

高等学校理工科化学化工类规划教材

国家精品课程教材

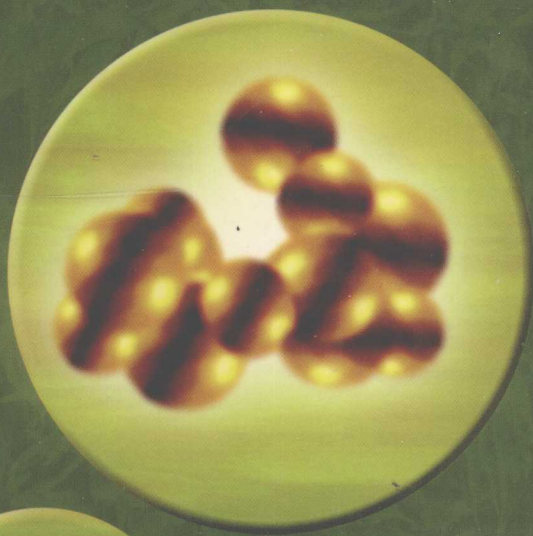
国家工科基础化学课程教学基地规划教材

仪器分析

INSTRUMENTAL ANALYSIS

刘志广 张 华 李亚明 编著

(第二版)



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

高等学校理工科化学化工类规划教材

国家工科基础化学课程教学基地规划教材

仪器分析

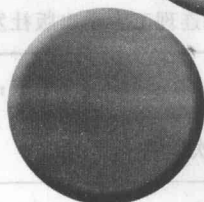
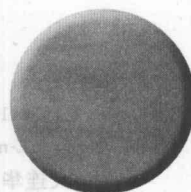
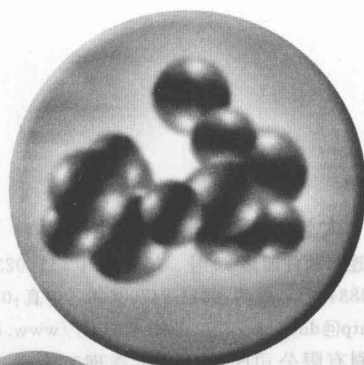
INSTRUMENTAL ANALYSIS

(第二版)

刘志广 张 华 李亚明 编著



0657
L7.1



大连理工大学出版社

DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析 / 刘志广, 张华, 李亚明编著. —2 版. —大连: 大连理工大学出版社, 2007. 2

ISBN 978-7-5611-2648-6

I. 仪… II. ①刘… ②张… ③李… III. 仪器分析—高等学校—教材 IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 020252 号

大连理工大学出版社出版

大连市软件园路 80 号 邮政编码 116023

发行: 0411-84708842 邮购: 0411-84703636 传真: 0411-84701466

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连华伟印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 185mm×260mm	印张: 27.5	字数: 619 千字
2004 年 8 月第 1 版		2007 年 2 月第 2 版
	2007 年 2 月第 2 次印刷	

责任编辑: 刘新彦 胡照琴	责任校对: 古 琴
封面设计: 宋 蕾	

ISBN 978-7-5611-2648-6

定 价: 39.80 元

第 2 版说明

本教材自 2004 年出版以来,受到了各兄弟院校同行和有关专家等广大读者的关心与支持,大家提出了许多有益的建议和宝贵的修改意见,谨借第 2 版出版之际,表示衷心感谢!

此次修订在秉承本教材原有特点的基础上,对第 1 版中存在的不足进行了修改,并重新编写了第 9 章“毛细管电泳分析法”和第 18 章“质谱分析法”。考虑到教学需要和学科发展,新增了“热分析法”、“流动注射分析法”和“微流控分析法”3 章内容,使得本教材的适用性更强,内容体系更趋完整。微流控分析法是近十几年来分析科学领域中出现的非常引人注目的成果,发展相当迅速。目前,该方面的内容在教材中尚不多见。本书增加这方面的内容并独立成章的目的,一是考虑其重要性和可持续发展的前景,保持教材内容与时俱进的特色;二是让学生深入了解学科发展动态,更有利于学生创新思维和创新能力的培养。

本书第 14~18 章由张华编写,其余各章由刘志广编写,全书由刘志广统稿。

多媒体已成为教学的有力工具之一。由于仪器分析课程自身的特性,多媒体在课程教学中更是发挥着重要作用。作者多年来从事分析化学多媒体教学软件的研究和开发工作,研制出版了多个分析化学多媒体教学软件,受到各兄弟院校同行的厚爱,在本教材再版之际,对与原教材配套的仪器分析电子教案也进行了全面改版。新版版面新颖、时代气息浓郁、特色突出且内容更加丰富,教材与电子教案配套使用将会相得益彰。需要者可通过以下方式与我们直接联系:

邮箱 jcjf@dutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编著者
2007 年 2 月

第1版前言

分析化学是发展和应用各种理论、方法、仪器、技术和策略以表征有关物质在空间和时间方面组成、性质与结构的化学信息学科,也是在近几十年经历了较大拓展的基础化学课程。分析化学课程内容与体系的变革促使仪器分析逐渐成为分析化学的主体,同时,仪器分析对科学研究和生产过程所产生的重要促进作用,使其成为综合性大学化学、环境、生物及相关专业的基础课程。

多位诺贝尔奖获得者为仪器分析内容的丰富与快速发展做出了杰出贡献,而仪器分析发展过程中始终贯穿着的创新性思维方式和探索精神对学生创新能力和科学素养的培养也显得十分重要。

本教材按照电化学分析、色谱分析、光分析与波谱分析的顺序编写。在绪论中增加了计算机与分析仪器和分析仪器的信息评价与处理等内容,以适应计算机在分析仪器中普遍使用的需要。电化学分析法中,将电位、电导、电重量、库仑分析等经典电化学分析内容整合在基础电化学分析一章内。色谱分析中增加了超临界流体色谱、激光色谱和场流分离等内容,考虑到高效毛细管电泳分析法的突出特点和快速发展而将其单独列为一章。光分析法中,将原子发射光谱分析和原子吸收光谱分析整合在原子光谱分析一章中,X-射线荧光光谱、能谱等表面分析方法整合在一章中,既有利于掌握其共性,也适应新材料研究工作需要。波谱分析部分重点放在仪器原理与谱图识别,增加了激光拉曼光谱、二维核磁及色谱-质谱联用等较多新内容。全书重点突出方法的原理和应用,理顺各分析法中的内在联系、特点与共性,避免繁杂,力求反映学科最新进展和热点领域,保持仪器分析课程内容的系统性和新颖性。本书可作为综合性大学化学系及相关专业的仪器分析课程的教材。

目前,多媒体教学方式已经逐渐被各高校普遍采用,对仪器分析教学和学习起到了积极作用。作者近年来在高等教育出版社出版了《仪器分析电子教案》、《仪器分析多媒体虚拟实验室》等多部教学软件,本教材即是在《仪器分析电子教案》的基础上扩展编写而成,两者配合使用可获得更好的教学效果。

本书在编写过程中,参考了国内外出版的一些优秀教材和专著,引用了其中某些数据和图表,在此向有关作者表示衷心感谢。

参加本书编写的有刘志广(第1~8、10~13章)、张华(第14~17章)、李亚明(第9、18章),全书由刘志广统稿。

赵国良教授与刘立新教授审阅了本书,提出了许多宝贵意见,在此表示衷心的感谢。限于作者的水平和能力,书中缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正并提出宝贵意见。作者联系方式 E-mail: analab@dlut.edu.cn; jcjf@dutp.cn。

编著者

2004年8月

目 录

第1章 绪 论 /1

- 1.1 概 述 /1
- 1.2 仪器分析分类与发展 /2
 - 1.2.1 仪器分析方法的分类 /2
 - 1.2.2 仪器分析的发展过程 /3
- 1.3 计算机与分析仪器 /4
 - 1.3.1 计算机对仪器分析发展的促进作用 /4
 - 1.3.2 分析仪器中的计算机应用技术 /5
- 1.4 分析仪器的信息评价与处理 /8
 - 1.4.1 信息和熵 /8
 - 1.4.2 分析化学实验中的信息量 /9
 - 1.4.3 分析仪器的最大信息量 /9
 - 1.4.4 仪器的效率和剩余度 /10
- 1.5 分析仪器的性能指标 /10
 - 1.5.1 信号与噪声 /10
 - 1.5.2 灵敏度与检出限 /11
 - 1.5.3 分辨率 /11

习 题 /12

第2章 电化学分析基础 /13

- 2.1 电化学分析概述 /13
 - 2.1.1 电化学分析法的特点 /13
 - 2.1.2 电化学分析法的分类 /14
 - 2.1.3 各种电化学分析法简介 /14
 - 2.1.4 电化学分析的主要应用领域 /15
- 2.2 化学电池与电极电位 /15
 - 2.2.1 化学电池 /15
 - 2.2.2 电极电位 /17
 - 2.2.3 液体接界电位与盐桥 /19
- 2.3 电极与电极类别 /20
 - 2.3.1 参比电极与指示电极 /20
 - 2.3.2 工作电极与辅助电极 /24
 - 2.3.3 极化电极与去极化电极 /24

- 2.3.4 微电极与化学修饰电极 /24

2.4 电极-溶液界面的传质过程与极化 /25

- 2.4.1 电极-溶液界面的传质过程与类型 /25
- 2.4.2 电极的极化与超电位 /25

习 题 /27

第3章 基本电化学分析法 /28

- 3.1 电位分析法 /28
 - 3.1.1 电位分析法的基本原理 /28
 - 3.1.2 离子选择性电极的特性 /35
 - 3.1.3 电位分析法的应用 /36
- 3.2 电重量分析法 /40
 - 3.2.1 电重量分析法原理 /40
 - 3.2.2 恒电流电重量分析法 /41
 - 3.2.3 控制阴极电位电重量分析法 /41
- 3.3 库仑分析法 /43
 - 3.3.1 库仑分析法的基本原理 /43
 - 3.3.2 电量的确定与电流效率 /43
 - 3.3.3 库仑滴定 /44
 - 3.3.4 微库仑分析法 /45

习 题 /46

第4章 伏安分析法 /48

- 4.1 经典极谱分析法 /48
 - 4.1.1 极谱分析法的一般过程 /48
 - 4.1.2 扩散电流理论 /50
 - 4.1.3 干扰电流与抑制 /54
 - 4.1.4 极谱分析法的应用 /55
- 4.2 现代极谱分析法 /57
 - 4.2.1 单扫描极谱法 /57
 - 4.2.2 交流极谱法 /58
 - 4.2.3 方波极谱法 /59
 - 4.2.4 脉冲极谱法 /59

- 4.2.5 交流示波极谱法 /60
- 4.3 溶出伏安分析法 /62
 - 4.3.1 溶出伏安分析法的基本原理 /62
 - 4.3.2 影响溶出峰电流的因素 /63
 - 4.3.3 操作条件的选择 /63
 - 4.3.4 溶出伏安分析法的应用 /64
- 4.4 循环伏安法 /64
 - 4.4.1 循环伏安法的基本原理 /64
 - 4.4.2 循环伏安法的应用 /65
- 4.5 专题 /66
 - 4.5.1 化学修饰电极 /66
 - 4.5.2 生物电化学分析法 /67
 - 4.5.3 光谱电化学分析法 /68
- 习题 /68

第5章 色谱分析基础 /70

- 5.1 色谱分析法概述 /70
 - 5.1.1 色谱分析法的特点、分类和作用 /70
 - 5.1.2 色谱基本参数与色谱流出曲线的表征 /71
 - 5.1.3 色谱一般分离过程与分配系数 /73
- 5.2 色谱理论基础 /76
 - 5.2.1 塔板理论 /76
 - 5.2.2 速率理论 /77
 - 5.2.3 分离度 /79
- 5.3 色谱定性与定量分析方法 /80
 - 5.3.1 色谱定性鉴定方法 /80
 - 5.3.2 色谱定量分析方法 /81
- 习题 /83

第6章 气相色谱分析法 /85

- 6.1 气相色谱仪 /85
 - 6.1.1 气相色谱仪结构流程 /85
 - 6.1.2 气相色谱仪主要组成部分 /86
- 6.2 气相色谱固定相 /87
 - 6.2.1 气固色谱固定相 /87
 - 6.2.2 气液色谱固定相 /88
- 6.3 气相色谱检测器 /91
 - 6.3.1 检测器类型及性能评价指标 /91
 - 6.3.2 热导检测器 /92
 - 6.3.3 氢火焰离子化检测器 /93
 - 6.3.4 电子捕获检测器 /95
 - 6.3.5 其他检测器 /95

- 6.4 气相色谱分离操作条件的选择 /96
 - 6.4.1 色谱柱及使用条件的选择 /96
 - 6.4.2 载气种类和流速的选择 /98
- 6.5 气相色谱应用技术 /99
 - 6.5.1 裂解气相色谱分析法的原理与应用 /99
 - 6.5.2 顶空气相色谱分析法的原理与应用 /100
- 6.6 毛细管气相色谱 /102
 - 6.6.1 特点 /102
 - 6.6.2 毛细管与毛细管色谱结构流程 /102
- 习题 /103

第7章 高效液相色谱分析法 /104

- 7.1 高效液相色谱仪 /104
 - 7.1.1 高效液相色谱仪结构流程 /104
 - 7.1.2 高压输液泵与高效分离柱 /105
 - 7.1.3 梯度淋洗装置 /105
 - 7.1.4 液相色谱检测器 /106
- 7.2 主要分离类型 /108
 - 7.2.1 液-固吸附色谱 /108
 - 7.2.2 液-液分配与化学键合相色谱 /109
 - 7.2.3 离子交换色谱 /110
 - 7.2.4 离子对色谱 /111
 - 7.2.5 空间排阻色谱 /112
 - 7.2.6 亲和色谱 /114
- 7.3 液相色谱的固定相与流动相 /114
 - 7.3.1 固定相 /114
 - 7.3.2 流动相 /116
 - 7.3.3 流动相的选择 /116
- 7.4 影响分离的因素与分离类型的选择 /117
 - 7.4.1 影响分离的因素 /117
 - 7.4.2 分离类型选择 /117
- 7.5 制备型液相色谱 /118
- 7.6 离子色谱分析法 /118
 - 7.6.1 离子色谱分析法概述 /118
 - 7.6.2 离子色谱的结构流程与装置类型 /119
 - 7.6.3 离子色谱分析法的应用 /120
- 习题 /122

第8章 超临界流体色谱及色谱分析新方法 /124

- 8.1 超临界流体色谱 /124

8.1.1	超临界流体色谱的基本原理	/124
8.1.2	超临界流体色谱仪的结构流程	/126
8.1.3	超临界流体色谱的应用	/127
8.2	激光色谱	/128
8.2.1	激光色谱的基本原理	/128
8.2.2	激光色谱的特点	/129
8.2.3	激光色谱的应用前景与发展	/129
习 题		/130

第9章 毛细管电泳分析法 /131

9.1	毛细管电泳的仪器装置	/131
9.1.1	毛细管电泳仪的基本结构与 流程	/131
9.1.2	进样系统	/132
9.1.3	检测器	/133
9.2	毛细管电泳的基本原理	/134
9.2.1	电泳和电渗	/134
9.2.2	柱效和分离度	/136
9.3	毛细管电泳的分离模式	/138
9.3.1	毛细管区带电泳	/139
9.3.2	胶束电动毛细管色谱	/139
9.3.3	毛细管凝胶电泳	/139
9.3.4	毛细管等速电泳	/139
9.3.5	毛细管等电聚焦	/140
9.3.6	毛细管电色谱	/140
9.4	影响分离度的因素	/141
9.4.1	工作电压的选择	/141
9.4.2	毛细管选择与温度控制	/141
9.4.3	毛细管电泳中的电解效应及分离介质的 选择	/142
9.5	毛细管电泳的应用	/143
9.5.1	离子化合物的分析	/143
9.5.2	在生物化学中的应用	/144
9.5.3	在手性化合物分离中的应用	/147
习 题		/149

第10章 光分析法基础 /150

10.1	光分析法概述	/150
10.1.1	光分析法及其基本特征	/150
10.1.2	电磁辐射的基本性质	/151
10.1.3	光分析法分类	/152
10.1.4	各种光分析法简介	/153
10.2	原子光谱与分子光谱	/155

10.2.1	原子光谱	/155
10.2.2	分子光谱	/157
10.3	光分析仪器与光学器件	/158
10.3.1	光分析仪器的基本流程	/158
10.3.2	光分析仪器的基本单元与 器件	/159
10.4	光分析法进展简介	/163
习 题		/164

第11章 原子光谱分析法 /165

11.1	原子发射光谱分析法	/165
11.1.1	原子发射光谱分析法的 基本原理	/165
11.1.2	原子发射光谱仪器类型 与结构流程	/168
11.1.3	原子发射光谱分析法的应用	/174
11.2	原子吸收光谱分析法	/176
11.2.1	原子吸收光谱分析法的 基本原理	/176
11.2.2	原子吸收光谱仪器类型与 结构流程	/179
11.2.3	干扰及其抑制	/183
11.2.4	原子吸收光谱分析法的应用	/185
11.3	原子荧光光谱分析法	/187
11.3.1	原子荧光光谱分析法的 基本原理	/187
11.3.2	原子荧光光谱仪器类型 与结构流程	/189
11.3.3	原子荧光光谱分析法的应用	/190
习 题		/190

第12章 X-射线光谱和表面分析法 /191

12.1	X-射线荧光光谱分析法	/191
12.1.1	X-射线荧光光谱分析法的基本 原理	/191
12.1.2	X-射线荧光光谱仪	/195
12.1.3	X-射线荧光光谱分析法的 应用	/200
12.2	X-射线衍射分析法	/201
12.2.1	X-射线衍射分析法的 基本原理	/201
12.2.2	粉末衍射分析法	/202
12.2.3	单晶衍射分析法	/202

- 12.3 光电子能谱与光探针分析法 /203
 - 12.3.1 光电子能谱分析法 /203
 - 12.3.2 X-射线光电子能谱分析法 /205
 - 12.3.3 紫外光电子能谱分析法 /207
- 12.4 电子能谱与电子探针分析法 /207
 - 12.4.1 Auger 电子能谱分析法 /207
 - 12.4.2 电子微探针分析法与扫描电子显微镜法 /210
- 12.5 离子散射能谱与离子探针分析法 /211
 - 12.5.1 离子散射能谱分析法 /211
 - 12.5.2 次级离子质谱分析法 /212
- 习 题 /213

第 13 章 分子发光分析法 /214

- 13.1 分子荧光与磷光分析法的基本原理 /214
 - 13.1.1 荧光与磷光的产生过程 /214
 - 13.1.2 荧光光谱的类型与基本特征 /216
 - 13.1.3 荧光的产率与分子结构的关系 /219
 - 13.1.4 影响荧光强度的环境因素 /220
- 13.2 分子荧光分析法 /221
 - 13.2.1 分子荧光仪器的结构流程 /221
 - 13.2.2 分子荧光分析法的应用 /221
- 13.3 分子磷光分析法 /222
 - 13.3.1 低温磷光与室温磷光的测量 /223
 - 13.3.2 分子磷光分析法的应用 /224
- 13.4 化学发光分析法 /225
 - 13.4.1 化学发光分析法的基本原理 /225
 - 13.4.2 化学发光反应的类型 /227
 - 13.4.3 化学发光分析测量装置与技术 /229
 - 13.4.4 化学发光分析法的特点及应用 /230

习 题 /231

第 14 章 紫外-可见吸收光谱分析法 /232

- 14.1 紫外-可见吸收光谱分析法基础 /232
 - 14.1.1 紫外-可见吸收光谱概述 /232
 - 14.1.2 紫外-可见吸收光谱的产生 /232
 - 14.1.3 光吸收定律 /233
- 14.2 紫外-可见分光光度计 /234

- 14.2.1 结构类型 /234
- 14.2.2 主要部件 /235
- 14.3 吸收带类型与溶剂效应 /235
 - 14.3.1 电子跃迁和吸收带类型 /235
 - 14.3.2 紫外-可见吸收光谱常用术语 /238
 - 14.3.3 溶剂对紫外-可见吸收光谱的影响 /240
- 14.4 重要有机化合物的紫外-可见吸收光谱 /242
 - 14.4.1 饱和烃 /242
 - 14.4.2 饱和烃衍生物 /243
 - 14.4.3 不饱和脂肪烃 /243
 - 14.4.4 羰基化合物 /245
 - 14.4.5 芳 烃 /248
- 14.5 影响紫外-可见吸收光谱的因素 /252
 - 14.5.1 立体效应 /252
 - 14.5.2 互变异构 /253
 - 14.5.3 溶液的 pH /254
 - 14.5.4 乙酰化位移 /254
- 14.6 紫外-可见吸收光谱的应用 /254
 - 14.6.1 紫外-可见吸收光谱提供的结构信息 /254
 - 14.6.2 紫外-可见吸收光谱在结构分析中的应用 /255
 - 14.6.3 紫外-可见吸收光谱的定量分析 /256
 - 14.6.4 导数分光光度法 /257
- 习 题 /259

第 15 章 红外吸收光谱分析法 /261

- 15.1 红外吸收光谱分析法基础 /261
 - 15.1.1 红外光谱概述 /261
 - 15.1.2 红外光谱基本知识 /261
 - 15.1.3 分子振动和特征振动频率 /263
- 15.2 红外光谱仪 /273
 - 15.2.1 色散型红外光谱仪 /273
 - 15.2.2 傅立叶变换红外光谱仪 /275
 - 15.2.3 试样的处理和制样方法 /277
 - 15.2.4 其他测定方法和联机技术 /278
- 15.3 影响频率位移的因素 /279
 - 15.3.1 外部因素 /279
 - 15.3.2 内部因素 /280

15.4 常见有机化合物的红外光谱 /284

15.4.1 饱和烃及其衍生物 /284

15.4.2 烯烃和炔烃 /287

15.4.3 芳 烃 /288

15.4.4 羰基化合物 /290

15.4.5 氰基(C≡N)化合物 /293

15.4.6 硝基(—NO₂)化合物 /293

15.5 红外光谱的应用 /294

15.5.1 红外光谱图解析步骤 /294

15.5.2 红外光谱的定性分析 /295

15.5.3 红外光谱的定量分析 /298

习 题 /300

第16章 激光拉曼光谱分析法 /303

16.1 概 述 /303

16.2 拉曼光谱产生的基本原理 /304

16.2.1 瑞利散射与拉曼散射 /304

16.2.2 拉曼光谱 /305

16.2.3 拉曼光谱选律 /306

16.3 拉曼光谱仪 /306

16.3.1 结构流程 /306

16.3.2 主要部件 /307

16.4 拉曼光谱的应用 /307

16.4.1 红外光谱与拉曼光谱的比较 /307

16.4.2 拉曼光谱的谱图特征 /308

16.4.3 共振拉曼效应 /310

习 题 /311

第17章 核磁共振波谱分析法 /312

17.1 概 述 /312

17.2 核磁共振原理 /313

17.2.1 原子核的自旋 /313

17.2.2 核磁共振现象 /313

17.2.3 饱和与弛豫 /315

17.2.4 核磁共振的宏观理论 /316

17.3 核磁共振波谱仪 /317

17.3.1 核磁共振波谱仪的结构类型 /317

17.3.2 核磁共振波谱常用溶剂 /318

17.3.3 试样准备和测定 /318

17.4 质子核磁共振波谱(¹H NMR) /319

17.4.1 化学位移及其影响因素 /319

17.4.2 自旋-自旋偶合和偶合常数 /324

17.4.3 质子核磁共振波谱的应用 /330

17.5 ¹³C 核磁共振波谱 /33517.5.1 ¹³C NMR 谱的特点 /335

17.5.2 脉冲傅立叶变换技术 /335

17.5.3 ¹³C NMR 谱的标识技术 /33617.5.4 ¹³C 核的化学位移 /33717.5.5 ¹³C NMR 的应用 /340

17.6 二维核磁共振波谱(2D-NMR) /342

17.6.1 1D-NMR 与 2D-NMR /343

17.6.2 二维化学位移相关 NMR 谱 /345

习 题 /347

第18章 质谱分析法 /351

18.1 质谱仪的类型及构成 /351

18.1.1 进样系统 /352

18.1.2 真空系统 /352

18.1.3 离子源 /353

18.1.4 质量分析器 /357

18.1.5 检测器 /362

18.2 质谱联用仪器 /362

18.2.1 气相色谱-质谱联用仪 /363

18.2.2 液相色谱-质谱联用仪 /364

18.2.3 串联质谱仪器 /365

18.3 质谱仪性能指标 /367

18.3.1 灵敏度 /367

18.3.2 分辨率 /367

18.3.3 质量范围 /368

18.3.4 质量稳定性和质量精度 /368

18.4 质谱中的离子 /369

18.4.1 离子类型 /369

18.4.2 分子离子 /370

18.4.3 碎片离子 /371

18.4.4 同位素离子 /374

18.5 典型有机化合物的电子轰击质谱

(EI-MS) /375

18.5.1 烃 类 /375

18.5.2 饱和烃类衍生物 /378

18.5.3 羰基化合物 /380

18.5.4 芳香化合物 /382

18.6 电子轰击质谱(EI-MS)的解析 /384

18.6.1 谱图解析的一般步骤 /385

18.6.2 谱图解析实例 /386

习 题 /389

第 19 章 热分析法 /393

- 19.1 概 述 /393
- 19.2 热重与微分热重分析法 /394
 - 19.2.1 基本原理 /394
 - 19.2.2 热重分析仪器 /396
 - 19.2.3 影响因素 /396
 - 19.2.4 应 用 /398
- 19.3 差热分析法 /399
- 19.4 差示扫描量热分析法 /401
- 习 题 /402

第 20 章 流动注射分析法 /403

- 20.1 概 述 /403
- 20.2 FIA 分析的基本原理 /404
 - 20.2.1 基本过程 /404
 - 20.2.2 试样区带的分散过程 /405
 - 20.2.3 影响分散过程的因素 /406
- 20.3 仪器装置 /408
- 20.4 分析应用技术简介 /409
- 习 题 /411

第 21 章 微流控分析法 /412

- 21.1 概 述 /412
 - 21.1.1 微流控分析芯片的定义与发展过程 /412
 - 21.1.2 微流控分析芯片的特点与前景 /413
- 21.2 微流控分析中的基本方法与技术 /414
 - 21.2.1 芯片材料与设计加工 /415
 - 21.2.2 微器件与微流体的驱动和控制 /416
 - 21.2.3 微流控分析芯片中的弯道效应、层流效应与分子扩散效应 /420
 - 21.2.4 微流控分析芯片中的进样技术 /423
 - 21.2.5 微流控分析芯片检测器 /425
- 21.3 微流控分析芯片的应用 /426
- 习 题 /427
- 参考文献 /429

绪 论

1.1 概 述

一般将分析化学定义为研究获取物质的组成、形态、结构等各种化学信息及其相关理论的科学。但是,现代分析化学正在不断发展,并应用各种新的方法、仪器、理论和策略获取物质在空间和时间方面的组成和性质,有关物质的表层分析及微区分析也逐渐成为分析化学的重要内容。另外,现代分析化学与计算机技术的密切结合,更使得现代分析化学成为化学中的信息科学。因此,可将分析化学在广义上定义为各种化学信息的产生、获取、评价、挖掘和处理等的科学。

由于有些分析方法以化学反应为基础,而有些分析方法则以特定仪器测定某些物理性质为基础,因此,通常将分析化学分为化学分析和仪器分析两大组成部分,但两者的区分并不是绝对的,而是相互包容、相互融合的。如,在比色分析基础上发展起来的分光光度分析法中涉及大量有机试剂和配合物,因而许多教材将其列入化学分析部分;同样仪器分析中也包含了试样的许多化学处理方法,如原子吸收光谱分析法中化学干扰的消除等。仪器分析方法与化学分析方法相比具有重现性好,灵敏度高,分析速度快及试样用量少等优点,近几十年来发展十分迅速,已在分析化学中占据了主导地位。虽然化学分析在常量分析方面还起着难以取代的作用,但从发展的观点来看,化学分析将仅作为一种分析方法而存在,仪器分析将成为分析化学的主体。

仪器分析发展至今,形成了以电化学分析、光分析、色谱分析及质谱分析为支柱的现代仪器分析,其内涵和外延非常丰富,已成为研究各种化学理论和解决实际问题的重要手段。仪器分析对基础化学、环境化学、生物化学及材料化学等学科的发展所起到的促进作用已毋庸置疑,并已从分析化学的专业课程转变为化学、药学、生物、环境及材料等各专业的基础课,因而仪器分析教材和教学内容也需要适应这种变化。

仪器分析的学习不单纯是对各种分析仪器和方法的了解和掌握。仪器分析中的每种方法都可能涉及化学、生物学、数学、物理学、电子学、自动化及计算机等方面的知识,学习过程将是一个知识综合运用能力和分析解决问题能力的提高过程。仪器分析中,各种方法的产生与发展过程无不体现出科学研究中的原创性与创新性,是创新思想的完美体现,这在培养学习者的创新能力和创新意识方面有着重要意义。

仪器分析内容多,各方法相对独立性较强。本书采取方法原理—仪器结构—应用特点为主体的处理模式,突出方法原理,淡化仪器结构,强化应用的特色。

1.2 仪器分析分类与发展

仪器分析的内容之丰富,发展之迅速,所体现出的“与时俱进”特征与其他化学基础课程所少见的,特别是20世纪中后期,更是各种新理论、新方法、新仪器不断出现的快速发展时期。原则上,凡能表征物质的某些物理和化学性质的方法,都可以划归仪器分析的范畴,这在客观上导致仪器分析方法众多,且各种方法具有比较独立的原理而自成体系。因此,熟悉仪器分析的分类方法与发展进程对于学习仪器分析是十分必要的。

1.2.1 仪器分析方法的分类

根据分析方法的主要特征和作用,仪器分析可分为以下几大类别。

1. 电化学分析法

电化学分析(也称电分析化学)法是依据物质在溶液中的电化学性质及其变化进行分析的方法。根据所测定的电参数的不同可分为:电位分析、电导分析、库仑分析、极谱分析及伏安分析等。新型电极与微电极、原位及活体分析都是电化学分析十分活跃的研究领域。循环伏安法已成为研究电极反应、吸附过程、电化学与化学偶联反应的重要手段。

2. 光分析法

光分析法是基于光作用于物质后所产生的辐射信号或所引起的变化来进行分析的方法,可分为光谱法和非光谱法两类。

光谱法是基于物质对光的吸收、发射和拉曼散射等作用,通过检测相互作用后光谱的波长和强度变化而建立的光分析方法。光谱法又可分为原子光谱法和分子光谱法两大类,主要包括:原子发射光谱法、原子吸收光谱法、X-射线光谱法、分子荧光和磷光法、化学发光法、紫外-可见光谱法、红外光谱法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法等。其中,红外光谱法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法常用于化合物的结构分析,其他多用于定量分析。

非光谱法是指通过测量光的反射、折射、干涉、衍射和偏振等变化所建立的分析方法,包括:折射法、干涉法、旋光法、X-射线衍射法等。

新型高强度、短脉冲、可调谐光源的研制及复杂光谱解析,多物质同时测定等都是光分析法的前沿领域。

3. 色谱分析法

色谱分析法是依据不同物质在固定相和流动相中分配系数的差异实现混合物分离的分析方法,特别适合于复杂有机混合物的快速高效分析。色谱分析包括气相色谱、液相色谱、离子色谱、超临界流体色谱、薄层色谱等。考虑到毛细管电泳等的混合物分离特性,故将其划分在这一类别中。

生物大分子与手性化合物的分析是色谱分析法研究的活跃领域。色谱与其他分析仪器联用技术的发展也十分迅速。

4. 其他分析法

质谱法是试样在离子源中被电离和裂分成各种大小的带电荷的离子束后,经质量分离器按质荷比 m/z 的大小分离记录获得质谱图,进而获得化合物结构信息的分析方法。质谱

分析法与紫外、红外、核磁一起组成了化合物结构分析中最常用的四种光波谱分析方法。

热分析法是依据物质的质量、体积、热导率或反应热与温度之间的变化关系而建立起来的分析方法,常见的有热重分析法、差热分析法、流动注射分析法等。

1.2.2 仪器分析的发展过程

20 世纪是仪器分析快速发展的主要时期,这得益于两个方面:一是电子工业、计算机、精密机械加工工业及科学中的重大发现为其快速发展奠定了良好的基础;二是社会的需要为其快速发展提供了机遇和动力。无论是大规模化学工业的兴起和化学学科本身的发展,还是 40~50 年代兴起的材料科学、60~70 年代发展起来的环境科学、80 年代以来快速发展的生命科学和纳米材料都对分析化学提出了新的课题和挑战,也极大地促进了仪器分析的发展。

通常将分析化学的发展历程分为三个阶段或三次变革,其中两次涉及了仪器分析。

20 世纪初,溶液中四大反应平衡理论的确定,奠定了分析化学的理论基础,使分析化学由一门操作技术变成一门科学,形成了分析化学的第一次变革。但一直到 20 世纪 40 年代以前,化学分析在分析化学中占据着主导地位,仪器分析方法很少且精度较低。

20 世纪 40 年代以后,由于物理学、电子学的发展,半导体材料工业和原子能工业生产的需要,使仪器分析处于大发展时期。这一时期的一系列重大科学发现,也为仪器分析的建立和发展奠定了理论基础(表 1-1)。1944 年 Rabi 等的获奖工作为核磁共振波谱分析法的创立奠定了基础;1952 年 Martin 等的获奖工作极大地推动了色谱分析法的迅速发展。仪器分析的快速发展引发了分析化学的第二次变革。在这一时期,仪器分析的自动化程度较低,仪器操作多为手工操作,谱图解析多靠经验。

表 1-1 与仪器分析发展相关的诺贝尔奖获奖者与获奖项目

编号	年份	获奖者	获奖项目
1	1901 年	Rontgen, Wilhelm Conrad	首次发现了 X-射线的存在
2	1902 年	Arrhenius, Svante August	对电解理论的贡献
3	1906 年	Thomson, Sir Joseph John	对气体电导率的理论研究及实验工作
4	1914 年	Von Laue, Max	发现结晶体 X-射线的衍射
5	1915 年	Bragg, Sir William Henry 和 Bragg, Sir William Lawrence	共同采用 X-射线技术对晶体结构的分析
6	1917 年	Barkla, Charles Glover	发现了各种元素 X-射线辐射的不同
7	1922 年	Aston, Francis William	发明了质谱技术可以用来测定同位素
8	1923 年	Pregl, Fritz	发明了有机物质的微量分析
9	1924 年	Siegbahn, Karl Manne Georg	在 X-射线的仪器方面的发现及研究
10	1930 年	Raman, Sir Chandrasekhara Venkata	发现了拉曼效应
11	1944 年	Rabi, Isidor Isaac	用共振方法记录了原子核的磁性
12	1948 年	Tiselius, Arne Wilhelm Kaurin	采用电泳及吸附分析法发现了 血浆蛋白质的性质
13	1952 年	Bloch, Felix 和 Purcell, Edward Mills	发展了核磁共振的精细测量方法
14	1952 年	Martin, Archer John Porter 和 Synge, Richard Laurence Millington	发明了分配色谱法
15	1959 年	Heyrovsky, Jaroslav	发明了极谱法
16	1981 年	Siegbahn, Kai M.	发展了高分辨电子光谱法
17	1981 年	Bloembergen, Nicolaas 和 Schawlow, Arthur L.	发展了激光光谱学
18	1991 年	Ernst, Richard R.	发展了高分辨核磁共振方法

20 世纪 80 年代初,出现了以计算机应用为标志的分析化学的第三次变革,实现了计算机控制下的分析数据采集与处理、信息挖掘及三维图像显示。分析过程转向了连续、快速、实时和智能化,同时以计算机为基础的新仪器不断出现,如傅里叶变换红外光谱仪,色谱-质谱联用仪等,使计算机成为现代分析仪器不可分割的一部分。目前,仪器分析呈现出向高灵敏度、高选择性、自动化、智能化、信息化和微型化方向发展的趋势,建立了原位、活体、实时、在线的动态分析及多元多参数检测的分析方法。表 1-2 和表 1-3 展示了仪器分析的一些未来发展途径,及未来对仪器分析的需求。

表 1-2 仪器分析的一些未来发展途径

自动化和机器人	真正智能仪器	在线传感器和微型化系统
仪器网络	更复杂的数据压缩	高级遥感

表 1-3 未来对仪器分析的需求

更高的灵敏度或选择性	在更苛刻的原位条件下进行分析的能力
更具创新性的分析方法联用	直接探测分子、过渡态和反应动力学的能量分析
高级三维微量、纳米和亚表面分析	
对测量科学更深入的理解	用专家系统解释原始分析数据

1.3 计算机与分析仪器

由表 1-2 和表 1-3 可见,仪器分析的一些未来发展途径和未来需求中有多项与计算机有关。计算机使分析仪器发生了深刻变革。熟悉计算机控制下的分析仪器及信息处理的相关知识对学习现代仪器分析十分有益。

1.3.1 计算机对仪器分析发展的促进作用

计算机对仪器分析发展的促进作用主要表现在以下几个方面:

1. 促进仪器分析自动化

计算机作为分析仪器的一个组成部分,实现了分析仪器的控制、数据采集、处理和显示的自动化,并可根据预先设定来自动调节参数,在无人工干预下完成分析的全过程。计算机也促使许多传统分析仪器组件消失,如记录仪、示波器、积分仪等,使仪器更加灵巧、精密。计算机也使以往很难取代的传统手工操作实现了自动化,如色谱自动进样装置,可使几十个试样按各自的分析条件自动完成全部分析过程。目前,各种分析仪器普遍建立了多功能的计算机工作站,如色谱工作站、电化学工作站等,如图 1-1 所示为计算机控制的液相色谱仪示意图。

2. 促进新分析仪器出现

多种现代分析仪器是建立在计算机基础之上的,如傅里叶变换红外光谱仪、二维核磁共振波谱仪、三维成像、各种联用仪器、微流通芯片等。

3. 提高仪器性能

通过计算机来处理数据并采用信息挖掘技术,不但可提高仪器性能,也提供了更多的

信息,如色谱和光谱中重叠峰的处理、数据结果的三维图形显示等。傅里叶变换红外光谱仪不使用传统分光装置即能获得化合物的常规红外光谱图,不但使仪器简化灵巧,而且可提高分辨率和扫描速度,从而促进了红外与液相色谱联用仪器的实现。

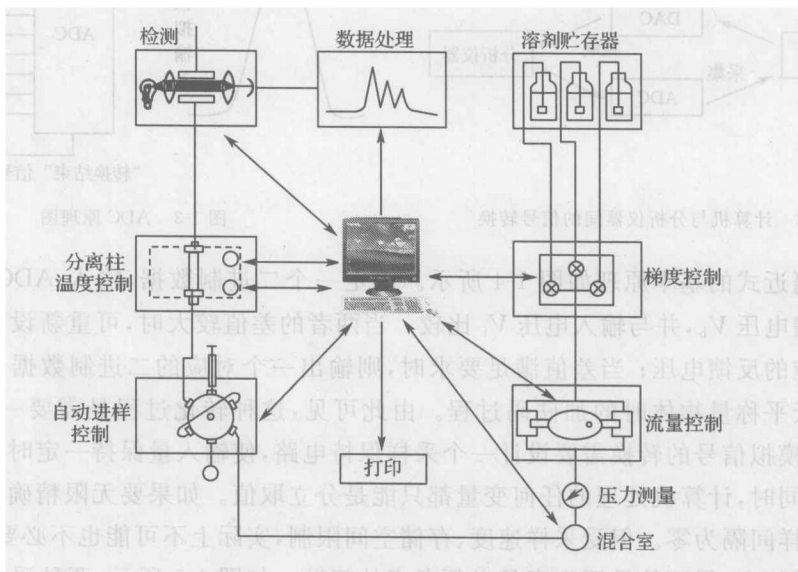


图 1-1 计算机控制的液相色谱仪示意图

4. 实现分析仪器的智能化、网络化、人性化

计算机的人性化图形界面使仪器操作更加简便直观。网络化实现了仪器故障的远程诊断,数据远程处理与信息反馈,优化分析条件的提供,真正实现资源的网络共享。未来的网络分析实验室将在更大程度上改变仪器分析的现状。

1.3.2 分析仪器中的计算机应用技术

分析仪器中的计算机应用技术主要包括:数据采集、自动控制、数据处理和专家系统与人工智能等,而首先需要解决的则是分析仪器与计算机之间数字信号与模拟信号的转换问题(图 1-2),以及所采集数据是否真实反映实际情况。

1. 计算机控制下的数据采集

计算机中所运行的是数字符号,而在分析仪器中则为模拟信号(电压、电流等),因此,为了将分析仪器中的各种模拟信号输入到计算机中进行数字化处理,首先必须将模拟量转变为数字量。这种转变是通过模-数转换器(Analog-Digital Converter, ADC)来实现的。

模-数转换器的作用是将连续的模拟量按一定的间隔取值,并转变为非连续的计算机可识别的二进制数组。其基本原理如图 1-3 所示。ADC 可分为积分式、跟踪式、多比较器式和逐次逼近式等类型。其中,逐次逼近式具有高速和高分辨率的特点,应用较多。

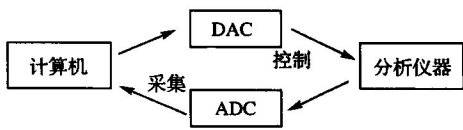


图 1-2 计算机与分析仪器间的信号转换

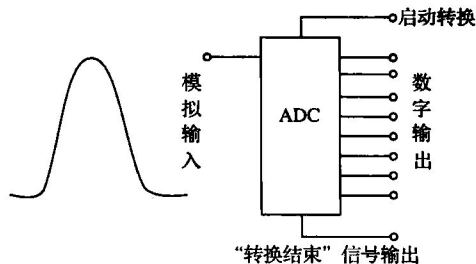


图 1-3 ADC 原理图

逐次逼近式的基本原理如图 1-4 所示。设定一个二进制数据，输入 ADC，产生一个对应的反馈电压 V_b ，并与输入电压 V_i 比较。当两者的差值较大时，可重新设定数据并再次产生对应的反馈电压；当差值满足要求时，则输出一个对应的二进制数据。这个过程类似于用天平称量物体时的加砝码过程。由此可见，这种转化过程是需要一定时间的。因此，连续模拟信号的转换需要设计一个采样保持电路，使输入量保持一定时间来满足转化的要求；同时，计算机处理的任何变量都只能是分立取值。如果要无限精确描述一个连续量，则采样间隔为零。但受采样速度、存储空间限制，实际上不可能也不必要。因此，如何确定采样频率，保证信号不失真是必须考虑的问题。如图 1-5 所示，两种采样频率将出现两种结果。按 Nyquist 采样规则，应以最高频率的 2 倍采样。

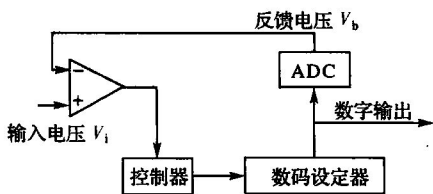


图 1-4 逐次逼近式 ADC 原理图

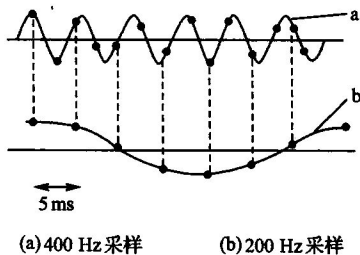


图 1-5 采样频率的影响

2. 计算机自动控制

当需要由计算机发出指令对仪器进行控制时，则需要通过使用数-模转换器 (Digital-Analog Converter, DAC) 来实现，即将由计算机发出的数字信号转变成仪器的模拟量。DAC 可以分为两种：一种为简单的开关控制，通过将数字量的“0”和“1”与仪器中的“开”和“关”对应起来，从而对仪器的各种动作实现开关控制；另一种则是 ADC 的逆过程，其基本原理是在一个二进制数字的每一位上，对应产生一个与它的数字及权重成正比的电流，并将每一个逻辑为 1 的数位的电流相加，成为相应的电流模拟量（或电压模拟量）。这种转变可完成对分析仪器中相应的电压扫描、梯度变化等过程的控制。如图 1-6 和图 1-7 所示。

3. 计算机数据处理

DAC 和 ADC 涉及的都是硬件问题，而计算机数据处理涉及的则是软件问题。分析