

高等学校规划教材

# 高等分析化学

李建平 主编

GAODENG  
FENXI  
HUAXUE

非外借

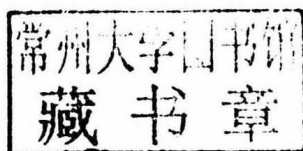


化学工业出版社

高等学校规划教材

# 高等分析化学

李建平 主编



 化学工业出版社

· 北京 ·

《高等分析化学》从分析化学学科的发展前沿出发,介绍了目前颇受关注且应用广泛的分析方法和技术,主要包括荧光和化学发光分析法、有机试剂在分析化学中的应用、动力学分析、流动注射分析、微流控芯片分离分析、化学传感器、痕量分析及分析质量控制等章节。编写过程中,力求做到内容的系统性、科学性、先进性、新颖性和实用性,在讲授经典理论和方法的同时,注重介绍各种方法的应用实例。

《高等分析化学》可作为化学类专业及近化学专业如化工、冶金、材料、环境、食品等专业高年级本科生和研究生的教材,也可供化学化工等行业的科技工作者参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

高等分析化学/李建平主编. —北京:化学工业出版社, 2018.12  
高等学校规划教材  
ISBN 978-7-122-33111-3

I. ①高… II. ①李… III. ①分析化学-高等学校-教材 IV. ①O65

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第233588号

责任编辑:宋林青  
责任校对:宋夏

文字编辑:刘志茹  
装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)  
印装:三河市延风印装有限公司  
787mm×1092mm 1/16 印张12 $\frac{3}{4}$  字数313千字 2019年3月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:28.00元

版权所有 违者必究

# 前言

“高等分析化学”是近年来一些理科及工科院校中为化学、化工类专业的高年级本科生或分析化学、应用化学专业研究生设置的一门课程。开设本课程的目的，系着眼于分析化学学科的发展前沿，讲述“分析化学”“仪器分析”等专业基础课及其他专业课中所未涉及，而又是分析化学领域当前颇受关注的方法和技术，这些方法和技术在分析化学学科的研究，以及各种涉及分析测试的领域得到了广泛的应用。

由于各院校化学、化工类专业的课程设置不尽相同，因而本课程的内容及体系各有不同的选择和取舍，我们根据理工科院校与分析测试方向相关专业的课程设置情况及教学大纲要求，结合多年的教学和科研经验，选取那些在实际工作中较常用并且所用仪器装置较简单的方法和技术作为本课程的内容。主要包括荧光和化学发光分析法、有机试剂在分析化学中的应用、动力学分析、流动注射分析、微流控芯片分离分析、化学传感器和痕量分析及分析质量控制等章节。在教材编写过程中，把“实用”和“浅显易懂”作为本书的主要特点。在讲授经典理论和方法的同时，注重各种方法的应用实例，适当介绍了分析化学的一些新理论、新概念、新技术及其应用，做到兼顾内容的系统性、科学性、先进性、新颖性和实用性。

本书可作为高等院校化学、应用化学、化学工程与工艺等专业高年级本科生的“高等分析化学”课程和化学、应用化学专业硕士研究生“近代分析化学”课程的教材，以及冶金、材料、环境、岩矿、卫生、食品等相关专业学生学习分析化学及仪器分析课程的参考资料，同时还可供分析测试工作者及相关人员阅读和参考。

本书为桂林理工大学“十三五”规划教材，并得到校出版基金资助。桂林理工大学丛永正博士编写了第6章，聂谨芳、唐宁莉、魏小平等同志参与了部分章节的编写或内容修改。本书在编写、出版过程中得到了桂林理工大学魏小平等同志的大力帮助和支持，在此表示衷心的感谢。

本书讲义在我校使用多年，经过了实践检验，但限于作者水平，疏漏之处恐在所难免，希望读者不吝指正，以督促我们不断改进和提高。

编者

二〇一八年六月

# 目 录

<b>第1章 绪论</b> .....	1
<b>1.1 分析化学发展概述</b> .....	1
1.1.1 痕量分析 .....	2
1.1.2 环境分析化学 .....	3
1.1.3 生物分析化学 .....	4
1.1.4 联用技术 .....	6
1.1.5 计算机的应用 .....	7
<b>1.2 仪器分析概述</b> .....	7
1.2.1 仪器分析的发展史 .....	7
1.2.2 仪器分析的发展是多种学科交叉发展的结果 .....	8
<b>1.3 分析仪器的组成及用途</b> .....	9
1.3.1 分析仪器的组成 .....	9
1.3.2 鉴定分子的仪器分析方法 .....	10
1.3.3 鉴定原子(及离子)的仪器分析方法 .....	10
1.3.4 分离用分析仪器方法 .....	11
<b>第2章 荧光和化学发光分析法</b> .....	12
<b>2.1 荧光分析法</b> .....	13
2.1.1 荧光分析法基本概念 .....	13
2.1.2 荧光强度及影响因素 .....	17
2.1.3 仪器装置 .....	21
2.1.4 荧光分析测定方法、特点和应用 .....	22
<b>2.2 化学发光分析</b> .....	28
2.2.1 分子发光分析法及其分类 .....	28
2.2.2 化学发光分析的基本原理 .....	29
2.2.3 化学发光反应的类型 .....	30

2.2.4	化学发光的测量装置 .....	35
2.2.5	化学发光分析的特点及应用 .....	36
2.2.6	化学发光分析与新技术、新方法的联用 .....	38
<b>第3章</b>	<b>有机试剂在分析化学中的应用 .....</b>	<b>40</b>
<b>3.1</b>	<b>概述 .....</b>	<b>40</b>
3.1.1	有机试剂在分析化学中的应用 .....	40
3.1.2	有机试剂的分类 .....	41
3.1.3	有机试剂与无机离子反应类型 .....	43
3.1.4	有机试剂的命名 .....	46
<b>3.2</b>	<b>有机试剂的分子组成与分析性能 .....</b>	<b>47</b>
3.2.1	有机试剂的分子组成及反应性能 .....	47
3.2.2	有机试剂的酸碱性及影响 .....	49
3.2.3	有机试剂的溶解度 .....	50
<b>3.3</b>	<b>提高试剂选择性的途径 .....</b>	<b>52</b>
3.3.1	改造试剂分子的结构 .....	52
3.3.2	改变反应条件 .....	53
<b>3.4</b>	<b>有机试剂及金属螯合物的生色机理 .....</b>	<b>53</b>
3.4.1	有机试剂的电子吸收光谱及影响 .....	54
3.4.2	金属配合物的电子吸收光谱 .....	57
<b>3.5</b>	<b>表面活性剂及分析性能 .....</b>	<b>62</b>
3.5.1	表面活性剂的分类 .....	62
3.5.2	表面活性剂的胶束及临界胶束浓度 .....	63
3.5.3	表面活性剂在光度分析中的应用 .....	64
<b>3.6</b>	<b>生物分析试剂简介 .....</b>	<b>65</b>
3.6.1	生命化学分析与生化试剂概述 .....	65
3.6.2	生化试剂分类 .....	66
3.6.3	主要生化试剂简介 .....	66
<b>第4章</b>	<b>动力学分析 .....</b>	<b>73</b>
<b>4.1</b>	<b>概述 .....</b>	<b>73</b>
4.1.1	动力学分析法概念 .....	73
4.1.2	动力学分析法分类 .....	74
4.1.3	动力学分析法的特点 .....	75
<b>4.2</b>	<b>动力学分析法的一些概念 .....</b>	<b>76</b>
4.2.1	指示反应和指示物 .....	76
4.2.2	催化反应和催化剂 .....	77

4.2.3	活化剂与抑制剂 .....	78
<b>4.3</b>	<b>动力学分析的基本原理 .....</b>	<b>79</b>
4.3.1	化学反应速率及其方程式 .....	79
4.3.2	催化反应速率方程式 .....	81
4.3.3	影响反应速率的主要因素 .....	82
4.3.4	反应速率的测量 .....	83
<b>4.4</b>	<b>定量分析 .....</b>	<b>84</b>
4.4.1	定量分析关系式 .....	84
4.4.2	定量分析方法 .....	85
<b>4.5</b>	<b>催化动力学光度法 .....</b>	<b>87</b>
4.5.1	直接法和间接法 .....	88
4.5.2	催化动力学分光光度法的灵敏度和选择性 .....	89
4.5.3	分析应用 .....	91
4.5.4	催化动力学光度法研究现状 .....	92
<b>4.6</b>	<b>速差动力学分析法 .....</b>	<b>93</b>
4.6.1	基本原理和数据处理方法 .....	93
4.6.2	速差动力学法中的反应类型 .....	95
4.6.3	速差动力学分析的特点与应用 .....	96
<b>4.7</b>	<b>酶催化动力学分析方法 .....</b>	<b>96</b>
4.7.1	酶活性及其单位 .....	96
4.7.2	酶分析法的机理和基本方程式 .....	97
4.7.3	影响酶催化反应速率的主要因素 .....	98
4.7.4	酶活性的计算 .....	99
4.7.5	酶催化分析的应用简介 .....	99
<b>第5章</b>	<b>流动注射分析 .....</b>	<b>101</b>
<b>5.1</b>	<b>概述 .....</b>	<b>101</b>
<b>5.2</b>	<b>基本装置和操作 .....</b>	<b>104</b>
5.2.1	泵 .....	104
5.2.2	进样阀(注入阀) .....	106
5.2.3	管道、连接器等 .....	106
5.2.4	混合圈 .....	107
5.2.5	流通池 .....	108
<b>5.3</b>	<b>流动注射分析的分散理论 .....</b>	<b>108</b>
5.3.1	流动注射分析系统的分散模型 .....	108
5.3.2	影响分散度的因素 .....	111
5.3.3	流动注射分析与连续流动分析比较 .....	114
<b>5.4</b>	<b>流动注射分析的实验技术 .....</b>	<b>115</b>

5.4.1	样品注入技术 .....	115
5.4.2	分离富集技术 .....	118
5.4.3	带反应柱的 FIA .....	120
5.4.4	同时分析 .....	121
5.4.5	停流技术 .....	122
5.4.6	不稳定试剂的应用 .....	123
5.4.7	梯度稀释 .....	124
5.5	流动注射分析的应用 .....	125
5.5.1	FIA-光度分析 .....	125
5.5.2	FIA-化学发光分析 .....	127
5.5.3	FIA-原子光谱分析 .....	128
5.5.4	FIA-电化学分析 .....	130
<b>第 6 章</b>	<b>微流控芯片分离分析 .....</b>	<b>133</b>
6.1	概述 .....	133
6.2	微流控芯片加工技术 .....	134
6.2.1	硅、石英和玻璃材料芯片的加工 .....	134
6.2.2	高分子聚合物材料芯片的加工 .....	137
6.2.3	纸芯片的加工 .....	138
6.3	微流控芯片中微流体的控制和驱动 .....	139
6.3.1	微流体的控制 .....	139
6.3.2	微流体驱动 .....	140
6.4	微流控芯片检测器 .....	141
6.4.1	光学检测器 .....	141
6.4.2	电化学检测器 .....	142
6.4.3	质谱检测器 .....	143
6.5	微流控芯片电泳 .....	144
6.5.1	微流控芯片电泳进样技术 .....	144
6.5.2	微流控芯片区带电泳 .....	145
6.5.3	微流控芯片凝胶电泳 .....	146
6.5.4	微流控芯片等电聚焦 .....	147
6.5.5	微流控芯片等速电泳 .....	147
6.5.6	微流控芯片胶束电动色谱 .....	147
6.5.7	微流控芯片电色谱 .....	147
6.6	微流控芯片的应用 .....	148
6.6.1	微流控芯片在核酸研究中的应用 .....	149
6.6.2	微流控芯片在蛋白质研究中的应用 .....	150
6.6.3	微流控芯片在小分子研究中的应用 .....	152
6.6.4	微流控芯片在细胞研究中的应用 .....	152

<b>第7章 化学传感器</b>	154
7.1 光导纤维传感器及原理	154
7.1.1 光导纤维	154
7.1.2 光纤传感器	156
7.2 光导纤维传感器的特点及应用	159
7.2.1 光纤传感器的特点	159
7.2.2 应用前景	159
7.3 生物传感器及基本原理	160
7.3.1 生物传感器分类	160
7.3.2 生物传感器结构	161
7.3.3 生物传感器原理	162
7.4 生物传感器分类介绍	166
7.4.1 酶传感器	166
7.4.2 微生物传感器	168
7.4.3 组织传感器	169
7.4.4 免疫传感器	171
7.4.5 基因传感器	172
7.4.6 细胞及细胞器传感器	173
7.5 生物传感器的特点	173
<b>第8章 痕量分析及分析质量控制</b>	174
8.1 痕量分析中的准确度、精密度和检出限	174
8.1.1 准确度	174
8.1.2 精密度	177
8.1.3 检出限	178
8.2 痕量分析中的沾污控制	181
8.2.1 痕量分析中沾污控制的重要性	181
8.2.2 沾污的来源	181
8.2.3 痕量分析中的损失问题	187
8.3 无机痕量分析的分离与富集	188
8.3.1 分离与富集的必要性及特点	188
8.3.2 如何选择和评价分离、富集技术	189
8.3.3 常用的一些分离富集方法	191
8.4 分析质量控制和分析质量保证	193
8.4.1 分析质量控制	194
8.4.2 分析质量保证	195
<b>参考文献</b>	196

# 第1章

# 绪论

## 1.1 分析化学发展概述

20世纪以来,由于近代科学技术的发展,相邻学科之间相互渗透,分析化学的发展经历了3次巨大的变革,大体上可以划分为3个时代。

### (1) 化学分析

20世纪初期,以化学分析为主,可以定量测定到0.1%~0.2%的组分。含量低于上述组分,只能定性分析确认其存在,但不能定量测定。

### (2) 仪器分析

20世纪40~50年代,第二次世界大战前后,核材料和半导体电子材料的发展,提出了大量痕量分析的新要求,促进了分析化学中物理方法的发展,一些简便、快速、灵敏的仪器分析方法,逐步取代了繁琐费时的经典化学分析方法,进入了近代痕量分析时代。将测定组分含量大于1%的称为常量组分;含量为0.01%~1.0%的称为微量组分;含量小于0.01%称为痕量组分。

### (3) 现代分析科学

20世纪70年代末到现在,以计算机和化学计量学的应用为主,提供物质更全面的信息,进入了计算机信息时代。现代分析技术检出限已有重大改善,可以测定pg( $10^{-12}$ g)甚至fg( $10^{-15}$ g)级的痕量组分。现代分析科学吸取了当代科学技术的最新成就(化学、物理、数学、电子学、生物学等),利用物质一切可以利用的性质(光学、电学、磁学、热学、声学等),建立表征测量的新方法、新技术,开拓了新领域。现代分析化学的重点领域主要有以下几个方面。

## 1.1.1 痕量分析

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,由于被测组分的含量太低,不仅要求其测定方法具有很高的灵敏度、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很少涉及,但这些问题在进行痕量分析时又必须重视,因此是本课程所要讨论的内容。

20世纪40年代,第二次世界大战中,美国制造原子弹,建立原子反应堆,提纯核材料,使痕量分析成为分析化学中最重要的领域。高技术核材料要求“核纯”,由于钐、铀、钼等稀土元素具有很高的热中子俘获截面,必须仔细提纯除去。如原子反应堆使用的高纯石墨材料,上述杂质含量必须低到 $0.1\text{ng/g}$ 级。第三代高分辨率锗辐射探测器采用高纯金属锗制备,其杂质含量低达 $\text{pg/g}$ ( $10^{-12}\text{g/g}$ )级。这些高纯材料的提纯过程,必须依赖高灵敏度的痕量分析方法,对其纯度作出可靠的评价。

20世纪50年代初期,电子学中半导体材料崛起,观察到半导体的电性能与杂质含量有关。由于重金属杂质具有电活性,严重降低单晶硅中载流子的寿命,所以其含量须在 $1\text{ng/g}$ 或 $0.1\text{ng/g}$ 以下,测定杂质含量在 $10^{-8}\%$ ~ $10^{-6}\%$ 或更低。半导体材料使人们认识到痕量元素在超纯材料中的重要性,从而开辟了痕量分析的新时代。

现在最纯的单晶硅已经达到10万亿个硅原子中只有3个杂质原子,即杂质含量为 $0.3\text{pg/g}$ 。

光导纤维传导的光通讯,在声讯技术方面是划时代的重大突破。光导纤维材料中某些有色金属,如铁、锰、钒、铜、钴、镍、铬等杂质吸收光,降低光的传导效率。因此光导纤维的通讯容量取决于光导纤维的纯度。一般要求将这些杂质的含量控制在 $\text{ng/g}$ ~ $\text{pg/g}$ ( $\text{ppb}$ ~ $\text{ppt}$ )级。这一新技术的发展,往往与光导纤维材料中痕量杂质的准确测定密切相关。

高度集成化的半导体器件对水的纯度提出了越来越高的要求。现行电子工业部颁标准所提出的 $<0.5\text{ppb}$ 离子浓度已满足不了微电子工业发展的需要,目前需要监测低至 $0.01\text{ppb}$ 的离子浓度和 $10\text{ppb}$ 左右的杂质气体浓度,但我国尚无满足要求的分析实验室,不得不将水样送国外实验室分析。

在高技术材料研究中,痕量元素分析不仅需要控制痕量元素的含量,而且需要了解元素的状态、结构及空间分布情况。从组成到形态分析,从总体到微区分析;从整体到表面、分布及逐层分析,从宏观组分到微观结构分析;从常量到微量及微粒样分析等。在高技术材料分析中已经广泛采用各种分析技术(见图1-1),对材料的组成、分布、结构等进行表征测量。

20世纪80年代涌现出两项世人瞩目的尖端研究——高温超导材料及室温核聚变,分析方法的灵敏度和可靠程度,已被认为是深入探讨其理论的基础及解决争论的关键。在高温超导材料研究中,已经深入到材料的组成及结构分析的探讨中。而室温核聚变由于有关产物分析的灵敏度和准确度缺乏可靠性,难以重复,已被基本否定,而处于冷落状态。由此也可看出,发展现代痕量分析化学的重要性。

现代高技术材料科学的迅速发展,为痕量分析化学提出了一系列新课题。如微电子工业



图 1-1 材料分析的各种技术

中超大规模集成电路组件，已经采用微型纳米（nanometer,  $10^{-9}$  m）技术，出现了所谓纳米材料、纳米结构、纳米工程等一种新领域。纳米尺度晶体管器件只有 25nm，相当于一根头发直径的 1/3000，比 100 个原子排列起来稍大一点。这种崭新的微电子学正处于研究阶段，如果成功，由它制造出的新型计算机的计算速度将会提高几个数量级，能对人类语言、复杂的视觉图像，做出智能判断。

微型纳米材料由于试样微小，已经无法进行采样细分，微粒及微区分析成为现代分析化学中最有发展潜力的领域之一。近来发展的场发射枪聚焦电子束的电子显微技术，已经使横向分辨高达 0.5nm，可作厚度为 2~3 个原子层的表征测量。利用场离子显微技术进行原子微探针分析，可分辨单个原子。由于试样向微型化发展，利用微束技术在微区进行痕量分析是发展微区、表面、纵深剖析的重要研究方向。新近发展的电子扫描显微镜技术已可观察单个原子运动轨迹。这些新技术对于微电子材料、半导体材料、薄膜材料的研究和发展，具有十分重要的意义。

### 1.1.2 环境分析化学

20 世纪 60 年代以来，环境污染所造成的危害引起人类极大的关注。过去人类的健康依赖于对传染病的预防和治疗，现在环境污染已成为死亡的主要原因，如癌症、心血管疾病、动脉硬化等。世界上每年死于癌症的有 500 多万人，其中 80%~90% 由环境污染而致死。如 80 年代以来，在日本，癌症已取代中风成为死亡的主要原因。据“国际吸烟和癌症会议”估计，全球每年平均约有 300 万人死于与吸烟有关的疾病。

人体从环境中接触致癌物，潜伏期平均为 15~20 年。因此系统研究环境污染对人体的毒性作用很困难。如众所周知的公害日本水俣病（汞中毒），早在 1953 年就在该地区发现这种畸异病的症状，到 1968 年才确认是痕量甲基汞中毒所致，长达 15 年之久。富山市骨痛病

(镉中毒),发现于1910年,直到1967年才弄清是炼锌厂废水带来痕量镉的污染所引起,长达57年。

至今人们已知的化学物质已达1000余万种,而且新的化合物仍在以指数速度方式增长,每7~8年翻一番。化学产品年产量已超过5亿吨,大量废水及废渣导致环境污染。

环境退化及其所伴随的对人体健康的威胁和生态系统的破坏,已在全球大规模出现。人们对于保持环境质量的重要性已有深刻认识,但保护环境需要充分的知识,如在空气、水、土壤和食品中,存在哪些有害物质?这些物质来自哪里?显而易见,解决上述问题,分析化学家应起核心作用,了解环境中存在哪些物质,需要分析化学家研究和发展高灵敏、高选择性的分析技术。分析化学家应与气象学家、海洋学家、生物学家、水文学家、气候学家等开展合作研究,追根求源,起到“眼睛”的侦察作用。把“检测变成保护”,一切环境保护战略均应立足于真实的规定有害标准值,以及在有害物质的存在量远未达到该有害标准值之前就能检测出。提前检测出该有害物质,就可以把检测和保护等同起来。由此可见环境分析的重要性。

化学元素中已知砷、镉、铍、钷为致癌元素。镭、铀、钍等放射性元素也是致癌元素。国际癌症研究机构(IARC)对致癌元素及其化合物的危险性曾作过较全面的评价,如含砷化合物是人们所共知的剧毒物,但单质砷是无害的,三氧化二砷(砒霜)及砷酸盐类有剧毒。1956年世界上最大的砷中毒,即日本“森永奶粉事件”,是由于生产奶粉时添加的乳质稳定剂磷酸二氢钠中含3%~6%  $As_2O_3$ 。现在研究表明含砷药物(如666等)、含砷量高的饮用水及砷职业环境会引起皮肤癌。台湾台南地区居民长期饮用含砷量高(0.24~0.96 $\mu\text{g}/\text{g}$ )的井水,发现慢性砷中毒,即所谓“黑脚病”流行,皮肤色素沉着变黑,角化肥厚,龟裂性溃疡,有的恶变成皮肤癌。

镉污染也带来危害,实验表明镉是唯一能引起大鼠高血压的痕量元素。高血压在西方国家成为一种常见的多发病,据报道,美国28个城市中高血压的死亡率和空气中传播的镉含量有密切关系。香烟中的镉含量为1~2 $\mu\text{g}/\text{支}$ ,吸烟时有70%进入烟雾。每天吸一包烟,在人体内将积累1.5 $\mu\text{g}$ 镉,每年积累0.5mg镉。

稀土元素中钷及钷具有致癌作用,进入人体后排出速度慢,具有长期积累作用。我国稀土资源极为丰富,随着稀土的推广应用,稀土元素也会进入生活环境。如稀土微肥对农作物有较明显的增产效果,已进行农田试验。还有加稀土的铁锅、化妆品、毛线等等。由于某些稀土元素的致癌作用,长期毒性试验尚在进行中,对稀土元素在生产生活的实际应用,我们应理性看待。

痕量元素在环境或毒理方面的影响与其存在形式密切相关,元素的化学形态可划分为3大类:元素、元素无机化合物、元素有机化合物。某一元素的不同化学形态都具有不同的环境分布和毒害。因此,在环境科学中有关元素形态的研究日益重要,元素形态分析也在迅速发展,已成为环境科学中的研究热点。

### 1.1.3 生物分析化学

生命科学已被人们视为21世纪的中心科学。它涉及生物特别是人的生长、生殖、代谢、疾病、衰老及死亡等生命现象。由于蛋白质、核酸等生物分子的人工合成,以及组成、结构与功能间关系的研究,揭示了生命过程的奥秘,生命科学的研究向分子水平发展,进入了一

个崭新的阶段。随着生命科学的发展,生物分析化学应运而生。生命科学研究中涉及的生物工艺学、基因工程、分子生物学和遗传学的影响,对分析化学家提出了挑战。生命科学的发展正在促进分析化学的发展。1987年,在美国国家标准局(NBS)召开的“痕量分析讨论会”上,研讨了痕量分析化学的过去、现在和未来。认为痕量分析的重点已从环境问题方面转移到生物分析化学方面。

美国匹兹堡分析化学及应用光谱会议是世界分析化学方面最大的学术会议,被誉为“世界分析化学及分析仪器的窗口”,可以观察到分析化学的发展动向。1989年以来的历届会议上交流的论文中,生物分析及生命科学的论文数量逐年增加,在生物分析及生命科学中应用最多的色谱、质谱、电化学、红外光谱等分子分析方法居于前列。它们的论文总数已超过会议论文总数的一半。无机分析中应用最多的原子分析方法,如原子发射光谱、原子吸收、X射线荧光光谱已退居次要地位,占论文总数中不到10%。专题讨论也反映了这一发展动向,生物分析及生命科学以及与其关系密切的色谱、质谱、电化学分析的专题讨论会最多,占专题讨论会总数一半以上。其中1989年会议的主题是90年代中分析化学在生物工程及生物药物领域中的作用。美国Bristol-Myers生物工程副主席R. Elander向分析化学家呼吁:生物化学家通过遗传工程已有大量实用的蛋白质,可提供给人类。在90年代中,蛋白质工程肯定会全部走向为消费服务。但在10万个有用的人体蛋白质中,已知结构的仅2000个(占总数2%)。人们开始懂得蛋白质的第一代结构,但对于第二、第三和第四代结构知道得很少。酶化学家十分需要生物传感器及控制分析。在化粪池中进行深度发酵,使大肠杆菌产生人体蛋白质,这是在非常肮脏的环境中工作。目前还没有性能可靠的控制pH值、溶解氧及氧化还原的在线传感器,来监测生物反应器内反应进行的程度。世界上已有860个生物工程公司,其中有一半在美国。生物工程产品要求无毒、保证质量,必须经过严格的分析检验。由于缺乏先进的分析方法和分析仪器,目前获得批准生产的生物工程新产品每年仅有1~2个,只有分析化学家和生物化学家紧密合作,才能促进生物工程及生物药物的发展。

所有生命过程都是通过生物大分子(包括酶、核酸和受体)和各种不同结构的小分子(如激素、神经传导物质、神经调节物质和微量元素等)之间的相互作用而调节。人们控制复杂生物过程的能力,依赖于在分子水平上对生物过程的了解程度。所以,化学正处于能对生理学、医学做出重要贡献的地位。如在癌症的研究方面,人们发现当正常细胞转变成恶性癌细胞时,其生长异常,体内无限制的增长,对生命造成威胁。近年来在癌症研究中最引人注目的进展,是发现在正常细胞中有导致细胞恶化的基因。这类基因与正常细胞转化为恶性细胞病毒的基因(癌基因)相似或相同。分析化学家能够测定正常基因和致癌基因的核苷酸序列,当细胞的一个基因中的一个核苷酸被改变时,就能使基因产物中一个特定的氨基酸被另一氨基酸所取代,结果使正常细胞转变成恶性细胞。在分子水平上分析鉴定正常细胞与癌细胞的蛋白质之间的差异,为研制新的抗癌药物提供了基础,能更合理的研究新治疗方法。现在对癌的起源和癌症的化学治疗都已取得富有成效的进展。

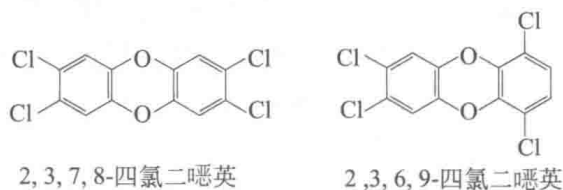
生物分析化学的发展对生命科学提供了新的机遇和挑战。远从DNA双螺旋的发现,近从人类基因测序的完成,紧接着基因组学、蛋白质组学、代谢组学、金属组学,以至当今提出的系统生物学、合成生物学等都与分析化学(科学)相依相随。生命科学研究的两大根本目的“揭示和阐明生命物种的起源和本质”、“改善和提高人类自身的生活品质和生存时间”使得生命分析化学的内涵变得更加广阔,任务更加艰巨,学科交叉更加深入。

世界各发达国家都将生命科学列为优先发展领域,而美国居领先地位。据美国国家科学

基金会 (NSF) 统计资料, 1990 年美国大学的研究及开发经费为 134 亿美元, 生命科学研究经费占 54%, 化学研究经费仅占 5%。美国大学的化学家为了获得充分的经费, 纷纷投入生命过程中化学的研究, 已经形成生物无机、生物分析、生物有机、生物物理化学等生命化学新领域。我国在 2000 年前发展高科技战略规划中, 也将生物技术列为 7 个重点领域之一。生命科学的发展已经向分析化学提出了新的挑战。

### 1.1.4 联用技术

联用分析技术已成为当前仪器分析的重要发展方向。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。例如, 在环境科学研究中, 分析化学家面临的挑战是需要很多无害化合物的复杂混合物中测定某一特定的痕量化合物。例如二噁英 (dioxin) 家族中的四氯二噁英 (TCDD) 有 22 种异构体, 其中毒性最大的 2,3,7,8-四氯二噁英, 比次毒性的 2,3,6,9-四氯二噁英的毒性高 1000 倍。应用色谱联用技术能分离测定  $10^{-12}$  g/g (ppt) 级 22 种四氯二噁英的异构体。



联用分析法定义为“由合适的接口把两个分开的分析技术连接起来, 一般还靠一台计算机把所有的部件都连接起来”。联用法起到增加定性分辨能力, 增加分离能力以及能体现出方法之间的协同效应。目前联用较多的是色谱与光谱之间的结合。原子光谱与色谱结合可提供色谱峰的元素信息, 质谱、红外光谱、拉曼光谱、核磁共振波谱、紫外-可见光谱以及荧光光谱等与色谱结合可提供色谱峰的分子结构信息。此外, 有热重分析仪与傅里叶红外光谱的联用和流动注射分析与原子吸收光谱或电感耦合等离子体质谱的联用。也有一个分离技术和两个光谱仪联用的, 如: 气相色谱-质谱-红外光谱的联用仪和液相色谱-质谱-质谱的联用仪。气相色谱-质谱-红外光谱的特点是有些异构体进行质谱鉴定时不能给出确切的结构式, 这时可利用异构体在红外光谱上的不同出峰位置给予区别, 再与标准谱图对照后就可给出较确切的鉴定结果。液相色谱-质谱-质谱联用仪的特点是与两台质谱仪联用后可大大提高质谱的灵敏度和选择性, 而且只需要很少量的样品净化工作量, 因此由色谱得到的峰不一定要求得到 100% 的分离。

在水质监测中, 美国环境保护局建立了气相色谱-质谱法测定水中痕量有机物质的方法。仅此项测定, 每年花费 1 亿美元。但很多有机化合物不具有挥发性, 气相色谱法不能检测出。有些有机化合物的质谱尚无谱图可查, 结果约有一半有机化合物未能测出。人们认为液相色谱与多种光谱法联用, 将是适宜的方法。

日本已经建立河水、海水中有元素及某些痕量元素的分析方法, 但方法的灵敏度和选择性均欠理想。美国环境保护局采用高灵敏度的等离子体-质谱 (ICP-MS) 法检测湖水中 45 种元素, 检测限一般达到 0.2 ng/mL。应用此法对美国东部 118 个湖泊中 45 种元素进行

测定的结果，在所有湖泊中都能检测出的元素仅 5~6 种，80% 湖水中待测元素约有一半未检测出。需将湖水浓缩 10~1000 倍，才能检测出全部元素。他们认为在环境分析中，由于试样的复杂性，应采用多种联用技术（见表 1-1），才能满足复杂样品的多种多样的分析要求。

表 1-1 联用技术在环境分析中的应用

检测器	分离单元	环境分析中的应用
FT-IR	HPLC, SFC	多组分(非挥发及热不稳定性)分析
NMR	GC, HPLC, SFC	多组分(半挥发及非挥发性)分析
FT-IR/MS	HPLC, SFC	多组分(非挥发及热不稳定性)分析
ICP-MS	HPLC, FIA	形态分析, 同位素稀释, 复杂样品分析
FAB/MS	HPLC, SFC	多组分(低质子亲和的非挥发性)分析

## 1.1.5 计算机的应用

电子计算机，特别是微机的引入是 20 世纪 70 年代中期开始的，到 70 年代末期已得到普遍应用，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。各种傅里叶变换仪器相继问世，如 FT-IR、FT-MS、FT-NMR 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、便于与其他仪器联用等。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、谱图检索、数理统计轻而易举地完成。近年来，由于计算机和计算科学的发展以及数学向分析化学的渗透，引起了一门新科学的出现，这就是化学计量学，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。

## 1.2 仪器分析概述

### 1.2.1 仪器分析的发展史

仪器分析的发展与分析仪器的发展息息相关，分析仪器的的发展史接近 100 年。

第一阶段从 19 世纪 20 年代开始，最早的仪器是较简单的设备，如天平、滴管等。分析工作者用目视和手动的方法一点点地取得数据，然后作记录，分析人员介入了每一个分析步骤。

第二阶段是 1930~1960 年间，人们使用特定的传感器把要测定的物理或化学性质转化为电信号，然后用电子线路使电信号再转化为数据，如当时的紫外及红外光谱、极谱仪等，分析工作者用各种电钮及各种开关来使上述电信号转化到各种表头或记录器。

1960年以后微机的应用,也就形成了第三代分析仪器。这些计算机与分析仪器相联,用来处理数据。有时可以用计算机的程序送入简单的指令,使分析仪器自动处于最佳操作条件,并监控输出的数据。但脱离了计算机,当时的分析仪器还可以独立工作。一般要求工作者必须对计算机十分熟悉才能使用这类系统。

微处理机芯片的制造成功,进一步促进了第四代分析仪器的产生。微处理机是该仪器中一个不可分割的部件,直接由分析工作者输入指令,同时控制仪器并处理数据,并以不同方式输出结果,同时也可以对仪器的各部件进行诊断。数据处理速度及内存量的增加使数据的接收及处理非常快速。新的技术如傅里叶变换红外光谱仪和核磁共振仪的相继出现,都是用计算机直接操作并处理结果的。有时可以仅用一台计算机同时控制几台分析系统,键盘和显示屏代替控制钮、数据显示器等。某一特定分析方法的各种程序及参数都预先储存在仪器中,操作更为简单。

第五代分析仪器始于20世纪末,此时计算机的价格/性能比进一步改进,因而有可能采用功能十分完善的个人计算机来控制第四代分析仪器。因此分析工作中必不可少的制样、进样过程都可以自动进行。已经有一些仪器制造商可以提供工作站,其中包括各种制样技术,如稀释、过滤、抽提等模式,样品在不同设备中的移动可以用流动注射或机器人进行操作。目前对于环境样品的分析已有这类标准模式的全自动仪器出售。高效的图像处理可以让工作及监控分析过程自动进行,并为之提供报告及结果的储存。

## 1.2.2 仪器分析的发展是多种学科交叉发展的结果

仪器分析的发展与社会及科技的要求相适应,仪器分析的发展是多种学科交叉发展的结果。以下30余位在不同时期荣获诺贝尔奖的科学家,他们的获奖内容都与分析仪器的发明或深入研究有关。这些科学家分布在物理、化学、生物学等各个领域,由此也可以看出,分析仪器的发展是多种学科交叉发展的结果,从他们在不同时期的发现也可以看出分析仪器的大致发展进程。

1901年, W. C. Rontgen, 首先发现了X射线的存在。

1901年, J. N. Van't Hoff 发现了化学动力学的法则及溶液渗透压。

1902年, S. Arrhenius 对电解理论的贡献。

1906年, J. J. Thomson 对气体电导率的理论研究及实验工作。

1907年, A. A. Michelson 首先制造了光学精密仪器及对天体所做的光谱研究。

1914年, M. Von Lane 发现结晶体X射线的衍射。

1915年, W. H. Bragg 及 W. L. Bragg 共同采用X射线技术对晶体结构进行分析。

1917年, C. G. Barkla 发现了各种元素X射线辐射的不同。

1922年, F. W. Aston 发明了质谱技术可以用来测定同位素。

1923年, F. Pregl 发明了有机物质的微量分析。

1924年, W. Einthoven 发现了心电图机制。

1924年, M. Sieghahn 在X射线仪器方面的发现及研究。

1926年, T. Svedberg 采用超离心机研究分散体系。

1930年, V. Raman 发现了拉曼效应。

1939年, E. O. Lawrence 发明并发展了回旋加速器。

1944年, I. I. Rabi 用共振方法记录了原子核的磁性。