

仪 器 分 析 原 理

第 二 版

上 册

[美] D. A. 斯科格 著
D. M. 韦斯特
金钦汉 译

仪器分析原理

第二版

上册

〔美〕 D.A. 斯科格 著
D.M. 韦斯特
金钦汉 译

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 扬中县印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张15.125 字数400,000

1980年8月第1版

1987年12月第2版 1987年12月等3次印刷

印数1-5,400

ISBN 7-5323-0569-4/0·51

统一书号13119·839 定价: 3.95元

目 录

上 册

译 序

前 言

第一章 绪论	1
一、分析方法的分类	1
二、分析用仪器	3
第二章 电和电路	6
一、引言	6
二、电路电阻	16
三、简单电测量	35
第三章 基础电子学	51
一、半导体	51
二、晶体管放大器	59
三、电源和晶体管稳压器	64
四、运算放大器	68
五、噪音	83
六、读出器件	95
七、仪器和计算机的联接	98
第四章 电磁辐射及其与物质的相互作用	111
一、电磁辐射的性质	111
二、辐射与物质的相互作用	123
三、辐射的发射	132
第五章 光学光谱法仪器部件	137
一、光学光谱法仪器的部件和构造	137
二、辐射源	140
三、波长选择; 单色仪	148

四、波长选择; 滤光片	162
五、样品容器	165
六、辐射检测	166
七、信号处理器和读出装置	176
第六章 吸收光谱法引论	179
一、吸收光谱法术语	179
二、吸收测量的定量方面	182
第七章 紫外和可见吸收测量的应用	203
一、吸收物质	203
二、一些典型仪器	216
三、吸收测量用于定性分析	224
四、吸收测量用于定量分析	227
五、光度滴定法	238
六、自动光度和分光光度法分析	241
七、光声光谱法	245
第八章 红外吸收光谱法	252
一、红外吸收理论	253
二、红外仪器部件	265
三、一些典型仪器	267
四、样品处理技术	273
五、红外吸收的定性应用	278
六、定量应用	288
七、红外 Fourier 变换光谱法	293
八、Hadamard 变换光谱法	309
第九章 Raman 光谱法	316
一、Raman 光谱法理论	317
二、仪器装置	323
三、Raman 光谱法的应用	326
第十章 分子荧光光谱法	335
一、荧光理论	335

二、荧光分析用仪器	347
三、荧光法的应用	351
四、散射浊度法和比浊法	354
第十一章 原子光谱法	361
一、火焰光谱法理论	362
二、火焰特征	368
三、原子光谱法用原子化器	374
四、原子吸收光谱法	377
五、原子发射光谱法	391
六、原子荧光光谱法	399
第十二章 发射光谱法	402
一、发射光谱	403
二、电弧和火花光源	404
三、氩等离子体光源	407
四、发射光谱法用仪器	410
五、发射光谱法的应用	416
第十三章 其他光学方法	422
一、折射法	422
二、偏振法	427
三、旋光色散法和圆二向色性法	443
附录一 习题选解	450
附录二 单位换算	473

第一章 绪 论

化学分析提供关于物质样品组成的信息。有些分析结果是定性的,它能提供一些有用线索,从中可以导出样品中存在的分子或原子组分、结构特点或官能团。另一些分析是定量的,其结果是一些单位为百分数、ppm 或 mg/l 的数据。但是不管哪一类分析,所需要的信息都是通过对某种与待测组分有关的物理性质的测量而获得的。

把对测量化学组分有用的性质称为分析信号。被发射或被吸收的光、传导性、重量、体积和折射率等都是此种信号的例子。对于给定的组分来说,没有一种信号是唯一的。例如,当在电弧中被加热到足够高的温度时,所有样品中的金属元素一般都会发射紫外和可见辐射;所有荷电的组分都会导电;所有混合物中的组分都有一定的折射率、重量和体积。所以,所有的分析都需要分离。在某些情况下,这一步是在发生信号以前对样品中的各化学组分进行物理分离;在另一些情况下,是先将整个样品发生信号并加以观测,然后再将所要求的信号与其他信号分开。有些信号容易受后处理影响,而有一些则不会。例如,当把一个样品放在电弧中加热时,每种金属组分辐射的波长分布对于该组分来说都是独一无二的,因此用一个适当的器件(光谱仪)把波长分开就可鉴别每种组分而不需作物理分离。另一方面,却没有一种通用的方法可以区分钠离子和钾离子的电导。在这里,如果要想在一个同时含有这两种组分的样品中以电导作信号分析其中某一种组分,就必需作物理分离。

一、分析方法的分类

表 1-1 所示的是在分析中有用的常用信号。其中六种是与辐

射的发射或辐射和物质的相互作用有关的信号。随后的三种是电信号。最后五种是其它信号。表中还列出了以这些信号为基础的分析方法的名称。

表 1-1 一些常用的分析信号

分析信号	以测量相应信号为基础的分析方法
辐射的发射	发射光谱法(X-射线、紫外、可见、电子、俄歇); 火焰光度法; 荧光法(X-射线、紫外、可见); 放射化学法
辐射的吸收	分光光度法(X-射线、紫外、可见、红外); 比色法; 原子吸收光谱法; 核磁共振和电子自旋共振波谱法
辐射的散射	比浊法; 散射浊度法; Raman 光谱法
辐射的折射	折射法; 干涉法
辐射的衍射	X-射线衍射法; 电子衍射法
辐射的转动	偏振法; 旋光色散法; 圆二向色性法
电 位	电位法; 计时电位法
电 流	极谱法; 安培法; 库仑法
电 阻	电导法
质-荷 比	质谱法
反 应 速 率	动力学法
热 性 质	热导法和热函法
质 量	重量分析
体 积	容量分析

有趣的是, 大约在 1920 年以前, 大多数分析都是以表 1-1 中最后两种信号——即质量和体积为基础的, 因此重量法和容量法被称为经典分析方法。相反, 其它方法则被称为仪器分析法。除了发展的早晚以外, 几乎没有别的特征可以把仪器法和经典法区分开来。某些仪器技术要比经典技术更灵敏, 但是也有许多不是这样。对于某些元素或化合物的复合体系, 仪器法可能比较特效。但对于另外一些体系, 又可能重量法或容量法受到的干扰较少。对于准确度和方便性或花费时间的长短等等也同样难于一概而论。也不能说仪器方法一定要使用更复杂或更昂贵的仪器。实际上, 重量分析中所用的现代自动天平就要比表 1-1 中所列的好几种方法所需用的仪器装置都更加复杂和精致。

除了在表 1-1 第二栏所列的方法以外，还有另一组用来分离密切相关化合物的分析方法。常用的分离方法有色谱法、蒸馏法、萃取法、离子交换法、分部结晶法和选择性沉淀法。表 1-1 中的信号是用来在分离之后完成分析的。例如：热导性、体积、折射率和电导都已被用来和各种色谱法相联用。

本书将讨论表 1-1 所列的大部分方法，以及许多应用最广泛的分离方法。关于经典方法的篇幅则很少，因为它们一般都放在基础分析化学课程中讨论。

表 1-1 说明面对某个分析问题的化学家将有许多方法可供选择。分析工作所需要的时间和所得结果的质量都在很大程度上和这一选择有关。在作出选用哪种方法的决定时，化学家必须考虑待分析材料的复杂性、欲测组分的浓度、待分析样品的数目和所要求的准确度。他的决定将取决于他对各种可用方法基本原理及其优缺点的了解。发展这方面的知识是本书的主要目的。

二、分析用仪器

广义地说，化学分析仪器的作用都是把通常不能直接被人检测和理解的信号转变成可以被人检测和理解的形式。因此，可把仪器看作为一种被研究体系和科学家之间的通讯器件。

2-1 仪器的部件

不管其复杂程度如何，仪器一般最多只含有四种基本部件，如图 1-1 所示。这些部件是：信号发生器、输入换能器或检测器、信号处理器和输出换能器或读出装置。下面对这些部件作一般介绍。
信号发生器 用于从样品组分产生分析信号。信号发生器可以就是样品本身。例如：分析天平的信号是样品组分的质量；对于 pH 计来说，信号是溶液中氢离子的活度。然而，在许多别的仪器中，信号发生器都比较复杂。例如：红外分光光度计的信号发生器，除了样品以外，还有红外辐射源、单色器、光束切光器和劈裂

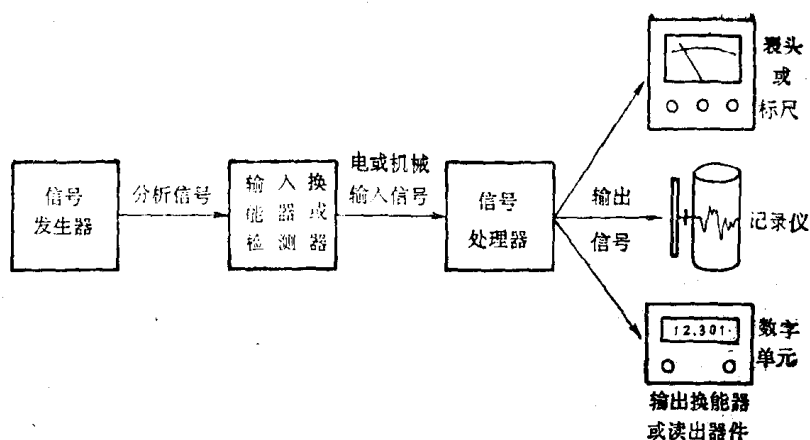


图 1-1 典型仪器的各个部件

器、样品夹持器以及辐射衰减器等。

表 1-2 的第二栏列出了信号发生器的一些例子。

输入换能器或检测器 换能器是一种把某种类型信号转变成另一种类型信号的器件。热电偶就是一个例子。在这里，热电偶把辐射热信号转变成了电压；真空气压表中的感压箱则把压力信号转变成了机械运动信号。我们将碰到的大多数换能器都是把机械信

表 1-2 仪器部件实例

仪 器	信号发生器	分析信号	输入换能器	传感信号	信号处理器	读出器件
光度计	钨灯, 玻璃滤光片, 样品	衰减光束	光电池	电流	无	电流表
原子发射光谱仪	火焰, 单色仪, 切光器, 样品	紫外或可见辐射	光电倍增管	电位	放大器, 解调制器	记录仪
库仑计	直流电源, 样品	电池电流	电极	电流	放大器	记录仪
pH 计	样品	氢离子活度	玻璃-甘汞电极	电位	放大器, 数字化器	数字单元
X-射线粉末衍射仪	X-射线管, 样品	衍射辐射	照相底片	潜象	化学显影剂	底片上的黑色象
颜色比较仪	太阳光, 样品	颜色	眼睛	视神经信号	大脑	可见颜色响应

号转变成电压、电流或电阻,因为电信号容易被放大和加工,以推动读出器件。但是请注意,在表 1-2 中最后两种仪器所转换而成的信号都不是电信号。

信号处理器 信号处理器以这样一种方式,即使其更便于读出器件加以运算的方式加工被转换而成的信号。最常见的加工是放大——即让信号乘上一个大于 1 的常数。在双盘分析天平中,天平梁的运动被指针所放大,指针的移动明显地大于天平本身的移动。照像底片的放大作用也是非常大的。在这里,一个光子可以产生多达 10^{12} 个银原子。当然电信号可以容易地被放大 10^6 或更多倍。

通常对电信号要进行许多加工,除了放大以外,信号还常被乘上一个小于 1 的常数(被衰减)、被积分、被微分、被加和或差减、或被按指数增加。别的加工还有:将其转换成交流信号、整流使其变成直流信号、将转换后的信号和一个标准信号作比较以及将电流转换成电压或相反,等等。

读出器件 读出器件是使用输出换能器使从处理器来的放大信号转变成一种可以被读出的信号。读出器件的形式有:表头、长图记录仪、示波器、指针或标尺和数字器件等。

2-2 电子学和仪器装置

仪器分析的发展和电子学的发展有密切关系。因为信号的发生、转换、放大和显示都可以用电子线路快速而方便地完成。已经发展起来许多可用来把化学信号转变成电信号的换能器,并且可对所得的电信号作极大的放大。同时,电信号也容易用表头、记录仪或数字形式显示出来。由于在实验室中有大量的电子线路,所以现代化学家面对着一个需要多少有关的电子学知识才能最有效地利用他所拥有的分析仪器的问題。我们相信,具有关于电子线路是如何工作的定性知识不仅仅是人们所期望的也是可能做到的。因此第二章和第三章讨论的主要是关于这方面的内容。随后的几章则是关于如何应用各种仪器解决化学问题的。

第二章 电 和 电 路

本章简要地复习电流定律、直流和交流电路性质及某些测量电量的方法^[1]。

一、引 言

电流是电荷有规律的运动。在金属导体里,只有电子能移动,因此,电流只跟负电荷的移动有关。在离子溶液和半导体这样的介质中,正、负组分都能移动,所以都参与电的传导。

1-1 电单位

电荷或电量的单位是库仑 C,它是把 0.00111800 克银离子转变成金属所需要的电荷。另一个单位法拉第 F 相当于 1 当量的电荷即 6.02×10^{23} 个荷电粒子。这两种单位之间的关系可以容易地根据它们的定义计算出来:

$$\frac{\text{库仑}}{\text{法拉第}} = \frac{107.87\text{gAg}^+/\text{当量 Ag}^+}{0.00111800\text{Ag}^+/\text{库仑}} \times \frac{1 \text{当量 Ag}^+}{1 \text{当量电荷}} \\ = 9.649 \times 10^4$$

电流 I 是电荷流动的速率。即

$$I = dQ/dt \quad (2-1)$$

式中 Q 是电荷。安培 (A) 是电流的单位,相当于速度为 1C/s。

空间两点间的电位 V 是将 1 个电荷从一点移到另一点所做

[1] 请参阅: A. J. Diefenderfer, Principles on Electronic Instrumentation, 2d ed. Philadelphia: Saunders, 1979; J. J. Brophy, Basic Electronics for Scientists, 3d ed. New York: McGraw-Hill, 1977; H. V. Malmstadt, C. G. Enke, S. R. Crouch, and G. Horlick, Electronic Measurements for Scientists. Menlo Park, CA: Benjamin, 1974; 和 R. J. Smith, Circuits, Devices, and Systems, 3d ed. New York: Wiley, 1976.

的功。当功以焦耳为单位, 电荷以库仑为单位时, 电位的单位为伏特(V)。也就是说, 1 伏特等于 1 焦耳/库仑。

欧姆(Ω)是阻止电流流动的电阻 R 的单位。它是 1 伏特电位产生 1 安培电流所需要的电阻。

电导 G 是电阻的倒数, 它的单位叫西门子(S), 即 $S = \Omega^{-1}$ 。

电功率 P 是每秒所做的以焦耳为单位的电功的速率, 或称瓦特 W。电子通过期间所消耗的功率由下式决定

$$P = IV \quad (2-2)$$

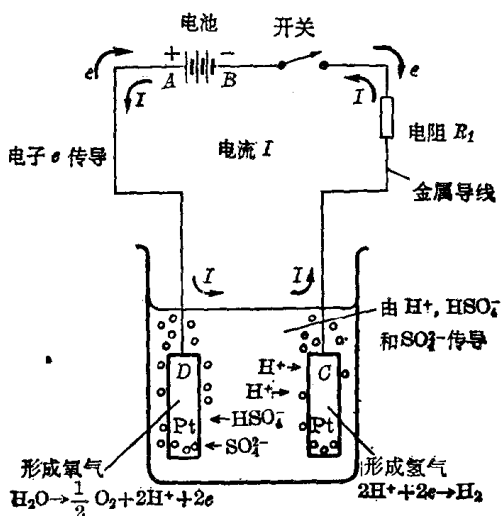
把 2-4 式代入即可得由 R 欧姆电阻所引起的损失, 即

$$P = I^2 R = V^2 / R \quad (2-3)$$

1-2 电流

如果在两个具有不同电位的点之间有一个导电的通路, 电荷就将流动直到电位差变为零为止。例如: 图 2-1 中直流电路的开关接通时, 就形成了一个电流的通路。通过这个通路电荷可以从电池的一端流到另一端, 电流将一直流到 A 和 B 两点间的电位差变为零——也即直到电池用光为止。

按照惯例, 电流的方向总是从正端流到负端, 而不管载带电流的粒子类型如何。因此在



由电化学反应传导

图 2-1 直流电路中电的传导

图 2-1 所示的外电路中, 电流以电子 e 移动的形式通过金属导体 BO 和 AD , 但是, 电流 I 的方向是从 A 到 D 到 C 到 B ; 也就是说, 电流总是被当作一种正电荷的流动。

两个铂电极(O 和 D) 及插有这两个电极的稀硫酸溶液构成了一个电化学电池。电流通过这个电池的机理完全不同于金属导体导电的机理。在这里电流流动是由于正氢离子向电极 O 的移动和负的硫酸根和硫酸氢根离子向电极 D 的移动。请注意, 由于阴离子的移动正好被电极过程所产生的带正电荷的氢离子所抵消。所以在电极周围将积累起过量的负电荷; 同样, 移到电极 O 的过量氢离子, 将被电化学过程所除去。结果是, 就电荷来说, 溶液仍然是均匀的。但是在电极 D 周围区域, 硫酸被富集, 而在电极 O 周围区域则相应减少。两个电化学反应使得金属中的电子传导变成溶液中的离子传导成为可能, 这两个反应当中的第一个是氢离子从电极 O 获得电子, 第二个是水分子在电极 D 放出电子。因此, 在这个简单的线路中存在着三种导电类型: 电子的, 离子的和电化学的。

1-3 电学定律

欧姆定律 欧姆定律的形式是

$$V = IR \quad (2-4)$$

式中 V 是线路中两点^[2]间的电位, 单位为 V 。 R 是两点间的电阻, 单位为 Ω 。而 I 是产生的电流, 单位为 A 。欧姆定律适用于电子的和离子的传导, 但不适用于通过象图 2-1 所示的电池中电极表面那样的界面的传导。

Kirchhoff 定律 根据 Kirchhoff 电流定律, 围绕线路中任一点的电流的代数和等于零。根据 Kirchhoff 电压定律, 围绕一个封闭电路的电压的代数和等于零。

下面几节我们将讨论 Kirchhoff 定律和欧姆定律在简单直流电路中的应用。

1-4 串联电路

让我们考察图 2-2 中的简单电路, 这个电路由一个电池, 一个

[2] 在第二章和第三章中符号 V 是指线路中的电位。但在第十八至二十二章中, 我们将按电化学惯例用 E 表示电动势。

升关和一个电阻串联而成。把 Kirchhoff 电流定律用到线路中 D 点, 我们有

$$I_4 - I_3 = 0$$

或 $I_4 = I_3$

注意从 D 点流出的电流和流入电流的符号必须相反。同样, 把这个定律用到 C 点, 则有

$$I_3 = I_2$$

因此, 显然在串联线路的每一点电流都相同, 或者说

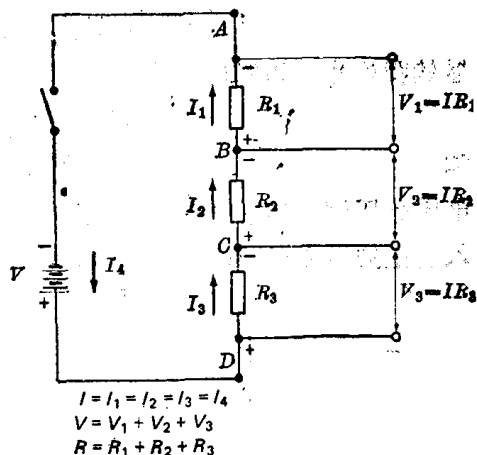


图 2-2 串联电阻器; 一种分压器

$$I = I_1 = I_2 = I_3 = I_4$$

把电压定律用到这个电路则有

$$V - V_3 - V_2 - V_1 = 0$$

或

$$V = V_1 + V_2 + V_3 \quad (2-5)$$

注意: 相对于 C 点, D 点是正的; 而相对于 B 点, C 点是正的; 最后, 相对于 A 点, B 点是正的。因此这三个电压和电池的电压相反, 故须给它们一个相反的符号。

把欧姆定律代入 2-5 式得

$$V = I(R_1 + R_2 + R_3) = IR \quad (2-6)$$

注意: 串联电路的总电阻 R 等于各个单个元件的电阻之和, 也就是说,

$$R = R_1 + R_2 + R_3 \quad (2-7)$$

把欧姆定律用到此电路的一部分 B 点到 A 点, 则有

$$V_1 = I_1 R_1 = IR_1$$

用 2-6 式除得

$$\frac{V_1}{V} = \frac{IR_1}{I(R_1 + R_2 + R_3)}$$

或

$$V_1 = \frac{V R_1}{R_1 + R_2 + R_3} = V \frac{R_1}{R} \quad (2-8)$$

显然我们也可以写出

$$V_2 = V R_2 / R$$

和

$$V_3 = V R_3 / R$$

电压分压器 串联电阻广泛地用于电子线路，用以获得作为输入电压的可变函数的电位，这类器件叫做电压分压器。图 2-3a

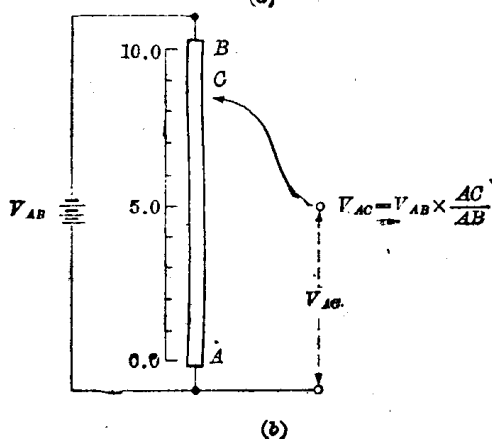
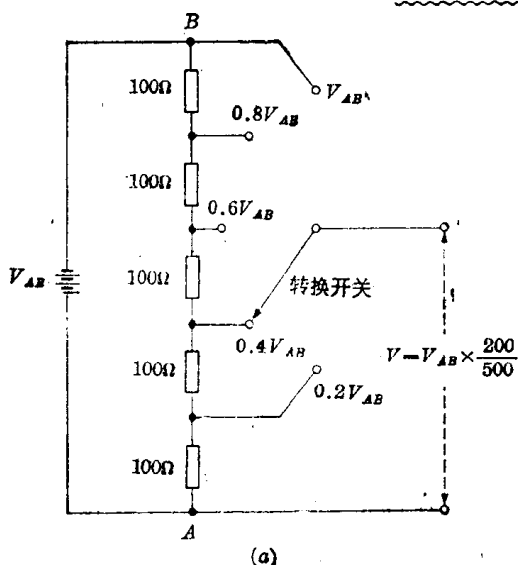


图 2-3 分压器

(a) 选择型；(b) 连续可调型(电位计)

所示是一种可提供断续增加电压的电压分压器, 另一种(图 2-3b)叫做电位计^[3], 可提供连续变化电位。

在大多数电位计中(如图 2-3b 所示)电阻是线性的——即在一端 A 和任一点 O 之间电阻是正比于那一部分电阻器长度 AO 的, 即 $R_{AO} = kAO$ 。这里 AO 用通常的长度单位, 而 k 是一个比例常数。同样, $R_{AB} = kAB$ 。把这些关系式和 2-8 式合起来即得

$$V_{AO} = V_{AB} \frac{R_{AO}}{R_{AB}} = V_{AB} \frac{AO}{AB} \quad (2-9)$$

1-5 并联电路

图 2-4 所示的是一个并联直流电路。把 Kirchhoff 电流定律用到 A 点我们得

$$I_1 + I_2 + I_3 - I = 0$$

或

$$I = I_1 + I_2 + I_3$$

(2-10)

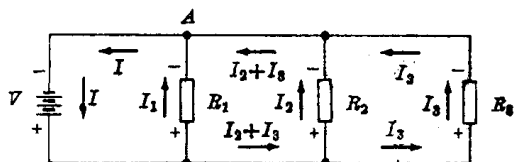


图 2-4 并联电阻器

Kirchhoff 电压定律给出了三个独立的方程式。所以对于含有电池和 R_1 的闭合电路我们可以写出

$$V - I_1 R_1 = 0$$

$$V = I_1 R_1$$

对于含 V 和 R_2 的闭合电路则

$$V = I_2 R_2$$

对于含 V 和 R_3 的闭合电路则

$$V = I_3 R_3$$

对于含 R_1 和 R_2 及含 R_2 和 R_3 的回路我们还可写出另外一些方程式。但这些方程式并非与前述三个方程无关。将这三个独立的方程式代入 2-10 式, 得

$$I = \frac{V}{R} = \frac{V}{R_1} + \frac{V}{R_2} + \frac{V}{R_3}$$

[3] 电位计这个词也是一种完整的仪器的名称, 它是一种采用线性电压分压器以准确地测量电位的仪器。

式中 R 为净电路电阻, 于是

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \quad (2-11)$$

与串联电路相反, 在并联电路中, 电导 (而不是电阻) 有加和性。也就是说, 由于 $G = 1/R$

$$G = G_1 + G_2 + G_3 \quad (2-12)$$

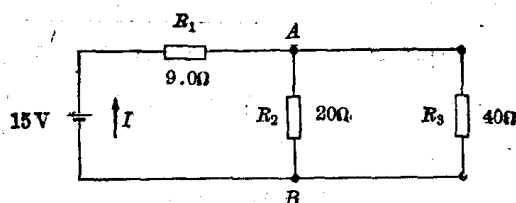
正象串联电阻构成一个电压分压器一样, 并联电阻构成了一个电流分流器。存在于图 2-4 R_1 中的电流分数为

$$\frac{I_1}{I} = \frac{V/R_1}{V/R} = \frac{1/R_1}{1/R} = \frac{G_1}{G}$$

或

$$I_1 = I \frac{R}{R_1} = I \frac{G_1}{G} \quad (2-13)$$

【例】 根据所附电路计算: (a) 总电阻; (b) 从电池流出的电流; (c) 每个电阻器中的电流和 (d) 每个电阻器两端的电位降。



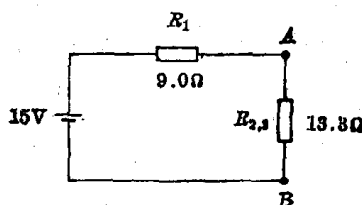
R_2 和 R_3 是并联电阻。所以点 A 和点 B 之间的电阻 $R_{2,3}$ 将由 2-11 式确定。即

$$\frac{1}{R_{2,3}} = \frac{1}{20} + \frac{1}{40}$$

或

$$R_{2,3} = 13.3 \Omega$$

现在我们可以把原来的电路还原成如下等效电路



在这里我们有两个等效的串联电阻, 且