



仪器分析实训教程

任雪峰 主编



科学出版社

仪器分析实训教程

任雪峰 主编



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书共 14 章,包括仪器分析实训的基本知识、气相色谱法、高效液相色谱法、离子色谱法、电位分析法、电导分析法、电解和库仑分析法、极谱法和伏安法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法、荧光分析法、核磁共振波谱法。本书介绍了目前常用的一些仪器分析方法的基本知识、方法原理、仪器组成和应用,并详细介绍了常见主流仪器的操作及使用方法。

本书可作为高等学校化学及相关专业仪器分析实验课程的本科生教材,也可作为厂矿企业、科研单位、从事理化检验和品质监控人员的培训教材或自学教材。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实训教程 / 任雪峰主编. —北京: 科学出版社, 2017.6
ISBN 978-7-03-053462-0

I. ①仪… II. ①任… III. ①仪器分析-教材 IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 125771 号

责任编辑: 丁 里 / 责任校对: 何艳萍
责任印制: 徐晓晨 / 封面设计: 迷底书装

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2017 年 7 月第二次印刷 印张 15 3/4

字数: 410 000

POD 定价: 43.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《仪器分析实训教程》编写委员会

主 编 任雪峰

副主编 宋 海 冯 雷

编 委(按姓名汉语拼音排序)

冯 雷 韩玉琦 刘晓晴 齐亚娥

任雪峰 宋 海 卫阳飞 宗盈晓

前 言

仪器分析是综合性大学化学类专业的基础课。该课程包含的内容繁多,且多种新的仪器分析方法不断出现,内容更新速度快,各种教材之间也有较大的差异,学生在学习时普遍感到学习难度较大,缺乏合适的教材。本书是河西学院化学实验教学省级示范中心组织编写的化学实验系列教材之一,根据“高等学校基础课实验教学示范中心建设标准”和“普通高等学校本科化学专业规范”中化学实验教学基本内容编写。编者针对仪器分析课程的特点,力求使学生在了解教学基本要求的前提下,通过重点内容回顾、典型仪器操作和综合能力训练,更扎实地掌握并灵活运用课程主要内容。

全书共 14 章:第 1 章为仪器分析实训的基本要求与实验报告的相关要求、分析试样的准备和分解等仪器分析实验的前期准备内容;第 2~14 章为实验内容和主流分析仪器的操作及使用方法,包括气相色谱法、高效液相色谱法、离子色谱法、电位分析法、电导分析法、电解和库仑分析法、极谱法和伏安法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法、荧光分析法、核磁共振波谱法;常见主流仪器包括 1260 高效液相色谱仪、9790 II 气相色谱仪、ICS-1600 离子色谱仪、CHI 600E 电化学工作站、ZEEnit 700P 火焰-石墨炉原子吸收光谱仪、Optima 8000 等离子体原子发射光谱仪、Nicolet iS50 红外光谱仪、F-7000 荧光分光光度计、AVANCE III 400MHz 核磁共振谱仪等。教材内容具有较广的适用性,且注重体现新技术、新方法,使学生掌握经典的方法的同时,又能加强学生设计实验的能力,以培养学生的创新精神,提高他们的实践能力。

本书的指导思想和教学体系是河西学院教师在多年教学改革实践中形成的,是河西学院化学实验教学省级示范中心全体教师长期教学经验的积累,并在历届教学中逐步完善。本书由任雪峰担任主编,宋海、冯雷为副主编。编写人员有任雪峰(第 1 章、第 5~8 章和附录)、宋海(第 2 章、第 14 章)、卫阳飞(第 3、4 章)、齐亚娥(第 8 章实验 16, 8.4 节)、宗盈晓(第 9、10 章)、冯雷(第 11 章、第 13 章)、韩玉琦(第 12 章),全书由刘晓晴统稿,任雪峰审定。

本书的出版得到甘肃省河西走廊特色资源利用重点实验室、河西学院化学实验教学省级示范中心、河西学院硕士点建设工程、河西学院教材立项等项目支持,也得到科学出版社的支持与帮助,编者在此表示衷心的感谢。同时感谢在相关实验讲义使用过程中提出宝贵意见的老师和历届学生。

限于编者的学识和经验,书中的疏漏之处在所难免,恳请专家和读者批评指正。

编 者

2017 年 3 月

目 录

前言

第 1 章 仪器分析实训的基本知识	1
1.1 仪器分析实训的基本要求	1
1.2 实验报告和实验结果处理	2
1.3 分析试样	4
1.4 特殊器皿的使用	13
1.5 气体钢瓶的使用及注意事项	16
1.6 常用分析仪器的种类	20
1.7 分析仪器的性能参数和分析方法的评价	20
1.8 仪器设备使用守则	26
1.9 实验室安全规则	26
第 2 章 气相色谱法	28
2.1 基本原理	28
2.2 气相色谱仪	28
2.3 实验部分	30
实验 1 气相色谱性能测定及定性分析	30
实验 2 空气中苯、甲苯、二甲苯的气相色谱分析	33
2.4 9790 II 气相色谱仪操作流程	35
第 3 章 高效液相色谱法	43
3.1 基本原理	43
3.2 高效液相色谱系统	45
3.3 实验部分	51
实验 3 高效液相色谱法测定可乐饮料中咖啡因的含量	51
实验 4 高效液相色谱法测定健胃消食片中橙皮苷	54
3.4 1260 高效液相色谱仪操作流程	57
第 4 章 离子色谱法	61
4.1 基本原理	61
4.2 离子色谱仪	63
4.3 实验部分	67
实验 5 离子色谱法测定自来水中常见阴离子的含量	67
实验 6 离子色谱法比较不同啤酒中常见阳离子的含量	70
4.5 ICS-1600 离子色谱仪操作规程	74
第 5 章 电位分析法	78
5.1 基本原理	78

5.2 电极和测量仪器	79
5.3 实验部分	81
实验 7 直接电位法测定水溶液 pH	81
实验 8 离子选择性电极法测定牙膏中氟的含量	83
实验 9 电位滴定法测定乙酸的含量	86
5.4 pHs-3C 型酸度计操作规程	88
第 6 章 电导分析法	94
6.1 基本原理	94
6.2 仪器结构与原理	96
6.3 实验部分	97
实验 10 水及溶液电导率的测定	97
实验 11 电导滴定法测定食用白醋中乙酸的含量	99
6.4 DDS-11A 型电导率仪操作规程	100
第 7 章 电解和库仑分析法	102
7.1 基本原理	102
7.2 仪器结构与原理	106
7.3 实验部分	107
实验 12 库仑滴定法测定维生素 C 药片中抗坏血酸的含量	107
实验 13 库仑滴定法测定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度	109
7.4 KLT-1 型通用库仑仪操作规程	111
第 8 章 极谱法和伏安法	113
8.1 基本原理	113
8.2 伏安分析仪器的基本组成	121
8.3 实验部分	122
实验 14 单扫描极谱法同时测定铅和镉	122
实验 15 循环伏安法测定电极反应参数	124
实验 16 差分脉冲伏安法测定维生素 C 药片中抗坏血酸的含量	126
8.4 CHI600E 电化学工作站操作规程	127
第 9 章 原子吸收光谱法	131
9.1 基本原理	131
9.2 原子吸收光谱仪	132
9.3 实验部分	136
实验 17 火焰原子吸收法测定自来水中钙、镁的含量	136
实验 18 原子吸收光谱法测定黄芪中常见金属元素含量	138
9.4 ZEEnit 700P 火焰-石墨炉原子吸收光谱仪操作规程	141
第 10 章 原子发射光谱法	150
10.1 基本原理	150
10.2 原子发射光谱仪	152
10.3 实验部分	154

实验 19 ICP 原子发射光谱法测定水中常见的金属离子含量	154
实验 20 微波消解 ICP-AES 法测定当地土壤中的常见重金属含量	156
10.4 Optima 8000 等离子体原子发射光谱仪操作规程	158
第 11 章 紫外吸收光谱法	166
11.1 基本原理	166
11.2 紫外-可见分光光度计	169
11.3 实验部分	170
实验 21 紫外吸收光谱鉴定物质的纯度	170
实验 22 紫外分光光度法测定维生素 C 的含量	173
11.4 U-3900H 紫外-可见分光光度计操作规程	175
11.5 Lambda 35 紫外-可见分光光度计操作规程	182
第 12 章 红外吸收光谱法	187
12.1 基本原理	187
12.2 红外光谱仪	188
12.3 试样的制备	190
12.4 实验部分	191
实验 23 溴化钾压片法测绘苯甲酸的红外吸收光谱	191
实验 24 液体试样乙酸乙酯的红外吸收光谱测定	192
12.5 Nicolet iS50 红外光谱仪操作规程	193
第 13 章 荧光分析法	196
13.1 基本原理	196
13.2 荧光分析仪	198
13.3 实验部分	199
实验 25 荧光光度分析法测定维生素 B ₂	199
实验 26 荧光分析法测定邻-羟基苯甲酸和间-羟基苯甲酸	201
13.4 F-7000 荧光分光光度计操作规程	204
第 14 章 核磁共振波谱法	211
14.1 基本原理	211
14.2 脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪的基本组成	213
14.3 实验部分	215
实验 27 ¹ H 核磁共振波谱法测定有机化合物的结构	215
14.4 AVANCE III 400MHz 核磁共振谱仪操作流程	218
参考文献	224
附录	225
附录 1 一些基本物理常量	225
附录 2 气相色谱常用固定液	226
附录 3 气相色谱相对质量校正因子(<i>f</i>)	227
附录 4 高效液相色谱固定相与应用	229
附录 5 高效液相色谱法常用流动相的性质	230

附录 6 部分离子选择性电极的特性	231
附录 7 KCl 溶液的电导率	232
附录 8 无限稀释时常见离子的摩尔电导率(25℃)	233
附录 9 常见火焰类型及最高温度	233
附录 10 常见待测元素标准溶液的制备方法	234
附录 11 紫外光谱吸收特征及计算	236
附录 12 有机化合物的键能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	239
附录 13 基团振动与波数的关系	239
附录 14 荧光物质的波长	241

第 1 章 仪器分析实训的基本知识

1.1 仪器分析实训的基本要求

1.1.1 仪器分析实训的教学目的

仪器分析作为获得有关物质结构、组成,甚至微观上时间或空间分布状态等方面信息的主要手段,已经成为高等学校中许多专业的重要课程之一。仪器分析的一些基本原理和实验技术已成为化学工作所必须掌握的基础技能。要想学好仪器分析这门课程,必须认真做好仪器分析实训。

通过仪器分析实训的系统学习,要求学生达到以下目的:

- (1)理解并掌握必要的仪器分析实训基础知识、基本概念及基本理论。
- (2)了解常用分析仪器的分析原理,掌握仪器的特点和应用范围。
- (3)学会典型仪器的使用和维护,掌握其基本操作和主要参数的选择、设定,了解其常见故障的判断和处理。
- (4)培养对实验中所产生的各种误差的分析与判断能力,掌握实验数据的正确处理方法与各类图谱的解析方法。
- (5)提高学生独立思考、分析问题和解决问题的能力,为未来的科学研究及实际工作打下良好的基础。

1.1.2 仪器分析实训的教学要求

仪器分析实验大多会使用一些精密仪器,这些精密仪器都有严格的操作规范,为了保证良好的学习和工作环境,必须遵守以下要求:

- (1)实验之前必须做好预习工作,认真阅读实验教材,明确实验的目的要求、基本原理、实验方法与步骤,未预习者不得进行实验。
- (2)对初次接触的仪器,尤其是大型分析仪器,应服从教师的指导,未经允许不得擅自开启仪器,以防仪器损坏。
- (3)认真听教师讲解实验及注意事项,明确操作顺序及操作过程中的注意事项,实验时必须严守操作规程,保证实验操作正确无误。
- (4)实验过程中应保持实验场所安静、整洁,遵守实验室安全规则,本着节约的原则,不得浪费水、气、电及实验药品等耗材。
- (5)实验中发现异常情况,应及时报告教师或工作人员,以便及时处理,不得擅自排除故障。
- (6)实验结束后,使用操作软件在线分析并保存测定结果,按要求及时处理实验数据,如发现测定数据与理论不符,应尊重实验事实,并认真分析和检查原因。
- (7)仪器使用完毕,应将所用仪器复原,对于实验中使用过的玻璃仪器及时清洗干净,使用过的工具、药品、试剂等清理后按要求存放,废液、废渣、废物统一回收指定场所,认

真填写仪器使用记录。

(8) 实验完成后按要求及时写出实验报告, 不得抄袭他人实验成果, 一经发现, 该次实验成绩为零。

(9) 打扫实验室内卫生, 在征得教师同意后方可按要求关闭水、气、电, 检查合格后才可离开实验室。

1.1.3 仪器分析实训的操作规则

1. 预习

实训前应认真预习, 写好预习报告, 预习报告要简明扼要, 不可一味抄写实验教材。因实验中涉及的精密仪器大多较为昂贵, 且有严格的操作规程, 对于初次接触的实验仪器, 在实验前务必认真阅读教材中相关仪器的操作规程、分析方法及工作的基本原理, 保证实验操作的规范化。

2. 听讲

认真听教师讲解实验内容, 积极回答教师提问, 仔细观察教师示范操作, 明确实验操作顺序及操作过程中的注意事项, 注重培养规范操作的实验习惯。

3. 实验

实验中要保持安静, 严格按照操作规范进行实验, 认真观察实验现象, 注意记录实验数据, 实验中如果发现仪器不正常应及时报告教师, 不得随意自行处理。

4. 安全

为了预防事故的发生, 保证实验正常进行, 实验者必须严格遵守实验室安全规则, 熟悉并掌握一般安全事故的处理方法。

1.2 实验报告和实验结果处理

1.2.1 评价分析方法和分析结果的基本指标

分析方法及分析结果的评价对于化学分析研究工作的建立、选择和应用都很重要, 其评价指标一般有以下几种。

1. 准确度

准确度(accuracy)是表示在一定测定精密度条件下多次测定平均值与真实值之间的符合程度, 其优劣取决于系统误差, 常用绝对误差或相对误差表示。

2. 精密度

精密度(precision)表示用同一分析方法对样品多次测定结果的离散程度。它反映了分析方法或测量系统存在的随机误差的大小, 体现了测定结果的再现性。平行测定结果越接近, 分

析结果的精密度越高。

3. 线性范围、检出限及测定限

线性范围(linear range): 对于不同浓度 X 和相应信号值 Y , 经一元线性回归处理所得到的校正曲线(或标准曲线)具有良好线性关系所包含的范围值。当线性关系良好时, 其回归方程对应的相关系数 R 将趋近绝对值 1。

检出限(detection limit): 指适当置信度内被检出组分的最小量或最小浓度。检出限除与分析中所用试剂和水的空白有关外, 还与仪器的稳定性及噪声水平有关。

测定限: 指定量范围的两端, 分为测定上限和测定下限。在测定误差能满足预定要求的前提下, 用特定方法能准确地定量测定待测物质的最小浓度或量(最大浓度或量)称为该方法的测定下限(测定上限)。

4. 灵敏度

灵敏度(sensitivity)指某种方法对单位浓度或单位量待测物质变化所导致的响应量变化程度, 它可以用仪器的响应量或其他指示量与对应的待测物质的浓度或量之比来描述。

一个好的分析方法应具有良好的检测能力, 可获得可靠的测定结果, 且具有广泛的适用性和操作的简便性。其检测能力用检出限表示, 测定结果的可靠性用准确度和精密度表示, 应根据具体情况选择适合实验的评价指标。

1.2.2 实验报告

实验完成后应按要求及时写出实验报告, 不得抄袭他人实验成果。实验报告应包括以下项目: 实验名称、实验目的、实验原理(简单地用文字、化学反应式、计算式说明)、主要试剂和仪器、实验步骤(流程图)或仿真步骤、实验数据及其处理(对于仿真实验需要实验截图)、问题讨论等。

写实验报告时要忠于原始记录, 测定数据如与理论不符时应认真分析和检查原因, 不得涂改数据。报告中所列实验数据要符合有效数字的表示方式, 各种数据与结论表达要简明正确、符合逻辑、有条理性, 还要附上应有的原始资料与图表(原始资料应附在本次实验主要操作者的实验报告上, 同组的合作者要复制原始资料)。对实验结果的分析与讨论是实验报告的重要部分, 其内容虽无固定模式, 但一般涉及对实验原理的进一步深化理解, 做好实验的关键, 失败的教训及自己的体会, 实验现象的分析和解释, 结果的误差分析及对该实验的改进意见等各个方面, 以上内容学生可就其中体会较深者讨论一项或几项。如果本次实验失败了, 应找出失败的原因及以后实验应注意的事项, 不要简单地复述教材上的理论而缺乏自己主动思考的内容。总之, 要对实验结果进行客观的评价, 然后综合各种实验因素提出更加切实可行的实验方案。

1.2.3 实验数据及分析结果的表达

仪器分析实验会得到许多实验数据, 需要对数据处理后才能表达实验的最终结果。获得数据后, 应以简明的方式表达出来, 通过对数据的整理、计算、分析、拟合等, 从中获得实验结果或验证相应的规律。实验数据及分析结果的表达一般有以下几种方法:

(1) 文字叙述。根据实验目的将原始资料系统化、条理化,用准确的专业术语客观地描述实验现象和结果,要有时间顺序以及各项指标在时间上的关系。

(2) 列表法。将实验数据按一定规律用列表方式表达出来是记录和处理实验数据最常用的方法。实验前要根据实验内容设计合理的表格,记录的数据应符合有效数字的规定,以便更好地比较分析数据。

(3) 作图法。在坐标纸上用图线表示物理量之间的关系,揭示物理量之间的联系。作图法能简明、直观、形象地表达数据之间的关系,便于更好地比较研究实验结果。

(4) 曲线法。应用记录仪器描出曲线图,图中指标的变化趋势更形象生动、直观明了,通过对曲线的分析可以获得物质结构、组成等重要信息。

与其他化学实验相比,仪器分析实验的数据和信息量大得多。对于自带适合自身实验数据处理软件的分析仪器,在实验结束后,要及时使用操作软件在线分析并保存测定结果;对于没有处理软件的实验,要注意利用熟悉的软件处理数据,如 Microsoft Excel、Origin、Chemdraw、SigmaPlot 等,这些软件可以针对原始数据,利用公式、函数、图表之间的关系进行数据的传递、链接、编辑等操作,从而实现对原始数据的综合处理。

1.3 分析试样

1.3.1 分析试样的准备

送到实验室分析的试样,对一整批物料应具有代表性。在制备分析试样的过程中,不使其失去足够的代表性,与分析结果的准确性同等重要。下面介绍各种类型试样的采取方法。

1. 气体试样的采取

(1) 常压下取样:用一般吸气装置,如吸筒、抽气泵,使盛气瓶产生真空,自由吸入气体试样。

(2) 气体压力高于常压取样:可用球胆、盛气瓶直接盛取试样。

(3) 气体压力低于常压取样:先将取样器抽成真空,再用取样管接通进行取样。

2. 液体试样的采取

(1) 装在大容器中的液体试样的采取:采用搅拌器搅拌或用无油污、水等杂质的空气深入容器底部充分搅拌,然后用直径约 1cm、长 80~100cm 的玻璃管,在容器的不同深度和不同部位取样,经混匀后供分析。

(2) 密封式容器的采样:先弃去前面放出的一部分,再接取供分析的试样。

(3) 几个小容器分装的液体试样的采取:先分别将各容器中试样混匀,然后按该产品规定取样量,从各容器中取近等量的试样于一个试样瓶中,混匀供分析。

(4) 炉水按密封式容器的采样方法取样。

(5) 管中样品的采取:应先放去管内净水,取一根橡皮管,其一端套在水管上,另一端伸入取样瓶底部,在瓶中装满水后,让其溢出瓶口少许即可。

(6) 河、池等水源中采样:在尽可能背阴的地方,离水面 0.5m 深度,离岸 1~2m 采取。

3. 固体试样的采取

(1) 粉状或松散试样(如精矿、石英砂等)的采取: 其组成较均匀, 可用碳料钻插入包内钻取。

(2) 金属锭块或制件试样的采取: 一般可用钻、刨、切削、击碎等方法, 按锭块或制件的采样规定采取试样。如无明确规定, 则从锭块或制件的纵横各部位采取。如送检单位有特殊要求, 可协商采取。

(3) 大块物料试样(如矿石、焦炭、块煤等)的采取: 这种物料不但组分不均匀, 而且其大小相差很大。所以, 采样时应以适当的间距, 从不同部位采取小样, 原始试样一般按全部物料的万分之三至千分之一采集小样。对极不均匀的物料, 有时取五百分之一, 取样深度为 0.3~0.5m。固体试样加工的一般程序如图 1-1 所示。

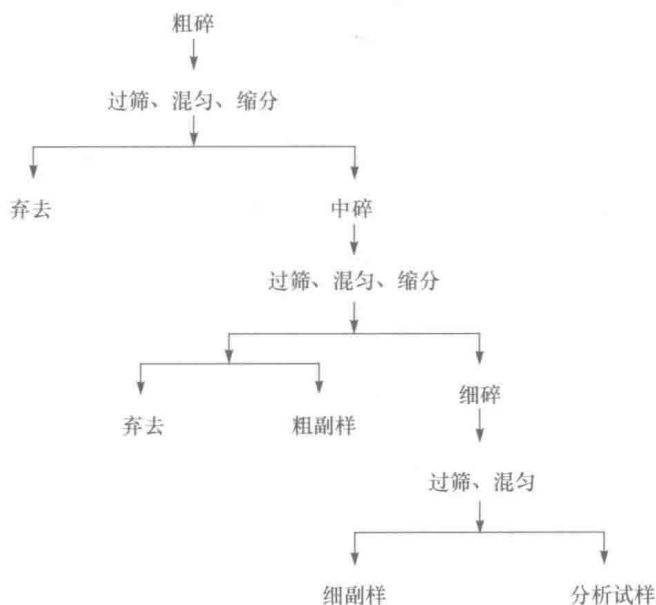


图 1-1 固体试样加工程序

实际上不可能把全部试样都加工为分析试样, 因此在处理过程中要不断进行缩分。具有足够代表性的试样的最低可靠质量, 按照切乔特(Qegott)公式进行计算:

$$Q=kd^2$$

式中, Q 为试样的最低可靠质量, kg; k 为根据物料特性确定的缩分系数; d 为试样中最大颗粒的直径, mm。

试样的最大颗粒直径(d), 以粉碎后试样能全部通过的孔径最小的筛号孔径为准。

根据试样的颗粒大小和缩分系数, 可以从手册上查到试样最低可靠质量(Q), 最后将试样研细到符合分析试样的要求。

缩分采用四分法, 即将试样混匀后堆成锥状, 然后略微压平, 通过中心分成四等份, 弃去任意对角的两份。由于试样不同粒度、不同密度的颗粒大体上分布均匀, 留下试样的量是原样的一半, 仍然代表原样的成分。

缩分的次数不是任意的。每次缩分时, 试样的粒度与保留试样之间都应符合切乔特公式, 否则就应进一步破碎。如此反复经过多次破碎缩分, 直到试样的质量减至供分析用的标准, 然后放入玛瑙研钵中磨到规定的细度。根据试样的分解难易, 一般要求试样通过 100~200 号

筛，这在生产单位均有具体规定。

我国现用分样筛的筛号和孔径大小如表 1-1 所示。

表 1-1 分样筛的筛号(目数)和孔径

筛号	3	5	10	20	40	60	80	100	120	200
孔径/mm	5.72	4.00	2.00	0.84	0.42	0.25	0.177	0.149	0.125	0.074

4. 特殊试样的处理方法

有些试样本身性质不够稳定，或受环境的影响其组成容易发生变化。对于这类特殊试样，在采样后需进行一定的后处理，以保持待测组分含量不变。

1) 水样

对于一般水样，采样和分析的时间间隔越短，分析结果越可靠。对于某些物理性质和组分的测定，以进行现场分析为宜，因为在放置期间试样性质可能发生变化。一般认为，各种水样允许的放置时间为：清洁水，72h；轻度污染水，48h；严重污染水，12h。

水样如不能及时分析，则针对不同的被测组分，应加入不同的保护剂或建立不同的保存条件进行保存，以防止在保存时间内，组分由于挥发、吸附、细菌分解等因素而发生变化。例如，在测定水样中的金属含量时，加入适量的硝酸可防止金属离子沉淀或被容器壁所吸附；测定水样中的油脂、化学需氧量(COD)时，加入硫酸可抑制细菌的分解作用；在测定水样中氰化物、硫化物时，加入氢氧化钠可阻止这类物质的挥发损失或细菌的分解作用；对于有机物、生化需氧量(BOD)、色度等项目测定，冷藏保存(4℃)可减慢反应速率，有利于待测物质的保存；有时还可采用加配合剂、防腐剂及暗处储藏等手段来保存水样。

2) 气样

气样采集后，一般要求立即分析，但有些项目由于受条件的限制不能立即进行，可以放入冰箱(4℃下)中保存。

近年来，用固体吸附剂富集采样的方法逐渐增加。把大气中的被测组分吸附富集在采样管中，密封管口，则可在相当长的时间内使有关成分保持不变。例如，用活性炭管采集空气中的苯蒸气，采样后的富集管密封放置两个多月，其含量稳定不变。

3) 土样、生物样

土样和生物样在放置过程中，往往会发生氧化、生菌、霉变等作用。通常需要根据它们的作用不同，备选一种或几种方法进行保护。例如，需测定土壤中金属元素的不同形态和价态时，必须控制其氧化作用，一般可采用低温(4℃)或在氮气气氛中保存的方法。又如，为了防止细菌的侵蚀，土样可用紫外线或γ射线灭菌，生物样可加入防腐剂(苯甲酸钠、氯化汞等)；酶可使生物样中的金属形态发生变化或使有机物和农药发生降解，采用冷冻干燥的方式可抑制酶的作用。

5. 试样的保存

采集的样品保存时间越短，分析结果越可靠。能够在现场进行测定的项目，应在现场完成分析，以免在样品的运送过程中，待测组分由于挥发、分解和被污染等而损失。若样品必须保存，则应根据样品的物理性质、化学性质和分析要求，采取合适的方法保存样品。采用

低温、冷冻、真空、冷冻真空干燥,加稳定剂、防腐剂和保存剂,通过化学反应使不稳定成分转化为稳定成分等措施,可延长保存期。普通玻璃瓶、棕色玻璃瓶、石英试剂瓶、聚乙烯瓶、袋或桶等常用于保存样品。

1.3.2 试样的分解

分解试样的目的是把固体试样转变为溶液,或将组成复杂的试样处理为组成简单、便于分离和测定的形式。因此,选择合适的分解方法对于拟订准确而又快速的分析方法显得十分重要。

衡量一个分解方法是否合适,可从以下几方面加以考虑:

(1)所选用的试剂和分解条件应使试样中的被测组分全部进入溶液。

(2)所选用的试剂应不干扰以后的测定步骤,也不可引入待测组分。

(3)不能使待测组分在分解过程中有所损失。例如,在测定钢铁中的磷时,不能单独用盐酸或硫酸分解试样,而应当用盐酸+硫酸或硫酸+硝酸的混合酸,避免部分磷生成挥发性的磷化氢(PH_3)而损失。测定硅酸盐中硅(Si)的含量时,不能用氢氟酸溶解样品,以免生成挥发性的四氟化硅(SiF_4)而影响测定。

(4)如有可能,试样的分解过程最好能与干扰组分的分离结合起来,以便简化分析步骤。例如,在测定矿石中铬的含量时,用 Na_2O_2 熔融,熔块用水浸出,这时铬被氧化成铬酸根离子进入溶液,而试样中铁、锰等元素则形成氢氧化物沉淀,从而达到分离的目的。

常见的分解方法有溶解法、熔融法(又称烧结法)等。

1. 溶解法

溶解法溶解过程比较简单、快速,因此分解试样尽量采用此法。常见的方法有如下几种。

1) 酸溶解法

用酸作为溶解试剂,除利用酸的氢离子效应外,不同酸还具有不同的作用,如氧化还原作用、配合作用等。

由于酸易于提纯,过量的酸(磷酸、硫酸除外)又易于去除,溶解过程操作简单,且不会引入除氢离子以外的阳离子,故在分解试样时尽可能用酸溶解法。该法的不足之处是对有些矿物的分解能力较差,对某些元素可能会引起挥发损失。常用的酸溶剂有下列几种。

(1)盐酸:最高沸点 108°C ,强酸性。比氢活泼的金属,如铁、铝、镍、锌等,普通钢,高铬钢,多数金属氧化物等均易溶于盐酸,且大多数金属(银、铅、亚汞除外)的氯化物易溶于水。

盐酸具有弱还原性,故为软锰矿(MnO_2)、赤铁矿(Fe_2O_3)的良好溶剂。为了提高盐酸的溶解能力,有时采用盐酸与其他酸或氧化剂、还原剂的混合溶剂。

高温下许多氯化物具有挥发性,如氯化铋、氯化硼、氯化碲、氯化砷、氯化锡等。分解时应注意这一点。

(2)硝酸:最高沸点 121°C ,强酸性,浓酸又有强氧化性,能使铁、铝、铬、钛等金属表面钝化而不被溶解。几乎所有的硝酸盐均易溶于水,硫化物(除铋、锡、钨外)均溶于硝酸。如果试样中的有机物质干扰测定,加入浓硝酸并加热可使之氧化去除。但是用硝酸溶解试样后,生成的氮氧化物往往会干扰后面的测定,需煮沸溶液将它们去除。

(3) 硫酸：最高沸点 338℃，强酸性，热的浓硫酸是强氧化剂，并有强脱水能力。硫酸可溶解铁、钴、镍、钾等金属及其合金和铝、锰、铀矿石。加热至冒 SO₃ 白烟，可去除磷酸外的其他低沸点酸和挥发性组分。

(4) 磷酸：最高沸点 213℃，强酸性，并有一定的配位能力，热的浓磷酸能分解很难溶的铬铁矿、金红石、钛铁矿等，尤其适用于钢铁试样的分解。

(5) 高氯酸：最高沸点 203℃ (含 HClO₄ 72%)，为已知酸中最强的酸。热的浓高氯酸是最强的氧化剂和脱水剂，能将组分氧化成高价态，如能把铬氧化成 Cr₂O₇²⁻，钒氧化成 VO₃⁻，硫氧化成 SO₄²⁻ 等。几乎所有的高氯酸盐都溶于水。

浓、热的高氯酸与有机物反应容易发生爆炸，所以当试样含有机物时，应先用高温灼烧或加热浓硝酸破坏有机物后，再用高氯酸溶解。高氯酸的蒸气会在通风橱和烟道中凝聚，故需定期用水冲洗通风橱和烟道。

(6) 氢氟酸：最高沸点 120℃，对硅、铝、铁具有很强的配合能力，主要用于分解硅酸盐，分解时生成挥发性 SiF₄：



在分解硅酸盐及含硅化合物时，氢氟酸常与硫酸混合使用。分解应在铂皿或聚四氟乙烯器皿中进行 (<250℃)，也可在高压聚乙烯、聚丙烯器皿中进行 (<135℃)。

氢氟酸对人体有毒性，对皮肤有腐蚀性，使用时应注意勿与皮肤接触，以免灼伤。

(7) 混合溶剂：在实际工作中常使用混合溶剂。混合溶剂具有新的、更强的溶解能力。常用的混合溶剂有混合酸 (王水、硫酸+磷酸、硫酸+氢氟酸)，酸+氧化剂 (浓硝酸+过氧化氢、浓盐酸+氯酸钾、浓硫酸+高氯酸等) 和酸+还原剂 (浓盐酸+氯化亚锡) 等。

2) 碱溶解法

碱溶解法的实例有：20%~30% 氢氧化钠溶液用于分解铝及铝合金、锌及锌合金，某些金属氧化物 (如三氧化钨、三氧化钼) 等；用氨水溶解三氧化钨、三氧化钼、氧化银等；在测定土样中有效氮、磷、钾时，可用稀的碳酸氢钠溶液溶解试样。

有关溶解法中所用的溶剂及其适用的对象可参阅表 1-2。

表 1-2 溶解法分解试样

溶剂	适用对象	附注
一、单一溶剂		
水	碱金属盐类、铵盐、无机硝酸盐及大多数碱土金属盐、无机卤化物等	溶液若浑浊时加少量酸
稀盐酸	铍、钴、镍、铬、铁等金属，铝合金，铍合金，硅铁，含钴、镍的钢，含硼试样，碱金属为主成分的矿物，碱土金属为主成分的矿物 (菱苦土矿、白云石)、菱铁矿	还原性溶解，天然氧化物不溶，试样中挥发性物质需注意
浓盐酸	二氧化锰，二氧化铅，铈合金，锡合金，橄榄石，含铈铅矿，沸石，低硅含量硅酸盐及碱性炉渣	
稀硝酸	金属铀，银合金，铜合金，铝合金，汞齐，铜合金，含铅矿石	
浓硝酸	汞，硒，硫化物，砷化物，碲化物，铋合金，钴合金，镍合金，钒合金，锌合金，银合金，铋、镉、铜、铅、锡、镍、钼等硫化物矿物	氧化性溶解，注意发生钝化
发烟硝酸	砷化物、硫化物矿物	
稀硫酸	铍及其氧化物，铬及铬钢，镍铁，铝、镁、锌等非铁合金	