

分析化学研究进展

河北省分析科学技术实验室 组编

主 编 孙汉文

副主编 姚子华 高俊刚

申世刚 李正平

河北大学出版社

责任编辑 :马 力

封面设计 :赵 谦

责任印制 :蔡进建

图书在版编目(CIP)数据

分析化学研究进展 /孙汉文主编. —保定 :河北大学出版社 2004.9

ISBN 7-81097-025-9

I . 分... II . 孙... III . 分析化学 - 高等学校 - 教学参考资料 IV . 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 099178 号

出版 :河北大学出版社(保定市合作路 88 号)

经销 :全国新华书店

印制 :河北新华印刷一厂

规格 :1 /16(787mm×960mm)

印张 :18.5

字数 :313 千字

版次 :2004 年 9 月第 1 版

印次 :2004 年 9 月第 1 次

书号 :ISBN 7-81097-025-9/O·36

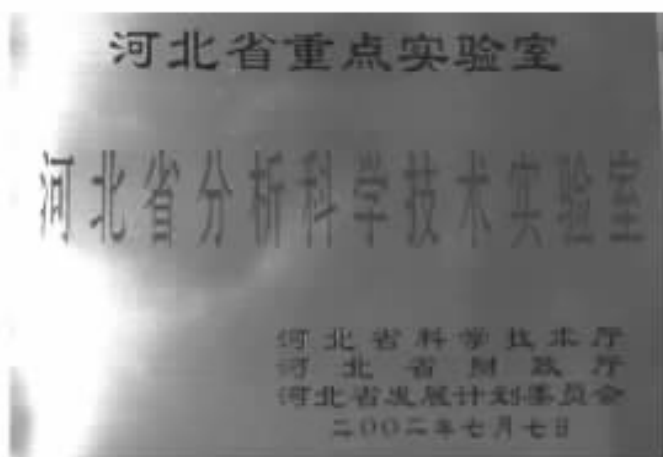
定价 :36.00 元



中国科学院副院长、河北省分析科学技术实验室学术委员会主任白春礼院士和河北大学常务副校长、河北省分析科学技术实验室主任孙汉文教授在省重点实验室论证验收时的合影(2002.7.7)



中国科学院副院长、河北大学名誉教授白春礼院士在河北大学作“解读纳米科技”学术报告(2002.7.7)



分析化学博士点学术带头人在研讨实验室建设和学科建设



分析化学博士点首届毕业生在论文答辩会上与导师合影



分析化学博士点首届毕业生合影



2000 级分析化学博士毕业生留影

内容提要

本书由河北省分析科学技术实验室结合近年来部分科研成果组编而成。论述了现代分析化学的发展趋势,介绍了本实验室在原子光谱分析、能量转移分子荧光光谱、核酸的散射光谱、蛋白质化学发光分析、X射线微区分析、热分析、药物痕量金属元素分析、仪器联用与形态分析等领域的研究进展,介绍了河北省分析科学技术实验室建设和代表性研究成果及在研课题。

本书可作为化学类专业和药学、环境科学、材料学及相关专业教师、博士生、硕士生及本科生教学科研参考书。

前 言

新技术、新材料和前沿科学的发展以及社会生产的发展向分析化学提出许多新课题。分析测试对象发生了战略转移,分析测试技术方法发生了战略升级。分析化学的内涵和相关概念发生了根本性变化,它正把化学与数学、物理学、计算机科学、生物学、环境学、材料学、信息学、电子技术等学科结合起来,发展成为一门多学科的综合性科学。分析化学已是一门社会迫切需要的多学科交叉结合的综合性科学,分析化学已发展到分析科学阶段。面对环境科学、材料科学和生命科学的挑战,河北省分析科学技术重点实验室于2002年7月应运而生。本实验室设有痕量分析与生态环境研究室、微区分析与材料结构性能表征研究室、分离科学与药学研究室和理化分析中心,拥有分析化学、高分子化学与物理两个省级重点学科;拥有化学博士后流动站、分析化学博士点、分析化学、无机化学、有机化学、高分子化学与物理、物理化学、应用化学、材料物理与化学、药物分析等8个硕士点。现有8名博士生导师和20名硕士生导师,现已培养出16名博士和200余名硕士。现将本实验室近年来部分研究成果组编成《分析化学研究进展》一书出版,以庆祝河北省分析科学技术重点实验室成立一周年。

本书由7篇组成。第一篇论述现代分析化学的发展趋势;第二篇就本实验室承担完成的河北省自然科学基金重点项目导数原子光谱分析新技术与痕量分析研究成果加以综合评介;第三篇介绍本实验室有关能量转移分子荧光光谱、核酸的散射光谱及蛋白质化学发光分析研究的新成果;第四篇综合介绍X射线微区分析在材料结构与性能表征中的应用及热分析技术在高聚物研究中的应用研究成果;第五篇介绍氢化物原子荧光光谱、石墨炉原子吸收光谱和导数原子吸收光谱在药物痕量金属元素分析中的应用研究;第六篇就导数测量-气相色谱、卧管式微火焰原子吸收-气相色谱、色谱-原子吸收等联用技术及其在形态分析中的应用研究加以综合评介;第七篇介绍了分析科学技术实验室论证验收与建设、最新研究成果和本实验室在研课题。

在本书出版之际 ,谨对国家和省自然科学基金委、省科技厅、以中国科学院副院长白春礼院士为主任的河北省分析科学技术实验室学术委员会及河北大学学科建设办公室、化学与环境科学学院对本实验室科研工作和实验室建设的支持和指导表示衷心的感谢。对于参与完成研究课题和发表论著的有关教师和博士生、硕士生所付出的卓有成效的辛勤劳动 ,谨此一并致谢。

因时间仓促和水平有限 ,部分研究成果未被收入 ,书中也难免有不妥之处 ,恳请赐教。

编著者

2003 年 8 月

目 录

第一篇 现代分析化学的发展趋势.....	(1)
一、分析化学从一门技术发展成为一门科学	(1)
二、分析化学由经典化学分析走向仪器分析	(3)
三、分析化学发展到分析科学阶段	(5)
四、现代分析化学发展趋势	(7)
第二篇 原子光谱分析研究.....	(15)
一、导数原子光谱分析新技术与研究进展	(15)
二、导数氢化物原子吸收光谱与痕量元素分析	(24)
三、石墨炉原子吸收基体改进效应与原子化动力学研究	(34)
四、悬浮进样 - 基体改进效应石墨炉原子吸收应用研究	(47)
第三篇 分子光谱与发光分析研究.....	(61)
一、能量转移分子荧光光谱分析研究	(61)
二、核酸散射光谱分析研究	(77)
三、蛋白质化学发光分析的研究	(101)
第四篇 微区分析与热分析研究.....	(112)
一、X 射线微区分析在材料结构与性能表征中的应用	(112)
二、热分析技术在高聚物研究中的应用	(169)
第五篇 药物分析研究.....	(210)
一、氢化物原子荧光光谱法同时测定中草药中痕量铅和汞	(210)
二、石墨炉原子吸收在中草药痕量金属元素分析中的 应用研究	(213)
三、导数原子吸收光谱药物痕量金属元素分析中的应用研究 ...	(219)
四、强肝汤中 12 种金属元素的原子吸收光谱分析.....	(231)
第六篇 联用技术与形态分析研究.....	(235)
一、导数测量技术在气相色谱信号处理中的应用研究	(235)
二、气相色谱导数馏出曲线方程与导数气相色谱法的评价	(240)

三、气相色谱 – 卧管式微火焰原子吸收法测定环境样品中的 二乙基汞	(246)
四、色谱 – 原子吸收联用系统中卧管式微火焰原子化 离子化同步检测器的研究与应用	(251)
五、气相色谱 – 原子吸收联用与人体内汞的甲基化研究	(258)
六、流动注射在线分离富集 – 原子吸收光谱法测定环境水中 Cr(III)和 Cr(VI)的形态	(264)
七、白术中微量元素的溶出特性和形态分析	(268)
第七篇 分析科学技术实验室建设	(271)
一、河北省分析科学技术实验室任务设计	(271)
二、“河北省分析科学技术实验室”专家论证	(278)
三、“河北省分析科学技术实验室”政府验收	(279)
四、高效毛细管电泳分析鉴定中药材研究成果简介	(280)
五、导数 – 原子光谱分析新技术与痕量分析研究成果	(281)
六、河北省分析科学技术实验室在研课题	(287)

第一篇 现代分析化学的发展趋势

孙汉文

分析化学从形成到发展经历了三次重大变革。从一门分析技术发展成为一门分析化学科学,后从经典分析化学发展为以仪器分析为主的现代分析化学,现已发展到分析科学阶段。现代分析化学必须回答当代科学技术和社会发展对现代分析方法和技术的挑战。

一、分析化学从一门技术发展成为一门科学

约 50 万年前,“北京人”已知用火。约在龙山文化晚期,中国人已会酿酒。公元前 3 世纪,中国秦始皇令方士献仙人不死之药,炼丹术开始萌芽。公元前 2 世纪,中国《史记》中载有西汉武帝时关于李少君的炼丹术。实践对多种物质的化学变革积累大量的化学知识和化工技能,为以后的化学的诞生做出了重大贡献。1 世纪,罗马普利尼《博物学》共 37 卷问世,末 5 卷讲述了当时的化学。2 世纪,东汉末中国魏伯阳的《周易参同契》,是世界炼丹史上最早的著作,涉及汞、铅、金、硫等的化学变化及性质,并认识到物质起作用时比例的重要性。3 世纪,出现“点金术”,蒸馏、挥发、溶解等已成为熟悉的操作。15 世纪,德国索尔德发现化学元素锑(1450 年)。16 世纪,中国以明代李时珍的《本草纲目》(1596 年)和西方以瑞士帕拉塞尔苏斯将毒剂作药物为标志,化学从金丹时期逐步进入制药时期。

17 世纪,英国波义耳提出在一定温度下气体体积与压力成反比的定律(1660 年),发表《怀疑的化学家》,批判点金术的“元素”观,提出元素定义,把化学确立为科学,并将当时的定性试验归纳为一个系统,开始了化学分析。1670 年左右,法国莱墨瑞首次提出区分植物化学与矿物化学,即后来的有机化学和无机化学。

1760 年,兰伯特提出单色光通过均匀物质时的吸收定律,后来发展为

比色分析。1782~1787年,开始根据化学组成编定化学名词,并开始用初步的化学方程式来说明化学反应的过程和它们的量的关系。1789年,《化学的元素》出版,对元素进行分类,分为气、酸、金、土4大类,并将“热”和“光”列在无机界23种元素之中。

19世纪,盖·吕萨克提出容量滴定的分析方法(1824年)。1791年,被誉为“德国化学之父”的李比希提出酸碱中和定律,制定大量中和当量表,1837年,分析植物灰分中钾和磷酸盐等。1852年,比尔证明朗伯特光吸收定律也适用于溶液,并指出光吸收与浓度的关系,为比色分析法奠定基础。

1854年,本生研究了氢加氯形成氯化氢的光化反应,发现氯化氢的生成正比于光强与曝光的时间,以及被吸收的光正比于化学变化的光化吸收定律,并注意到光化学的诱导效应,提出碘量分析法。后于1859年,本生、基尔霍夫提出每一化学元素具有特征光谱线,为元素发射光谱分析奠定基础,并用以研究太阳的化学成分,证实太阳上有许多地球上常见的元素,说明天体、地球在化学组成上的同一性。1861年2月23日,本生和基尔霍夫向柏林科学院提出报告:发现新的化学元素——铷。1876年,威特提出染色物质的生色基团理论,指出不饱和原子团是生色基,而有些基团如羟基则是辅色基。1887年,勒夏忒列首次应用热分析法。1891年,能斯脱提出物质的各组分在平衡的两液相中的分配定律。1906年,维尔斯坦特用色层分析法研究叶绿素的化学结构,从而知道Mg存在于叶绿素中,而铁也以同样形式存在于血红素中。

科技史与化学史证明,人类有科学就有化学,化学从分析化学开始。

Fresenius的*Analeitung zur Qualitative Chemischen Analyse*(《定性分析导论》)、*Analeitung zur Quantitativen Chemischen Analyse*(《定量分析导论》)和1862年的《分析化学滴定法专论》的出版,标志着分析化学从一门技术逐渐发展为一门科学。1894年,Ostward出版了*Die Wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie*(《分析化学科学基础》),指出整个化学中都要进行定性分析和定量分析工作,分析化学在化学发展为一门科学中起着关键作用。《分析化学科学基础》奠定了经典分析的科学基础,分析化学已从一门技术发展成为一门科学。

二、分析化学由经典化学分析走向仪器分析

20 世纪 30 年代至 70 年代初,分析化学发生了重大变革,由经典化学分析为主走向以仪器分析为主的新时代。从仪器发明和学术期刊的创办不难看出分析化学的飞跃发展。

1760 年,德国兰伯特提出单色光通过均匀物质时的吸收定律,后来发展为比色分析。1852 年,德国比尔证明朗伯特光吸收定律也适用于溶液,并指出光吸收与浓度的关系,为比色分析法奠定基础。1866 年,德国本生利用本生灯焰的不同部分来检定许多矿物的组分而提出光谱法。1906 年,M. S. Tswett 在研究植物色素的过程中,创立了一种简易的分离技术,奠定了传统色谱法基础。1918~1920 年,发明极谱分析法。1925 年,Gerlac 提出了原子发射光谱分析内标法。1926 年,捷克海洛夫斯基和日本志方益三发明自动极谱仪,发明极谱法,后发展为极谱学(1959 年获诺贝尔化学奖)。

1930 年,提出原子发射光谱分析工作曲线法。1931~1938 年先后发明了直流电弧光源,断续火花光源,高压交流电弧。1943 年,英国马丁、辛格发明分配色谱分析法,广泛用于分离少量复杂混合物,在胰岛素结构和光合作用等的研究中起了重要作用(1952 年获诺贝尔化学奖)。

1943 年,F. Bloch 和 E. M. Purcell 发明核磁共振法。1945 年,研制出光电直读光谱仪。1952 年,英国马丁、詹姆斯提出气液色谱分析法,广泛用于分析分离各种气体混合物。1955 年,Walsh 发表“原子吸收光谱在分析化学中的应用”经典论文,提出原子吸收光谱法。1959 年,L'vov 发表“电热炉原子化器在原子吸收定量分析中的应用”经典论文,提出电热原子吸收法。1962 年,Alkemade 提出原子荧光光谱法。1965 年,Willis 提出了氧化亚氮-乙炔高温火焰原子吸收法。60 年代,ICP-原子发射光谱法的提出,使原子发射光谱分析获得新生。1972 年和 1974 年,分别提出氢化物发生-原子吸收光谱分析法和塞曼效应原子吸收法。Iselius 采用电泳和吸附分析法发现了血浆蛋白质的性质。

学术期刊的创办如表 1-1 所示,从中不难看出分析化学的飞跃发展。

表 1-1 国际学术期刊的创办

年份	国家	刊名
1929	USA	<i>Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition</i> , in 1947 renamed as <i>Analytical Chemistry</i>
1937	ATERIE	<i>Mikrochimica Acta</i>
1939	Russ	Заводская Лаборатория
1946	Russ	Журнал Аналимической Химии
1946	USA	<i>Applied Spectrscopy</i>
1947	Herland	<i>Analytica Chimica Acta</i>
1951	Japan	分光研究
1952	Japan	<i>Bunseki Kagaku</i>
1953	Japan	极谱评论
1953	Japan	质谱分析
1956	Russ	Опмика и Спекмрскония
1957	USA	<i>Microchemical Journal</i>
1958	UK	<i>Talanta</i>
1958	Herland	<i>Journal of Chromatography</i>
1959	Ruis	<i>Journal of Electronalytical Chemistry & Interfacial Electro-chemistry</i>
1962	Japan	分析仪器
1963	USA	<i>Journal of Gas Chromatography</i> , in 1969 renamed as <i>Journal of Chromatographic Science</i>
1966	UK	<i>Progress in Nuclear Magnetic Resonance</i>
1967	USA	<i>Applied Spectroscopy Reviews</i>
1968	German	<i>Chromatographia</i>
1968	UK	<i>Organic Mass Spectrometry</i>
1968	USA	<i>Spectroscopy Letters</i>
1968	Xunyalia	<i>Radiochemical and Radioanalytical Letters</i>

三、分析化学发展到分析科学阶段

对象与方法之间的矛盾是分析化学发展的动力。分析化学的测试对象发生了战略转移。现代分析化学必须回答当代科学技术和社会需求对现代分析方法和技术的挑战,分析测试技术方法必须发生战略升级,使分析化学产生质的飞跃。化学计量学的先驱、美国著名分析化学家宣称:分析化学已由单纯的提供数据,上升到从分析数据中获取有用的信息和知识,成为生产和科研中实际问题的解决者。

过程质量控制旨在研究开发尖端在线分析仪器及分析方法和自动化生产过程。

过程分析化学由化学、化学工程、电子工程、工艺过程及自动化控制等学科领域相互渗透交叉组成。过程分析化学已从工业过程控制发展到生物化学及生态过程控制。如化学计量学能根据人的营养需要,从分析数据来控制食油或黄油的生产质量。对分析数据进行汇编及处理能建立某一区域或炼油厂的油类质量分布。在生态领域不仅对河流质量进行周期性监测控制,且对水的质量进行评价分类。过程分析中心旨在研究及开发尖端在线分析仪器及分析方法使之成为自动化生产过程的组成部分。其研究课题包括采样、仪器装置、传感器、多参量数据分析方法和自动化控制。化学计量学在这些课题研究中发挥主导作用。

1985年11月和1989年10月在维也纳召开了第一次和第二次“国际分析化学的哲学和历史会议”,探讨分析化学的某些基本哲学问题。这说明分析化学学科正处在一个急剧分化的发展时期。分析化学学科正经历着巨大的变革。由于近年来物理学和电子学的发展,各种新型分析仪器相继问世,昔日的以化学分析为主的经典分析化学已发展成为一门包括众多仪器分析(色谱分析、电化学分析、光化学分析、波谱分析、质谱分析、热分析、放射分析、表面分析等)为主的现代分析化学。

正因为分析手段的不断扩展,广大分析化学家们感到以“溶液平衡”为基础的经典分析化学已不能代表现代分析化学学科发展的全貌,致使 Leihaisky 提出的“不管你喜欢不喜欢,化学正在走出分析化学”的论点广为流传。分析化学界出现了“化学正在走出分析化学”,分析化学应重名为“分析

物理”、“分析科学”的议论。

分析化学的定义、基础、原理、方法、仪器、技术等内涵已发生了根本性变化。定性分析系统、重量法、容量法、溶液反应、四大平衡、化学热力学等是与经典分析化学紧密相关的概念,而与现代分析化学紧密相关的概念则是化学计量学、传感器过程控制、自动化分析、专家系统、生物技术和生物过程以及(分析化学微型化所要求的)微电子学、显微光学和微工程学。

现代分析化学已远远超出了化学学科的领域,它正把化学与数学、物理学、计算机科学、生物学、环境学、材料学结合起来,发展成为一门多学科性的综合性科学。1994年,《痕量分析》改名为《分析科学学报》,日本创办 *Analytical Sciences* 杂志,1980年,英国曼彻斯特大学设立“仪器制造学与分析科学系”。厦门大学成立分析科学开放实验室、西北大学成立分析科学研究所、陕西师范大学成立分析科学研究所、南京大学成立分析科学研究所、东北大学成立分析科学研究所、武汉大学成立分析科学研究中心。

河北大学分析科学技术省重点实验室的建设与发展,也标志着分析化学正经历着极为重要的发展。

1991年,在日本召开 IUPAC 国际分析科学会议,大会主席、东京大学教授 E. Niki 指出:未来的 21 世纪是光明还是黑暗大大地取决于人类在各种信息、能源、资源(材料)、环境和健康领域中科学和技术上的进步,而解决这些领域中的问题的关键因素将是分析科学。

高鸿院士指出:分析化学的现状和发展趋势都在说明分析化学实际上不再是化学的一个分支,化学分析方法仅仅是分析方法的一种,分析化学是研究方法的科学。分析化学已经发展到分析科学阶段。

汪尔康院士指出:分析化学已是一门社会迫切需要的多学科交叉结合的综合性科学。现代分析化学必须回答当代科学技术和社会需求对现存分析方法和技术的挑战。现代分析化学实际上已发展为“分析科学”。

黄本立院士指出:分析化学家常说分析化学是科学技术的眼睛。近 20 年来,由于计算机、信息、激光、电子技术和物理、化学、数学等学科的发展和参与,更由于它自身的发展,分析化学已经发展成为一门综合性的学科——分析科学。