

仪 器 分 析 导 论

第 三 册

〔日〕 塩川 二郎 等主编

陈美智 译

内 容 提 要

《仪器分析导论》是介绍仪器分析方法的入门书。全书共四册，前三册共编入了二十余种仪器分析方法，第四册为数据集。

本册是这套书的第三册，书中按章序依次介绍了热分析法、极谱法、原子吸收分析法、发射光谱分析法、荧光X射线分析法、粉末X射线衍射法、X射线光电子能谱、电子显微镜、拉曼光谱等分析方法。

本书内容精炼，语言通俗，很适于初学者自学。

塩川 二郎 監修代表

機器分析のてびき(3)

第一版 第2刷

化学同人 京都市山科区西野野色町5-4

1980年6月

仪器分析导论

第三册

陈美智 译

责任编辑: 任惠敏

封面设计: 任 辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本850×1168^{1/32}印张4^{1/2}字数127千字

1988年8月第1版 1988年8月北京第1次印刷

印 数 1—4,300

ISBN 7-5025-0091-X/TQ·53

定 价 1.30 元

译 序

本书的作者们以非常简练的语言深入浅出地介绍了包括热谱法、极谱法、原子光谱法、X射线分析法、电镜法、光电子能谱及拉曼光谱法在内的九种仪器分析法，凭借作者们的丰富的实际经验，以实验方法为主编写此书，使读者具备较浅显的基础知识就能了解各种复杂的仪器分析方法，是一本很有实用价值的好书，但由于译者水平所限，难免有错误及不妥之处，请读者批评指正。

本书翻译过程中得到北京化工学院高振中、贺秀平、张金、中国科学院半导体所王玉田、高维滨、余觉觉、石油化工科学研究院杨先春等同志的热诚帮助，在此致以诚恳的谢意。

译者一九八六、六

目 录

第一章 热分析法	荒川 刚	1
1.1 引言		1
1.2 热重量法		2
1.3 差热分析法		3
1.4 差示扫描量热分析法		7
1.5 测定过程中的注意事项		14
第二章 极谱法	松下 隆之	15
2.1 引言		15
2.2 极谱法的用途		15
2.3 仪器简介		16
2.4 极谱法基础		19
2.5 电解液的配制		23
2.6 极谱测定		25
2.7 半波电位和波高的求法		26
2.8 定量分析		27
2.9 定性分析		27
2.10 有机极谱法		28
2.11 其它极谱法		28
第三章 原子吸收分析法	平岛 克亨	33
3.1 引言		33
3.2 原子吸收分析法的用途		33
3.3 仪器简介		34
3.4 测定		37
第四章 发射光谱分析法	大角 泰章	47
4.1 引言		47
4.2 发射光谱分析法的用途		47
4.3 仪器简介		48
4.4 试样的制备与测定		51

4.5	分析结果的解释	58
4.6	一些新技术	58
第五章	荧光X射线分析法 多田 芳史	59
5.1	引言	59
5.2	荧光X射线分析法的用途	59
5.3	仪器简介	60
5.4	试样的制备	63
5.5	测定结果的解析	70
5.6	结束语	75
第六章	粉末X射线衍射法 足立 吟也	76
6.1	引言	76
6.2	X射线衍射法的用途	77
6.3	仪器简介	77
6.4	仪器的使用与操作方法	79
6.5	试样的制备	83
6.6	委托分析时应注意的事项	85
6.7	操作	86
6.8	结果的解析	86
第七章	化学分析用电子能谱法 中岛 刚	91
7.1	引言	91
7.2	化学分析用电子能谱法的用途	92
7.3	仪器简介	94
7.4	试样的制备和装样	95
7.5	谱图解析	96
第八章	电子显微镜 小林 隆史	104
8.1	引言	104
8.2	电子显微镜的用途	104
8.3	仪器简介	105
8.4	试样支持膜的制备方法	106
8.5	试样的制备	107
8.6	电子衍射	110
8.7	图象衬度的解释	114
8.8	高分辨率的电子显微图象	119

第九章 拉曼光谱法	北川 楨三	121
9.1	引言	121
9.2	拉曼散射	121
9.3	拉曼光谱法的用途	121
9.4	拉曼光谱的测定	125
9.5	光谱仪的波长校正	134
9.6	偏振光的测定	136
9.7	结束语	137
附录1	主要元素的灵敏度与定量范围	138
附录2	2θ-d对照表(Cu)	139
附录3	无机半波电位表	143
附录4	各元素的结合能	144
附录5	各元素光电子峰的相对强度	147

第一章 热分析法

荒川 刚^①

1.1 引言

热分析法是指按一定速率加热或冷却的同时对试样的物性进行连续测定的方法。就是说在某一定的温度测定试样的物理化学性质，若此种性质作为温度的函数随温度的变化而有显著变化，就可以象后边要提到的那样得到种种有关被测试样的重要信息。在表1-1中列出了热分析法的种类、被测定的物理化学参数及测定装置。本书将对热分析法中具有代表性的热重量法（TG）、差热分析（DTA）及差示扫描量热法（DSC）加以介绍。

表 1-1 热分析法的主要测定方法

名称（简称）	作为温度的函数测定的参数	所使用的仪器
热重量分析法 (TG)	重量	热天平
微商热重量分析法(DTG)	重量的一次微商	热天平
差热分析法 (DTA)	试样与基准物质之间的温度差	差热分析装置
微商差热分析法差示扫描量热分析法(DSC)	上述温度差的一次微商供给试料或基准物质的热量	差热分析装置差示扫描量热分析装置
释出气分析法(EGA)	释出气体的性质、数量	质谱、气相色谱等
热膨胀分析法	膨胀系数	热膨胀计
电导率分析法	电阻	电桥等
高温X射线衍射	晶面间距	X射线衍射仪
比热测定	比热	差动量热计
温度滴定	温度变化—时间（或滴定液量）	温度滴定装置

① 大阪大学工学部，工学博士。

1.2 热重量法

热重量法 (thermogravimetry TG) 是对某一试样按一定速率加热时连续测定其重量变化的一种方法。从所得到的失重曲线能得到种种信息。

1.2.1 仪器简介

常用的仪器有本多式、电磁式等, 图1-1所示为电磁式自动记录热天平的方框线路图。

1.2.2 TG法的用途

① 了解试样的热(分解)反应过程。

i) 测定结晶水、脱水量, ii) 热分解反应的过程。

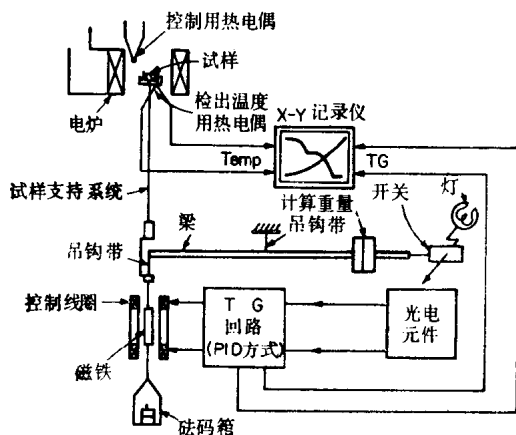


图 1-1 自动记录热天平的方框图 (电磁式)

测定中, 试样的重量一旦发生变化, 支撑试样的天平梁的平衡被破坏因而发生倾斜。这一倾斜由光电检出, 电子放大反馈到安装在天平梁上的感应线圈, 因此天平梁又返回到原来的零点。由此电流值得知重量的变化。另外根据安置在试样附近的热电偶检出的温度, 将两者的变化记录在X-Y函数记录仪上。

② 研究生成挥发性物质的同时所进行的热分解反应、固相反应等等。

③ 用于研究固体和气体之间的反应。

④ 测定熔点、沸点。

⑤ 利用热分解或蒸发、升华等分析固体混合物。

失重曲线测定实例及其解释的方法

这里选用 $\text{MX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的失重曲线作为典型实例，其解释见图1-2的说明部分，另外图1-3是 CaCO_3 和 MgCO_3 混合物体系的失重曲线的例子。

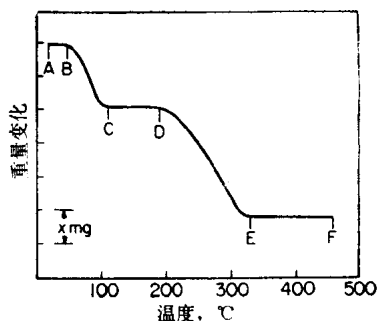


图 1-2 $\text{MX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的失重曲线
(空气中测定, 升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$)

从A到B试样是稳定的, 重量没有变化。从B点起试样的重量开始减少, 到C点这个变化过程完了, 第一次失重是由于每1mol试样释放出6mol的水(脱水反应)。从C到D化合物是稳定的, 曲线呈水平状, D点之后试样又产生分解, 而从E到F又维持在一水平线上。将这个过程产生的气体进行分析, 就能够确定所产生的分解反应, 也就知道试样的组成。EF水平线, 可认为是组成为MO的氧化物所致。

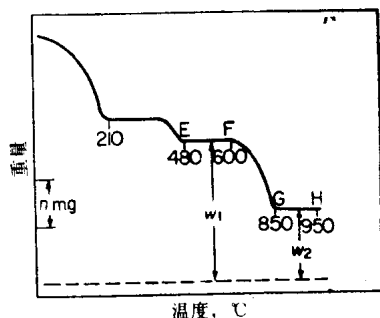


图 1-3 碳酸钙和碳酸镁湿的沉淀混合物的失重曲线 (CaCO_3 分解压1atm (898°C) MgCO_3 分解压1atm (540°C))

210°C前是脱水反应过程, EF对应的是MgO和 CaCO_3 的混合物, GH对应的是MgO和CaO的混合物, 差 $w_1 - w_2$ 等于500°C到900°C之间由于碳酸钙分解产生的 CO_2 的重量。氧化钙的重量为

$$w(\text{CaO}) = (w_1 - w_2) \times \frac{56}{44} = (w_1 - w_2) \times 1.272$$

氧化镁的重量为

$$w(\text{MgO}) = w_1 - w(\text{CaO})$$

1.3 差热分析法

差热分析法 (differential thermal analysis DTA) 是将按一定速率加热和冷却的过程中, 由于试样与参比物之间热行为的差别而产生的温差对时间或对温度加以记录的一种方法。

1.3.1 差热分析装置

仪器的方框图示于图1-4，由试样的支撑系统、加热部分、气氛调节系统以及在试样温度为 T 时对试样和参比物的温度差 ΔT 测定和记录的部分（双笔记录仪）组成。几乎所有的仪器中的试样室的气氛都能调节为真空或各种气体的气氛。 T 和 ΔT 的测定是用热电偶。通常低温时热电偶用CA（镍铬-镍铝合金），高温时使用Pt—Pt·Rh热电偶。但因为 ΔT 一般比较小所以要进行放大。

1.3.2 原理

差热分析的原理示于图1-5。由于测定体系的区别，放热和吸热有不同的原因。将其归纳如表1-2所示。

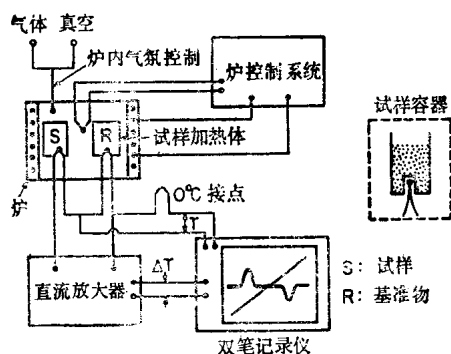


图 1-4 DTA装置的方框图

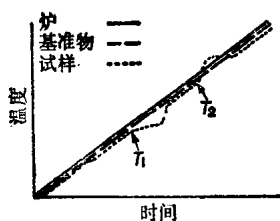
为使试样与参比物能在同一条件下加热，试样的支撑系统是用导热性能良好的陶瓷或金属制的带有两个对称开口孔穴的均热块，用电炉将其加热。试样通常放在金属、石英玻璃或陶瓷的容器内。广泛使用的容器形状也示于图内。

1.3.3 影响DTA测定结果的因素

DTA曲线的峰形、出峰位置、峰面积受到①试样重量，②热传导率，③比热，④粒度，⑤填充的程度，⑥周围气氛，⑦升温速度等因素的影响，因此要获得具有良好再现性的结果，对上

表 1-2 差热分析中放热峰及吸热峰产生的原因

现 象	吸 热	放 热	现 象	吸 热	放 热
物理的原因			化学的原因		
结晶转变	○	○	化学吸附		○
熔 融	○		析 出	○	
气 化	○		脱 水	○	
升 华	○		分 解	○	○
吸 附		○	氧化度降低		○
脱 附	○		氧化 (气体中)		○
吸 收	○		还原 (气体中)	○	
			氧化还原反应	○	○
			固相反应	○	○



(a) 温度随时间的变化



(b) 温度差随时间的变化(差热曲线)

图 1-5 差热分析的原理示意图

使参比物质的温度按一定速率上升,而试样的温度在达到 T_1 后上升要比参比物质暂时缓慢。达到 T_2 后的情况则与此相反。其温度上升迟缓的原因是因为试样吸收了热量,而后温度上升又暂时超前,是由于试样释出热量引起的。因此记录参比物质和试样的温度差 ΔT ,就可以得到图(b)所示的曲线(DTA曲线)。

述几点必须十分注意。以升温速度发生变化的情况为例,其结果见图1-6。

1.3.4 DTA的用途

- ① 研究结晶转变,二级转变(参看表1-2)。
- ② 追踪熔融、蒸发等相变过程。

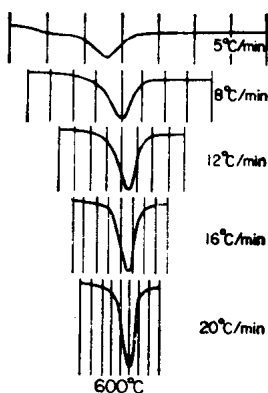
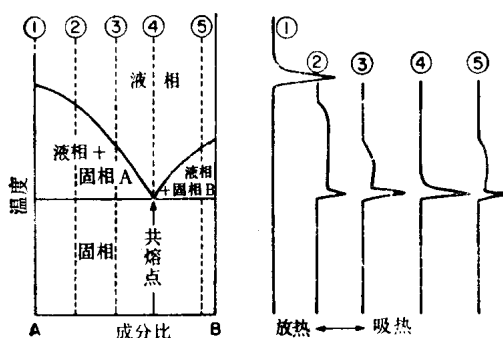


图 1-6 升温速度的变化对高岭土差热分析峰的影响

一般而言,升温速度增大时,达到峰值的温度向高温方面偏移。峰形变锐,但峰的分辨率降低,两个相邻的峰中的一个会把另一个遮盖起来。



(a) 相图

(b) 差热分析曲线

图 1-7 存在低共熔点的二组分体系的相图及差热分析曲线

存在低共熔体的情况下,其升温过程如图所示,开始是由于低共熔体的熔化而出现一锐峰,其后是出现通常固溶体所有的很宽的峰。在变化其组成的基础上测定它们的差热曲线时,可以看到在同一类转变-熔化过程中,峰的大小是连续变化的。还需进一步检查由此推得的相图是否与相律一致,是否充分地说明了差热曲线。

③ 用于分解、氧化还原、固相反应等的研究。

DTA测定实例及解释的方法

图1-7为相图测定实例, 图1-8为 MnCO_3 的DTA-TG同时分析得到的曲线, 对曲线的解释方法分别在各图的说明中加以介绍。

委托分析注意事项

当需要送样进行委托分析时应注意下列事项:

- ① 所需准备的试样量为10mg/次~100mg/次。
- ② 应标明试样的编号, 所属单位、送样人、送样时间。
- ③ 应标明试样名称, 成分(浓度、纯度等), 来源(制备或制取的方法, 特别是试样名称及成分不清楚时更应详细说明), 形状(粉末、粒状、薄膜等), 特殊性质(有无毒性、腐蚀性、吸湿性、放射性等)。
- ④ 标明测定的目的及条件(测定的温度范围、测定时的气氛等)。
- ⑤ 若有参考文献及资料, 附上。

DTA和TG联合测定, 可以得到更多的信息, 在图中见到的重量减少伴随着的氧化物组成的变化与对其进行X射线衍射所得的结果相符合, 并由此可判断存在 MnO_2 。DTA550℃时的峰对应 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ 的分解反应。第二个吸热峰 $T_{\max} = 970^\circ\text{C}$ 的氧化物状态的变化即为 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ 。

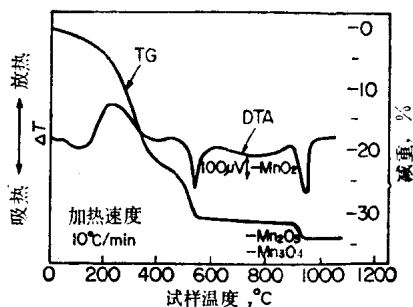


图 1-8 MnCO_3 的DTA-TG同时分析的曲线
(多孔质坩锅中)

1.4 差示扫描量热分析法

差示扫描量热分析法(differential Scanning Calorimeter DSC), 就是指对试样和参比物按一定速率加热或冷却时使他们置于相等的温度条件下, 将二者的温度差维持为零时所需要

的能量对时间或温度作记录的方法。

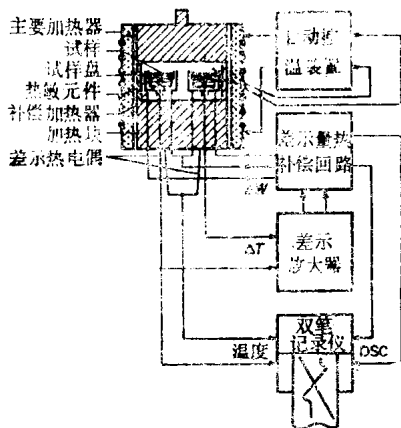


图 1-9 DSC仪器方框图

在试样一侧和参比物一侧都装有各自的热敏器件及热量补偿加热装置。当温度按既定的速率变化时，由于差动热量补偿回路的作用，双方的热量补偿加热装置所提供的电量恰恰维持两个物质的温差 ΔT 为零，为维持两物质的温度相等所需要供给的电能，在温度扫描范围内相当于试样热容量的变化，以时间作为横座标将它与参比物的温度一起记录下来。

准样，必须确保其纯度)。

1.4.1 仪器简介

图1-9给出了DSC仪器的方框线路图，其测量系统如图1-10所示有内部加热型和外部加热型两种类型。

1.4.2 测定方法

DSC测定时，将试样装在平底的金属容器（已知重量）中，将试样精确称量后盖好。将试样容器和热敏元件密封安装好。试样容器如图1-11所示有压盖型和密封型两种。

1.4.3 未知试样的热焓变化量 ΔH 的测定步骤

① 确定仪器常数

（用来确定仪器常数的标

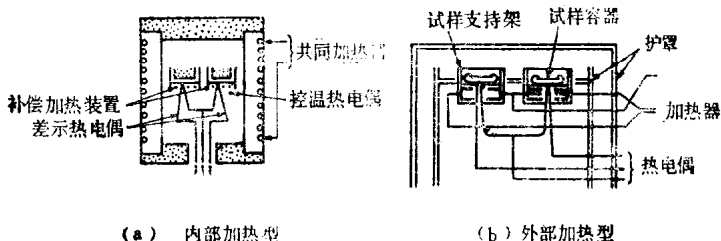


图 1-10 DSC的测量系统

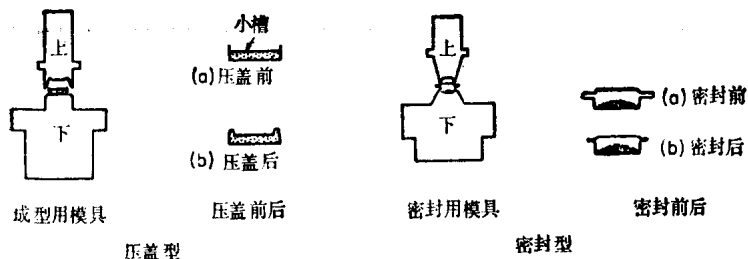


图 1-11

试样的温度发生变化时，此种变化一部分传导到温度传感装置（例如热电偶，热敏电阻等）中，另一部分则传导到温度传感装置以外的地方。因为记录仪上所显示的图形仅代表传导到温度传感装置的那部分热量变化，所以为得到试样真正的热量变化，需根据下式进行必要的校正。

$$M \cdot \Delta H = K \cdot A \quad (1-1)$$

式中 M ——试样量 (mg)；

ΔH ——每单位量的试样所对应的能量的变化 (mcal*/mg)；

K ——仪器常数 (mcal/mcal*)；

A ——峰面积 (mcal*)。

[mcal*]表示由测定图形的面积所得到的热量。为此要对已知 ΔH 的试样 M 进行测定，如能测得与 ΔH 相应的峰面积，就可以求得仪器常数 K 。

② 测定前称量未知试样的重量 M (mg)。

③ 求出峰面积 A [mcal*]。

可考虑选择下列方法中的一个方法求得峰面积。

i) 使用积分仪；

ii) 计算格数；

iii) 将记录纸剪下来称重进行计算；

④ 将数据代入 $M \cdot \Delta H = K \cdot A$ 求得试样的热焓的变化量。

峰面积与热量的换算

曲线所包含的面积若以 mm^2 为单位求之,当DSC的量程及记录纸的纸速发生变化时,图形的面积就会发生变化,因此求出面积与热量 $[\text{mcal}^\circ]$ 换算公式以便于计算。

〔例〕 设DSC的量程为 $\pm a(\text{mcal}^\circ/\text{s})$;记录仪的纸速为 $b(\text{mm}/\text{min})$ 记录纸的幅宽为 $c(\text{mm})$, $c(\text{mm})$ 相当于 $2a(\text{mcal}^\circ/\text{s})$ 。由上述可知

$$c(\text{mm}) \times b(\text{mm}) = bc(\text{mm}^2) \text{ 相当于}$$

$$2a(\text{mcal}^\circ/\text{s}) \times 60\text{s} = 120 \cdot a(\text{mcal}^\circ)$$

因而 $1(\text{mm}^2) \text{ 相当于 } 120 \frac{a}{bc} (\text{mcal}^\circ)$

1.4.4 DSC法的用途

① 求比热, 反应热、转变热。

② 用于测定结晶度、纯度、反应速度、结晶速率等。

DSC测定的实例及解释方法

(1) 热容比

可以根据DSC曲线的纵座标(Δq)值的变化与 $mc dT/dt$ 成正比而求得热容比。此处 m 、 c 、 dT/dt 分别代表试样量、比热、升温速度。空容器、参比物和试样 s_1 以及参比物和热容量已知的试料 s_2 都是在完全相同的条件下测定的,图1-12即为一DSC曲线测定的实例。在此图的某一温度 T_1 求得DSC曲线纵座标的变化值。变化值 y_{s_1} 及 y_{s_2} 是指从空白基线开始计算的值、将 y_{s_1} 及 y_{s_2} 代入下式即可求得热容比

$$\frac{y_{s_1}}{y_{s_2}} = \frac{m_{s_1} c_{s_1}}{m_{s_2} c_{s_2}} \quad (1-2)$$

已知热容的试样可以用蓝宝石。一般为提高测试精度,仪器的检出灵敏度均调节到高档(即DSC的量程刻度标示到最小值)试样用量可取使 y_{s_1} 及 y_{s_2} 接近相等的数值。

(2) 纯度的测定

纯度的测定是基于描述熔点降低的Van't Hoff式,即

$$T = T_0 - \frac{RT_0^2 x}{\Delta H_0} \cdot \frac{1}{F} \quad (1-3)$$

式中 T_0 ——纯物质的熔点；

x ——杂质所占有的摩尔分数；

ΔH_0 ——纯物质的熔融热；

R ——气体常数；

F ——温度为 T 时熔融了的试样所占的分数。

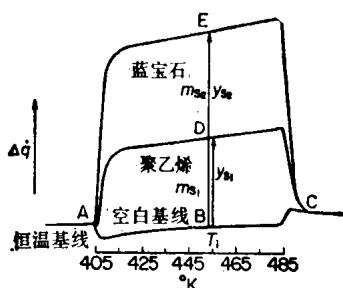


图 1-12 比热测定实例

试样：熔融聚乙烯

温度：405~485 K

Δq ：补偿的热量（若对试样和参比物供给热能的速度分别为 $\dot{q}_s$ 和 $\dot{q}_r$ ，则 $\Delta \dot{q} = \dot{q}_s - \dot{q}_r$ ）

图中温度为 T_1 时的 y_{s1} 及 y_{s2} 分别为

$$y_{s1} = \Delta \dot{q}_{s1} = \dot{q}_{s1} - \dot{q}_r$$

$$y_{s2} = \Delta \dot{q}_{s2} = \dot{q}_{s2} - \dot{q}_r$$

恒温基线：保持恒温所得到的基线

空白基线：仅仅是试样品支撑系统或者两侧都是空试样容器时升温或降温时的基线。

但此式在杂质形成固溶体时不成立。另外此式成立的前提是所有杂质与熔融了的主成分构成理想溶液。图1-13为一测定实例。

① 求出 T_1 。

T_1 的确定如图1-13中（a）所示由P点引一条与纯物质熔解曲线前一部分的斜率平行的一直线与空白基线交与一点，此点的温度即为 T_1 。（b）中的AE与前一部分的斜率平行。因而D点相