



ISSN 0253-3820  
CODEN FHHHDT  
CN22 - 1125 / O6

# 分析化学

FENXI HUAXUE

CHINESE JOURNAL  
OF ANALYTICAL CHEMISTRY

第39卷  
Vo1.39

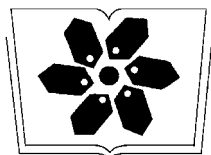
第4期  
No.4

2011

中国化学会 主办  
中国科学院长春应用化学研究所 出版  
科学出版社



国际化学年  
International Year of  
CHEMISTRY 2011



中国科学院科学出版基金资助出版

# 分析化学

## FENXI HUAXUE

第 39 卷 第 4 期 2011 年 4 月



国家自然科学基金资助  
Supported by NSFC

### 目 次

#### 研 究 报 告

基于丝网印刷碳电极的微囊藻毒素-(亮氨酸-精氨酸)的电流型免疫传感器 .....	陈向强 何苗* 施汉昌 蔡强	(443)
★固相萃取-衍生化-气相色谱/质谱测定水中类固醇类环境内分泌干扰物 .....	黄斌 潘学军* 万幸 刘晶靓 赵世民 胡平 李发荣	(449)
纳米二氧化硅颗粒的制备及其在加压毛细管电色谱中的应用 ...	张晓辉 王彦 谷雪 瞿其曙 阎超*	(455)
纤维素-[2,3-(4-取代苯基)-6-(3,5-二氯苯基)]氨基甲酸酯的合成及作为 HPLC 手性固定相的手性识别 .....	屈海涛 李峻青* 沈军 沈贤德 岡本佳男*	(461)
★阴离子交换色谱-电感耦合等离子体质谱法测定长期汞暴露人群晒干预后血清中的小分子硒形态 .....	胡良 董泽琴 黄笑寒 李玉锋* 李柏 瞿丽雅 王国平* 高愈希 陈春英	(466)
碳纳米管复合物电极的构筑及其对喋呤衍生物的同时测定 .....	柳海萍 汪振辉* 赵小玲	(471)
荧光法和液相色谱-质谱联用法测定司莫司汀导致λDNA 交联率的比较研究 .....	赵丽娇* 任婷 白宝清 张然 钟儒刚	(476)
蒙药草乌花及其提取物化学成分的红外光谱法整体结构解析 .....	图雅 白金亮 周群 孙素琴*	(481)
互补多酶解法在蛋白质 C 末端质谱检测中的应用 .....	杨洁 姚树森 赵永强 薛燕 李萍*	(486)
磷酸超声提取大气颗粒物中砷的多种形态 .....	贺婷婷 李柏 徐殿斗* 杨孝智 马玲玲 王华建 王延飞*	(491)
基于原油中金刚烷指纹半定量分析进行原油鉴别 .....	张魁英 杨佰娟* 郑立 臧家业 詹天荣 王小如 黎先春	(496)
固相萃取-超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定烤鱼中 15 种杂环胺含量 .....	张峰* 吕泉福 储晓刚* 李竞 孙利 凌云	(501)
模糊自适应 PID 算法在核磁共振谱仪样品旋转控制系统中的应用 .....	林超力 刘鸿飞* 孙惠军 郑振辉 陈忠	(506)
基于顺序注射分析法的丝网印刷型生物传感器系统的研究 .....	赵芳 蔡强 杨笑鹤 陈向强 彭方毅 彭惠民*	(511)
可视化阵列传感器技术鉴别不同香型白酒 .....	霍丹群 尹猛猛 侯长军* 秦辉 张苗苗 董家乐 罗小刚 沈才洪 张宿义	(516)
拉曼镊子结合多元统计方法分析两种人体滴虫的差异性 .....	黄庶识 赖钧灼 梁裕芬* 韦俊彬	(521)
聚谷氨酸修饰电极同时检测对苯二酚和邻苯二酚 .....	王春燕 由天艳* 田坚*	(528)
高效液相色谱-串联质谱法分析大肠杆菌代谢组中样品提取方法的比较 .....	梅辉 戴军* 刘文卫 凌霞 朱鹏飞 赵志军	(534)
<b>研 究 简 报</b>		
★异相 Fenton 可见光降解微囊藻毒素-LR 机理的研究 .....	方艳芬 陈登霞 黄应平 杨静 程根伟*	(540)
★高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定沉积物中的多种有机锡 .....	于振花 张杰* 王小如	(544)
氯化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法测定含锗保健品中无机锗 .....	徐臻荣 马晓玲 贾晓宇 韩熠* 段大成* 陈杭亭	(548)
低硼富含有机质的河/雨水正热电离硼同位素的测定 .....	贺茂勇* 肖应凯 赵志琦 马云麒 肖军 张艳灵 罗重光 马海州	(552)

液相色谱-串联质谱法同时检测水产品中苦参碱和鱼藤酮残留 ..... 杨方 郑丹萍 刘正才 林永辉 陈健 陈守平 陈国南*	(556)
四钛酸钾晶须表面二苯并噻吩印迹聚合物的制备及其性能研究 ..... 黄卫红* 周威 徐婉珍 徐平平 徐相君 闫永胜*	(560)
基于酚藏花红掺杂有机改性溶胶-凝胶膜的亚硝酸盐光学传感器 ..... 阿不都卡德尔·阿不都克尤木* 木合塔尔·吐尔洪	(564)
毛细管电泳-非接触式电导法直接测定偏硅酸 .....	李二庭 杨丽蓉 黄文惠 王鑫 谢天尧* (568)
薄层色谱-荧光法测定黄连生物碱分配系数 ..... 贺凯 李学刚 陈红英 叶小利* 邓亚飞 陈新 孙胜亮	(572)
液相色谱串联质谱法测定牛组织中氨丙咪残留量 .....	李存 江潇潇 吴银良* 皇甫伟国 (576)
气体样品傅立叶变换红外光谱定量分析的误差研究 .....	刘便霞 邵利民* (580)
高速逆流色谱分离纯化川西獐牙菜中 3 种 酮昔元 ..... 贾静 李玉林* 赵晓辉 肖远灿 陈桂琛 尤进茂 魏立新	(584)
尿微量白蛋白的多波段多光程光谱检测 .....	李刚* 赵喆 刘蕊 王慧泉 林凌 (588)

### 评述与进展

★基于有机硼酸的糖传感器研究进展 .....	狄玲 王苍 吴健 万灵书 徐志康* (592)
------------------------	-------------------------

### 来稿摘登

超高效液相三重四极杆质谱法快速检测生物体液中夹竹桃贰和貳元 .....	张秀尧* 蔡欣欣 (599)
核磁共振内标法定量分析肝素钠中多硫酸软骨素 .....	高照明 张玉冰* 于永良 (601)

### NEWS

一种电化学微流控检测芯片上基于可寻址的无标记的电化学适配子传感器用于多元分析小分子物质 .....	(603)
---	-------

### 会议消息

中国化学会第三届全国“公共安全领域中的化学问题”学术研讨会(520)、第十三届全国稀土分析化学学术研讨会(第一轮通知)(567)、2011年冶金及材料分析检测人员培训通知(571)

### 书刊征订

《有机农药及中间体质谱手册》(448)、本刊《研究快报》征稿启事(485)、《英汉·汉英分析检测词汇》(495)、《中药红外光谱分析与鉴定》(539)、《近红外光谱解析实用指南》(551)、《近红外光谱法快速分析药品》(575)

### 广告目录

默克化工技术(上海)有限公司(封二) 岛津(香港)有限公司(文前1) 岛津(香港)有限公司(文前2) 岛津技迹(上海)商贸有限公司(文前3) 北京普析通用仪器有限公司(文前4) 安徽时联特种溶剂股份有限公司(文前5) 北京吉天仪器有限公司(文前6) 兰州中科安泰分析科技有限公司(文前7) 大连依利特分析仪器有限公司(文前8) 北京科创海光仪器有限公司(文前9) 成都超纯科技有限公司(优普)(文前10) 德国耶拿分析仪器有限公司(文前11) 安捷伦科技有限公司(文前12) 安捷伦科技有限公司(文前13) 北京浩天晖科贸有限公司(文前14) 北京浩天晖科贸有限公司(文前15) 上海新拓分析仪器科技有限公司(文前16) 仪器信息网(文前17) 订阅《分析化学》(文前18) 戴安中国有限公司(文前19) 赛默飞世尔科技(中国)有限公司(目录前20) 北京北分瑞利分析有限公司(中插1) 瑞士万通中国有限公司(中插2) 北京普源精电科技有限公司(中插3) 北京氮普北分气体工业有限公司(中插4) 北京氮普北分气体工业有限公司(中插5) 青岛盛翰仪器有限公司(中插6) 山东禹王实业有限公司(文后1) 安捷伦科技有限公司(封三前) 安捷伦科技有限公司(封三) 美国天地有限公司(封底)

(本期责任编辑:罗虎璋 编排、制图:潘文革)

\* 联系人

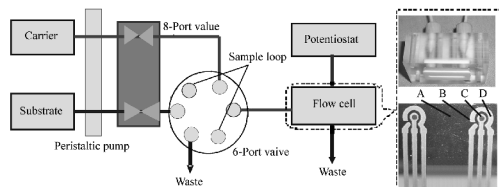
★ 该文章的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722040>)

Scientific Papers

**An Amperometric Immunosensor for Microcystin-(Leucine-Arginine) Based on Screen-Printed Carbon Electrode**

CHEN Xiang-Qiang, HE Miao\*, SHI Han-Chang, CAI Qiang

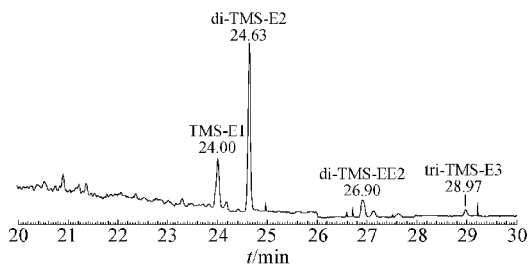
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 443—448



★ **Simultaneous Determination of Steroid Endocrine Disrupting Chemicals in Water by Solid Phase Extraction-Derivatization-Gas Chromatography-Mass Spectrometry**

HUANG Bin, PAN Xue-Jun\*, WAN Xing, LIU Jing-Liang, ZHAO Shi-Min, HU Ping, LI Fa-Rong

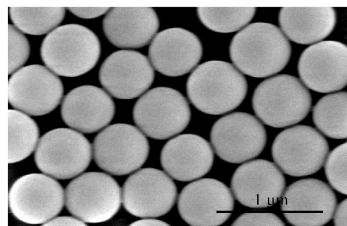
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 449—454



**Preparation of 500 nm Spherical Silica Particles and Its Applications in Pressurized Capillary Electrochromatography**

ZHANG Xiao-Hui, WANG Yan, GU Xue, QU Qi-Shu, YAN Chao\*

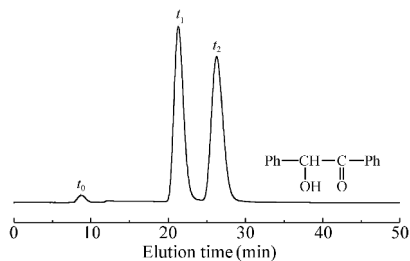
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 455—460



**Synthesis of Cellulose Carbamate Derivatives Bearing Phenyl or 4-Methylphenyl or 4-Chlorophenyl Groups at 2- and 3-Positions and 3, 5-Dichlorophenyl Group at 6-Position and Their Chiral Recognition as Chiral Packing Materials for HPLC**

QU Hai-Tao, LI Jun-Qing\*, SHEN Jun, SHEN Xian-De, Yoshio Okamoto\*

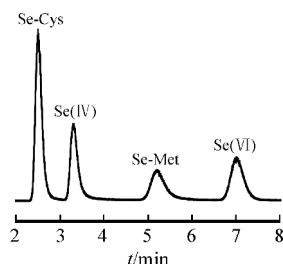
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 461—465



★ **Analysis of Small Molecular Selenium Species in Serum Samples From Mercury-Exposed People Supplemented with Selenium-Enriched Yeast by Anion Exchange-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**

HU Liang, DONG Ze-Qin, HUANG Xiao-Han, LI Yu-Feng\*, LI Bai, QU Li-Ya, WANG Guo-Ping\*, GAO Yu-Xi, CHEN Chun-Ying

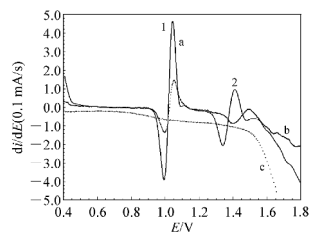
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 466—470



# Fabrication of Single-wall Carbon Nanotube Compound Conducting Polymer Film Modified Electrode and Simultaneous Voltammetric Determination of Purine Derivatives

LIU Hai-Ping, WANG Zhen-Hui\*, ZHAO Xiao-Ling

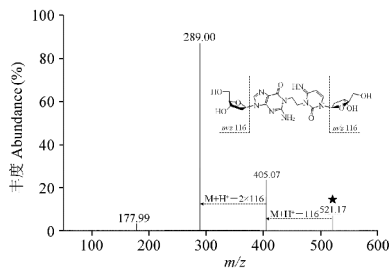
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 471–475



# Comparative Investigation of Deoxyribonucleic Acid Interstrand Crosslinks Induced by Semustine Using Fluorescence and High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

ZHAO Li-Jiao\*, REN Ting, BAI Bao-Qing, ZHANG Ran, ZHONG Ru-Gang

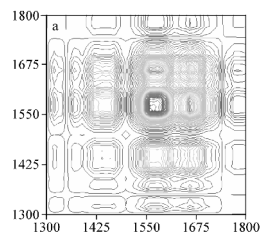
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 476–480



# Analysis of Integral Structure of Chemical Components in Aconitum Kusnezoffii Flower and Its Extract by Infrared Spectroscopy

TU YA, BAI Jin-Liang, ZHOU Qun, SUN Su-Qin\*

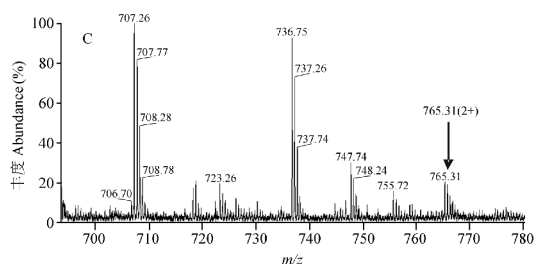
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 481–485



# Application of Complementary Multi-enzyme Digestion for Protein C-terminal by Mass Spectrometry Sequencing

YANG Jie, YAO Shu-Sen, ZHAO Yong-Qiang, XUE Yan, LI Ping\*

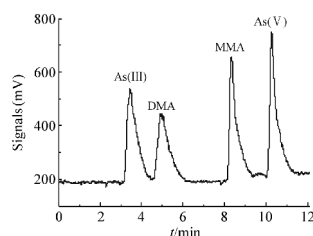
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 486–490



# Ultrasonic Extraction of Arsenic Speciation in Atmospheric Particles with Phosphoric Acid

HE Ting-Ting, LI Bai, XU Dian-Dou\*, YANG Xiao-Zhi, MA Ling-Ling, WANG Hua-Jian, WANG Yan-Fei\*

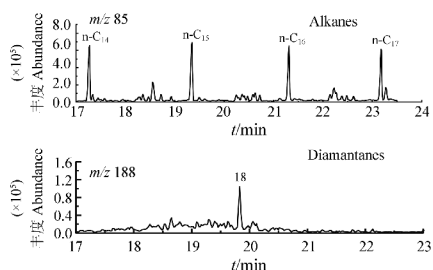
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 491–495



# Crude Oil Identification Based on Diamondoid Fingerprinting Concentrations by Semiquantitative Method

ZHANG Kui-Ying, YANG Bai-Juan\*, ZHENG Li, ZANG Jia-Ye, ZHAN Tian-Rong, WANG Xiao-Ru, Frank S. C. Lee

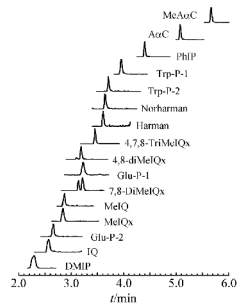
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 496–500



**Simultaneous Determination of 15 Heterocyclic Amines in Grilled Fish Using Solid Phase Extraction and Ultra Performance Liquid Chromatography with Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry**

ZHANG Feng\*, LÜ Quan-FU, CHU Xiao-Gang\*, LI Jing, SUN Li, LING Yun, YANG Min-Li, WANG Xiu-Juan, DING Fei, XU Cheng-Bao

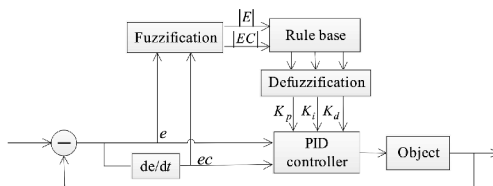
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 501–505



**Implementation of Fuzzy Self-tuning Proportional Integral Derivative Controller on Sample-tube Spin Control System in Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer**

LIN Chao-Li, LIU Hong-Fei\*, SUN Hui-Jun, ZHENG Zhen-Yao, CHEN Zhong

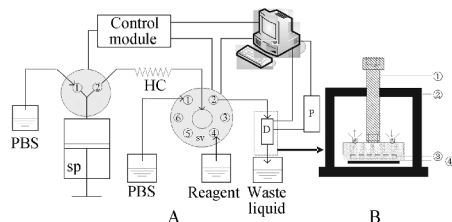
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 506–510



**Screen-printed Biosensor System Based on Sequential Injection Analysis Method**

ZHAO Fang, CAI Qiang, YANG Xiao-He, CHEN Xiang-Qiang, PENG Fang-Yi, PENG Hui-Min\*

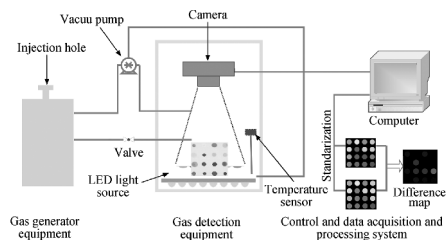
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 511–515



**Identification of Different Aromatic Chinese Liquors by Colorimetric Array Sensor Technology**

HUO Dan-Qun, YIN Meng-Meng, HOU Chang-Jun\*, QIN Hui, ZHANG Miao-Miao, DONG Jia-Le, LUO Xiao-Gang, SHEN Cai-Hong, ZHANG Su-Yi

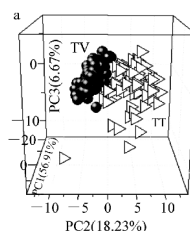
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 516–520



**Investigation of Biochemical Diversity of Two Species of Trichomonads Based on Raman Tweezers Combined with Multistatistical Analysis**

HUANG Shu-Shi, LAI Jun-Zhuo, LIANG Yu-Fen\*, WEI Jun-Bin

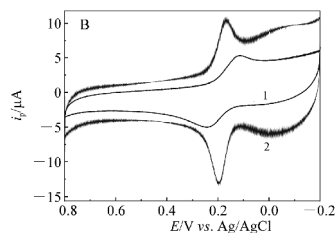
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 521–527



**Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol with Poly(glutamic acid) Modified Electrode**

WANG Chun-Yan, YOU Tian-Yan\*, TIAN Jian\*

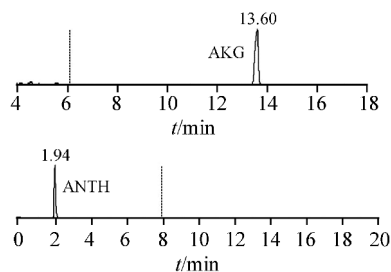
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 528–533



## Comparison of Extraction Methods for *E. coli* Metabolome Analysis Using Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

MEI Hui, DAI Jun\*, LIU Wen-Wei, LING Xia, ZHU Peng-Fei, ZHAO Zhi-Jun

*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 534–539

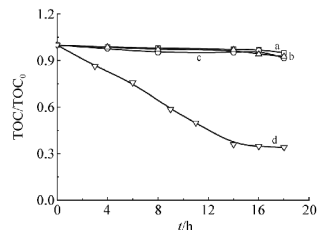


## Research Notes

### ★ Heterogeneous Fenton Photodegradation of Microcystin-LR with Visible Light Irradiation

FANG Yan-Fen, CHEN Deng-Xia, HUANG Ying-Ping, YANG Jing, CHEN Gen-Wei\*

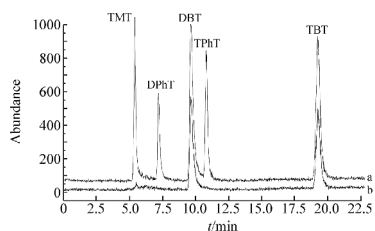
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 540–543



### ★ Speciation Analysis of Organotin Compounds in Sediment by Hyphenated Technique of High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

YU Zhen-Hua, ZHANG Jie\*, WANG Xiao-Ru

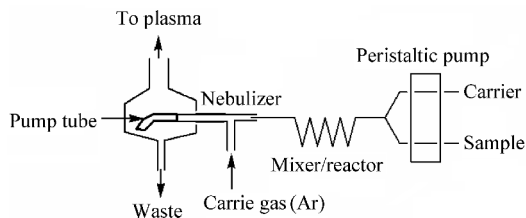
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 544–547



### Determination of Inorganic Germanium in Health Foods by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Chloride Generation

XU Zhen-Rong, MA Xiao-Ling, JIA Xiao-Yu, HAN Yi\*, DUAN Tai-Cheng\*, CHEN Hang-Ting

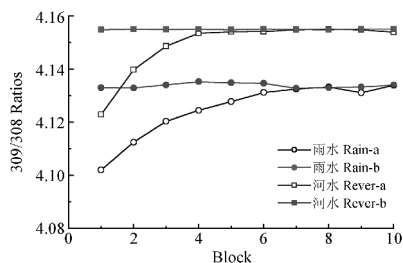
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 548–551



### Positive Thermal Ionization Mass Spectrometric Analysis of Boron Isotope on River/Rain Water with Low Content and Rich Organic Matter

HE Mao-Yong\*, XIAO Ying-Kai, ZHAO Zhi-Qi, MA Yun-Qi, XIAO Jun, ZHANG Yan-Ling, LUO Chong-guang, MA Hai-Zhou

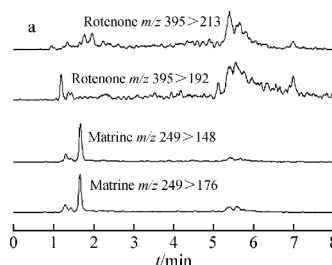
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 552–555



### Determination of Matrine and Rotenone Residues in Aquatic Products by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

YANG Fang, ZHEN Dan-Ping, LIU Zhen-Cai, LIN Yong-Hui, CHEN Jian, CHEN Shou-Ping, CHEN Guo-Nan\*

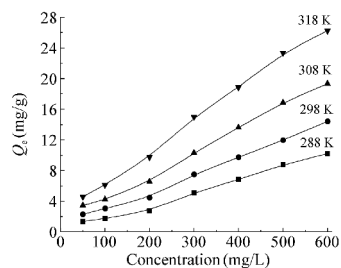
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 556–559



## Synthesis and Evaluation of Surface Molecular Imprinted Potassium Tetratitanate Whisker for Dibenzothiophene

HUANG Wei-Hong\*, ZHOU Wei, XU Wan-Zhen, XU Ping-Ping, XU Xiang-Jun, YAN Yong-Sheng\*

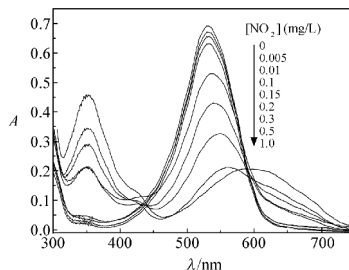
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 560–563



## Optical Sensor Based on Phenosafranin Doped Organically Modified Sol-Gel Film for Nitrite

Abdukader ABDUKAYUM\*, Muhetaer TUERHONG

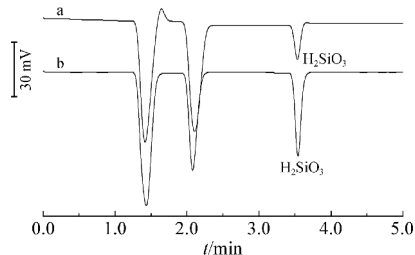
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 564–567



## Determination of Silicate by Capillary Electrophoresis with Contactless Conductivity Detection

LI Er-Ting, YANG Li-Rong, HUANG Wen-Hui, WANG Xin, XIE Tian-Yao\*

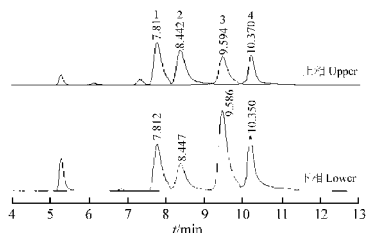
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 568–571



## Determination of Partition Coefficient of Alkaloids from Coptis Chinensis Franch by Thin Layer Chromatograph-Fluorometric Spectrophotometry

HE Kai, LI Xue-Gang, CHEN Hong-Ying, YE Xiao-Li\*, DENG Ya-Fei, CHEN Xin, SUN Sheng-Liang

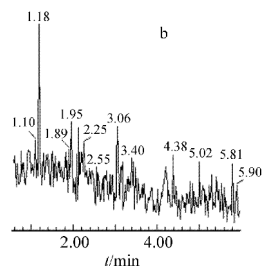
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 572–575



## Determination of Amprolium Residues in Bovine Tissues by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry

LI Cun, JIANG Xiao-Xiao, WU Yin-Liang\*, HUANGFU Wei-Guo

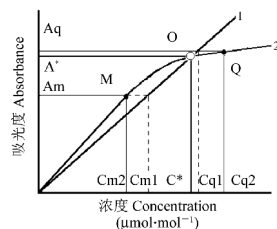
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 576–579



## Investigating Quantitative Errors of Fourier Transform Infrared Spectra of Gas Samples

LIU Bian-Xia, SHAO Li-Min\*

*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 580–583

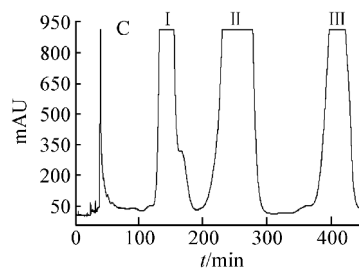




## Separation and Purification of Three Xanthenes from *Swertia Mussotti* Franch by High Speed Counter-Current Chromatography

JIA Jing, LI Yu-Lin\*, ZHAO Xiao-Hui,  
XIAO Yuan-Can, CHEN Gui-Chen, YOU Jin-Mao,  
WEI Li-Xin

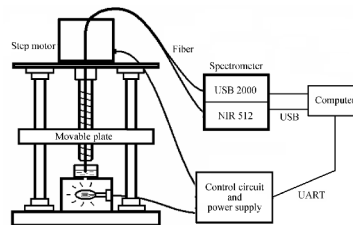
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 584–587



## Urinary Albumin Detected by Multi-band Multi-optical Path Length Spectroscopy Technique

LI Gang\*, ZHAO Zhe, LIU Rui,  
WANG Hui-Quan, LIN Ling

*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 588–591



## Review and Progress

### ★Progress in Boric Acid-Based Saccharide Sensors

DI Ling, WANG Cang, WU Jian, WAN Ling-Shu,  
XU Zhi-Kang\*

*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 592–598

Because of strong interaction with diol moieties, boric acid group often plays a critical role in the design of saccharide sensors. We presents an overview about the development of saccharide sensors based on various mechanisms, including spectroscopies, pH-indicators and electrochemistry. The potential directions of future research for these boric acid-based saccharide sensors are discussed.

## Summary Accounts

### Rapid Determination of Oleandrin and Oleandri-genin in Biological Fluids by Ultra Performance Liquid Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

ZHANG Xiu-Yao\*, CAI Xin-Xin

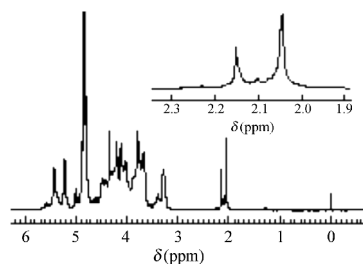
*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 599–600

Oleandrin and oleandri-genin, the major cardiac constituents of oleander (*Nerium oleander* L.), were extracted from samples with tert-butyl methyl ether. Chromatographic separation was performed on an UPLC BEH C<sub>18</sub> column using gradient elution with 0.1% formic acid in 2 mmol/L ammonium acetate buffer-methanol, and detected by the positive electrospray ionization-MS/MS.

### Analysis of Oversulfated Chondroitin Sulfate in Contaminated Heparin by H-NMR Internal Standard Method

GAO Zhao-Ming, ZHANG Yu-Bing\*,  
YU Yong-Liang

*Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(4): 601–602



\* The author to whom the correspondence should be addressed

The English electronic version of the article is published by Elsevier BV on ScienceDirect (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722040>)

# 气体样品傅立叶变换红外光谱定量分析的误差研究

刘便霞 邵利民\*

(中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

**摘要** 通过分析牧场附近的大气傅立叶变换红外 (FT-IR) 光谱中  $\text{NH}_3$  的浓度, 系统研究了气体样品 FT-IR 光谱定量分析的误差; 分析了不同精度要求下的定量方法及其实现。选择 63 个实测光谱作为分析对象, 其中  $\text{NH}_3$  的浓度分布在  $0\sim 1400 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$ 。定量分析采用 3 个  $\text{NH}_3$  参考光谱, 浓度分别为 40, 700 和  $1300 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$ 。结果表明, 基于单一参考光谱的定量分析在精度要求不高 (如相对误差小于 5%) 时仍有实用价值, 而且简单易行, 但其适用范围会随定量精度要求的提高而变窄, 直到无效。借助一个高光谱分辨率 ( $0.125 \text{ cm}^{-1}$ ) 的参考光谱, 通过迭代求得待测组分较准确的浓度。研究表明, FT-IR 光谱分析的优越性在于只需要一个高分辨率的参考光谱即可得到一系列不同浓度的低分辨率参考光谱, 方便在定量分析中使用多个参考光谱。本研究为气体样品 FT-IR 定量分析的规范提供了一定的思路和参考。

**关键词** 红外光谱; 气体样品; 定量误差

## 1 引言

气体分析的傅立叶变换红外 (FT-IR) 光谱学方法在信噪比和光谱分辨率方面具有明显的优点, 测量方式为非破坏性而且能够进行遥感, 方法的检出限低而且选择性高<sup>[1]</sup>。20 世纪 70 年代初, 傅立叶变换红外大气测量的研究主要集中于地球表面环境空气的测量<sup>[2~4]</sup>。近年来, 开展了 FT-IR 在大气分析和环境监测等方面的研究<sup>[5~8]</sup>。FT-IR 光谱测量在定性分析方面应用较广, 但在有些情况下, 需要准确获得被测组分较准确的浓度<sup>[9]</sup>, 因此对 FT-IR 定量分析的质量有较高要求。

FT-IR 定量分析的基础是 Beer 定律, 但其适用范围有限。如果吸光度-浓度关系符合 Beer 定律所描述的线性时, 只用一个参考光谱即可准确定量; 但吸光度过高会导致明显的非线性, 这种定量方法会产生显著的误差。解决该问题比较经典的方法是通过工作曲线进行定量。制作一个有效的工作曲线需要多个不同浓度的参考光谱, 但在一般谱图库中, 同一组分的不同浓度的参考光谱的数量相当有限。美国环境保护署 (US-EPA) 网站上提供的图谱库<sup>[10]</sup>中, 对每个组分最多只提供 4 个不同浓度的参考光谱, 依据这样的谱图库难以获得可靠的工作曲线。如果不借助谱图库, 通过自测参考光谱来制作工作曲线也有一定难度, 因为气体样品不易控制, 例如 US-EPA 网站上提供的  $\text{NH}_3$  参考光谱就被发现存在错误<sup>[11]</sup>。在一般实验室条件下气体样品的参考光谱测量就更容易出现误差。

减小 FT-IR 定量分析误差的另一种方法是使用高光谱分辨率。在高分辨率的情况下, Beer 定律具有更大的线性范围<sup>[12~17]</sup>。Ramsay 发现<sup>[16]</sup>, 当分辨率参数 (小数值表示高分辨率) 小于 0.2 时, 吸光度小于 0.7, 符合 Beer 定律。Anderson 等<sup>[17]</sup>发现, 在分辨率参数小于 0.2 时, 使用 Norton-Beer (medium) 切趾函数, 线性范围会扩大到吸光度小于 5。高分辨率光谱测量的缺点是仪器要求高, 测量时间长以及噪声影响显著。一般不直接应用该方式进行定量分析, 而是充分利用高分辨率下 Beer 定律具有更大线性范围的事实, 通过一个高分辨率参考光谱, 计算出的一系列不同浓度的低分辨率参考光谱供定量分析使用。

本研究通过分析大气 FT-IR 光谱中  $\text{NH}_3$  的浓度, 系统研究了气体 FT-IR 光谱定量分析的误差, 分析了不同精度要求下的定量方法及其实现。结果表明, 定量精度要求不高时, 单一参考光谱仍有实用价值, 而且简单易用。随着定量精度要求的提高, 单一参考光谱的适用范围逐渐变窄, 直到无效; 这种情况下, 需要借助一个较为复杂的迭代过程求得待测组分的浓度。

2010-05-28 收稿; 2010-10-28 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 20705032), 教育部留学回国人员科研启动基金和中央高校基本科研业务费专项资金资助

\* E-mail: lshao@ustc.edu.cn

## 2 实验部分

### 2.1 实验方法及数据处理

大气 FT-IR 光谱测量在美国 Idaho 州南部的一个乳牛场进行, 完成于 2004 年 6、7 月和 2005 年 1、3、6 月间; 用于研究该牧场的  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的释放量, 以评估其对周围大气环境的影响。

FT-IR 光谱仪为 MDA (Atlanta, GA) 产品; Bomem Michelson 100 干涉器; 直径为 31.5 cm 的望远镜用于产生准直红外光束; 采用 MCT(HgCdTe) 检测器; 反射器为立方角阵列反射器。吸收光谱由最大光程差为 1 cm 的干涉谱计算得到, 其中填零因子为 8, 切趾函数为 Norton-Beer (Medium), 并且对 MCT 检测器的非线性响应进行了校正<sup>[18]</sup>。所有的光谱预处理和数据计算采用 MATLAB 7.0.1 (The MathWorks Inc., Natick MA), 在 Windows Vista 操作系统下完成。

### 2.2 光谱分析方法

为尽可能在大浓度范围内研究定量误差, 从大量实验数据中挑选出 63 个  $\text{NH}_3$  浓度差别非常显著的样品光谱; 通过近似计算, 其中  $\text{NH}_3$  的浓度大约分布在  $0 \sim 1400 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$ 。在这样大的浓度范围中, 吸光度-浓度关系会明显偏离 Beer 定律所描述的线性, 有助于对定量误差的研究。

首先, 需要确定这些样品光谱中  $\text{NH}_3$  的真实浓度。实验测量的是牧场周围大气中  $\text{NH}_3$ , 但  $\text{NH}_3$  的释放量无法控制和预知。需要从测量光谱入手, 通过文献[11]中的方法获得不同浓度的参考光谱, 比较吸光度计算出  $\text{NH}_3$  浓度。这种方法计算复杂, 但能有效减小偏离 Beer 定律所导致的误差, 因此通过这种方法计算得到的  $\text{NH}_3$  浓度被视为真实浓度。该计算方法的原理如下: 使用浓度  $c$  为  $75.37 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$  的高分辨率 ( $0.125 \text{ cm}^{-1}$ ) 参考光谱  $A_{c,H}$ 。将  $A_{c,H}$  乘以因数  $K$  获得光谱  $A_{Kc,H}$ , 由于高分辨率下 Beer 定律成立, 光谱  $A_{Kc,H}$  的浓度为  $Kc$ 。将吸光谱  $A_{Kc,H}$  转换成透射谱, 并进行傅立叶变换。将傅立叶变换后的数据截去相应于高频信息的部分使光谱分辨率为  $1 \text{ cm}^{-1}$ , 乘以相应的切趾函数。最后经过逆傅立叶变换获得低分辨率吸收光谱  $A_{Kc,L}$ , 其浓度为  $Kc$ 。可见, 设定不同的因数  $K$  即可获得一系列不同浓度的低分辨率参考光谱。基于上述原理, 设计了一个迭代过程计算测量光谱中  $\text{NH}_3$  的浓度。在迭代中, 不断优化因数  $K$ , 以使相应参考光谱与测量光谱的差谱在  $970 \sim 960 \text{ cm}^{-1}$  范围内的标准偏差最小。由于该波数范围内  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  无吸收, 而  $\text{NH}_3$  的吸收很大, 所以当差谱的标准偏差最小时, 可以认为实测光谱中  $\text{NH}_3$  的信息被完全扣除, 其浓度就是相应参考光谱的浓度  $Kc$ 。通过该方法获得了全部 63 个实测光谱中  $\text{NH}_3$  的真实浓度, 以进行定量误差的研究。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{NH}_3$ 的定量检出限

定量检出限 (Limit of quantification, LOQ) 为测量噪声的标准偏差  $\sigma$  的 10 倍。选取无组分吸收的  $990 \sim 980 \text{ cm}^{-1}$  波段计算  $\sigma$ ,  $10\sigma = 0.0359$ , 该值对应的  $\text{NH}_3$  的浓度是  $15 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$ 。因此 LOQ 为  $28 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$ 。

### 3.2 单一参考光谱定量的误差分析

选择 3 个不同浓度的  $\text{NH}_3$  参考光谱, 浓度分别为 40, 700 和  $1300 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$ , 分别使用每个参考光谱对上面的 63 个实测光谱进行定量分析。在分辨率为  $1 \text{ cm}^{-1}$  时,  $\text{NH}_3$  的最大吸收在  $967 \text{ cm}^{-1}$  处, 因此选择此波数下的吸光度计算  $\text{NH}_3$  的浓度, 并计算相对误差, 结果如图 1 所示。

从图 1 可见, 在允许误差 (图中给出了 5% 的情况) 下, 每个参考光谱都有一定的适用范围; 在此范围之外, 定量精度就不能满足要求。以允许误差 5% 为例, 计算出以上 3 个参考光谱的适用范围, 结果见表 1。在允许误差为 5% 时, 使用 3 个不同浓度的参考光谱即可满足浓度分布在  $0 \sim 1400 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$  的测量光谱的定量分析, 而这 3 个参考光谱根本无法用于绘制一个有效的工作曲线。此结果表明, 基于单一参考光谱的定量分析仍然有实用价值, 前提是给出根据精度要求的适用范围。需要说明的是, 如果精度要求很高, 每个参考光谱的适用范围就会显著变窄, 而所需参考光谱的数量也会明显增加, 这种情况下的定量分析就相当于使用工作曲线。

表 1 参考光谱的选择

Table 1 Choice of reference spectrum

参考光谱浓度 Concentration of reference spectrum ( $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$ )	误差小于 5% 的吸光度范围 Absorbance range ensuring error < 5%
40	$0 \sim A + 0.3099$
700	$A - 0.3275 \sim A + 0.2152$
1300	$A - 0.4858 \sim A + 0.0250$

A: 参考光谱的吸光度值 (Absorbance of reference spectrum)。

从图 1 可见,当样品浓度较低 ( $15 \sim 150 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$ ),相对误差有较大波动。 $\text{NH}_3$  吸光度的确定在低浓度时受到的影响比在高浓度时更大,可能导致较大的误差。此外,光谱中的非零基线对吸光度的确定也会产生显著影响。因为红外能量的波动产生非零基线,而此波动则是由于实际测量的开放性所致。本研究采用是开放光路式红外光谱,各种干扰因素比实验室内的测量严重得多。一般情况下,样品室是密闭的,基线的影响可以忽略。

为深入解释定量误差的性质,绘制了偏离 Beer 定律情况下的定量分析,如图 2。参考光谱的浓度  $C^*$  对应的吸光度为  $A^*$ 。使用单一参考光谱的定量分析相当于图中的直线 1。曲线 2 是吸光度-浓度的真实关系,也就是理想的工作曲线。当被测物吸光度  $A_m$  小于参考光谱的吸光度  $A^*$  时,计算值  $C_{m1}$  比真实值  $C_{m2}$  大,因此定量误差为正。当被测物的吸光度  $A_q$  大于参考光谱的吸光度  $A^*$  时,计算值  $C_{q1}$  小于真实值  $C_{q2}$ ,因此定量误差为负。由此可知,在使用单一参考光谱进行定量分析时,如果被测光谱的吸光度大于参考光谱的吸光度,计算结果偏小,误差为负误差;反之,为正误差。此结论与图 1 中的误差趋势一致。应用浓度为  $40 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$  参考光谱进行定量分析时,结果多出现负误差;应用浓度为  $1300 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$  的参考光谱进行定量分析时,结果多出现正误差。在使用浓度为  $700 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$  的参考光谱时,被测光谱浓度大于  $700 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$  时误差为负值;被测光谱浓度小于  $700 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$  时误差为正值。

### 3.3 结论

定量研究了不同的参考光谱对 FT-IR 定量结果的影响。根据允许误差,计算出每个参考光谱的吸光度适用范围;若被测光谱的吸光度超出该范围,误差就会大于允许误差。在允许误差下,多个参考光谱同时使用是必要的。相对于其它光谱学分析方法,FT-IR 的优越性在于只要有一个高分辨率参考光谱就可以得到一系列的低分辨率参考光谱,便于在定量分析中使用多个参考光谱。

### References

- ZHU Jun, LIU Wen-Qing, LIU Jian-Guo, LU Yi-Huai (朱军, 刘文清, 刘建国, 陆亦怀). *Chinese J. Sci. Instrum.* (仪器仪表学报), **2007**, 28(1): 80~84
- Herget W F, Brasher J D. *Appl. Opt.*, **1979**, 18(20): 3404~3420
- Biermann H W, Tuazon E C, Winer A M, Wallington T J, Pitts J N. *Atoms. Environ.*, **1988**, 22(8): 1545~1554
- Esler M B, Griffith D W T, Wilson S R, Steele L P. *Anal. Chem.*, **2000**, 72(1): 206~215

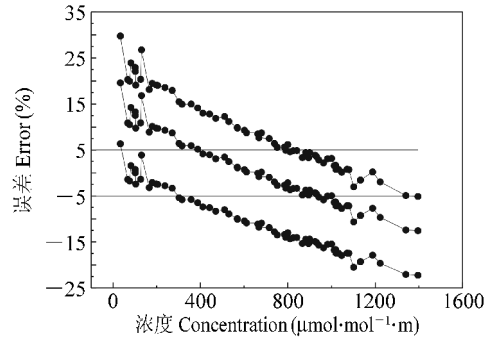


图 1 以 3 个不同浓度的参考光谱进行定量分析的相对误差,从下到上的 3 条曲线分别使用了浓度为 40, 700 和 1300  $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$  的参考光谱

Fig. 1 Errors of quantitative analyses with three reference spectra, concentrations of which are (from bottom to top) 40, 700 and 1300  $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$ , respectively

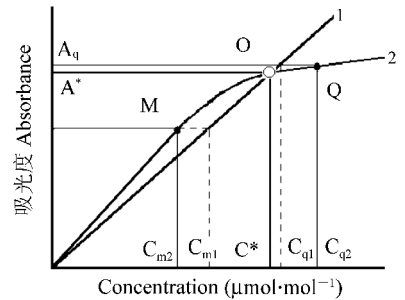


图 2 Beer 定律定量分析示意图

Fig. 2 Illustration of the quantification based on Beer's law

O 点表示参考光谱的浓度和吸光度;直线 1 表示使用单一参考光谱的定量分析;曲线 2 表示吸光度-浓度的真实关系 (Line 1 represents the quantification using one reference spectrum denoted by point O; curve 2 is the true relationship between the absorbance and concentration)。

- 5 LIU Wen-Qing, CUI Zhi-Cheng, DONG Feng-Zhong(刘文清, 崔志成, 董凤忠). *Optoelectronic Technol. Inform.* (光电子技术与信息), **2002**, 15(5): 1~12
- 6 SUN Xiu-Yun, LI Yan, WANG Jun-De(孙秀云, 李燕, 王俊德). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2003**, 23(4): 739~741
- 7 XU Liang, LIU Jian-Guo, LU Yi-Huai, LIU Wen-Qing(徐亮, 刘建国, 陆亦怀, 刘文清). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2007**, 27(5): 889~891
- 8 WANG Yan, ZHANG Yan-Chao, LI Ning, ZHAO Xue-Hong(汪曦, 张艳超, 李宁, 赵学珏). *Opto-Electronic Engineering*(光电工程), **2008**, 35(11): 73~81
- 9 Bjorneberg D L, Leytem A B, Westermann D T, Griffiths P R, Shao L, Pollard M J. *Trans. of the ASABE*, **2009**, 52(5): 1749~1756
- 10 US-EPA, EPA Reference Interferograms of Ammonia. <http://www.epa.gov/ttn/emc/ftir/ignam.html>
- 11 Shao L, Griffiths P R, Chu P M, Vetter T W. *Appl. Spectrosc.*, **2006**, 60(3): 254~260
- 12 ZHAO Li-Li, ZHAO Long-Lian, LI Jun-Hui, ZHANG Lu-Da, YAN Yan-Lu(赵丽丽, 赵龙连, 李军会, 张录达, 严衍禄). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2004**, 24(1): 41~44
- 13 DUAN Yan-Qing, YANG Tao, KONG Xiang-Yong, TANG Dan-Yu, LI Qing-Qing(段焰青, 杨涛, 孔祥勇, 汤丹瑜, 李青青). *J. Yunnan Univ.*(云南大学学报), **2006**, 28(4): 340~344
- 14 WANG Yi-Bing, WANG Hong-Yu, ZHAI Hong-Ju, LU Fei, WU Wei-Hong, WANG Hai-Shui, XI Shi-Quan(王一兵, 王红宇, 翟宏菊, 芦菲, 吴卫红, 王海水, 席时权). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2006**, 34(5): 699~701
- 15 XIE Li-Juan, LIU Dong-Hong, ZHANG Yu-Huan, XU Hui-Hong(谢丽娟, 刘东红, 张宇环, 徐慧荣). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2007**, 27(8): 1489~1496
- 16 Ramsay D A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74(1): 72~80
- 17 Anderson R J, Griffiths P R. *Anal. Chem.*, **1975**, 47(14): 2339~2347
- 18 Shao L, Griffiths P R. *Anal. Chem.*, **2008**, 80(13): 5219~5224

## Investigating Quantitative Errors of Fourier Transform Infrared Spectra of Gas Samples

LIU Bian-Xia, SHAO Li-Min\*

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** Open-path Fourier transform infrared spectra were measured around animal farms. By analyzing those spectra for the concentrations of  $\text{NH}_3$ , a systematic investigation was carried out on the quantitative errors. 63 spectra were chosen as the targets in which the concentrations of  $\text{NH}_3$  vary significantly, from 0 to  $1400 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$ . In the quantitative analysis of the 63 spectra, three reference spectra were used. The concentrations of  $\text{NH}_3$  in the reference are 40, 700 and  $1300 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$ , respectively. The results indicated that the quantitative method based on single reference is practically applicable when the accuracy requirement is not high (e. g. less than 5%). However, as the accuracy requirement increases, the applicability of the single reference spectrum is gradually limited. When the single reference spectrum is ineffective, the quantification was implemented by an iterative process in which a reference spectrum of high resolution ( $0.125 \text{ cm}^{-1}$ ) was used. The results also showed an advantage of FT-IR spectrometry, i. e. multiple reference spectra at low resolution could be obtained without actual measurements if a single reference spectrum at high resolution was available.

**Keywords** Fourier transform infrared spectrometry; Gas sample; Quantitative error

(Received 28 May 2010; accepted 28 October 2010)

# NEWS

**最**近, 电化学适配子生物传感器的发展引起广泛关注。其中, 基于多元分析的电化学传感器, 往往需要标记多种电化学探针才能达到对多浓度多样品的同时检测。除此之外, 电极阵列也有可能用于不同物质的多元分析, 然而未见真正实现。基于此, 中国科学院长春应用化学研究所汪尔康、董绍俊研究组研制了一种可寻址的集成的微流控电化学检测芯片 (Anal. Chem., 2011, 83(5): 1523~1529), 采用探针无标记的电化学检测方法, 用于对两种模型小分子物质: 三磷酸腺苷 (ATP) 和可卡因 (Cocaine) 的多元分析 (图 1)。

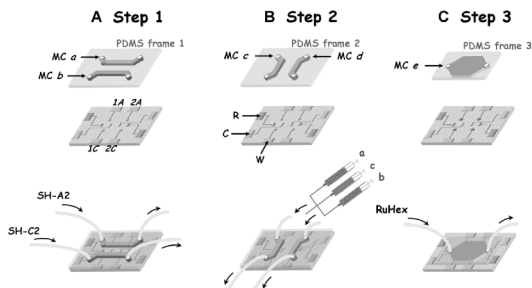


图 1 基于微流控检测芯片的多元分析示意图:(A) Step 1: 两种传感界面的制备;(B) Step 2: 样品注入和孵育;3 种溶液最终以 1:1:1 (V/V) 比例混合;a) AuNPs-A1; b) AuNPs-C1; c) ATP 和 cocaine 混合检测液。(C) Step 3: 电化学检测过程。

他们自制了电化学检测芯片, 工作电极为 Au, 参比电极为 Ag, 对电极为 Au。这种检测芯片一共包含 4 组电极阵列, 每组电极阵列包含 2 个工作电极。对这种检测芯片进行编号 (见图 2a), 期望达到可寻址的多元分析 (图 2b)。对于传感界面的制备, 样品的输入, 以及电化学的测试都是在微通道内完成的。电化学测试方法为计时库仑法 (CC), 氧化还原探针为六胺合钌 (RuHex)。

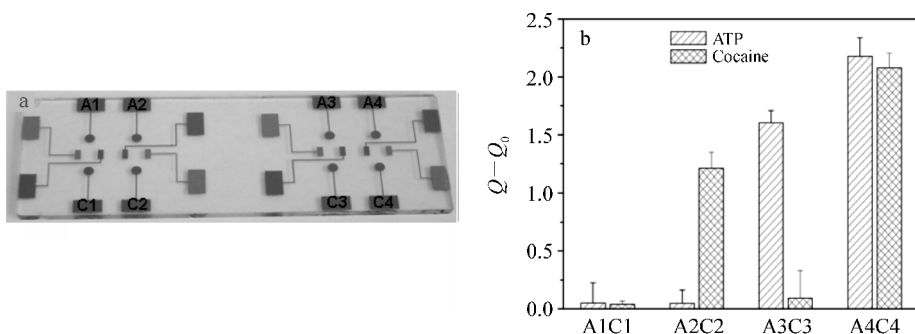


图 2 (a) 自制的电化学检测芯片照片, 以及对电极的编号, 其中, A1C1, A2C2, A3C3, A4C4 各为一组电极阵列, A 代表修饰 SH-A2 的传感界面, C 代表修饰 SH-C2 的传感界面。(b) 电化学检测芯片对混合样品中的 ATP 和 Cocaine 的同时检测, 其中, A1C1: 无 ATP, 无 Cocaine; A2C2: 无 ATP, 0.4  $\mu\text{mol/L}$  cocaine; A3C3: 5 nmol/L ATP, 无 Cocaine; A4C4: 15 nmol/L ATP, 1.4  $\mu\text{mol/L}$  Cocaine

金纳米 (AuNPs) 具有良好的生物相容性, 并作为放大信号探针的载体, 有效地提高了传感器的灵敏度。他们采用 AuNPs 分别修饰 ATP 和 Cocaine 适配子片段 1 (A1 和 C1), 与修饰在 Au 电极上的 ATP 或 Cocaine 适配子片段 2 (SH-A2 或 SH-C2) 作用, 只有当 ATP 或者可卡因存在下, 才会在修饰电极表面形成 SH-A2/ATP/A1-AuNPs 或 SH-C2/Cocaine/C1-AuNPs 复合物, 使得电极表面负载的 DNA 量增多, 引起 RuHex 的计时库仑信号的增加。在相同的条件下, 对 ATP 和 cocaine 进行单独测定, 得出该传感策略对两种物质检测的标准曲线, ATP、cocaine 的检测限分别为 0.5 nmol/L 和 0.1  $\mu\text{mol/L}$ 。此电化学检测芯片具有很好的重现性和灵敏度, 并成功地实现了混合样品中 ATP、可卡因的同时检测。

该课题组建立了一种电化学芯片检测器, 实现了对小分子 ATP 和 Cocaine 的多元分析。该方法利用集成在芯片上的三电极体系阵列, 仅仅使用一种电化学探针分子 RuHex, 避免了电化学多元分析常需要标记探针的方法。构建这种 Au-Ag 的双金属三电极阵列的方法非常简单, 可控, 并且可以根据不同的需求来设计芯片阵列。微通道的使用比较可控, 并且非常方便制作可寻址的传感体系。这种双金属的微流控电化学芯片检测器操作简单, 灵敏, 选择性高, 有潜力设计高通量、高自动化、高集成度的电化学器件用于多元分析。

分析化学  
FENXI HUAXUE

(月刊, 1972 年创刊)

第 39 卷 第 4 期 2011 年 4 月

CHINESE JOURNAL OF  
ANALYTICAL CHEMISTRY

(Monthly, Started 1972)

Vol. 39 No. 4 April 2011

编辑	《分析化学》编委会 地址: 长春人民大街 5625 号 邮政编码: 130022 电话: 0431-85262017 <a href="http://www.analchem.cn">http://www.analchem.cn</a> E-mail: fxhx@ciac.jl.cn	Edited by	Editorial Board of Chinese Journal of Analytical Chemistry Add: 5625 Renmol/Lin Street, Changchun 130022, China Tel: 0431-85262017 <a href="http://www.analchem.cn">http://www.analchem.cn</a> E-mail: fxhx@ciac.jl.cn
主编	汪尔康	Editor-in-Chief	WANG Er-Kang
主办	中国化学会 中国科学院长春应用化学研究所	Sponsored by	Chinese Chemical Society Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences
出版	科学出版社 地址: 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published by	Science Press Add: 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	吉林省保隆冠彩印刷有限公司	Printed by	Changchun Baolongguancai Chain Co., Led. of Designing and Printing Affairs
订购	国内: 全国各地邮政局	Subscriptions	Local Post Offices
国内总发行	吉林省报刊发行局	Foreign	China International Book Trading Corporation Add: P.O. Box 399, Beijing 100044, China
国外发行	中国国际图书贸易总公司 地址: 北京 399 信箱 邮政编码 100044		

国内统一刊号: CN 22-1125/O6 国内邮发代号: 12-6 国外发行: M336 定价: 15.00 元  
广告经营许可证号 2200004000094 广告代理: 北京行胜言广告有限公司 电话: 010-52086537 传真: 010-52086507

国内外公开发行人