

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，能斯特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、辛格发明分配层分析法, 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、詹姆斯提出气液色层分析法, 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 Аналитической 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	Оптика и Спектрскония
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 Electrochemistry</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范围，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。

四、现代分析化学发展趋势

20 世纪 40~50 年代,材料科学的发展向分析化学的挑战,促进了分析化学的发展;60~70 年代,环境科学的发展向分析化学的挑战,促进了分析化学的发展;80 年代,生命科学的发展向分析化学的挑战,促进了分析化学的发展。

1 信息科学与化学计量学

信息技术涉及信息的获取、传输、存储、处理、检测、显示等诸多方面。化学信息学是近几年发展起来的一个新的化学分支,它利用计算机技术和计算机网络技术对化学信息进行表示、管理、分析、模拟和传播,以实现化学信息的提取、转化与共享,揭示化学信息的实质与内在联系,促进化学学科的知识创新。

柯瓦爾斯基(Kowalski)在一篇题为“分析化学作为信息科学”的论文中指出:分析化学发展史正经历极为重要的时期。这个时期对分析化学学科的重要性,是与现代科学与社会发生的一系列重大变化相关联的。这种重大变化首先源于计算机科学与信息科学的发展。分析化学现在是,而且过去也一直是一门信息科学。

分析化学的这一特征过去并没有被化学家所完全认识。分析工作者的工作对象,不在于合成某种具体的化合物,而是要提供有关物质的化学成分与结构的相关信息。

分析化学提供的信息,是一种与人类认识与改造自然的活动密切相关的有关客观物质世界较深层(分子水平)的信息。这种信息与人们日常生活中所遇到的信息一样,涉及获取、传输、存储、处理、检测、显示等诸多问题。显然,信息时代的来临对分析化学会产生比一般其他学科更深刻的影响。美国《分析化学》的编辑 Murray 在题为“化学量测科学”一文中指出:用拓展的眼光来看待今天的分析化学是有益和有幫助的,它的发展已使之成为一门创造和应用新概念、新原理和仪器的策略来测量化学体系及其组分的学科,简言之,分析化学已成为一门化学量测科学。

化学计量学是应用数学及统计学方法选择最佳测量条件,从少量测量中获得更多的化学信息,并应用到工业过程的自动控制,从而大大提高了分

析化学的重要性。

化学计量学的先驱美国 Kowalski 教授在匹兹堡分析化学前沿研讨会上提出了他的观点：化学计量学将使分析化学从实验室发展成为一个科学领域。

2. 现代分析仪器与现代仪器分析

分析仪器与仪器分析发展方向：

更高灵敏度 / 更低检出限。

痕量和超痕量分析是现代分析化学发展的前沿领域。

痕量与超痕量分析方法的检出限 (ng/g 至 pg/g 以及 fg/g 和 ag/g 甚至 zg/g 如表 1 – 2 所示。

表 1 – 2 痕量与超痕量 分析方法的检出限

方 法	检出限
X 射线荧光光谱 (XRF)	7
吸光光度 (Spectrophotometry)	8
荧光光度 (Spectrofluorometry)	9(ng)
溶出伏安法 (Stripping voltammetry)	10
火焰原子吸收光谱 (FAAS)	10
发射光谱 (AES)	10
ICP – 发射光谱 (ICP – AES)	11
石墨炉原子吸收光谱 (GFAAS)	12(pg)
火花源质谱 (SSMS)	12
ICP – 质谱 (ICP – MS)	12
质子诱导 X 射线荧光光谱 (PIXE)	13
中子活化 (NAA)	14(fg)
加速器质谱 (AMS)	16(fg)
二次离子质谱 (SIMS)	16
同步加速器 x 射线荧光光谱 (SXRF)	17
激光电离质谱 (LIMS)	18(ag)
激光共振电离质谱 (RIMS)	20
激光共振电离光谱 (RIS)	22
激光荧光光谱 (LIF)	22

分析仪器仿生化和进一步信息智能化。

50 年代仪器化 ,60 年代电子化 ,70 年代计算机化 , 80 年代智能化 ,90 年代信息化 21 世纪必将是仿生化和进一步信息智能化。化学传感器发展小型化、仿生化, 诸如生物芯片、化学和物理芯片、嗅觉和味觉 (电子鼻和电子舌) 以及鲜度和食品检测传感器等。

原位 (in situ)、在体 (in vivo)、实时 (real time)、在线 (on line)。

以前的现场分析检测数据为离线 (off line)、静态、非直接, 不能瞬时准确反映生产实际和生命环境的情景实况, 以致也不能及时控制生产、生态和生物过程。现在迫切要求在生命、环境和生产的动态过程中反映实情、随时采取措施以提高效率, 降低成本, 改善产品质量, 保障环境安全; 改善人口与健康, 提高其素质, 减少疾病, 延长寿命。因此, 运用先进的科学技术发现新的分析原理并研究建立有效而实用的原位 (in situ)、在体 (in vivo)、实时 (real time)、在线 (on line) 和高灵敏度、高选择性的新型动态分析检测和无损探测方法及多元多参数的检测监视方法, 从而研制出相应的新型分析仪器已势在必行。这是分析化学第三次巨大变革的主要内容, 将也是 21 世纪分析化学发展的主流。这样才能适应和推动生命科学的发展。

更好的选择性 / 更少的基体干扰。

更高的准确度 / 更好的精密度。

⑥更高的分析速度 / 更高的自动化程度。

⑦更完善的多成分同时检测。

⑧更完善可信的形态分析。

⑨超灵敏微损或无损分析。

3. 生命科学向分析化学的挑战

人口与健康的改善迫切需要分析科学。 1997 年我国城市死亡人口中有 62.11% 死于恶性肿瘤和心脑血管疾病。如何遏制此类疾病的发展并有效地降低其死亡率已是我国的一大战略问题, 也是世界科学界所面临的重大挑战之一。而最佳的战略是对疾病进行预警, 防患于未然, 同时实现对疾病的早期发现、早期治疗和早期诊断。基体病变可能仅从几个细胞开始, 因此要求有非常灵敏的、能进行活体追踪和检测以及临床诊断的分析测试方法。

生物分析化学被列为 90 年代 10 个热门生物技术行业, 纳米生物学在纳米尺度来了解生物大分子的精细结构及其与功能的关系; 用扫描探针显微镜、光学相关图象仪和分子雷达等在纳米尺度获得生命信息, 获得细胞膜

和细胞表面的结构信息；利用纳米传感器获得生化反应信息，纳米材料要求超微和超纯分析。

生物电化学分析在生物分析及生命科学研究中已成为一种重要的分析技术。在有关生物化学过程中的氧化还原、价态、形态，生物微环境中痕量物质的测定、现场分析及活体分析，电化学分析都是不可缺少的分析手段。生物传感器是一门由生物、化学、物理、医学、电子技术等多种学科互相渗透成长起来的新学科。生物传感器具有选择性高，分析速度快，操作容易和仪器价格低廉等特点，而且可进行在线甚至活体分析。质谱的新技术及新仪器主要针对生物工程及生物化学领域，以及环境分析及药物检测的应用。质谱分析关键是扩大范围及提高灵敏度，使质谱分析扩大到高分子量化合物及不稳定的分子。超质量（hyper mass）技术利用生物分子含有离子基团能产生带电荷离子。这些离子的质荷比低，可以采用串联质谱法（HPLC-FD/FAS-MS、LC-MS、MS-MS、LC-MS-MS），使质谱范围扩大几个数量级。高效液相色谱柱流出液注入联结的离子喷头，通过热喷雾进入离子源，采用场解吸（FD）或快速原子轰击（FAB）离子化，进入质谱仪检测。这种接口已经消除了 HPLC 和质谱联用的所有主要障碍（也可用于超临界流体色谱、离子色谱及毛细管电泳与质谱的连接），使质谱范围扩大到分子量为 1.0×10^5 的生物大分子化合物，灵敏度达到 $10^{-12} \sim 10^{-15} \text{ mol/L}$ ，可应用于多肽、蛋白质及核苷酸等生物分析。70 年代末到 80 年代初发展起来的串联质谱（MS/MS、LC-MS）及软电离技术，使质谱应用扩大到生物大分子，成为这方面研究的前沿。LC/MS/MS 串联质谱采用大气压电离源（API），质量范围扩大到分子量为 10 万的生物大分子，灵敏度达到 $10^{-12} \sim 10^{-15} \text{ mol/L}$ ，可应用于生物医学、药物、生物工程领域。四联质谱已经得到分子量为 1.3×10^5 的高分子化合物的质谱。这一新技术打开了百万个离子及高分子化合物的大门。为了提高对生物大分子检测的灵敏度，采用高分辨电磁扇面、双电子倍增检测器，结合不同的离子化方法，使新展出的电磁扇面质谱仪比常用质谱仪的灵敏度提高 100 倍。

将紫外可见和红外光谱、拉曼光谱、表面增强拉曼光谱、电子自旋共振波谱、电子能谱等技术和电化学研究方法相结合，同时测试电化学反应过程的变化，形成了现场（in situ）光谱电化学。这项研究已发展到利用现场来研究电极过程动力学、电极表面、界面（液-固、液-液）电化学。各种光谱、波谱、能谱及新发展的电化学现场扫描隧道电子显微镜等非电化学技术，从电化学体系获得的信息必然与电化学参量（电位、电流等）密切相关。光谱

电化学在探讨电极反应过程等机理研究方面，愈来愈受到重视。光谱电化学将电化学及电分析化学的研究从宏观深入到微观，进入分子水平的新时代。

小分子与核酸相互作用的研究备受关注。疾病对人体的侵害是很重要的问题，为治疗这些疾病，化学家在提供有效药物方面做出了重要贡献。所有生命过程都是通过大分子（包括酶、核酸和受体）和一大群各种不同结构类型的小分子（如激素、神经传感物质、神经调节物质和微量元素等）之间相互作用而调节的。最终我们控制复杂的生物学过程的能力，是依赖于在分子水平上对生物化学过程的了解程度。所以化学正处于能对生理学、医学做出重要贡献的地位。核酸是重要的生命物质基础，对生物的生长、发育和繁殖等有重要作用。许多分子能与核酸发生相互作用，破坏其模板作用，使核酸链断裂，进而影响基因调控和表达功能。测定小分子与核酸相互作用的亲和力及键合选择性，有利于阐明小分子与核酸的选择键和作用以及理解其键合机理，进一步探讨小分子的结构与核酸作用模式及其生物活性之间的关系。核酸三维空间的复杂性及其与小分子作用机理的多样性，决定这一研究的复杂性。因此，有关小分子与核酸相互作用的研究，一直是受到人们关注的研究领域。

美国科学家约翰·芬恩是弗吉尼亚州立大学教授，于 1985 年开始致力于分子分析研究工作，其研究成果在生物学和医学领域得到应用，并于最近才开始受到人们的关注。约翰·芬恩和日本科学家田中耕一，发明了“生物大分子进行确认和结构分析的方法”和“生物大分子的质谱分析法”，在生物大分子研究领域做出了重大的贡献，获 2002 年诺贝尔化学奖。瑞士科学家、瑞士联邦理工学院教授库尔特·维特里希发明了“利用核磁共振技术测定溶液中生物大分子三维结构的方法”，获 2002 年诺贝尔化学奖。诺贝尔化学奖委员会主席诺顿说：他们的研究工作，为将来发现癌症的治疗方法铺平了道路，没有这一发现就不会有近代制药工业。

4. 环境科学向分析化学挑战

环境科学向化学挑战，环境中化学问题需要化学工作者去认识与解决。环境化学的任务是回答和解决环境中有害物质“五何”问题：何物在？何方来？何变化？何危害？何措施？《化学中的机会》中环境化学被列为化学中应该发展的尖端领域之一。化学中五个应该发展的尖端领域：环境化学、化学反应活性知识、化学催化反应、生命过程化学、极端条件下的化学行为。环境科学是分析化学最重要应用研究领域之一。在某种意义上讲，环境科

学的发展依赖于环境分析化学。环境分析化学研究的范围极为广泛，涉及大气圈、水圈、生物圈，分析对象极为复杂，物种多达 10 万，涉及价态、形态、结构、系统、同类物、异构体分析、微区、薄层、表面分析，变异性显著，涉及多层次、多介质、多元动态环境系统和分析对象的迁移变化。分析化学在推动我们弄清环境中的化学问题时起关键作用，以及在认识环境过程和保护环境中分析化学将与反应动力学共起“核心作用”。

形态分析和有机污染物分析继续是研究的热点。需对我国有机污染物作全面调研，建立系统的采样和分析方法，力争纳入常规监测体系。既要开发有选择性的简便的分离富集方法和“三高”分析方法，又要建立大气污染源、水质和废水的自动监测系统。坚持污染物及其浓度监测的同时，还要开展重点污染企业排污总量监测，注重开拓和创建不同类型的生态监测。采样是获取化学信息的起点。未来分析化学的主要任务应是如何减小取样误差从而提高分析结果的可靠性的问题。随着化学计量学的发展，分析采样理论渐趋完善。分析化学的全过程是原始分析对象通过取样、收集、然后经测量取得分析结果，进一步通过数据评价来反映该分析对象的信息。从分析化学取样研究的现状看，虽然人们对该领域的兴趣日益增加，但研究工作还不够深入，研究范围、内容及方法还比较窄，尤其是有关分析取样的理论问题还远未解决。国内这方面的工作则刚刚起步。分析化学中的取样研究是一个综合性很强的课题，它不仅仅是化学与数理统计方法的结合，还与所研究的对象如环境、材料、生物等方面的理论和研究方法密切相关。通过越来越多的分析化学和相关领域工作者的共同努力，应用现代数理统计和相关学科的理论和方法，进一步揭示取样规律，探讨取样误差与分析对象的理化性质之间的关系。通过这些基础工作，期望分析化学取样的研究能达到一个新的水平。

传统分析化学只测定样品中待测元素的总量或总浓度。但是生物分析与毒性研究证明，环境中特定元素的生物可给性或在生物体中的积累能力或对生物的毒性与该元素在环境中存在的物理形态及化学形态密切相关。因此，表征与测定元素在环境中存在的各种物理形态与化学形态的过程叫作形态分析。环境中金属在生物体中的积累定义为生物可给性。形态分析与生物可给性是两个不同的概念，其研究的重点不同。形态分析研究可以只注重方法学的发展，也可以与预测生物可给性或生态毒性联系起来。但生物可给性就是研究不同的形态被生物吸收或在生物体内积累的过程。应当指出的是，形态分析与生物可给性研究是国际上环境分析化学的前沿之

一，广义而言，也是环境化学研究的前沿之一。

5. 材料科学向分析化学挑战

70 年代前后以成分分析为主，同时结合结构分析，现已经从过去的成分分析和一般结构分析发展到趋向于微观和亚微观结构这两个层次上去探求物质的功能与物质的结构之间的内在关系，去寻找物质分子间相互作用的微观反应规律，去进行同时、快速、准确的定性和定量。新技术、新材料和前沿科学的发展以及社会生产发展的需要，向分析化学提出许多新课题。

当今材料科学领域非常活跃，它具有基础性、交叉性、先导性等特点，各种新概念、新构思与新工艺的不断形成。因此，材料科学已被公认为 21 世纪高科技产业的基石。

材料的表面技术是一门涉及众多学科、具有极高实用价值的综合技术，是现代和将来高新技术的重要基础之一。在现代表面分析技术中，通常把一个或几个原子厚度的表面称为“表面”，而厚一些的表面称谓“表层”。表面分析是指用以对表面的特性和表面现象进行分析、测量的方法和技术，它的对象包括表面的微观结构、化学组成、电子结构（如表面电子能带结构和电子态密度、吸附原子、分子的化学态等）和原子运动（如吸附、脱附、扩散、偏析等）。

对于化学成分（有时也可以是某一特定化学状态的元素）的分析可以分为定性和定量两种。根据被分析的区域，又可分为点、线、面和深度剖面等分析模式，原则上可以给出元素在样品上的三维分布情况。最常用的剖面分析方法是利用离子（或中性原子）的溅射效应，将表面逐层剥去，与此同时利用表面分析仪器记录表面信息。表面分析方法的基本原理是用各种入射激发粒子（或场），使之与被分析的表面相互作用，然后分析出射粒子（或场），出射粒子可以是经过相互作用后的入射粒子，也可以是由入射粒子激发感生的另一种出射粒子。所有出射粒子都是信息载体，携带着被分析表面的信息。这些信息包括出射粒子（或场）的强度、空间分布、能量（动量）分布、质荷比（ M/e ）、自旋等。分析这些出射粒子可以获得表面的信息。因此入射粒子和样品表面的互作用是各种表面分析方法的基础。表面分析方法用的激发粒子和出射粒子（信息载体）主要有电子、光子、离子、中性粒子和场等，由它们形成了各种常用的表面分析手段。在应用时应根据各种分析方法和分析试样的性能，如分析灵敏度下限、分析元素范围、对样品的破坏程度、空间分辨率的要求等综合考虑而决定选择何种分析仪器和分析步骤，在具体分析时经验往往是很重要的。值得指出的是各种分析方法都有其局

限性，因此选择多种方法，以求获得信息的互补是很重要的。按不严格的分类方法，目前表面分析方法有五六十种以上，其中最重要的最广泛使用的是俄歇电子谱仪和 X 光电子谱仪，后者又称为用于化学分析的电子谱仪。

目前表面分析技术已用于国民经济的各个部门，主要范围包括：以微电子技术和光电子技术为主体的电子工业部门，以催化为主的化学工业部门和以抗蚀、耐磨等特殊性能材料为主的材料工业部门。表面分析技术具有高的水平 (X-Y) 二维和深度 (Z) 维的空间分辨能力；具有高的分析灵敏度，以俄歇电子谱仪而言，只要提供 10⁵ 个样品原子即可被探测，这对湿法分析来说是无法比拟的；具有提供化学信息的能力，可给出表面原子的化学键的情况；具有表面状态控制能力，可进行无损分析；并具有进行深度剖析能力。总之，表面分析具有“微观”分析能力。这些独特的能力是表面分析技术能被广泛采用的原因。表面分析技术在材料科学中应用非常广泛，已用于研究界面脆裂、表面偏析、腐蚀、氧化、磨损、润滑、碳化、氮化等。

显微分析技术在材料领域中的应用愈加广泛。材料的性能是由其结构所决定的。材料的化学成分、组成相的结构及其缺陷的组态、组成相的形貌、大小、分布以及各组成相之间的取向关系和界面状态，所有这些特征对材料的性能都有着不同程度的影响。人们可以通过各种物理的和化学的测试方法来认识和掌握材料的结构，根据材料的结构与性能的内在联系，控制材料的结构，获得所需的性能。人们对显微世界的认识，显微镜起着十分重要的作用。18 世纪显微镜在材料学科的应用以及物理化学的发展，直接导致材料科学的诞生。其后，随着 X 射线衍射和光谱技术的完善及电子光学的兴起，有力地推动了材料结构分析技术的发展。透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM) 和电子探针 (EMA) 等，将观察微观世界的尺度提高到微米甚至纳米量级以上。

现代分析仪器及其分析方法使人们能全面深入地认识材料的组织、结构，认识材料组织结构与性能之间的因果关系。现代分析技术为材料学科发展打下了坚实的基础，新型材料的发展也不断向分析化学提出新的挑战。

第二篇 原子光谱分析研究

一、导数原子光谱分析新技术与研究进展

孙 汉 文

1. 导数测量技术的现状

20 世纪 20 年代 ,Dymond 首先将导数测量技术应用于仪器分析领域 , 用一阶导数技术来提高质谱检测气体激发电位的灵敏度。在随后的几十年中 , 导数技术本身日趋完善 , 在分光光度法、荧光法、色谱分析、电化学分析、热分析等领域的得到越来越广泛的应用。导数技术的引进 , 使得这些分析方法的灵敏度、检出限得到了不同程度的改善 , 并且在提高方法的分辨能力和进行光谱校正方面也显示出一定的优越性。作者就导数测量技术的应用曾作过综述^[1,2]。

1953 年 ,Hammond 和 Price 首次提出导数技术在分光光度法中的应用。60 年代末期 ,Morrey 和 Butter 等许多科学工作者开始将注意力转移到计算机导数技术上 , 低噪音运算放大器应运而生 , 并成功地应用于早期的导数发光光谱和导数红外光谱中。低噪音运算放大器和微型计算机的出现为导数技术注入了新的活力 , 不仅可以简化获得导数光谱的方法 , 而且使获得高分辨率、低噪音的高阶导数光谱成为可能 , 从而有力地推动了导数光谱理论和应用研究的发展。1974 年 , 导数技术开始被应用于荧光分析领域。若以荧光强度随波长改变的速率为纵坐标 , 波长为横坐标进行记录 , 就可得到一阶导数荧光光谱。导数荧光技术能有效地解决测定过程中的背景干扰和谱带重叠问题 , 因而得到广泛的应用 , 促进了导数荧光测量技术的发展。

早在 70 年代 , 就出现了利用导数技术消除原子发射光谱法中的背景干扰的报导 , 当时是利用波长调制法获得导数光谱。近年来 , 有关利用导数光

谱法校正高纯物质的 ICP-AES 分析中的光谱干扰的报导相继出现。导数光谱法比传统的干扰系数法和离峰分析法有更大的适用性。该方法能消除各种背景干扰,对重叠度小于 0.8 的谱线重叠干扰也有效。与常规光谱法相比,它具有较高的分辨能力,从而使干扰物等效浓度显著减少。

获得导数光谱的方法有两类:一类是对仪器的输出信号进行处理,它包括电子微分、数字微分和机械转速微分等;另一类是对仪器光路系统中的光束进行处理,如双波长光谱测定、波长调制等。截止目前,在原子光谱分析中的现有导数光谱技术均是基于信号强度随波长的变化率而用于校正除背景干扰。

现有导数分子光谱技术、导数色谱技术、导数原子发射光谱技术均是基于测定信号强度随波长的变化率。目前,国内外尚无基于测定信号强度随时间变化率的导数测量技术用于原子光谱分析。

火焰原子吸收分析法是目前原子吸收光谱中应用最为广泛的方法之一,但是其灵敏度尚不能满足某些痕量元素分析的要求。为了提高火焰原子吸收法的灵敏度,原子吸收工作者进行了多方位和多途径的探索,除了原子化器的改进和更新换代以外,绝大多数研究工作是通过预富集和改善原子化过程来提高方法的灵敏度。这些改进措施,均在一定程度上提高了火焰原子吸收方法的灵敏度,测量原理均是基于郎伯-比尔定律,即通过测定吸光度来求得样品中分析元素的含量。多年来,为了提高火焰光度法和原子吸收法的灵敏度,大多数分析工作者是通过改进仪器本身进样系统、光学系统等性能的改进,但在测量技术上没有新的突破。

作者提出了一种基于信号强度随时间变化的新型导数测量技术用于原子光谱分析。通过改变信号输出方式,基于测量光谱信号强度随时间的变化率进而求得样品中元素含量,提出了导数火焰光度法、导数火焰原子吸收法、导数冷原子吸收法、导数氢化物原子吸收法、导数流动注射原子吸收法、导数原子捕集-原子吸收法以及色谱-导数原子吸收光谱分析新技术。实现了原子光谱法灵敏度的显著提高。依据导数测量系统原理,通过对常规原子光谱输出信号的测试和计算机拟合处理,建立了常规火焰光度信号、火焰原子吸收信号、冷原子吸收信号、原子捕集/流动注射-原子吸收信号、氢化物原子吸收信号的模型,进而导出导数原子光谱信号的导数模型,从而提出导数原子发射光谱和导数原子吸收光谱分析的理论基础和测量技术。这里旨在对有关研究进展加以介绍。

2. 导数测量装置与导数测量系统计算机接口的研制

我们所研制出的 HD-1 型原子光谱导数测量仪是一种电子式微分器, 其输出信号和输入信号之间存在着严格的导数关系, 即当输入信号变化率为零时, 导数测量仪的输出维持在基线上; 当输入信号变化率不为零时, 导数测量仪有相应的极性输出, 输出信号的大小正比于输入信号变化率的大小。为提高微分单元的灵敏度和获得理想的输出幅度, 先对原子光谱仪的输出信号依次进行调制放大、交流放大和直流放大, 然后再进行微分。将导数测量系统 (D) 接于光谱仪器 (AAS/AES) 与双笔记录仪 (R) 之间, 记录仪可同时记录得到常规光谱信号和导数光谱信号。研制出导数测量系统计算机接口, 由 CRT 直接显示导数信号及其峰高。已成功地用于导数原子吸收测量, 实现了与 WFX-YL1、WFX-1F2、AA610、WYX402、WYX403 和 PE-1100F 等多种型号原子吸收光谱仪以及火焰光度计的联接。改制出具有导数测量功能和传统测量功能的双功能原子吸收分光光度计。

3. 原子光谱信号类型及其模型的建立

(1) 原子光谱信号类型

常规原子光谱信号有类方波型、脉冲型和类方波与脉冲的加合型。导数火焰光度信号和导数火焰原子吸收信号均由上峰、下峰及其间的基线部分组成, 分别对应于其常规信号的上升边、下降边及其间的吸收平台; 导数冷原子吸收信号、导数流动注射原子吸收信号和导数氢化物原子吸收信号均由首尾相接的上峰和下峰组成, 其分别对应于常规信号的上升边和下降边。原子捕集-导数原子吸收信号由两个小峰和首尾相接的上下两个大峰组成, 其首尾相接的上峰和下峰分别对应于常规原子捕集信号的上升边和下降边。常规原子光谱信号和导数原子光谱信号如图 2-1 所示。

分别以火焰光度、火焰原子吸收法、氢化物原子吸收法测定不同浓度的标准溶液, 记录光谱信号, 测试不同时刻信号的强度。实验数据经计算机拟和处理, 得到其信号模型。

(2) 火焰光度信号的导数模型

利用火焰光度法分别测定不同浓度的标准溶液, 记录光谱信号, 测试不同时刻信号的强度。实验数据经计算机拟和处理, 曾得到常规火焰光度信号模型^[1,2]。

$$\text{上升边: } T = T_0(1 - e^{-\frac{t}{b}})$$

$$\text{平台: } T = T_0$$