

图书在版编目( 悦)数据

化学中的火眼金睛 :现代分析技术 轱嘉华 ,倪莉  
著 援上海 :上海科技教育出版社 ,圆园园援  
( 诺贝尔奖百年鉴 )

陽昇苑原缘愿原圆缘原员

I 擻...

II 援①周... ②倪...

III 擻学分析

IV 擻迹缘

中国版本图书馆 悦数据核字( 圆园园)第 苑猿猿号

## 策 划 语

从 1901 年开始颁发的诺贝尔奖 ,可以说是 20 世纪物理学、化学和生命科学发展的缩影。它记录了百年来这三大学科的几乎所有重大成就 ,对世界科学事业的发展起了很大的促进作用 ,被公认为科学界的最高荣誉。人们崇敬诺贝尔奖 ,赞叹诺贝尔奖得主们的科学贡献 ,并已出版了许多相关书籍。

那么 ,我们为什么还要策划出版这套《诺贝尔奖百年鉴》丛书呢 ?

这是因为 ,有许多热爱科学的读者 ,很希望有这样一套书 ,它以具体的科学内容为基础 ,使社会公众也能对科学家们的成就有一定的感性认识 ;它以学科发展的传承性为主线 ,让读者领略科学进步的永无止境 ;它还是简明扼要、通俗易懂的 ,令读者能轻松阅读 ,愉快受益。

基于这种考虑 ,本丛书将百年来三大学科的全部诺贝尔奖按具体获奖内容分为 10 个领域 ,每个领域写成一卷 10 万字左右的小书 ,以该领域的进展为脉络 ,以相关的诺贝尔奖获奖项目为重点 ,读者将不但能了解这些诺贝尔奖成果的科学内容 ,更能知道这个领域的发展历

程。丛书的分卷不局限于一级学科的分类,以体现现代科学之间的交融。此外,丛书还另设了猿卷综述,便于读者对这三大学科的全貌有一个宏观认识。丛书 猿卷内容如下:

|            |         |
|------------|---------|
| 20世纪物理学革命  | 现代有机化学  |
| 20世纪化学纵览   | 无机物与胶体  |
| 20世纪生命科学进展 | 材料物理与化学 |
| 载射线与显微术    | 现代分析技术  |
| 核物理与放射化学   | 生物分子结构  |
| 量子物理学      | 量子与理论化学 |
| 基本粒子探测     | 蛋白质核酸与酶 |
| 场论与粒子物理    | 遗传与基因   |
| 粒子磁矩与固体磁性  | 细胞生物学   |
| 超导超流与相变    | 生理现象及机制 |
| 测量技术与精密计量  | 内分泌与免疫  |
| 天体物理学      | 临床医学与药物 |
| 物理学与技术     | 传染病与病毒  |
| 热力学与反应动力学  | 神经与脑科学  |
| 物质代谢与光合作用  |         |

在丛书策划基本成形后,我们曾到上海、北京、南京等地的许多著名高校及中国科学院、中国医学科学院等科研院所征求专家们的意见,得到了他们的大力支持。许多学者不顾事务繁忙,慨然为丛书撰稿。我们谨向他们表达由衷的感谢和深深的敬意。

2000年 8月 8日

此为试读,需要完整PDF请访问: [www.478.com](http://www.478.com)

## 作者简介

周嘉华,男,1949年生,1972年毕业于广西大学化学系。中国科学院自然科学史研究所研究员。上海交通大学科学史与科学哲学系兼职教授;中国科学技术史学会常务理事、化学史专业委员会副主任。

倪莉,女,1958年生,1982年毕业于扬州大学师范学院化学系,1985年于中国科学院自然科学史研究所研究生毕业,获硕士学位。现在国务院三峡工程建设委员会移民开发局工作。

# 目录

---

## 1

### 近代化学的基石 轶

历史的简要回顾 轶

定性分析方法的进展 轶

重量分析法的功劳 轶

经典化学分析的主将 轶

光学分析法的出现 轶

## 2

### 20世纪分析技术的巨变 轶

分析手段发展的动力 轶

分析技术的分类 轶

经典化学分析的进展 轶

分析技术与诺贝尔化学奖 轶

## 3

### 质谱分析与阿斯顿 轶

质谱法的发明 轶

质谱法的最初战果 轶

质谱法的发展 轶

## 4

### 色谱法的崛起 轶袁

色谱法的早期经历 轶袁

电泳技术及吸附色谱法 轶远

分配层析法的诞生 轶圆

色谱法的进展 轶员

## 5

### 极谱分析与海洛夫斯基 轶范

电化学分析法的早期轨迹 轶范

极谱分析法的问世 轶园

百尺竿头更进一步 轶范

## 6

### 载射线分析的妙用 轶缘

载射线衍射技术的发明 轶缘

载射线衍射技术的早期成就 轶园

立体化学与构象分析 轶园

晶体结构分析的“直接法” 轶远袁

研究晶体结构的其他手段 轶远愿

## 7

### 光学分析法的新貌 轶袁

光谱学与光谱分析 轶远袁

原子光谱法概观 轶远缘

分子光谱法的近况 轶远缘

自由基结构的测定 轶远愿

## 8

### 放射分析化学的辉煌 轶缘

用同位素作指示剂 轶缘

探测物质的特征辐射 轶缘

核磁共振技术的创立 轶缘

核磁共振技术的发展 轶缘

## 9

### 启迪与感慨 轶缘

### 本卷大事记 轶缘

# 1

## 近代化学的基石

### 历史的简要回顾

分析化学是化学学科中最古老的分支之一。在化学研究中,分析手段是不可或缺的。无论是各种化学物质的认识和鉴别,还是对化学反应过程中产物的研究,都离不开分析。回顾化学发展的早期历史,不难看到,有关化学计量的一些基本定律都是在化学家通过分析技术掌握了足够的实验事实后才建立起来的,有机化学也明显是在有了可靠的有机分析手段后才迅速发展起来的。在化学的其他许多领域的建立和发展中,都可以看到分析技术的功劳。有人说近代化学是在分析技术的帮助下建立和发展起来的,这样说一点也不过分。近代化学的奠基人之一,英国的玻意耳(Robert Boyle)在为化学正名时就说过,化学的目的在于认识物质,而认识的方法是分析,即把物质分解为元素。完成18世纪化学革命的法国化学家拉瓦锡(Lavoisier)在定义元素时也





指出,化学元素是化学分析所达到的终点的物质成分。在这些近代化学奠基人的眼里,分析手段在化学研究中所处的地位就是这样举足轻重。

到了19世纪以后,随着现代物理学革命的开展和各种新的研究方法及实验手段的应用,分析化学产生了巨大的变革。许多化学家因为对分析技术的杰出贡献而荣获诺贝尔奖。本卷将以分析化学本身的脉络和内在逻辑的叙述为依托,力图对分析手段在19世纪的演进和变革有一个客观、系统的阐述,重点突出对诺贝尔奖获奖项目的介绍,并对其中的经验教训进行总结和反思。

科学发展的一个重要特点是科学知识的历史继承性。任何一门科学都不是某一时代、某一民族、某一阶级的产物,而是全人类在漫长的历史长河中不断积累起来的知识的分步结晶。人类对自然规律的认识,对自然现象的利用,以及对自然奥秘的探索,都是在继承前人已经获得的知识的基础上,从比较肤浅的、零散的,发展成比较深刻的、系统的;从比较片面的、局部的,发展成比较全面的、普遍的。在这个攀登过程中,人们只有将前人已经达到的地方作为起点,继续前进,才能在他们短暂的一生中,为科学创作做出贡献。近代科学的巨匠牛顿(1643-1727)在评说自己的科学贡献时曾说过,他之所以比前人看得远些,只是因为他是站在巨人的肩膀上。这个巨人指的就是科学前辈。牛顿是这样,每个诺贝尔科学奖获得者也概莫能外。没有历史上代代相传的

知识积累和不断出现的知识创新,就没有今天的科学成就和科学进步。由此可见,无论是认识 150 年来分析化学的成就,还是评估诺贝尔奖在 19 世纪分析化学发展中的作用,都必须对分析化学的历史有个大致的了解。

## 定性分析方法的进展

事实上,在近代化学诞生之前,分析手段已存在于炼金术和许多生产、生活环节之中。人们对金银的辨伪,对矿石品位的判定,对毒物的识别,对某些产品质量的认可,都需通过分析手段来作出仲裁。只不过,当时的分析手段十分简陋和落后。当时的常用分析手段大致上可按操作方式分为两类:干法和湿法。所谓干法分析,主要是通过对固态物质进行加热来鉴别金属的成分和纯度。所谓湿法分析,则是将检测物质转变成溶液再进行分析,它是由对矿泉水进行分析逐步发展起来的。这两类分析方法在当时的应用目的,主要还局限于定性分析。

在 18 世纪,矿物和岩石一度成为化学分析的主要对象。由于生产和科学研究的需求,定量测定逐步被重视。可是在当时,由于没有合适的检验方法和富集手段,矿石中的微量成分至少量的组分往往被忽略而不予考虑。同时,由于没有丰富的经验和周密的检验方案,面对复杂的矿石组成,很难得到确切的检验结果,许多化学家在分析中都难免出现





了一些差错。这种情况促使人们对金属与当时已有的各种试剂之间的反应进行系统的研究。通过经验的总结和知识的积累,化学家终于在 19 世纪 60 年代明确提出并制定了系统定性分析法。这是分析化学一项重要的基础工作,它的主要思路与目前通用的定性分析教科书所教授的方案基本相同。后来,经过不断研究和改进,这一分析方案更趋完善。19 世纪中,化学家就是通过对矿物的广泛、系统的分析,先后发现铋、钽、铍、铯、钨、镉、硒、钇、钒等元素和一些稀土元素,为元素周期律的发现奠定了基础。

## 重量分析法的功劳

仅仅有定性的分析体系,仍然难以满足各生产部门和科学研究所提出的需求。19 世纪上半叶,欧洲各国仍处于工业革命的高潮,这一时期的分析化学肩负起两项任务:一是为生产的需要,为地质科学的发展,提供更新更可靠的分析方法,解决更复杂的分析课题;二是要为原子—分子论及相关定律的建立、巩固和完善继续作出贡献,即以更严谨准确的分析方法为这些定律、理论提供令人信服的可靠数据。完成这两项任务的关键是提高分析的准确性。

化学分析中的重量法是经典化学分析方法中最早被运用的定量测定方法,它是一种将物质各部分分离后测定其重量的分析方法。在 19 世纪末质量

守恒定律和定比定律的建立过程中,重量法立了大功,成了当时所有化学家进行原子量测定和物质成分分析的主要手段。此后,重量分析在方法、试剂、仪器等方面不断被改进,试样用量渐趋减少,被分析的对象也由金属扩展到非金属成分,甚至用于元素有机分析。总之,经过化学家们的努力,到19世纪70年代,重量分析法已趋成熟,基本上达到了19世纪上半叶所看到的状况。19世纪80年代后,重量分析法的进一步完善和发展主要表现在过滤技术的改进、有机沉淀剂的应用以及沉淀性质与沉淀条件的研究,其核心仍是提高这种方法的准确性。美国化学家理查兹(理查兹)在1893年改进了重量测定法测定原子量的技术,陆续测定出铜、钡、锶、钙、镁、镍、钴、铀、铯等10种元素的准确原子量,这是他荣获1901年诺贝尔化学奖的主要原因。由此可见重量法在当时定量分析中的重要地位。

## 经典化学分析的主将

容量分析又称滴定分析,是经典化学分析的又一主将。它是将一种已知浓度的试剂溶液滴加到被测物质的试液中,根据完成化学反应所消耗的试剂量来确定被测物质的量。这种方法所用仪器简单,还具有方便、迅速、准确的优点,特别适用于常量组分测定和大批样品的例行分析。它最早出现在18世纪中叶的法国,由于当时化学家掌握的适用于





定量分析的化学反应和指示剂不多,因此并没有得到迅速推广。直到19世纪,由于成功地合成了各类指示剂和掌握了标准溶液体系的通用化,容量分析才开始得到广泛的应用。

在工业生产中,滴定分析的简便快速等长处得到充分的展示,深受人们的欢迎,在19世纪70年代达到了极盛时期。在此期间,经过化学家的努力,它的准确性又有明显的提高,逐步接近重量法所具有的水平。其中法国化学家盖吕萨克(1788-1843)的贡献尤为突出。1816年,盖吕萨克在对当时的滴定法进行细致研究后,制定了自己设计的银量法:用标准的氯化钠溶液来滴定银盐溶液,直到不再出现沉淀,再通过消耗的氯化钠来计算含银量。他著文介绍自己的银量法时明确指出,该方法比已应用了几百年的火法试金(一种通过熔融、焙烧来测定矿物和金属制品中贵金属组分含量的方法)要准确。他还断言,火法试金的分析结果偏低,致使政府在金融上遭受很大损失。这一断言立即引起欧洲各国政府的极大关注。法国制币厂为了验证他的说法,曾制造了一系列银合金的标准试样,分别送欧洲各国有关机构进行分析,并与盖吕萨克的方法进行对比,结果完全证实了盖吕萨克的断言。由此,各国有关机构都采用盖吕萨克的银量法作为标准法。盖吕萨克银量法的问世和推广,大大提高了滴定分析法的信誉。在以后的几十年中,几乎当时已有的各种化学试剂都曾被尝试来做滴定溶液,化学家从中

积累了丰富的知识,获得了许多新的发现,从而促使滴定分析法蓬勃发展。

1855年,还处于成功喜悦之中的盖吕萨克又找到了更好的滴定次氯酸盐的新方法。他改用亚砷酸作基准物,而用靛蓝作指示剂。这样,他又成为第一个将氧化还原指示剂用于定量分析的化学家。在滴定分析法蓬勃发展、成果频出的年月中,酸碱滴定法、沉淀滴定法、氧化还原滴定法及络合滴定法陆续发展和完善,形成滴定分析法的丰满框架,使它很快成为工业生产和科学研究中与重量分析并驾齐驱的又一分析体系。其中以氧化还原滴定法的成果最为丰盛。

氧化还原滴定法以氧化还原反应为基础,它以氧化剂或还原剂为滴定剂,滴定一些具有氧化还原性的物质。常见的氧化还原滴定法有碘量法、高锰酸钾法、重铬酸钾法、铈盐法。它们各有其应用范围和优缺点。

在氧化还原滴定法获得蓬勃发展的同时,酸碱滴定法在酸碱当量定律的帮助下,沉淀滴定法在盖吕萨克成就的启发下,都有一定的进展。基于络合物形成反应的滴定法萌发于19世纪中叶,意味着又一重要的滴定分析法将介入生产和科研。但直到1955年后找到了众多的指示剂和通用的络合滴定剂——氨羧络合剂,络合滴定法才具有了实用价值并被迅速推广。

19世纪中叶,由于玻璃技术的提高,滴定管开





始使用玻璃磨口塞,使滴定分析的仪器有重要的改观。这时,容量分析的仪器已经基本上具备了我们今天化学实验室中所用的各种形式。

## 光学分析法的出现

光学分析法的出现是 19 世纪分析化学的又一重要发展,它也是现代仪器分析法的先声。由于它灵敏度高,可适用于试样中微量组分的测定,因而有力地帮助了化学家对化学反应机理的深入研究和物料中少量与微量组分及新元素的探索。当时的光学分析法主要有两类:比色分析和光谱分析。进入 20 世纪,这两种分析法逐步演变为重要的分析手段。

通过比较或测量有色物质溶液颜色的深浅来确定待测组分含量的方法叫做比色法。早在公元初,古希腊人就曾用五倍子溶液测定醋中的铁。1859 年,俄国人也曾用五倍子的酒精溶液测定矿泉水中的铁。但是,比色法作为一种定量分析方法,大约开始于 19 世纪 30 年代。由于这种分析方法快速简便,首先在工厂和实验室得到了推广。起初,人们只是利用金属水合离子溶液本身的颜色,用简单的目视法与标准样进行比较,从而得到结论。由于有色金属水合离子种类有限,灵敏度也不高,应用起来并不很有效。后来发明了有机显色剂,分析的灵敏度、普遍性和选择性才有了很大提高。为了使比色分析更为精确,化学家曾设计出奈斯勒比色管和实

用的蒲夫利希目视比色仪。这两种比色仪都是将比色的待测溶液与标准液固定在比较特殊的管子里进行目测。

溶液对光的吸收遵循朗伯—比尔定律,它是比色法的理论依据,科学家对此定律曾作过深入的研究。正是借助于这些研究成果,1852年德国化学家菲罗尔特(1817—1894)设计了用分光镜取得单色光的目视分光光度计。不久,另一位德国化学家又以有色玻璃滤光片代替分光镜,简化了上面的目视分光光度计。就这样,比色分析在应用中不断被改进而日益完善、精确。进入20世纪后,比色分析的最重要变化是以光电比色法替代目视比色法,这样就避免了眼睛观察所存在的主观误差。

光谱分析源于牛顿对太阳光的研究。1666年,牛顿让太阳光通过三棱镜,得到了光艳夺目的绚丽彩带。他命名这种色带为光谱,并指出光的不同颜色与折射率有关,解释了形成光谱的原因,消除了古希腊流传下来的关于颜色的种种错误观念。牛顿对太阳光谱的研究成果是一项划时代的成就,它揭开了一个崭新的科学天地。从此以后,观察和研究光谱的人越来越多,观测技术也日益高明,光谱学由此成为一门新的学科领域。

人们早就发现,钠盐总是把火焰染成黄色,钾盐总把火焰染成紫色,铜盐则会把火焰染成翠绿色,钡盐把火焰染成草绿色。总之,不同的金属会把火焰染成特殊颜色。于是,人们很自然地把这些金属与





不同的焰色联系起来。1869年,英国物理学家塔尔博特( 宰援力援援援)设计了一种研究火焰光谱的仪器,观察金属点燃后火焰的光谱。他发现尽管某些金属盐的焰色几乎相同,它们的光谱却迥异。于是他成为第一个将特征光谱线与某种元素对应起来的科学家。此后一些科学家作了进一步的研究后指出,在火焰光谱中某条或某些特征光谱线的出现就表明火焰中存在某种元素,即特征光谱线是元素的一种标志。到了 1869年,美国物理学家奥尔特( 阅援粤援)明确提出了光谱定性检验的建议,并在目视可以观察到的光谱中确定了个别元素的特征光谱线。

真正使光谱分析大放光彩的是德国化学家本生( 砸宰援力援援)和他的挚友、物理学家基尔霍夫( 郧援砸援援援)的工作。他们设计了一架能简易、准确分辨光谱的仪器,这就是第一台光谱仪。他们利用这台仪器,系统地研究各种物质产生的光谱,取得了一系列成果。特别是在 1869年 5月,他们通过对太阳光的光谱中钠( 阅援)谱线的观察和研究,确认出太阳中有钠、氢、铁、钙、镍等元素的存在。在地球上居然检定出遥远的太阳的化学组成,这一发现立即轰动了科学界。从此光谱分析不仅成为化学家手中的重要检测手段,同时也是物理学家、天文学家开展科学研究的重要武器。

1869年 缘月,本生和基尔霍夫使用他们发明的光谱分析仪,在狄克海姆矿泉水中发现了新元素铯。第二年又用此仪器分析萨克森地方的一种鳞状云母