

FENXI YANGPIN YUCHULI
JI FENLI JISHU

分析样品预处理 及分离技术

杨铁金 主编
高立娣 郑茹娟 副主编

第2版



化学工业出版社

FENXI YANGPIN YUCHULI
JI FENLI JISHU

分析样品预处理 及分离技术

◎ 杨铁金 主编
◎ 高立娣 郑茹娟 副主编

第2版

主 编：杨铁金
副主编：高立娣 郑茹娟

副主编：郑茹娟
副 编：高立娣

化学工业出版社 北京 中国石化出版社 北京 中国石化出版社 北京

中国石化出版社 北京 中国石化出版社 北京

中国石化出版社 北京 中国石化出版社 北京

中国石化出版社 北京 中国石化出版社 北京

中国石化出版社 北京 中国石化出版社 北京

中国石化出版社 北京 中国石化出版社 北京

中国石化出版社 北京 中国石化出版社 北京



化学工业出版社

北京 中国石化出版社

中国石化出版社 北京

全书对样品的预处理和分离方法作了比较系统的讲述,主要内容有分析样品的准备与预处理、沉淀分离技术、萃取分离技术、离子交换分离技术、液相色谱分离技术、电泳分离技术、膜分离技术、泡沫浮选分离技术。此次修订增加了实际样品处理技术、生物样品的沉淀分离技术、溶剂萃取新技术、微萃取技术与加压及旋转薄层色谱分离技术等内容,也对第一版中部分内容作了适当的修订。但由于书中篇幅有限,书中只原则性介绍了相关内容,具体样品的处置还需进一步参考相关文献或技术手册。

本书适用于各层次的分析测试工作者,也可供从事其他有关专业的工程技术人员和科研人员参考。

分析样品预处理及分离技术

主编 金煜爵
副主编 孙敬联 魏立高

图书在版编目(CIP)数据

分析样品预处理及分离技术/杨铁金主编. —2版.

北京:化学工业出版社,2017.9

ISBN 978-7-122-30175-8

I. ①分… II. ①杨… III. ①化学分析-分离法
IV. ①O652.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第164150号

责任编辑:仇志刚

文字编辑:向东

责任校对:边涛

装帧设计:刘丽华

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)

印刷:三河市航远印刷有限公司

装订:三河市瞰发装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张15 $\frac{3}{4}$ 字数340千字 2018年1月北京第2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:58.00元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

《分析样品预处理及分离技术》自 2007 年出版以来,已经历了十年时间。本次修订,第一章增加了实际样品处理技术;第二章增加了生物样品的沉淀分离技术;第三章增加了溶剂萃取新技术和微萃取技术,并将原书第九章的内容调整到该章;第五章中增加了加压及旋转薄层色谱技术;第六章的内容作了适当的调整。

此次修订,第一、第二、第五、第七、第八章由杨铁金执笔,第三章由郑茹娟执笔,第四章由杨邴执笔,第六章由高立娣执笔,并由杨铁金负责全书统稿。编者力图结合多年来的教学科研经验,将本书编好,但限于学术水平及资料收集有限,书中不尽如人意之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2017 年 5 月

第一版前言

FOREWORD

分析测试涉及各行各业,各学科的发展大都离不开分析测试。分析测试的样品来自方方面面,组成和结构也各不相同,复杂程度可想而知。分析样品的复杂性要求样品在分析测试前必须进行预处理。随着科学技术的不断发展和学科间的交叉,许多新的分离方法和分离技术相继出现,为选择分离方法创造了良好的条件。对一项分析任务而言,分析方法一旦确立,就要采用对应的样品处理方法,使处理后的样品不含或少含干扰组分。预处理方法合适与否,不但关系到处理成本、处理环境和处理的烦琐程度,也关系到样品预处理的速度和质量,从而决定了分析测试的速度和准确度。

全书对分离方法做了比较系统的讲述,共分九部分,主要内容有分析样品的采集与预处理、沉淀分离技术、萃取分离技术、离子交换分离技术、液相色谱分离技术、电泳分离技术、膜分离技术、泡沫浮选分离技术和固相萃取及固相微萃取技术。书中介绍了各种分离方法的基本原理、适用范围和使用注意事项,并介绍了一定的应用实例。本书出版的目的在于将最基本的样品前处理方法做综合讲述,对于实际工作中的样品处理个案,还要读者根据具体情况查阅相关参考文献或技术手册。愿本书的出版能够对即将步入分析行业和正在从事分析工作的人员有所裨益,激发对分析工作的兴趣,起到抛砖引玉的作用。本书适合初步涉猎分析领域的本科生和技术人员使用,也可供其他相关专业的工程技术人员和科研工作者参考。

本书第一、第五、第七、第八、第九章由杨铁金编写,第二章由杨铁金与王伟华共同编写,第三章由郑茹娟编写,第四章由杨邴编写,第六章由高立娣编写。全书由杨铁金统稿完成。编者力图结合多年来的教学科研经验,将本书编好,但限于学术水平及资料收集有限,书中不尽如人意之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2007年5月

第一章 分析样品的准备与预处理 / 001

第一节 概述	001
一、样品采集与处理的基本原则	001
二、样品制备与处理的注意事项	004
第二节 试样的处理	005
一、无机样品的处理	005
二、有机样品的处理	009
三、生物样品的处理	010
第三节 微波及超声波在样品处理中的应用	012
一、微波在样品处理中的应用	012
二、超声波在样品处理中的应用	015
第四节 实际样品处理技术	018
一、大气样品处理技术	018
二、水样品处理技术	019
三、土壤样品处理技术	020
四、有机及生物样品处理技术	021

第二章 沉淀分离技术 / 027

第一节 沉淀分离技术概述	027
第二节 无机沉淀分离法	028
一、氢氧化物沉淀分离法	028
二、硫化物沉淀分离法	032
三、其他沉淀分离法	033
第三节 有机沉淀分离法	033
一、生成螯合物的沉淀分离体系	034
二、生成缔合物的沉淀分离体系	036

三、生成三元配合物的沉淀分离体系	036
第四节 均相沉淀及共沉淀分离法	037
一、均相沉淀分离法	037
二、共沉淀分离法	039
第五节 生物样品的沉淀分离技术	043
一、等电点沉析	044
二、盐析沉淀	045
三、有机溶剂沉析	049
四、有机聚合物沉析	051
五、其他沉析技术	052

第三章 萃取分离技术 / 055

第一节 溶剂萃取分离技术	055
一、溶剂萃取分离基本原理	056
二、重要的萃取体系	060
三、有机物的萃取	077
四、萃取方式与装置	079
第二节 溶剂萃取新技术	083
一、快速萃取技术	083
二、反胶团溶剂萃取技术	085
三、离子液体萃取技术	088
四、双水相萃取技术	090
五、微波萃取及超声萃取技术	092
六、电泳萃取技术	097
第三节 固相萃取技术	098
一、固相萃取基本原理	098
二、固相萃取的吸附剂	099
三、固相萃取装置	100
四、固相萃取的操作程序	100
五、固相萃取技术的应用	101
第四节 微萃取技术	102
一、分散液相微萃取技术	102
二、分子印迹微萃取技术	105
三、固相微萃取技术	107
第五节 萃取分离的实际应用	110
一、应用溶剂萃取分离干扰物质	110
二、萃取联用分析	111

三、萃取分离其他示例	111
------------	-----

第四章 离子交换分离技术 / 116

第一节 概述	116
第二节 离子交换剂的结构、性质和分类	117
一、离子交换剂的结构和性质	117
二、离子交换树脂的分类与用途	120
第三节 离子交换的基本理论	124
一、Donnan 理论	124
二、交换反应过程及离子交换选择系数	125
第四节 离子交换的分离操作方法	128
一、离子交换树脂的选择及预处理	128
二、离子交换分离操作方法	131
第五节 离子交换分离的实际应用	135
一、去离子水的制备	135
二、痕量元素的预富集	136
三、性质相似离子间的彼此分离	137
四、生物大分子分离	137

第五章 液相色谱分离技术 / 139

第一节 概述	139
第二节 常压柱色谱分离法	140
一、吸附柱色谱分离	140
二、分配柱色谱分离	144
三、柱色谱分离的操作	145
第三节 平面色谱分离技术	146
一、纸色谱分离技术	146
二、薄层色谱分离技术	150
三、加压及旋转薄层色谱分离技术	174
第四节 柱液相色谱分离技术	177
一、高效液相色谱分离技术	177
二、离子色谱分离技术	185
三、离子对色谱分离技术	189
四、凝胶色谱分离技术	191
五、亲和色谱分离技术	192
六、超临界流体色谱分离技术	194

第一节 电泳的基本原理	197
一、电泳迁移率	197
二、影响迁移率的因素	198
第二节 常用电泳分离技术	199
一、区带电泳	200
二、等电聚焦电泳	205
三、等速电泳	206
四、毛细管电泳	207
第三节 电泳分析应用	210
一、在药物分离分析中的应用	210
二、在生命科学中的应用	211
三、在临床医学中的应用	211
四、在环境分析中的应用	211
五、在作物品种鉴定中的应用	212
六、在动物和植物科学研究中的应用	212

第七章 膜分离技术 / 213

第一节 概述	213
第二节 膜分离的基本原理	214
一、反渗透分离法基本原理	214
二、纳滤分离的基本原理	215
三、微孔过滤基本原理	215
四、透析分离基本原理	216
五、电渗析分离基本原理	216
六、液膜分离法基本原理	217
第三节 膜材料和膜组件	220
一、板框式膜组件	220
二、圆管式膜组件	222
三、螺旋卷式膜组件	223
四、中空纤维式膜组件	225
第四节 膜分离技术及应用	226
一、膜分离的基本流程	226
二、膜分离的应用	227

第一节 概述..... 233

第二节 浮选装置和操作..... 235

第三节 离子浮选法..... 236

第四节 沉淀浮选法..... 238

一、氢氧化物沉淀浮选..... 238

二、有机试剂沉淀浮选..... 239

第五节 溶剂浮选法..... 240

参考文献 / 242

第一节 离子交换的分离原理..... 242

第二节 离子交换的分离原理..... 242

第三节 离子交换的分离原理..... 242

第四节 离子交换的分离原理..... 242

第五节 离子交换的分离原理..... 242

第六节 离子交换的分离原理..... 242

第七节 离子交换的分离原理..... 242

第八节 离子交换的分离原理..... 242

第九节 离子交换的分离原理..... 242

第十节 离子交换的分离原理..... 242

第十一节 离子交换的分离原理..... 242

第十二节 离子交换的分离原理..... 242

第十三节 离子交换的分离原理..... 242

第十四节 离子交换的分离原理..... 242

第十五节 离子交换的分离原理..... 242

第十六节 离子交换的分离原理..... 242

第十七节 离子交换的分离原理..... 242

第十八节 离子交换的分离原理..... 242

第十九节 离子交换的分离原理..... 242

第二十节 离子交换的分离原理..... 242

第二十一节 离子交换的分离原理..... 242

第二十二节 离子交换的分离原理..... 242

第二十三节 离子交换的分离原理..... 242

第二十四节 离子交换的分离原理..... 242

第二十五节 离子交换的分离原理..... 242

第二十六节 离子交换的分离原理..... 242

第二十七节 离子交换的分离原理..... 242

第二十八节 离子交换的分离原理..... 242

第二十九节 离子交换的分离原理..... 242

第三十节 离子交换的分离原理..... 242

第三十一节 离子交换的分离原理..... 242

第三十二节 离子交换的分离原理..... 242

第三十三节 离子交换的分离原理..... 242

第三十四节 离子交换的分离原理..... 242

第三十五节 离子交换的分离原理..... 242

第三十六节 离子交换的分离原理..... 242

第三十七节 离子交换的分离原理..... 242

第三十八节 离子交换的分离原理..... 242

第三十九节 离子交换的分离原理..... 242

第四十节 离子交换的分离原理..... 242

第四十一节 离子交换的分离原理..... 242

第四十二节 离子交换的分离原理..... 242

第四十三节 离子交换的分离原理..... 242

第四十四节 离子交换的分离原理..... 242

第四十五节 离子交换的分离原理..... 242

第四十六节 离子交换的分离原理..... 242

第四十七节 离子交换的分离原理..... 242

第四十八节 离子交换的分离原理..... 242

第四十九节 离子交换的分离原理..... 242

第五十节 离子交换的分离原理..... 242

第五十一节 离子交换的分离原理..... 242

第五十二节 离子交换的分离原理..... 242

第五十三节 离子交换的分离原理..... 242

第五十四节 离子交换的分离原理..... 242

第五十五节 离子交换的分离原理..... 242

第五十六节 离子交换的分离原理..... 242

第五十七节 离子交换的分离原理..... 242

第五十八节 离子交换的分离原理..... 242

第五十九节 离子交换的分离原理..... 242

第六十节 离子交换的分离原理..... 242

第六十一节 离子交换的分离原理..... 242

第六十二节 离子交换的分离原理..... 242

第六十三节 离子交换的分离原理..... 242

第六十四节 离子交换的分离原理..... 242

第六十五节 离子交换的分离原理..... 242

第六十六节 离子交换的分离原理..... 242

第六十七节 离子交换的分离原理..... 242

第六十八节 离子交换的分离原理..... 242

第六十九节 离子交换的分离原理..... 242

第七十节 离子交换的分离原理..... 242

第七十一节 离子交换的分离原理..... 242

第七十二节 离子交换的分离原理..... 242

第七十三节 离子交换的分离原理..... 242

第七十四节 离子交换的分离原理..... 242

第七十五节 离子交换的分离原理..... 242

第七十六节 离子交换的分离原理..... 242

第七十七节 离子交换的分离原理..... 242

第七十八节 离子交换的分离原理..... 242

第七十九节 离子交换的分离原理..... 242

第八十节 离子交换的分离原理..... 242

第八十一节 离子交换的分离原理..... 242

第八十二节 离子交换的分离原理..... 242

第八十三节 离子交换的分离原理..... 242

第八十四节 离子交换的分离原理..... 242

第八十五节 离子交换的分离原理..... 242

第八十六节 离子交换的分离原理..... 242

第八十七节 离子交换的分离原理..... 242

第八十八节 离子交换的分离原理..... 242

第八十九节 离子交换的分离原理..... 242

第九十节 离子交换的分离原理..... 242

第九十一节 离子交换的分离原理..... 242

第九十二节 离子交换的分离原理..... 242

第九十三节 离子交换的分离原理..... 242

第九十四节 离子交换的分离原理..... 242

第九十五节 离子交换的分离原理..... 242

第九十六节 离子交换的分离原理..... 242

第九十七节 离子交换的分离原理..... 242

第九十八节 离子交换的分离原理..... 242

第九十九节 离子交换的分离原理..... 242

第一百节 离子交换的分离原理..... 242

第一章

分析样品的准备与预处理

第一节 概 述

一、样品采集与处理的基本原则

试样的采集、处理和分解是复杂物质分析中首先要碰到的问题。实际工作中物料存在方式各不相同，因此试样的采集、处理和分解方法也各不相同，相关行业均有执行标准，这里仅就一些原则性的问题做简单的介绍。

试样的采集 (sampling) 十分重要。在进行分析前，首先要保证所取得的试样具有代表性，即试样的组成和被分析物料整体的平均组成相一致，这是采样的基本原则。否则，分析工作即使做得十分认真，十分准确，也是没有意义的。因为在这种情况下，分析结果只不过代表了所取试样的组成，并不能代表被分析物料整体的平均组成。更严重的是错误的分析数据可能导致科研工作上的错误结论、生产上的报废、材料上的损失，给实际工作带来了难以估计的不良后果，因此有必要简要地讨论一下采样方法。

实际工作中要分析的物料各种各样，有矿石原料、金属材料、煤炭、石油、天然气、中间产品、化工产品以及各种废气、废水、废渣等。有的物料组成极不均匀，有的比较均匀。对于组成比较均匀的物料，试样的采集比较容易；对于组成不均匀的物料，要取得具有代表性的试样，使所采集样品的平均组成与整批物料的平均组成相接近，是一件比较困难的事情。显然，采样技术与物料的物理状态、贮存情况以及数量多少等条件有关。

为使分析结果准确可靠，样品采集必须遵循以下三个基本原则：

① 样品必须具有代表性，即样品的平均组成与整批物料的平均组成在误差允许范围内。

② 根据样品的性质和测定要求确定采样数量。

③ 样品储存、运输方式合理，避免被测定组分存在形态或含量发生变化。

一般而言，样品采集和处理所产生的误差常大于分析测试过程中所产生的误差。对于组成不均匀的物料，改进样品采集方法来降低采样误差要比改进分析方法的效果更显著。

(一) 固体样品的采集

固体物料的均匀性要比液体和气体物料差很多, 采样的要求也更加严格和困难。由于固体物料存在形态、硬度和组成的差异, 样品采集的数量、份数就要有所增加, 应从物料的不同部位、不同深度分别采集, 表面的、内部的、上层的、底层的、颗粒大的和颗粒小的物料均要采集到。

对于土壤样品, 要根据分析测试的目的和分析项目来确定样品采集的方法。如要了解农作物种植土壤的肥料背景或农药残留, 只须采集 0~20cm 耕作层土壤, 对于种植林木的土壤, 就要采集 0~60cm 的耕作土壤。

如果物料包装成桶、袋、箱、捆等, 则首先应从一批包装中选取若干件, 然后用适当的取样器从每件中取出若干份。这类取样器一般都可以插入各种包装的底部, 以便从不同深度采集试样。

固体样品的采集数量与采集样品的准确度、物料的不均匀性有关。试样中组分的含量和整批物料中组分平均含量间所容许的误差愈小, 采样单元应愈多; 物料愈不均匀, 采样单元应愈多。当然, 在讨论采样数量时, 也应同时考虑以后在试样处理上所花费的人力、物力。显然, 应选用能达到预期准确度的最经济的采样单元。

(二) 液体物料的样品采集

对于液体物料的样品采集应注意以下两点: ①采样工具及容器不应使样品污染, 取样前应用被采集物料冲洗。②在取样过程中要注意勿使被分析组分的存在形式和含量发生任何改变; 对于水样 pH 值、溶解氧、生化耗氧量、余氯、微生物等测试项目, 宜于短时间内完成测量; 样品采集过程中, 要将物料中的任何固体微粒或不混溶的其他液体的微滴采入试样中; 采样时勿把空气带入试样中等。取得的试样应保存在密闭的容器中, 如果试样见光后有可能发生反应, 则应将它贮于棕色容器中, 在保存和送去分析途中要注意避光等。

液体物料一般说来组成比较均匀, 采样也比较容易, 采样数量可以较少。但是也要考虑到可能存在的任何不均匀性。事实上, 这种不均匀性往往是存在的。例如湖水中的含氧量, 在湖水表面和数米深处, 往往可能相差 1000 倍以上。为此, 对于液体试样的采集也要注意使其具有代表性。

如果液体物料贮于较小的容器中, 例如分装于一批瓶中或桶中, 采样前应选取数瓶或数桶, 取样前要将物料混合均匀, 然后取样。如果物料贮存于大的容器中, 或无法使其混合时, 应用取样器从容器上部、中部和下部分别采集试样。这样采得的试样可以分别进行分析, 这时的分析结果分别代表这些部位物料的组成; 也可以把取得的各份试样混合后进行分析, 这时的分析结果才代表物料的平均组成。

可用特制的取样器采集液体物料试样, 也可以用下垂重物的瓶子采样。用后者采样时, 在瓶颈和瓶塞上系以绳子或链条, 塞好瓶塞, 浸入物料中的一定部位后, 将绳子猛地一拉打开瓶塞, 让这一部位的物料充满于取样瓶中。取出瓶子, 倾去少许, 塞上瓶塞, 揩擦干净, 贴上标签, 送去分析。从较小的容器中取样时, 可用特制的取样管取样, 也可用一般的移液管, 插入液面下一定深度处, 汲取试样。如果贮存物料的容器装有取样开关, 就可以从取样开关处采集试样。显然, 较大的贮器, 例如液槽, 应至少装有三只取样开关, 位于不同的高度, 以便从不同的高度处

取得试样。

(三) 气体试样的采集

气体的扩散作用使其组成较液体和固体均匀,因而要取得具有代表性的气体试样,主要不在于物料的均匀性,而在于取样时怎样防止杂质的进入。

气体取样装置由取样探头、试样导出管和贮样器组成。取样探头应伸入输送气体的管道或贮存气体的容器内部。贮样器可由金属或玻璃制成,也可由塑料袋制成,大小形状不一。

气体可以在取样后直接进行分析。如果欲测定的是气体试样中的微量组分,需将气体样品中的微量组分通过吸收液富集,这时的贮样器常采用盛有一定体积吸收液的不同类型的气体吸收管。如欲测定的是气体中的粉尘、烟等固体微粒,可采用滤膜式采样夹,以阻留固体微粒,达到浓缩和富集的目的。

气体采样装置有时还需备有流量计和简单的抽气装置。流量计用以测量所采集的气体的体积;抽气装置常用电动抽气泵。

(四) 生物样品的采集

生物样品通常是指植物的花、叶、茎、根、种子等,动物(包括人)的体液(如尿液、血液、唾液、胆汁、胃液、淋巴液及生物体的其他分泌液等)、毛发、肌肉和一些组织器官(如胸腺、胰腺、肝、肺、脑、胃、肾等)以及各种微生物。欲分析的组分常有植物体内的营养成分、农药残留等,动物体内的药物及代谢产物,糖类及有关化合物,脂类及长链脂肪酸化合物,维生素及辅酶类化合物,核苷、核苷酸及其衍生物,磷酸酯类化合物,固醇类化合物,胺、酰胺、氨基酸、多肽、蛋白质及其衍生物和某些生物大分子(分子量在数千到数百万的生物大分子)。这些欲测组分大多数可用色谱方法进行分析测定,其中用得最多的是高效液相色谱法(HPLC)、凝胶渗透色谱法(GPC)、电泳和毛细管电泳(CE)分析。一些小分子化合物也可直接或衍生化后用气相色谱法(GC)分析。当欲测组分存在于体液或细胞外时,可采用各种萃取方法将欲测组分提取后制备成适合色谱分析的样品;也可将干扰组分(如蛋白质、DNA、多糖等)沉淀除去,然后再将欲测组分制成适合色谱分析的样品。当欲测组分在生物细胞内时,首先要将细胞破碎,将欲测组分释放出来后,再采用萃取或沉淀等方法将欲测组分制备成适合分析的样品。

由于生物样品来自于动、植物活体,故生物样品与自然界中的其他样品有所不同,采集样品的方法也有所不同,一般可采用注射器吸取、用手术器械切割等方法采集。采集生物样品时要注意以下几个问题:

① 生物样品的采集有时是在活体上采样,采样量不可能很大,如体液,有时只能采集几微升,最多也就几毫升,器官组织有时也只能采集几毫克。由于样品量很少,所以特别要注意样品的代表性。同时,又由于生物活体总在新陈代谢,要注意采样的时机。

② 要注意采样部位的准确,特别是动物的器官组织,确保检材无误。

③ 生物样品一般都有一定的生物活性,样品采集后要立即加以处理,如取好血样后要立即加抗血凝剂,取好某些器官组织后要立即加一些防腐剂,或者立即加以速冻处理(动物样品常用)或脱水处理(植物样品常用)。

④ 生物样品的采集大部分可在实验室内进行, 采样工具要经过消毒, 最好是在无菌的条件下采样。

二、样品制备与处理的注意事项

样品制备(样品处理或样品预处理)是样品分析测试过程中最费时、最容易产生误差和劳动强度最大的环节之一。制备分析样品, 需要具备一定的化学和分析方面的专业知识与经验。无论样品复杂还是简单, 样品制备必须遵循以下五个基本原则。

① 样品制备过程中不能损失任何被分析组分。样品制备过程中, 不允许有被分析组分的丢失, 否则, 要采取措施弄清楚损失的数量。试样处理后, 所得有效组分占原有组分的百分数称作样品处理的回收率。

② 在样品制备过程中, 应将被分析组分转变成适用于分析方法的最佳化学形态。不同的分析方法要求分析样品的形态不同, 有的需要固体, 有的需要液体, 有的需要气体。如需改变样品形态, 必须由具备专业知识的分析人员来完成。样品的处理往往是与分析方法密不可分的有机组成部分。分析结果误差的大小与样品预处理方式的正确与否息息相关。有些分析方法要求元素以原子态而不是离子态存在, 因此改变物质存在状态在样品处理过程中是必要的。

③ 样品制备过程包括除掉基体中干扰物的分离过程。所有的分析方法在不同程度上受到各种分子、原子、离子等不同形态干扰物的影响。受被分析物以外的其他组分干扰较小的分析方法被认为是选择性好的分析方法。分析方法的有效性与样品的制备密不可分。当分析方法的选择性有所改善时, 样品的处理过程便可显著简化。

④ 样品制备过程中不能引入其他干扰物。选择适当的样品处理方法, 避免所用试剂和容器所带来的干扰物。在此过程中, 最容易产生的干扰就是试样的交叉污染, 当用残留了前一个样品组分的容器处理后续样品时, 前一个样品的组分或多或少被带入后续样品, 样品交叉污染便产生, 尤其是前者组分含量显著高于后者时, 污染程度就更严重。样品污染在分析过程中的任何一步都可能产生。

⑤ 样品制备应包含采用浓缩或稀释手段, 使被分析物质的浓度落在分析方法的最佳浓度范围内。每个分析方法都有一个最佳浓度范围, 如果浓度过高或过低, 分析结果会有较大的误差。在保证相同精密度和准确度的前提下, 能分析横跨三个数量级浓度范围样品的分析方法尚少见。

上述五个要求相互制约, 如采用待测组分回收率高的样品处理方法, 可能干扰物同样会被富集。样品处理还需要考虑另外两个因素: 一个是样品处理时间, 另一个是处理过程的环境代价。样品的制备速度与分析方法的自动化程度有关, 分析速度越快, 要求样品处理速度越快; 样品处理尽可能采用环境友好、处置容易、购置费用低的试剂或溶剂。溶剂萃取用于样品处理比较常见, 将萃取后的有机溶剂再次利用是过去比较常用的样品处理方法之一, 现在已经被吸附柱色谱所代替, 将含有机组分的样品通过一个填满适当极性吸附介质的色谱柱, 有机组分被截流在吸附剂表面, 然后用少量的有机溶剂洗脱吸附上去的有机物或加热脱附使有机组分分解吸并

直接与分析仪器联用。

第二节 试样的处理

试样处理是将分析试样制成组成均一、适用于分析方法的存在形式。大多数分析方法要求样品以液态形式存在,而 X 射线荧光光谱分析和发射光谱分析等要求样品以均匀的固态形式存在。样品处理的目的是将被分析的组分与干扰物质分离开来,其次对低浓度的组分进行浓缩富集,使测试组分的浓度落在分析方法的最适宜范围,处理过程同时也将组分由不可测形式转变成可测形式。不同形式的样品处理方法也有所不同。下面对无机、有机、生物样品的处理方法分别进行论述。

一、无机样品的处理

1. 固体试样的处理

由于固体试样颗粒大小不均,组成差异较大,因此要获得有代表性的样品,需采集足够量的固体样品。要将其制备成符合分析要求的试样,必须对样品适当处理,使之数量缩减,制成组成均匀、颗粒细小的样品。这种处理方式使分析试样的组成与整批物料的平均组成相接近,颗粒细小可以增加与试剂的接触面积,加快样品的溶解或消解速率。固体试样的处理包括破碎、过筛、混合和缩分四步,反复进行。

(1) 样品的破碎 试样破碎可以采用各种破碎机,也可以采用人工研磨的方式进行。较硬的试样可用颚式轧碎机,中等硬度的或较软的可用锤磨机把大块试样击碎。为了把试样进一步粉碎,对于较硬的试样可用滚磨机,一般不太硬的试样可用球磨机。球磨机的作用原理是把试样和瓷球一起放入球磨机的容器中,盖紧后使之不断转动,由于瓷球不断地翻腾、滚动,把试样逐步地磨细,同时也起到混合的作用。

破碎可以使样品更均匀,比表面积更大,可以直接压片供 X 射线荧光光谱和红外吸收光谱等使用固体试样的分析技术使用。

破碎过程可能导致试样组成的改变,原因有以下几方面:①试样中水分含量的改变。②破碎机表面的磨损会将杂质引入样品,如果这些杂质恰巧是要分析测定的某种微量组分,问题就更为严重。③破碎、研磨试样过程中常常会发热,使试样温度升高,引起某些挥发性组分的逸去;由于试样粉碎后表面积大大增加,某些组分易被空气氧化。④试样中质地坚硬的组分难以破碎,锤击时容易飞溅逸出;较软的组分容易粉碎成更小的颗粒而损失,这样都将引起试样组成的改变。因此,试样只要磨细到能保证组成均匀和容易为试剂所分解即可,研磨过细是不必要的。

对于橡胶类质地较软的样品,可以通过液氮冷冻后迅速破碎。

(2) 过筛 试样破碎后,应使全部样品通过同一孔径的筛网,切不可将难破碎的粗粒试样丢弃。试样筛网有金属材质和高分子材质两种,要根据测试组分选择不易污染试样的筛网。硬度不同的颗粒往往组成不同,丢弃了难破碎的粗颗粒,将引起试样组成的改变。在试样破碎过程中,应经常过筛。先用较粗的筛子过筛,随着

试样颗粒逐渐地减小,筛孔目数应相应地增加。不能通过筛孔的试样粗颗粒应反复破碎,直至能全部通过为止。因为难破碎的粗颗粒和容易破碎的细颗粒的组成往往是不同的。

(3) 混合 对破碎、过筛后的试样还要进行充分混合,使其组成更均匀。对于机械破碎的样品,样品组成比较均匀,但人工粉碎的样品还需充分混合;对于大量的试样,可用锹将试样堆成圆锥,堆时每一锹都应倒在圆锥顶上。当堆好后,用锹将试样堆成另一个圆锥,如此反复进行,直至混合均匀;对于较少量的试样,可将试样放在光滑的纸上,依次地提起纸张的一角,使试样不断地在纸上来回滚动,以达到混合的目的。

(4) 缩分 缩分的目的是使破碎后的样品质量减小,并保证缩分后试样中的组分含量与原样品的组成相同。常用的缩分方法是四分法,如图 1-1 所示。将试样堆成圆锥形,将圆锥形试样堆压平成为扁圆锥。然后用相互垂直的两直径将试样堆平分为四等分。弃去对角的两份,把其余的两份收集混合。这样经过一次四分法处理,就把试样量缩减一半。反复用四分法缩分,最后得到数百克均匀、粉碎的试样,密封于瓶中,贴上标签,送分析室。近年来采用格槽缩样器来缩分试样。格槽缩样器能自动地把相间的格槽中的试样收集起来,与另一半试样分开,以达到缩分目的。



图 1-1 四分法缩分试样

试样中的水分含量会随着试样处理方式的不同发生改变。试样中常常含有水分,其含量往往随湿度、温度及试样的分散程度不同而改变,从而使试样的组成因所处环境及处理方法的不同而发生波动。为了解决这个问题,可以选用下述各种措施:

- ① 在称量试样前,先在一定温度下把试样烘干,驱除水分,然后称样进行分析。
- ② 把试样中水分的含量保持恒定,使分析结果能有较好的重现性。
- ③ 在进行分析测定的同时,测定试样的水分含量,试样中各组分的含量可以折算为“干基”(dry basis)时的含量。

2. 固体试样的分解和溶解

对于采用固体试样进行测试的分析方法,样品制备过程比较简单,即首先对样品进行切割,然后对表面进行抛光,对粉末状的固体试样进行压片。对合金等金属样品,需熔融后快速冷却铸型或常温冷铸。大多数分析方法其测定工作是在

水溶液中进行，因此将试样分解，使之转变为水溶性的物质，溶解成试液，也是一个重要的问题。对使用少量溶剂便可以将样品中的被测组分完全转移至液相的样品处理方法，可以不必将样品完全溶解。对于一些难溶的试样，就要考虑采用溶解与熔融技术相结合的方法处理样品。对溶解不完全所剩余的残渣，切不可丢弃，一定要保证样品的完全转移。样品溶解通常选用纯度较高的试剂，且试剂种类以少为宜。

选用试剂时，除溶解能力外还应考虑其是否会影响后续测定，如有可能，分解试样最好能与干扰组分的分离相结合，以使分析测定更简单、快速。例如矿石中铬的测定，如用 Na_2O_2 作为熔剂进行熔融，熔块以水浸取，这时铬氧化成铬酸根转入溶液，可直接用氧化还原法测定。铁、锰、镍等组分形成氢氧化物沉淀，可避免干扰。

尽量避免使用可能引入干扰组分和使被测组分含量发生改变的处理方法，例如测定试样中的 Br^- 时，应避免选用 HCl 作溶剂，否则大量 Cl^- 的存在影响 Br^- 的测定。试剂中杂质的引入常常会影响分析结果，尤其是痕量组分的测定，这个问题尤为突出。样品的溶解常常会导致许多挥发性组分的损失，例如，用酸处理试样，会使二氧化碳、二氧化硫、硫化氢、硒化氢、碲化氢等挥发损失，如果用碱性试剂处理会使氨损失。用氢氟酸处理试样，会使硅和硼生成氟化物逸去；如果含卤素的试样用强氧化剂处理，会使之氧化成游离的氯、溴、碘而损失。如果用强还原剂处理试样，则会使砷、磷、锑生成相应的氢化物而逸去等。

为了分解固体试样，一般可用溶解、熔融和烧结法，下面对这些方法做简单讨论。

(1) 溶解法 溶解试样所用的溶剂有稀酸、浓酸、混合酸、氧化剂与酸的混合物等。只有处理铝合金等样品时才使用氢氧化钠或氢氧化钾溶液。常用溶剂的性质见表 1-1。

表 1-1 常用溶剂的性质

溶剂	性 质
盐酸	最高沸点 108°C ，强酸性，弱还原性，其中 Cl^- 具有一定络合能力，除银、铅、亚汞、亚铜等外，大多数氯化物均溶于水，高温下许多氯化物有挥发性，如铋、硼、锌、碲、铊、锑、铬、锆、钨、铈、铪、锡等的氯化物，单独用盐酸分解试样时，砷、磷、硫会生成氢化物挥发
硝酸	最高沸点 121°C ，强酸性，浓酸具有强氧化性，会使铝、铬、铁等金属表面钝化，几乎所有硝酸盐均溶于水，但锡、锑、钨、铋等在硝酸中会形成不溶性氢氧化物。用硝酸溶解试样后，溶液中往往含有 HNO_2 和氮的其他低价氧化物，常能破坏某些有机试剂，因而应用高沸点酸如硫酸或高氯酸煮沸溶液将它们除去
硫酸	最高沸点 338°C ，强酸性，热的浓硫酸是强氧化剂，具有强脱水能力，能使有机物炭化，碱土金属及铅的硫酸盐不溶于水，利用其高沸点，加热至冒三氧化硫白烟可以除去磷酸之外的其他酸类和挥发性组分
磷酸	最高沸点 213°C ，强酸性，磷酸根具有一定配位能力，热的浓磷酸具有很强分解能力，能分解很难溶的铬铁矿、金红石、钛铁矿、钨铁矿等，尤其适用于钢铁试样的分解，许多金属的正磷酸盐不溶于水
高氯酸	最高沸点 203°C (含 HClO_4 72%)，最强的酸，热的浓高氯酸是最强的氧化剂和脱水剂，除 K^+ 、 NH_4^+ 等少数离子以外，一般的高氯酸盐都易溶于水，高氯酸与有机物反应容易发生爆炸，使用中必须严格遵守操作规程