



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

分析化学

● 刘志广 主编

CHEMISTRY



高等教育出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

分析化学

刘志广 主编

高等教育出版社

内容提要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是作者根据近年来分析化学学科进展,在总结教学改革和分析化学国家精品课程建设经验基础上编写而成的。

全书共分九章,内容覆盖误差与数据处理、滴定分析、各种仪器分析方法及有机分子结构测定方法等。将滴定分析内容精练成一章,突出方法的共性;扩展了仪器分析及较多新知识,以适应工科院校分析化学课程教学中对仪器分析内容日益增加的需要。全书结构新颖、内容精练、特色突出,特别适合工科少学时分析化学课程教学需要,并配有制作精美、经过多年使用、效果良好的电子教案。

本书可作为高等院校化学化工类专业及其他相关专业的分析化学课程教材,也可供从事理化分析检验工作的人员参考及培训使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/刘志广主编. —北京:高等教育出版社,
2008.1

ISBN 978-7-04-022670-6

I. 分... II. 刘... III. 分析化学-高等学校-
教材 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 190288 号

策划编辑 翟 怡 责任编辑 刘 佳 封面设计 张申申 责任绘图 尹 莉
版式设计 史新薇 责任校对 杨雪莲 责任印制 韩 刚

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京外文印刷厂

开 本 787×960 1/16
印 张 26
字 数 480 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2008 年 1 月第 1 版
印 次 2008 年 1 月第 1 次印刷
定 价 29.70 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 22670-00

前 言

分析化学学科的迅速发展,也使得分析化学课程的内容十分丰富。分析化学作为工科院校化学化工专业及相关专业的一门基础课,传统的课程体系和教学内容以及教学理念已不能满足课程发展和教学改革的需要。如何在保持课程教学基本要求的基础上,对大量的内容进行取舍,使之既能够体现工科院校教学特点,满足社会和工科院校对分析化学课程教学的基本要求和需要,又能使学生对课程整体及学科发展前沿有所了解,这就是本教材所努力追求的目标。

本书是作者近几年在承担完成教育部多项教学改革研究项目、国家工科大学教学基地建设和分析化学国家精品课程建设的基础上,对分析化学教学内容、课程体系及教学方法和手段改革和实践的经验总结。

本书力求在更新内容和保持体系相对完整的前提下,突出工科特色,满足教学需要,尽量减少与无机化学教材之间的重叠,精练内容,反映学科进展,力求能够满足后续课程对分析化学的需要。

本书力求在以下几方面突出特色:

(1) 改变传统编排体系,将众多分析方法按大类编写,同时加强仪器分析内容,突出工科特点,符合发展趋势及社会需要。

(2) 内容精简合并,全书共分为九章。将滴定分析缩写成一章,强调方法的共性。将红外光谱、核磁共振波谱及质谱等重要的有机分子结构测定方法缩写成波谱分析一章,突出方法原理和应用,强化对谱图的解析和化合物结构的确定。

(3) 内容选择与时俱进,增加新知识,强调对学习者的创新意识方面的培养,交代清楚各种分析方法的发展脉络。

(4) 适应少学时、多媒体教学需要。

由本教材作者研制的《分析化学电子教案》已在高等教育出版社出版多年,受到了兄弟院校的欢迎。为使教材与电子教案更好配合,发挥多媒体教学的最佳作用,借本教材出版之际,一并对其进行了全面改版。新版内容全面、重点更加突出;整体色彩协调、清新淡雅,使用效果良好,增加了部分新制作的动画,突出多媒体教学特色;另有研制的各种分析化学网络虚拟实验室教学软件,与课程配套使用,将起到更好的学习效果。需要者可与出版社或作者联系。

参加本书编写工作的有刘志广(第1、2、5、6章)、丁保军(第3章)、郭慧敏(第4章)、宿艳(第7、9章)、潘玉珍(第9章)、张永策(习题及附录),全书由刘志

目 录

第 1 章 绪论	1
本章教学基本要求	1
1.1 分析化学的性质、任务和作用	1
1.1.1 分析化学的定义与任务	1
1.1.2 分析化学的地位与作用	1
1.2 分析方法的分类	2
1.2.1 定性、定量和结构分析	3
1.2.2 化学分析和仪器分析	3
1.2.3 其他分类法	4
1.3 分析化学的变革与发展	5
1.3.1 分析化学的变革	5
1.3.2 分析化学的发展趋势	5
1.4 定量分析基本过程与分析方法选择	7
1.4.1 定量分析的一般过程	7
1.4.2 分析方法选择的基本原则	8
1.4.3 定量分析结果的表达	9
1.5 本课程的基本任务和要求	9
1.5.1 本课程的基本任务和要求	9
1.5.2 本课程的特点与学习	10
1.5.3 分析化学文献	10
习题	11
第 2 章 定量分析中的误差与数据处理	13
本章教学基本要求	13
2.1 定量分析中误差的基本概念	13
2.1.1 误差、误差的分类及其特点	13
2.1.2 偶然误差分布的数理统计规律	19
2.1.3 置信度与置信区间	24
2.1.4 误差的传递及提高测定准确度的方法	25
2.2 定量分析数据的评价和显著性检验	28
2.2.1 可疑值的取舍——过失的判断	29
2.2.2 显著性检验——系统误差的判断	30
2.3 有效数字及其运算规则	33
2.3.1 有效数字	33

2.3.2	有效数字的运算规则	34
2.3.3	数字修约规则	35
2.4	分析质量的保证与控制	36
2.4.1	质量保证体系和质量控制	36
2.4.2	检测实验室质量保证的认证	38
2.4.3	标准物质	39
2.5	标准曲线的回归分析	40
2.5.1	一元线性回归	40
2.5.2	相关系数及相关检验	41
2.5.3	回归线的精密密度及其置信区间	42
	习题	44
第3章	滴定分析法	47
	本章教学基本要求	47
3.1	滴定分析法基础	47
3.1.1	滴定分析中的有关术语及基础知识	48
3.1.2	标准溶液的配制及其浓度表示	50
3.1.3	滴定分析的计算	51
3.2	滴定分析法基本原理	54
3.2.1	活度、活度系数和平衡常数	54
3.2.2	化学平衡及相关计算	56
3.2.3	滴定曲线	71
3.2.4	滴定终点的确定方法	80
3.2.5	终点误差与直接滴定的条件	87
3.3	滴定分析法的应用	92
3.3.1	酸碱滴定法	92
3.3.2	配位滴定法	99
3.3.3	氧化还原滴定法	102
3.3.4	沉淀滴定法和重量分析法	108
	习题	116
第4章	电化学分析法	120
	本章教学基本要求	120
4.1	概述	120
4.1.1	电化学分析法的分类	121
4.1.2	电化学分析常用的仪器及用途	122
4.1.3	电化学分析的基本原理	123
4.2	电位分析法	125
4.2.1	电极	125
4.2.2	离子选择性电极	130
4.2.3	离子选择性电极的特性	138

4.2.4	电位分析法的应用	142
4.3	其他电化学分析法简介	153
4.3.1	电解分析法	153
4.3.2	伏安分析法	158
4.4	电化学分析法的进展	167
	习题	168
第5章 色谱分析法		170
	本章教学基本要求	170
5.1	色谱分析法基础	170
5.1.1	色谱分析法概述	170
5.1.2	色谱分析法的特点和分类	171
5.1.3	色谱分离基本原理与过程	172
5.1.4	色谱基本参数与色谱流出曲线的表征	175
5.2	色谱基础理论	177
5.2.1	色谱基本关系式	177
5.2.2	塔板理论	178
5.2.3	速率理论	180
5.2.4	分离度	183
5.3	气相色谱法	184
5.3.1	气相色谱仪	184
5.3.2	气相色谱固定相	186
5.3.3	气相色谱检测器	190
5.3.4	气相色谱分离操作条件的选择	196
5.3.5	毛细管气相色谱分析	198
5.3.6	气相色谱法的应用	200
5.4	高效液相色谱法	201
5.4.1	高效液相色谱法的特性	201
5.4.2	高效液相色谱仪的结构流程及主要部件	202
5.4.3	高效液相色谱中的分离类型与操作条件的选择	206
5.4.4	高效液相色谱法的应用	209
5.5	超临界流体色谱法	209
5.5.1	超临界流体色谱的特点与基本原理	210
5.5.2	超临界流体色谱仪的结构流程	211
5.5.3	超临界流体色谱法的应用	213
5.6	色谱定性与定量分析方法	214
5.6.1	色谱定性鉴定方法	214
5.6.2	色谱定量分析方法	215
5.7	高效毛细管电泳分析法简介	217

5.7.1	毛细管电泳分析的基本原理	217
5.7.2	毛细管电泳仪的基本结构	219
5.7.3	高效毛细管电泳的主要特点和应用	220
	习题	221
第6章 紫外-可见分光光度法		223
	本章教学基本要求	223
6.1	紫外-可见分光光度法的基本原理	223
6.1.1	光的基本性质	224
6.1.2	物质分子对光的选择性吸收与吸收曲线	225
6.1.3	光的吸收定律	227
6.1.4	电子跃迁与吸收带类型	231
6.2	紫外-可见分光光度计	236
6.2.1	仪器的基本组成	236
6.2.2	仪器类型简介	239
6.3	显色反应及其光度测定条件的选择	241
6.3.1	显色反应的选择	241
6.3.2	显色反应条件的选择	244
6.3.3	光度测定条件的选择	246
6.3.4	提高光度测定灵敏度和选择性的途径	248
6.4	分光光度定量测定方法	250
6.4.1	普通分光光度法	250
6.4.2	示差分光光度法	251
6.4.3	双波长分光光度法	252
6.4.4	导数分光光度法	253
6.5	紫外-可见分光光度法的其他应用	255
6.5.1	有机化合物的结构解析	255
6.5.2	某些物理化学参数的测定	257
	习题	258
第7章 原子吸收光谱法		260
	本章教学基本要求	260
7.1	概述	260
7.2	基本原理	261
7.2.1	共振线与吸收线	261
7.2.2	基态原子数与温度的关系	262
7.2.3	原子吸收谱线的轮廓及其变宽	264
7.2.4	原子吸收法的定量基础	265
7.3	原子吸收光谱仪	267
7.3.1	原子吸收光谱仪主要部件及作用	268

128	7.3.2 原子吸收光谱仪的类型	273
128	7.4 实验条件的选择	274
133	7.4.1 试样的预处理与制样	274
134	7.4.2 测定条件的选择	274
135	7.4.3 干扰及其抑制	275
135	7.5 定量分析方法与评价	277
135	7.5.1 定量分析方法	277
135	7.5.2 分析方法评价	278
135	7.6 原子吸收光谱法的应用	280
136	7.6.1 元素的原子吸收光谱法测定	281
136	7.6.2 元素形态分析及间接原子吸收光谱法测定	281
136	7.7 原子发射光谱法简介	282
136	习题	283
	第8章 波谱分析法	285
	本章教学基本要求	285
	8.1 红外吸收光谱法	285
	8.1.1 红外光谱产生的基本原理	287
	8.1.2 红外光谱仪	292
	8.1.3 有机化合物中基团的特征吸收峰	295
	8.1.4 影响吸收峰峰位的因素	300
	8.1.5 红外光谱在结构解析中的应用	303
	8.2 核磁共振波谱法	307
	8.2.1 基本原理	308
	8.2.2 核磁共振波谱仪	310
	8.2.3 有机化合物中氢核的化学位移	312
	8.2.4 自旋-自旋偶合	320
	8.2.5 核磁共振波谱法在结构解析中的应用	323
	8.2.6 其他核磁共振波谱	327
	8.3 质谱法	328
	8.3.1 基本原理	329
	8.3.2 质谱仪	330
	8.3.3 质谱图中离子峰的主要类型	334
	8.3.4 有机分子的裂解类型	335
	8.3.5 各类有机化合物的质谱	337
	8.3.6 质谱法在结构解析中的应用	342
	习题	346
	第9章 分析测定中的分离方法	351
	本章教学基本要求	351

9.1	沉淀分离法	351
9.1.1	无机沉淀剂沉淀分离法	351
9.1.2	有机沉淀剂沉淀分离法	353
9.1.3	盐析法和等电点沉淀法	354
9.2	溶剂萃取分离法	354
9.2.1	萃取分离基本原理	355
9.2.2	常见的萃取体系	356
9.2.3	固相萃取技术简介	357
9.3	离子交换分离法	359
9.3.1	离子交换树脂及交换作用原理	360
9.3.2	离子交换分离操作程序	362
9.3.3	离子交换分离法的应用	363
9.4	层析分离法	364
9.4.1	柱层析法	364
9.4.2	平面层析法	365
9.5	膜分离法	369
9.5.1	膜分离法概述	369
9.5.2	透析	371
9.5.3	液膜分离	371
9.6	电泳分离法	374
9.6.1	电泳分离法的原理	375
9.6.2	电泳分离法的分类	376
9.6.3	电泳分离法的应用	376
	习题	378
	附录	380
附录 1	弱酸和弱碱的解离常数	380
附录 2	常用的酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	382
附录 3	金属离子配合物的稳定常数	383
附录 4	标准电极电位	385
附录 5	条件电极电位	388
附录 6	难溶化合物的溶度积常数	389
附录 7	化学元素的相对原子质量	391
附录 8	部分化合物的相对分子质量	392
附录 9	有机化合物常见的质谱碎片	393
附录 10	常见固体试样的分解方法	396
附录 11	部分有害气体检测用试纸及制备方法	397
附录 12	常见分析仪器的用途及主要应用范围	398
	参考文献	402

第1章 绪论

● 本章教学基本要求

1. 了解分析化学的性质、任务、作用及发展趋势。
2. 熟悉分析方法的分类,课程的特点。
3. 掌握化学分析基本过程,分析方法选择的基本原则。

1.1 分析化学的性质、任务和作用

分析化学(analytical chemistry)是化学及其相关专业的一门基础课。它是科学工作者了解化学世界的视窗、探索物质微观世界的工具。

1.1.1 分析化学的定义与任务

分析化学包含哪些内容?分析化学的作用是什么?这是初次接触分析化学的所有人所希望了解和知道的问题。要回答这些问题我们首先要给出分析化学的定义。人们通常将分析化学定义为研究获取物质的化学组成、形态(构成物质的价态和状态)、化合物分子结构等化学信息及相关理论的科学。也就是说,面对一个未知的化学物质,解决“物质的构成是什么,含量有多少”的问题是分析化学的最基本任务。另外,现代分析化学还在不断发展和应用各种方法、理论、仪器和策略以获取物质在空间和时间方面的组成和性质。现代分析化学与计算机技术的密切结合,更使得现代分析化学成为化学中的信息科学。因此,也可将分析化学在广义上定义为各种化学信息的获取、评价、挖掘和处理等的学科。分析化学的任务就是通过各种分析手段来确定物质的化学组成,研究与表征物质的分子结构、晶体结构与性质,及为此所进行的各种分析方法(包括创建有关实验技术、研制新型仪器设备和装置)和相关理论的研究。

1.1.2 分析化学的地位与作用

分析化学学科的发展是建立在化学、物理等大学科的发展基础之上的,反过来,分析化学的发展又极大促进了化学学科的整体发展。如20世纪40年代色谱技术与化合物结构分析方法的建立,使得天然有机化学、天然药物学得以迅速发展。90年代毛细管电泳及阵列毛细管电泳技术的突破使得DNA测序、定位

工作能够快速进行,保证了“人类基因组工作草图”绘制工作的顺利完成。荧光探针、微流控芯片、生物芯片等分析技术的出现将对疾病和癌症的快速诊断发挥难以替代的作用。光电子探针、离子探针及扫描隧道显微镜技术已成为新材料研究的强有力的手段,使得材料表面分析可以控制在材料表面1个原子层厚度到几微米厚度以及极小区域内进行,并可实现对表层单个原子进行分析观察和操纵。在对茫茫宇宙空间的科学研究中,星际物质的分析对分析仪器的微型化、自动化、智能化提出了非常高的要求。分析火星表面是否有水存在的踪迹是人们研究火星的关键问题之一。长期载人航天飞行中,宇航员居住与工作的狭小密闭环境的空气质量的分析监测,是其生命保障体系的重要一环。在环境问题中,温室效应、酸雨、臭氧层和水系污染等问题与人类息息相关,分析化学在推动人们弄清环境中的这些化学问题起着关键和核心作用。

分析化学不但在科学研究中占据有重要地位,与人们日常生活也密切相关,除环境、医药之外,产品质量监测与控制、食品及饮料中的营养成分与化学添加剂含量分析、化妆品中有毒微量重金属分析、农药残留量和污染分析、竞技体育中的兴奋剂检测、毒品及物证分析等都是分析化学的重要职责和任务。

现代分析化学通过与许多学科的相互交叉与渗透融合,在推动其他学科的发展方面发挥着重要作用的同时,其本身也在得到迅速发展。据统计,在已经颁布的所有诺贝尔化学、物理学奖中,有四分之一的成果属于分析化学研究领域或与分析化学有关。分析化学的发展水平已成为衡量一个国家科技发展水平的标志之一。

创新能力培养是目前高等教育面临的重要职责。分析化学是当代最富活力的学科之一,学科内容更新速度很快,其所具有的与时俱进特色及处处可见的发明创造对学生创新意识的培养十分有利。分析化学不但本身在不断发展新方法、新理论、新技术以满足社会快速发展的需要,同时化学各学科创新成果都需要利用分析技术来确定其组成、结构、属性,因此,拥有扎实的分析化学理论知识和实验技能是每一个化学工作者应具有的基本能力。分析化学与数学、物理、材料、生物及计算机等学科都有着密切联系,学习中更强调对知识的综合运用能力,对现象的精密细致的观察能力、动手能力及分析解决问题能力的培养。分析化学在科学研究和人才培养方面都发挥着重要作用,与无机化学、有机化学、物理化学和生物化学一起构成了化学学科的整体。

1.2 分析方法的分类

分析化学所面对的物质是多种多样和复杂的,不可能有一种分析方法或一台分析仪器能够解决所有的分析问题。因此,分析化学中包含大量分析方法,通

常需要对各种分析方法按其属性进行分类以便于选择和学习。在分析化学中,通常按照分析任务、测定原理、分析对象的不同进行分类。本节重点介绍按任务和测定原理不同所进行的分类,对其他分类仅作概要介绍。

1.2.1 定性、定量和结构分析

所谓的定性、定量和结构分析是根据分析任务的不同而进行的分类。定性分析(qualitative analysis)的任务是要确定被测物是由哪些元素、离子、原子团或化合物构成的;定量分析(quantitative analysis)的任务是测定相应组分的含量;结构分析(structure analysis)的任务则是对物质的分子结构或晶体结构进行鉴定。化学分析中的定性分析部分在工科分析化学教材中不作介绍。

1.2.2 化学分析和仪器分析

根据分析方法的特性和原理不同将分析方法分为化学分析和仪器分析两大类。这种分类方法更为常见。

1. 化学分析

以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法(chemical analysis)。化学分析历史悠久,是分析化学的基础,属于经典分析。化学定量分析主要包括滴定分析(或称容量分析)和重量分析。滴定分析多使用滴定管、容量瓶及移液管等精密容量器皿,并通过将已知浓度的标准溶液与一定体积的待测物质溶液定量反应,根据化学反应计量关系计算获得分析结果。依据反应类型不同,滴定分析又可分为酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定和沉淀滴定。重量分析是通过化学反应及一系列操作步骤使试样中的待测组分转变为另一种化学组成固定、纯净的、溶解度小的固体化合物,由称重的方式计算获得组分含量或质量分数的分析方法。重量分析没有滴定分析的应用广泛。化学分析适用于高含量和中等含量组分($>1\%$)的测定,测定结果的准确度较高,所用仪器比较简单。

2. 仪器分析

以物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法称为物理分析法,或物理化学分析法。由于这类分析方法都要使用专门的仪器,又称为仪器分析法(instrumental analysis)。常用的仪器分析法可分为以下六类:

(1) 光学分析法

这是基于物质吸收或发射光(电磁波)所建立的一类分析方法。主要包括原子光谱分析法(包括原子发射光谱分析法、原子吸收光谱分析法及原子荧光分析法),分子光谱分析法(包括紫外-可见分光光度法、红外光谱分析法、荧光分析法、激光拉曼光谱分析法),X射线光谱法以及核磁共振波谱分析法等。

(2) 电化学分析法

中这类分析方法依据的是物质的电学性质。主要包括电位分析法、电解分析法、电导分析法、库仑分析法及极谱与伏安分析法等。目前,该领域中电学传感器的研究表现得十分活跃。

(3) 色谱分析法

这是以物质的吸附、两相分配及离子交换能力的差别所建立的分离分析方法。主要有气相色谱法、高效液相色谱法和超临界流体色谱法等。

(4) 热分析法

根据测量体系的温度与某些性质(如质量、反应热或体积)间的动力学关系所建立的分析方法。主要有热重分析法、差热分析法和差示扫描量热法等。

(5) 质谱分析法

这是依据不同质量/电荷比的带电离子在磁场中的运动轨迹不同所建立的一类分析方法。主要有同位素质谱、无机质谱和有机质谱分析法等。

(6) 其他

流动注射分析法是将化学分析中的取样、加试剂、混合、反应、稀释、定容、测定等一系列手工操作通过一套装置来自动完成,属于一种动态的自动化分析技术。

毛细管电泳是一类以毛细管为分离通道、以高压电场为驱动力的液相分离分析技术,也是目前分离效率最高的分析方法。它使分析科学得以从微升水平进入纳升水平,非常适合生物大分子的分离分析。毛细管电泳阵列技术和毛细管电泳芯片技术的出现更是极大地促进了生命分析化学的发展。

微流控分析芯片是将整个分析化验实验室的功能,包括采样、稀释、加试剂、混合、反应、分离及检测等集成在方寸大小的微芯片上,以完成某一分析测试任务,实现分析全过程的微型化、集成化、自动化、便携化的一种分析技术。被称为芯片实验室(lab-on-a-chip)。

仪器分析法具有分析速度快、灵敏度高、信息量大的特点,适用于微量组分的快速测定、化合物结构分析、生产过程控制分析及原位分析等,应用十分广泛,已发展成为现代分析化学的主体。但化学分析依然是仪器分析的基础,在常量分析中具有难以替代的作用。化学分析的基本操作要求严格,在分析化学专业人才培养中,更是发挥着非常重要的作用。

1.2.3 其他分类法

1. 无机分析和有机分析

根据分析对象是无机物还是有机物可将分析方法分为无机分析(inorganic analysis)与有机分析(organic analysis)。无机分析的分析对象是无机物,主要是对试样中的元素及无机物进行定量。有机分析的分析对象是有机物,包括有

有机物分离、定量,化合物官能团和分子结构鉴定。针对不同的分析对象或行业,分析化学还可分为环境分析、药物分析、生物分析、食品分析、材料分析、冶金分析及地质分析等类别。

2. 常量分析、半微量分析和微量分析

常量(major)分析、半微量(half-minor)分析和微量(minor)分析主要是以待测组分含量范围和试样量的多少来划分的,通常规定为

常量分析	取样量 $>0.1\text{ g}$	试样体积 $>10\text{ mL}$
半微量分析	取样量 $0.01\sim 0.1\text{ g}$	试样体积 $1\sim 10\text{ mL}$
微量分析	取样量 $0.1\sim 10\text{ mg}$	试样体积 $0.01\sim 1\text{ mL}$
超微量分析	取样量 $<0.1\text{ mg}$	试样体积 $<0.01\text{ mL}$

1.3 分析化学的变革与发展

1.3.1 分析化学的变革

分析化学是随着化学学科和其他学科的发展而不断发展的。一般认为,在20世纪的百年中,分析化学学科的发展经历了三次大的变革。第一次变革发生于20世纪初。当时借助于溶液平衡理论、动力学理论等,深入研究了分析化学中的基本理论问题,如沉淀的生成、共沉淀、滴定曲线、指示剂作用原理等,大大丰富了分析化学的内容。同时,分析化学基础理论的建立标志着分析化学从一种技艺发展成为一门科学。这一时期的分析化学基本上是以化学分析为主导。第二次变革发生在20世纪40年代。由于当时物理学、电子学的飞速发展,半导体材料、原子能材料等生产的需要,以及科学上的一系列重大发现和发明,极大促进了仪器分析方法的蓬勃发展,形成了以分析仪器大量使用为特征的第二次变革。有人认为,从20世纪六七十年代开始,生命科学、环境科学、新材料科学等发展的要求,以及生物学、信息科学和计算机科学的引入,使分析化学进入了一个崭新的快速发展时期,也有人称为分析化学的第三次变革。

1.3.2 分析化学的发展趋势

目前,分析化学已经发展成为一门以多学科为基础的综合性学科。生物学、信息科学、计算机技术、激光、纳米技术与材料、光导纤维、等离子体、微机电加工技术等新技术、新材料和新方法同分析化学的结合,更促进了分析化学的进一步发展。当前分析化学的发展主要呈现以下特点:

(1) 发展微量分析

材料科学、生命科学、环境科学和化学科学的发展要求获取低到单个原子、

分子水平物质存在的信息,要求对小到 $1\ \mu\text{m}^2$ 以下的微区中的物质进行测定。对固体表面 1 至 10 个原子层中的元素组成和分布进行测量,即所谓微量、微区分析及表面分析。目前激光电离质谱、激光共振电离光谱等仪器的检测灵敏度,可达到 $10^{-17}\sim 10^{-21}\ \text{g/g}$ 数量级。某些方法已实现了单分子的检测。

(2) 发展快速分析

对于不稳定的和瞬态物种,如自由基、激发态原子等以及高速反应产物的测定是分析化学发展的一个突破,在许多化学反应中的瞬变机理和快速反应动力学的研究中起着越来越重要的作用。在线、实时以及活体内原位分析都已成为现实。

(3) 发展结构分析和形态分析

迄今人们所认识的化合物已超过 2 200 万种,而且新合成的化合物种类仍在快速增加。许多不同价态的离子或化合物的异构体往往其活性或毒性差别很大。此外,确定新物质结构及了解化合物结构与性能的关系已成为许多学科关心的重要课题,由此推动了分子结构分析技术如核磁共振分析、质谱分析、红外光谱分析和激光拉曼光谱分析等的迅速发展。

(4) 联用技术和智能化、微型化仪器发展迅速

微电子工业、微型计算机的发展推动了两种或多种分析技术的联用,为解决复杂物质分析和提高分析速度提供了强有力的手段。例如,色谱-质谱、色谱-红外等联用技术,充分发挥了色谱的强分离能力和质谱、红外光谱对分子结构的强鉴别能力,成为解决复杂物质分离与结构分析的有力手段,是仪器分析发展的重要方向之一。分析仪器与计算机的结合出现了智能化的分析仪器,极大地提高了分析仪器提供信息与处理信息的能力,提高了仪器操作的自动化程度,扩充了分析化学的应用领域。分析仪器乃至整个分析系统全过程的微型化、集成化、自动化、便携化一直是分析化学工作者努力研究和希望实现的目标,微流控分析芯片则是实现这一整体目标的成功尝试。它的出现备受关注和重视。目前该方面的研究已成为分析化学学科最活跃的领域和发展前沿。

分析化学一百多年来成功实现的三次变革和主体的转移(由以化学分析为主向以仪器分析为主的转移,由以无机物为研究对象向以有机物、生物为主要研究对象的转移),奠定了分析化学在化学学科中的地位,成为化学学科中近年来发展最快的基础学科。明天的分析化学将在生命、环境、能源和材料等领域,朝着更高灵敏度(原子、分子级水平)、更高选择性(复杂体系)、更快速(飞秒级水平)以及智能化、自动化、微型化的纵深方向发展。图 1-1 简要给出了分析化学今后的主要发展方向。