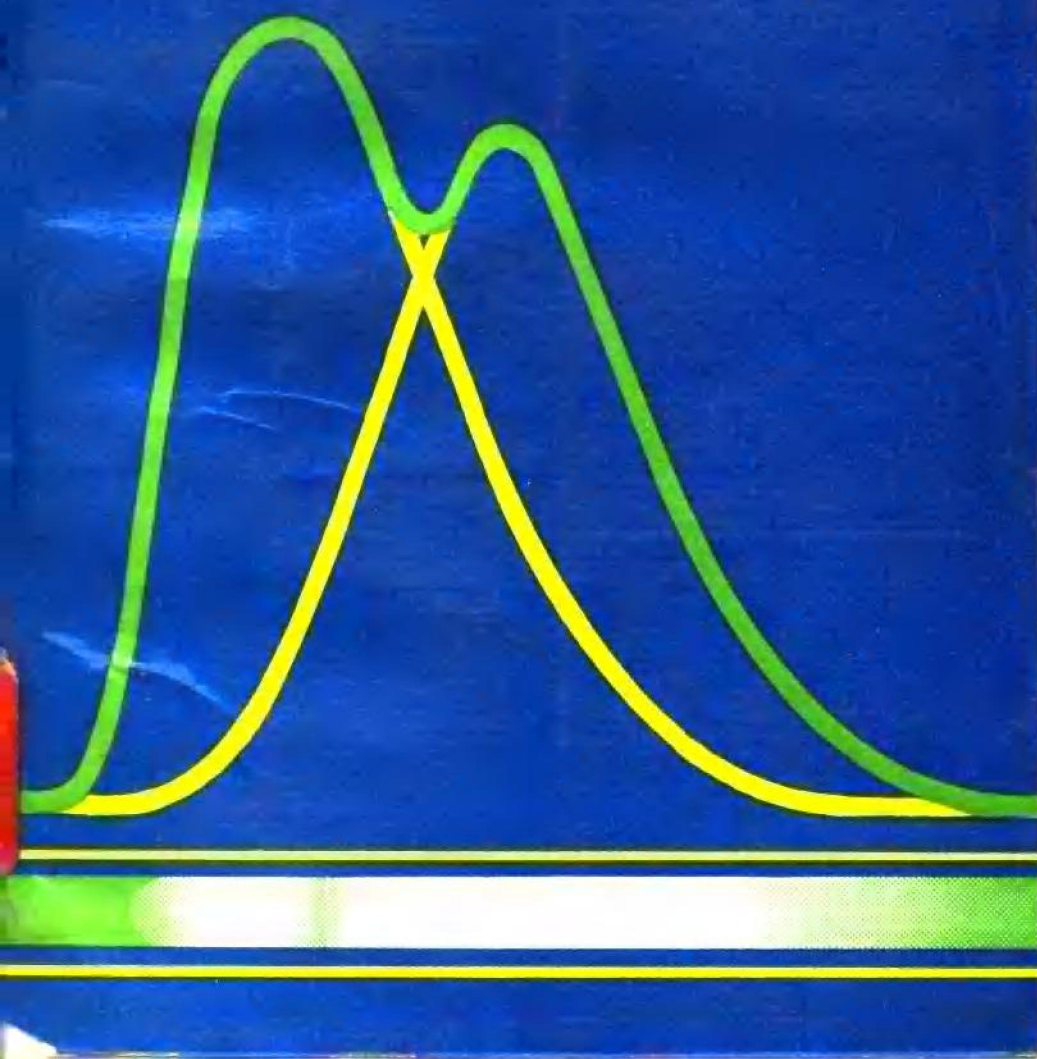


流动注射分析

[丹麦] J. RŮŽICKA E. H. HANSEN



流动注射分析

[丹麦] J. RŮŽICKA E. H. HANSEN

徐淑坤 朱兆海 范世华 袁有宪 方肇伦 译
方肇伦 总校

北京大学出版社

内 容 简 介

流动注射分析是1975年以来迅速发展起来的溶液自动分析及处理技术,它具有分析速度快、精度好、设备和操作简单、节省试剂与试样及适应性广等一系列优点,在农业、工业、环境科学、临床检验等领域得到日益广泛的应用。本书是流动注射分析的主要创始人J. 茹奇卡和E. H. 汉森教授的著名专著《流动注射分析》的第二版全面修订版,其篇幅从第一版(1981年)的200页左右增加到500页,大部分章节经过重新撰写,反映出该技术的发展与应用领域的拓宽。

本书系统论述了流动注射分析的原理、实验设备与仪器、实验技术等方面内容,并对1986年4月底以前的应用文献进行了详尽的综述。书中内容丰富,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。本书适于有关科研单位及教学单位作为研究及教学的参考书,也可以作为生产部门化验室更新分析方法的参考书。

Flow Injection Analysis

Second Edition

John Wiley & sons. (1988)

流动注射分析

[丹麦] J. RUŽIČKA E. H. HANSEN 著

徐淑坤 朱兆海 范世华 袁有宪 方肇伦 译

方肇伦总校

责任编辑:段晓青

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168毫米 32开本 15印张 379千字

1991年5月第一版 1991年5月第一次印刷

印数:0001—4000册

ISBN 7-301-01697-2/O. 270

定价:8.95元

第一版序言

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,像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^①就可以达到的。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、制作或借用合适的注入口、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,从而得到益处。

作者在 1974 年初春首次进行了这样的实验,用了 6 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

^① 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 Henrique 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 Runc 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机从记录图复制的之外,其他的均由 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

第二版序言

在科学、政治、艺术或任何其他范畴中的所有革命性思想都会引发三个阶段的反应,分别可用以下三句话来概括:

1. “这不可能,别浪费时间吧。”
2. “这是可能的,但不值得去做。”
3. “我一直说这想法不错嘛。”

——关于革命性思想的克拉克定律

在“流动注射分析”(“Flow Injection Analysis”)一书的第一版^[153]于1981年完成之后,新发表的流动注射分析(FIA)论文已超过1,300篇^①。在此期间还曾召开了两届流动分析学术会议(一次在瑞典,另一次在英国)。还有许多全国性和国际性的FIA学术讨论会在斯堪地那维亚国家、美国、日本和中国召开。在日本成立了FIA研究会,并出版了第一种完全致力于FIA的期刊, *Journal of Flow Injection Analysis* (FIA研究会会志)。目前正在实践中的“FIA工作者”(“FIAists”)已不计其数。

FIA已出色地通过了克拉克定律的检验,或者还超过一些,因为文献中还记录了第四阶段的反应:“我们早就发现了FIA”^[1352]。

考虑到上述发展,如果对第一版仅进行重印(该版已译成日文^[663]和中文^[1223]出版)显然不会令人满意。然而当我们回顾一下世界各国的同行们所提出的各种新技术及做出的巨大贡献,就会

① 鉴于这巨大的发表论文数量,本书中引用的FIA论文均在文中以方括号中编号表示,如[153],并按时间顺序收集在书后“FIA参考资料目录”中。对于仅与某一章有联系的参考资料则用下述形式引用:例如[1.2],这里1代表章数,2为资料号。这类参考资料列在每章的尾部。

认识到全面反映 FIA 的惊人进展的愿望是不现实的。因此,我们仅试图从我们自己的观察角度来抓住当前的最高水平。读者可以公正地认为这是以我为中心,作为答辨,我们想告诉读者,为了全面综述这项由我们幸运地发现并命名^[1]的技术,我们已尽了最大的努力。

关于 FIA 的应用、理论、历史或将来的发展趋势的其它观点和见解,读者可参阅上野和喜纳写的专著^[664](日文),此书涉及 FIA 原理和实验技术; Valcarcel Cases 和 Castro 的专著^[665](西班牙文)则全面涉及了 FIA 方法、理论、技术、历史和应用,该书最近已被译成英文;最近用德文和英文出版的 J. Möller 的书(Springer 出版社),其中涉及了 FIA 技术和实验室中的应用。

所有在本书第一版中我们曾致以谢意的人们,在完成本书第二版的过程中,继续给予我们以热忱的支持。我们想再次感谢 Ove Broo Sørensen 突出的绘图工作和他无比的耐心(但为了保持老传统,书中所有的“FIA 图”都是原始记录图的照相复制图),感谢化学系 A 机械加工车间的 Tage Frederiksen 用他的才能把我们在一些纸头上涂画的设计转化为能工作的仪器样机,感谢 Alison Macdonald 督促和鼓励我们完成第二版的撰写工作。最后,感谢华盛顿州西雅图市过程分析化学中心(CPAC)的 Bruce Kowalski 介绍给我们 Macintosh 文字处理的奇妙世界,没有它,完成本书的第二版不仅会使人感到畏惧,而且几乎是不可能的。

我们诚挚地感谢丹麦工业与科研委员会和瑞典 Pernovo 公司对我们研究工作多方面的财政支持和 Gary D. Christian 的友好支持。本版文稿于 1987 年 4 月完成并交付出版。

J. 茹奇卡 E. H. 汉森

于丹麦哥本哈根,1987 年 11 月

符号表

符 号	意 义	符 号	意 义
A	吸光度,峰面积	K	比例常数;反应速度常数
a	拖尾相	L	反应器长度(cm)
a_m	径向质量转移速率($=1/T_i$)	N	混合级数
C	浓度(mol/L)	n	反应组分的克分子比
C^0	$t=0$ 时的浓度(注入之前)	Pe	Peclet 数
C_{A0}	混合室中 $t=0$ 时组分 A 的浓度	P	压力(atm)
C_{max}	峰最高点的浓度	Q	体积流速(ml/min)
C_{maxSS}	达到稳态时的浓度	R	管内径
D	分散系数($=C^0/C$)	Re	雷诺数
D_m	分子扩散系数(cm^2/s)	r_{cyc}	每周期试剂消耗
De	迪恩数	Sc	史密特(Schmidt)数
D_t	轴向分散系数	S_{max}	最大采样频率
D_r	径向分散系数	S_v	注入样品体积(μl)
d	管内径 $d=2R$	$S_{1/2}$	达到 50%稳态信号 (相当于 $D=2$)所需样品体积
d_p	填充物平均粒度	T	测定的留存时间(从注入试样 到最大峰值的时间间隔)
F	平均线流速($Q/\pi R^2$)(cm/s)	$\bar{T}$	平均留存时间
f	流速 (cm/s)	T_i	单釜平均留存时间
f	容纳因子	t	时间(s)
h	悬浮物分数;稳态分析中的峰高	t_a	起峰时间
H	FIA 中的峰高	t_b	从基线起峰到回到基线的时间间隔
H'	垂直读数	t_{cyc}	测定周期
H_{om}	直管中混合级的高度	$t_{1/2}$	浓度 C 减半所需时间
H_m	混合级的高度	u_r	记录仪速度

续表

符 号	意 义	符 号	意 义
V	体积	κ	速度剖面因数
V_m	单一混合级容积($=V_i$)	λ	表示填充床反应器 几何特征的常数(R/R_c)
V_r	反应器容积	ν	动态粘度
W	基线处峰宽	ρ	密度
x	经过的路程	σ	轴向分散
α	注入参数(S_v/V_r)	σ^2	分布方差
$\beta_{1/2}$	分散系数($S_{1/2}/V_r$)	τ	正式留存时间
γ	弯曲因子	ϕ	盘管、打结或弯曲的角度
η	粘度	χ	釜的物理常数($=Q_i/V_m$)
θ	注入塞的宽度		

单位换算表 *

$1\text{ M} \triangleq 1\text{ mol/L} = 10^3\text{ mol/m}^3$
$1\text{ N} \triangleq (1\text{ mol/L}) \div \text{离子价数}$
$1\text{ atm} = 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$
$1\text{ \AA} = 0.1\text{ nm} = 10^{-10}\text{ m}$
$1\text{ ppm} = 10^{-6}$

* 书内沿用了一些非 SI 单位,为保持原文,特加换算表——编辑注。

目 录

第一章 导论	1
1.1 化学实验室中的自动化	1
1.2 系列测定自动化	4
1.3 非连续式分析仪	7
1.4 连续流动分析仪	9
第二章 原理	15
2.1 流动注射分析.....	15
2.1.1 FIA 的原理和流动系统的功能.....	19
2.1.2 FIA 输出与峰参数.....	21
2.2 样品带的分散和 FIA 系统的设计	22
2.2.1 分散系数	22
2.2.2 峰高与注样体积	25
2.2.3 峰高、管长和流速	26
2.2.4 峰高和通道几何形状	29
2.2.5 峰宽、分散因子、采样频率	34
2.3 样品带在试剂流中的分散.....	37
2.3.1 单道系统	37
2.3.2 双道和多道系统	39
2.4 FIA 梯度技术:单带	41
2.4.1 梯度稀释与梯度扫描	43
2.4.2 梯度校正	46
2.4.3 在梯度上停流测定反应速率	48
2.4.4 峰宽和梯度滴定	49
2.4.5 单带产生双峰	55
2.5 FIA 梯度技术:带的合并、带的渗透及多重峰	57
2.5.1 样品带和试剂带	57
2.5.2 选择性测定	60

2.5.3	标准加入	61
2.5.4	pH 梯度上的多峰	63
2.6	FIA 系统的比例增减	64
2.6.1	相似性的概念	64
2.6.2	可用于 FIA 的比例因子	65
2.6.3	比例增减与梯度	66
2.7	FIA 系统的化学动力学	67
2.7.1	连续流动中的化学变换	68
2.7.2	停流 FIA 法评估转化	71
2.7.3	动力学分析、催化分析、FIA 的动力学优势	76
第三章	FIA 理论	78
3.1	与 FIA 相关的分散理论	78
3.1.1	激励响应技术	81
3.1.2	串联釜模型和非层流	85
3.1.3	FIA 中的层流和径向混合	88
3.1.4	直管中的扩散模型和分散	90
3.1.5	盘管和 3-D 反应器中的分散	95
3.1.6	在填充管和 SBSR 反应器中的分散	104
3.1.7	样品体积的影响	107
3.2	FIA 系统中的化学动力学和其他应强调的理论方面	111
3.2.1	直管、填充柱和盘管反应器的化学动力学	112
3.2.2	搅拌釜化学动力学	118
3.2.3	混合器、扩散器、渗析器、检测器	119
3.2.4	非均匀样品,粘度和表面性能	122
第四章	实验技术	126
4.1	单道 FIA 流路	126
4.2	双道及多道 FIA 流路	134
4.2.1	高灵敏度 FIA	139
4.3	停-流 FIA 测定	143
4.4	平行流动注射分析	153

4.5	间歇泵和合并带技术	160
4.5.1	简单的合并带技术	162
4.5.2	双带或多带注入的梯度技术	164
4.6	基于分离过程的 FIA 测定	173
4.6.1	溶剂萃取	173
4.6.2	气体扩散	179
4.6.3	渗析	187
4.7	在填充式反应器中进行样品预处理的 FIA 系统	189
4.7.1	在线预浓集和转化技术	190
4.7.2	固定化酶	202
4.7.3	初生态试剂的产生	207
4.8	基于多种检测和多元素测定的 FIA 法	208
4.9	FIA 滴定和峰宽测定	216
4.10	FIA 扫描法和单纯形优化	229
4.11	反相 FIA 和逆流 FIA	232
4.12	微管道集成块	235
第五章	FIA 实验装置的组件	245
5.1	注样技术评述	245
5.1.1	基于体积的进样方法	246
5.1.2	分流和嵌接式采样环	256
5.1.3	流体动力学进样方法	258
5.1.4	基于时间的进样方法	261
5.2	泵和其他驱动装置	267
5.3	反应器、连结器和其他流路组件	271
5.4	检测器	273
5.5	商品化的 FIA 仪器	280
第六章	实验技术和流动注射分析练习	285
6.1	一些实用的考虑	285
6.2	流动注射分析系统的启动	287
6.3	功能测试及分散度试验	287

6.4	氯离子的测定	290
6.5	磷酸根的测定	291
6.6	高灵敏度测定:试样体积与峰高的关系	293
6.7	强酸强碱滴定	297
6.8	利用流体动力注入连续监测:亚硝酸盐的空气催化氧化过程研究	301
6.9	故障的诊断	305
6.9.1	仪器故障	306
6.10	流动注射分析系统的关闭	308
6.11	FIA 实验室——以微管道为基础的教学体系	309
第七章	流动注射文献评述	312
7.1	FIA 头 10 年的发展	312
7.2	FIA 的史前阶段	314
7.3	FIA 论文的增长	316
7.4	FIA 专著及综述	323
7.5	第一、二、三届国际流动分析会议	323
表 7.1	FIA 所用的理论、方法和技术	326
表 7.2	FIA 测定的组分	334
表 7.3	流动注射文献的应用领域划分	349
第八章	流动注射分析的现在与未来	353
8.1	血液的连续分析、随机存取和逆流 FIA	354
8.2	仪器响应的增感	356
8.3	FIA 用于工业过程连续监测	360
8.4	脉冲响应 FIA 用于传感器和材料测试	364
8.5	什么是 FIA?	367
参考文献		371

第一章 导 论

您只要按一下按钮,其他的由我们来完成。

——柯达公司 1988 年广告

我不需要自动化,我只需分析几个试样。

——化验师的意见

1.1 化学实验室中的自动化

任何一个与液体试料打交道的化验室的测量工作总是由下述一些操作构成的:溶液处理、待测物检测、数据采集和分析结果的计算。

实验室中不缺少计算机和复杂的检测器来帮助化学家们完成后两项工作,但溶液处理则需要操作者掌握一系列纯熟的技术。即使在最先进的实验室里,混合、沉降、吸液及其它容量操作仍大部分由人工来完成,而且使用的是二百年前设计的工具(图 1.1)。机器人似乎可做为自动完成这类手工操作的合适工具;但其作用可能会局限于类似称量粉末试样、向色谱柱注入试样、处理放射性试料或试样制备等重复性的操作。由于用机器人代替手工操作需要编制复杂的程序并配备有效的反馈控制,所以只有在需要长时期大量重复一系列操作时使用机器人是值得的。

我们若以化学家们世代所接受的概念,分批式的间歇操作去考虑问题,那么果真除了手工式的操作之外似乎无法解决溶液处理的自动化问题。正因为如此,不论是在大学的基础教程中还是在高等研究实验室中,烧杯、锥形瓶及其它容量玻璃器皿仍作为

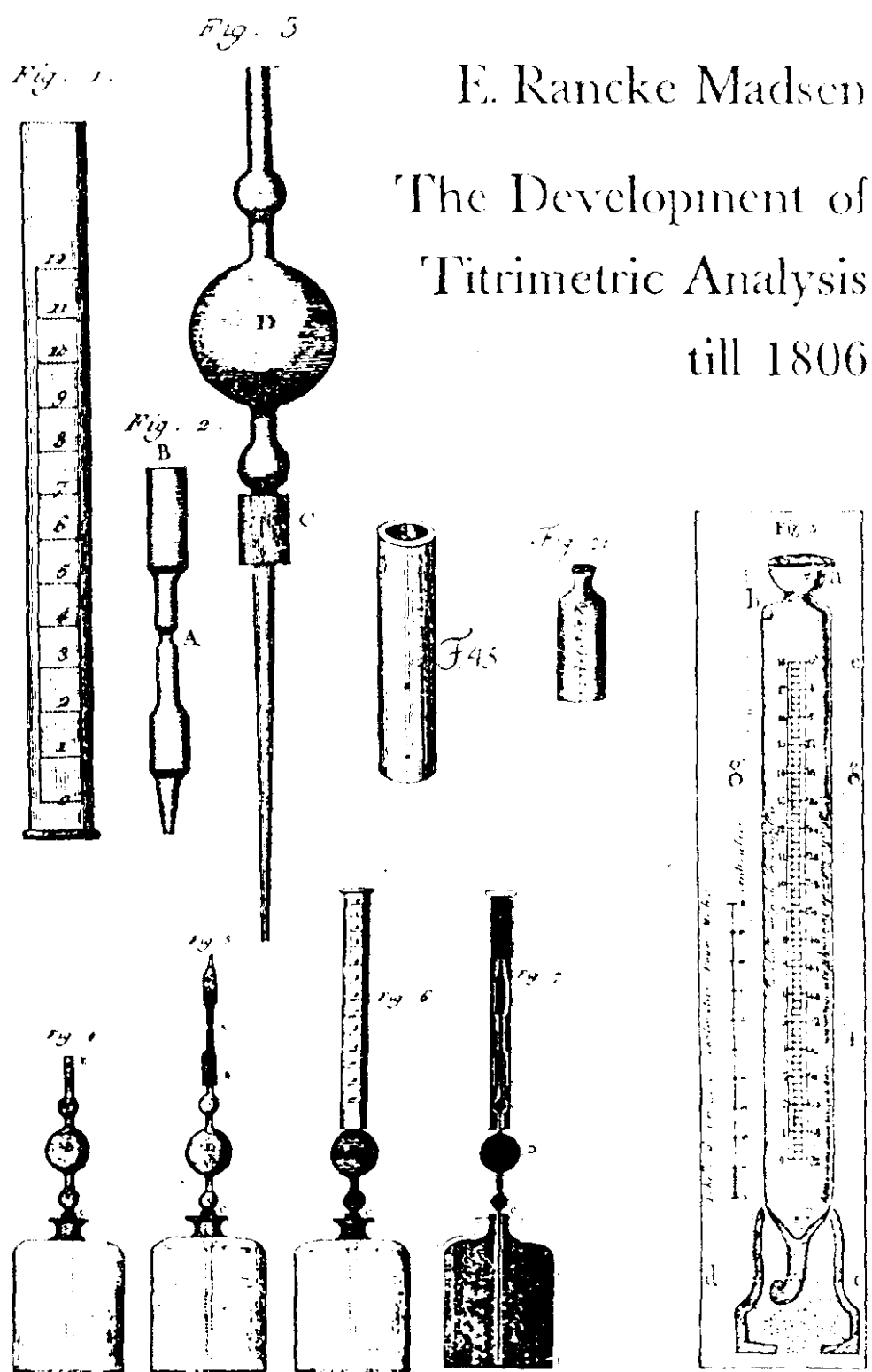


图 1.1 近二百年来玻璃容量器皿和溶液处理的观念变化很小。图为丹麦的分析化学历史学家 E. Rancke Madsen 的论文“1806 年前滴定分析法的发展”的封面。G. E. C. Gad 出版社, 哥本哈根。

行业的标准工具与先进的检测仪器及电子计算机共存。

流动式操作的自动化则要容易得多,形状不规则(且常常易破碎)的容器的机械操作被管道中循一定次序的液体流动所取代。流动式的操作靠使用小孔径管道极易实现微型化,用泵液设备量取小体积,操作也很方便,且不像用移液管那样会受液体表面张力或操作者手的颤动的影响。流动操作中使用封闭的管道避免了液体的蒸发,提供了待测溶液流动通过的可精确重复的通道并提供了有利的环境,使各类组分高度重现地混合并形成反应产物,因此这种操作在空间与时间上都容易控制得多。流动操作可用来实现多种目的,液流可被混合、停流、恢复流动、反向、分流、汇流及采样,同时液流与反应或传感表面某一选定部位的接触时间又可精确控制。最后,通过流动操作可以比批式手工间歇操作更加重现地使用大多数检测器及传感器。这一点对任何即使用过传统液池又使用过流通池的人都会是显而易见的。如果说在色谱分析中流动操作的许多优越性已得到开发,那么批式的间歇操作方式为什么还没有在**所有的**实验室技术中被流动系统所取代?理由应是传统观念,多数化学家已习惯于用分批式的间歇操作方式来考虑问题。这种观念认为**均匀混合**是使反应物相互接触唯一可以重现的方式,而经过均匀混合的溶液是可以进行重现测量的唯一合适的形态。

流动注射分析(FIA)的概念正在使上述普遍流行的态度发生转变。FIA 在初始阶段是为系列分析实现自动化设计的^[1],但最近10年来它已成为一种溶液处理和数据采集的通用技术^[1055]。近来对化学文献的调查表明 FIA 在日常分析与研究工作、分析化学教学、化学过程监测、传感器的测试与发展及各种仪器性能的提高等方面的应用日益增多。FIA 也常用来测定基础性数值,如扩散系数、反应速率、稳定常数、络合物的组成、及萃取常数和溶度积等。至今发表的多数 FIA 应用都是应用于系列测定,这是因为 FIA 原来就是为此目的设计的。但作者希望这部主要为分析化学界编写的专著能够沿着本书第八章所讨论的线索为前述各领域的进一步