

化 HUA

学 XUE

分 FEN

析 XI

自 ZI

动 DONG

化 HUA



上海科学技术文献出版社

化学分析自动化

严兆璋 周敏惠 张传隆等译

上海科学技术文献出版社

化学分析自动化

严兆璋 周敏惠 张传隆等译

*

上海科学技术文献出版社

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

江苏省宜兴县南漕印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 4 字数: 93,000

1982年5月第1版 1982年5月第1次印刷

印数: 1—8,200

书号: 15192·209 定价: 0.50 元

《科技新书目》29—251

前 言

近年来,国外在化学分析的仪器自动化研究方面进展很快,有不少值得我国借鉴。为此,我们组织翻译了几篇有关化学分析仪器自动化方面的文章,汇编出版。

本书主要介绍日本与英国在钢铁分析中,成功地应用自动化学分析仪的经验。其中一篇译自《*Talanta*》杂志的综述性文章,系统地评述了自动湿式化学分析仪在临床化学、制药化学、农业与食品化学、环境化学、工业分析等各领域中的应用情况,其它各篇分别具体地论述了钢中硅、锰、磷、硫、氮和硼等元素的分析方法,实用性较强,可供我国从事这一领域工作的工程技术人员、大专院校师生及研究人员参考。

本书译校过程中得到严静山同志的帮助,在此谨致谢意。

编 者

1981.12

目 录

自动湿式化学分析仪及其应用	1
钢铁化学分析自动化	30
钢中硅、锰、磷自动比色测定	45
钢中微量硼的自动化学分析法	61
钢中硅的自动分光光度分析法	72
钢中酸溶性氮的自动化学分析法	83
钢中磷的自动分光光度分析法	94
钢中硫自动定量分析装置的试制	108

自动湿式化学分析仪及其应用

J. T. Van Gemert

在分析化学领域中，人们以仪器测量物理及物理化学参数来取代经典的手工操作方法。随着测量仪器类型的发展和增加，分析机械化的趋势已经形成。其次，为了提高分析速率，有必要把仪器的方法和经典湿式化学分析技术自动化，诸如：取样、稀释、试剂加入、滴定、相分离及测定。进一步的发展达高级阶段，包括使用计算机进行数据处理、书写报告及对各种分析参数的控制。

在这篇以自动化分析仪为题的评论中，我们把评论范围限制在那些能获得化学分析允许的准确度和精密度，并且能从接受样品到报出结果的过程中，有最大自动化度的仪器。因此本文的重点将对自动湿式化学分析进行探讨。而自动色谱、光谱或其它仪器技术将在“色谱”“分光光度法”等专题中述评，因为它们是在固有的技术上增添一些自动进样装置。而这些技术通常是用来处理特殊性质的材料的，例如挥发度、吸附能力和吸收光谱特性等。近年来，出现了多种流程分析中的连续监视仪，但是本文仅仅提及那些符合湿式化学分析准则及通用性的仪器，也将涉及那些为特殊分析而定制的但尚无商品的仪器。

自动分析仪的各种应用将在不同的标题下详述。这些标题表示了一种多少带有主观的选择，但也反映了自动化仪器的一般用途。

以往的评论文章倾向于强调自动分析仪的仪器方面。Siggia

的著名著作中以整整一章的篇幅描述装置，包括自动滴定及自动比色。这本书在 Skeggs 的连续流程分析仪和“Technicon自动分析仪”商品问世二年后出版；到目前为止，这本书对于自动分析仪器的技术和应用作出了贡献。

1959年在自动化学分析的讨论会上，提出了30篇论文，其中一半以上的文章使用了“Technicon自动分析仪”。这次讨论会说明了一个事实：临床化学家们对早期自动化技术的发展和使用时有着重要作用。由于现有方法缺乏选择性和特效性以及试样处理等问题，使在工业上成功地应用较难实现。在以后的两次讨论会上，对“制药工业过程及质量控制自动化”提出了各种方法与设备，有些是现有规程的自动化，也有一些全新的技术。

在各专业领域里，如药物、临床化学、石油工业与水分析等，出现了许多有关自动化仪器和方法的评论。《分析化学》年刊的评论中，并没有把自动湿式化学作为一个单独的标题，但是在“基础”和“应用”章节中的许多题目都包括自动化技术及其参考文献。把自动化的经典分析化学和其它仪器使用的技术放在一起讨论的一些评论已经出版。

许多作者讨论了分析化学自动化的一般原理和方法，Malissa考虑了机械化的物理特性和仪器化的物理与化学、测量的控制和结果的输出，并给出了开放、关闭、及计算机控制系统的实例。为了使得一些概念能够比较容易交流，建立了一种符号语言。后来扩展用于高水平计算机语言中。一些德国、奥地利和瑞士的科学家们正在把分析自动化中的各种概念的定义予以公式化（见Talanta 1973, 20, 811）。

仪 器

最近的一篇报道预言了自动湿式化学分析仪销路，在

1970~1980年间将以每年超过15%的百分率增长,而其它的实验室分析仪器(计算机除外),则每年平均增长9%,这就意味着由于经常发生的变化,制造商的目录迅速过时。而且在不同的国家之间,价格、供应问题及服务问题都有很大的不同,因而讨论各种型号的仪器并说明其应用情况是更有意义的。有些文章对市场供应的自动化仪器作了比较。

在这里将提到的最常用的自动湿式化学分析仪的分类是基于样品和试剂的输送方法,即连续式和间断式。一种新型的快速平行流程分析仪和一些自动滴定器将予以讨论。许多不完全适合于此种分类法的特殊用途的仪器,将在适当的应用标题下提及。

连续流动仪器

“Technicon 自动分析仪”的广泛应用证实了连续流动系统的可用性。假定读者熟悉操作原理和组件应用范围的话。Siggia和其它作者作了一般的描述。Technicon 仪器最初是用于临床化验的,现在正越来越多地用于工业。原始的单通道带有比色读出装置的仪器已被具有二、三、六及十二通道的新型号所取代,而且还发展了多种多样的附件,其中包括超过100°C的消化器,固体取样器,微量蒸馏单元,磁带过滤器和测量装置,如分光光度计或火焰光度计。用于临床分析及环境化学中多项测定的成套装置将在有关的应用中提及。

从1964年以来定期召开的 Technicon 座谈会一直保持下来,而会议记录已经编印成书。在这些专题会议上,报道了相当数量的新型仪器及应用。本评论从用途考虑将着重介绍一般分析技术的文献。Technicon 出版了一本极好的文献目录,它包括截至1967年11月份的1825篇参考文献,其中半数 Technicon 座谈会的报告。

透析器是最有用的附件之一，特别是用于生物材料分析时，可使分析物质和其它扩散性材料及大分子如蛋白质分离，以去除它们对比色测定的干扰。透析器原用以测定尿素氮，后人发展了它的用途。具体将在以后谈到。

为了使 Kjeldahl 测定法快速化和自动化，发展了一种连续消化器，只须在此消化器中于 400°C 或更高温度中加热数分钟即可取代手工操作中长时的煮沸。在较近的出版物中，说明了自动化技术的可靠性与通用性。其它的作者发现与手工 Kjeldahl 法相比，氮的回收率因化合物类型的不同而异，最低只有 70%。Uhl 等采用标准化合物比较，发现自动化方法有较好的准确度，两种方法的相对标准偏差为 2~3%。连续消化器亦可用以蒸馏和蒸发有机溶剂。

为了控制药片的制药质量，制造了一个专用的固体取样装置。Technicon 的一种商品可用以处理预先秤好的粉末样品。Kuzel 等报道了固体样品的大量应用情况，并予以评论。

液-液萃取是临床分析及一般化学分析中最重要操作之一，因此许多工作者试图予以自动化。根据连续流程系统的机械化程度，有可能在不完全或不平衡萃取条件下获得较好的精确度。存在两个主要问题，即有机溶剂及由于不同相混合不够使管子受到侵蚀。虽然可买到各类耐酸和抗溶剂的管子，但仍须特别小心。Taylor 和 Marsh 提出了一种取代技术，将水抽到盛有不可混的溶剂的容器中。Roude Bush 应用了相同的技术，在 283 nm 波长处测量氯仿萃取物的吸光度以测定抗生素，因此排除了从泵管中浸出紫外吸收物质的可能性。把空气分割混合物通过不同长度的蛇形管，而使两相混合。为了提高萃取效率，人们采用充满玻璃小球的蛇形管或长螺旋管。然而，这样做容易造成大的死角，引起试样的相互沾污，降低精准度。Carter 与 Nickle-

ss 作了一个有趣的改进，他们将串联的四个蛇形管，每一个蛇形管都用约 1 厘米的振幅机械震动。萃取度随振幅的加大而增加。在 45 赫兹时，萃取基本完全，而且没有明显增加扩散。为了测定血清中的巴比土酸盐，用重复萃取，在这种重复萃取中，用一个 5 毫升容量的磁性搅拌器代替常用的混合蛇形管。把磁性搅拌器装在流动的流体中可使记录的特性曲线变得平滑。

用于相分离的其它技术(包括过滤与蒸馏)在连续流程中较萃取难以自动化。在化验药片时，于分光光度计测量以前用一过滤器使溶液澄清。Knowles 与 Hodgkinson 制造了一个加热的在系统中的气体过滤器从含有二氧化碳的空气流中去除气溶胶，这是测定血清中草酸的酶方法的一部分。改进的 Technicon 蒸馏单元由 Friestad 等用来进行苯酚的比色测定。Keay 和 Menage 描述了一个更精巧的装置用以测定土壤提取物中的铵离子和硝酸根。

从上述例子中我们可以明显地看到，为了作某一特定分析，许多作者对标准“Technicon 自动分析仪”作了修改或增设附件。许多研究者将改进后的分析仪应用于不同方面，扩大了应用范围。并且在以数字显示代替标准比色计方面作了很大努力。许多新的检测器，例如紫外线和可见光的分光光度计、荧光光谱测定仪、原子吸收、火焰发射、电位差计和电量计装置，包括极谱池和液流闪烁计数器。Růžička 等的一系列的文章证明了在一个连续系统中用放射性同位素一稀释技术的方法，进行亚化学计量分析是可行的。汞已经可测定到 5×10^{-8} 克，它是通过加入标记标准和双硫脲锌，然后用四氯化碳萃取进行相分离，并对有机相中的 γ 辐射进行计数，后来人们发现不必使用分离，而用一种溶剂取代技术来避免二硫脲锌在泵管道中的吸附问题。用两个检测器可获得更大的可靠性。

这里不准备详细地评述文献中报道过的所有特殊的测试技术及改进方法。表1中仅将参考文献归于大类之下，这些文献所报道的共同之处是至少利用一种“Technicon”自动分析仪的标准部件。

连续流量法有一定的局限性。大量的文献谈到存在如何校正由样品的相互作用和仪器的漂移引起的误差问题。如用连续空气流输送样品和试剂会引起混合及带走的问题，以致使自动测定的精密度和准确度低于手工操作。Thiers 和 Oglesby 是最早对仪器参数，如试样容量、取样速率等进行观察研究的工作者。他们考虑了六种临床化验中的测定误差，即钠、钾、氯化物、二氧化碳、尿素和葡萄糖。对样品的相互作用作了定量测定，葡萄糖的误差为1%，而二氧化碳为10%。同时说明了误差可能来源于样品杯中样品体积的不同。一种新设计的取样器，其吸样管能迅速地移出和移进样品杯中，被证明能够用来减少由于上述原因所引起的误差。Kuzel 作了类似的改进，改型的 Technicon 取样器综合了这些新的改进。

可采用两种途径将样品的相互作用减少到最小程度。一是变化取样参数，直至达到所要求的精密度。已表明通过增加取样时间、取样与洗涤时间比率可有效地降低相互作用。但这种途径需用较大容积的样品，而当波谷不显著时，~~试样波峰~~难以读出。他们还证明了具有深谷值的尖锐峰值的取得通常是最佳精密度和最小相互作用的获得相矛盾。在产生样品尖锐峰值的条件下，由于电子噪声，机械问题，光路上的气泡或样品的不足所引起的短时间波动往往不能被检测到。

其它比较经常用的程序是采用一个适当的校正因子。这一因子取决于上述样品的浓度、取样和洗涤时间以及分析方法。校正后精密度改善两倍。某些作者通过用计算机程序来实现校正，

**表 1 与“Technicon自动分析仪”连用的附件,改进
和特殊技术的参考文献**

取样装置

固体取样机(标准型)	43, 44, 52, 87, 88, 90, 91, 93, 104, 117, 131, 186
固体取样机(垫圈和链条)	65
双重取样	72
悬浮取样器	94
微型取样器	97
气体取样器	69
可塑样品覆盖物	80
阳极溶出	77
定时和编程序	67, 79, 144, 147
改良的取样器	73, 80, 96
改变的部分收集器	92, 118

相分离

连续过滤器	43, 51, 52, 87, 88, 91, 95, 111, 131, 134, 151, 166, 186
专用过滤器	53, 90
蒸馏单元	54~56, 82, 99, 109, 136, 137, 151, 154, 184
震动搅拌和磁性搅拌	49~51
溶液置换技术	45~49, 59, 86, 121, 176
改进的分离器	86, 132, 133

检测装置

紫外——可见分光光度计	43, 47, 50~52, 84~88, 91, 94, 129, 131, 155, 188
多道光度计	74, 75
重复扫描	87
红外分光光度计	135, 165, 186
火焰光度计	63~65, 124, 125, 138, 174
原子-吸收分光光度计	68, 70, 120, 124, 125, 167~170
荧光光度计	66, 72, 100, 113~116, 131, 149, 158~164, 173, 176, 179, 181
发光分析	157
闪烁计数器	57~62, 110
温度计	76
库仑计和极谱	140, 141, 153
电位计	89, 145

(续上表)

检验装置	142
Coulter 计数器	182
其它	
连续蒸煮器	37~43, 82, 102, 103, 106, 108, 109, 117, 123, 126, 139, 156, 175, 183
色层柱	74, 75, 78, 84, 130, 150, 181
还原塔	81
离子-交换塔	131, 134
薄层色谱分析法	71
紫外线辐射和光分解作用	66, 94, 184
改良流动室	85, 119, 127, 128, 152
多组份测定	70, 74, 75, 80, 89, 102, 105, 107, 112, 131, 164, 166, 170~173, 178, 182, 189
超声浴	51
特殊混合装置	131
医学同位素研究成果	98
分批培育	92
干涉实验	143
改良流动系统	148
卡片读出装置	177
脆培育环	180
气体吸收剂	184
逆流渗杆	185
空气-漂洗技术	187

这一程序通常还兼有其它功能,包括漂移校正,曲线校直,峰高转换为浓度值并作出合适的报告。校正因子的性质是从连续流量分析的动态参数的研究中推导来的。Thiers 和 Walker 等人从“时滞”、重叠上升和降落曲线的影响,及稳定状态出发得到了类似的结论。这些参数被结合到用于转移的指数校正方程式中。Stickler 等提出了一个经验方程,应用于四种复杂程度不同的临床测定。从应用情况证明使用了校正方法,使分析速度增加两

倍,而无损于再现性。在两篇新近的论文中, Begg 推导出了一种线性模型,在这种线性模型中,溶液的连续铁芯之间的漏出量只取决于铁芯容积和行走的距离;他还推导了一种非线性的模型,这一非线性的模型中漏出量速率浓度呈线性变化。通过实验建立的上升曲线和计算所得的浓度分布相比较,人们发现了线性模型对简单的检测系统适用的。Walker 通过把指数校正应用到记录器迹线的斜坡部分产生一种新的曲线,说明要达到 180/小时的取样速率是可能的。然而只有在使用计算机时,才能进行涉及到的计算。关于以更高的取样速率能得到的精确度,尚未见报道。

一般认为在流液进入比色计前除去气泡过程是样品相互作用来源之一, Habig 等设计了一种系统,在这一系统中保留空气分隔部分,但是当用电导法测出比色计中有气泡时,记录仪停止工作。这种气泡闸门系统要求小心地控制气泡的规律性,缩小流量皿的体积及增加流速。作者们认为这些要求,使之不能广泛用于常规分析。在流态情况下作出一种以上的测量时,如同在动态分析中一样,将是一种有意义的应用。

在连续流量分析中取样时间的变化是影响样品相互作用和精密度的因素。Friedman 认为这样的变化由取样凸轮的机械大公差所引起。Jansen 等人设计了一种围绕取样系统的新仪器。而取样系统是根据容积而不能根据时间的。这台仪器是将一对铂电极插入样品线中,当检测到气泡通过时,就促使换样机构工作。在测定尿素时,准确度有所提高,相对标准偏差约在 2.0~1.2% 之间。

最近, Faithful 提到为了稳定蠕动泵中的管道,可能需要长达 40 分钟“预热”时间。钾和氮测定结果的频率曲线证明,必须在一个比稳定火焰光度计或其他测量仪器所需时间长得多的平衡

周期之后,才能获得正常分布和容许的低标准偏差。

有人用图表对各种自动分析仪进行评价,它包括准确度和精密度的测量、交叉沾污情况、全部操作和运转成本的说明。尽管这张图表是为临床和生化分析设计的,但他同样适用于其他领域。在 Technicon “自动分析仪”上作了五个临床测定并对其精确度作了统计。Corns 讨论了在人工读出“自动分析仪”图表时引入的偏差问题。

Blaedel 和 Hicks 将通过重力作用和蠕动泵输送试剂和样品的连续流程应用到酶化验和催化酶反应的测量仪器中。为了减少响应的时间和防止层状流动,试剂线以 5 赫兹的频率机械地振动。为了使响应最佳化,它的振幅可以调节,每小时约能进行 30 次测定。上述仪器的样品转换仍是用手工来操作的,故只是部分自动化。

Natelson 描述了另一种类型的连续分析器。这种分析器已经被作为“Scientific Industries Inc”应用的几种专利的主题。他们声称这个仪器特别适应临床分析。它是由一条带子组成的,而样品从毛细管被送到这条带子上,这条带子被拿来和另外含有能够产生颜色的试剂的带子接触,然后产生的色点用密度计来读出。这个系统只限于简单化学过程,而不能更广泛应用。

自动滴定通常是不连续的操作。Pauschmann 描述了一种连续设备,加有指示剂的样品溶液流经一根透明并具有一排狭孔的管道,滴定液通过这些孔抽入样品溶液中。样品的浓度由指示剂变色的距离获知,根据这个方法,许多人作了各种改进,其中包括终点探测的一些其它方法,比如采用测定 pH 值、温度、电导及光的吸收度。流动样品和滴定剂流的一个类似系统已经被批准为专利,但滴定剂是通过一个变速泵加入的。泵的速率是由一个电极信号和指示终点的预调电位之间的电位差来

实现伺服控制的，所求的浓度可从带动变速马达的发电机而获得。

现在，大量的用于连续监控或液流和气流流程分析的特殊用途的仪器已有商品问世。其中许多装置只是仪器化而不是湿式化学法，他们所能达到的精确度对于一般分析是不够的。然而，某些仪器能承担输送试剂以适应某些参数的测量。Simpson描述了适用于连续监控气态污染的分析器。他指出湿式化学技术对一般气体之污染控制的选择性和灵敏度都有限制。McWilliam 提供了 41 种特殊的和一般的技术，极大多数是连续的，它们用于化学和石油工业上的流程分析。他也评论了在购买或制作一个自动化装置的合理性方面应该考虑的因素。Lörinc 发表了适用于流液分析的自动化仪器的评论。Babcock 讨论了由水溶液系统中取样时产生的一些特殊问题。Elfers 给出了空气监控设备的选择、装置和操作的指南。

单个样品分析器

单个样品分析器的基本特点是从采样到读出结果均在单个的分开的容器中转移和处理。这样的仪器被看作是间断的、重复的或周期的分析器，所使用的技术与湿式化学分析近似，因此手工操作可很方便地改为自动化。以单个为基础进行相分离（蒸馏、过滤、萃取自动化是较连续流程分析更受欢迎的一个方面。

单个样品处理，具有明显的优点，由于程序中的每一步都是独立的，所以故障的排除是比较方便的，而且样品不易彼此混淆，以及可消除相互作用或沾污。又因为在静态系统中的测量比在流动系统中的测量需要更少的溶液，可望得到较高灵敏度，一般说来样品和试剂的消耗是相当少的。同时，人们也可以期望一种比较容易采用的交替读出的技术。然而就这个领域尚未见到有关文章。

连续和间断处理没有明确区分,因为它们有某些共同点。例如,在连续系统中,送样是用间断处理中的转盘法;而间断型仪器中的测量通常包括将着色液传送到比色计或分光光度计的流动比色皿中去。

如今许多商品仪器不断涌向市场,而且制造了更多的专用分析仪器。然而,对这些仪器与手工操作或连续操作的比较及评价的文章很少看到。事实上,较大比例的文章是由制造和发展分析仪器的厂家写的,而不是由用户写的。

Kuzel、Roudebush 和 Stevenson 已经评论了截至 1968 年 6 月的,在药物分析方面的自动化技术的文献。他们的文章涉及了许多间断分析器,从很简单的自动比色计到每小时能测定 3000 次的同时具有数据处理的精巧系统。所以本文只评论最近有关的工作。

已经设计了许多用于临床分析的和专用的仪器。Rose 评论了五个英国厂家的仪器。Trotmon 描述了由一个样品转台和用于 Wassermann 试验中的试剂的四个注射式加入器组成的仪器。这一仪器用手工取样,并以目视法读取测试结果。Westlake 等人发展了一种仪器。这种仪器的每个样品伴有一个包括相关信息的 IBM 卡片;通过滴管和注射器以每小时 120 个样品的速率进行取样和加试剂,遗留在比色皿中大约 2%,经校正后,葡萄糖水液的相对标准偏差可在 0.2%~0.7% 内。光度计信号和卡片上的信号同时由一个计算机处理,以不同的自动化程度来执行七个不同的试验的三个分析仪被连结到中心数据——记录系统。

Abevg 描述了瑞典 A. B.Lars Ljungberg 公司制造了一种比较新型的仪器——“Autolab”。它采用标准件组合,由取样和试剂单元、一个带有一个数字显示器或者带有打印装置的比色计及一个恒温箱组成的。样品放入管中,由一个不定长度的支架