转移规则

(1)除非另有规定,从检查开始时应使用正常检查。(2)从正常检查到加严检查。当正常检查时,若在连续 5 批中有 2 批经初次检查(不包括再次提交检查批)不合格,则从下一批转到加严检查。(3)从加严检查到正常检查。当进行加严检查时,若连续 5 批经初次检查(不包括再次提交检查批)合格,则从下一批检查转入正常检查。

(四)检查的停止和恢复

加严检查开始后,若不合格批数(不包括再次提交检查批)累计到 5 批,则暂时停止产品交收检查。暂停检查后,若生产方确实采取了措施,使提交检查批达到或超过标准要求,则经主管部门同意后,可恢复检查。一般从加严检查开始。

(五)检查后处置

质量(容量)不合格批和 B 类不合格批,允许生产,一经适当处理后再次提交检查。再次提交按加严抽样方案进行检查。C 类不合格批,生产方经适当处理后再次提交检查,按加严抽样方案进行检查或由供需双方协商处理。

第三节 样品的预处理

一、样品预处理的目

在对样品进行理化分析过程中,因为样品本身含有对分析测定产生干扰的成分,所以在分析测定之前要对样品进行预处理。样品预处理应达到以下目的:①浓缩被测组分,提高测定的精密度和准确度;②消除共存组分对测定的干扰;③通过

生成衍生物等转化处理,提高被测组分的响应值;④样品更易保存和运输;⑤去除有害成分,保护仪器、延长其使用寿命。目前,样品预处理方法种类繁多,但没有一种适合所有的不同样品或不同被测组分。即使同一被测物,如果样品所处环境不同,也需采用不同的预处理方式。因此要根据实际情况,统筹兼顾,从众多的方法中选出切实可行的预处理方法。合理选择样品预处理的方法,原则评价如下:①有效去除干扰测定的组分;②被测组分的回收率高;③操作简便、省时;④避免使用贵重试剂和仪器,成本低;⑤避免对人体健康和生态环境产生影响。

二、常用的预处理技术

在样品的预处理技术中,分离与富集在卫生理化检验中是十分重要的环节。分离是将样品中的待测组分与其他共存组分分开,富集则是用适当的方法使待测组分聚集、浓缩,提高其在分析样品中的相对含量。卫生理化检验涉及的精细化学品成分复杂,共存干扰组分较多,在分析测定前一般都要进行预处理。根据被测物的理化性质以及样品的特点。常用下列几种方法。

(一)消化法

消化是指分解过程,在分析化学中一般指分解和氧化。消化产物是易于溶解的单质或氧化物,因此消化处理主要用于元素分析。经典的样品消化技术分为干灰化法和湿消化法两大类。

1. 干灰化法

干灰化法是常用的无机化处理,用于破坏食品、土壤、生物材料和水样中的有机物。特点是方法简便、加入试剂种类少、有利于降低空白值。

(1)高温分解法

①常压高温分解法:将经粉碎或匀浆的样品 1~10g 置于铂、镍、银或瓷坩埚中,先在 100~150℃下干燥并炭化,再置于高温电炉中于 450~500℃灼烧至样品灰分呈白色或浅灰色,经溶解、定容供分析测定。样品的干灰化一般不需添加试剂。为了促进样品分解或抑制样品挥发损失,可在样品中加入助灰化剂。使用时,一定要注意助灰化剂的纯度,避免将杂质引入样品中。②高压干灰化法:通常在氧弹中进行。氧弹外壳为不锈钢,能耐高压。对某些特殊组分(如氟)的测定,要求用铂衬里,以免腐蚀设备、沾染试样。氧弹高压干灰化操作:将固体样品研成粉末、压片,置于瓷、铂或石英试样环中,挂于弹盖下的挂钩。如样品氧化反应缓慢,可加入助燃剂(如硝酸铵);如样品氧化反应剧烈,则加入石英粉等惰性稀释剂,加盖,并旋上套环,充入氧气至所需压力(2500~4000kPa, 25.5~40.8 标准大气压),通电使铂丝点燃试样片,燃烧产物由事先装入氧弹中的吸收液吸收。③氧瓶燃烧法:对于含易于挥发组分如汞、硒、砷和氟、氯、溴、碘等非金属元素样品的处理,氧瓶燃烧法

可有效地消化样品并避免挥发损失。样品 0.1~0.5g 用无灰滤纸包好,夹在氧瓶磨口塞的铂丝上,在氧瓶中充入氧气和吸收液,点燃滤纸,迅速塞紧瓶塞,让其燃烧灰化,振荡瓶子使燃烧产物溶解于吸收液中。

(2) 低温灰化法

低温灰化法是利用低温等离子发生装置,在较低温度下使样品氧化分解。在高频电场(约 13MHz)振荡下,氧形成氧等离子体。氧等离子体具有极强的氧化能力,可使大部分有机样品在较低温度(100℃)下迅速灰化。其优点是灰化温度低、有机物能快速分解,灰化趋于彻底,减少了待测组分的挥发和吸留损失。由于炭粒残存量少,可降低炭的吸附损失、提高回收率。该法无需外加试剂,空白值低,操作方便,节约时间,是较理想的样品灰化方法。

2. 湿消化法

湿法消化利用适当的酸、碱与氧化剂、催化剂一起与样品煮沸,将其中的有机物分解为 CO_2 和 H_2O 而被除去,以各种方式存在的金属组分被氧化为高价态的离子。

(1) 硝酸—硫酸消化法

这种混合消化液可用于多种生物样品和混浊污水的处理,但不宜用于消化含有碱土金属的样品。常用硫酸、硝酸的比例为 2 : 5。操作时,先将硝酸与样品混合,加热蒸发至较小体积,再补加硝酸、硫酸加热至白烟冒尽,继续消化直至溶液无色透明,冷却后用水稀释。若有残渣,应进行过滤或加热溶解。

(2) 硝酸—高氯酸消化法

这种混合酸适用于消化含有难以氧化有机物的样品。因高氯酸的沸点较高,两种氧化剂足以破坏所有难以氧化的有机物。必须注意高氯酸与羟基化合物可生成不稳定的高氯酸酯而产生爆炸。为避免危险,应先加入硝酸将羟基化合物氧化并冷却后,再加混合酸进行消化。

(3) 硫酸—硝酸—高氯酸消化法

除了含有挥发性元素以外的所有含金属毒物的生物样品均可用此法消化。用这种混合酸消化时,因硝酸沸点较低,样品中大量有机物先与硝酸反应。随着硝酸的挥发,样品中大部分有机物被除去,剩下难以氧化的有机物能被高氯酸破坏。由于硫酸沸点很高,可留在反应器瓶内不被蒸干而有效防止高氯酸的爆炸。可根据不同的样品和消化目的来选择其他行之有效的消化方法。经典样品预处理方法的缺点:劳动强度大、处理周期长,样品易损失、重现性差(误差大),试剂消耗大、环境污染较大,已较少使用。

(二) 挥发法和蒸馏法

挥发法和蒸馏法是被分离组分转变成气体而与其他共存组分分离的一类方法,主要用于分离非金属、有机物和少数金属组分。

1. 挥发法

在一定条件下待测组分生成挥发性组分,从试样中逸出而得到分离。所生成