

现代化学译丛

第九辑

上海科学技术文献出版社

封面设计: 石亦义

现代化学译丛

(第九辑)

《现代化学译丛》编辑组编

责任编辑: 徐翔飞

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海市武康路2号)

新华书店上海发行所发行

上海市印刷十二厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 8 字数 204,000

1986年1月第1版 1986年1月第1次印刷

印数: 1—1,800

书号: 15192·425 定价: 1.70元

《科技新书目》108—246

目 录

八十年代的分析测试.....	(1)
表面化学以及探索与研究的差别.....	(13)
探索重主族元素在有机合成反应中的新用途.....	(26)
超声速射流冷却技术: 制动化学.....	(49)
半导体电极上的反应.....	(53)
羰基化合物的不对称烷基化反应.....	(66)
身负七职的脂肪酸合成酶.....	(76)
无机化合物的颜色.....	(85)
构筑无机化学和有机化学的桥梁.....	(92)

基础讲座

氨基酸为什么是20种?

——氨基酸密码字典巡礼——..... (108)

决定化学反应方向的因素(2)

——焓——..... (118)

八十年代的分析测试

Howard V. Malmstadt

摘 要

本文介绍了几种微型计算机控制的分析仪器, 举例说明了某些自动化概念, 注意力主要放在一些新的发展上, 并帮助我们展望八十年代可能被采用的一些新手段。本文展示了一些新型截流分析器 (Stop-flow analyzer), 它们很有希望用于常规的和研究性的动态及平衡态临床方法上。采用截流分析器每小时可分析 500 个样品, 其精密度可达 0.1~1%。本文还介绍了各种型号的转盘式分析器 (rotating-disc analyzer), 其中包括用于临床和分析实验室的一种多样品比色计, 一种独特多重吸收曲线的分光光度计, 以及一种多次试验的或多样品的分析器。还讨论了一些完整的系统, 其中包括样品及试剂的制备和输送、把所需要的化学信息编译成数字式的电讯号、最佳测量条件的选择和控制、数据的处理以及化学信息的最终显示。

前 言

七十年代的发展给人留下了深刻印象, 它们为八十年代发展新一代振奋人心的自动分析仪器铺平了道路。微电子学和微型计算机以及另外一些发展中的技术正对仪器的设计产生着重要的影响。这未来的十年, 确实是精美微型计算机控制的分析仪器的十年!

在几家公司现在正在生产中的一些新式仪器设计中, 有许多为了提高、改善经典分析技术的灵敏度、选择性、精密度和准确度而编入了微处理机。如分光光度计、pH计、滴定仪以及气相、液相色谱和许多通用的仪器, 都正获益于大批生产的廉价微处理机所带来的有效控制和“智力”。通过自动传递网络把几种“有智力”的仪器串联结合起来就会导致实验室的越来越自动化, 甚至也会带来研究和发展工作本身自动化。

当然, 一个完整的自动化分析系统应该

从可靠的取样开始, 而且在整个操作中确保准确无误地识别样品。在自动制备待测样品之后, 全部所需要的化学信息都应编译成数字式的电信号, 以便使这些数据易于处理, 并将这些最终结果按所需数据的人以理想的格式显示出来。在自动分析过程中的每一步都应含有“闭环”反馈, 其中包括每天、每小时甚至每一测定系列对照而对所有仪表和参数(波长、光度读数、温度等)进行校准和核对, 以确保结果的准确性。另外, 人们也期望能提供自动的“故障排除”以及仪器设备的自动维护, 以避免停机时间和关键性信息的损失。纵观自动化的现状, 预期在八十年代会沿着上述这样一些路线来一个重大的发展, 这是完全有道理的。

也许这十年是超级自动分析仪器的十年。既如此, 我们便需要考虑它们将给分析化学的一场已经开始了的革命时代所带来的影响。它们的“智能”(intelligent) 和多用性到底怎样? 它们能提供经济有效地处理复杂

的环境和临床生物分析问题的能力吗？它们能有智力地从事研究工作和进行例行的测量工作吗？它们将会影响实验室的人力吗？大学生和现有的分析化学工作者应当努力接受哪些培训才能有效地使用它们？为了对这些问题有所了解，我想首先谈谈一些在我们实验室已经发展起来的微型计算机控制的分析系统。如图1所示，这些系统包括：样品和

试剂的自动制备和传送，把需要的化学信息编译成数字式电讯号，测量条件的最优化和控制；数据的处理以及化学信息的最终显示。用这些例子，我们就有可能图解说明几种重要的自动化概念，把着眼点放在目前的一些发展上，进而推测在八十年代这十年中分析测试设备方面可能出现的一些新东西。

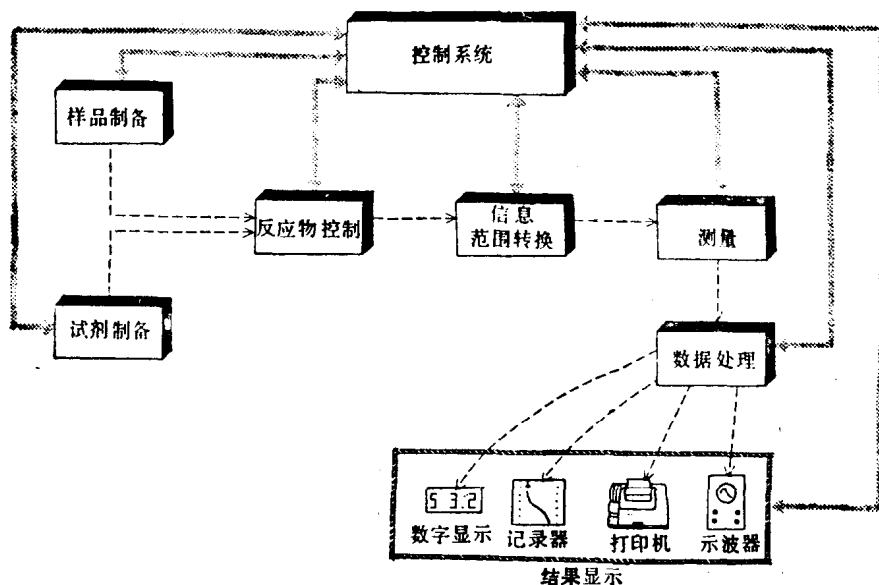


图1 一个化学分析器的总方块图

微型计算机控制的截流分析器

样品和试剂的制备、传送和混合，这些操作与将化学信息转换成电讯号并依次进行处理和显示等操作相比，常常要更费时和更麻烦。而且，它们也受到频繁的人为误差和偏差的影响。所以，一个成功的自动分析器必须简单地、经济地、可靠地完成这些操作。对自动分析器的一项研究表明，其最大的区别在于样品和试剂的制备、传送、混合以及清理的方法。

最初解决自动处理样品和试剂而达到高速通过被测样品所采取的途径之一是Skeggs和Technicon公司所研制的气流分割恒流分

析器(air-segmented continuous flow analyzer)^[1]。在以后的几年内，分别由Ruzicka^[2]小组和Stewart^[3]小组独立研制出来的不分割流动注入式分析器(the unsegmented flow injection analyzer)日益普及，它的特点常常与气流分割恒流分析器相似。十多年前^[4,5]，我们研制过一种截流分析器(Stop-flow analyzer)，它已经演变成对于例行分析或研究性的高速分析，临床化学测定越来越有用的测试仪器。这种截流分析器保留了气流分割恒流分析器和不分割流动注入式分析器的处理样品通过量大的优点，还具有另一些重要的优点。由于它能将试剂和样品进行准确的测量和定量地混合，所以用截流分析器有可能达到0.1%的精密密度。此外，一些定量反应

速率方法甚至能顺利地用于一秒范围内的很快的反应, 这些方法常常比平衡法有效。

我们最新式的以微处理机为基础的截流分析器^[6]是相当简单、便宜的, 而且比之对立的装有硬件或小型计算机为基础的分析器更加紧凑^[7~10]。这个完整的截流分析器系统如图2所示, 它是自动化操纵的。它用一个自附键盘、显示器和打印机以及 ROMS 的廉

价的 Rockwell AIM65 型微型计算机控制所有的操作和连络, 模、数的获得和转换以及结果的显示和打印。紧凑的样品处理和光度组件以及打印机大小的微型计算机大约只占据半个平方米的工作台。本仪器提供了用于动态或平衡态的定量分析过程的程序。在正常使用期间, 本系统无需操作人员看守。

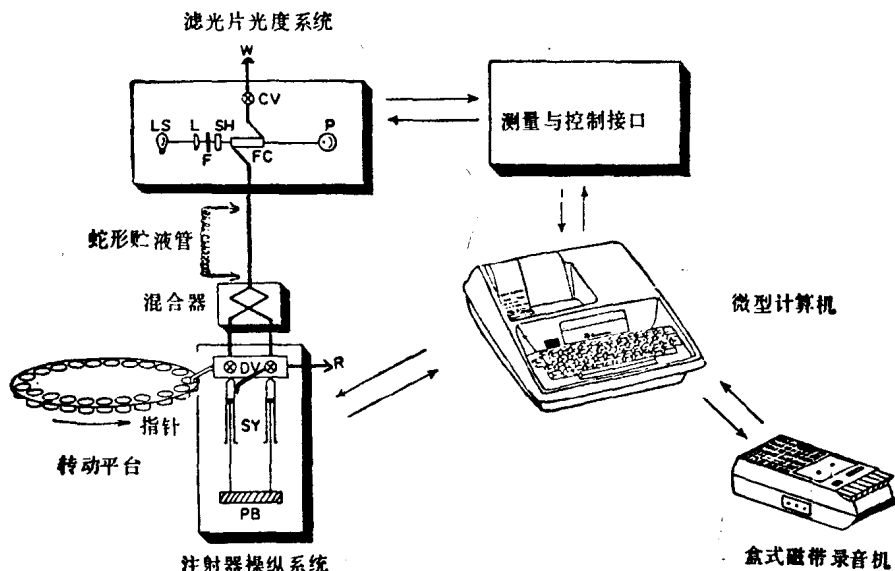


图2 截流分析器

对于高速率反应方法或那些很快达到平衡的反应, 截流分析器的样品通过量可达到每小时400至500个样品, 这是假定样品只是从一个自动转动平台上抽取。然而, 对于那些需要30秒或更长时间的缓慢的反应, 正规的截流分析器的样品通过量降到每小时100个或更少。为了提高用于慢反应的样品通过量, 我们在混合器和吸收池之间引入了一个长的蛇形贮液管, 如图2所示。我们已经指出^[11]: 不分割溶液贮存技术是成功的。这种新型的截流/不分割贮存分析器 SF/USA 在保留了原来正规的截流分析器的优点的同时, 其通过量也是极好的。现在的一些研究还表明, 带分割溶液贮存技术的截流分析器 SF/SSA 有些超过不分割溶液贮存截流分析器的地方。特别是对于定量分析, 其结果比

正规的截流分析器更好。

截流分析器的取样、混合装置示于图3。它是基于在自动复式注射吸管混合器上的, 这是我们实验室研制出来的。这里样品分配、传送和溶液混合要达到0.1%的精度是易于完成的。高的精确度、灵敏度和极好的样品通过量以及微不足道的启动时间, 应当使截流分析器, 截流不分割贮存分析器(SF/USA)和带分割溶液贮存技术的截流分析器(SF/SSA)这几种分析方法, 在这十年里变得非常普及。我们可以期望在今后的几年内能在设计上有所改进, 会出现比图2所示的更为紧凑的仪器。数百个特殊过程的插入式程序使人们有可能在大多数实验室里使用。预加的试剂, 也将简化某些特定方法的启动程序。

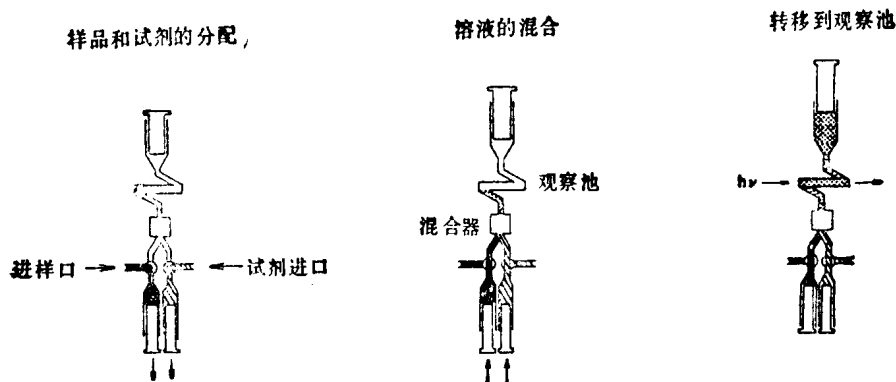


图 3 截流分析器的取样、混合系统

快速循序分析器

图 4 是一种能以快速循序方式工作的截流分析器的示意图^[12]。这种化学方法是通过简便而快速地改变多孔试剂阀的位置，以及可供选择的干涉滤光片的自动变化而分出吸

收测量所需要的波长。从动态、平衡态的反应以及酶的活性等为基础的一些分析技术可以由操作人员通过一个键盘来指定。一种独特的试剂处理系统是在大量试剂溶液基础上发展起来的^[13]，并且与快速循序分析器一起使用，在下一节里将对此作一介绍。

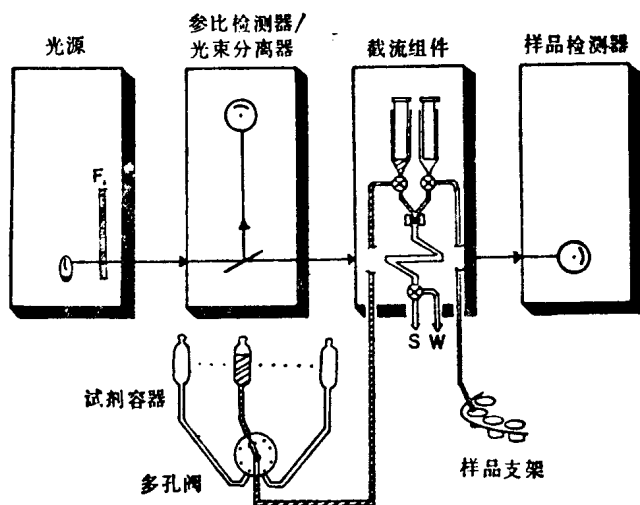


图 4 快速循序分析器(S为停止机构，W为废液排出口)

利用溶液重量的自动输送溶液系统

伴随大多数分立式自动分析器的自动吸取系统的一种替换物是一个基于重力作用的计算机控制的溶液输送系统，此系统示于图 5。用一个电子传感器来准确地称取样品或试剂溶液额定等分的重量，而这些样品和试剂是以小的增量添加到一个设置的烧杯中。每

个试剂或样品都在加进之后准确地称重，随后这个烧杯自动地移到一个搅拌台上，而另一个烧杯就移到测量的位置。加进这个烧杯的试剂量可以按照需求递增调节。重量信息的电讯号连续反馈便于自动化，这与机械作用是相反的。目前精度要超过 0.5%，必须称重约相当于 200 微升的样品，而 0.1% 的精度时，相应地要 1 毫升左右。对于临床样品，

可照以下作法进行：从能准确测量的较大样品（如 200 微升血浆）开始，然后将其稀释 10~100 倍，以提供从中可以取得和称重所希望化验的额定等分的单一溶液。用于每次化验的样品量有可能仅仅只有 2~20 微升，但每次称重测量却用到较大的额定试样（例如 200 微升或更多些），它们的测定可以比较可靠。这种方法也适用于汲取台和电子称重台，而且在只能得到少量样品时，要获得比较准确的结果总是应当考虑使用这种方法。

在重量传感器与微型计算机之间的信息

的快速反馈使控制器不仅能控制而且能监控这些操作^[13]。不必要依赖从泵送仪表中输送预定量。这种重量传感器系统的一般功能是由微型计算机控制器的能力决定的，它能快速地而且在没有操作人员干预的情况下改变溶液输送参数，因而能通过重量传感器信息监控这些变化。这套系统相当有希望用于化学反应的自动机械化研究，以及用于标准添加技术和例行样品制备。具有自动称重，额定计数添加试剂，以及微型计算机反馈的较廉价的样品、试剂处理仪器在今后几年内有可能付诸使用。

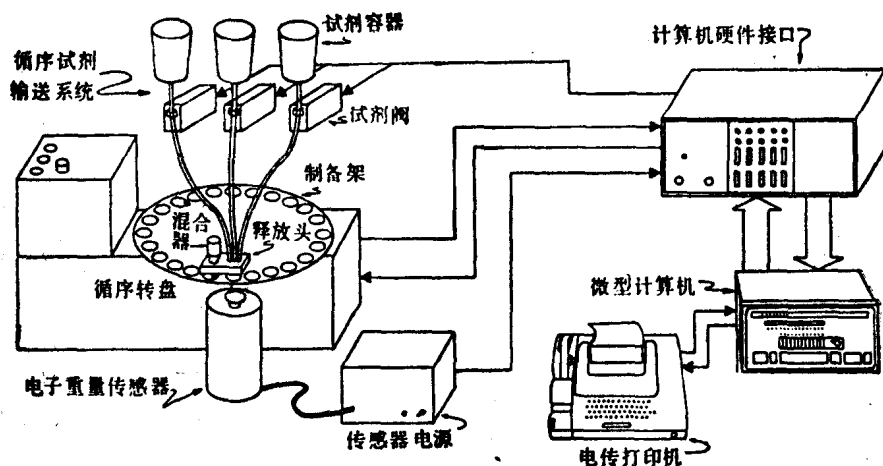


图 5 用电子重量传感器与微型计算机反馈的样品/试剂制备装置

自动系统

自动重量传感器与图 4 所示的截流单元的组合就成了一个完整的自动系统^[9]。它的分步操作如图 6 所示。这些操作手续与经典的分光光度计相同，只是每步操作自动快速而已。

当操作人员在键盘上提出请求时，单色器和电子天平就被校准。某一特定化学组分定量测定的操作参数是自动对准的（第二、三步）。这包括吸收波长的定位、所要求混合的试剂选择以及使每一过程最优化的其它参数。

其次，必须循序进行下列三步：一个操

作是提供空白溶液的分光光度计的暗电流和百分之百的透过率信息。第二个操作是以一组标准物作对照，使分析方法标准化。第三个操作是获得一系列未知样的吸收系数。

把适量稀释后的被测溶液注入到旋转台上的一个空杯子中，使分光计呈现初始值（4A 步）。这时，这个杯子转到下一个位置上（5 步），溶液被搅拌（6 步），以便适用于截流分析器的样品通道。再将试剂和空白溶液抽吸到注射器中（第 7 步），然后通过混合器送到观测池（第 9 步）。为了冲洗截流分析器，可按要求的次数重复第 7 步到第 9 步。然后获得和贮存仪器的暗电流和百分之百的透过数据。

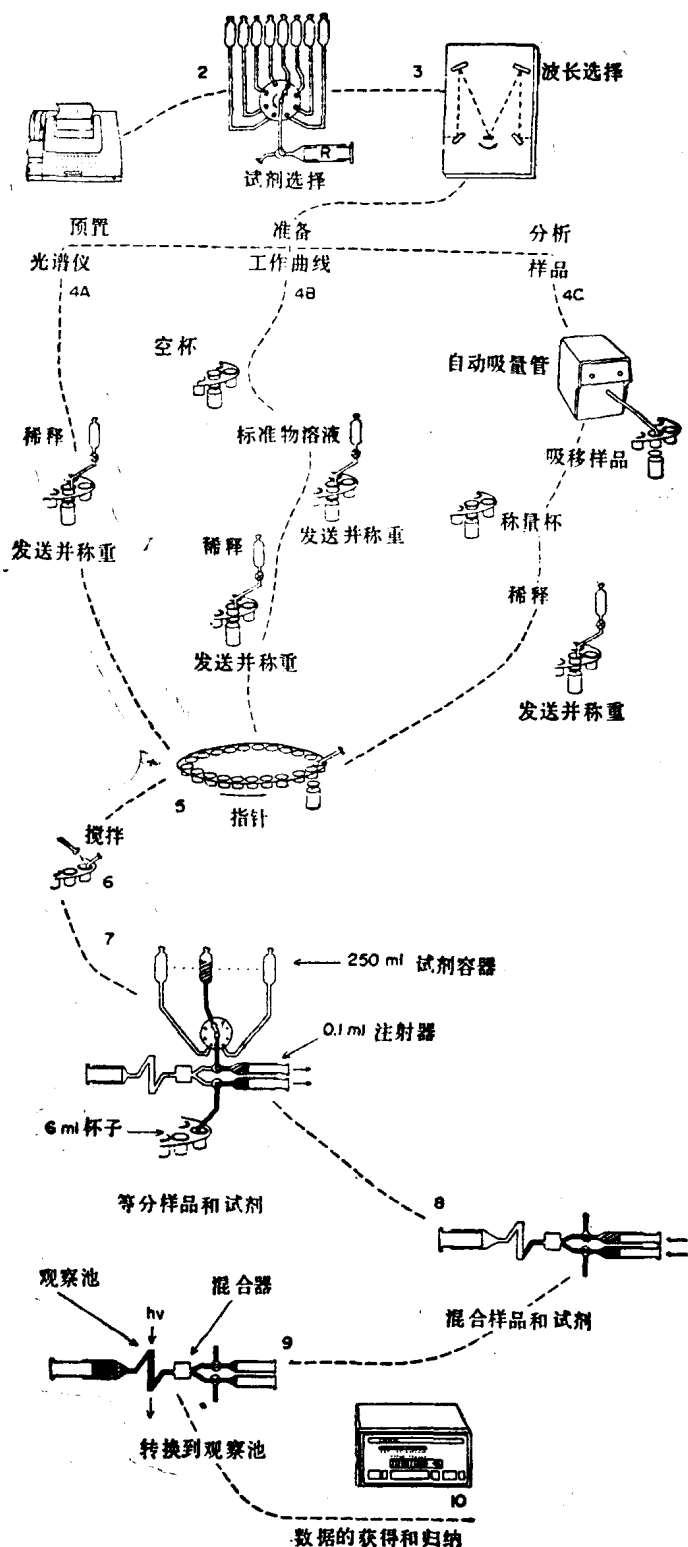


图6 重量传感器、标准增量吸移管和截流单元组合的自动系统

此时，自动系统准备一个工作曲线(第4B步)。首先将旋转台上的空杯子称重，再将额定贮备量的标准溶液注入空杯子中去称重。再加进额定量的稀释剂并称重，以提供一个根据所加标准和稀释剂重量的准确标准。然后旋转台转到下一位置，在此位置上溶液被搅拌并使之适合于截流分析器的样品通道分取。冲洗分析器时按照制定标准所要求的重复次数，反复进行第7步至第9步的操作。于是一个工作曲线自动制好并寄存于存贮器中。

这时继续做第4C步便可分析样品。样品的额定试液被放置在旋转台上的杯子中称重，加稀释剂稀释后再称重，以给出已知的稀释倍数。然后旋转台换档，在标准时重复进行第7步至第十步。未知样被自动地测量，并根据所寄存的工作曲线将其结果打印出来。

在这一过程中的上述所有步骤能十分迅速地完成。所需试剂的选择要求不到一秒钟，参数的调定约仅5秒钟，四个标准曲线的制作大约2分钟。这样一来，如果完成一个具体的分析测量只需要几秒钟的话，获得并寄存工作曲线的时间总共大约需要3分钟。一台仪器单位时间的样品处理量依赖于反应物混合后的反应时间，对于动态或静态的过程，典型的处理量为每小时100~500个样品。

转盘式分析器

为了将多个样品与一种试剂混合,并同时通过用一个单光束分光计系统测量吸收或者荧光辐射的办法来测定每个样品的浓度而采用一种旋转圆盘,这种新颖的概念创始于橡树嶺研究所^[15](美国原子能研究中心——译者注)。在橡树嶺研究所所采用的这些仪器被称作离心式高速分析器。而早期的几乎全部化学方法的目标在于为血浆中的成分提供临床化验。在分析时,样品和试剂被汲取到圆盘上的各个贮液室中。典型的这种圆盘有大约15~30个这样的样品贮液室,一个试剂贮液室与每个样品贮液室相联。当圆盘高速旋转时,样品与试剂通过一个混合喷口从相应的一对贮液室中倾倒入光度计的观察池。圆盘旋转时每个样品池相继通过光度计的测量系统,通常每个样品的光度值取自圆盘转动圈数的平均值。平行地混合许多不连续样品和标准,为一些独特的过程和高精度创造了条件。在小型离心式分析器上的这些小转盘和小贮液室能使极少量样品得以应用,从而大大减少了试剂的成本。目前,当使用循序装填器时,圆盘不连续装填样品和试剂是费时的,但已经做了一些平行装填器的工作。另外,预装试剂的活动圆盘也是有可能用于某些用途的。

我们已经改进了这种离心式分析器,其目的是为了改善它用于临床分析时的精密度^[16]以及多用性^[17]。不过,我们也还是把这种转动圆盘的概念用于不同于原来目的一些场合中。其中一个应用是作为一种通用的多样品自动分光光度计,在这种仪器中可以在控制键盘上预先调定所要求的精密度和分辨能力。另外一个应用是作为一种通用的多样品的微型比色计,它较之普通的吸收光度计具有几个优点,而普通吸收光度计只用于特殊分析物的定量化学测定。还有一种多通道、

多波长的转盘式分析器(RDA)也已研制出来,它能使多个样品和多次化验在一个圆盘上进行,用这套系统每小时能完成250~500次试验。以上这三个系统都将在下文中一一介绍,因为它们具体说明了应当可以通用的一些概念。

微型计算机控制的多样品 转盘式分析器

这种转盘式分析器和普通的比色计相比,能够获得很高的精密度,在没有引起严重误差的微小气泡问题的情况下可以用于微量样品的测定。而且在几秒钟内就能测定许多(很容易达到10~40个)样品,可以获得最佳的光源以缩短测量时间,而且圆盘可以自动移进装填和测量位置。这种分析器的设计特点如图7所示。

如图所示,转盘移进一个测量位置。光源经过聚焦,成为一个轮廓清晰的锐光束通过透明小容器中的样品溶液。用一只光电倍增管作为探测器。一个滤光片轮安装在光电倍增管顶端的测量盒上方。这个滤光片轮由一个小马达在微型计算机控制下驱动,但它也可以用手动控制来代替。

旋转部分的离心头装在三根钢制导轨上,能平稳地滑动。安装精密的线性轴承确保无摩擦地运动。一个与可逆电机相连的齿轮被用来驱动离心头。当离心头到达比色计壳体内边测量吸收的适当位置时,微型开关控制它停止运动。

圆盘驱动马达M,反射镜MR以及焦距为35毫米的双凸透镜L都安装在一个铝制的基座B上。在马达的轴上牢牢固定着一个金属接头AD,它托着样品盘SD和编码圆环R。这个号码环是用有机玻璃做的,上有12个黑油漆的编码符号。编码器和光学斩波器(切光器)组件PL用作透明容器的指数脉冲发生器,以指示圆盘上的各个透明容器何时处于测量位置。同一圆环上的另一黑色符号同样

与另一切光器(图中未画出)相结合并产生作为转动指数的脉冲。当离心头处于测量位置时,滤光片轮 FW 组件上的滤光片 FL 的相对位置也示于图 7 中。

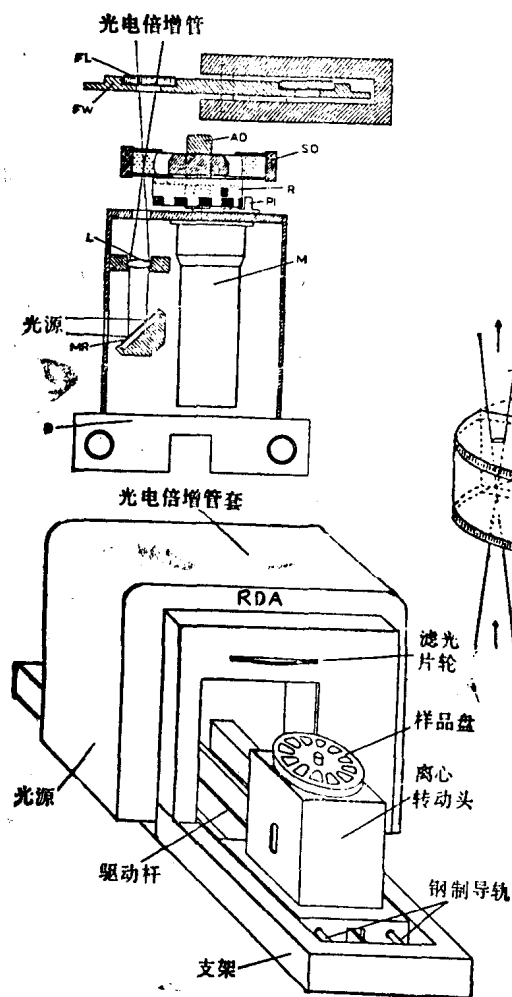


图 7 多样品转盘式比色计

如图 8 所示,这种比色计的转盘上有 12 个扇形观察池,每个观察池的吸收光程为 1 厘米。这种扇形对在给定测量时间里尽可能多地收集光子信息是最好的^[19]。圆盘的主体是用一种可进行机械加工的玻璃陶瓷材料“MACOR”制成的,这种材料兼有良好的电阻率和良好的抗大多数化学试剂的性能。多样品盘的窗口是用两块圆形石英玻璃板制成的。每块板上都开有必要的中心孔,这些圆板是用一种硅橡胶粘合剂与圆盘主体粘结起

来的。

组合圆盘的细节、装样口以及溶液与光束的相对位置和相应的编码器等都示于图 8 中。

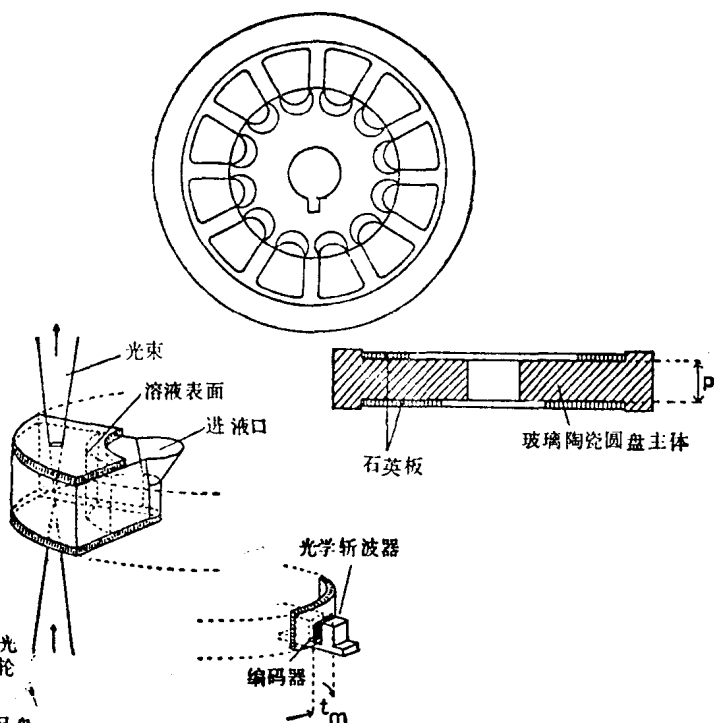


图 8 比色计圆盘设计

测量概念^[18]

为了在宽的吸收范围内获得准确的光度测量,应当采用两个校正因子:透射校正因子 τ_i 和光程校正因子 p_i 。前者是为了校正参比池和样品池之间在透光性能上的微小而恒定的差异。这些差异主要是由于池玻璃上微小的划痕、玻璃缺陷和内部反射引起的,它们甚至影响装有非吸收溶液的每个小池所测得的光强度。样品池 i 的透射校正因子 τ_i 可用方程式①来计算:

$$\tau_i = \frac{T_r}{T_i} = \frac{1}{T_i} \quad (1)$$

这里 T_r 、 T_i 分别为参比池和样品池都装满非吸收溶液(如水)之后所测得的表观透射值,以此避免光程上微小差异所带来的影响。

如从①式中看到的那样, 参比池的透光度总是等于1。因此, 校正后样品池的透光度 T_{icor} 可由②式给出:

$$T_{icor} = \tau_i \cdot T_i \quad (2)$$

②式对于非吸收溶液也是成立的。

在测出的吸收较高时, 则需要作另外一种校正来补偿光程上的微小差异。为了补偿光程差异并使样品池彼此之间相匹配, 这种补偿的一个办法是将其中之一指定为标准池, 假若第一个池子 ($i=1$) 被认为是标准池, 则光程校正因子 p_i 按方程③计算:

$$p_i = A_1 / A_i \quad (3)$$

式中 A_1 、 A_i 分别为两个样品池1和*i*都装满同样的吸收溶液后的表观吸收值。所以当对光程归一化时, 吸收值由下式给出:

$$A_{icor} = p_i A_i \quad (4)$$

联立②、④两式, 并且利用透光度和吸收之间的关系, 校正后的吸收为:

$$A_{icor} = -p_i \log(\tau_i \cdot T_i) \quad (5)$$

这里值得注意的是, 若这种离心式分析器打算用于动态分析方法, 而且测定值是吸收相对于时间的一次导数 $\frac{dA_i}{dt}$, 则透过校正因子

就无必要了。通过求方程式⑤的导数并看看 p_i 和 τ_i 都是与时间无关的量, 就可表明这一点。

电荷-计数变换器, 它能给出与在整个测量时间内被光阴极捕获到的光子数目成正比的一个计数, 在这项工作中它已被采用。样品池*i*的表观透光度可以用方程式⑥计算:

$$T_i = \frac{(\sum_j n_i / \sum_j t_i) - (\sum_j n_b / \sum_j t_b)}{(\sum_j n_r / \sum_j t_r) - (\sum_j n_b / \sum_j t_b)} \quad (6)$$

式中 $\sum_j n_i$ 、 $\sum_j t_i$ 分别为连续转动*j*次时变换器的总计数 (即与在光阴极上捕获到的光子数目成正比的一个数目) 和总的观察时间。 $\sum_j n_r$ 、 $\sum_j t_r$ 以及 $\sum_j n_b$ 、 $\sum_j t_b$ 分别为光束

通过参比池和暗池时间内所测得的模拟过程的物理量。使用一个“暗池” (即用黑色带子遮住的池子) 能作直接校正电荷计数系统的本底输出, 这些本底输出大都是由于光电倍增管的暗电流和电荷-计数变换器的漂移输出引起的。

联立⑤、⑥两式, 我们可以得到一个用于计算校正吸收值的最后方程式:

$$A_{icor} = -p_i \log \tau_i \cdot \frac{(\sum_j n_i / \sum_j t_i) - (\sum_j n_b / \sum_j t_b)}{(\sum_j n_r / \sum_j t_r) - (\sum_j n_b / \sum_j t_b)} \quad (7)$$

转盘式多通道自动分光光度计

利用转动样品盘这种概念, 已经研制出一种新型的多通道紫外/可见分光光度计^[20]。用这种分光光度计能容易地同时记录若干样品 (十个以上, 有专门的圆盘) 的紫外/可见光吸收光谱。这种仪器除了具有多通道的能力外, 在我们所用的圆盘情况下, 所需要的样品体积仅100微升, 而且这个系统也可对光谱扫描期间的光度精度作预先设定。通过仪器上的控制键盘可以预定的精密度为0.0001至0.1个吸收单位。有一个微型计算机能控制达到这个预定精度所需要的参数, 因为从光子统计学考虑, 较高的精度则需要较长的测量时间。该系统的方块图如图9所示。

通过机械设计把旋转样品盘安在标准组件的商品分光光度的光路上。有可能研制出一种计算机控制的比率记录紫外/可见分光光度计, 它能同时获得许多微量样品的光谱吸收曲线。这种自动分光光度计允许操作人员从两种波长程序化方式中任选一种。在扫描方式中, 单色器在某一波长上开始启动, 所需要的参比和样品的全部信息都可获得并寄存起来。然后在整个指定波长范围内以预定波长增量 (例如0.01~10纳米) 获得类似数据。在用不连续方式时, 有分析意义的单个

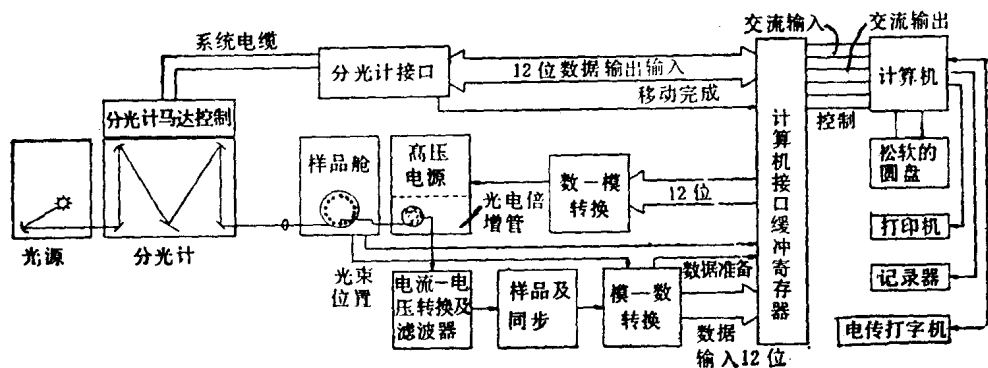


图 9 多通道自动分光光度计的方块图

波长是由操作人员选定的，而单色器相继转到这些波长的每一位置。在两种操作方式中，分光光度计测量时光栅是固定不动的，因此当扫描穿过峰位时能测得真实的吸收值。本仪器使用的单色器上的波长驱动的光学编码器使计算机控制下选择波长简便易行。

这种分光光度计的另一重要特点是它的自动化，为获得操作人员所要求的精密度水平所必须的仪器条件的实时调整，这种控制原来是在光子计数系统中进行的^[21]。在这种仪器中，是用光电倍增管的模拟输出而不是光子计数，但已发现：光子统计误差仍然是不精确的唯一主要来源。操作人员可以预先把所要求的精密度指定为吸收的变易系数或者标准偏差，具体做法要视实际应用的场合而定。为达到所要求的精度，计算机改变每一波长下的测量时间。我们相信在将来商品的分光光度计上将会具备这一特点。

履行计算机控制功能，要求连单色器和光电倍增管电源的接合装置，模拟数字转换系统和光度精度控制、波长选择、数据处理和寄存等的软件程序。输出讯号可以由图表记录器或线打印机记录下来。

当转动圈数从 $R=1$ 到 $R=1000$ 时各种不同平均转动圈数下的精度（以测量吸收值的百分相对标准偏差 RSD 表示）对吸收值的关系图示于图10。图中实线是根据光子统计学所得到的理论曲线。该曲线表明，在转速不

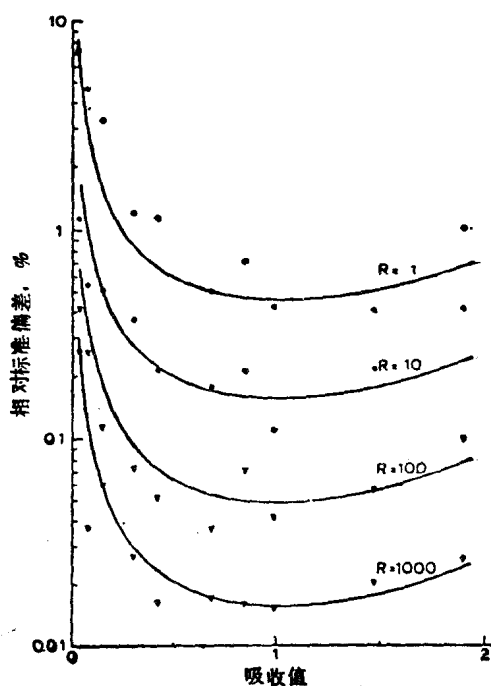


图 10 随转动次数(转速不变)而变化的百分相对标准偏差

变的情况下转动圈数每增加十倍，则测量精度提高 $\sqrt{10}$ 倍。图10还可看出：实验所测得的点是十分接近于理论曲线的。上述情况表明，转盘系统遵循光子统计规律，当转动1000次时（总共大约需30秒，但每个池子测量时间仅仅才1~2秒），其相对标准偏差至少可低到约0.02%，当转动圈数增加到10,000次时，测量精度可增加到0.01%的相对标准偏差，这表明在吸收测量中，还有另一些因素

也会引起吸收测量结果的变化。在图10中我们可以看到：当转动圈数一定时，吸收值在从0.3至2个吸收单位这一范围，其百分相对偏差变化不大。这一点是早先强调过的，但常被人们所忽略^[16, 22]。

在缓冲器内的不同 pH 的 15 种酚红指示剂溶液全在一个圆盘上同时运转，所得到的其中 5 个的吸收光谱曲线示于图11。还有另一些应用，这包括将滤光片安放在圆盘的支架上所得到的滤光片光谱与多组分光谱的比较。

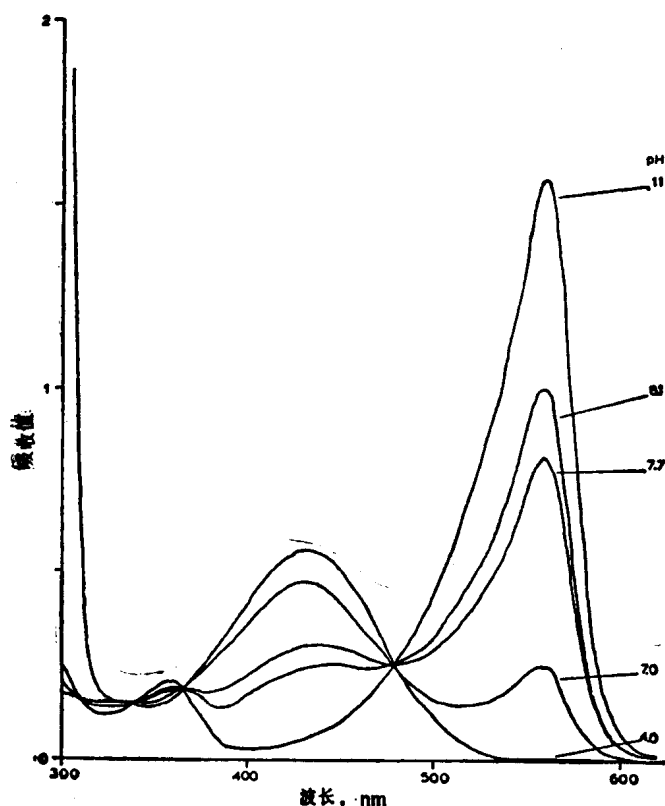


图 11 在五种不同的 pH 值下同时得到的吸收光谱曲线

用于多次试验和多样品的多通道、 多波长的转盘式分析器

为使转盘每转一圈时就能观察到几种不同的波长而设计了一种转盘式仪器。该仪器有六种不同的波段通道，其中五个用于吸收测量，一个用作荧光测量。它能提供一些必

要的波长，可以在每个样品上进行20种普通的临床化学化验。因此，在收到样品的15分钟之内就能在该分析器上获得总的测量结果或者常规分布图。另外还可以按间歇操作方式在多个样品上进行单一化学化验。一种8080型微型计算机系统^[24]曾用于控制该仪器的全部功能。

结 语

现代微电子技术大大地改善了许多经典的分析测量技术和化学方法论。我们已经指出用于动态和平衡态化学分析方法的分光光度计、比色计、截流分析器、样品和试剂制备装置和其它系统是怎样通过与低成本的微型计算机结合的精心设计，能提供更好的精密度、准确度、灵敏度及选择性。在过去的几年内虽然在这方面已有引人注目的改进，但在八十年代应当有更大的发展，尤其是在有更多仪器设计师和分析化学家取得了经验和对微型计算机有了透彻地了解后更是如此。

廉价的流动注入式和截流式分析器的引进，将会使许多实验室的分析结果的可靠性和输出量得以提高。我们可以预期这些分析仪器的一些重大改进及其应用将会在市场上定期出现。混合式系统的发展将很有可能提供一种独特而实用的分析装置。

定量测定时的自动取样以及样品和试剂的处理是这种重大进展的突破口。也许本文所叙述的带增量吸量管与微型计算机反馈的自动重量传感器将会得到改进，以致使它成为日常使用的例行标准添加法和别的分析技术。

在所有这些仪器中，都需要自动校准和

自我诊断故障。在新型设计中加进这些特点，势必会提高许多实验室分析结果的质量。

由于提供了强有力的新的自动化分析手段，八十年代将在一些技术方面有许多惊人的突破。看起来，在这十年中几乎所有实验室都会不可避免地实现高度自动化。为了适应日益自动化的环境对他们工作的要求，开

设一些课程或举办一些会议用以化学家们的培训或交流确实是很重要的，对于教育工作者来说其任务也是十分明显的了。

(参考文献从略)

选自《Pure & Applied Chemistry》Vol. 52,
No.11, p. 2495~2507, 1980年

许廉发译 王明胜校

表面化学以及探索与研究的差别

Robert J. Good

很多自然现象或物理过程在较大程度上与表面发生关系。事实上，在大部分情况下表面过程占支配地位。这就是技术人员若忽略了表面效应，发生的问题只能由自己负责的原因。

我们可以研究界面上的化学相互作用本身，即“纯”科学，或者把它作为一种手段来研究应用问题，即粘附作用。相反地，我们可以把粘附作为一个基本现象来研究，或者作为一种手段来研究表面作用。

在本文中，我应用表面化学中的一些例子来阐明研究工作的某些主要方面，这些方面在文献中还没有得到足够的探讨。我的题目提示“探索”与“研究”是有区别的，这包含着必须强调“研究”工作的反复性质。

关于研究是一个反复过程的想法并不是一种新思想。正是英文“研究”(research)这个字包含着反复探索(search)的意思。Whewell 在一个多世纪前^[1]，以及皮尔斯^[2]都曾指出科学过程的“自校正”性质。但这并不是科学进程本身进行校正，而是人们通过反复研究，企图日益完善地了解自然。

类比法

我采用类似于程序控制中的反馈回路模型^[3](图1)。我觉得必须引入两个互相平行的反馈回路——一个理论的，另一个实验的，在回路间我画有向前和向后的箭头，供研究者选择。这过程本身可以称为一个“假说-演绎-实验反馈”。

比较器将预先确定的“控制变量”值，即“已知值”减去“控制变量”值，若其差 E (“误差”)大于预先确定的容许误差 E_a ，则控制器主动改变“操作变量”值。通过这样的改变来

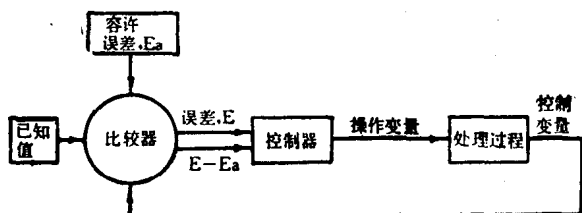


图1 负反馈控制回路

影响处理过程，使控制变量值变化。将其值反馈入比较器。当误差 E 降到小于 E_a 时，控制器停止改变操作变量。

关于探索与研究间的差别，我与某些哲学家的观点是不同的。他们主张应用两种不同的逻辑过程，一种是“发现的范畴”，另一种是“证明的范畴”^[4]。我的观点并不是没有意义的，因为不论在探索过程中，还是在研究过程中都可以有所发现。某些实证论者甚至认为不存在“发现”这类逻辑过程，然而其他哲学家，例如 Popper 坚决不同意这种论点^[5]。

在任何关于方法论的讨论中，我们必须考虑具体的科学研究内容，否则讨论就有可能陷入无结果的形式逻辑主义，例如关于科学应当如何前进才能始终正确的叙述就是如此。我能够用许多现代科学研究领域来阐明我的方法论模型。这个模型确实具有普遍意义，足以用来描述一切科学研究的战略问题。并且把表面化学作为简略讨论的出发点将是很合适的。

顺便说说，从这个模型可以引出一些有趣的结果，这对某些现代面临的政策性问题是重要的。我们能够获得下面这些问题的答案，例如：

• 为什么近来革新活动有所衰退^[6]？

- 为什么要支持纯科学的研究?
- 为什么积极参加科学研究的科学家和工程师比那些不参加科学研究的人能成为更好的老师?
- 为什么科学成果得到(或应该得到)信任?

也许最重要的结果与最后一个问题有关, 这模型能使我们了解科学地检验研究结论的真实的根据。它比普通常识所说理论的“实验证实”更强有力。而且我们还能回答这样的指责: 科学家常常偏爱自己的假说, 因而至少是不自觉地选择实验和数据, 以便使自己的偏见得到证实。当然, 一切科学家都激烈地否认这种指责。但是直到现在关于我们如何预防这样的攻击, 还没有什么既清楚又充分的说明。

我将讨论两个较熟悉的技术问题。第一个是压敏胶粘带的粘附作用, 这是粘附和粘附键问题中的特殊情况。第二个是润湿和展开问题, 为什么某种液体在一些固体上形成圆滴, 而在其他固体上形成连续的薄膜。例如油在涂聚四氟乙烯的煎锅上呈滴状, 而在铁锅上形成连续膜。我要用这些问题及其处理方法来说明科学观点的四种主要来源(表1)。

表 1 科学观点的主要来源

- | |
|-----------------------|
| 1. 从已知的物理原理演绎 |
| 2. 类比法 ^[7] |
| 3. 相关法*和组合法 |
| 4. 机遇 |

* 相关法通常被认为是“归纳法”的一种类型。

我没有将“归纳法”列入表中, 有两个理由。第一, 尽管有大量的文献讨论这个主题^[8,9], 关于什么是归纳法还没有一致的意见。公平评判这个主题, 特别是其近来的发展, 将使本文的篇幅增加一倍以上。第二, 除了“相关法”之外, 归纳法有时被描述成有两种形式的过程: “枚举归纳法”和“排除归纳法”。这些过程有反复的性质, 既有助于发

现又是证明过程的一部分。例如, 定性化学分析法是排除归纳法的一个实例。“一切天鹅都是白的”这个命题是枚举归纳法的一个例子。连续观察越来越多的天鹅, 最终发现了黑天鹅, 证明命题不成立。

相关法最有名的规定是赫谢尔-米尔(Herschel-Mill)“归纳法准则”^[10~12]。就我们的论题而言, 相关法和组合法是科学观点的一个来源, 因为它们提示了因果关系。但是, 它们不证明这样的关系, 例如当两个变量间观察到强相关性时, 并不总是明确知道哪一个原因是原因, 哪一个是结果; 或者是否二者都是结果, 而第三者却是其原因。

让我简短说明, 在处理压敏胶粘带问题中, 我运用的是怎样的思想过程。

情况一

一个高聚物胶的胶粘接头的典型强度为100~1000磅/英寸²数量级。但是, 在1960年以前按作用在界面上分子间力的加和所做的理论计算, 曾指出这力应该接近于10⁶磅/英寸²*。多么大的力啊! 超过实际10³~10⁴倍, 甚至在电视广告中也从来没有达到过。这种计算是以这样一个模型为基础的, 即假设两个粘结物体是刚性的并在分离过程中保持着精确的平行。其次, 理论工作者把粘结物的分离过程看作是一种断裂现象。这种力学(就是通常所说的断裂力学)分析, 同样得出一个不恰当的预言: 强度低于每平方英寸~英两。应用断裂力学于均相固体转到界面分离还存在两个数学方面的困难。第一个困难(计算应力随距离断裂末端的距离大小而波动), 最近已经解决了; 第二个困难是如何处理通过界面弹性模数的突变问题^[13]。当得到这些不合理的结果时, 竟无法知道, 应该归咎于物理模型的数学方面或其他方面有问题, 还是实验有毛病。

当我应邀为戈登粘附作用会议准备有关

*1磅/英寸²相当于6.89476千帕——编注。