

仪 器 分 析

查尔斯 K . 曼
〔美〕托马斯 J . 韦克斯 著
威尔逊 M . 古里克

化 学 工 业 出 版 社

仪 器 分 析

查 尔 斯 K · 曼
〔美〕托 马 斯 J · 韦 克 斯 著
威 尔 逊 M · 古 里 克

冉 顺 善 潘 德 慧 成 荣 钊 姜 新 月 等 译

化 学 工 业 出 版 社

CHARLES K.MANN
THOMAS J.VICKZRS
WILSON M.GULICK

Instrumental Analysis

Harper & Row Publishers (1974)
Neis Yosk Evarston

仪 器 分 析

冉顺善、潘德慧 等译
成荣钊、姜新月

化学工业出版社 出版

(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发行

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 25 字数663千字 印数15400

1983年2月北京第1版1983年2月北京第1次印刷

统一书号15063·3407 定价3.05元

内 容 提 要

本书是一本较全面地论述仪器分析方法的书籍。全书共分二十三章；第一至九章介绍了作为仪器分析方法的基础的电子学方面的知识；第十至十九章对光谱分析方法——光学光谱法、原子光谱法、火焰光谱法等——分别进行了论述；第二十、二十一、二十二、二十三章依次讨论了微波光谱法、磁共振波谱法、质谱法、色谱法和电化学分析法。每章结尾都列出了可供进一步学习研究推荐的推荐读物及一定数量的练习题。书末附有常用物理量符号、单位、物理常数表，重要半反应标准电势表， ^{13}C 核磁共振化学位移表及本书内容索引，书中每章前均列有本章详细目录为读者提供了方便。

本书由冉顺善、潘德慧、成荣钊、姜新月等同志翻译，由包文瀚同志审校。此书可供从事仪器分析工作的技术人员，大中专学校教师研究生、进修生等学习参考。

目 录

序言

第一章 电和电信号导论 (1)

1.1 电流、电压和欧姆定律 (1)

1.2 电路 (10)

1.3 电信号 (19)

1.4 无功元件 (27)

习题 (44)

第二章 电子系统的模型 (51)

2.1 电子学模型的性质 (51)

2.2 电子学符号和惯例 (53)

2.3 信号源模型 (56)

习题 (62)

第三章 无功网络的频率响应 (66)

3.1 电容滤波器 (66)

3.2 电感滤波器 (76)

3.3 滤波器和仪器性能 (79)

3.4 用滤波器整形波形 (81)

习题 (85)

第四章 放大与放大器 (89)

4.1 放大过程 (89)

4.2 放大器所用的符号标记 (90)

4.3 固体电子组件 (91)

4.4 面结型场效应晶体管 (95)

4.5 双极结型晶体管 (105)

4.6 真空管 (111)

4.7 金属氧化物半导体场效应晶体管 (113)

4.8 真空管与晶体管的比较 (115)

4.9 跟随放大器 (117)

4.10 小信号等效电路 (117)

37488

4.11	放大器	(133)
4.12	交流和直流放大器	(134)
4.13	用于描述放大器的符号	(139)
	习题	(141)
第五章	反馈和放大器的性能	(146)
5.1	正反馈和负反馈	(146)
5.2	反馈的类型	(150)
	习题	(156)
第六章	信号处理	(161)
6.1	信号及其传送系统	(161)
6.2	噪声	(164)
6.3	调制	(168)
6.4	信号的提升	(172)
	习题	(177)
第七章	基本测量操作	(180)
7.1	电测量原理	(180)
7.2	电流和电压测量装置	(182)
7.3	转换器及其应用	(193)
第八章	模拟仪器设计	(206)
8.1	模拟与数字的比较	(206)
8.2	运算放大器	(207)
8.3	用运算放大器进行信号处理	(216)
8.4	用模拟仪器进行自动控制	(222)
	推荐读物	(227)
第九章	数字仪器	(229)
9.1	基本概念	(229)
9.2	逻辑电路	(241)
9.3	算术运算	(252)
9.4	应用	(255)
	推荐读物	(259)
第十章	电磁辐射及其与物质的相互作用	(261)
10.1	引言	(261)

10.2	辐射作为一种波动现象	(262)
10.3	量子化的能量改变	(267)
10.4	黑体辐射	(278)
	推荐读物	(280)
	习题	(281)
第十一章 光学光谱法的仪器装置		(285)
11.1	引言	(285)
11.2	紫外-可见光区使用的仪器装置	(286)
11.3	红外光区使用的仪器装置	(316)
11.4	分光计的测量操作	(324)
11.5	分光计操作性能	(330)
11.6	干涉仪和傅里叶变换光谱	(337)
	推荐读物	(343)
	习题	(343)
第十二章 原子光谱导论		(347)
12.1	引言	(347)
12.2	原子光谱的起源	(347)
12.3	分析应用的基本原理	(357)
	推荐读物	(366)
	习题	(366)
第十三章 火焰光谱法		(370)
13.1	引言	(370)
13.2	火焰中的原子化	(370)
13.3	火焰原子发射光谱法	(378)
13.4	火焰原子吸收光谱法	(383)
13.5	火焰原子荧光光谱法	(391)
13.6	火焰技术的比较	(396)
	推荐读物	(399)
	习题	(400)
第十四章 电弧或火花发射光谱法		(405)
14.1	引言	(405)
14.2	激发	(405)

14.3 检测	(413)
14.4 样品处理	(419)
14.5 定性分析	(420)
14.6 定量分析	(421)
推荐读物	(423)
习题	(423)
第十五章 分子光谱法导论	(426)
15.1 引言	(426)
15.2 转动、振动和电子光谱的一般性质	(426)
15.3 纯转动光谱	(430)
15.4 振动-转动光谱	(432)
15.5 电子光谱	(434)
15.6 势能曲线	(435)
推荐读物	(438)
第十六章 紫外-可见吸收光谱法	(440)
16.1 引言	(440)
16.2 定量分析	(441)
16.3 定性分析	(450)
推荐读物	(460)
习题	(463)
第十七章 分子发光光谱法	(466)
17.1 引言	(466)
17.2 原理	(466)
17.3 实验研究	(473)
17.4 荧光定量分析	(474)
17.5 磷光定量分析	(477)
17.6 发光定性分析	(479)
推荐读物	(480)
第十八章 振动光谱法	(482)
18.1 引言	(482)
18.2 分子振动	(483)
18.3 拉曼效应	(486)

18.4	仪器装置	(489)
18.5	样品处理	(491)
18.6	红外光谱的解释	(494)
18.7	进一步的应用	(505)
	推荐读物	(509)
	习题	(510)
第十九章	转动光谱法	(514)
19.1	引言	(514)
19.2	微波能量的产生和传输	(514)
19.3	微波分光计	(518)
19.4	纯转动光谱	(521)
19.5	分析应用	(528)
	推荐读物	(531)
	习题	(531)
第二十章	磁共振波谱法	(532)
20.1	引言	(534)
20.2	磁旋性质	(535)
20.3	质子核磁共振在化学上的应用	(543)
20.4	其它原子核的共振	(560)
20.5	弛豫和谱线形状	(570)
20.6	磁共振仪器装置	(585)
20.7	电子自旋共振的化学应用	(604)
	推荐读物	(608)
	习题	(609)
第二十一章	质谱法原理	(613)
21.1	引言	(613)
21.2	仪器装置	(614)
21.3	中分辨质谱法的化学应用	(630)
21.4	高分辨质谱法	(647)
	推荐读物	(655)
	习题	(655)

第二十二章 色谱法	(658)
22.1 吸着过程的影响	(658)
22.2 洗脱、置换、前沿展开	(661)
22.3 色谱法中的塔板模型	(663)
22.4 色谱操作	(666)
22.5 气相色谱法	(668)
22.6 液相色谱法	(678)
22.7 薄层色谱法	(684)
推荐读物	(687)
第二十三章 电化学分析法	(690)
23.1 引言	(690)
23.2 基本概念的复习	(690)
23.3 溶液的电导	(700)
23.4 直接电势法	(704)
23.5 电势滴定	(712)
23.6 伏安法	(718)
23.7 计时电势分析法	(742)
23.8 宏观电解法	(747)
23.9 电极动力学	(752)
推荐读物	(757)
习题	(759)
附录A	(765)
单位、符号和物理常数	(765)
附录B	(768)
重要半反应的标准电势	(768)
附录C	(778)
碳-13核磁共振化学位移	(778)
索引	(780)

序 言

讲授应用技术课的教师必须不断地在实用题材和基础题材之间寻求适当的平衡。过分强调实用就会成为只是传授一些现行的方法。这种课程通常只在极狭窄的专业范围内对学生有好处，而且，所学知识的有用期限也很短。反之，过分侧重基础内容，就会使课程的基本目的不明确。很多课题具有重大基础意义，但对一个只想在实际中使用某种技术的人来说，它们却没有多大用处。在选择本书所要讨论的内容时，我们想尝试着达到这种平衡，希望所选的材料既有助于学会使用现有仪器，又可作为深入钻研和了解未来发展的基础。

在安排题材时，把讨论电子学的九章内容作为一个部分放在开头，因为这些内容对所有类型的仪器装置来说都是必不可少的。随后一部分也是九章，讨论光学光谱法。下面各章依次讨论微波光谱法，磁共振、质谱法、色谱法和电化学。

各种仪器增加的很快，这常常使学生把它们看成只是一些毫无联系的设备的组合。实际上，在各种组合中反复使用的概念为数并不多，掌握了这些概念就会大大促进对设备的有效使用。在写本书前九章时，就试图把这些重复出现的概念挑选出来，并以适合于数学基础并不雄厚的化学系低年级大学生的水平加以讨论。

把这些材料放在开头的原因在于它们对各种类型的仪器装置来说都是必不可少的，同时，也打算把它们写成一个单元。但是，由于抽象地讲述概念其效果通常不好，所以，当讨论到专门的仪器时，希望读者经常参考这些内容。为有助于读者查阅，在后面章节适当的地方都指明了应当参考的电子学部分。

在电学导论之后，讲述了戴维南(*Thévenin*)模型，可用这个模型来解释编成电压或电流，电平的信息的传递。这样做不仅有助

于讨论以下的电子学课题，而且，当安装仪器时，对充分发挥许多设备的功能，也是很重要的。由于无功现象对决定设备的工作限度极其重要，所以与导论的内容分开单写了无功网络的性质。

讨论放大过程时，对操作和所用元件都给予足够的注意，以使 学生能够了解它们在仪器中的作用。这一章并不想讲授放大器设计，而只想使学生达到能顺利阅读需用的更详细的论述的程度。讨论过放大器和放大器性能之后，就把注意力转到了各个系统的性能上，先简要地介绍了信息论的一些概念，接着讨论了噪声和可用来提高信噪比的技术。

在与本书同类的教科书中经常把基本测量操作的讨论放在开头，本书却把它放在了第七章。如果读者具有一些电压和电流准确传递方面的知识，他就会容易理解加到测量系统上的限制。因此，在 7.1 节简要地集中讨论了一下第二章中的模型，以作为讨论测量仪表的基础。在各种伏特计中愈来愈多地使用了线性放大器，示波器的应用也很广泛，所以，把有关这些内容的各节放在讲述放大器和反馈的各节之后，而不是放在前面是很合适的。因为在讨论转换器时，与讨论测量仪表时类似，也需要了解决定信息传递的因素，所以也把它放到这里讨论。把转换器集中起来讨论，会使我们注意到不同领域里的相似性，同时在本书的电子学部分和仪器应用部分之间建立起有用的联系。

因为模拟和数字仪器设计要涉及到整个系统，所以把它们放在电子学部分的末尾。运算放大器的讨论放在第八章“模拟仪器设计”中而没有放在讲述放大器的章节，因为运算放大器与模拟计算机以及一般地与模拟仪器的关系是十分密切的。在科学仪器中，运算放大器的使用很广泛，很值得充分讨论一下，如放在前面就会大大增加前几章的篇幅。另外，在讲完其它一些课题之后，再继续讲解有关前面的内容，也会对先前的讨论起到有效的加强作用。

模拟设计讨论得比较详细，但对数字设计却做不到这一点，这是由课题的性质决定的。第九章“数字仪器”只是在低年级专业学生所能理解的程度上进行了一些讨论。无论对教师进一步讨论感兴

趣的专门课题来说,还是对学生的课外阅读来说,这一章都只是一个出发点。当读者读到比较专门的教材时,或是对数字仪器有了经验时,希望本章能为他提供一个整理所学新知识的理论框架。

讲述光谱法的部分是从第十章开始的,该章叙述了电磁波谱和电磁辐射及其与物质相互作用的一般性质,这就为各种光谱法提供了一个理论框架。随后的各章(第十一章~第二十章)按照光谱跃迁能量减小的顺序讲述电磁波谱特定区域中光谱法所用的仪器装置和技术。

由于学生对光学光谱法可能最为熟悉,所以首先讨论的就是这些方法。第十一章叙述了对各种光学光谱法通用的仪器装置和测量原理。这一章很长,但由于在随后各章中能够避免内容的重复和做到叙述简洁,所以把这一章写得长一些还是有必要的。另外,有一些重要原则能同样地应用于好几种光谱法,因而放在任何单独一章里都不大合乎逻辑。举例来说,如11.5节所述,要想保证测量正确无误,分光计性能的鉴定是个关键,但是,当把光谱仪器装置分散到好几章中讨论时,性能鉴定这个题目历来都没得到足够的重视。

第十二章~第十四章讲述基于原子光谱的分析方法。基本理论是在第十二章讲述的。第十三章讲述火焰原子发射、吸收和荧光光谱法这三种紧密相关的技术。第十四章叙述电弧/火花发射光谱法。第十五章~第十八章叙述基于分子光谱的方法。第十五章简要地讨论电子、振动和转动光谱法的基本原理。第十六章讲述紫外-可见吸收光谱法。由于紫外-可见技术使用很广泛,所以这一章较长。第十七章讲述荧光和磷光光谱法。目前,这两种技术的应用还是很有限的,因而叙述得也很简短。光学光谱法的最后一章是讲述红外和拉曼(Raman)光谱法的第十八章。激光-拉曼仪器装置目前已得到采用,这就保证了拉曼光谱法将比过去得到更充分的利用,所以,较之过去的教材本书对其有所侧重。

这样安排,就把给出相似信息和需要相似仪器的方法归到一起了。例如,原子发射和原子吸收提供相互补充的数据而实际上使用同样的仪器装置,所以放在同一章讨论。电弧/火花发射光谱法与

火焰发射具有同样的理论基础，但所用仪器装置差别很大。因此，这两种技术的理论基础在第十二章中一起讨论，但分析方法却在随后的两章中分别叙述。同样，紫外-可见吸收和荧光光谱法、红外和拉曼光谱法也应分别在一起考虑。

由于微波光谱法作为一种分析技术具有很大的潜力，同时随着商品仪器供应的增多，这种技术在应用上很可能会出现飞速增长，作者写了第十九章。在这一章中叙述速调管振荡器和波导的篇幅可能显得有些长，但由于这些装置在电子自旋共振中也要用到，所以，这里写得详细一些，在磁共振那一章（第二十章）里就可以不予叙述了。

第二十章的编排与其它各章都有所不同。强调了电子自旋共振（*esr*）和核磁共振（*nmr*）之间的相似性，因为两者表观上的差别只是技术上的而并非原则上的。本章开始是关于自旋体系吸收射频能量的引言，强调指出了这是磁偶极相互作用。然后较详细地讨论了质子核磁共振的化学应用。在目前应用的核磁共振中，质子核磁共振是唯一最重要的领域，把这一部分放在本章前面，是为了使教师在时间不够时可以略去以后的各节。接着讨论的其它重要原子核的核磁共振，大部分注意力主要放在 ^{13}C 上。

有时间和感兴趣的读者可接下去阅读讨论弛豫和谱线形状的各节，其中包括交换现象和双共振。这些内容是在布洛赫方程式的框架内展开讨论的，对布洛赫方程式虽然未加推导，但也不是直接列出来的，除了向转动坐标系的兄长变换之外，在论述中没有省略任何一个重大步骤。变换后的方程式是直接写出来的。有了这个可资利用的理论，关于仪器装置的讨论就容易多了。用布洛赫方程式可以定量地解释交叉线圈探针的作用，如果不是在讲仪器装置之前先讲了理论，这一点是不可能的。最后，讨论了磁场调制，而且再次强调了*nmr*和*esr*之间的相似性；表观上的差别只不过是所观测到的谱线宽度不同所引起的。

在讨论质谱法时，我们所举出的质谱仪类型或是目前常用的，或是为了用来说明某个特定原理的。有一些仪器型式完全没有讲，有

一些应用不广的只是简要地提了一下。尽管不够详细，但对中分辨质谱的解释还是给予了足够的注意，以使化学工作者能够达到解释一个质谱图的程度。高分辨质谱一节强调了计算机在数据缩减与获取方面的作用，而且包括火花源质谱仪在无机应用方面的讨论。

第二十二章讲述色谱法时，首先讨论了有关的基本过程和影响基本过程的因素，而不涉及色谱法的类型。对塔板模型做了简要介绍，并解释了理论塔板等效高度（HETP）的测量方法。

引入这些基本概念之后，较详细地讨论了气相色谱法。着重讨论了决定色谱效率的因素。叙述了热导检测器和离子化检测器。讨论了液相色谱法，重点是色谱柱的高压操作和薄层色谱法。还讨论了决定选择固定相和流动相的各种因素。

讲述电化学的第二十三章是根据特定实验中所用电流的大小，从零电流（理想电势分析法）到较大电流（宏观库仑分析法）加以编排的。对基本概念虽然简要地复习了一下，但仍然是假定学生已经有了电化学基础知识。质量传递问题叙述得比较详细。假定学生是懂得微积分的，所以费克（*Fick*）第二定律是推导出来的，而不是直接作为假设提出来的。书中给出了费克第二定律方程式的解法，但是读者可根据情况略去这一节，而在下一节开头直接运用该方程式的解。

在讨论了质量传递和用此概念描述了几个方法之后，本章的末尾简要讨论了电极动力学。希望学生到这个时候能够明白在电化学术语中“慢”过程和“快”过程意味着什么，并能理解“可逆性”的不同含义。动力学这一节打算把这些内容汇总一下。

本书所包含的内容一学期恐怕难以讲完，但由上述可知，我们已把内容编排得使主要部分之间有相当大的独立性，可以分开来讲述。这样，在选择题目和讲授顺序方面，本书的使用者就有相当大的灵活性。

C. K. M.

T. J. V.

W. M. G.



第一章 电和电信号导论

目 次

1.1 电流、电压和欧姆定律	(1)
1.1.1 电流	(1)
1.1.2 电压	(1)
1.1.3 欧姆定律和电阻	(9)
1.1.4 电导	(10)
1.1.5 功率	(10)
1.2 电路	(10)
1.2.1 串联电路	(10)
1.2.2 并联电路	(12)
1.2.3 串并联电路	(14)
1.2.4 基尔霍夫定律	(15)
1.2.5 叠加	(16)
1.3 电信号	(19)
1.3.1 直流和交流信号	(19)
1.3.2 正弦信号	(20)
1.3.3 非正弦信号	(24)
1.4 无功元件	(27)
1.4.1 电容	(27)
1.4.2 电容对信号的影响	(28)
1.4.3 电容的串联和并联	(32)
1.4.4 电感	(33)
1.4.5 电感对信号的影响	(33)
1.4.6 电感的串联和并联	(35)
1.4.7 串联 L - C 和 L - R - C 电路	(36)
1.4.8 并联电路	(40)
1.4.9 变压器	(42)
习题	(44)