

近代分析化学

朱明华 施文赵 主编

高等教育出版社

近代分析化学

朱明华 施文赵 主编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是为高等工业学校应用化学专业高年级学生编写的教材。

本书共八章,包括痕量元素分析、半微积分电分析、免疫化学测定法、联用分析技术、化学计量学、化学传感器、计算机技术在分析化学中的应用等内容。

本书除可作高等学校应用化学专业高年级学生的教材外,还可供化学、化工类各专业大学生、研究生、教师及有关科技人员参考。

近代分析化学

朱明华 施文赵 主编

化学工业出版社出版
新华书店北京科技发行所发行
崇明红卫印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 16.125 插页 1 字数 388,000

1991年5月第1版 1991年5月第1次印刷

印数 00,001—2 440

ISBN 7-04-002663-5/O·1013

定价 5.80 元

前 言

高等学校应用化学专业应培养学生具有较好的化学基础和较强的应用研究及技术开发能力。鉴于应用化学专业目前尚缺乏适用的教材,全国高等工业学校应用化学专业教材委员会经过调查研究,确定依照化学学科的分支选题,而不是依照某类产品或生产工艺组织编写技术基础课和专业课教材,以利于学生熟悉化学某分支的应用。本书就是基于上述认识,根据1986年10月在清华大学召开的全国高等工业学校应用化学专业教材委员会第二次会议上制订的应用化学教材基本要求编写的。

为使侧重分析化学分支的应用化学专业高年级学生及研究生能进一步深入学习分析化学有关理论及其应用,并了解当前的发展趋势,有关院校的应用化学专业,已经或计划开设“高等分析化学”课程。因此,编写一本能满足此需要的教材已成为当务之急。全国高等工业学校应用化学专业教材委员会经过一年多的调查研究和讨论,确定组织有关院校的教师分章执笔,集体编写了本书。

“高等分析化学”课程包含的内容及体系,各校根据不同情况可以有不同的取舍和选择。例如,误差理论及数据处理、分离及富集技术、有机试剂、化学分析方法基础理论加深等是该课程经常选用的内容。然而考虑到近年来对于上述内容已经编写出版了一些专著或小册子,可供参考选用,而学生的基础水平亦逐步提高,另一方面,随着分析化学的发展,许多重要内容在教材上却没有得到反映,因此根据应用化学专业的特点,本书采取了不同的体系。该体系着眼于本学科发展的前沿动向,讲述基础课教材所未曾涉及而又是分析化学当前颇受关注的内容,并将本书定名为“近代分析

化学”，试图使学生在已学过“分析化学”和“仪器分析”课程的基础上，开拓视野，了解本学科的某些新的进展，而且更重要的是在思想方法上受到启发，以促进学生实际工作能力的培养和提高，同时，对某些方面的具体应用也能有所收获。

应该指出的是，重要的新方法、新技术是如此日新月异、层出不穷，在非常有限的篇幅内是无法求全的，这就必然使本书具有选读的性质。作为教材，本书在编写时力求简明扼要、深入浅出，并在每章末附有主要参考文献，供读者需要进一步深入了解时查阅。

本书可作为应用化学专业、分析化学专业高年级学生及研究生的高等分析化学课程的教材或参考书，也可供有关科技工作者参考。

本书第一、五章由华东化工学院朱明华编写，第二章由华中理工大学施文赵、陆晓华编写，第三章由福州大学王耀光编写，第四、六章由同济大学顾志澄、李通化编写，第七章由成都科技大学金吉祥、张世森编写，第八章由华东化工学院葛海霖、张济新编写，最后由朱明华、施文赵通读全书定稿。

本书由北京大学孙亦樑教授审阅，并提出了宝贵意见；此外，在本书编写过程中受到了华东化工学院、华中理工大学、同济大学、成都科技大学及福州大学等有关院校化学系的关心与支持，在此一并致谢。

由于编者水平所限，加之经验不足，本书中的谬误及挂一漏万之处，在所难免，诚恳欢迎读者批评指正。

朱明华

施文赵

1989.11 于上海

目 录

第一章 绪论	1
第二章 痕量元素分析概论	5
§2-1 痕量分析与微量分析	5
§2-2 痕量分析方法的灵敏度	8
§2-3 痕量分析测定方法	12
一 溶液中吸光光度法	13
二 电化学分析法	16
三 气相色谱分析法	19
四 原子吸收光谱与原子荧光光谱	21
五 发射光谱	22
六 质谱分析	25
七 活化分析	27
八 X-射线分析	28
九 其它方法	29
§2-4 痕量分析中的沾污与损失	30
一 痕量分析中的沾污影响	30
二 痕量分析中的损失问题	41
§2-5 痕量分析的标准参考物质	44
§2-6 无机痕量分析的分离与富集	48
一 如何选择和评价分离、富集技术	50
二 几种常用的分离、富集技术	52
三 痕量元素富集技术中的几个值得注意的问题	64
§2-7 痕量元素的形态分析	66

一 计算机化学平衡模式	68
二 实验测定	68
参考文献	73
第三章 半微积分电分析法	77
§3-1 半微积分算符的定义及其一般性质	79
§3-2 半积分电分析法	81
一 可逆电极反应半积分电分析理论方程	81
二 不可逆电极反应半积分电分析理论方程	86
三 准可逆电极反应半积分电分析理论方程	88
四 伴随着化学反应的半积分电分析理论方程	91
§3-3 半微分和多阶半微分电分析法	93
一 可逆电极反应的 $e-E$ 曲线方程	93
二 不可逆电极反应的 $e-E$ 曲线方程	96
三 多阶半微分电分析法的 $e-E$ 曲线方程	101
§3-4 阳极溶出半微分和多阶半微分电分析法	108
一 悬汞电极阳极溶出	108
二 汞膜电极阳极溶出	113
§3-5 半微积分循环伏安法	122
一 可逆电极反应的半微分循环伏安法	125
二 不可逆电极反应的半微分循环伏安法	128
三 常见电极反应类型的半微分循环伏安图	128
§3-6 阶梯扫描半微积分电分析法	132
§3-7 半微积分电分析实验技术	136
一 模拟化技术	136
二 数字化技术	146
参考文献	149
第四章 免疫化学测定法	151
§4-1 抗原和抗体	154

一 抗原	154
二 抗体	155
§4-2 放射免疫测定法	157
一 原理	158
二 抗原的分离纯化	159
三 抗血清的制备	163
四 半抗原抗体的制备	164
五 放射性同位素标记	168
六 抗原-抗体复合物与游离抗原的分离	171
§4-3 酶免疫测定法	172
一 酶的测定原理	173
二 标记酶的选择	177
三 酶的标记	180
四 均相酶免疫测定法	184
§4-4 其它非放射性指示剂	184
一 荧光免疫测定法	184
二 化学发光免疫测定法	186
三 自旋免疫测定法	188
四 金属免疫测定法	188
§4-5 基于沉淀反应的免疫测定法	189
一 免疫扩散测定法	190
二 免疫电泳	190
三 免疫固定	192
四 薄层免疫测定法	192
§4-6 免疫电化学测定法	193
一 电化学免疫传感器	193
二 免疫伏安法	194
参考文献	194

第五章 联用分析技术	196
§5-1 气相色谱/质谱联用(GC/MS)	198
一 接口系统	200
二 气相色谱/质谱联用提供的信息	206
§5-2 液相色谱/质谱联用(LC/MS)	213
一 分离溶剂式接口——传送带式	214
二 直接导入式接口	216
三 热喷雾接口	217
§5-3 气相色谱/傅利叶变换红外光谱联用(GC/FTIR)	219
一 接口系统	220
二 GC/FTIR 提供的信息	223
三 应用示例	233
§5-4 高效液相色谱/傅利叶变换红外光谱联用 (HPLC/FTIR)	235
§5-5 流动注射分析联用	240
一 FIA 的基本工作原理	242
二 FIA/AAS 联用	247
三 FIA 稀释法	248
四 FIA 校正技术	250
五 FIA 预浓集技术	251
参考文献	255
第六章 化学计量学	257
§6-1 因子分析	259
一 原理	260
二 因子分析在分析化学中的应用	277
§6-2 模式识别	282
一 数据的预处理	285
二 特征选择	286

三 判别分析	289
四 聚类分析	301
五 其它识别方法	305
六 应用	316
§6-3 信息论在分析化学中的应用	332
一 信息论基本概念	334
二 定性分析	339
三 定量分析	340
四 分析方法的校正	343
五 同时可以定性和定量的分析系统	345
六 分析方法的组合	347
七 分析方案的制定	348
八 质量控制	351
九 分离	352
十 模式识别	355
§6-4 其它化学计量学方法	356
一 最优化方法	356
二 人工智能	364
参考文献	369
第七章 化学传感器	371
§7-1 传感器概述	372
一 传感器的定义和功能	372
二 传感器的分类	374
三 传感器的发展趋势	374
§7-2 光导纤维化学传感器	376
一 光导纤维概述	376
二 特殊光纤	379
三 光导纤维的光学性质	381
四 光导纤维化学传感器	389

五 光纤化学传感器展望	414
§7-3 生物传感器	416
一 酶传感器	417
二 敏感膜上酶的固定	418
三 离子敏场效应晶体管生物传感器	421
四 免疫传感器	424
五 化学发光免疫传感器	426
六 微生物传感器	429
七 细胞传感器和生物组织传感器	431
参考文献	433
第八章 计算机技术在分析化学中的应用	436
§8-1 计算机与分析技术	437
一 样品处理与机器人	438
二 确定分析方案与专家系统	442
三 控制分析过程	447
四 显示分析结果	451
§8-2 计算机与分析数据	454
一 数据的采集	455
二 数据的传递与接口技术	460
三 数据处理方法	462
四 数据库与数据中心	465
§8-3 计算机与分析仪器	469
一 分析仪器的基本结构与计算机化	470
二 分析仪器的性能与计算机化	473
三 计算机化的分析仪器	475
§8-4 计算机与分析实验室	478
一 分析过程自动化与实验室自动化	479
二 自动化实验室中的输入与输出装置	482

三 自动化实验室中分析工作者的作用	486
参考文献	489
附录 测定痕量或低浓度元素的各种痕量分析方法能力	
比较	493

第一章 绪 论

人类总是在认识自然和改造自然中不断发展前进的, 分析化学是人们用以解剖、认识自然的重要手段之一。我国对陕西省“周原”出土的各类青铜器的分析鉴定, 证实早在三千年前, 我们的祖先在冶炼、浇铸青铜时, 对其中铜、锡、铅三种主要元素的成分已能控制在 5% 的误差以内, 而且不同用途的青铜器如兵器、酒器等其配方又各异。可以推想, 如果当时没有最起码的、经验性的原始鉴别方法用以鉴别矿物原料的品位, 并在冶炼时给以合理的配制, 是不可能达到如此高的工艺水平的。所以可以这样说: 即使是最原始的分析测试方法, 它一开始就紧密地伴随着人类生产实践的需要而诞生的。当代, 随着科学技术以及生产的发展, 分析化学越来越显示出它在科学技术和国民经济中的重要地位。在发达国家里, 分析化学已作为一门高科技渗透到各个部门, 尤其是广大的产业部门和生物、医疗保健等部门。据估计, 1985 年一年中美国用于分析的费用为 500 亿美元(包括工资等), 每日要进行 2 亿 5 千万次分析, 这些分析测定影响着美国全国三分之二的产品。从生产的角度来看, 产品市场的竞争首先取决于产品本身质量的竞争, 而产品质量又取决于这样三个环节: 先进的设计(包括剖析竞争对手同类型的产品)、合理的工艺(包括工艺条件和中间产品的质量监控)、出厂产品质量的检查。所有这些环节中都离不开分析测试技术的应用, 因而在一些先进的企业中, 都设有装备了先进分析测试手段的研究开发和质量监控部门, 由此可见分析化学在国民经济中的重要性以及分析化学的进展可能带来的经济效益。显然, 它

在促进国民经济发展的过程中,必然同时促进了本学科的发展,这是由于生产的发展和科学技术的进步,不仅对分析化学在准确、灵敏、专一、快速、简便等方面提出更高的要求,而且还不断提出新课题。一个重要的方面是要求分析化学能提供更多、更复杂的信息。例如,在材料科学的基础理论及应用研究上,材料的各种宏观物理性能(强度、硬度等)、化学性能(催化、抗老化等)不仅与所含元素的种类和平均含量有关,还取决于组成该材料的各类原子的微观结构层次(分子、晶体)中的特定排列、空间分布等,以及材料内部各种不同微观结构之间的亚微观结构特征(如物相结构等)。可见近代分析化学的任务已不局限于解决物质的成分和含量,而还要提供有关组分的价态、络合状态、元素间的联系、结构上的细节、元素在微区中的空间分布等更多的信息。为了解决这些问题,常常需要各种分析手段综合联用,也需要多学科的合作,只掌握一门技术已不能满足要求。另一方面,由于其它学科新成就和新技术的引入,分析化学已不再局限于化学领域,它正在受到数学、物理、生物、仪器制造等新的科研领域的冲击并与之进行了极为密切的结合,使原有的分析化学不断向纵深方向发展,并越来越与其它学科交叉渗透。这是当代分析化学发展的一个重要特征。

在信息时代中,信息科学的两大重要支柱是信息的采集和处理。信息处理主要依靠电子计算机。电子计算机,特别是微机的引入是七十年代中期开始的,到七十年代末期它已得到普遍应用,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。各种傅利叶变换仪器相继问世,如 FTIR、FTMS、FTNMR 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、便于与其它仪器联用等。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、快速情报检索系统、复杂的数学统计技术的运用等，现可通过计算机系统轻而易举地得以完成。计算机技术在分析化学中的应用一章(第八章)将对这一重大课题作一介绍。由于其应用是如此广泛，涉及面又极广，除某些具体应用散见各章(如分析联用技术、化学计量学、半微积分极谱法等)外，仅对其应用及作用作概括介绍。近年来由于计算机和计算科学的发展和数学向分析化学的渗入，引起了一门新科学的出现，这就是化学计量学(chemometrics)，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。

信息的采集和变换主要依赖于各类传感器。近代电子技术和电子计算机技术为信息处理和过程控制提供了很多完善的手段，但向电脑传送信息的传感器技术还远远落在后面，这种状况已在很多方面影响了科学技术的进步。因此国内外对传感器的研究和应用十分重视，我国已把这一领域的研究列为国家重要科技发展项目，然而国内各种层次的分析化学专著和教科书中却缺乏对这一重要课题的系统论述，这就是本书对此列章介绍的主要原因。

随着科学技术的发展，痕量组分在材料科学、环境科学、生命科学等领域上的作用，已越来越引起人们的重视。因此痕量组分的测定(痕量分析)是现代分析化学引人瞩目的前沿课题之一。由于被测组分的量太低，不仅要求其测定方法应具有很高的灵敏度，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是很少涉及的，但这些问题又是在进行痕量分析时必须重视的，这就是本书在“痕量元素分析概论”中重点讨论的内容。

联用分析技术已成为当前仪器分析和分析仪器的重要发展方向。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。

电化学分析法具有灵敏、准确、快速的特点,且所用仪器结构简单、造价低廉、使用方便,因而是仪器分析中普遍应用的一类方法,其中极谱分析法是一类重要的电化学分析方法,脉冲极谱再加上溶出技术使极谱方法成为少数灵敏度非常高的痕量分析方法之一。七十年代出现的半积分和半微分极谱是一种波形良好、灵敏度高、分辨能力强、仪器装置却比较简单的极谱方法。本书在电化学分析法内容上将对这一新方法作简明介绍。

值得注意的是,在各种痕量分析方法中,免疫分析法往往能显示出它的独特之处,而以往有关免疫法的研究工作主要由生物化学、医学工作者所完成,但目前已越来越引起分析化学工作者的注意并已获得广泛的应用,这是说明分析化学已不再局限于化学领域的一个适例。

从六十年代迄今,分析化学进入一个空前发展的时期。近代分析化学所覆盖的学科范围必然十分宽广。新方法、新技术正在不断出现。其总的发展趋势是:更灵敏、更准确、更专一、更快捷,获得更多的化学信息。

第二章 痕量元素分析概论

由于近代科学技术的发展,在材料、环境(水、大气、土壤、生物)及人体中的痕量组分的作用,已越来越引起人们的重视。它们含量虽少(一般在万分之一以下),但作用颇大,对于材料科学、环境科学、生命科学,特别是对人体健康和疾病的关系都十分密切。所以,这些痕量组分的测定已成为现代分析化学中最吸引人的前沿方向。由于被测组分的量太低(一般为 $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{g}$, 有时甚至达 $10^{-12} \sim 10^{-15} \text{g}$),不仅要求其测定方法应具有很高的灵敏度、一定的准确度和选择性,而且还会有许多困难需要克服(诸如采样、溶解、分离、富集、测定以及水、溶剂和试剂的提纯等等都有特殊要求)。这对分析化学家来说,无疑面临新的挑战,也是分析化学学科的一项艰巨而带有基础性的任务。痕量分析可按任务的不同而区分为有机痕量分析和无机痕量分析,后者的任务就是要测定有机和无机试样中含量低于 $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的元素。不言而喻,痕量元素分析可以认为是无机痕量分析的同义语。

§ 2-1 痕量分析与微量分析^[1,2]

在本世纪四、五十年代,痕量分析与微量分析常混淆不清,有时,几乎被认为是同义语;实际上两者的涵义是不同的,应该予以严格区分。微量分析是为了解决这样一个课题“用尽可能少的样品获取尽可能多的化学信息”而提出的分析技术;至于痕量分析是以“测出极低含量的组分”为目的,样品量的多寡则不予限定。例如,