

● 方肇伦 等著

流动注射 分析法

科学出版社

流动注射分析法

方肇伦 等著

科学出版社

1999

内 容 简 介

流动注射分析是70年代中期诞生并迅速发展起来的溶液自动在线处理及测定的现代分析技术。本书全面地阐述了流动注射分析理论和技术的发展,系统介绍了流动注射分光光度法、流动注射原子光谱法、流动注射电化学分析法、流动注射酶分析法、流动注射荧光及化学发光法、流动注射免疫分析法、流动注射在线分离浓集、在线消解等操作方法和关键技术。全书理论、概念论述清晰,重点突出介绍各种技术和方法,充分体现“流动注射分析法”的含义。

读者对象:大专院校分析化学专业的高年级学生及研究生,从事流动注射分析研究的科研人员。

图书在版编目(CIP)数据

流动注射分析法/方肇伦等著. -北京:科学出版社,1999.8

ISBN 7-03-007148-4

I. 流… I. 方… II. 分析(化学)-分析方法,流动注射 N. 0652.7

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第37078号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

丽源印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999年8月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1999年8月第一次印刷 印张:13 3/8

印数:1—2000 字数:344 000

定价:29.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

序 言

自 1975 年 Ruzicka 与 Hansen 发表其首篇流动注射分析论文 20 多年以来, 该技术发展迅速, 文献中发表的有关论文已累计超过 9000 篇, 并有十余部专著发表. 流动注射分析方法的应用已渗透到分析化学的各个领域, 从而促进了分析的自动化. 然而至今尚无一部专著能做到较全面地总结本领域的成就, 也尚无一部教科书问世. Ruzicka 与 Hansen 在 1988 年发表其第二版《流动注射分析》专著时所列文献目录仅 1400 篇, 为当前总数的六分之一, 且他们仅重点总结了自己的工作. 尽管该书曾在流动注射分析的发表中起过重要的作用 (在 1991 年我们曾把该书译成中文), 但其内容已远不能适应当前的需要. 我曾在 1993 与 1995 年通过两部专著总结了流动注射分析发展中的两个重要前沿, 即在线分离与预浓集和与原子吸收光谱分析的联用, 但当时却无力涉及更广泛的领域. 由于该两部书在国外用英文出版, 在国内读者中也未能发挥应有的作用.

近两年来对出版能全面反映流动注射分析现状的专著的呼声日益增多. 尽管面对浩瀚的文献, 肩此重任的困难可想而知, 我和我的同事们还是觉得有义务在此方面尽些微薄之力, 在科学出版社出版基金的支持下尝试撰写了这部《流动注射分析法》. 书中除反映了我们在 20 多年的流动注射分析研究工作中成果与实验经验的积累, 同时也力求反映出流动注射分析当前的发展前沿. 在近万篇文献中内容的取舍自然难免主观、片面. 尽管大部分内容曾八易其稿, 但谬误之处仍在所难免, 望同行与读者批评指正.

参与本书撰写的同事有: 徐淑坤(第二、三、八章), 范世华(第四、五、七、十章和第十一章第一部分), 刘学著(第九、十二章), 方群(第十一章第二部分); 王世立, 于秀华同志完成了插图的绘

制，王世立，黄晓晶，王建雅同志参与了部分清样的校对。王世立同志还参加了部分索引的编写工作，马泓冰同志对第一章中许多流动注射分析的基本规律进行了实验验证。

本书的内容中收入了我们研究集体20年来研究工作的精华部分，除参与本书撰写者外，为此做出贡献的还有我的许多同事、学生，其中主要有：孙励敬，张素纯，朱兆海，王秀，陶冠红；还有数位曾与之进行卓有成效合作的国际知名学者，他们是：J. Ruzicka, E. H. Hansen, B. Welz 及 J. M. Harris. 本书责任编辑胡华强同志在出版工作中做了大量工作。在本书出版之时谨对他们的贡献表示诚挚的敬意。

国家基金委曾对收入本书中的六项研究提供了资助，科学出版社出版基金委员会资助了本书的出版，Perkin-Elmer 仪器公司 (Bodenseewerk 分部) 为我们长期无偿提供了数台大型仪器供开展研究之用并资助了部分研究项目，谨此致以谢意。

本书的主要读者对象是分析化学研究人员与技术人员，但撰写中也同时注意使其中主要部分适应于教科书的要求。本书如能在我国流动注射分析的研究与教学中发挥一些作用并对其发展有所促进，将使本人倍感欣慰。

方肇伦

99年元月8日于沈阳

目 录

序言

第一章 绪论	(1)
1.1 流动注射分析(FIA)技术的创立及在现代分析化学发展中的作用	(1)
1.1.1 FI 创立的前提	(1)
1.1.2 FIA 前的溶液自动分析	(1)
1.1.3 FIA 的创立	(3)
1.1.4 FIA 在近代分析化学发展中的地位	(3)
1.2 流动注射分析的特点	(4)
1.3 流动注射分析基本原理	(5)
1.3.1 基本 FIA 系统	(5)
1.3.2 试样区带的分散过程	(6)
1.3.3 重现混合过程在 FIA 中的意义	(7)
1.3.4 FIA 的范畴与定义	(9)
1.3.5 分散系数	(10)
1.3.6 FI 响应曲线的描述	(11)
1.4 区带分散的影响因素及其作用规律	(12)
1.4.1 注入试样(试剂)体积	(12)
1.4.2 载流流速	(13)
1.4.3 反应管道长度	(14)
1.4.4 反应管道孔径	(15)
1.5 流动注射分散过程中的化学反应	(16)
参考文献	(17)
第二章 流动注射分析仪器装置及组件	(18)
2.1 概论	(18)

2.2 液体传输设备	(19)
2.2.1 蠕动泵	(19)
2.2.2 往复式柱塞泵	(24)
2.2.3 注射泵	(25)
2.2.4 增压瓶及高位瓶	(27)
2.2.5 输液装置性能比较	(27)
2.3 注入阀	(28)
2.3.1 采样阀的结构	(29)
2.3.2 多通道选向阀	(33)
2.3.3 阀的正确使用及其保养维护	(34)
2.4 反应及连接管道	(35)
2.4.1 连接管道	(35)
2.4.2 混合反应器	(36)
2.4.3 储存管	(37)
2.4.4 化学组合块	(38)
2.5 流通式检测器	(38)
2.5.1 流通式比色池	(39)
2.5.2 化学发光和生物发光检测器	(40)
2.5.3 荧光检测器	(40)
2.6 集成化 FIA 系统	(41)
2.7 FIA 商品仪器的发展及展望	(42)
参考文献	(43)
第三章 基本流动注射分析体系	(45)
3.1 基本流路和操作模式	(45)
3.1.1 单道 FIA 体系和流路	(45)
3.1.2 双道及多道 FIA 流路	(47)
3.1.3 定容与定时进样	(49)
3.2 特殊操作模式	(50)
3.2.1 合并区带技术	(50)
3.2.2 停流技术	(52)

3.2.3	间歇泵技术	(54)
3.2.4	流体动力注入法	(54)
3.2.5	顺序注射技术	(55)
3.3	流动注射稀释技术和流路	(56)
3.3.1	通过试样(或试剂)区带分散进行稀释	(56)
3.3.2	通过液流控制实现稀释	(61)
参考文献		(63)

第四章 流动注射梯度技术 (65)

4.1	概论	(65)
4.2	单峰梯度的利用	(66)
4.2.1	FI 梯度稀释	(66)
4.2.2	FI 梯度校正	(68)
4.3	双峰、多峰浓度梯度的应用	(72)
4.3.1	化学分析方法的选择性评价——干扰系数的确定	(72)
4.3.2	梯度渗透标准加入法	(74)
4.3.3	多峰顺序注入区带渗透校正方法	(76)
4.4	流动注射梯度滴定	(77)
4.4.1	概论	(77)
4.4.2	FI 滴定原理	(78)
	参考文献	(80)

第五章 流动注射分析方法的建立过程 (82)

5.1	导言	(82)
5.2	建立 FIA 方法的基本过程	(82)
5.2.1	根据待测组分和基体情况检索和查阅文献	(82)
5.2.2	手工操作的分析方法用于 FIA 的可能性	(83)
5.2.3	FIA 方法流路设计	(83)
5.2.4	FIA 流路初步检验	(84)
5.2.5	FIA 体系中的化学参数和物理参数的优化	(85)
5.2.6	干扰组分对测定的影响及方法可靠性检验	(85)

5.3	建立流动注射分析方法应用实例	(86)
5.4	建立 FIA 方法过程中故障的排除	(90)
5.4.1	化学方面的检查	(90)
5.4.2	硬件部分故障检查	(90)
5.5	FIA 方法中常用的优化方法	(92)
5.5.1	优化目标的确定	(92)
5.5.2	单因素优化方法	(93)
5.5.3	单纯形优化方法在 FI 分析中的应用	(94)
	参考文献	(98)
第六章	分离与预浓集	(99)
6.1	概论	(99)
6.1.1	FI 分离预浓集体系的一般特点	(99)
6.1.2	FI 在线分离体系分类	(100)
6.1.3	在线分离、浓集体系效率的表述	(100)
6.2	流动注射溶剂萃取分离	(102)
6.2.1	导言	(102)
6.2.2	相间隔器	(104)
6.2.3	萃取盘管	(106)
6.2.4	分相器	(106)
6.2.5	FI 在线溶剂萃取的相间溶质转移机制	(109)
6.2.6	FI 溶剂萃取体系中的分散效应	(110)
6.2.7	FI 溶剂萃取流程	(111)
6.3	流动注射在线沉淀及共沉淀分离	(113)
6.3.1	FI 在线沉淀系统的分类	(113)
6.3.2	在线沉淀收集器	(114)
6.3.3	FI 在线沉淀系统流路	(116)
6.3.4	在线沉淀系统的分散效应	(119)
6.4	流动注射吸着分离与预浓集	(119)
6.4.1	概论	(119)
6.4.2	填充柱	(120)

6.4.3	柱填充物	(123)
6.4.4	FI 在线吸着分离及预浓集系统流路	(124)
6.4.5	FI 在线吸着预浓集系统的洗脱剂	(127)
6.4.6	FI 在线预浓集系统参数选择	(128)
6.4.7	FI 在线吸着系统中的分散效应	(130)
6.5	流动注射在线渗析系统	(130)
6.5.1	概论	(130)
6.5.2	在线渗析器	(130)
6.5.3	FI 在线渗析流路	(132)
6.5.4	影响在线渗析效率的实验参数	(134)
6.6	流动注射在线气体扩散(液-气-液)分离系统	(134)
6.6.1	气体扩散分离器	(135)
6.6.2	气体扩散膜	(135)
6.6.3	FI 在线气体扩散分离流路	(136)
6.6.4	影响在线气体扩散效率的因素	(137)
	参考文献	(138)
第七章	流动注射分光光度分析	(140)
7.1	流动注射光度分析的灵敏度	(140)
7.2	加温流动注射光度分析	(141)
7.3	流动注射光度分析的光学干扰效应	(143)
7.4	不稳定反应的应用	(144)
7.5	不稳定试剂的应用	(146)
7.6	流动注射动力学分光光度法	(148)
7.6.1	差速动力学分光光度法	(148)
7.6.2	FI 催化动力学光度法	(150)
7.6.3	停流技术及其应用	(154)
7.7	基于在线分离的流动注射光度分析方法	(156)
7.7.1	气体扩散分离	(156)
7.7.2	渗析分离	(158)

7.7.3	溶剂萃取分离	(159)
7.7.4	离子交换柱分离预浓集	(162)
7.8	基于峰高测量的 FI 滴定	(163)
	参考文献	(168)
第八章	流动注射原子光谱法	(173)
8.1	概述	(173)
8.2	流动注射原子光谱(FI-AS)的特点及概况	(174)
8.3	流动注射雾化进样技术	(175)
8.3.1	概述	(175)
8.3.2	FI-AS 雾化进样读出信号的响应特性	(176)
8.3.3	FI-AS 雾化进样的灵敏度与检出限	(180)
8.3.4	试样粘度及温度的影响	(181)
8.3.5	FI-AS 引入试样、试剂技术和流路	(182)
8.3.6	稀释技术	(188)
8.3.7	增敏技术	(189)
8.4	FI-AAS 间接测定法	(193)
8.4.1	导言	(193)
8.4.2	基于提高灵敏度的间接法	(194)
8.4.3	残余标记元素测定法	(195)
8.4.4	标记物测定法	(196)
8.5	流动注射蒸气发生原子光谱分析	(199)
8.5.1	概论	(199)
8.5.2	FI-VGAAS 系统	(201)
8.5.3	FI-VGAS 系统的实验参数	(206)
8.5.4	FI-VGAS 系统的抗干扰性能	(211)
8.5.5	FI-VGAS 系统的分析性能	(212)
8.5.6	在石墨炉中原位捕集氢化物或 冷原子蒸气的 FI 技术	(215)

8.6 用于原子光谱分析的流动注射在线预浓集技术	(217)
8.6.1 在线吸着分离预浓集	(218)
8.6.2 溶剂萃取预浓集	(235)
8.6.3 沉淀与共沉淀预浓集	(241)
8.7 FI 校正技术	(243)
8.7.1 概论	(243)
8.7.2 微量采样系列稀释法	(246)
8.7.3 梯度稀释单标准校正法	(246)
8.7.4 梯度比较校正法	(246)
8.7.5 合并区带标准加入法	(247)
8.7.6 内插标准加入法	(247)
8.7.7 梯度稀释标准加入法	(249)
8.8 FI-AS 中的试样在线消解	(249)
参考文献	(252)
第九章 流动注射电化学分析	(261)
9.1 概述	(261)
9.2 流动注射电位分析法	(263)
9.2.1 喷流式电极	(264)
9.2.2 管式电极	(266)
9.2.3 固膜电极	(266)
9.2.4 液膜电极	(269)
9.2.5 气敏电极	(270)
9.3 流动注射安培分析法	(272)
9.3.1 喷壁式安培检测器	(273)
9.3.2 管状安培检测器	(274)
9.3.3 化学修饰电极	(276)
9.4 流动注射电化学分析方法在生化、临床及药物 分析中应用	(277)
参考文献	(278)

第十章 流动注射发光分析	(280)
10.1 前言.....	(280)
10.2 流动注射化学发光分析概论.....	(280)
10.3 流动注射化学发光分析流路与实验装置.....	(281)
10.4 FI-CL 分析中重要的化学发光试剂	(282)
10.4.1 鲁米诺.....	(282)
10.4.2 光泽精.....	(283)
10.4.3 过氧化草酸酯	(283)
10.4.4 三-(2,2'-联吡啶)钌 (III)	(284)
10.4.5 生物化学发光试剂	(284)
10.4.6 CL 试剂的固定化.....	(285)
10.5 FI 化学发光分析的应用	(286)
10.5.1 无机金属离子的测定	(286)
10.5.2 无机非金属元素的测定	(287)
10.5.3 有机化合物的测定	(288)
10.6 流动注射荧光分析概论.....	(291)
10.7 FI 荧光分析中的 FI 流路类型和特点	(292)
10.7.1 普通流路.....	(292)
10.7.2 光化学反应流路	(294)
10.7.3 带有固相反应器的流路	(295)
10.7.4 带有固相荧光检测池的流路	(297)
10.7.5 在线萃取流路	(298)
10.8 FI 荧光分析的应用	(298)
10.8.1 利用待测物本身的荧光特性进行测定	(298)
10.8.2 利用与荧光试剂反应生成具有荧光效应的络合物 进行分析	(299)
10.8.3 基于氧化还原反应使荧光光谱增强或减弱的方法	(300)
10.8.4 基于光化学反应的 FI 荧光分析法	(302)
10.8.5 基于对催化反应抑制作用间接测定的 FI 荧光分析	

参考文献	(303)
第十一章 流动注射生物化学分析	(308)
第一部分 流动注射酶分析法	(308)
11.1 酶分析法概述	(308)
11.2 基于可溶性酶的流动注射酶分析法	(309)
11.3 基于固定化酶反应器的流动注射酶分析法	(313)
11.3.1 固定化酶反应器	(313)
11.3.2 固定化酶反应器在流动注射酶分析法中的应用	(317)
11.3.3 流动注射固定化酶分析法的新进展	(326)
11.4 基于酶传感器的流动注射酶分析法	(331)
11.4.1 酶传感器概述	(331)
11.4.2 流动注射酶传感器分析法的应用	(333)
11.5 酶学基础	(339)
第二部分 流动注射免疫分析	(341)
11.6 流动注射免疫分析概述	(341)
11.7 FI 沉淀免疫分析法	(342)
11.8 FI 荧光免疫分析法	(343)
11.8.1 FI 均相荧光免疫分析法	(344)
11.8.2 FI 非均相荧光免疫分析法	(345)
11.8.3 FI 可更新表面非均相荧光免疫分析法	(348)
11.9 FI 化学发光免疫分析法	(351)
11.10 FI 酶免疫分析法	(353)
11.10.1 FI 均相酶免疫分析法	(354)
11.10.2 FI 非均相竞争酶联免疫分析法(ELISA)	(355)
11.10.3 FI 非均相夹心式 ELISA	(361)
11.11 免疫分析中的几个基本概念	(366)
参考文献	(367)
第十二章 过程分析	(371)

12.1	概论	(371)
12.2	流动注射过程分析系统的特殊要求	(372)
12.3	FI 过程分析中的仪器和技术	(374)
12.3.1	检测器	(374)
12.3.2	流动注射过程分析的整机装置	(376)
12.3.3	顺序注射过程分析方法	(377)
12.3.4	流动注射过程分析的校正方法和在线稀释	(377)
12.4	流动注射过程分析中的样品在线处理	(381)
12.4.1	在线过滤	(381)
12.4.2	在线渗析	(382)
12.4.3	在线消化	(383)
12.5	流动注射过程分析的应用	(384)
12.5.1	工业过程分析	(385)
12.5.2	环境污染与水质监测	(385)
12.5.3	生物发酵过程	(386)
12.5.4	药物溶出过程	(389)
	参考文献	(391)
	主题索引	(395)
	应用索引	(402)

第一章 绪 论

1.1 流动注射分析(FIA)技术的创立 及在现代分析化学发展中的作用

1.1.1 FI 创立的前提

分析化学在近六七十年的发展主要是一个不断充实新的检测技术(包括读出)的过程。然而作为分析化学和一切化学实验室中的基础操作的溶液处理,其技术与设备在这段时间中却变化甚少,大体上还沿用着 200 年前就已基本定型的操作模式。加液、稀释、过滤、搅拌、定容、吸样、滴定等手工操作仍是每个化学实验室中最常见的操作。最原始的手工操作与最先进的电子计算机化的检测仪器在同一实验室中共存已属常见。这种状态严重阻碍了先进的检测仪器更好地发挥作用;一个分析过程中试样的处理往往占去整个分析时间的 90%。这种状况自然远远不能满足电子计算机时代对一个化验室所应该提供的信息量的要求。流动注射法正是为着解决这一矛盾在 70 年代中期出现的溶液处理技术的新观念。

1.1.2 FIA 前的溶液自动分析

西方国家远在 40 年代就有人试图通过机械手和传送带的技术路线来解决实验室中溶液处理的低效率。其结果总是形成的设备价格昂贵,又容易出现机械故障。由于在观念上没有超越手工间歇式操作的模式,即使工作正常,效率的提高也十分有限。这一途径从未得到真正的推广与普及。在 50 年代后期,在溶液自动分析领域出现了一次重要的变革。美国的 Technicon 等公司在

Skeggs^[1]提出的空气泡间隔式连续流动分析(segmented continuous flow analysis, SCFA)的基础上大力发展了名为 Auto-Analyzer 的溶液处理自动分析仪,第一次把分析试样与试剂从传统的试管、烧杯容器中转入管道中。试样与试剂在连续流动中完成物理混合与化学反应。这一新技术在 60 与 70 年代的西方得到了一定程度的普及,对化学实验室中溶液处理的基本操作的变革起到了推动作用。图 1.1 a, b 为间歇式自动分析与连续流动自动分析示意图。

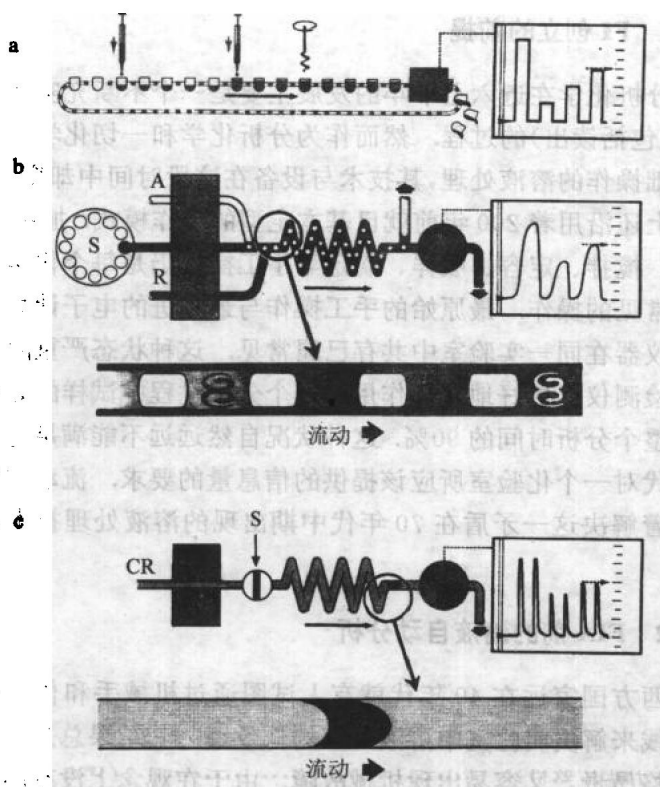


图 1.1 a, 模仿手工操作的间歇式自动分析系统。

b, 气泡间隔式连续流动分析系统。c, 流动注射分析系统。P, 泵; S, 试样; V, 注样阀; C, 载流; R, 试剂; D, 流通式检测器