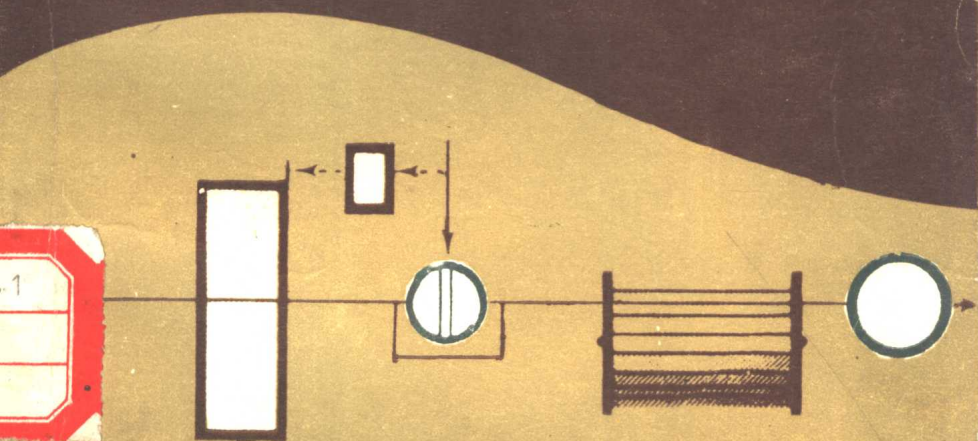


流动注射分析

[丹麦] J. 茹奇卡 著
E. H. 汉森



科学出版社

流动注射分析

〔丹麦〕 J. 茹奇卡 著
E. H. 汉森

方肇伦 徐淑坤 等 译

内 容 简 介

流动注射分析是近十年来迅速发展起来的溶液连续流动分析技术。它具有分析速度快、精度高、设备及操作简单、节省试剂与试样及适应性广等一系列优点；在农业、环境科学、医药卫生等领域得到日益广泛的应用。本书是该项技术的主要创始人丹麦技术大学的 J. 茹奇卡及 E. H. 汉森教授所著，是有关流动注射分析的第一部专著，书中系统论述了流动注射分析的原理、实验设备与仪器、实验技术并对1981年以前的应用文献进行了综述。本书内容丰富、实用，是目前国际上开展流动注射分析研究与应用的主要参考书。为使本书能反映出最新的信息，译者在书末补充了一章，概括论述了该技术自1981年以来的主要进展。本书适于有关科研及教学单位作为研究、应用及教学参考书。

J. Růžička, E. H. Hansen

FLOW INJECTION ANALYSIS

John Wiley & Sons, 1981

流 动 注 射 分 析

[丹麦] J. 茹奇卡 著
E. H. 汉森

方肇伦 徐淑坤 等 译

责任编辑 尚久方

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年6月第一版 开本：787×1092 1/32

1986年6月第一次印刷 印张：7 5/8

印数：0001—2,000 字数：169,000

统一书号：13031·3201

本社书号：4876·13—4

定价：1.80 元

译 者 的 话

流动注射分析的发展历史虽然只有短短的十年，但已显示出极强的生命力。它的发展不但可能引起以溶液分析为主的化学分析实验室中基本设备的革命性变化，还会使很多传统的分析技术产生新的突破，因而受到国内外分析化学界日益广泛的重视。已发表的论文已超过 500 篇(其中我国 30 余篇)，国内外已有十余家工厂生产各种档次的流动注射分析仪。最近在日本还成立了拥有 200 名会员的专门学会，并创办了会刊。其发展正方兴未艾。

由于流动注射分析具有设备比较简单又适于大量试样的成批分析的特点，它非常适合我国的国情，在农业、环境科学及医药卫生领域的大批量日常分析中尤其值得大力推广应用。中国科学院林业土壤研究所、环境化学研究所、地理研究所、地球化学研究所等单位先后开展了对流动注射分析技术的深入研究，一些农业分析实验室也成功地应用该项技术进行了大批量的土壤分析。流动注射分析技术在我国无疑将有非常广阔的发展前景。

本书是有关流动注射分析的第一部专著，已被译成日文，是目前国际上公认的该项技术的主要参考书，其作者是该技术的主要创始人、国际著名分析化学家 J. 茹奇卡及 E. H. 汉森教授。译者希望通过把本书译成中文来进一步促进流动注射分析技术在中国的推广应用。为使本书能反映出最新的进展情况，译者按原作者的思路和意图在书末补充了一章，概括论述了该技术自 1981 年以来的主要进展。由于译者水平所

限,错误之处在所难免,悬望读者批评指正。

方肇伦

1985. 3. 20 于沈阳

中 译 本 序

流动注射分析在十年前首次提出之后，作为一个学科经历了惊人的迅速发展。它在很多实验室中用来解决大量不同类型的分析课题。到目前为止，科学文献中已有 600 篇以上的论文发表。还有三部专著出版（除本书的英、日、中译本之外还有日本的上野景平及喜纳兼勇所著“流动注射分析法入门——实验与应用”及西班牙的 M. Valcárcel Cases 和 M. D. Luque de Castro 最近出版的“流动注射分析”）。当我们在哥本哈根的实验室中开始发展这门技术时，规模是很有限的，人们之所以对其产生巨大兴趣无疑是由于它的优于过去任何方法的广泛适用性。任何其它的分析技术通常都旨在发展某种检测原理或分离技术，如溶剂萃取或色谱法等，但流动注射分析却不同，它能够把上述这些技术全部包含在内，因为它可以高度重现地传输与处理溶液，并控制其浓度，以此来实现它与其它方法的相互联用。因此分析化学家们可以把流动注射分析看成某种类型的“计算机”。

对这样一种迅速变化着的技术，跟上它的进展是非常困难的。关于它的任何一部专著甚至在未到达书店的书架之前就会变得几乎过时了。因此我们非常感谢方肇伦博士承担了把我们的专著译成中文的工作，并且用我们的近期工作和他以及他同事们的工作结果为本书中一些过时的部分补充了最新的内容。不大可能有比方博士更有资格的人选来完成此项工作了，因为他是中国最早从事流动注射分析工作的人，通过他在研究工作、文献工作、国际会议的讨论以及在我们实验室

中工作期间的不懈努力，他在不断地更新流动注射分析方面的知识。

我们希望本专著中译本的出版不仅能为流动注射分析技术在中国的推广应用做出贡献，同时还会导致两国科学家之间更紧密的合作。

E. H. 汉森 J. 茹奇卡

1984 年 12 月 17 日

原 序

倘有可能与一部书的作者交谈半小时，我就不会再去阅读它。

W. Wilson, 在普林斯顿对其学生的建议

不应当解释流动注射分析,而应当用实验来说明它。

B. Karlberg

很遗憾，在上述三种抉择中采取阅读的方式去了解流动注射分析是最差的一种。因此我们在本书中收入了一些练习，以便使耐心的读者有可能在自己的实验室中亲自完成几项简单的实验，象我们的学生在仪器分析课程中所作的那样，亲身体验一下这一新的分析技术的一些惊人的特点。这可以用市售的流动注射分析仪来完成，如果不愿意或经济条件不允许，则自己组装的设备（见图 5.2），只要选择得当，也可以得到非常好的效果。当然这不只是闯入孩子们的房间从玩具盒中翻出几块 Lego 积木块*就可以达到的。虽然如果没有那些积木块，装成的流动注射分析仪不会那样美观和整洁，但更重要的是需要着力寻找、制作或借用合用的注入口、流通检测器和一些其它组件并按照本书提供的方法去进行组装。这一途径虽然比购买现成的仪器要曲折些，但肯定能使人更深刻地理解注入试样后在其流动时进行的实际过程，从而得

* Lego 积木是一家丹麦玩具公司生产的玩具积木，在西方行销甚广，适用于流动注射分析设备的组装。

到益处。

作者在 1974 年初春首次进行了这样的实验,用了六个月的时间来确认这一想法值得进一步深入研究,并值得为这个方法确定一个名称。在此之后又过了两年,流动注射分析才开始引起人们的注意。如果不是我们的一些同行对我们的工作发生了兴趣,那么直到现在流动注射分析可能还会被视为一种模糊反常的方法。幸运的是,这些同行常常比我们自己更富于创造性。他们建立了自己的实验方法并证实了这一新技术的广泛适用性。我们非常感谢以下各位在研究工作中给予我们的合作,他们是:巴西的 Henrigue Bergamin, Elias Zagatto 和 F. (Chico) J. Krug, 瑞典的 Bo Karlberg 和 Torbjörn Anfält, 英国的 Alison Macdonald 和 Jack Betteridge, 美国的 Kent Stewart, 丹麦的 Jens Mindegaard, Søren S. Jørgensen 和 Arne Jensen。我们感谢他们以最好的方式——辩论并比较不同观点和思想——成为我们的朋友。

我们还感谢那些曾对我们的工作表示过兴趣并挤出时间来访问我们实验室的人们。遗憾的是我们不能一一举出他们的名字。在他们之中有 W. E. van der Linden, H. Poppe 和 J. M. Reijn。他们同我们进行过多次有启发性的讨论,并组织了 1979 年秋季的阿姆斯特丹流动分析会议。

我们还不应忘记那些一贯反对流动注射分析概念的人们的帮助,因为他们的怀疑态度曾促使我们更加努力地工作。但我们不认为他们会乐于在此场合具体提到他们的名字。

没有一种仪器分析方法能在商品仪器出现之前被广泛地接受。由于认识到这点,我们曾努力促使若干生产分析仪器的厂家来试一试流动注射分析仪的生产。在经历了可悲的失败,并彻底地放弃了一切努力之后,一个没有资金但具有远见的人找上门来愿做一下尝试,他就是瑞典 BIFOK 公司的 Rune

Lundin. 我们难以表达对他的感激之情。

如果没有一个可供自由支配的环境与必要的精神与物质条件,任何一项科学研究都是不能成功的。我们感谢 Niels Hofman-Bang 和 Carl Göran Lamm 把我们安排在丹麦技术大学的化学系 A 工作,感谢我们的同事和全体工作人员为我们创造的活跃与友好的学术气氛。感谢 Inge Marie Johansen, Eva Thale 和 Georg Møller 熟练的技术协助及 Carl Erik Foverskov 在电子线路方面的巧妙设计。丹麦科学与工业研究委员会与丹麦自然科学研究委员会及瑞典的 Pernovo 曾在很多方面支持了我们的工作,在此表示感谢。

本书原稿经 Alison Macdonald 及 Anders Ramsing 审阅并提出了建设性的意见,在此致谢。本书的插图,除响应曲线是用照相法从记录图复制的之外,其它的均由 Ove Broo Sørensen 精心绘制。最后一点,本书于 1980 年 5 月完稿并交付出版。

J. 茹奇卡 E. H. 汉森

于丹麦哥本哈根, 1981 年 1 月

目 录

第一章 导论	1
第二章 原理	6
2.1 流动注射分析	6
2.2 流动注射分析与空气间隔液流	8
2.3 流动注射分析和液相色谱	14
2.4 试样带的分散	16
2.5 试样体积和流动参数对分散度的影响	19
2.6 流动注射分析体系中的化学动力学	26
2.7 流动注射分析与手工程序式分析法灵敏度的比较	31
第三章 流动注射分析的理论问题	33
3.1 激励响应技术	33
3.2 开口细管中的分散度	38
3.3 多槽串联模型和层流流动	42
3.4 试样体积对流动注射分析响应曲线的影响	48
第四章 实验技术	54
4.1 简单的连续流动体系	54
4.2 高灵敏度流动注射分析	62
4.3 简单的停流体系	65
4.4 平行的流动注射分析	69
4.5 间歇泵技术和合并带原理	76
4.6 溶剂萃取,气体扩散和渗析	82
4.7 填充式反应器	86
4.8 自动采样以多通道流动注射分析	90

• • •

4.9 流动注射扫描法	96
4.10 流动注射滴定	98
第五章 流动注射分析仪的组装和构件	107
5.1 泵	110
5.2 注入阀	113
5.3 反应盘管, 连接器和其它流路组件	118
5.4 检测器	126
5.5 用记录仪还是微处理机?	132
第六章 实验技术和流动注射分析练习	135
6.1 一些实用上的考虑	135
6.2 流动注射分析体系的启动	137
6.3 功能测试及分散度的测量	137
6.4 氯离子的测定	140
6.5 磷酸根的测定	141
6.6 高灵敏度测定: 试样体积与峰高的关系	143
6.7 强酸强碱滴定	147
6.8 故障的诊断	150
6.9 流动注射分析体系的关闭	154
第七章 流动注射分析方法综述	155
第八章 非间隔液流总观及流动注射分析展望	185
第九章 流动注射技术的新进展	197
9.1 新采样技术	197
9.2 梯度技术的发展	203
9.3 流动注射预浓集技术	208
9.4 从试管到集成微管道体系 (intergrated microco- nduits)	215
参考文献	219
附录 符号表	230

第一章 导 论

用自动化仪器进行分析的试样的数目是庞大的。仅在临床化学实验室中，每年就要进行数百万次的测定。在研制和生产自动分析仪方面，人们进行了大量有水平的研究工作，在工业化生产方面也投入了很大的力量，尤其是在美国更是如此。但是所选取的技术路线常常是错误的，大量的资金被浪费在妄图生产出一种只要按一下按钮就能自动完成一切的所谓“黑箱子”（“black box”）（指结构复杂的电子仪器。——译注）上。（例如，1971年 Xerox 公司完成了一项五年计划，耗资七千万美元，却一事无成，雇用的 25 名博士不得不到别处再去重复这种尝试^[1]。）也有少数公司成功地生产出了一些可靠的仪器，但结构常常是很复杂的。其中最简单的单道分析仪价值三万美元；一台电子计算机控制的平行快速（离心）分析仪约为七万美元；而一台多道分析仪的售价则高达九万至二十万美元以上。不难判断，对于那些试样数目有限或资金有限的小实验室及大学的分析人员，以及那些常常被忘记的在发展中国家工作的众多的化学家的大部分来说，这笔费用是无法负担的。

在这种情况下，今天只有少数人能用自动化的方法来分析大批量试样，而大部分人由于缺少资金或兴趣仍在使用手工操作方法。对自动分析缺乏兴趣也是不可忽略的因素，这在很大程度上要归咎于分析化学的教学工作。仪器分析教科书中对自动分析的论述是很有限的。即使是最优秀、最常用的仪器分析教材的最新版本^[2-4]中也只有 1.8—2.4% 的内容

是关于自动分析的。而在有关内容中仅有一部分是关于不连续试样的分析,其余则是有关过程控制的连续监测。然而,这不能责怪这些书的作者(大多数是大学教师),他们深知将来几乎没有哪个学生会在实验课中看到自动化仪器的演示或在将来的工作中有机会使用这类仪器。因此,大部分化学系的毕业生从未听过自动分析的演讲,对此领域几乎一无所知(没有根据认为前述 Xerox 公司所雇用的人员是例外)。所以大多数化学测定至今仍沿用着十九世纪设计出来的手工操作方法和工具(吸管、烧杯、容量瓶等)。这种耗时又费力的方式与一些在近二十年取得惊人进展的技术领域(如电子学及数据处理)形成了鲜明的对照。打个比方,我们今天的处境恰似电子计算机技术在十年前的状态:大型计算机已投入使用,而便携式小型的电子计算器及台式微处理机尚未问世。

目前使用的大型自动分析仪有程序式和连续流动式两种。在程序式分析仪中,每份试样都装在单个的容器里(试样杯或试样袋),在分析的各个阶段始终如此。这一方式的优点在于可以避免试样间的交叉污染;又因为每个试样容器均贴有标签,故不会被错认。所有程序式分析仪的缺点是其机械结构异常复杂,并有很多易磨损的活动部件及需要精密加工的零件。因此这类分析仪的寿命是比较短的。已提出的程序式分析仪大致可分为三类^[2-4]。

在使用试样杯的循序非连续式分析仪(sequential discrete analyzer)时,各种手工操作,如吸液、稀释、加试剂、混合、加热、保温和测定(通常为颜色、浊度或电位)都实现了机械化,样品依次通过各操作点,从而达到了对手工操作的机械模拟。这类仪器中结构较复杂的型号还能进行滴定及固体样品的前处理(包括研磨)。

另一类最先由 DUPONT (杜邦) 公司投放到市场的程序

式分析仪,则采用在单个的试样袋中预先包装好试剂的方案^[2-4]。他们生产的自动临床分析仪具有另一优点,即一台仪器可以依次测定某一试样的多个项目。每个样品袋中可装入不同的粒状化学试剂,这些样品袋被悬挂在链条上,当输送通过各个阶段时,试剂粒被压碎后与试样混合,然后模制成一个含有反应混合物的塑性的透镜,用来进行分光光度测定。该仪器特别适用于临床化验室在夜班急诊时进行单个试样的化验。它真正实现了Kodak(柯达)公司在1888年的一则广告中所声称的:“只要按一下按钮,其它的由我们来替你完成”。(不过代价很高),任何人都可以用这种仪器完成化验,而不需要在夜诊时叫醒化验员。

平行离心分析仪(parallel centrifugal analyzer)^[2-5]可以同时完成一定数量试样的分光光度测定。仪器中有一转盘,转盘上辐射状地布有若干孔穴,每个穴通过辐射状通道与分布在转盘圆周上的对应液槽相连接。每个穴由一个较低的屏障分为两个室。试剂溶液用试管注入距转盘轴较近的室中,试样则注入外室。当转盘转动时,试剂溶液在离心力的作用下,越过屏障进入试样室,并进一步通过通道甩进液槽中。迅速改变转盘的转速可以达到有效的混合。当转盘转动时,一个固定光源的光束将相继扫过所有的液槽,从而测定出各试样的透射率。各液槽吸光度在示波器上显示出来。仪器内装有计算机,可以分选和处理信号。

从最广泛的意义上来说,连续流动分析(continuous flow analysis)是指在液流或气流中不间断地测量待测物浓度的任何过程。我们在这里所讲的过程是这样的:一系列试样相继通过分析仪的同一通道(一段管道),于事先选定的点加入试剂,在试样流向流通式液槽(流通池)的过程中进行混合与反应,并在流经液槽时连续地测定和记录信号。其中要克服的

最大困难是避免相邻试样在通过分析管道时的相互混合。为了减少这种所谓“携出”(carryover), Skeggs^[6] 引入了空气间隔的方法。该法用气泡将液流分割成若干个间隔(参阅 2.2 节)。二十五年前设计的第一个这种分析体系,是为了测定血液中的葡萄糖与尿素;从此,本来是为该方法而设计的 Technicon 自动分析仪便成为在市场上出售过的最受欢迎的自动分析仪。

对于需要通过一系列操作来完成的化学测定来说,连续流动的途径最具有灵活性。除了那些用程序式分析仪也可以很好完成的操作(如吸样、稀释、加热、混合和加试剂)之外,连续流动的方法还可完成渗析、蒸馏、溶剂萃取及其它类型的分离。与程序式分析仪相比,在流动系统中可以选用类型更为广泛的检测器。就程序式分析仪而言,液槽或是处在高速转动状态,或是将试样溶液装在小袋里,都使得某些检测器无法使用。此外,连续流动分析仪总是由较少的活动部件组成的,因为运动的是液体。因此这种仪器的机械结构比起程序式分析仪来要简单得多,容易制造得多。

本书想向读者表明:如果改变一下那些传统的观念(而这些正是空气间隔连续流动分析系统的基础),则连续流动测定可能会大为简化并能发展出一些新的技术。随之会出现结构简单、价格低廉的仪器,自动分析仪器即使在小实验室中也有可能成为标准装备,同时,新的设备也会有助于大学生的培训^[7]。流动注射分析(FIA)体系的适用性已在一个发展中国家(巴西——译注)的农业服务工作中得到了充分的证实^[8]。

因此,在不久的将来,在进行自动分析时,如果仅考虑分析试样的数目就不再是合理的了。在吸液、加试剂、混合和分离等项手工操作作为机械化程序所取代之后,可以大幅度降低试样和试剂溶液的体积,而丝毫不影响这些操作的重现性。因

此在节省时间的同时也能节省材料。制备试剂、加热试样及读出分析结果的过程中能量消耗也会降低。流动注射分析是一项真正的微量化学分析技术，因此一台设计合理的流动注射分析仪甚至不会占满一个小桌面，而且还可做得更小一些。流动注射分析能够准确地控制体积、混合型式和留存时间，因此有可能利用一些手工操作时无法得到可靠结果的化学反应（反应不能达到平衡或者反应产物不够稳定）。对动力学分析方法来说，流动注射分析既是一个新的工具，也是一个新的复杂课题，因为在运动中的部分混合的液体，其分层结构的特征使得从理论上描述该体系变得十分困难。

（方肇伦译，朱兆海校）