

化学分析测试中的干扰消除

周天泽 编著

Elimination of Interference in
Chemical Analysis and Test

by
Zhou Tian - ze



The Capital Normal University Press

Beijing • 1996

首都师范大学出版社

HUAXUEFENXI CESHIZHONGDE
GANRAOXIAOCHU

化学分析测试中的干扰消除

周天泽 编著

首都师范大学出版社

(京)新 208 号

图书在版编目 (C I P) 数据

化学分析测试中的干扰消除/周天泽编著. —北京:首都师范大学出版社, 1996. 7

ISBN 7-81039-679-X

I. 化… II. 周… III. 化学分析-测试-研究 IV. 0652

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 02149 号

首都师范大学出版社

(北京西三环北路 105 号 邮政编码 100037)

北京银祥福利印刷厂印刷 全国新华书店经销

1996 年 7 月第 1 版 1996 年 7 月第 1 次印刷

开本 850×1168 1/32 印张 11.375

字数 298 千 印数 0,001—2,500 册

定价 18.00 元

前 言

本书对化学分析测试中的干扰消除这一普遍性问题作了较系统、简明的阐述。对于分析测试工作者来说,干扰消除的重要性是不言自明的,每一个新试剂、新样品、新方法、新仪器,乃至每一项新改进,都面临着干扰消除的新考验。尽管已有不少关于分离(包括多相分离和均相分离)的著作,但关于专用于干扰及其消除的系统论述却仍缺项,其有关讨论大多分散在浩繁的原始报告及仪器说明书中。本书尝试填补这一空白,企图从实用的角度对化学分析测试中的干扰规律性,各种测试手段和各类典型样品分析中的干扰特点,特别是分离在消除有关干扰中的应用作一初步探索;还专门讨论了低浓度分析中这一方面的某些新问题,介绍了近年来涌现的一些新技术、新体系特别是形态分析中干扰消除研究的新进展。

虽然干扰消除是一个分析测试的实际问题,但也有很强的理论和学术意义。作者试图从无机物与有机物、传统例行方法与新技术、测试手段和样品类型、实际经验与理论探讨相结合的角度,以实用与机理互为经纬的方式展开本题的论述,并力求反映有关研究的新成就,尤其希望弘扬我国广大化学同行的新经验、新成果;虽经竭诚尽力,但限于水平,实际所为极其有限。

本书虽然蕴酿构思了二十多年,并在国外工作期间收集了一些珍贵素材,也和许多国内外学者讨论过,但由于出版波折,实际成篇却很仓促;受经验、学识和信息所限,写来力不从心,谬

误和不妥之处实难幸免，恳望各界读者指正。在写作过程中，许多学者提出的宝贵意见，对作者是高悬的明镜、催奋的警鞭；尤其是化学界前辈、导师梁树权院士的关垂更是勉励有嘉，倍感鼓舞。在成书过程中，科学出版社操时杰、宇航出版社宋兆武等编辑同志均予以重要推动，作者谨致诚挚谢意。

周天泽

1995年12月

目 录

前言	周天泽
第一章 绪论	(1)
1.1 干扰概述	(1)
1.1.1 当代分析化学的某些特征与干扰问题	(2)
1.1.2 干扰的分类及某些规律	(10)
1.2 选择性	(24)
1.2.1 标度	(25)
1.2.2 几个有关概念	(30)
1.2.3 改善选择性的一般途径	(49)
1.3 文献简介及研究展望	(57)
参考文献	(62)
第二章 消除干扰的主要分离方法	(66)
2.1 分离基础	(67)
2.1.1 分离方法的分类	(68)
2.1.2 表征分离的参数	(71)
2.1.3 分离机理探讨	(78)
2.2 主要分离技术	(82)
2.2.1 沉淀法	(83)
2.2.2 静态吸附法	(96)
2.2.3 动态吸附法	(114)
2.2.4 电化学法	(129)
2.2.5 萃取	(135)
2.2.6 挥发	(146)

参考文献	(152)
第三章 隐蔽	(154)
3.1 隐蔽的某些定性和定量研究	(154)
3.1.1 隐蔽作用分类	(155)
3.1.2 隐蔽作用的定量研究	(158)
3.2 常用的隐蔽剂	(161)
3.2.1 选择隐蔽剂的原则	(161)
3.2.2 某些典型隐蔽剂的特点	(169)
3.3 某些成分的隐蔽	(173)
3.3.1 某些阳离子的隐蔽	(173)
3.3.2 某些阴离子及非金属成分的隐蔽	(177)
参考文献	(179)
第四章 不同情况下的干扰消除	(180)
4.1 测试手段	(180)
4.1.1 经典化学法	(180)
4.1.2 光学仪器法	(191)
4.1.3 电化学分析法	(199)
4.1.4 色谱法	(205)
4.2 测试对象	(211)
4.2.1 气体	(211)
4.2.2 液体	(220)
4.2.3 固体	(222)
4.2.4 生物及其他有机物样品	(224)
参考文献	(225)
第五章 低浓度分析中的干扰消除	(229)
5.1 空白	(229)

5.1.1	空白的影响	(229)
5.1.2	空白的分类	(230)
5.1.3	空白试验	(234)
5.2	玷污	(236)
5.2.1	试剂	(236)
5.2.2	工作环境	(245)
5.2.3	某些分析测试操作	(252)
5.3	损失	(255)
5.3.1	挥发	(255)
5.3.2	吸附	(258)
5.4	消除干扰的其他方法	(264)
5.4.1	对照分析的基础	(264)
5.4.2	对照分析的实施	(268)
	参考文献	(275)
第六章	近年来有关干扰消除的研究	(277)
6.1	分离富集和干扰消除的新技术	(277)
6.1.1	有关的分离富集方法	(277)
6.1.2	计算技术在干扰消除中的应用	(290)
6.2	不同测定技术和样品分析中的干扰消除	(296)
6.2.1	某些常规测定方法中的干扰消除	(296)
6.2.2	新测试技术中的干扰消除	(305)
6.2.3	某些重要样品分析中的干扰消除	(311)
6.3	其它的干扰消除研究	(327)
6.3.1	价态和形态分析中的干扰消除	(327)
6.3.2	样品处理消除干扰	(339)
	参考文献	(350)

第一章 绪 论

本章讨论化学分析测试中干扰消除的几个普遍性问题。所谓干扰,泛指在分析测试过程中由非故意原因导致测定结果失真的现象(有意造成失真的叫过失或错误)。如果在一定的分析测试条件下,某种因素使结果失真,就称该因素在此条件下对相应结果产生干扰。研究干扰这一课题的目的,在于消除干扰、减少失真、排除假象。与干扰研究有直接关系的几个共同问题是:干扰的意义;分类及某些规律;选择性的标度及改善途径。前者可认为是该课题的定性概述,后者则为其定量研讨。

1.1 干扰概述

化学分析测试工作者大都知道,为了得到可靠的分析结果,首先必须了解和消除干扰^[1]。每篇原始研究报告中,有关干扰的讨论是不可少的;每种新测试手段,干扰情况是对其性能评价的重要依据。在实际样品分析中,消除干扰是最耗时费力的环节之一。有时由于干扰严重,许多在纯溶液分析时满意的方法,无法用于实际工作。例如钡的优良光度法目前尚缺乏应用实例,就是因为干扰太多;碱金属及某些性质相似的元素(如锶和铷、铯和钫、各种稀土元素)常常共存,它们的个别测定常由于彼此干扰而难以进行。有时某种测试方法适合较简单样品的分析,但对复杂样品却无能为力。例如,用离子选择性电极法和氟蓝比色法,可以很方便地测定比较洁净的天然水、地表水中的痕量氟;然而由于铁、铝的严重干扰,这两种方法都不能照搬直接用于废水、土壤及出

学问都集中在干扰消除上,“消除干扰是一门艺术”。以此可知其重要性。下面尝试结合当代分析化学的某些特征,讨论干扰及其消除这一普遍课题的意义、分类及规律。

1.1.1 当代分析化学的某些特征与干扰问题

和历史上长期沿用的经典方法相比,当代化学分析测试方法和对象具有一系列新特点^[2]。这些特点对干扰研究提出了新的要求,也赋予该问题以丰富的新内容。下面从分析方法和测试对象两方面,就化学法和仪器法、主成分和痕量成分、常量和微量、整体和微区、静态和动态、湿法和干法、有机物和无机物几个问题作一考察。应当注意的是,就消除干扰而言,这几个方面和有关问题都是相互联系的,需要结合起来考虑。例如,不能孤立地谈光度法或原子吸收法,金属样品或废水样品化学分析测试时干扰的消除,因为在实际工作中都是用某种分析手段对一定样品进行测试从而提出一定的消除干扰的要求和措施的。本节的讨论只着眼于其一般的、共性的方面,某些具体特点将在第三章有关各节较详细地讨论。

1.1.1.1 化学法和仪器法

在分析化学的发展中,化学法和仪器法都有悠久的历史。通常认为,所谓化学法是根据化学原理而设计的分析测试方法;而仪器法则是根据物理原理设计的^[3]。近20年来,关于化学法与仪器法轻重安排的讨论,曾席卷了美国、英国和前苏联^[2]。目前倾向性的意见是,由于当代生产实践对高纯度样品、毫克量级样品中的元素组成、极小量有机物及固体样品中元素分布的分析测试的全新要求,仪器法的确得到了迅速发展并在分析实验室及野外分析中应用广泛^[4],这就需要对物理、物理化学与化学分析方法进行比较,并确定其最合理的应用范围,不能盲目夸大其中的任何一种;而在最近的将来(大约20~30年内),尽管物理分析方法将继续发展,但它们通常主要用来指示终点,而在浓缩、分离、排

除基体、进行隐蔽的过程中，化学法仍具有基本意义^[5]。前者提到的比较标准中，抗干扰能力（亦即选择性）是重要的一项（其他为灵敏性、简便性及真实状态）；后者则指在各种仪器法中要用化学方法作为消除干扰的手段。

随着仪器分析的发展，仪器的灵敏度在不断提高，消除基体的干扰或某个元素、某种成分的干扰越来越重要。就仪器分析而言，干扰主要是在测试这一步引入的。其原因有物理的和化学的两种。例如光谱中峰的重叠、X-荧光分析法中的钨背景或 γ -光谱中的康普登背景，均属于物理因素，对这种干扰有可能通过计算来确定干扰成分的最大允许浓度。而对诸如无焰原子吸收法中石墨管的温度程序引起的空白，则属于化学原因。在这种情况下，只能通过测量才能确定“干扰浓度”的极限值，并且不能将这个结果外推到别的样品。因为，第三个组分也可能参加此干扰化学反应，使情况复杂化，干扰极限是几个参数的函数。

化学法的干扰并不全是化学的，也有物理原因。例如在容量分析中用目视法确定终点时，某种沉淀或浑浊对指示剂的物理吸附；重量法中沉淀的吸湿；光度法中乳浊的形成都属于这种情况。因此，仪器法和化学法两者的干扰原因有共同性，物理因素与化学因素都有。

1.1.1.2 主成分和痕量成分

这是针对待测成分在样品中的含量水平提出的概念，实际上还可再细分为主量（大量，Major，相当于含量范围1.00%~99.99%）、次量（小量，Minor，0.01%~1%）、痕量（Trace，0.1~100ppm）和超痕量（Ultratrace，ppb级或更低）四个层次^[4]。

表 1-1 浓度与测试要求^[4]

含量水平	浓度范围 (%)	测试要求 ($\sigma, \%$) ^①	分析项目举例
主量 (大量)	$\begin{cases} >10 \\ \sim 1 \end{cases}$	$\begin{matrix} <1 \\ 1 \end{matrix}$	硅酸盐、合金中主成分 矿石的共生元素
次量 (小量)	$\begin{cases} \sim 1 \\ \sim 0.01 \end{cases}$	$\begin{matrix} 1 \\ 4 \end{matrix}$	
痕量	$\begin{cases} 10^{-4} \sim 10^{-2} \\ \sim 10^{-4} \\ 10^{-5} \sim 10^{-4} \end{cases}$	$\begin{matrix} 4 \sim 20 \\ 20 \\ 35 \end{matrix}$	天然水中的氟
超痕量	$\begin{cases} \sim 10^{-7} \\ < 10^{-7} \end{cases}$	$\begin{matrix} 50 \\ > 70 \end{matrix}$	浓药残留量

①相对标准偏差, 95%置信水平。用%表示。

对主成分测定的干扰, 主要是化学原因引起的。例如硅酸盐中二氧化硅的测定结果, 重量法时与蒸干时的脱水状态关系很大, 而容量法时则取决于硅氟化钾沉淀在酒精-水介质中的溶解情况。因而要克服这类干扰, 只有改善化学反应进行的条件。

当待测组分的含量处在低浓度水平即痕量和超痕量层次时, 干扰来自基体和环境两方面。这时样品基体的干扰消除越来越难, 而分析测试各个环节上的玷污和损失, 对结果影响很大。例如试剂和器皿以及实验室空气引入的杂质, 可能相当大程度上规定样品中某些待测成分的检出限。在这种情况下, 仪器往往不是主要起作用的因素了。关于低浓度分析中的干扰消除, 将在第四章详述。痕量成分中还有一个形态分析问题, 其干扰情况更加复杂, 研究得还很很成熟, 尚无法系统讨论, 只在涉及时才间或提及。

1.1.1.3 常量和微量

这类概念是着眼于每次分析测试中称取样品的量而言的^[6]，通常指样品取量 100mg 级为常量 (Macro)，1mg 级为微量 (Micro)，还有 10 μ g 级的为超微量 (Ultramicro)。这些概念的界线也是模糊的，随技术的发展水平而变更。这类分析测试的目的往往是确定主成分，而很少是确定痕量成分的含量；尽管如此，由于在微量和超微量分析中，取样量很小，因而待测成分的绝对量更小，加之所使用的仪器常常是相当现代化的，所以干扰的原因主要来自化学方面。

微量分析是由某种特定要求如珍贵的远古文物、稀罕矿物单晶、月球及难得的天体或宇宙尘、法医学、某些涂料及新的奇特有机和生物样品的分析提出的。通常这类样品很难得，加之称取的样品量很少，在保证批量的代表性上受到挑战。尽管也曾报导^[4]某些分析测试技术，在取样量低至 10⁻¹⁰g 时，在表征相当大范围的测试对象上，仍有很好的精确性，但是这种代表性引起的统计性的干扰，仍然不可忽视。这种统计学原因引起的干扰，不能用化学方法或物理方法来克服，最好用无损分析法保证样品可供长期复核。如果没有合适的无损分析法，则必须保证样品一次分析成功，为此要求用适当标准样品先行测试，这类标样的基体应和所研究的样品尽可能相近。这种属于仲裁分析性质的权威测试，一般说应有相当好的实验室条件，并由有经验的操作人员进行。如果标准样品制备得好，则各种干扰因素在平行测定中抵消，当有希望

化。

1.1.1.4 整体和微区

这是固体的表面物理化学性质研究进一步发展所提出的新课题，目的在于用微区分析确定固体中某种成分在表面不同区域中的分布，在某种意义上说，是微量或超微量分析技术的发展和在更广范围内的运用。下面以铅中毒的病人骨中该元素的分布研究来说明整体和微区分析的关系及有关的干扰特征^[4]。

在整体分析中，取一定量的骨样进行各种前处理以制得合乎分析要求的溶液，然后测定铅的量。整体分析是应用已久的普遍性方法，它的特点和前提是假定待测成分在所取的分析试样中是均匀分布的。要用这种方法作定位分析，即研究铅在骨中某部位的集中或分布情况，必须将骨样分成许多小的试样，逐一加以分析，以作出分布图。骨样分割得愈细，结果愈可靠。从这个意义上说，用整体分析作定位研究，除了该法普遍有的干扰外，还有来自取样的主要干扰。实际上不发展微区分析，光靠缩小取样量，增加采样点，难以达到预期目的。而用微区分析却可较圆满地解决这个问题。例如铅在骨中的分布确定步骤大致为：

- (1) 先进行化学定位，即使粒子加速器发出聚焦质子束，可探测尺寸为 $50\mu\text{m}$ 的斑点；
- (2) 使铅的特征 X-射线从存在的其他 X-射线中分出来；
- (3) 对在上一步未能分开的来自基体中其他元素的 X-射线干扰进行校正；
- (4) 测出已校正的 X-射线强度，从标准曲线上求出铅量；
- (5) 标准曲线是用标准样品并经空白校正后实测得的。

从这些叙述中可见，微区分析的干扰是与特定的测试方法有联系的。

前面提到，微区分析与微量分析在学术思想上有某种渊源，虽然不能把微区分析简单地看成不从基体（或整体）分割开的微量分析，但在微量分析中起干扰作用的各种因素，特别是样品制备

以及工作环境引起的干扰，在微区分析中照样有消极影响。

1.1.1.5 静态和动态

一般的化学分析测试多为静态，即检测时待测成分不变，或是将样品送入实验室经处理后得出测定结果^[2]。可是在当代的自动化生产或生物化学以及环境科学研究中迫切要求进行现场测定、追踪分析，从而将对运动（变动和流动）的对象进行监测提上日程，这就是所谓动态分析。例如，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，这就需要对熔融和烧结过程中有关成分的变化进行追踪分析。又如研究水生生物的生长，需要对水中的营养物随时进行测定。研究大气中的二氧化硫的污染，也必须现场遥测；臭氧、氮氧化合物以及光化学反应的中间物的研究，都必须动态进行。

动态分析中的干扰比静态更复杂，这是由于：

（1）被测成分、干扰成分的量及形态均在随时间而改变，样品的有关参数也在随时间改变，这些变动首先影响空白及测试仪器的基线漂移。因为绝大多数的仪器的空白及基线，只在一定的实验条件和一定的基体组成下才是稳定的。

（2）干扰成分及样品基体的改变，使在测试系统中引入的消除干扰的因素如在溶液中加入的隐蔽剂，电路中的补偿电位发生变动，这些也会对被测成分的响应发生干扰。

（3）动态分析要求被测成分的响应迅速给出，但由于干扰成分及其基体随时间而改变，可能影响被测成分的响应时间。例如用

含量的变动。

1.1.1.6 湿法和干法

上面各节论及的分析测试方法从干扰消除的角度又可分湿法和干法两类进行讨论。湿法指主要在水溶液（现在也扩大到各种有机溶剂）中进行的分析方法，在分析化学中历史悠久、作用重要。目前及今后仍会继续发展。例如分光光度法、原子吸收法、电化学分析法、液相色谱法等都是湿法。由于地球环境中水溶液本身是重要分析测试对象，水的巨大溶解能力（这种溶解能力被它的分子结构特征决定）以及水在各种工业生产过程特别是在生命过程中的重大作用，湿式分析法在环境科学、生物化学、海洋化学和多种工业、农业生产和工艺过程中是不可能被其它分析法取代的。在干法方面，虽然老的干式法如吹管分析、火试金法、经典光谱分析早已应用，但只是在一些新技术如相关光谱法、激光雷达、X-荧光分析法、电子探针及其他能谱技术广泛开展以后，干法才形成一个重要的分析测试体系，今后无疑它将会得到蓬勃发展。

目前有关干扰的研究一般集中在湿法，干法中干扰消除的着眼点放在提高测试手段的选择性和分辨率上。然而，消除干扰作为一种化学前处理操作，不仅对湿法是必要的，对干法也很有意义。通常可把整个化学分析测试过程分成三步：样品处理、干扰消除和检测。前面提到化学法和仪器法，差别实际上在于检测手段的侧重原理不同；而主成分和痕量成分指被测成分浓度的差异；常量和微量法则指每次测定的取样量；整体和微区指被测成分的分布；静态和动态指样品组成随时间的变化；一般说不论何种情况，均须经历上述分析测试全程的三个步骤，其中干扰消除是必经的。所谓湿法和干法的区分是指分析测试过程是否主要在水介质中进行。湿法的前提是水本身不干扰检测或在检测前已充分移去，其余的干扰通过合适的手段主要是溶液化学反应或物理作用消除，这一步在分析测试全程中占有重要地位，是相当耗时耗力

的一个环节，并且这一环节业已根据不同的分析对象和测试要求系统化。干法则无明显的干扰消除环节，干扰消除这一步骤的有关内容，常常包含在样品处理和检测中，并且以物理方法为主。

1.1.1.7 无机物和有机物

上面各节所涉及的分析测试对象从干扰消除的角度又可分无机物和有机物两类，现分别讨论。历史上无机物一直是分析化学的主要研究对象，其干扰消除研究较多也比较成熟。其中以金属元素的分析及有关干扰的消除内容最为丰富。由于金属材料在工业、农业、交通运输中起重要作用，今后在冶金、地质、机械制造及其他行业中，金属成分的分析及有关干扰消除仍然是重要的课题。近20多年来，由于石油工业及其他化石燃料化工工业的发展、天然气的利用、高聚物的制备，极大推动了有机物分析及其有关干扰消除问题研究的开展。此外由于金属有机化学（或称元素有机化学）及无机配位化学的迅速进步，它们在无机物和有机物之间架起了桥梁，提出了有关元素物种（或称种形、形态）分析的新课题，改变了过去金属总量分析或无机分析的面貌，大大丰富了有关干扰消除的知识和信息。

有机物分析或物种或形态分析中的干扰，比一般金属分析或无机分析复杂得多，干扰消除也困难得多。这类干扰具有下述特点：

- (1) 有机物及物种制备过程中，反应常常不能定量进行，样