

# 分析化学几个领域的发展现状\*

孙向英 刘 斌 徐金瑞

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

**摘要** 综合分析生物电化学、功能高分子修饰电极及现代分析仪器几个领域的发展现状及应用前景。

**关键词** 生物电化学, 生物模拟, 传感器, DNA, 功能高分子, 分析仪器

**分类号** O 65-1

随着各门学科的迅速发展和互相渗透, 分析化学正面临着重大变革, 逐步向现代仪器化、信息化和仿生化方向发展。

## 1 电分析化学的发展前沿——生物电化学

### 1.1 生物传感器

生物传感器是把生物学、化学、医学、电子学和计算机技术结合起来的一种高新技术, 它已广泛用于生物+ 化学工程、自动控制、医学临床分析、环境保护监测、甚至机器人等方面<sup>[1,2]</sup>。它的发展现状如下几方面:

(1) 开发了新型酶传感器;

(2) 研制出组织传感器。国内这方面工作开展得较多。邓家祺等<sup>[3]</sup>将修饰电极应用到组织传感器中, 研究了甲基蓝介体修饰香蕉组织邻苯二酚传感器, 利用介体对香蕉组织中酶的氧化作用而避免了氧的影响, 延长使用寿命;

(3) 微生物传感器用于 BOD<sup>[4]</sup> 和致癌物质的检测;

(4) 免疫生物传感器已用于血清、蛋白质代谢异常的诊断。

此外, FET 生物传感器、光学生物传感器都有新的发展。制备微型化的生物传感器成为生物传感器发展的一个重要方面<sup>[5]</sup>。

由于生物传感器存在着寿命短、稳定性差等局限性。新材料, 尤其是功能高分子聚合膜在生物传感器中的应用是近期该领域的一个重要研究方向。

### 1.2 生物膜拟传感器

生物膜模拟传感器的出现, 引起人们的极大的兴趣。生物膜模拟传感器<sup>[6]</sup>即设计人工系统模拟一些生物功能。

\* 本文 1993-12-16 收到

文〔7〕报道了一种高稳定性模拟酶传感器,其寿命比天然酶长得多,而且不需要辅助因子.模拟酶的研究就是用有机化学方法设计和合成一些较天然酶简单得多的非蛋白分子,以这些分子作为酶模型模拟酶对其作用底物的配合和催化过程,来实现普通化学反应的高效性和选择性.

生物膜模拟传感器主要有三种类型:

(1)基于合成受体膜电位变化的化学传感器.金利通等〔8〕研究了脂质膜及液膜味觉传感器,并将其用在食品分析中;

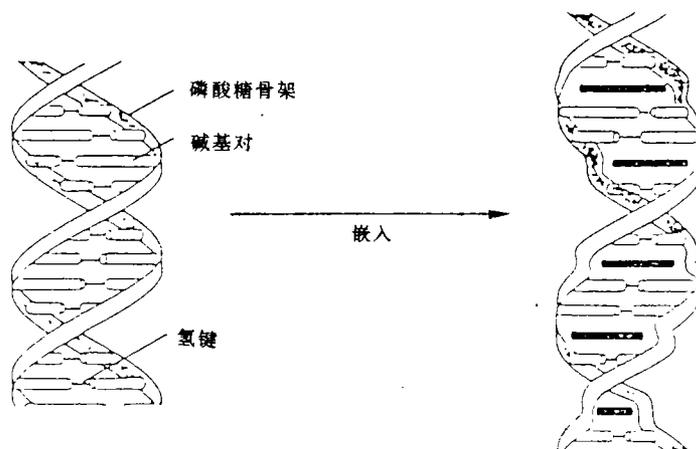
(2)基于合成受体和离子通道蛋白膜渗透性变化而制成的电位传感器;

(3)基于目的化合物的活性转移[uphill (active transport)]的传感器.

生物膜模拟传感器的研究还刚刚开始,但它代表着分析化学发展的一个重要方向,有着广阔的应用前景.

## 1.2 合成分子嵌入生物高分子 DNA

所谓嵌入,即将一些多环芳香化合物分子插入到 DNA 分子螺旋对间的碱基对中,与 DNA 发生键合(附图),这个过程会引起被嵌入 DNA 和嵌入剂本身的物理化学特性变化.为了满足 DNA 及相关化学物质的分离、测定等需要,可以设计合成嵌入剂,使其具有一些特定功能,以达到分离不同相 DNA.



附图 平面分子嵌入到 DNA

由于嵌入会增加 DNA 分子长度而改变其分子形状,同时,有效的嵌入剂大部分是带正电荷的,它与 DNA 键合时,部分中和了 DNA 的阴离子电荷,这些都影响了 DNA 的电泳现象.利用嵌入剂,可以分开用通常电泳所不能分开的顺序异构体.例如,在嵌入剂存在下,进行等速电泳可以分开核苷酸顺序异构体.同样,也可以分离单股低聚核苷酸和双股 DNA 片,这是用通常的凝胶电泳所不能分离的.

在 HPLC 中,发展了含有嵌入络合剂的柱填充方式,有效地用于分离具有相似分子量或碱成分的核苷酸.

除此以外,还有 Takenaka 等〔9〕将有乙烯基的化合物键合到 DNA 上,进行氧化还原反应,

可以对 DNA 进行电化学测定. Fukuda 等<sup>[10]</sup>研究表明,根据共存金属离子特性的不同,键合的冠醚嵌入剂对键合的 DNA 亲合性的影响有所不同,与冠醚槽腔大小一致的金属离子会增加键合的 DNA 亲合性. Maeda 等认为一些嵌入的乙稀衍生物在 DNA 存在下,与丙烯酰胺共聚形成一个水溶性聚合物,它与 DNA 键合能力很强,但具有可逆性,在电泳迁移中有较强的抑制作用,这种技术在 DNA 的分离和检测中应用前景广阔.

由于嵌入剂容易制备和处理,嵌入改性的生物高分子 DNA 必将在生物分析化学中得到更加广泛的应用.

## 2 功能高分子修饰电极的应用

聚合物修饰电极由于电化学响应信号大,易观测,具有较大的化学和电化学稳定性以及较强的抗干扰和抗毒害能力,一直受到分析工作者的青睐<sup>[11,12]</sup>. 为了获得人们预定的新功能电极,进行所期望的反应,人们已开始设计含各种功能基团的高分子电极,从而在分子水平上实现了新功能体系的设计,开始步入人们向往已久的分子设计及分子工程学研究阶段. 目前,具有功能基团的聚合物膜修饰电极已用于电化学催化、电化学释放、分子器件、电变色效应、生物传感器以及电化学分析等领域<sup>[13]</sup>.

电化学控制药物释放,就是把带有药物活性基团的分子、离子键合或掺杂到聚合物载体上,使聚合物载体固着在电极表面,制成化学修饰电极,再由控制电极电位来控制氧化还原过程而使药物分子或离子释放到溶液中. 利用这种方法已成功地将谷氨酸、神经递质多巴胺掺杂到聚吡咯膜中,随后释放即可测定.

功能聚合物膜修饰电极在生物传感器中应用较有前途. 用于制备生物传感器的材料要易于把酶等生物敏感组分固定在电极上,同时还可以负载一些酶电荷传输的酶介体. Fortier 等使用聚酯磺酸(AQ)先用吸附法固定氧化酶,然后覆盖上 Nafion 聚合物,所制得的酶传感器效果好. Fould 和 Lowe<sup>[14]</sup>先用化学方法键合二茂铁在吡咯单体上,然后在含有酶的电解液中聚合,产生的膜中二茂铁可起传递电子作用,在 0.5V 左右即可检测葡萄糖.

功能聚合物膜修饰电极的最新应用是设计分子器件,即用修饰阵列微电极制备分子器件,这些分子类似于二极管和三极管. 如果在聚合物骨架上连接具有特殊电化学性质的氧化还原中心,还可以设计具有特定响应的分子器件. 例如聚 P-V-H<sup>2+</sup> (P 为吡咯, V 为 4,4'-二吡啶基)可以制成具有 pH 响应的分子器件<sup>[15]</sup>.

将一些高分子材料,如纤维素、聚氯乙烯(PVC)等进行改性用在分析测定上,例如氨基化的 PVC 和不对称的三醋酸纤维素(CTA)用于制备尿素电极显示了良好的特性. 这类改性的功能高分子修饰电极展现了较好的应用前景.

## 3 分析仪器的现代化

随着科学技术的发展,高灵敏度、高精密度和高选择性的现代仪器在分析化学中的应用愈来愈引起人们的重视.

同步辐射(SR)的出现和应用是近代科学仪器史上划时代的进展和突破. SR 源具有强度高、稳定性好、光谱范围广,能量连续可调、光束发射角小、准直性好,偏振性能好、短脉冲发射

这些优越的特性,使得它在 X 射线荧光分析(XRFA)、X 射线衍射(XRD)、光电子谱(PES)、X 射线吸收精细结构(XAFS)等方面的应用取得进展,大大提高了分析的灵敏度<sup>[16,17]</sup>。计算机控制的断层 X 射线照相法(CT)常用于医学上,并用来对材料进行破坏性的评估。用 SR 源可以提高空间分辨率、定性精度及对元素的辨别能力,常用来分析矿石和陶器成分,还可以从旋转磁场获得的高能 X 射线进行强吸收物质的内部结构分析。此外,SR 源还用在地形(测量)学、表面分析、元素分析<sup>[18]</sup>。

核磁共振(NMR)在分析中的应用也很广泛<sup>[19]</sup>,利用 CPMAS(交叉极化磁场角自旋)形式存在的固态 NMR,可获得许多物质静止和动力结构信息。例如,Naito 等发展了一种新的方法,即 State-Correlated(状态相关)2D(Two-Dimensional)NMR 光谱,通过它可获得能代表分子的两个热力学特征状态间关系的 2D 光谱,这种光谱对研究液晶的分子结构和动力学很有用。而且,能对高温下的化学反应,相转变、形状变化的许多体系提供有价值的信息。此外,固态 NMR 已被应用到聚合物研究,高临界温度下的超导体研究等。

除此之外,脉冲光声分光光谱、X 射线荧光全反射光谱都已用于痕量分析,SIMS(次级离子质谱法)还用于微结构的三相分析。

综上所述,分析化学已不再是一门单一的学科,而是由生物、物理、化学诸多学科交叉渗透紧密联系的综合学科。生物电化学就是当前生物科学、生物世界发展中应运而生的新领域,生物膜模拟传感器是仿生学的重要方向,具有广阔的应用前景。功能高分子修饰电极的应用将大大促进生物电化学的发展,以致有可能导致最后能模拟生物脑的功能。随着科学的发展,人们将要求更高精密度、更现代化的仪器作为检测手段,并且将从对物质的表知而深入到内部结构分析,现代仪器无疑是分析工作者最有助的工具。

### 参 考 文 献

- 1 章咏华,蒙光. 生物传感器的进展. 分析化学,1989,17(5):469~478
- 2 千田贡,汪尔康. 生物电子化——现代分析化学新发展的重点领域. 分析化学,1990,18(7):686~690
- 3 屠一锋,邓家祺. 甲基蓝介体修饰香蕉组织邻苯二酚传感器研究. 见:中国化学会等主编. 第五届全国电分析化学学术会议论文集,武汉:武汉大学出版社,1993. 424~425
- 4 张先恩,王志通,简浩然. BOD 微生物传感器的研究. 环境科学学报,1986,6(2):184~192
- 5 孙志胜,汪尔康. 电化学式生物传感器的近期发展动向. 分析测试通报,1992,11(5):1~8
- 6 Odashima K, Sugawara M, Umezawa Y. Biomembrane mimetic sensing chemistry. Trends Anal. Chem., 1991,10(7):207~215
- 7 Ho M Y K, Rechnitz G A. Highly stable biosensor using an artificial enzyme. Anal. Chem., 1987,59:536~537
- 8 金利通,孙文梁,孙星炎等. 味觉电化学传感器的研究——Ⅰ苦味物质对模拟生物膜膜电位的影响. 分析化学,1994,22(1):64~66
- 9 Takenaka S, Ihara T, Takagi M. Bis-9-acridinyl derivative containing a viologen linker chain electrochemically active intercalator for reversible labelling of DNA. J. Chem. Chem. Commun, 1990, (19):1485~1487
- 10 Fukuda R, Takenaka S, Takagi M. Metal ion assisted DNA-intercalation of crown ether-linked acridine derivatives. J. Chem. Chem. Commun, 1990, (15):1 028~1 030

- 11 金利通,孙向英,何品刚等.聚对氯苯胺修饰电极 pH 传感器的研究.分析化学,1989,17(12):1 077~1 080
- 12 徐金瑞,刘 斌.聚乙烯醇修饰电极的研制及应用.分析化学,1992,20(5):527~531
- 13 王美全,方惠群,史 坚等.功能聚吡咯膜修饰电极的制备及其应用.分析化学,1993,21(4):474~477
- 14 Foulds N C,Lowe C R.Immobilization of glucose oxidase in ferrocene-modified pyrrole polymers. Anal. Chem. ,1988,60:2 473~2 478
- 15 Grimshaw J, Perara S D. Redox behaviour of polypyrrole films containing naphthoquinone and benzoquinone groups. J. Elect. Chem. ,1990,(281):125~132
- 16 Iida A. Analytical applications of synchrotron radiation at the photo factory. Trends Anal. Chem. ,1991, 10:215~221
- 17 陈远盘.同步辐射在分析化学中的应用.分析化学,1990,18(10):974~981
- 18 Fella P A, Dobbyn R C. Total reflection energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using monochromatic synchrotron radiation:Application to selenium in blood serum. Anal. Chem,1988,60(7): 684~687
- 19 Terao T. Solid-state NMR in Japan. Trends Anal. Chem. ,1991,(10):222~225

## The Latest Developments in Some Topics of Analytical Chemistry

Sun Xiangying Liu Bin Xu Jinrui

(Dept. of Appl. Chem. , Huaqiao Univ. , 362011, Quanzhou)

**Abstract** On the status quo of biosensor, DNA molecule intercalation, polymer modified electrode and analytical instruments, the authors make a review with 19 references as an appendix.

**Keywords** biosensor, DNA, modified electrode, instrument