

现代分析化学发展的某些趋势

俞汝勤

(湖南大学)

[摘要] 本文综述了现代分析化学发展的某些趋势。文中讨论了分析技术包括传统分析方法的现代化趋向,微量分析概念的演进,化学反应性与传感技术研究,谱学方法作为解决复杂分析课题的手段,色谱与联用技术的发展等问题。还讨论了现代科学技术总体发展对分析化学的推动作用,以及分析化学计量学作为现代分析科学的基础理论与方法学的发展。

分析化学作为化学的重要分支,是一门有悠久发展历史的基础学科。它的中心研究内容是通过化学量测对物质的化学组成、结构及相关性质进行表征。现代分析化学还发展了基于光、电、磁、声以及生物等各类化学、物理学、生物学等量测方法,而对物质的化学表征则由单纯的定性、定量分析发展到对微观结构、状态等更全面深入的研究。分析化学学科在提出新的分析仪器原理与设计思想,直至实现新型分析仪器的生产及校验等方面,起着关键的作用。而分析仪器的设计与生产水平,又是国家综合科技水平的重要标志之一。

本文将从以下几方面,讨论分析化学当今发展的若干趋势。由于分析化学学科的内涵极其广泛,不可能在一篇短文中作全面的综述概括,本文仅对涉及的部份相关问题,发表作者的一些管见。

从经典分析方法的演进看分析化学 的现代化发展趋势

现代分析化学发展的一个重要特征,是各种新的原理与技术不断引进分析学科,仪器方法迅速发展,分析工作日趋自动化与计算机化。分析化学的这一现代化进程,不仅反映在许多新的分析方法的诞生与发展上,在许多传统的较古老的分析方法的演变中,也得到了体现。

重量分析是最古老的化学分析方法之一。经典的 Pfaff 天平的感量是 mg 级。而应用声表面波的质量传感器的检测下限至少是 ng 级,甚至有检测到 fg 的报道。滴定分析是另一类传统分析方法,至今在分析化学教学与基础实验技能训练中仍是重要内容,在工业分析中亦占重要位置。滴定分析的自动化仪器已大量商品化。根据我国学者高鸿建议列入 IUPAC 命名分类系统的示波分析法,是我国分析工作者作出了重要贡献的一类滴定分析技术,它兼有传统指示剂法与现代自动化仪器的优点,而又克服其各自的缺点,已在药物分析等领域发挥重要作用。

本文于 1992 年 11 月 30 日收到

流动注射分析 (FIA) 是化学分析连续化与半自动化成功的尝试, 它代表了在分析化学仪器化进程中, 对化学分析湿法操作进行的自动化改进。FIA 的创立者倡导将湿法化学操作的连续化用于化学教学, 以代替沿用了两个世纪的烧杯试管, 并建议将其命名为流动化学谱 (Flow Chemography)。化学分析包括 FIA 有可能借现代光刻微切削技术将取样、试样传送、化学分离与定量检测各部分集成为微型全化学分析系统, 这显然是仿效大规模集成电路的微型化并利用其类似的工艺提出的一种设想。

按现代分析化学分类概念应列入传统分析方法的一些常规技术, 包括光度分析、荧光分析、电化学分析等, 由于分析成本较低, 简便易行, 在我国生产与科研中发挥着重要的作用。这些分析技术通过引进一些现代科技成就, 例如光导纤维、光刻蚀技术等而发展为光传感器、场效应敏感器件等现代分析工具。我国分析工作者利用易于普及的仪器设备发展的一些新分析技术, 如高小霞等发展的极谱催化波技术, 对解决冶金、环保等重大分析课题发挥了重要作用。

以无机元素分析为主要对象的原子光谱分析法, 实际上亦可归为传统分析技术, 它已有一百多年的应用历史, 其现代化进程是极富成果的。从早期电弧和火花原子发射光谱, 发展到火焰原子吸收及可测试 ppb, ppt 级的石墨炉原子吸收、等离子体原子发射光谱。在光源研究方面, 由具备原子化能力的热光源与激发能力强的非热激发源组成的级联光源, 显示了独特的优点; 而在检测系统方面, 陈列检测器的应用已趋成熟, 原子荧光光谱在采用激光光源后正走向实用化阶段。与有机质谱法不同的原子质谱法, 由于与等离子体光谱法的自然联系, 已发展为一项独特的痕量分析技术。

微量分析的新概念与新方法

F·Pregl 由于开创有机物质的微量分析法 1993 年获诺贝尔奖。微量分析曾是经典分析化学的一个活跃的研究领域。经典微量分析的概念是与显微镜的使用, 分析试样重量、体积及操作仪器的缩小相关联的。这些概念正随着分析学科的发展而演进。现代微量分析强调的是从分子、原子级水平对物质进行化学表征与量测。现代透射电镜的空间分辨能力已达到 nm 级水平, 其元素分析的空间分辨能力, 对研究材料微观结构具有重要的意义。现代成像离子显微镜将光学显微镜的空间分辨能力与二次离子质谱微区分析结合起来。用成像离子显微镜可直接观察到癌患者所摄入的硼元素在肿瘤部位的富集。从 20 年代微量分析获诺贝尔奖到 80 年代高分辨率用于化学分析的电子光谱 (ESCA) 获诺贝尔奖, 分析手段的进步是极其惊人的。ESCA 作表面分析, 包括元素分析与形态分析, 为空间设计催化剂和了解化学物质的反应形态提供了可能。以正电子作“化学探针”的仪器, 我国近期有人用于催化剂研究。

经典微量分析中关于缩小试样体积及取量的概念, 对现代分析技术仍然适用, 并进一步向分子水平数量级延伸。以荧光分析的检测下限为例, 一般量级只能达到 10^{-12} — 10^{-13} mol/l, 这主要是溶剂背景如喇曼散射等的限制所致, 这样的检测下限当然谈不上单个分子的检测。研究用特殊方法形成微滴, 其体积缩小到 10^{-12} l, 溶剂背景效应能大幅度降低, 有人在甘油-水微滴中检测了单个分子。分析化学家正在逐步学会在极小的空间进行测试, 这包括 10^{-12} l 级的生物细胞或毛细管区域电泳的微活性区域, 或大气雾、与液相色谱接口的电子喷雾质谱等的 10^{-15} l 微区, 或类脂双层膜通道的 10^{-18} l 区域。在这样小的微区进行分析工作, 与向太空大空

间拓展，均是现代分析化学面临的重要挑战。

从“化学反应特性”到化学传感器研究

从上世纪末到本世纪初，分析化学由一门单纯的“技术”上升为化学的重要分支学科。有人认为，本世纪上半叶分析化学的中心研究课题是“化学反应特性”，同时，孕育了分析化学中的“仪器革命”。而在下半世纪，仪器分析发展更为迅速，分析工作者的注意力，转到了各类化学传感器及新分析技术的研究。

“化学反应特性”的研究涉及分析化学的许多化学基础课题，其中极典型的研究方向之一，是各类分析试剂的研究。在50年代，除各类用于光度等分析的有机分析试剂外，可改善分析反应灵敏度和选择性的增敏试剂的研究也取得了许多成果。70年代以来，部分分析工作者将注意力转向了传感器载体合成等方面，这是顺应学科总趋势的发展动向。

从60年代起，各类化学传感器的研究发展极为迅速。分析化学中的传感器，用到电、光、磁、声、质量等各种量的量测以及化学、物理学、生物学等各学科的原理。电化学传感器是研究较深入、应用亦较广泛的一类传感器，为分电位、电流、电导等几种类型。最早出现的玻璃电极在60年代发展成为各种电位型离子选择性电极。固体电解质膜材料解决了氟等离子测试的难题，可用于地震预报、污染监测等。合成选择性载体如有机金属化合物、主-客化学载体等可用于离子与分子识别。氢离子载体的合成弥补了pH玻璃电极的不足。离子敏感场效应器件是集成技术与化学传感结合的实例，不仅可用于离子物质的测定，亦可设计为测定气体及有机物的传感器。电化学传感器的超微型化，使传质速率剧增而显著改善其功能。这在电流式传感器反映更为明显，超微伏安电极成为基础与应用研究的热点之一。化学修饰电极是吸引众多研究者注意的另一方向，它反映了在分子水平设计电化学传感器已成为现实。电导式传感器使用简便，但其响应机理往往极为复杂，已有不少成功的应用实例，如氧化物半导体传感器用于气体检漏，贵金属修饰的氧化钛传感器用于鱼品保鲜监测等。

光化学传感器的发展与引进光导纤维等新材料相关，它实际是传统光度、荧光分析的延伸。光化学传感器应用了吸收、发射、反射、散射、荧光、化学发光等各种现象，复盖了UV，IR，喇曼等不同方法。用光纤传感器可对深水进行监测。利用消失波(EW)，表面等离子共振(SPR)与选择性生化反应，设计了EW荧光免疫、EW吸光、EW散射、SPR免疫等光化学传感器。

此外，质量、热量、声波、磁场等均可作为设计化学传感器的量测参量。大力支持有关分析传感器的基础研究，当有利于改变目前国产传感器生产中以引进与仿制为主的状态。

谱学方法——解决复杂分析课题的重要手段

各种谱学方法的兴起，为分析化学学科注入了新的活力，这是所谓“仪器革命”的基本内容。30年代，我国学者梁树权用化学法精确测出铁原子量并被长期沿用；90年代，国际原子量委员会接受了我国张青莲等用热电离质谱测出的钬的最新精确原子量。这两个实例从一个侧面反映了化学法基础的深远影响和现代谱学方法的意义。当然，前面已叙及的原子光谱就是谱学方法。但在有机物分析中，信息量大的谱学方法的意义更显突出。1987年在加拿大

发生了一起严重的食物中毒事件,造成多人死亡或出现神经性中毒症状。有关方面组织了包括分析化学家在内的专家小组,在 102 小时内查明了中毒原因。为找出有毒的化学物质,专家小组采用了紫外-可见光谱、富里叶变换红外光谱、快原子轰击质谱、 ^{13}C 核磁共振谱、二维核磁共振谱等,此外,还配合使用了萃取、高效液相色谱、高压纸上电泳等分离手段。从这个例子可以看出,离开现代谱学方法,要解决类似的复杂分析课题是极为困难的。又如,人们借助红外等遥测技术,利用共振荧光、红外等手段,查找出臭氧层破坏的中间产物,判断出臭氧层破坏与含氯氟烃有关。

80 年代我国建立了一批设备较先进的分析测试实验室或中心,但目前看来,分析工作者参与掌握与运用这些先进仪器的程度仍较低。有效地组织分析工作者充分利用这些现代分析仪器开展有关基础研究,当有利于提高分析化学基础研究水平。现代波谱仪器只有与分析工作者丰富的化学知识结合起来,才能充分发挥其作用。特别是对新化合物鉴定和天然化合物(例如中草药)的研究,离开了化学家的波谱仪器恐难于有效地发挥作用。结合谱学仪器的使用,研究有关人工智能与专家系统,也必须依靠各领域专家的经验与技能。

色谱与联用技术

分离是分析化学中的重要课题,而色谱是集分离与测定于一体的一类强有力的分析手段。对 1981—1990 年全球分析化学文献的 SCI 统计显示,引用率最高的 100 篇论文中色谱占 55%。发展历史较长的气相色谱(GC)已十分普及,一些高难度的分离课题,如分子手性的鉴别亦已取得进展。多维色谱技术能显著提高分析信号的信息量。高效液相色谱(HPLC)正在许多研究领域特别是生命科学研究中发挥其作用。各种新型的专用固定相的制备是不少色谱工作者重视的课题。光电二极管阵列、电荷耦合阵列检测器的应用为色谱仪器提供了二维分析信号功能。超临界流体色谱可在某些方面作为 GC 与 HPLC 的有力补充。能完成某些较特殊条件下的分析工作。毛细管电泳是近几年发展特别迅速的新分离技术。由于胶束物质的应用,分离范围可包括中性物种。

色谱与谱学方法联用是目前解决复杂分析课题最有力的手段之一。联用的技术涉及面很广,GC 可与红外、质谱联用,GC 与超临界色谱联用,GC 与 LC 联用,LC 与质谱、核磁联用等。毛细管区域电泳与质谱联用可达到很低的检测下限,分离大蛋白质分子。联用技术提供的多维信号是化学计量学解析的理想对象,可解决极复杂体系的分析问题。

智能色谱研究是一个重要的研究方向。80 年代,由欧共体资助的有关化学分析专家系统研究就包括了 HPLC 药物分析。美国《分析化学》期刊把对这类项目的重点资助评价为化学学科中“风向的变化”。我国学者卢佩章等在色谱专家系统方面取得了很系统的成果,为我国有关仪器系统作出了贡献。

科学技术发展总体趋势对分析化学的影响:

从核能利用到生命科学研究

分析化学的发展是与整个现代科学技术的发展密切关联的。二次大战后原子武器的研制及和平利用核能的需求,推动了放射化学分析、萃取及离子交换等分离方法的研究;资源勘探的需要,促进了无机矿物原料等分析的发展;半导体等材料的应用,推动了超纯物质分析

及光谱等技术的发展；石油化工、物理有机及有机合成、天然化合物化学的发展，推动了色谱及各种谱学方法的发展；环境科学与生命科学向分析化学提出了许多新课题，生化分析成为分析化学的重要研究对象，等等。科学的发展一方面向分析化学提出新的课题，同时，科学的进步又为分析化学提供了新材料，新方法，新思想。半导体微电子技术的进步加速了分析仪器的集成化与自动化进程，场效应电位传感器、光纤传感器、半导体气敏传感器等则是相关新技术、新材料直接用于分析测试。支持开展学科间杂交及相互渗透的跨学科研究项目，可望取得丰硕的基础与应用研究成果。

从某种意义上讲，许多现代分析技术的开发，均与生命体系中复杂对象的分析相关联。生物大分子的分析对色谱及各种谱学方法的影响是显而易见的。耗资巨大的“人类基因工程”涉及DNA序列分析。要阐明包括以10亿计的基础单元的人类基因结构顺序，较之作为试验模型的大肠杆菌、酵母、线虫及果蝇等生物体，其复杂程度有数量级的差异，许多分析方法与信息解析手段需有若干数量级的改进，才可能解决面临的新分析课题。分析化学正成为揭示生命奥秘的关键学科之一。生命科学的许多最新进展，实际上是由相应水平的分析手段所决定。分析化学不但从生命科学中找到新的课题与挑战，而且从其中吸取丰富的营养。一个历史上的例子是，Berson和Yalow提出的放射免疫分析方法。尽管他们的论文刚完成时被有关期刊退稿拒登，但后来这一从生物学科引入分析领域的重要方法获诺贝尔奖。近来，Neher和Sakmann在生物膜的离子传输通道方面的工作获1991年诺贝尔奖。可以预期，这些工作对研制高选择性测试离子的化学传感器有重要的参考价值。

分析化学计量学与现代分析化学 的基础理论与方法学

分析化学仪器化进程中，新型仪器提供分析数据的功能迅速提高。获取原始数据已不是分析工作中最困难的一步，困难的是处理这些数据、获取有用信息并解决实际问题。为此，需采用矩阵运算及其他较复杂的数学工具。计算机的普及以及与分析仪器联机使用使这些数学方法的实际运用变成现实，并形成化学学科新的分支学科。分析化学家们在创立与发展化学计量学方面作出了重要贡献，而化学计量学在发展现代分析化学基础理论与方法学方面，又起了重要作用。

化学计量学研究的问题是从实验设计及优化、采样、定性检测、定量校正与分辨到信息获取等分析过程中的基础问题。现代分析化学包含的方法如此之多，各种方法均有其自身的原理与技术。当然，这些原理与技术均可认作分析化学理论与方法的一部分。但由此产生一种看法：分析化学仅是其他学科方法应用的集合，本身缺乏系统的基础理论与方法学。主要研究原子光谱方法的分析家，可能认为电化学分析理论与其关联较少。但无论使用或研究何种分析技术，都离不开从采样到信息提取这些基本步骤。分析工作的目标是获取信息，化学计量学研究的分析信息理论对此有重要指导作用。

多元校正是分析化学计量学的核心领域之一。前述谱学及联用技术提供的多维复杂分析信号，是多元校正与分辨的重要研究对象。化学计量学的另一重要分支——化学模式识别，研究如何将分析数据转化为解决实际问题所需的化学信息。在这些研究中，可运用计算机科学与现代数学的许多新成果，新方法。

化学计量学软件已走出基础研究实验室逐步进入分析仪器,构成其有机组成部分。不少性能优异的现代分析仪器,在不断改型过程中实际改进的部份往往不是其硬件,而是相应微机控制与数据处理等部份。加强相关的化学计量学基础研究,将有利于提高国产分析仪器技术水平与市场竞争能力。

近年来,国家自然科学基金委员会资助了一批化学计量学方面的研究项目,并取得了不少成果。根据基金会化学部的安排,近期曾承担或正在承担这方面项目的数十个单位将在湖南大学举办“分析化学计量学研讨会”,总结经验并探讨发展分析化学计量学基础研究的策略,有关基金资助的化学计量学基础研究成果将汇集出版。

SOME TRENDS IN DEVELOPMENT OF MODERN ANALYTICAL CHEMISTRY

Yu Ruqin

(Hunan University)

Abstract

Some aspects of the development of modern analytical chemistry as a science of chemical characterization and measurement are reviewed. The topics covered include the modernization trend of analytical methods including traditional ones, the evolution of the microanalysis concept, the studies of chemical reactivity and chemical transducers, the spectroscopic techniques as important tools for solving complex analytical problems. The development of chromatographic and hyphenated techniques, etc. The paper also discusses the impact of the development of modern science and technology as a whole on the development of analytical chemistry, as well as the development of analytical chemometrics as the theoretical fundamentals and methodology of modern analytical chemistry.

更 正

本刊 1993 年第 3 期封 3 的左下图的文字说明有误,应改为“…他们对胰岛素结构分析的分辨率分别达 1.2 Å 和 1.5 Å …”,特此更正。