

全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材

分 析 仪 器

张	达	英	主	编	
刘	颐	荣	副	主	编
王	儒	富	副	主	编
王	其	昌	主	审	

重 庆 大 学 出 版 社

内 容 提 要

分析仪器是全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材之一。按照该系列教材的编写大纲和编写原则规定的内容,编写了60学时的教学用书。它包括紫外可见分光光度计、红外分光光度计、原子吸收分光光度计,发射光谱分析仪器、气相色谱分析仪器、液相色谱分析仪器、核磁共振波谱仪、质谱仪和电化学分析仪器等。全书共分十二章,科学性、系统性、普遍性和实用性相组合,内容深入浅出,并注意对学生进行分析仪器的基本理论知识和操作能力方面的培养。本书可供轻化工类高等学校工业分析专业及相关专业作试用教材,供化工类专业、食品专业、冶金地质专业、环保专业、生化专业、医药专业等作为教学参考书,并可供分析仪器的维修人员参考。

分 析 仪 器

张达英 刘颐荣 王儒富 等编

责任编辑 陈晓阳

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

重庆印制一厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 16 字数: 396 千

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数: 1—6000

标准书号: ISBN 7-5624-0270-1 定价: 3.21元

O·40

出版说明

由齐齐哈尔轻工学院发起并组织全国十一所轻化工类高等学校共同编写的全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材,是建国四十年来首编的统一试用专业教材。该专业教学尚无统一教学大纲和教材,多以综合性大学“仪器分析教学大纲”为参考,制定出本校该专业教学大纲及教学计划。这样就形成了同一培养目标的同专业学生,专业教学标准则差异很大。近年来各院校招生数逐渐增加,为保证专业教学质量和标准,轻化工院校于1987年6月联合申请制定专业教学统一大纲,编写统一试用教材。经轻工部教育司审议,于1987年12月批复同意列入轻工业部教材编审计划,并经国家教委批准列入国家高等学校教材出版计划。

齐齐哈尔轻工学院、北京化工学院、郑州轻工学院、北京轻工学院、大连轻工学院、沈阳化工学院、成都大学、湖北工学院、四川建材学院、桂林冶金地质学院、辽阳石油化工专科学校全体参加系列教材编写的同志,于1987年1月在齐齐哈尔轻工学院召开了第一次全体会议,充分讨论了统编教材教学大纲及教材详细内容、结构、编写计划、编写分工;同时经民主协商确定了各门教材的主编、副主编;拟请本专业国家著名学者任主审(详见各教材),会议经认真讨论选举出该系列教材编审委员会,其组成如下:

主任委员:张绍衡;

副主任委员:史景江、于世林。

委员:马熙中、王儒富、钟洪辉、谢连、郭德济、张达英、刘颐荣、李寅蔚、夏心泉、赵恒密、高文素、庄稼、孙洪飞、廖兴兰。

本次会议确定了该系列教材包括五种书,名称为:色谱分析法、波谱分析法、光化学分析法、电化学分析法及分析仪器。会议通过了本系列教材编写原则,即突出新内容、新技术及新方法,破除旧教材传统观念;突出培养实践能力的内容,理论与实践并重,破除重理论轻实践的观念;突出教材应用范围的广泛性,破除理论脱离实际;突出教材内容的轻化工特色。

此后,于1988年7月在北京化工学院又召开了有各门课主编、副主编及部分主审先生参加的主编会议,对前段编写初稿进行认真细致地审查,批复了修改意见,返编写者再行修改。

1988年9月在齐齐哈尔轻工学院又召集了有全体编写者和各门教材主审先生参加的综合审稿会议,会议认真讨论了书稿编写质量、听取了主审先生的审查意见;讨论了有关出版事宜,提出最后精益求精修稿要求。再经两个月时间精修,于1988年11月完成本系列教材清稿。

这套工业分析专业系列教材尽力推举各院校从事专业教学多年有经验的教师编写,其中绝大多数编者具有副教授以上的职称,少数青年教师也为专业教学中的骄子,具有五年以上教学经验并有显著教学成绩。为编出高质量教材大家精诚团结,竭力而为之。但是,由于任务重,难度大,参编单位多,组织领导缺乏经验,并限于我们编写者思想水平与业务水平之故,本系列专业教材存在的失误及不足在所难免,恳请读者提出批评指正,不胜感谢。

本书——《分析仪器》是系列教材之一,第一章由张达英、谢连(大连轻工学院)编

写；第二、五、八章由齐齐哈尔轻工学院张达英编写；第四章由成都大学王儒富编写；第六、十一章由北京化工学院刘颐荣编写；第九章由北京化工学院赵邦荣编写；第三、七章由大连轻工学院王云翔、张秀玲编写；第十章由齐齐哈尔轻工学院钟国亮编写；第十二章由桂林冶金地质学院田松柏编写。

序

分析仪器是对物质世界的微观和宏观存在状态及其变化规律进行观察、测量和分析的重要工具，在现代化工业中，特别是在轻化工工业中，它已成为生产过程控制、产品检验、质量保证与监督，提高产量及节约消耗所必不可少的重要技术手段。

分析仪器是一种综合性的高技术产物，它的发展与现代科学技术发展存在着相互依赖、相互促进的依存关系。物质在物理或化学性质上的差异以及对物理化学信息选择性的响应都常常被利用为信息源而演化出新一代仪器。近年来，由于电子学、微电子技术、计算技术、激光技术、超导技术、光纤通信技术、新型材料技术、机器人及人工智能软件的发展，促使了分析仪器的自动化、智能化。一般地说分析仪器每隔2~3年便会推出一种新的型号来取代旧的型号，国际上一个分析仪器公司在5~6年内便会淘汰百分之五十型号的仪器。

我国分析仪器的制造和使用水平在八十年代初、中期发展最为迅速，在轻化工行业中这种变化更为显著。为了适应这种变化，迫切需要有一部能用来全面学习轻化工常用分析仪器的教材。由齐齐哈尔轻工学院、北京化工学院、大连轻工学院、成都大学和桂林冶金地质学院等联合编著的这本分析仪器教材系统地介绍了这个领域中常用的分析仪器。该书在论述各种分析仪器工作原理和基本概念的基础上，根据不同仪器的简繁程度，从“仪器”的角度，对仪器的组成、部件、典型电路作了深浅适度的介绍。所选择的典型仪器型号、部件和电路基本上反映了国内轻化工行业的先进水平。在教材中虽然没有单纯追求最尖，最新的分析仪器信息，但不少典型仪器仍代表了当今国际先进水平。

这部教材的出版不仅对轻化工行业，而且对石油、石油化工、冶金、地质、煤炭、医药、农林牧渔、环境保护等行业培养分析人才将起重要作用。也有助于解决目前部分存在的分析仪器装备水平与使用维修水平的矛盾。

王 其 昌

一九八八年十二月

目 录

第一章 绪论	1	第六节 数据处理装置	109
第一节 分析仪器特点及一般结构	1	第七章 高效液相色谱仪	115
第二节 分析仪器的分类	4	第一节 高压输液泵	116
第三节 分析仪器的的发展趋势	5	第二节 梯度洗脱装置	119
第二章 紫外-可见分光光度计	7	第三节 进样装置	120
第一节 测量原理、结构和分类	7	第四节 检测器	125
第二节 基本光学组件	8	第八章 核磁共振波谱仪	133
第三节 四种类型的分光光度计	18	第一节 核磁共振基础知识	133
第三章 红外分光光度计	31	第二节 核磁共振仪的主要部件和电路	138
第一节 概述	31	第三节 脉冲 Fourier 变换 NMR 谱仪	148
第二节 双光束分光光度计的光学系统	32	第九章 质谱仪器	154
第三节 附属装置	43	第一节 质谱仪器的分类	154
第四节 样品装置	45	第二节 质谱仪器的组成部分	156
第四章 原子吸收分光光度计	49	第三节 色谱/质谱联用仪	160
第一节 原子吸收分光光度计的原理与基本组成部分	49	第四节 碰撞活化及质谱/质谱	175
第二节 光源	50	第五节 质谱仪器上的其它附件	176
第三节 原子化系统	51	第十章 离子选择性电极测量仪器	178
第四节 光学系统	55	第一节 离子选择性电极测量仪器的技术要点	178
第五节 电子学系统	58	第二节 离子选择性电极测量仪器的电路原理	184
第六节 WFD Y ₂ 型和 AA-670 型原子吸收分光光度计	61	第十一章 极谱分析仪器	207
第五章 发射光谱分析仪器	66	第一节 极谱仪的原理与构造	207
第一节 原理、结构、分类	66	第二节 笔录式极谱仪	210
第二节 激发光源	67	第三节 示波极谱仪	213
第三节 摄谱仪	70	第四节 交流极谱仪	221
第四节 光谱投影仪和测微光度计	78	第五节 方波极谱仪	223
第六章 气相色谱仪	82	第六节 脉冲极谱仪	225
第一节 概述	82	第七节 控制电流极谱仪	226
第二节 进样系统	84	第十二章 库仑分析仪器	232
第三节 色谱柱和柱箱	85	第一节 仪器原理与组成	232
第四节 气相色谱仪常用检测器	87	第二节 典型的库仑分析仪器	239
第五节 温度控制器	103		

第一章 绪 论

分析仪器是分析化学中仪器分析方法使用的仪器。仪器分析方法和分析仪器作为现代科学进步的支柱，占有极重要的地位。正象今天整个分析化学一样，仪器分析及分析仪器的应用并不局限于化学领域，而是渗透到很多学科领域之中。诸如，与技术发展或生产现场等科学技术有关的领域（如石油、化工、地质、煤炭、冶金、空间科学及国防工业等），以及水文气象、农业、医学、临床医学、卫生学、食品化学、环境科学等与人类生活和健康有关的非常广泛的基础·应用领域。而新的仪器分析方法的开发，还会给技术和科学带来新的质的变化。为了达到开展新的研究与发展新技术目的，又要求研究出更多更新的分析仪器。

第一节 分析仪器特点及一般结构

一、分析仪器特点

分析仪器特点与仪器分析方法有着密切关系。仪器分析是本世纪初发展起来的一类分析方法，又有“近代分析法”之称；与化学分析相比较，也可叫做“物理分析法”或“物理化学法”。不同的仪器分析方法涉及的物理或物理化学原理和物质的物理或物理化学性质不同，仪器所测量的与物质组成及结构有关的光、电、热、声、磁等物理量不同，因而仪器的设计原理也不同。分析仪器品种多、涉及的原理多，渗透的知识领域广。

仪器分析方法原理阐明了该方法中的物理化学参量与样品物质的组成及结构间的关系，确定了被测量、必要的数据处理过程及显示量。这些，就是仪器设计的重要依据。因此，同一方法中使用的仪器，虽然型号很多，之间的差异很大，但往往表现出具有许多重要共性，而差异又明显地体现出分析仪器的技术进展。

分析仪器的技术进展无一不表现出科学技术发展对它的促进作用，它是在物理、化学、测量、计算技术、材料、工艺及电子学等最新成就基础之上发展起来的。尤其是，在70年代后微处理机的出现和普及，软件的日益灵活使分析仪器又出现了原理先进、技术密集、多功能、自动化和智能化等新的特点。

大多数分析仪器是采用电子技术来测量非电量（物质成分、结构以及物理或物理化学特性）。物质成分和性质的电参量转换见表1-1。

采用电子技术测量非电量的优点是：电子元器件的灵活性及通用性强；测量范围宽，改变量程容易；灵敏度高、准确、速度快；便于进行遥测遥控和集中控制；便于接入过程控制的调节系统中，实现智能化自动控制。

二、一般结构

尽管分析仪器种类繁多，涉及的原理不同，但由于采用电子技术测量非电量，一般结构基本相同。它由信息源、测量系统、供电系统及机械系统等组成。

表1-1 物质成分和性质的电参量变换

仪器类别	被测量	工作原理	变换后的电参量	应 用 举 例
电化学式	离子浓度 离子活度 输 率 电离系数	原电池电势 浓差极化 离子迁移	电 动 势 电动势及电流 电 导 率	电位滴定, pH计 电流滴定, 极谱仪 电导滴定, 浓度计
	反应速度 含水率 气体成分 金属的定量	反 应 热 电 导 率 电导理论 控制电位电解	电 动 势 电 容 电 导 率 电 量	温度滴定 水分计 CO ₂ 、CO、SO ₂ 微量分析 库仑法分析仪器
热学式	气体成分	燃 烧 热 燃 烧 热 热 导 率	电 动 势 电 阻 电 阻	H ₂ O表、CO表 乙醇及酒精表 H ₂ O、CO ₂ 、CO、SO ₂ 表
	温 度 重 量	热 效 应 热重效应	电 动 势 电 动 势	差热分析仪 热天平
磁 式	气体成分 金属的定量 电磁辐射 能的吸收	导 磁 率 导 磁 率 核磁共振	电 阻 电 感 高频电压	O ₂ 、N ₂ O ₂ 、NO ₂ 表 磁性分析 核磁共振波谱仪
光学式	透射光强度 发射光谱强度 发光强度	物质对单 色光吸收 元素谱线特征 荧光和磷光	电 流 电 流 电 流	分光光度计 发射光谱分析仪器 荧光计、磷光计
电磁场式	离子的 m/e	离子流在电场、 磁场中的弯曲	电 流	质谱计
色谱仪	物质成分	分配、吸附、 渗透、交换	电阻、电容、 电导、电流	色谱仪
物性分 析仪器	湿 度	干湿温度计 的 理 论 露点温度计 的 理 论	电 阻 电 阻	干湿球湿度计 露点湿度计
	粘 度	粘性摩擦 粘性摩擦 音的衰减系数	电 功 率 电 感 率 电 频	回转式粘度计 面积式粘度计 音响式粘度计
	密 度	压 力 机械位移	电 感 率 电 频	气泡式密度计 浮子式密度计
其 它	气体成分	介电常数 音 速	电 容 率 电 频	H ₂ 表 CO ₂ 、H ₂ 、N ₂ 表(音响式)

(一) 信息源

信息源可以是被测试样本身(如加热的钠原子发出的黄色辐射),也可以是包括试样在内的信号发生器系统(如在分光光度计中,信息源由光源、单色器和样品吸收池等组成光能转换装置,提供被测光信号)。

(二) 测量系统

测量系统包括:非电量的接收与电转换装置(如光电管,它接收光信号,并将光信号转换成与光强成正比的光电流);放大与调整,对非电量接收与电转换装置输出的微弱电信号进行放大,并根据显示系统的技术要求对信息进行调整的处理系统;显示系统可以是电磁式表头、数字面板表、荧光屏、记录纸带等对放大调整系统的输出给出可见数量变化显示;控制单元,产生与处理控制仪器协调工作信号并通过伺服机构对仪器工作进行控制。

(三) 供电系统

供电系统为变换器和测量电路等供电,它提供稳定的直流电压、交流电压源和高压电源等。

(四) 机械系统

机械系统包括仪器的机械机构和结构,以及各种机械装置(采样装置及样品处理装置等)。

由于分析仪器的一般结构基本相似,因而也有共同的技术指标,如灵敏度、稳定性、线性范围、选择性和精度等静态性能指标,以及响应时间等动态性能指标。下面对主要技术指标略加说明。

灵敏度和检测极限。灵敏度指仪器的输出量与输入量之比。对于非线性的特性,则为输出量对输入量取导数,即:灵敏度 $S = dR/dQ$,式中, R 是输出量, Q 是输入量。比值越大,表明仪器越灵敏,即被测量有微小变化时,仪器就能产生足够的响应信号。

检测极限指仪器能确切反应输入量的最小值,通常定义为两倍噪声与灵敏度之比,可表示为: $D = 2N/S$,式中 N 为噪声, S 为检测器灵敏度。此外还有被检测对象(或适用范围)和量程等指标。大部分线性分析仪器对环境条件和样品条件有明确规定。

稳定性是指在规定的条件下输入保持不变,在一定时间连续运行中,仪器保持示值不变的能力。常用单位时间(时、日等)仪器漂移满量程值的百分数来表示。另外还用环境稳定性这一性能指标。它是指仪器抗环境条件(如气压、气温、湿度、磁场、电场等)干扰的能力,一般仪器对环境条件都有具体要求。有的分析仪器用漂移、波动、噪声和重复性来表示稳定性特征。

线性是指仪器的输出与输入成比例,也就是输出与输入是一次函数关系,其特性曲线是一条直线。线性的反义词是非线性,在分析仪器中是指仪器的输出与输入不是简单的一次函数关系,或其特性曲线不是一条直线,常用线性偏差,即规定的线性范围内满量程的 $\pm\%$ 表示。

选择性表示分析仪器区分待分析组分与非待分析组分的能力,用选择性系数表示该能力的大小。选择性系数定义为取得相等的输出信号时,非待分析组分的含量变化 ΔC_m 与待分析组分含量变化 ΔC 之比,可以表示为:选择性系数 $K = \Delta C_m / \Delta C$ 。

精度和误差(一般指相对误差)是同一问题的不同表示方法,一台仪器精度低或高,实际上也就是误差大或小。分析仪器误差是指仪器示值与实际值之间的差异程度,而所谓精度是说明示值与实际值相吻合的程度,误差越小,精度愈高。目前习惯上把分析仪器的精度由

高至低分为1.0、1.5、2.0、2.5、4.0、5.0、6.0、10.0、15.0、20.0等十级。基本误差是指在所规定的使用条件下仪器的测量误差，在仪器精度等级前加上“±”号和“%”号即构成仪器的基本误差，如精度等级为1.0、1.5的仪器，其基本误差相应为±1.0%和±1.5%。

响应时间是表达当被测信号发生变化后，仪器输出信号跟随变化的快慢。一般以被测信号发生变化时开始到仪器响应达到最后指示值的90%时所需要的时间，单位为s。另一种表示方法是仪器响应到达最后指示值的63.2%时所需要的时间，也称为时间常数，单位为s。

第二节 分析仪器的分类

分析仪器分类是个十分复杂的问题，根据不同的需要，仪器分类也不同，目前国内外对分析仪器分类尚未统一。本书按照仪器分析方法将分析仪器分为光化学分析仪器、电化学分析仪器、色谱分析仪器、核磁共振波谱仪和质谱仪器等五类。

一、光化学分析仪器

物质的吸收光谱和发射光谱与被测物质的含量、结构等有着密切关系。测量吸收光谱的仪器包括紫外-可见分光光度计、红外分光光度计和原子吸收分光光度计等。发射光谱分析仪器包括激发光源、光谱仪（摄谱仪）、光谱投影仪及测微光度计等。

二、电化学分析仪器

电化学分析仪器是根据物质在溶液中的电化学性质及其变化来进行分析的仪器，它以电导、电位、电量等电化学参数与被测物质含量之间的关系作为计量基础。根据所测电化学量的不同，电化学分析仪器分为电导式仪器、电位式仪器、电解式仪器、库仑（电量）式仪器和极谱仪等。

三、色谱仪器

色谱仪可使混合物分离为各单个组分，然后依次进行检测。它具有灵敏、多用、简便等特点。本书主要介绍柱色谱分析仪器，根据柱的流动相不同分为气相色谱分析仪和高效液相色谱仪。

四、核磁共振波谱仪

核磁共振波谱仪是基于具有核磁性原子在静磁场中，吸收相应稳定频率电磁波现象来研究物质结构的分析仪器。根据仪器工作方式的不同分为连续波核磁共振波谱仪和脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪。固体高分辨核磁共振波谱仪正处于发展过程，将来可能成为一个新的分支。

五、质谱分析仪器

质谱仪是测定各种物质的原子、分子质量的电磁式仪器，是研究物质成分（元素、同位素或化合物）及物质结构不可缺少的重要分析工具。它的种类很多，但其工作原理都是基于带电粒子在电场、磁场或电与磁的组合场的作用下，使这些带电粒子按其所具有的质荷比，在

空间或时间上产生分离,分别测量这些分离的带电粒子,并通过数据处理就可获得被测样品的有关信息。

以上五类属于常用分析仪器,是本书的基本内容。

第三节 分析仪器的发展趋势

分析仪器制造业出现已有一百多年,但真正地发展还是在40年代以后。尽管它的历史很短,但其产品类别及质量进展之快、应用领域扩展之迅速,都是十分惊人的。总的发展趋势随着基础理论研究和科学技术的发展,可归纳为以下几个方面: (一) 利用最新科研成果,采用先进技术、先进元器件、先进工艺和新材料不断提高仪器质量; (二) 利用微机和软件不断改革仪器构型,降低成本,使分析仪器向着高灵敏度、高分辨、高稳定性、高精度、多功能,全自动的智能型发展; (三) 开发新原理的分析仪器。分析仪器的发展趋势在各类分析仪器中又表现出各自的特点。

一、光化学分析仪器

对于光电直读型的分光光度计和光电直读光谱仪,在采用先进技术和组件方面表现为:全息光栅正在迅速取代机刻光栅;数字显示正在迅速取代表头指针显示;电视显示和电子计算机绘图初露锋芒;电视型光检测器已开始采用;激光光源开始用于光声光谱仪。在仪器构型方面:电子计算机控制的分光光度计日见增多;双波长分光光度计发展迅速;快速扫描分光光度计陆续问世;光声光谱仪复活并在固体样品分析和表面物理研究方面取得了好的效果。

在开发新原理方面:干涉调制快速傅里叶变换型光电直读光谱仪为光谱仪技术进展指明了方向。

二、电化学分析仪器

目前电化学分析仪器在以下两个方面的进展比较突出:

1. 应用其它领域的新成就革新电化学分析技术:如将光化学应用于极谱,发展为光极谱;激光溶样进行极谱检测成为激光极谱;利用脉冲技术发展脉冲极谱;利用催化机理制成选择性酶电极;利用薄层电化学原理发展了膜电极和薄膜电池,从而产生膜电位概念和薄层电化学分析;用镀膜技术制成薄层敏感选择性电极;快速傅里叶变换也开始应用于极谱等。

2. 将电化学分析仪器与微处理机联用或制成微处理机控制的自动化测量智能型仪器。

三、色谱分析仪器

1. 气相色谱仪发展趋势有三个方面:①应用高效高速分离技术(毛细管柱和微粒填充柱的使用),改良进样装置(采用多种多样进样器)和改善检测器性能;②发展微处理机控制的智能型色谱仪;③扩大气相色谱仪与其它分析仪器(质谱仪、红外分光、原子吸收等)的联用。

2. 液相色谱仪发展趋势表现在四个方面:①继续提高高压泵、梯度洗脱装置及进样器等部件的性能;②发展微处理控制的智能化色谱仪;③改善现有的紫外吸收、差示折光、荧光检测器和开发新型检测器;④研究应用高效柱(微型柱及毛细管柱)和超临界流体流动相。

四、核磁共振波谱仪的发展趋势

1. 傅里叶变换核磁共振波谱仪发展迅速,它解决了 ^{13}C 的分析问题和弛豫时间 T_2 的测量。其次是超导谱仪的发展,给生物大分子、活体组织的鉴定提供了可能性。

2. 不断引入新技术和新方法:①噪声激发傅里叶变换波谱法,即用某个频率范围的随机噪声来激发整个光谱,使灵敏度和分辨率互不受牵制,能分别调整到最佳值。②利用魔角自旋和脉冲窄化序列,如WAHUHA脉冲序列,是由Waugh、Huber和Haeberli三人提出的方法,可以实现固体高分辨核磁共振;用上述两个方法可以人为地消除固体内部存在的强烈的偶级—偶级作用,使固体谱线变窄达到分析目的;③二维核磁共振波谱学,在静磁场上叠加一个具有线性梯度的磁场,从而获得样品每个截面和某种核的分布图象。这一方法特别适用于测定固体物质和生物样品的核磁共振分布,这个领域有广阔的应用前途。

目前人们对核磁共振波谱仪的发展,希望有两个方向,一个方向是普及,另一个方向是提高。从普及的角度讲,是发展有实用性的易于操作的廉价商品仪器。从提高角度讲,加强科研用的谱仪的生产与提高,不断采用新技术研制新品种,同时加强软件的研制工作。

五、质谱仪

从70年代起,大部分质谱仪都已和计算机联用进行质谱数据的采集与处理。其发展特点如下:1.自动化程度高,许多仪器运行实行无人管理(如Varian公司的MAT44、MAT250和MAT260等)。2.采用程序控制离子进入磁分析器的入射角来达到纵向聚焦(如Du-Pont公司的21-490系列);用程序控制入射离子能量以使高质量数时也能得到高分辨率(Hewlett-Packard公司采用的),这些属于操作性能方面的改善。3.数据处理专用化。76年以来大多数计算机可采用前/后合技术以便最大限度地提高实现真正的实时处理,不损失信息,数据库技术也日益完善。(四)重视应用软件的研究。目前主要使用的有对话式语言(如BASIC)和程序语言(如Fortran)预计将来可能形成质谱仪的专用语言。

参考文献:

- [1] 陈国珍、黄贤智、刘文远、郑朱梓、王尊本编著,分光光度法,原子能出版社,1983年5月。
- [2] 北京分析仪器厂、北京师范大学物理系编译,核磁共振波谱仪及其应用,科学出版社。
- [3] [法]M.L.马丹, G.J.马丹, J.-J.戴尔布尔著,蒋大智等译,实用核磁共振波谱学,科学出版社,1987年。
- [4] 季欧编,质谱分析法,原子能出版社,1978年11月。
- [5] 徐培方、王正猛编,电化学分析,地质出版社,1985年11月。
- [6] 寿曼立编,发射光谱分析,地质出版社,1985年10月。
- [7] 林守麟编,原子吸收光谱分析,地质出版社,1985年11月。
- [8] 王宗明、何欣翔、孙殿卿编,实用红外光谱学,石油工业出版社,1982年4月。
- [9] [捷]奥·米克斯主编杨文澜等译,色谱及有关方法的实验室手册,机械工业出版社,1986年9月。
- [10] 王德云编,分析仪器电子技术,机械工业出版社,1984年3月。

第二章 紫外-可见分光光度计

第一节 测量原理、结构和分类

分光光度计是产生和利用单色光照射样品，并测量单色光通过透明样品前、后的入射光及透射光能量的仪器。光能变化是由单色光与物质发生作用引起的。单色光通过透明介质时，表面对入射光产生反射、折射作用；物质内部产生吸收、散射作用；对于荧光物质还将产生荧光。这些作用是单色光减弱的因素，而吸收作用是主要的。

物质吸收单色光对波长（或频率）有选择性。从量子理论中知道，一个原子或分子的能态是一定的，从一个能态变到另一个能态都需要一定的能量。如果此能量是由照射到物质的光来提供，被吸收光子的能量 $h\nu$ （ h 为普朗常数； ν 是光子频率）必须等于两个能态间的能量差 ΔE ，即

$$h\nu = \Delta E \quad (2-1)$$

分子具有三种类型的内能：电能、振动能及旋转能。不同类型内能的能态变化（跃迁）所需光子的频率范围是不同的。频率范围就是单色光的波长范围（波段或工作光谱区）。电子跃迁对应在紫外-可见光波段（10~400nm 和 400~800nm）；振动跃迁对应在近红外（0.8~2.5 μ m）和红外（2.5~25 μ m）波段；旋转跃迁对应在红外和远红外（25~400 μ m）波段。研究吸收光子的频率可得到有关物质特性的信息，从吸收光子的数量又可得到反映在特定条件下物质分子或原子的数量信息。

一、单色光的吸收定律

研究物质对单色光产生吸收作用时，应将单色光与物质的其它作用控制到最小或恒定不变。在这样条件下，单色光通过透明的稀溶液时，溶液对光的吸收遵守光的吸收定律，即

$$\log \frac{P_0}{P} = A = \epsilon b C \quad (2-2)$$

式中： P_0 为入射光能量； P 为透射光能量； A 为吸光度； b 为溶液的光程； C 为溶液中溶质的浓度（mol/l）； ϵ 为波长 λ 的单色光的摩尔吸收系数， $P_0/P = 1/T$ ， T 为透射比（透光度或透射率）。当 C 以g/l为单位时，用 a 代替 ϵ ， a 为吸光系数。

当样品溶液的光程固定时，溶液的吸光度 A 正比于吸光成分的浓度，称为比耳定律。当浓度固定时， A 正比于溶液的光程长度，称为朗伯定律。若光程和浓度都固定时， A 、 T 或 a 随波长 λ 而变化，见图2-1。

二、分光光度计的组成单元

分光光度计的基本结构见图2-2。它由光源、单色器、样品吸收池、光电转换、放大调整及显示等部分组成。这些单元是实现测量原理所必须的，具体结构由仪器的类型决定。

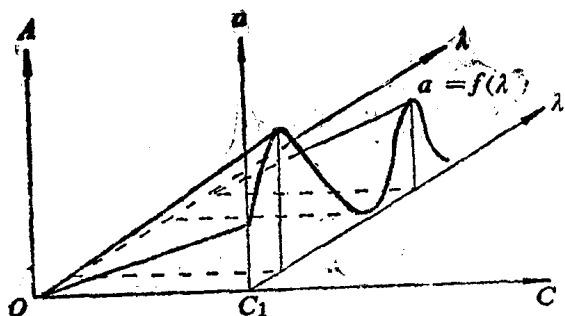


图2-1 $A=abC$ 的三维图示

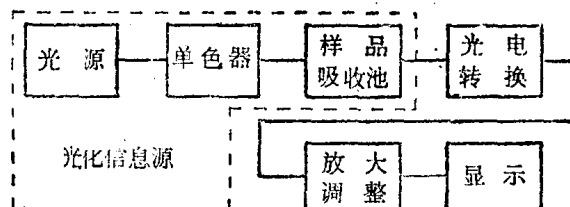


图2-2 分光光度计的方框图

三、分类

对分光光度计的分类，目前还没有一致的方法。按仪器分析方法和工作光谱区将分光光度计在本书中分为三类：紫外-可见分光光度计，红外分光光度计和原子吸收分光光度计。

本章主要讲紫外-可见分光光度计。目前对它的分类也不统一，在本章中粗略地分为四个亚类：单波长单光束分光光度计、单波长双光束分光光度计、双波长分光光度计及计算机控制的分光光度计。前三种仪器都可以实现计算机控制，所以计算机控制的仪器不能单独算作一种类型，这样编排的目的是为了体现出分光光度计在技术上的发展趋势，不久分光光度计都要实现计算机控制的自动化和利用计算机进行数据处理。

第二节 基本光学组件

一、光源

仪器中用单色器从光源的复色光里色散分离出来的单色光在紫外和可见光谱区内，波长及发光强度必须是连续可调、重复性好、稳定的窄带光。能满足上述要求的灯或发光物体才能作仪器的光源。

紫外-可见分光光度计用钨灯、碘钨灯、氙灯、氢弧灯作光源。

(一) 钨灯和碘钨灯

钨灯发出的光主要是可见光，其次是红外光（红外光占总发光强度的15~20%）。特点是光强、价廉、经久耐用。

碘钨灯是在钨灯中加入适量的碘，泡皮用硅氧玻璃或石英制成的。发光效率和使用寿命都优于钨灯。波长范围大约为320~2500nm。两种钨灯在使用时，样品与光源之间要加红外吸收滤光片消除红外光。

(二) 氙灯

它是一种高压气体放电光源。波长范围约为200~700nm。

(三) 氢弧灯和氘灯

这两种灯是最常用的紫外光源。对紫外光源，由于外壳材料限制了透射光波段的下限，外壳材料为石英的氢灯只能达到200nm；熔融二氧化硅的可达到185nm。波段范围也很窄，400nm以上的光基本没有。因此，紫外-可见分光光度计，常备有钨灯和氢灯两个光源。从紫外到可见的光谱扫描中跨越在两个光谱区，中间必须切换光源灯。

二、分光元件

分光元件包括滤光片、棱镜和光栅。

(一) 滤光片

滤光片的特点是透射率随波长变化陡峭,以某一波长为界,能透射的波长有很高的透射率,对不能透射的波长透射率很低(不透光)。 $\lambda > \lambda_0$ 的光可以透过的滤光片称为长波通滤光片; $\lambda < \lambda_0$ 的光可以透过的滤光片称为短波通滤光片;以 λ 为中心波长 $\Delta\lambda$ 范围内光可以透的滤光片称为带通滤光片。带宽很窄的带通滤光片可做固定波长的单色器,性能通常都不理想。一般情况下,主要用它消除干扰波长的光。

滤光片按滤光机理来分有:吸收滤光片、干涉滤光片、反射滤光片、折射滤光片、散射滤光片及偏振滤光片等。在紫外-可见分光光度计中常用的是吸收滤光片和干涉滤光片。

1. 吸收式滤光片

这种滤光片对不同波长的光具有选择性吸收。如色玻璃、带色薄膜(明胶等)及带色溶液等。它们透光带宽较宽(约为 $40\sim 50\mu\text{m}$),透射率均很低(约为 $5\sim 25\%$),选择性随带色介质厚度增大变强,但透射率减小。

(二) 干涉滤光片

这种滤光片是采用薄膜干涉原理制成的,结构见图2-3。半透明金属膜是用真空蒸镀方法将银镀在透明玻璃片上做成的。在两半透明金属膜之间充以透明介质 ZnS 或 MgF_2 。透明介质厚度决定透射光波长。图2-3表示光通过滤光片时的路径。一部分光透过第一层膜后,在第二层膜内侧反射,此后在两个薄膜间反射。只有光程差是波长一至数倍时,在组合光束里的不同的单色光之间才发生干涉。对特定波长光线有最大透过率,可透射光波长表示为:

$$m\lambda = 2d(n)\sin\theta \quad (m=1, 2, 3\cdots)$$

当光线垂直入射时, $\sin\theta=1$

$$m\lambda = 2d(n)$$

式中, d 是中间透明介质厚度,折光率为 n 。干涉滤光片只允许很窄波带的光透过,选择性仅次于单色器,但它简单,价格便宜。这种滤光片也存在提高选择性就降低透射率的矛盾。当带宽 $10\sim 15\text{nm}$ 时,透射率在 $15\sim 60\%$ 之间。

连续的楔形滤光片也是干涉滤光片,可以连续地选择不同的波长。这种滤光片的波长范围为 $400\sim 700\text{nm}$ 。

为了提高透射率又不降低选择性,可用复合滤光片。它的带通宽度可以小于 8nm ,而透射率却可提高到 $60\sim 95\%$ 之间。

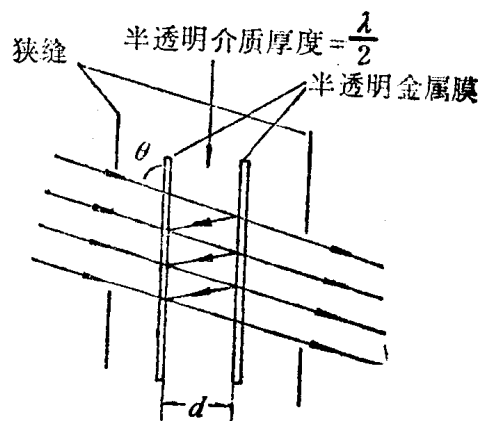


图2-3 干涉滤光片的结构

三、棱镜

光通过棱镜后改变方向,不同波长的光会产生不同的偏向角,将复色光色散为光谱图2-4。

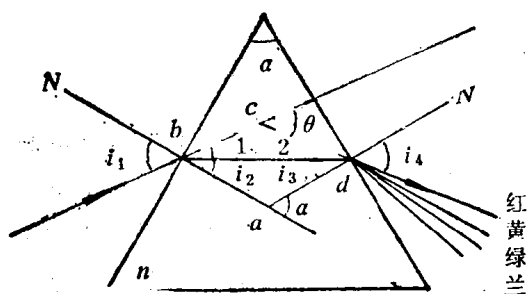


图2-4 单色光通过棱镜后的偏向角

(一) 棱镜的色散原理

光波通过透明的棱镜图 2-4 时，在两界面处产生折射。设空气的折射率为 1，棱镜的折射率为 n ，根据折射定律有：

$$\sin i_1 = n \sin i_2 \quad (2-3)$$

$$n \sin i_3 = \sin i_4 \quad (2-4)$$

入射光线以入射角 i_1 在 b 点折射入棱镜, 折射角为 i_2 。又以入射角 i_3 在 d 点再折射入空气中, 折射角为 i_4 。光线通过棱镜后, 传播方向偏转角

为 θ ，称为偏向角。因为透明介质的折射率 n 是入射光波长 λ 的函数

$$n=A+B/\lambda^2+C/\lambda^4\ldots \quad (2-5)$$

因此不同波长的光线通过棱镜后其偏向角也不同，复色光通过棱镜后被色散为光谱。

(二) 棱镜的角色散率

不同波长的光通过棱镜后，因为偏向角不同被分开。被分开的角度随波长 λ 变化，变化率为

$$d\theta/d\lambda = \lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \Delta\theta/\Delta\lambda \quad (2-6)$$

式(2-6)称为棱镜的角色散率。

在图2-4中, α 为顶角, N 为两腰面的法线。在四边形 $abcd$ 中, $\angle a = \pi - \alpha$, $\angle c = \pi - \theta$ 。
 $(\pi - \alpha) + i_1 + (\pi - \theta) + i_4 = 2\pi$ 。则, $\theta = i_1 + i_4 - \alpha$, 称为偏向角。最小偏向角 $\theta_{\min}$ 的条件为

$$d\theta/di_1 = 1 + di_4/di_1 = 0$$

则

$$i_1 = -i_4$$

又由式 (2-3) 和式 (2-4) 有

$$i_2 = i_3$$

$$\theta_{\min} = 2i_1 - \alpha$$

$$i_1 = \frac{\alpha + \theta_{\min}}{2}$$

$$i_2 = \frac{\alpha}{2}$$

在图2-4中a点，应用折射定律有

$$\sin \frac{\alpha + \theta_{\min}}{2} = n \sin \frac{\alpha}{2} \quad (2-7)$$

对式(2-7)微分得

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\cos \frac{\alpha + \theta_{\min}}{2}} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \quad (2-8)$$

对式(2-8)进行三角变换

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \frac{dn}{d\lambda} \quad (2-9)$$

由此可见, 棱镜的角色散率与棱镜的折射顶角, 棱镜材料的折射率 n 有关。

(三) 棱镜的谱线弯曲

狭缝中央发出的光线通过棱镜时与主截面平行, 狭缝两端发出的光线通过棱镜时则与主截面成一角度 (图2-5)。

显然, 非主截面 $D'E'F$ 的折射顶角 α' 要比主截面的折射顶角 α 大一些, 因而棱镜非主截面的色散率也要比主截面的色散率大一些。这样, 直狭缝所获得的谱线 (狭缝象) 是弯曲的, 谱线两端偏向短波方向, 成一抛物线状。在最小偏向角位置, 谱线的曲率半径为

$$\rho = \frac{n^2 f_2 \operatorname{ctg} \theta_1}{2(n^2 - 1)} \quad (2-10)$$

式中, n 为棱镜材料的折射率, f_2 为聚焦物镜的焦距, θ_1 为入射角。由此可见, 折射率愈大 (对同一物质即波长愈短), ρ 就愈小, 即谱线愈弯曲; 聚焦物镜的焦距愈短, 谱线也愈弯曲。谱线弯曲对光电直读光谱仪的影响甚大, 因此在分光光度计中把出射狭缝制成弧形, 来弥补这种影响。

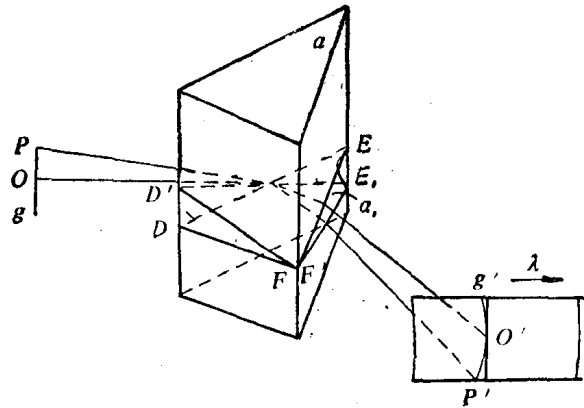


图2-5 棱镜的谱线弯曲
pog——狭缝; p'o'g'——谱线

四、光栅

衍射光栅是根据多缝衍射原理制成的色散元件。凡能等宽且又等间隔地分割波阵面的器件都称为光栅。例如, 在不透光平面上的大量平行、等宽、等间距的透光狭缝, 或是在高度抛光表面 (平面或凹球面、凹抛物面) 刻出的大量平行、等宽、等间距的反射槽面, 这些规则排列的细线反射面也组成光栅。前者称透射光栅, 后者称反射光栅。反射光栅的细线反射面相当于透射光栅的狭缝。对于反射光栅来讲, 高度抛光面称为光栅表面, 平面的称为平面反射光栅, 凹面的称为凹面反射光栅。在平面反射光栅中, 如果细线反射面分布在光栅表面上, 与光栅平面平行, 称为平面反射光栅。如果细线反射面与光栅平面有一恒定夹角, 这样的光栅称闪耀光栅。此外, 还有阶梯光栅和中阶梯光栅 (图2-6)。

(一) 光栅方程式

在光的照射下, 光栅的每条刻线 (或狭缝) 都产生衍射, 使光分布在一个较大的角度内。每条刻线 (或狭缝) 所衍射的光, 又互相干涉。如果刻线数目增多, 干涉条纹也就更明锐。每一条干涉条纹的中心位置与入射光的波长、入射角以及刻线距离有关。当入射角和刻线距离都确定后, 条纹中心位置只与入射光波长有关。因而, 这些按波长排列的干涉条纹, 就构成了光栅光谱。如果一束均匀的平行光射到光栅的主截面 (见图2-6), 光波就在每条刻线上产生衍射。每条刻线的衍射光又互相干涉。干涉的结果, 光程差与入射光波长成整数倍的光束互相加强, 获得亮条纹 (谱线), 条件为

$$d(\sin \theta + \sin \varphi) = K\lambda \quad (2-11)$$

式中, θ 为入射角, 永远取正值; φ 为衍射角, 与入射角在法线同一侧时为正, 异侧时为负;