

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 R. 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 (A. L. 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 20 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 20 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 为科学创造作出贡献。近代科学的巨匠牛顿 (I. Newton) 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 100 年来分析化学的成就 还是评估诺贝尔奖在 20 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 矿石中的微量成分甚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 20 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 先后发现铌、钽、钷、铈、钕、钐、钷、钷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 18 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 30~40 年代 重量分析法已趋成熟 基本上达到了 20 世纪上半叶所看到的状况。19 世纪 50 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 T.W. Richards 在 1895 年改进了重量测定法测定原子量的技术，陆续测定出铜、钡、镧、钙、镁、镍、钴、铀、铯等 25 种元素的准确原子量，这是他荣获 1914 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定物质的量。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 30 ~ 50 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 (J. L. Gay-Lussac) 的贡献尤为突出。1833 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。

1835 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 1918 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。1795 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 30~40 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 ,1873 年德国化学家菲罗尔特 (C. Vierordt) 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。1825 年 英国物理学家塔尔博特 (W. H. Talbot) 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 1854 年, 美国物理学家奥尔特 D. Alter 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 (R. W. Bunsen) 和他的挚友、物理学家基尔霍夫 G. R. Kirchhoff 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 1859 年 10 月 他们通过对太阳光的光谱中钠 D₁、D₂ 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。

1860 年 5 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

矿发现了新元素铷。此后 英国物理学家克鲁克斯 (W.Crookes) 应用光谱分析 于 1861 年发现了元素铯。德国化学家赖希 F. Reich 和他的助手里希特 (H.T.Richter) 则应用光谱分析于 1863 年发现元素铷。那个在验证门捷列夫 Д.И. Менделеев 所提出的元素周期律中发挥过重要作用的镓元素 也是应用光谱分析发现的。最让科学家们惊叹万分的事件是 ,1868 年 10 月 26 日 法国科学院同时收到两个报告 , 一份是法国天文学家让森 P. Janssen 报告他在印度观测 8 月 18 日日全食时发现了一条格外明亮的黄线 但并不是钠 D 线 另一份报告是英国天文学家洛克耶 J.N.Lockyer 在英国观测同一次日全食时的发现 他也探测到了那条新的不属于钠的黄线。这条黄线跟当时已知的各种元素的谱线都不重合 , 结论只有一个 , 这条黄线属于一种未知的新元素。由于这个新元素首先是在太阳中找到的 故此化学家命名它为氦 (helium 来源于希腊文中的太阳神) 太阳元素氦的发现再次显示了光谱分析的威力。

1894 ~ 1898 年间 英国化学家拉姆齐 W. Ramsay 和物理学家瑞利 Lord Rayleigh 利用真空放电法与光谱分析相结合 发现了空气中的氦、氩、氪、氙等稀有元素。后来有人又用这种方法证实了地球上也存在氦 从而为周期表增添了一个零系家族。主要因为这一科学成就 拉姆齐荣获 1904 年诺贝尔化学奖 , 瑞利荣获 1904 年诺贝尔物理学奖。

在 19 世纪 60 年代 , 将电解技术应用于化学分

析的电重量分析法曾有一定发展，用这种方法测定汞、铅、锌、锰和镉的方案纷纷问世。这一方法虽然几经改进，但是它存在的几个缺点，如费时、沉积出的金属容易氧化、应用面窄、电共沉淀难以避免等，使它的发展受到限制。到 20 世纪初逐步被淘汰，取而代之的是电容量分析法。

由系统定性分析方法、重量法和容量滴定法构成的定量分析法，是 19 世纪末经典化学分析手段的主体。比色分析虽然可以用于定量检测，但是由于显色手段有限，灵敏度不高，推广较慢。光谱分析曾大显身手，可惜当时还只能用于定性分析，光谱定量分析的可能性仍处于探索阶段。这种状况显然难以满足人们的迫切要求，历史进入 20 世纪后，分析技术迎来了一个蓬勃发展的新时期。

2

20 世纪分析技术的巨变

分析手段发展的动力

20 世纪以来 分析内容和分析手段的发展 使分析化学发生了巨变。这一方面是由于科学技术发展的自身逻辑推进了分析手段的进步 另一方面 社会生产发展的强烈需求也在促进分析化学的迅速发展。

20 世纪初的物理学革命及原子物理学、量子力学的兴起，促进了化学科学的革命性进步。这一进步表现在分析化学领域是十分明显的。首先，按照今天对化学的定义 化学是研究物质的组成、结构、性质及其相互变化的科学。然而在 19 世纪 化学科学还囿于对物质分子及其运动的宏观描述，根本谈不上对物质分子结构的深入认识，即无法从电子运动和原子空间架构的视角来认识物质分子结构。因此，当时的分析化学基本上停留在对物质元素组成的分析上 着重解决物质的化学组成。进入 20 世纪

后 化学研究的内容扩展到结构细节 物理学、化学、生命科学的研究都深入到物质的分子内部，并要对它做出微观描述。由此，分析化学在保留其固有任务的同时 还要进而探讨分子的组成和结构 包括分子中各种原子的布局 and 空间结构。因此兴起了一系列新的分析方法和检测手段 例如红外光谱法、气相与液相色谱法。为了这种需求，又出现了一系列纯物理的分析法 如质谱分析法、X 射线衍射分析法、核磁共振法等。这些从实验物理学研究中嫁接过来的新研究方法和实验手段的应用，大大拓展了分析化学的领域 形成了一个广阔的分析学科，一个构筑于化学与物理基础上的交叉学科。分析化学的这一变化 从一个侧面反映了化学科学的进展和新面貌。其次 分析化学的发展离不开理论化学的进步 而理论化学则以物理学为基础。光学分析法的原理是光谱学理论 电学分析法的依据来自电化学理论 即使是经典化学分析 其发展也有赖于化学热力学、溶液理论、化学动力学、呈色反应、沉淀机理、指示剂原理等一系列理论问题的深入研究和解决。特别是 19 世纪最后 30 年中 物理与化学之间的桥梁——物理化学的蓬勃发展，为分析方法的发展提供了强有力的理论支撑。

社会一旦有技术上的需要，这种需要就会比十所大学更能把科学推向前进。这一论点在分析化学的发展中表现尤为明显。

大约从 20 世纪 30 年代起 工业生产和许多新

兴的科学技术部门 都对分析化学提出了自己的新要求 其中最常见的方面是对试样中微量乃至痕量组分进行测定。这使得人们对分析灵敏度的要求越来越高 特别是在那些对各种具有特殊功能的稀有元素进行提取、分析的课题中。许多稀有元素在矿石中的含量往往在万分之一以下，传统的分析方法对它们的检测显然无能为力。随着新技术的研究和材料工业的发展，许多工业部门对超纯材料不断提出更高的纯度要求 例如 在原子能工业中反应堆材料对 neutron 截面大的有害杂质往往要求不超过 $10^{-4}\%$ ~ $10^{-6}\%$ 喷气技术用的耐高温材料对纯金属的要求也很严格，有害杂质的含量必须低于 $10^{-4}\%$ 超纯物质中对纯度要求最严格的是 50 年代兴起来的半导体材料，为了保证这种材料在电子技术、电工学、自动化等新技术领域中的特殊性能 杂质分析的检出限要求达到 $10^{-6}\%$ ~ $10^{-8}\%$ 随着环境保护的问题愈来愈受重视 对大气、地面水、地下水、土壤、农作物、食品、饮料等物质中微量甚至痕量的污染物质的检测 已成为环境科学和各环保部门的重要任务 这一监测工作也有赖于检测手段的完善和提高 并对分析手段提出了许多新要求。总之，社会生产的需求和科学研究的发展 都在不断地推动着分析化学的发展。

事实上 从 30 年代以来 一些新的分析技术和设备 如吸收光度法、发射光谱法、荧光法、各种类型的极谱法、放射化学分析手段、质谱法等等 都在社

会需求的推动下建立和发展起来。这些方法从原理上来看,大多超越了经典分析方法的局限。从某种意义上说,几乎都不再是通过定量化学反应的化学计算,而是根据被检测组分的某种物理的或物理化学的特性(如光学的、电学的、放射性的特性)来作为定性或定量检测的依据。因此,灵敏度可以达到很高的水平。

上述这些新方法的建立,可以说是广泛汲取了物理、化学和其他学科所取得的各种新成果之后的产物。换句话说,分析化学的发展几乎完全依赖于工业和其他科学技术发展的水平。例如,光学分析法要利用各种新型的光源(氢气、氘灯、空心阴极灯、硅碳棒)激发器、多类型的光栅和多种材料的棱镜、光电管和光电倍增管;各种类型的极谱仪则大量地利用电子学原理和电子技术;色谱分析需要大量的标样、各种特性的填充料和灵敏的检测器;放射分析更是有赖于反应堆的建立以及各类探测器、能谱仪的制造;质谱分析不仅需求有工艺水平极高的磁力质量分析器,还需要有离子源、检测器和高真空技术。正由于这些新方法大多普遍地采用了电学、电子学和光学仪器以及一些较复杂的装置,所以它们被统称为仪器分析法。这种称谓也是相对于经典的化学分析而言的。

综上所述,我们可以归纳出三点结论:(1)19世纪分析化学的发展着重解决的是分析技术的准确性,而在20世纪,由于社会生产和科学研究的需求,

分析技术的突破和创新主要体现在分析灵敏度的提高和快速与自动化。微量分析的建立、仪器分析法的发展及计算机在分析中的应用 都是这种需求所促进的。(2)19 世纪分析化学发展的内容主要是解决物质的化学组成；而在 20 世纪 分析技术的突破和创新主要表现在能够实现物质分子结构的测定。(3)19 世纪分析化学的发展着重利用化学原理；而在 20 世纪 分析技术所依据的原理大多是物理化学理论 甚至是纯物理的原理。了解了以上几点 将有助于我们对 20 世纪的分析化学有更好的认识。

分析技术的分类

根据分析手段在 20 世纪的发展状况，我们可以用图 1 来展示它的大致分类。从这一分类来看，无论是整体上 还是局部上 分析技术都有很大进展。无论哪种分析方法，都是不同阶段科学技术发展的标志和产物，在面对着科学技术所提出的诸多分析问题中 它们又是各有所长 相辅相成。

传统的化学分析 曾经由于操作手续繁杂、工作周期冗长 从而限制了它在许多领域中的应用。但是在 20 世纪 化学本身特别是化学理论的发展 为化学分析的改进和完善提供了理论指导 传统的化学分析并没有因为仪器分析的迅速壮大而消亡 反而仍在不断地发展。例如 对于含量较多的组分的测定 为了取得较高的准确度 许多领域至今仍在沿