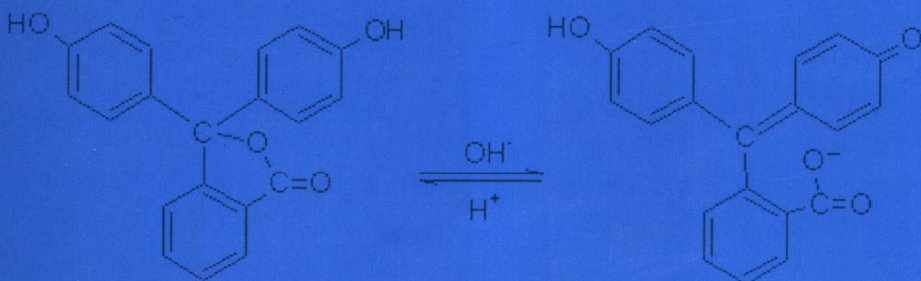


• 高等学校教学用书 •

# 高等分析化学

李建平 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

高等学校教学用书

# 高等分析化学

李建平 编著

北京

冶金工业出版社

2007

## 内 容 简 介

全书共分7章, 主要包括分析化学发展概述, 荧光和化学发光分析法, 有机试剂在分析化学中的应用, 动力学分析, 流动注射分析, 化学传感器和痕量分析及分析质量控制, 还介绍了分析化学的一些新理论、新概念、新技术及其应用。

本书可作为高等院校化学、应用化学、化学工程与工艺等专业“高等分析化学”课程和化学、应用化学专业硕士研究生“近代分析化学”课程的教材, 以及冶金、材料、环境、岩矿、卫生、食品等相关专业学生学习分析化学及仪器分析课程的参考资料。同时还可供分析测试工作者及相关人员阅读和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

高等分析化学/李建平编著. —北京: 冶金工业出版社,  
2007. 8

高等学校教学用书

ISBN 978-7-5024-4299-6

I. 高… II. 李… III. 分析化学—高等学校—教学  
参考资料 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 112203 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)  
责任编辑 王之光 (电子信箱: zgwang2010@sina.com) 美术编辑 李 心  
版面设计 张 青 责任校对 王永欣 李文彦 责任印制 丁小晶  
ISBN 978-7-5024-4299-6

北京铁成印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2007 年 8 月第 1 版, 2007 年 8 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 10.25 印张; 271 千字; 154 页; 1-3000 册

22.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010) 65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

# 前 言

“高等分析化学”是近年来一些理科及工科院校中，为化学、化工类专业的本科生或分析化学、应用化学专业研究生设置的一门课程。开设本课程的目的，系着眼于分析化学学科的发展前沿，讲述“分析化学”、“仪器分析”等专业基础课及其他专业课中所未涉及，而又是分析化学领域当前颇受关注的方法和技术，这些方法和技术在分析化学学科的研究，以及各种涉及分析测试的领域得到了广泛的应用。

由于各院校化学、化工类专业的课程设置不尽相同，因而本课程的内容及体系各有不同的选择和取舍，我们根据理工科院校工业分析等相关专业方向的课程设置情况及教学大纲要求，结合多年的教学和科研的经验，选取那些在实际工作中较常用并且使用仪器装置较简单的方法和技术作为本课程的内容。主要包括荧光分析法、有机试剂在分析化学中的应用、动力学分析、流动注射分析、化学传感器和痕量分析及分析质量控制等章节。在教材编写过程中，注重把“实用”和“浅显易懂”作为本书的主要特点。在讲授经典理论和方法的同时，注意各种方法的应用实例，适当介绍了分析化学的一些新理论、新概念、新技术及其应用。做到兼顾内容的系统性、科学性、先进性、新颖性和实用性。

本书可作为高等院校化学、应用化学、化学工程与工艺等专业“高等分析化学”课程和化学、应用化学专业硕士研究生“近代分析化学”课程的教材，以及冶金、材料、环境、岩矿、卫生、食品等相关专业学生学习分析化学及仪器分析课程的参考资料。同时还可供分析测试工作者及相关人员阅读和参考。

本书由桂林工学院教材建设基金资助出版。在编写、出版过程中，承蒙桂林工学院叶子裕、魏小平等老师的大力帮助和支持，在此表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，书中有不妥之处，敬请读者批评指正，以便今后进一步修改。

编著者  
2007年3月

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	1
1.1 分析化学发展概述 .....	1
1.1.1 痕量分析 .....	1
1.1.2 环境分析化学 .....	3
1.1.3 联用技术 .....	4
1.1.4 生物分析化学 .....	5
1.1.5 电子计算机的应用 .....	6
1.2 仪器分析概述 .....	6
1.2.1 仪器分析的发展史 .....	6
1.2.2 仪器分析的发展是多种学科交叉发展的结果 .....	7
1.3 分析仪器的组成及用途 .....	8
1.3.1 分析仪器的组成 .....	8
1.3.2 鉴定分子的仪器分析方法 .....	9
1.3.3 鉴定原子(及离子)的仪器分析方法 .....	9
1.3.4 分离用分析仪器方法 .....	9
<b>2 荧光和化学发光分析法</b> .....	11
2.1 荧光分析法 .....	11
2.1.1 荧光分析法基本概念 .....	11
2.1.2 荧光强度及影响因素 .....	15
2.1.3 仪器装置 .....	19
2.1.4 荧光分析测定方法、特点和应用 .....	20
2.2 化学发光分析 .....	23
2.2.1 分子发光分析法及其分类 .....	23
2.2.2 化学发光分析的基本原理 .....	24
2.2.3 化学发光反应的类型 .....	25
2.2.4 化学发光的测量装置 .....	29
2.2.5 化学发光分析的特点及应用 .....	30
<b>3 有机试剂在分析化学中的应用</b> .....	32
3.1 概述 .....	32
3.1.1 有机试剂在分析化学中的应用示例 .....	32

3.1.2 有机试剂的分类 .....	33
3.1.3 有机试剂与无机离子反应类型 .....	34
3.1.4 有机试剂的命名 .....	37
3.2 有机试剂的分子组成与分析性能 .....	39
3.2.1 有机试剂的分子组成及反应性能 .....	39
3.2.2 有机试剂的酸碱性及影响 .....	41
3.2.3 有机试剂的溶解度 .....	42
3.3 提高试剂选择性的途径 .....	44
3.3.1 改造试剂分子的结构 .....	44
3.3.2 改变反应条件 .....	45
3.4 有机试剂及金属螯合物的生色机理 .....	45
3.4.1 有机试剂的电子吸收光谱及影响 .....	45
3.4.2 金属配合物的电子吸收光谱 .....	48
3.5 表面活性剂及分析性能 .....	52
3.5.1 表面活性剂的分类 .....	53
3.5.2 表面活性剂的胶束及临界胶束浓度 .....	54
3.5.3 表面活性剂在光度分析中的应用 .....	54
3.6 生物分析试剂简介 .....	56
3.6.1 生命化学分析与生化试剂概述 .....	56
3.6.2 生化试剂分类 .....	56
3.6.3 主要生化试剂简介 .....	57
<b>4 动力学分析 .....</b>	<b>64</b>
4.1 概述 .....	64
4.1.1 动力学分析法概念 .....	64
4.1.2 动力学分析法的特点 .....	64
4.1.3 动力学分析法分类 .....	65
4.2 动力学分析法的一些概念 .....	66
4.2.1 指示反应和指示物 .....	66
4.2.2 催化反应和催化剂 .....	67
4.2.3 活化剂与抑制剂 .....	68
4.3 动力学分析的基本原理 .....	69
4.3.1 化学反应速率及其方程式 .....	69
4.3.2 催化反应速率方程式 .....	71
4.3.3 影响反应速度的主要因素 .....	72
4.3.4 反应速率的测量 .....	73
4.4 定量分析 .....	74
4.4.1 定量分析关系式 .....	74
4.4.2 定量分析方法 .....	75

4.5 催化动力学光度法 .....	77
4.5.1 直接法和间接法 .....	77
4.5.2 催化动力学分光光度法的灵敏度和选择性 .....	79
4.5.3 分析应用 .....	81
4.5.4 催化动力学光度法研究现状 .....	82
4.6 速差动力学分析法 .....	82
4.6.1 基本原理和数据处理方法 .....	82
4.6.2 速差动力学法中的反应类型 .....	85
4.6.3 速差动力学分析特点与应用 .....	85
4.7 酶催化动力学分析方法 .....	85
4.7.1 酶活性及其单位 .....	86
4.7.2 酶分析法的机理和基本方程式 .....	86
4.7.3 影响酶催化反应速率的主要因素 .....	87
4.7.4 酶活性的计算 .....	88
4.7.5 酶催化分析的应用简介 .....	89
5 流动注射分析 .....	90
5.1 概述 .....	90
5.2 基本装置和操作 .....	92
5.2.1 泵 .....	92
5.2.2 进样阀(注入阀) .....	93
5.2.3 管道、连接器 .....	94
5.2.4 混合圈 .....	94
5.2.5 流通池 .....	95
5.3 流动注射分析的分散理论 .....	95
5.3.1 流动注射分析系统的分散模型 .....	95
5.3.2 影响分散度的因素 .....	97
5.3.3 流动注射分析与连续流动分析比较 .....	100
5.4 流动注射分析的实验技术 .....	101
5.4.1 样品注入技术 .....	101
5.4.2 分离富集技术 .....	104
5.4.3 带反应柱的 FIA .....	105
5.4.4 同时分析 .....	106
5.4.5 停留技术 .....	107
5.4.6 不稳定试剂的应用 .....	109
5.4.7 梯度稀释 .....	110
5.5 流动注射分析的应用 .....	111
5.5.1 FIA-光度分析 .....	111
5.5.2 FIA-化学发光分析 .....	113

5.5.3 FIA-原子光谱分析 .....	114
5.5.4 FIA-电化学分析 .....	115
<b>6 化学传感器 .....</b>	<b>119</b>
6.1 光导纤维传感器及原理 .....	119
6.1.1 光导纤维 .....	119
6.1.2 光纤传感器 .....	120
6.2 光导纤维传感器特点及应用 .....	122
6.2.1 光纤传感器的特点 .....	122
6.2.2 应用前景 .....	123
6.3 生物传感器及基本原理 .....	123
6.3.1 生物传感器分类 .....	124
6.3.2 生物传感器结构 .....	124
6.3.3 生物传感器原理 .....	125
6.4 生物传感器分类介绍 .....	127
6.4.1 酶传感器 .....	127
6.4.2 微生物传感器 .....	128
6.4.3 组织传感器 .....	130
6.4.4 免疫传感器 .....	132
6.5 生物传感器的特点 .....	133
<b>7 痕量分析及分析质量控制 .....</b>	<b>134</b>
7.1 痕量分析中的检出限、精密度和准确度 .....	134
7.1.1 准确度 .....	134
7.1.2 精密度 .....	136
7.1.3 检出限 .....	138
7.2 痕量分析中的沾污控制 .....	140
7.2.1 痕量分析中沾污控制的重要性 .....	140
7.2.2 沾污的来源 .....	140
7.2.3 痕量分析中的损失问题 .....	146
7.3 无机痕量分析的分离与富集 .....	147
7.3.1 分离与富集的必要性及特点 .....	147
7.3.2 如何选择和评价分离、富集技术 .....	148
7.3.3 常用的一些分离富集方法 .....	149
7.4 分析质量控制和分析质量保证 .....	152
7.4.1 分析质量控制 .....	152
7.4.2 分析质量保证 .....	153
<b>参考文献 .....</b>	<b>154</b>



# 1 绪 论

## 1.1 分析化学发展概述

自 20 世纪以来, 由于近代科学技术的发展, 相邻学科之间相互渗透, 分析化学的发展经历了三次巨大的变革, 大体上可划分为三个时代。

(1) 化学分析。20 世纪初期, 以化学分析为主, 可以定量测定到 0.1% ~ 0.2% 的组分。含量低于上述组分, 只能定性分析确认其存在, 但不能定量测定。

(2) 仪器分析。20 世纪 40 ~ 50 年代, 第二次世界大战前后, 核材料和半导体电子材料的发展, 提出了大量痕量分析的新要求, 促进了分析化学中物理方法的发展, 一些简便、快速、灵敏的仪器分析方法, 逐步取代了烦琐费时的经典化学分析方法, 进入了近代痕量分析时代。将测定组分的含量大于 1% 的称为大量 (或常量) 组分; 含量在 0.01% ~ 1.0% 的称为少量 (或微量) 组分; 含量小于 0.01% 的称为痕量组分。

(3) 现代分析科学。20 世纪 70 年代末到现在, 以计算机和化学计量学的应用为主, 提供物质更全面的信息, 进入了计算机信息时代。现代分析技术检出限已有重大改善, 可以测定 pg ( $10^{-12}$  g) 甚至 fg ( $10^{-15}$  g) 级的痕量组分。现代分析科学吸取了当代科学技术的最新成就 (化学、物理、数学、电子学、生物学等), 利用物质一切可以利用的性质 (光学、电学、磁学、热学、声学等), 建立表征测量的新方法、新技术, 开拓了新领域。

现代分析化学的重点领域主要有以下几个方面。

### 1.1.1 痕量分析

随着科学技术的发展, 痕量组分在材料科学、环境科学、生命科学等领域的作用, 已越来越引起人们的重视。因此痕量组分的测定 (痕量分析) 是现代分析化学中引人注目的前沿课题之一, 由于被测组分的含量太低, 不仅要求其测定方法具有很高的灵敏度, 一定的准确度和选择性, 而且还有许多较为特殊的问题和困难需要予以注意和克服, 而后者在一般的分析化学课程中很少涉及, 但这些问题在进行痕量分析时必须重视, 因此是本课程所要讨论的内容。

20 世纪 40 年代, 在第二次世界大战中, 美国制造原子弹, 建立原子反应堆, 提纯核材料, 使痕量分析成为分析化学中最重要的领域。高技术核材料要求“核纯”, 由于钐、铀、钚等稀土元素具有很高的热中子俘获截面, 必须仔细提纯除去。如原子反应堆使用的高纯石墨材料, 上述杂质含量必须低到 0.1ng/g 级。第三代高分辨率锗辐射探测器采用高纯金属锗制备, 其杂质含量低达 pg/g ( $10^{-12}$  g/g) 级。这些高纯材料的提纯过程, 必须依赖高灵敏度的痕量分析方法, 对其纯度作出可靠的评价。

20 世纪 50 年代初期, 电子学中半导体材料崛起, 观察到半导体的电性能与杂质含量有关。由于重金属杂质具有电活性, 严重降低单晶硅中载流子寿命, 所以其含量需在 1ng/g 或 0.1ng/g 以下, 测定杂质含量在  $10^{-6}\%$  ~  $10^{-8}\%$  或更低。半导体材料使人们认识到痕量元素在超纯材料中的重要性, 从而开辟了痕量分析的新时代。

现在最纯的单晶硅已经达到 10 万亿个硅原子中只有 3 个杂质原子，即杂质含量为 0.3pg/g。

光导纤维传导的光通讯，在声讯技术方面是划时代的重大突破。光导纤维材料中某些有色金属如铁、锰、钒、铜、钴、镍、铬等杂质吸收光，降低光的传导效率。因此光导纤维的通讯容量取决于光导纤维的纯度。一般要求将这些杂质的含量控制在 ng/g ~ pg/g (ppb ~ ppt) 级。这一新技术的发展，往往与光导纤维材料中痕量杂质的准确测定密切相关。

高度集成化的半导体器件对水的纯度提出了越来越高的要求。现行电子工业部颁标准所提出的小于 0.5ng/g 离子浓度已满足不了微电子工业发展的需要，目前需要监测低至 0.01ng/g 的离子浓度和 10ng/g 左右的杂质气体浓度，但我国尚无满足要求的分析实验室，不得不将水样送国外实验室分析。

在高技术材料研究中，痕量元素分析不仅需要控制痕量元素的含量，而且需要了解元素的状态、结构及空间分布情况。从组成到形态分析，从总体到微区分析，从整体到表面、分布及逐层分析，从宏观组分到微观结构分析，从常量到微量及微粒样分析等。在高技术材料分析中已经广泛采用各种分析技术 (图 1-1)，对材料的组成、分布、结构等进行表征测量。

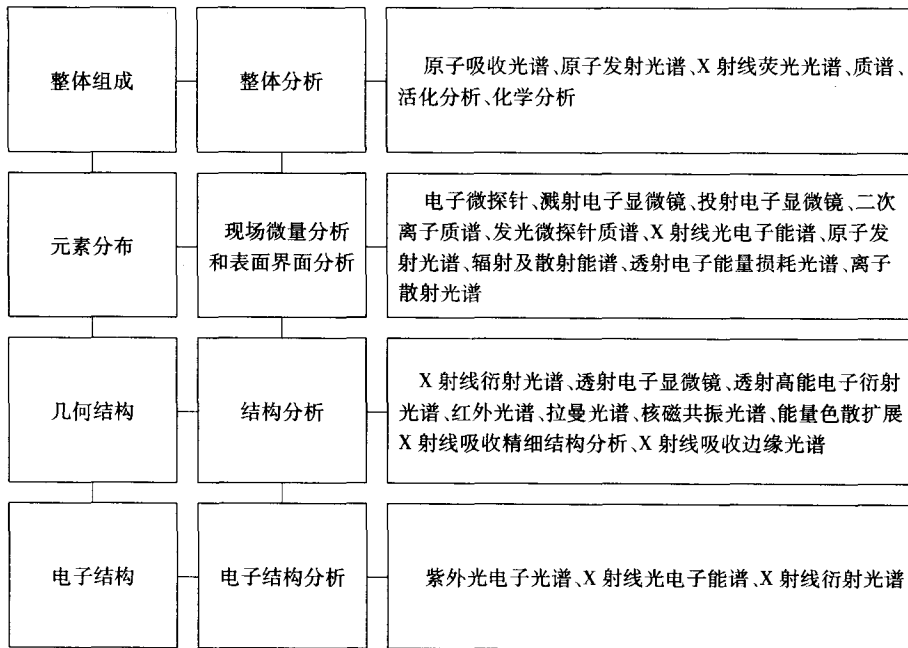


图 1-1 材料分析的各种技术

20 世纪 80 年代涌现出两项世人瞩目的尖端研究——高温超导材料及室温核聚变，分析方法的灵敏度和可靠程度，已被认为是深入探讨其理论的基础及解决争论的关键。在高温超导材料研究中，已经深入到材料的组成及结构分析的探讨中。而室温核聚变由于有关产物分析的灵敏度和准确度缺乏可靠性，难以重复，已被基本否定，而处于冷落状态。由此也可看出，发展现代痕量分析化学的重要性。

现代高技术材料科学的迅速发展，为痕量分析化学提出了一系列新课题。如微电子工业中超大规模集成电路组件，已经采用微型纳米 (nanometer,  $10^{-9}m$ ) 技术，出现了所谓纳米材料、纳米结构、纳米工程等一个新领域。纳米尺度晶体管器件大小只有 25nm，相当于一根头发直径的 1/3000，比 100 个原子排列起来稍大一点。这种崭新的微电子学正处于研究阶段，如

果成功,由它制造出的新型计算机的计算速度将会提高几个数量级,能对人类语言、复杂的视觉图像,做出智能判断。

微型纳米材料由于试样微小,已经无法采样进行微区、表面及状态的表征和测量,使微粒及微区分析成为现代分析化学中最有发展潜力的领域之一。近来发展的场发射枪聚焦电子束的电子显微技术,已经使横向分辨高达0.5nm,可做厚度为2~3个原子层的表征测量。利用场离子显微技术进行原子微探针分析,可分辨单个原子。由于试样向微型化发展,利用微束技术在微区进行痕量分析是发展微区、表面、纵深剖析的重要研究方向。新近发展的电子扫描显微技术已可观察单个原子运动轨迹。这些新技术对于微电子材料、半导体材料、薄膜材料的研究和发展,具有十分重要的意义。

### 1.1.2 环境分析化学

20世纪60年代以来,环境污染所造成的危害引起人类极大的关注。过去人类的健康依赖于对传染病的预防和治疗,现在环境污染已成为死亡的主要原因,如癌症、心血管病、动脉硬化等。世界上每年死于癌症的有500多万人,其中80%~90%由环境污染而致死。如80年代以来,在日本,癌症已取代中风,成为死亡的主要原因,1984年有18万人死于癌症,占死亡率的25%。据“国际吸烟和癌症会议”估计,到20世纪末,世界上约有100万人死于吸烟引起的肺癌。

人体从环境中接触致癌物,潜伏期平均为15~20年。因此系统研究环境污染对人体的毒性作用很困难。如众所周知的公害日本水俣病(汞中毒),早在1953年就在该地区发现这种畸异病的症状,到1968年才确认是痕量甲基汞中毒所致,长达15年之久。富山市骨痛病(镉中毒),发现于1910年,直到1967年才弄清是炼锌厂废水带来痕量镉的污染所引起的,长达57年。

至今人们已知的化学物质已达1000余万种,而且新的化合物仍在以指数速度方式增长,每7~8年翻一倍。化学产品年产量已超过5亿t,大量废水及废渣导致环境污染。

环境退化及其所伴随对人体健康的威胁和生态系统的破坏,已在全球大规模出现。人们对于保持环境质量的重要性已有深刻认识,但保护环境需要充分的知识,如在我们的空气、水、土壤和食品中,存在哪些有害物质,这些物质来自哪里。显而易见,解决上述问题,分析化学家应起核心作用,了解环境中存在哪些物质,需要分析化学家研究和发 展高灵敏、高选择性的分析技术。分析化学家应与气象学家、海洋学家、生物学家、水文学家、气候学家等开展合作研究,追根求源,起到“眼睛”的侦察作用。把“检测变成保护”,一切环境保护战略均应立足于真实的规定有害标准值,以及在有害物质的存在量远未达到该有害标准值之前就能检测出。提前检测出该有害物质,就可以把检测和保护等同起来。由此可见环境分析的重要性。

化学元素中已知砷、镉、铍、钷为致癌元素,镭、铀、钍等放射性元素也是致癌元素,国际癌症研究机构(IARC)对致癌元素及其化合物的危险性曾做过较全面的评价,如砷是人们所共知的剧毒物,但元素砷是无害的,三氧化二砷(砒霜)及砷酸盐类有剧毒。1956年世界上最大的砷中毒,即日本“森永奶粉”事件,是由于生产奶粉时添加乳质稳定剂磷酸二氢钠中含3%~6%As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>所致中毒。现在研究表明,含砷药物(如666等)、含砷量高的饮用水及砷职业环境会引起皮肤癌。台湾台南地区居民长期饮用含砷量高(0.24×10<sup>-6</sup>~0.96×10<sup>-6</sup>)的井水,发现慢性砷中毒,即所谓“黑脚病”流行,皮肤色素沉着变黑,角化肥厚,龟裂性溃疡,有的恶变成皮肤癌。

镉的污染同样带来危害,实验表明,镉是唯一能引起大白鼠高血压的痕量元素。高血压在

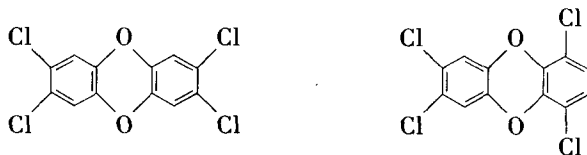
西方国家成为一种常见的多发病，据报道，美国 28 个城市中高血压的死亡率和空气中传播的镉量有密切关系。香烟中的镉含量为每支 1 ~ 2 $\mu\text{g}$ ，吸烟时有 70% 进入烟雾，每天吸一包烟，在人体内将积累 1.5 $\mu\text{g}$  镉，每年积累 0.5mg 镉。

稀土元素中钷及铈具有致癌作用，进入人体后排出速度慢，具有长期积累的作用。我国稀土资源极为丰富，随着稀土的推广应用，稀土元素已进入生活环境。如稀土微肥对农作物有较明显的增产效果，现已进行大面积农田试验；还有加稀土的铁锅、化妆品、毛线等等。由于某些稀土元素的致癌作用，长期毒性试验尚在进行中，就急功近利大规模地推广应用，实堪忧虑。

痕量元素在环境或毒理方面的影响与其存在形式密切相关，元素的化学形态可划分为三大类：元素、元素无机化合物、元素有机化合物。某一元素的不同化学形态都具有不同的环境分布和毒害。因此，在环境科学中有关元素形态的研究日益重要，元素形态分析也在迅速发展，已成为环境科学中的研究热点。

### 1.1.3 联用技术

联用分析技术已成为当前仪器分析的重要发展方向。将几种分析方法结合起来，其中特别是将一种分离手段（如色谱分析方法）和一种检测方法结合组成的联用分析技术，不仅有可能将它们各自的优点汇集起来，起到方法间的协同作用，从而提高方法的灵敏度、准确度及分辨能力，同时还可能获得两种方法各自单独使用时所不具备的某些功能以得到更多、更全面的信息。例如，在环境科学研究中，分析化学家面临的挑战是需要很多无害化合物的复杂混合物中测定某一特定的痕量化合物。例如二噁英（dioxin）家族中的四氯二噁英（TCDD）有 22 种异构体，其中毒性最大的 2, 3, 7, 8-四氯二噁英比次毒性的 2, 3, 6, 9-四氯二噁英的毒性高 1000 倍。应用色-质联用技术能分离测定  $10^{-12}\text{g/g}$  (ppt) 级 22 种四氯二噁英的异构体。



2, 3, 7, 8-四氯二噁英

2, 3, 6, 9-四氯二噁英

联用分析法定义为“由合适的接口把两个分开的分析技术连接起来，一般还靠一台计算机把所有的东西都连接起来”。联用法起到增加定性分辨能力、增加分离能力以及能体现出方法之间的协同效应。目前，联用较多的是色谱与光谱之间的结合。原子光谱与色谱结合可提供色谱峰的元素信息；质谱、红外光谱、拉曼光谱、核磁共振波谱、紫外光可见光谱以及荧光光谱等与色谱结合可提供色谱峰的分子结构信息。此外，有热重分析与傅里叶红外光谱的联用和流动注射分析与原子吸收光谱或电感耦合等离子体质谱的联用；也有一个分离技术和两个光谱仪联用的，如：气相色谱-质谱-红外光谱的联用仪和液相色谱-质谱-质谱的连用仪。气相色谱-质谱-红外光谱的特点是有些异构体进行质谱鉴定时不能给出确切的结构式，这时可利用异构体在红外光谱上的不同出峰位置给予区别，再与标准谱图对照后就可给出较确切的鉴定结果。液相色谱-质谱-质谱联用仪的特点是与两台质谱仪联用后可大大提高质谱的灵敏度和选择性，而且只需要很少量的样品净化工作量，因此由色谱得到的峰不一定要求得到 100% 的分离。

在水质监测中，美国环境保护局建立了气相色谱-质谱法测定水中痕量有机物质的方法。仅此项测定，每年花费 1 亿美元。但很多有机化合物不具挥发性，气相色谱法不能检测出；有些有机化合物的质谱尚无谱图可查，结果约有一半有机化合物未能测出。他们认为液相色谱与

多种光谱法联用, 将是适宜的方法。

日本已经建立河水、海水中有益元素及某些痕量元素分析方法。但方法的灵敏度和选择性均欠理想。美国环境保护局采用高灵敏度的等离子体-质谱 (ICP-MS) 法检测湖水中 45 种元素, 检测限一般达到 0.2ng/mL。应用此法对美国东部 118 个湖泊中 45 种元素进行测定的结果, 在所有湖泊中都能检测出的元素仅 5~6 种, 80% 湖水中待测元素约有一半未检测出。需将湖水浓缩 10~1000 倍, 才能检测出全部元素。他们认为在环境分析中, 由于试样的复杂性, 应采用多种联用技术 (表 1-1), 才能满足复杂的多种多样的分析要求。

表 1-1 联用技术在环境分析中的应用

检测器	分离单元	环境分析中的应用
FT-IR	HPLC, SFC	多组分 (非挥发及热不稳定性) 分析
NMR	GC, HPLC, SFC	多组分 (半挥发及非挥发性) 分析
FT-IR/MS	HPLC, SFC	多组分 (非挥发及热不稳定性) 分析
ICP-MS	HPLC, FIA	形态分析, 同位素稀释, 复杂样品分析
FAB/MS	HPLC, SFC	多组分 (低质子亲和的非挥发性) 分析

#### 1.1.4 生物分析化学

20 世纪 80 年代兴起的生命科学, 它涉及生物特别是人的生长、生殖、代谢、疾病、衰老及死亡等生命现象。由于蛋白质、核酸等生物分子的人工合成, 以及组成、结构与功能间关系的研究, 揭示了生命过程的奥秘, 生命科学的研究向分子水平发展, 进入了一个崭新的阶段。自 1982 年以来, 生命科学研究中涉及的生物工艺学、基因工程、分子生物学和遗传学的影响, 对分析化学家提出了挑战。生命科学的发展正在促进分析化学的发展。1987 年, 在美国国家标准局 (NBS) 召开的“痕量分析讨论会”上, 研讨了痕量分析化学的过去、现在和未来, 认为痕量分析的重点已从环境问题方面转移到生物分析化学方面。

美国匹兹堡分析化学及应用光谱会议是世界分析化学方面最大的学术会议, 被誉为“世界分析化学及分析仪器的窗口”, 可以观察到分析化学的发展动向。1989 年以来的历届会议上交流的论文中, 生物分析及生命科学的论文数量逐年增加, 在生物分析及生命科学中应用最多的色谱、质谱、电化学、红外光谱等分子分析方法居于前列。他们的论文总数已超过会议论文总数的一半。无机分析中应用最多的原子分析方法, 如原子发射光谱、原子吸收、X 射线荧光光谱已退居次要地位, 在论文总数中不到 10%。专题讨论也反映了这一发展动向, 生物分析及生命科学以及与其关系密切的色谱、质谱、电化学分析的专题讨论会最多, 占专题讨论会总数一半以上。其中, 1989 年会议的主题是 90 年代中分析化学在生物工程及生物药物领域中的作用。美国 Bristol-Myers 生物工程副主席 R. Elander 向分析化学家呼吁: 生物化学家通过遗传工程已有大量实用的蛋白质可提供给人类。在 20 世纪 90 年代中, 蛋白质工程肯定会全部走向为消费者服务。但在 10 万个有用的人体蛋白质中, 已知的结构仅 2000 个 (占总数 2%)。人们开始懂得蛋白质的第一代结构, 但对于第二、第三和第四代结构知道得很少。酶化学家十分需要生物传感器及控制分析。在化粪池中进行深度发酵, 使大肠杆菌产生人体蛋白质, 这是在非常肮脏的环境中工作。目前还没有性能可靠的控制 pH 值、溶解氧及氧化还原的在线传感器, 来监测生物反应器内反应进行的程度。世界上已有 860 个生物工程公司, 其中有一半在美国。生物工程产品要求无毒、保证质量, 必须经过严格的分析检验。由于缺乏先进的分析方法和分析仪器, 目前获得批准生产的生物工程新产品每年仅有 1~2 个, 只有分析化学家和生物化学家

紧密合作,才能促进生物工程及生物药物的发展。

所有生命过程都是通过生物大分子(包括酶、核酸和受体)和各种不同结构的小分子(如激素、神经传导物质、神经调节物质和微量元素等)之间的相互作用而调节。人们控制复杂生物过程的能力,依赖于在分子水平上对生物过程的了解程度。所以化学正处于能对生理学、医学做出重要贡献的地位。如在癌症的研究方面,人们发现当正常细胞转变成恶性癌细胞时,其生长异常,体内无限制的增长,对生命造成威胁。近年来在癌症研究中最引人注目的进展,是发现在正常细胞中有导致细胞恶化的基因。这类基因与正常细胞转化为恶性细胞病毒的基因(癌基因)相似或相同。分析化学家能够测定正常基因和致癌基因的核苷酸序列,当细胞的一个基因中的一个核苷酸被改变时,就能使基因产物中一个特定的氨基酸被另一氨基酸所取代,结果使正常细胞转变成恶性细胞。在分子水平上分析鉴定正常细胞与癌细胞的蛋白质之间的差异,为研制新的抗癌药物提供了基础,能更合理地研究新的治疗方法。现在对癌的起源和癌症的化学治疗都已取得富有成效的进展。

美国是西方工业和科学技术最发达的国家,它在分析化学领域也处于国际领先地位。美国分析化学杂志是具有国际一流学术水平的学术刊物,引用率最高,发行量最大,其发行量35000份,超过美国所有其他化学学术刊物。据美国分析化学杂志统计,从应用领域分类:20世纪40~50年代的研究报告主要应用于材料科学,1961~1979年环境分析处于高潮达到28%,1988~1989年生物分析及生命科学由微不足道(过去未统计)迅速上升到10%,环境分析已下降到10%。中国、苏联和日本的分析化学杂志则仍以材料分析为主,其次是环境分析,而生物分析及生命科学的研究尚未引起足够的重视,发表的有关文章仍较少(2%~6%)。

世界各发达国家都将生命科学列为优先发展领域,而美国居领先地位。据美国国家科学基金会(NSF)统计资料,1990年美国大学的研究及开发经费为134亿美元,生命科学研究经费占54%、化学研究经费仅占5%。美国大学的化学家为了获得充分的经费,纷纷投入生命过程中化学的研究,已经形成了生物无机、生物分析、生物有机、生物物理化学等生命化学新领域。我国在2000年前发展高科技战略规划中,也将生物技术列为7个重点领域之一。生命科学的发展已经向分析化学提出了新的挑战。

### 1.1.5 电子计算机的应用

电子计算机,特别是微机的引入是20世纪70年代中期开始的,到70年代末期已得到普遍应用,现已成为先进分析仪器的必备组成部分,计算机的应用可使操作和数据处理快速、准确与简便化,较大型计算机的应用已使分析仪器和分析方法大为改观,出现了分析仪器的智能化。各种傅里叶变换仪器相继问世,如FT-IR、FT-MS、FT-NMR等,比传统的仪器具有更多的功能和优越性,如提高灵敏度、快速扫描、便于与其他仪器联用等。计算机技术还使许多以往难以完成的任务,如实验室自动化、谱图检索、数理统计轻而易举地完成。近年来由于计算机和计算科学的发展以及数学向分析化学的渗入,引起了一门新学科的出现,这就是化学计量学,它是利用数学和统计学的方法设计或选择最佳的测量条件,并从分析测量中获得最大程度的化学信息,以协助分析化学家解决越来越多的问题,因而受到重视。

## 1.2 仪器分析概述

### 1.2.1 仪器分析的发展史

仪器分析的发展与分析仪器的发展息息相关,分析仪器的历史大约有70多年:

从20世纪20年代开始,最早的仪器是较简单的设备,如天平、滴定管等。分析工作者用目视和手动的方法一点点地取得数据,然后做记录,分析人员介入了每一个分析步骤。

1930~1960年间,人们使用特定的传感器把要测定的物理或化学性质转化为电信号,然后用电子线路使电信号再转化为数据,如当时的紫外及红外光谱、极谱仪等,分析工作者用各种电钮及各种开关来使上述电信号转化到各种表头或记录器。

到1960年以后微机的应用,也就形成了第三代分析仪器。这些计算机与分析仪器相连,用来处理数据。有时可以用计算机的程序送入简单的指令,使分析仪器自动处于最佳操作条件,并监控输出的数据。但脱离了计算机,当时的分析仪器还可以独立工作。一般要求工作者必须对计算机十分熟悉才能使用这类系统。

微处理机芯片的制造成功,进一步促进了第四代分析仪器的产生。微处理机是该仪器中一个不可分割的部件,直接由分析工作者输入指令,同时控制仪器并处理数据,并以不同方式输出结果,同时也可以对仪器的各部件进行诊断。数据处理速度及内存量的增加使数据的接收及处理非常快速。新的技术如傅里叶变换的红外光谱仪和核磁共振仪的相继出现,都是用计算机直接操作并处理结果的。有时可以仅用一台计算机同时控制几台分析系统,键盘和显示屏代替控制钮、数据显示器等。某一特定分析方法的各种程序及参数都预先储存在仪器中,操作更为简单。

第五代分析仪器始于20世纪90年代,此时计算机的价格/性能比进一步改进,因而有可能采用功能十分完善的个人计算机来控制第四代分析仪器。因此分析工作中必不可少的制样、进样过程都可以自动进行。已经有一些仪器制造商可以提供工作站,其中包括各种制样技术,如稀释、过滤、抽提等模式,样品在不同设备中的移动可以用流动注射或机器人进行操作。目前对于环境样品的分析已有这类标准模式的全自动仪器出售。高效的图像处理可以让工作及监控分析过程自动进行,并为之提供报告及结果的储存。

### 1.2.2 仪器分析的发展是多种学科交叉发展的结果

仪器分析的发展与社会及科技的要求相适应。以下20余位在不同时期荣获诺贝尔奖的科学家,他们的获奖内容都与分析仪器的发明或深入研究有关。这些科学家分布在物理、化学等各个领域,由此也可以看出,分析仪器的发展是多种学科交叉发展的结果,从他们在不同时期的发现也可以看出分析仪器的大致发展进程。

- (1) 1901年, W. C. Rontgen, 首先发现了X射线的存在。
- (2) 1901年, J. N. Van't Hoff 发现了化学动力学的法则及溶液渗透压。
- (3) 1902年, S. Arrhenius 对电解理论的贡献。
- (4) 1906年, J. J. Thomson 对气体电导率的理论研究及实验工作。
- (5) 1907年, A. A. Michelson 首先制造了光学精密仪器及对天体所作的光谱研究。
- (6) 1914年, M. Von Lane 发现结晶体X射线的衍射。
- (7) 1915年, W. H. Bragg 及 W. L. Bragg 共同采用X射线技术对晶体结构的分析。
- (8) 1917年, C. G. Barkla 发现了各种元素X射线辐射的不同。
- (9) 1922年, F. W. Aston 发明了质谱技术可以用来测定同位素。
- (10) 1923年, F. Pregl 发明了有机物质的微量分析。
- (11) 1924年, W. Einthoven 发现了心电图机制。
- (12) 1924年, M. Sieghahn 在X射线仪器方面的发现及研究。
- (13) 1926年, T. Svedberg 采用超离心机研究分散体系。

- (14) 1930 年, V. Raman 发现了拉曼效应。
- (15) 1939 年, E. O. Lawrence 发明并发展了回旋加速器。
- (16) 1944 年, I. I. Rabi 用共振方法记录了原子核的磁性。
- (17) 1948 年, A. W. K. Tiselius 采用电泳及吸附分析法发现了血浆蛋白质的性质。
- (18) 1952 年, F. Block 及 E. T. S. Walton 发展了核磁共振的精细测量方法。
- (19) 1952 年, A. J. P. Martin 及 R. L. M. Synge 发明了分配色谱法。
- (20) 1953 年, F. Zernike 发明了相差显微镜。
- (21) 1959 年, J. Heyrovsky 首先发展了极谱分析仪及分析方法。
- (22) 1979 年, A. M. Cormack 及 C. N. Hounsfield 发明计算机控制扫描层析诊断法 (CT)。
- (23) 1981 年, K. M. Sieghahn 发展了高分辨电子光谱仪。
- (24) 1982 年, A. Klug 对晶体电子显微镜的发展。
- (25) 1991 年, R. R. Ernst 对高分辨核磁共振方法的发展。

这些诺贝尔奖获得者都曾因在分析仪器方面的贡献而受到了人们的肯定, 也从另一方面反映了人类的进步与分析仪器的发展有着多么密切的关联。基础研究促进分析仪器的的发展, 而先进的分析仪器又是人类进步和基础研究不可缺少的工具。

## 1.3 分析仪器的组成及用途

### 1.3.1 分析仪器的组成

分析仪器 (analytical instrument) 是用来测定物质的组成、结构和某些物理及物理化学特性的装置或设备。分析仪器一般由信号发生器、检测器和信号工作站组成。信号工作站包括信号处理器、信号读出装置及相关联的计算机工作软件。部分常用分析仪器的基本组成见表 1-2。

表 1-2 常用分析仪器的基本组成

仪器名称	信号发生器	分析信号	检测器	输入信号	读出装置
可见分光光度计	样品、钨灯	衰减光强	光电倍增管	电 流	表头、记录仪
化学发光仪	样 品	相对光强	光电倍增管	电 流	打印机、显示器或工作站
气相色谱仪	样 品	电阻或电流	热导池或氢焰	电 阻	打印机、显示器或工作站
伏安仪	样 品	电位和电流	电 极	电位和电流	显示器或工作站
离子计	样 品	离子活度	选择性电极	电 位	显示器
库仑计	直流电源、样品	电 量	电 极	电 流	显示器

信号发生器使样品产生分析信号, 它可以是样品本身, 如分析天平的信号为样品的质量, 酸度计的信号就是溶液中的氢离子活度, 而分光光度计的信号发生器包括样品、入射光源和单色器等。

检测器是将某种类型的信号转变为可测定信号的装置, 如光电倍增管将光信号变换成便于测定的电流信号, 热电偶可以把辐射热信号转变为电压, 离子选择性膜电极则将离子的活度转换为电位信号等。

信号处理器通常是将微弱的电信号通过电子线路加以放大、微分、积分或指数增加, 使之便于读出或记录。



读出装置将信号处理器放大的信号显示出来，它可以是表针、记录仪、打印机、示波器、数显或计算机显示器。较高档的仪器通常装备有功能较齐全的全程工作站，通过多媒体软件对整个分析过程进行程序控制操作和信号处理，自动化程度较高。

### 1.3.2 鉴定分子的仪器分析方法

鉴定分子的仪器分析方法见表 1-3。

表 1-3 鉴定分子的仪器分析方法

方 法	主 要 应 用
紫外和可见分光光度法	芳香族和其他含双键的有机化合物，如丙酮、苯、二硫化碳、氯气、臭氧、二氧化氮和二氧化硫，稀土元素，有机化合物自由基和生物物质的测定
红外光谱	能鉴定功能团和提供指纹峰，可与已知标准谱图对比
拉曼光谱	可测水溶液，提供与红外光谱不同的功能团信息，如固体分子簇团的对称性
质 谱	能给出元素（包括同位素）和化合物的分子量及分子结构信息，可鉴定有机化合物
核磁共振波谱	结构测定和鉴定有机化合物，能提供分子构像和构型信息，能测定原子数
顺磁共振波谱	有机自由基测定，电子结合信息，还可研究聚合机理
X 射线衍射分析	鉴定晶体结构（特别是无机物、高聚物、矿物、金属半导体、微电子材料）
圆二色光谱	分析药物和毒物中对映体，高聚物的基础性研究
热分析	研究物质的物理性质随温度变化而产生的信息，广泛用于研究无机材料、金属、高聚物和有机化合物，表征高聚物性能变化，测定生物材料或药物的稳定性

### 1.3.3 鉴定原子（及离子）的仪器分析方法

鉴定原子（及离子）的仪器分析方法见表 1-4。

表 1-4 鉴定原子（及离子）的仪器分析方法

方 法	主 要 应 用	方 法	主 要 应 用
原子发射光谱	特别适宜于分析矿物、金属和合金	中子活化分析	精确定量，痕量和超痕量分析元素、大多数元素的同位素
原子吸收光谱	元素精确定量，金属元素痕量分析	电化学分析	具氧化还原性的金属离子
X 射线荧光光谱	特别适用于稀土元素，可测比硫重的元素	ICP-质谱	同位素分析，多元素同时测定，痕量元素分析

### 1.3.4 分离用分析仪器方法

实际的分析对象往往是复杂的，在测定某一组分时常受到其他共存组分的干扰，同时，分析方法的灵敏度具有局限性。解决这个问题的有效方法是对待测组分进行富集，富集过程也是分离过程。表 1-5 给出了分离用分析仪器方法。