

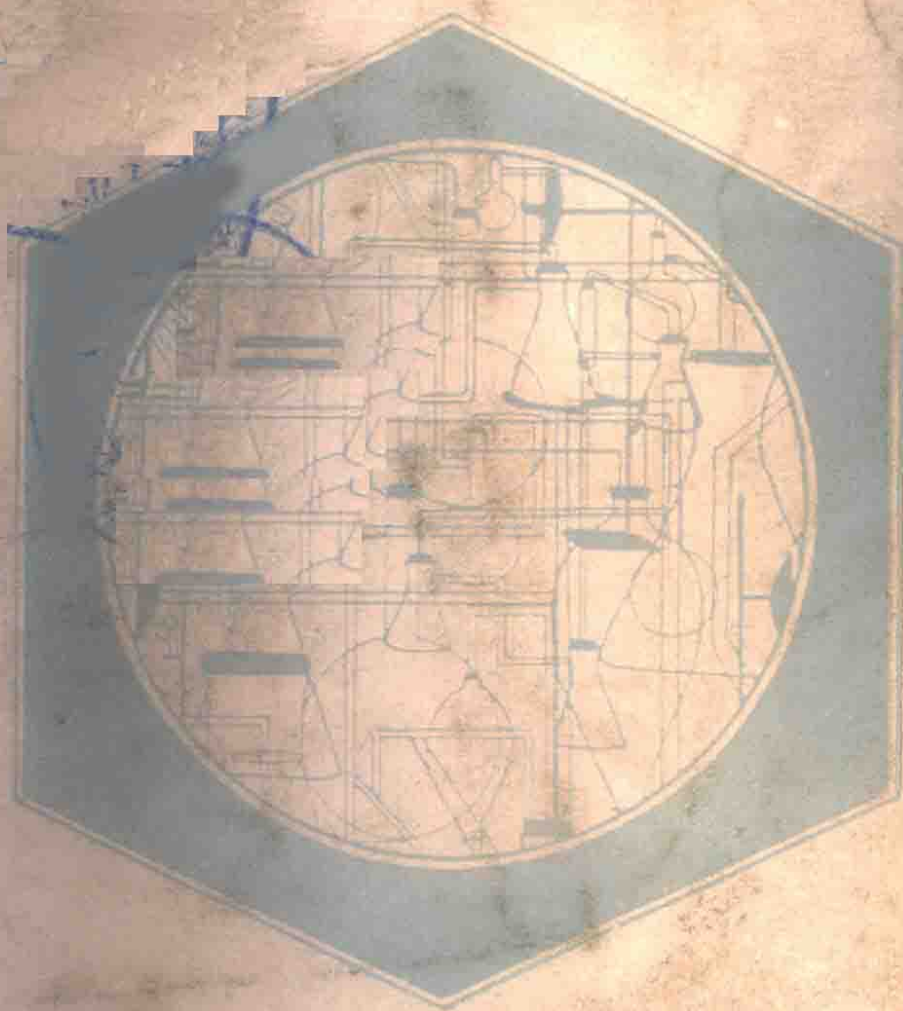
大专院校教材

6

现代化学技术

[美] Hajian & Jackson 著

官宜文 译



北京大学出版社

现代化学技术

(第6卷)

哈吉安

〔美〕(Hajian & Pecsok) 著

官宜文 译

北京大学出版社

MODERN CHEMICAL TECHNOLOGY

SECOND EDITION VOLUME 6

by

Harry G. Hajian, Sr. Robert L. Pecsok

Edited by Renata Jones

American Chemical Society

大专院校教材

现代化学技术

(第6卷)

〔美〕Hajian & Pecsok 著

宦宦文 译

•

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

固安县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

•

787×1092毫米 32开本 6.25印张 135千字

1988年12月第一版 1988年12月第一次印刷

印数: 1—4,000册

ISBN7-301-00186-X/O · 017

定价: 1.33元

目 录

42	自动控制和流程控制.....	1
	自动元素分析仪.....	3
	基础自动分析仪.....	5
	DuPont “自动临床分析仪”	6
	Technicon “自动分析仪”	6
	“GeMSAEC” 系统	12
	流程分析仪.....	14
	反馈控制.....	17
	前馈控制.....	18
	习题.....	19
43	核化学以及放射性的测量.....	21
	放射性.....	21
	辐射的本质和性质.....	22
	化学反应与核反应之间的对比.....	24
	原子核结构.....	25
	核反应.....	26
	天然放射性衰变链.....	28
	超铀元素.....	30
	核轰击.....	31
	离子轰击.....	32
	放射性核素的用途.....	33

CAT扫描仪	38
放射性危害.....	38
核裂变.....	39
裂变产物.....	42
核聚变.....	43
样品的放射性强度.....	44
放射性核素的衰变率.....	44
电离辐射.....	48
放射性检测器.....	51
几何条件.....	54
本底.....	54
统计法.....	55
实验43-1 计数的统计法.....	55
放射化学分离.....	58
实验43-2 从铀中分离放射性衰变产物.....	60
习题.....	62
44 热分析方法.....	67
热解作用.....	67
热稳定性试验.....	68
量热法.....	69
差热分析.....	70
热电偶.....	73
差示扫描量热法.....	78
用差示扫描量热法测量比热.....	81
热重量分析.....	84
实验44-1 热重量分析.....	86

	热机械分析	87
	多项热分析	91
	习题	93
45	核磁共振波谱法	95
	NMR波谱法理论	97
	NMR谱的化学意义	100
	核磁共振谱	101
	化学位移	106
	NMR相关图	110
	已知分子NMR谱的举例	111
	耦合常数	120
	综合讨论	122
	习题	125
46	核磁共振谱的测得	134
	核磁共振仪器	134
	溶剂和样品制备	140
	实验46-1 学会使用NMR仪	144
	习题	165
47	质谱法	167
	阴极射线	167
	阳极射线	168
	简易质谱仪	170
	实验室质谱仪	172
	飞行时间质谱仪	176
	四极质谱仪	179
	质谱法的应用	183

同位素峰谱图和碎片峰谱图.....	184
高分辨率质谱法.....	188
习题	189

自动控制和流程控制

“自动化”对于大多数人是意味着用装配线和自动器械来代替人力工作。其实，自动化的目的是要在降低单位产量成本的同时增加生产和改进质量。自动化的趋势是不可避免的，它是好事，也是坏事，你可能因此而买到更便宜的电视机，但也可能因此被机器取代而不得不去寻找其它工作。自动化的最终结果是，用较少的人力生产出同样多的产品，或用同样多的人力生产出更多得多的产品。

将汽车的生产率提高十倍并不需要，但能将现在的化学分析次数提高一百倍或一千倍对我们无疑是很有用的。对周围环境的质量，以及对个人安全和健康的日益关心，要求我们对所用的制品和要处理的废料的组成有更详尽的信息。政府机构对制造产品和配制产品所提出的各种规定，都需要进行低至0.01%杂质的化学全分析。毒物存在所引起普遍关心的问题是其检测限量，而此限量随着科学技术的发展而降低至前所未有的程度。

在保健方面，医生越来越要求多做化学分析，以此作为诊断病情的必要部分。1976年，在临床实验室就分析了一亿份以上的样品。实际上，我们正在迈向检查身体的第一步就是一次血液、呼气、和尿的化学全分析的时代。两次获得

Nobel (A. 诺贝尔) 奖金的 Linus Pauling (L. 鲍林) 及其同事们认为, 欲达到此目的, 气相色谱仪就是最理想的仪器。在他们的初步研究中, 人尿中所含的物质已检出 280 种, 人的呼气中已检出 250 种。用计算机定量的结果表明, 对健康的正常人, 这些组成含量每日的偏差并没有超过 10%。因此, 不正常的数据便能很快发现。能够容易获得这样详尽的数据, 肯定会引起保健事业的惊人突破。

自动化显然有程度的不同。用标准碱溶液滴定酸, 是我们用滴定管和指示剂做过多次的简单实验。滴定管需用手仔细操纵活塞, 但滴定剂改用电机推动注射器来加入, 效果同样好。若用 pH 计代替指示剂, 用所产生的电信号控制注射器电机, 就成为自动滴定仪。下一步是装配一台装置, 这种装置能自动把样品放置于滴定仪的适当位置上, 还要有一台能向注射器中重复注入滴定剂的机器、一台能计算结果的打印机, 就成为自动滴定系统了。许多实验室都使用这种自动滴定系统的商品来进行各类日常滴定工作。这种系统能给出准确和可重复的结果, 而且永不感到疲劳和厌烦!

自动化往前发展就是流程控制。例如, 通过分析原料、反应的中间物及最终产品的方法, 可以设计一种典型的流程控制系统, 来对化学药品的生产进行监测。把从各种检测器送来的信号都输入到有智能的计算机中, 供其决定是否改变试剂加入的速度, 或是改变温度和压力, 以提高获取产物的产量和质量。

我们应该熟悉这种系统的作用原理, 因为作为一个技术熟练的操作人员, 总是需要既会把各部分组装起来, 又会使它保持正常运转。即使有些特殊的装置会被废弃不用, 但其

基本原理仍是通用的。

自动元素分析仪

对于有机物样品，无论是实验室制备的，还是工业产品，都必须经常分析其中的碳、氢、氮。用于CHN自动分析仪中的方法通常有二种。第一种方法是将样品燃烧，用气相色谱法测定生成气体中的二氧化碳、水和氮气。另一种方法是利用特定的吸收剂，将燃烧的产物分离。

图42-1是一种有代表性的CHN分析仪的示意图。取0.1至3mg样品，与氧化钴[或与氧化锰(IV)和氧化钨(IV)的混合物]相混合。盛有样品的瓷舟从装载箱被送至加热到900℃的燃烧炉。此时，样品中的碳便转化成一氧化碳和二氧化碳，氢转化成水，氮转化成元素氮及其氧化物。此混合气体又被氦气流吹至750℃的反应炉中，此炉中的灼热铜屑能

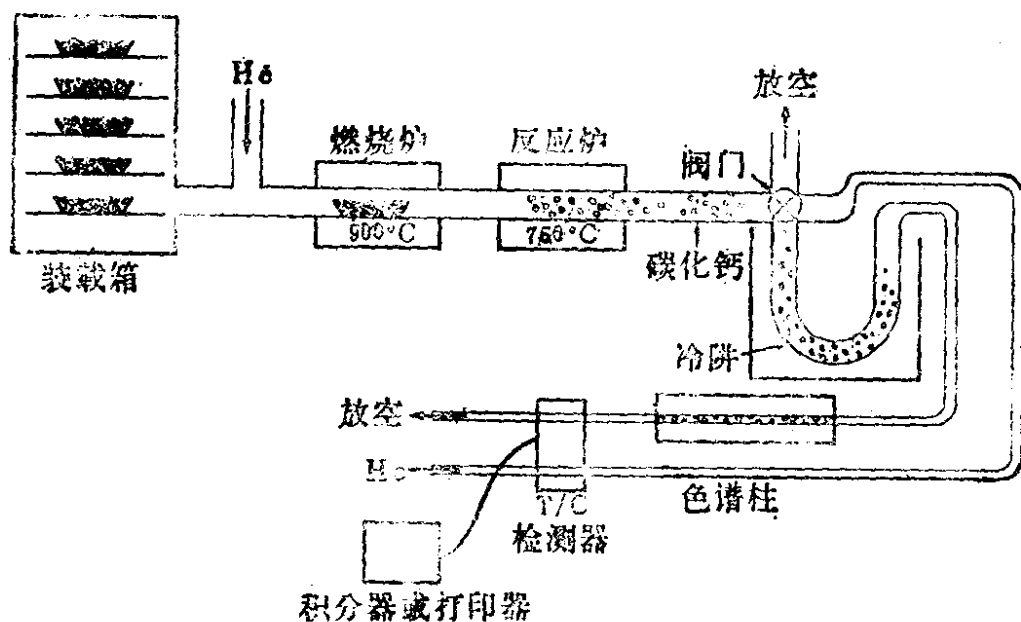


图42-1 用气相色谱法分离 CO_2 、 H_2O 和 N_2 的典型CHN分析仪图解

将氮的氧化物还原，并将氧除去。同时，灼热的氧化铜又能将一氧化碳全部转化成二氧化碳。如果样品含有氯、溴、碘、硫和磷，则塞在炉末端的一团银毛能将它们完全除去。

至此，混合气体主要含二氧化碳、水蒸气和氮气。通过放有碳化钙的一段玻璃管，碳化钙便将水转化成乙炔。用冷阱将来到环形管的气体样品冷冻起来。在这里用一阀门将冷阱与连续燃烧线路隔开，这时即已为接收下一份样品作好了准备。接着将冷阱浴放低，将注射器套圈加热。用另一股氮气将此混合气体带入色谱柱，在其中分离氮气、乙炔和二氧化碳，并加以定量。大多数样品在20分钟左右的时间内就能分析完毕，而分析仪每小时可以处理5—3份样品。所有的步骤都用计时器自动控制。

另一种方法是将通过反应炉的混合气体用特定的吸收剂分别吸收而分离，再用三对串联着的热导池检测器分别检测，如图42-2所示。在第一对检测器之间装一只过氯酸镁收集器，以吸收气流中的水蒸气，此时的信号之差与样品中氢的含量成正比。在第二对检测器之间装一只碱石棉收集器，以吸收二氧化碳，此时的信号差与碳含量成正比。剩余的氮-氮混合物通过第三对检测器，与纯氮进行比较而测得氮含量。

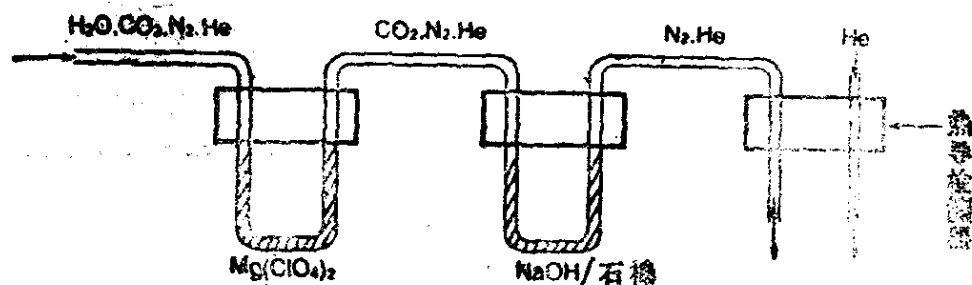


图42-2 CHN分析仪的连续吸收线路

基础自动分析仪

有数种自动分析仪是利用分光光度法重复分析大批组份相似的样品，其基本步骤如图42-3所示。能转动的样品座架上的装载箱中可放入多至50到100份样品。当样品依次到达转移位置时，其中的一部分便被转移至反应皿（样品杯）中，通过自动移液管加入试剂、自动搅拌。若有沉淀或其它固体物质出现，样品杯便被送到吸滤器下面，澄清液被转移到另一样品杯中；如有必要，可在此加热，以保证测定前有充分发色时间。最后，有色溶液被转移到分光光度计的液槽中，适当波长的光束通过此溶液到达检测器，测定结果以浓度单位表示，直接记录在记录纸上。

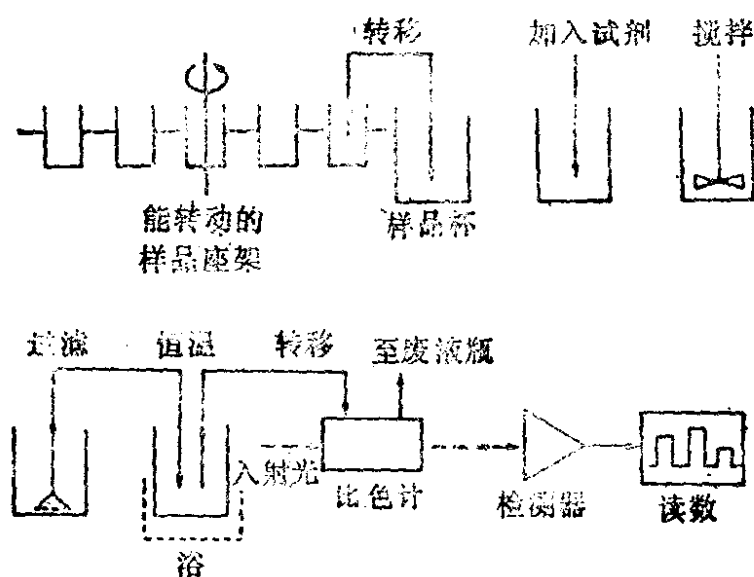


图42-3 自动分析仪中分析步骤的顺序

每隔数份样品，就必须用标准样品定期校正和核对自动分析仪系统。经常会碰到生色反应即使在加热的条件下进行

也很缓慢的情况。然而，由于样品与标样的处理完全相同，彼此都经历了同样的时间顺序，故发色反应完全与否并不重要。因为若条件保持不变，误差就可以彼此消去。

虽然单独一份样品经历全过程需要数分钟，但在很短的时间间隔内即可连续开始下一份样品的分析。这种类型的仪器，称为 Beckman 间断样品分析仪，每小时能够处理 120 至 160 份样品。只要改变试剂和时间周期，便可以进行各种不同样品的分析。

DuPont “自动临床分析仪”

使用 DuPont 自动临床分析仪，欲变换分析类型更为容易。所有操作都在一只只供使用一次的塑料测试组合件（充当反应器）中进行，此组合件含有封闭于成批组合件格子中所需的片状试剂。在适当的塑料组合件中加入适量样品后，再加入稀释剂，将成批组合件的顶部夹住，加以封闭。通过加压使试剂格子的暂时性封口打开，试剂即可释出。用机械振荡器将内容物混合。生色反应则在仪器的恒温部分进行。当反应完全时，塑料组合件即被压力模具压成液槽状。每只测试组合件上的编码数据由计算机读出，然后调好适当的光度条件，并对检测器信号进行解释，给出分析结果。每次测试需时 7 分钟，但每小时可做约 100 个样品。操作人员所要做的仅仅是选择适当的测试组合件，并把样品插入而已。

Technicon “自动分析仪”

这种自动分析仪的样品分析不是间断式的，而是采用恒定的样品流，故在同一时间内能够测定十多份组份相同的样

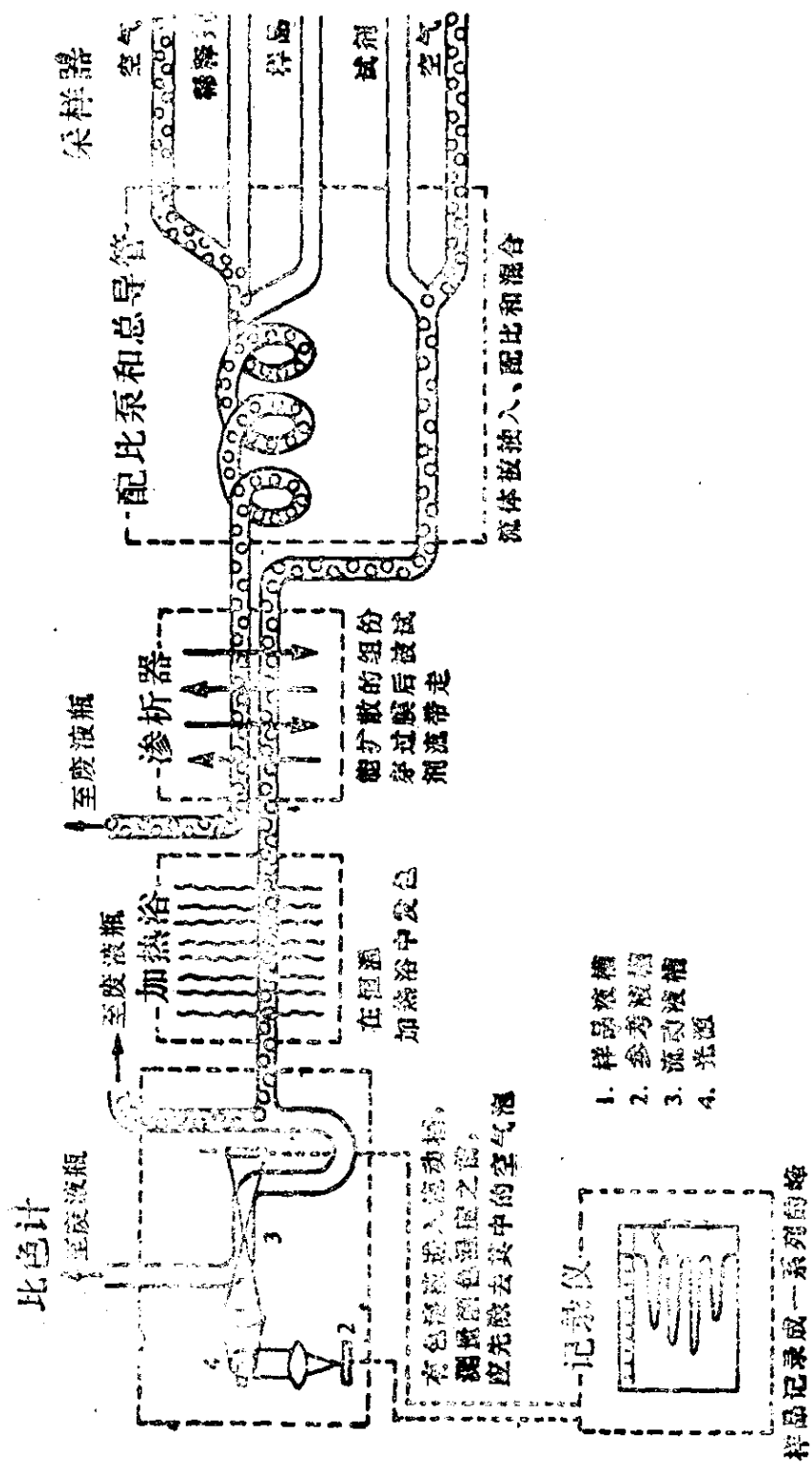


图42-4 Technicon自动分析仪的流程示意图 (承蒙Technicon公司允许)

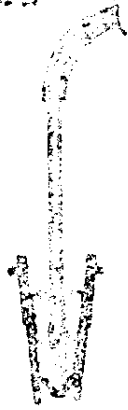
品，如图42-4所示。大批样品由能转动的托架引入。随着托架的转动，取样管便插进样品杯（见图42-5），并吸出适量样品。每吸取一份样品，就抽入一次空气，利用空气泡沿途将每份样品隔开。但是这样做管壁上仍会留下一薄层样品溶液，污染下一份样品。为解决此问题，在两份溶液之间抽入一小段洗涤液。

此种分析系统的核心是一只蠕动泵，泵中可以通过多达28根独立的塑料管，样品、空气、溶剂和试剂都从这些管导入。蠕动泵由悬跨在两条平行链（与自行车链条很相似）之间的一系列滚轴组成，如图42-6所示。滚轴承受一块弹簧-负载压板，当其向前移动时便将管子压扁，强迫各股溶液以相同的恒定线性流速向前移动。其实际流速（毫升/分钟）是由管子的内径决定的。

在每一个连接点都有一段长度适当的混合用蛇形管。如需过滤，则在渗析器中进行。渗析器是一张夹在两片带有互相匹配沟纹的板中间的半透膜，板上的沟纹是为了给两股液流提供两条渠道。能扩散的组份通过半透膜进入对应的液流中，被传送至系统的其它部分。此处的分离步骤只要求重复，不要求定量。试剂也在此处加入。随着溶液流过位于恒温浴中的长长蛇形管，发色反应便相应而发生。此处的反应也不要求完全，因为条件和时间都是固定不变的。

这种分析过程的最后步骤是浓度测量。可用的检测器有多种，但最常用的是流动液槽比色计。其它的检测器有：火焰光度、原子吸收、离子选择性电极、电导池、粒子计数器和放射-化学计数器。各个检测器的典型读数大致情况如图42-7所示。经过适当的电子线路和计算机的巧妙处理后，一

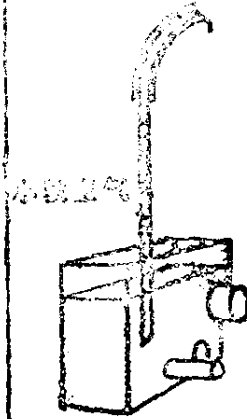
取料管与总导管的连接处



1. 取料管吸入溶液。



2. 取料管离开样品杯，吸入一小段空气。

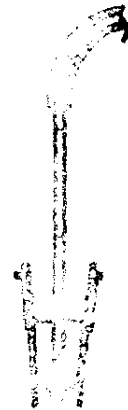


3. 取料管移动至洗涤液陷阱，吸取洗涤液。

空气液体洗液在各份样品之间生成一段抗扩散隔档



4. 取料管离开陷阱，吸入一小段空气。



5. 取料管移动至下一只样品杯。

图42-5 吸取样品装置（承蒙Technicon公司允许）

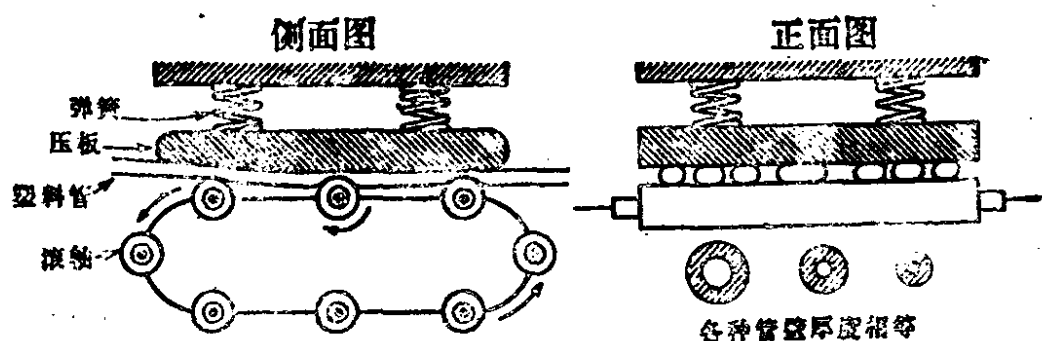


图42-6 自动分析仪中的配比泵（承蒙Technicon仪器公司允许）

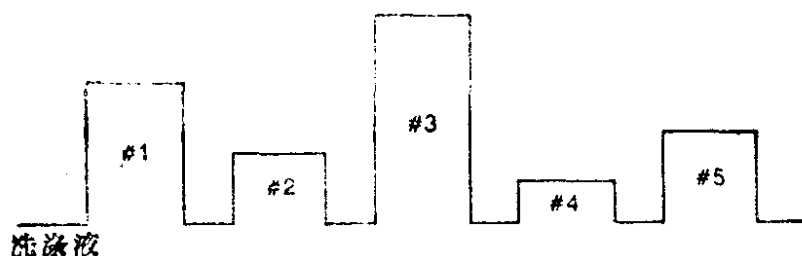


图42-7 连续样品与洗涤液交替输入所得的检测器信号

张记录纸上便可打印出数份测试的结果（见图42-8），送到医生手中。

到目前为止，这种连续流动分析仪主要应用于临床实验室中。因为这种地方最需要成本低而快速、可靠又重复的测试。目前流行的自动分析仪能同时测定 0.5 ml 血浆中多达20种的组份，每小时能进行3000次测试。

对探索自动分析仪应用于科研和工业各方面的工作，文献上有很多报导。将几乎所有目前用手工进行的分析都改成自动化，看来似乎是可能的。自动分析仪已被用来解决环境、医药、食物和农业各方面的问题了。以测定水中磷酸根为例，其流程如图42-9所示。