

现代仪器分析

上册

清华大学分析化学教研室编

内容简介

本书比较全面地介绍了用于成分分析, 结构分析, 表面形貌分析的各种现代仪器分析方法。从基本原理、仪器结构、实验方法直到具体应用都作了较详尽的阐述。全书共十二章, 上册包括原子发射光谱分析, 原子吸收分光光度法, 紫外及可见分光光度法, 红外光谱法, 激光拉曼光谱法, 核磁共振波谱法, 下册包括质谱分析, 色谱分析, x 射线荧光分析, 电子能谱分析, 透射电子显微术和扫描电子显微术。

本书可供大专院校有关专业作教学用书或参考书, 也可供有关专业科技人员、分析工作者参考。

现代仪器分析

上册

清华大学分析化学教研室编

*

清华大学出版社出版

北京 清华园

北京景山学校印刷厂排版

河北省固安县印刷厂印装

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 11 字数: 275 千字

1983 年10月第一版 1983 年10月第一次印刷

印数1——35000

统一书号: 15235·66 定价: 1.50元

目 录

上 册

第一章 原子发射光谱分析	(1)
1.1 引言.....	(1)
1.2 原子发射光谱.....	(3)
1.2.1 原子结构.....	(3)
1.2.2 原子能级和能级图.....	(4)
1.2.3 光谱和光谱项.....	(8)
1.2.4 谱线强度.....	(10)
1.3 光谱分析的仪器设备.....	(11)
1.3.1 激发光源.....	(11)
1.3.2 摄谱仪.....	(22)
1.3.3 映谱仪.....	(28)
1.3.4 测微光度计.....	(29)
1.4 光谱感光板.....	(31)
1.4.1 光谱感光板的构造和成象过程.....	(31)
1.4.2 乳剂特性曲线.....	(32)
1.4.3 感光板的特性.....	(36)
1.5 光谱定性分析.....	(37)
1.5.1 标准试样光谱比较法.....	(39)
1.5.2 铁光谱比较法.....	(39)
1.5.3 谱线波长测定法.....	(39)
1.6 光谱半定量分析.....	(41)
1.6.1 比较光谱法.....	(41)
1.6.2 显线法.....	(41)

1.6.3 哈维法	(42)
1.7 光谱定量分析	(43)
1.7.1 谱线强度与试样中被测元素浓度的关系	(43)
1.7.2 内标法光谱定量分析的基本原理	(46)
1.7.3 光谱定量分析的方法	(47)
1.7.4 蒸发曲线和燃烧曲线	(51)
1.7.5 光谱背景的扣除方法	(52)
1.7.6 基体纯度的检查	(54)
1.8 光谱分析的灵敏度和准确度	(57)
1.8.1 灵敏度	(57)
1.8.2 光谱分析的准确度	(58)
习题	(60)
第二章 原子吸收分光光度法	(63)
2.1 引言	(63)
2.2 原子吸收分光光度法的基本原理	(64)
2.2.1 原子吸收光谱与原子发射光谱之间的关系	(64)
2.2.2 原子吸收线的形状	(67)
2.2.3 原子吸收值与原子浓度之间的关系	(69)
2.3 仪器装置	(72)
2.3.1 光源	(72)
2.3.2 原子化器	(73)
2.3.3 分光器	(79)
2.3.4 检测器和信号指示	(80)
2.3.5 原子吸收分光光度计类型	(82)
2.4 原子吸收分光光度法的实验技术	(85)
2.4.1 试样处理	(85)
2.4.2 测定条件的选择	(86)
2.4.3 分析方法	(89)

2.4.4 干扰及其消除方法	(91)
2.5 灵敏度、精密度和准确度	(94)
2.5.1 灵敏度和检出限	(94)
2.5.2 精密度	(95)
2.5.3 准确度	(97)
2.6 原子吸收分光光度法的应用	(99)
2.6.1 直接原子吸收分光光度法	(99)
2.6.2 间接原子吸收分光光度法	(100)
2.6.3 同位素分析	(101)
2.6.4 其它应用	(101)
习题	(101)
第三章 紫外及可见分光光度法	(104)
3.1 分子光谱概述	(104)
3.2 紫外及可见分光光度法基本原理	(109)
3.2.1 紫外及可见吸收光谱的电子跃迁	(109)
3.2.2 辐射吸收定量——朗伯-比耳定律	(115)
3.2.3 偏离朗伯-比耳定律的因素	(118)
3.3 紫外及可见分光光度计	(122)
3.3.1 紫外及可见分光光度计的结构原理	(122)
3.3.2 721型和H999型分光光度计的简单介绍	(125)
3.3.3 分光光度计的校正	(128)
3.4 紫外及可见分光光度测定的实验技术	(131)
3.4.1 试样的制备	(131)
3.4.2 测量条件的选择	(132)
3.4.3 反应条件的选择	(133)
3.4.4 分析方法	(135)
3.5 紫外及可见分光光度法的应用	(137)
3.5.1 定性分析	(137)

3.5.2 定量测定	(138)
3.5.3 研究溶液中络合物的形成	(146)
3.5.4 分光光度测定的若干新技术	(149)
习题	(160)
第四章 红外光谱法	(164)
4.1 引言	(164)
4.2 基本原理	(166)
4.2.1 双原子分子振动——谐振子和非谐振子	(166)
4.2.2 多原子分子的简正振动	(171)
4.2.3 红外光谱的吸收和强度	(175)
4.2.4 多原子分子振动和吸收谱带	(176)
4.2.5 化学键和基团的特征振动频率	(177)
4.2.6 振动-转动光谱简介	(179)
4.3 红外光谱与分子结构	(181)
4.3.1 基团振动和红外光谱区域的关系	(181)
4.3.2 影响基团频率的因素	(185)
4.4 仪器和实验技术	(189)
4.4.1 红外光谱仪	(189)
4.4.2 样品制备	(198)
4.4.3 一些特殊的红外测定技术	(201)
4.5 红外光谱应用	(201)
4.5.1 定性分析	(202)
4.5.2 定量分析	(208)
4.5.3 红外光谱在其它方面的应用	(214)
习题	(220)
附：基团频率表	(224)
第五章 激光拉曼光谱法	(230)
5.1 引言	(230)

5.2 拉曼光谱基本原理	(230)
5.2.1 拉曼散射	(230)
5.2.2 红外光谱与拉曼光谱的关系	(233)
5.2.3 偏振度的测定	(239)
5.3 仪器和装置	(244)
5.3.1 光源	(244)
5.3.2 试样装置和缝前光学系统	(253)
5.3.3 单色器	(254)
5.3.4 检测器	(258)
5.3.5 激光拉曼分光光度计	(258)
5.4 应用	(260)
5.4.1 有机物结构分析	(260)
5.4.2 高聚物的分析	(267)
5.4.3 无机体系的研究	(268)
5.4.4 生物高分子方面的研究	(269)
5.4.5 定量分析	(272)
5.4.6 大气污染方面的研究	(272)
习题	(273)
第六章 核磁共振波谱法	(276)
6.1 引言	(276)
6.2 核磁共振的基本原理	(277)
6.2.1 原子核的自旋和磁矩	(277)
6.2.2 核磁能级——原子核在磁场中的行为	(278)
6.2.3 核磁共振	(280)
6.2.4 波尔兹曼分布	(283)
6.2.5 饱和与弛豫	(284)
6.3 核磁共振波谱仪	(286)
6.3.1 磁铁	(286)

6.3.2 探头.....	(288)
6.3.3 连续波核磁共振仪.....	(289)
6.3.4 富里哀变换核磁共振仪.....	(290)
6.3.5 其它装置.....	(292)
6.3.6 仪器主要性能指标.....	(293)
6.4 实验技术.....	(295)
6.4.1 样品的制备.....	(295)
6.4.2 测量中的问题.....	(297)
6.5 核磁共振波谱与分子结构.....	(298)
6.5.1 核磁共振波谱.....	(298)
6.5.2 化学位移.....	(300)
6.5.3 自旋-自旋偶合	(305)
6.5.4 一级类型光谱.....	(310)
6.5.5 复杂类型光谱.....	(313)
6.6 核磁共振波谱的应用.....	(324)
6.6.1 结构鉴定.....	(324)
6.6.2 定量分析.....	(329)
6.6.3 化学动力学方面的研究.....	(331)
6.7 其它核的核磁共振.....	(334)
习题.....	(335)

目 录

下 册

第七章 质谱分析	(341)
7.1 概述.....	(341)
7.1.1 质谱分析法.....	(341)
7.1.2 质谱分析中的一些名词术语.....	(342)
7.1.3 质谱仪发展的概况.....	(344)
7.2 质谱仪器.....	(345)
7.2.1 进样系统.....	(345)
7.2.2 离子源.....	(346)
7.2.3 质量分析器.....	(351)
7.2.4 离子检测器和记录器.....	(361)
7.2.5 色谱-质谱联用仪器的连接装置	(364)
7.3 质谱法气体分析.....	(368)
7.3.1 高纯气体分析.....	(368)
7.3.2 在线分析.....	(370)
7.3.3 气体同位素比测定.....	(371)
7.4 无机物成分分析.....	(373)
7.4.1 火花源双聚焦质谱仪简介.....	(373)
7.4.2 定性分析.....	(373)
7.4.3 定量分析.....	(376)
7.4.4 离子探针微区分析简介.....	(378)
7.5 有机物结构分析.....	(381)
7.5.1 有机质谱中的离子.....	(381)
7.5.2 有机物结构测定.....	(387)
习题	(397)

第八章 色谱分析	(100)
8.1 概述	(101)
8.2 气相色谱仪	(102)
8.2.1 气源和流量调节系统	(102)
8.2.2 分离系统	(103)
8.2.3 检测系统	(105)
8.2.4 其它辅助系统	(110)
8.3 气相色谱固定相	(110)
8.3.1 固体固定相	(110)
8.3.2 液体固定相	(110)
8.3.3 聚合物固定相	(116)
8.4 气相色谱基本理论	(117)
8.4.1 保留值和分配系数的关系	(118)
8.4.2 塔板理论方程	(122)
8.4.3 范第姆特方程——速率理论	(125)
8.4.4 分辨率及操作条件的选择	(126)
8.5 定性分析	(131)
8.5.1 用已知物直接对照定性	(131)
8.5.2 双柱定性	(133)
8.5.3 利用保留值的经验规律定性	(134)
8.5.4 利用保留指数定性	(135)
8.5.5 利用不同类型检测器定性	(137)
8.6 定量分析	(138)
8.6.1 峰面积的测定方法	(138)
8.6.2 定量校正因子	(139)
8.6.3 定量计算方法	(141)
8.7 其它气相色谱技术	(144)
8.7.1 程序升温技术	(144)

8.7.2 毛细管色谱技术.....	(447)
8.7.3 裂解色谱技术.....	(447)
8.7.4 反应色谱.....	(450)
8.7.5 制备色谱.....	(451)
8.8 高压液相色谱.....	(452)
8.8.1 概述.....	(452)
8.8.2 高压液相色谱仪.....	(454)
8.8.3 理论概述.....	(462)
8.9 液相色谱的类型及其应用.....	(463)
8.9.1 液-固吸附色谱	(463)
8.9.2 液-液分配色谱	(464)
8.9.3 离子交换色谱.....	(467)
8.9.4 凝胶渗透色谱.....	(468)
8.9.5 液相色谱分离方法的选择.....	(474)
习题.....	(474)
第九章 x射线荧光分析	(477)
9.1 前言.....	(477)
9.2 x射线基础知识	(478)
9.2.1 x射线的产生和x射线谱.....	(478)
9.2.2 x射线与固体的相互作用	(482)
9.3 x射线荧光分析基本原理	(490)
9.3.1 定性分析原理——莫斯莱定律.....	(490)
9.3.2 定量分析原理——谱线强度与元素含量的 关系.....	(491)
9.4 x射线荧光谱仪	(493)
9.4.1 x射线管及高压电源	(494)
9.4.2 晶体分光器.....	(498)
9.4.3 x射线探测器	(502)

9.4.4 计数记录单元.....	(506)
9.4.5 荧光 x 射线光谱图.....	(507)
9.4.6 能量色散谱仪.....	(508)
9.5 分析方法.....	(509)
9.5.1 定性分析方法.....	(509)
9.5.2 检测极限.....	(510)
9.5.3 定量分析方法.....	(511)
9.5.4 定量误差估计.....	(516)
9.6 试样制备.....	(517)
9.7 应用举例.....	(520)
习题.....	(521)
第十章 电子能谱分析	(523)
10.1 引言	(523)
10.2 光电子能谱基础知识	(525)
10.2.1 x 射线光电子能量	(525)
10.2.2 x 射线光电子能谱	(532)
10.2.3 谱峰的位移.....	(537)
10.3 俄歇电子能谱基础知识	(539)
10.3.1 俄歇过程和俄歇电子能量	(539)
10.3.2 俄歇电子能谱	(544)
10.4 电子能谱仪	(550)
10.4.1 激发源	(551)
10.4.2 氦离子枪	(554)
10.4.3 样品室系统	(555)
10.4.4 电子能量分析器	(557)
10.4.5 探测器	(563)
10.4.6 真空系统	(564)
10.5 ESCA和AES应用举例	(567)

10.5.1 AES和ESCA在表面成分分析中的应用	(569)
10.5.2 ESCA用于化合物的结构分析	(572)
10.5.3 在催化和催化剂研究中的应用	(576)
10.5.4 在摩擦学方面的应用	(578)
10.5.5 研究金属的脆性	(579)
10.5.6 在半导体中的应用	(582)
习题	(584)
第十一章 透射电子显微术	(587)
11.1 引言	(587)
11.2 电子显微镜的电子光学基础	(588)
11.2.1 电子的波动性及电子波的波长	(588)
11.2.2 静电透镜	(589)
11.2.3 磁透镜	(593)
11.2.4 电子透镜的象差	(601)
11.3 透射电子显微镜	(604)
11.3.1 电子显微镜的结构	(604)
11.3.2 电子显微镜的主要性能指标	(613)
11.4 透射电子显微镜图象的衬度原理及电子衍射原理	(616)
11.4.1 电子的散射	(616)
11.4.2 散射衬度的形成	(617)
11.4.3 散射衬度图象分析基础	(620)
11.4.4 电子衍射	(621)
11.4.5 衍射衬度简介	(625)
11.4.6 相位衬度简介	(629)
11.5 样品的制备方法及电镜图象的分析	(630)
11.5.1 对样品的一般要求	(631)
11.5.2 粉末颗粒样品的制备及重金属投影	(632)

11.5.3 表面复型方法及图象分析	(634)
11.5.4 直接薄膜样品	639)
11.6 应用介绍	(645)
11.6.1 应用综述	(645)
11.6.2 应用实例	(648)
习题	(655)
第十二章 扫描电子显微术	(657)
12.1 前言	(657)
12.2 扫描电镜成象原理	(658)
12.2.1 电子与物质相互作用	(658)
12.2.2 扫描电镜成象原理	(660)
12.2.3 分辨本领与景深	(663)
12.2.4 放大倍数及有效放大倍数	(665)
12.3 仪器结构	(665)
12.3.1 电子光学镜筒	(666)
12.3.2 样品室	(670)
12.3.3 真空系统	(671)
12.3.4 信号检测, 显示系统及电源系统	(671)
12.3.5 性能指标	(671)
12.4 图象各论	(672)
12.4.1 二次电子检测与二次电子象	(672)
12.4.2 背散射电子检测与背散射电子象	(675)
12.4.3 吸收电流检测及吸收电流象	(677)
12.4.4 透射电子象	(679)
12.4.5 x射线及x射线显微分析	(681)
12.4.6 阴极荧光及阴极荧光象	(689)
12.4.7 电子感应电动势及电子感应电动势象	(690)
12.4.8 电子通道效应	(692)

12.4.9 限制和影响扫描电镜分辨本领的 主要因素	(694)
12.5 扫描电镜样品制备	(696)
12.6 扫描电镜应用举例	(697)
12.6.1 金属材料方面应用例	(698)
12.6.2 陶瓷材料方面应用例	(700)
12.6.3 高分子材料方面应用例	(702)
12.6.4 半导体方面应用例	(704)
12.6.5 生物学方面应用例	(706)
12.6.6 医学方面应用例	(708)
12.7 结束语	(709)
12.7.1 提高分辨本领	(709)
12.7.2 电子显微分析及表面分析技术	(711)
12.7.3 信息处理及显示	(712)
12.7.4 自动化及小型化	(712)
12.7.5 减少样品污染及提高镜筒真空度	(713)
习题	(714)

第一章 原子发射光谱分析

光谱分为两大类：发射光谱与吸收光谱。发射光谱是指构成物质的分子、原子或离子受到热能、电能或化学能的激发而产生的光谱。吸收光谱是物质吸收光源辐射所产生的光谱。本章先讨论原子发射光谱分析，关于吸收光谱分析：包括原子吸收光谱分析、紫外及可见分光光度分析、红外光谱分析等，以下再逐章讨论。

1.1 引言

物质发射的光谱有三种：线状光谱、带状光谱与连续光谱。线状光谱系由原子或离子被激发而发射的光谱，因此，只有当物质在离解为原子或离子时（一般是在气态下或高温下）才发射线状光谱，根据由原子或离子发射的光谱，相应称为原子光谱或离子光谱。带状光谱是由分子被激发而发射的光谱，例如在发射光谱分析中观察到的氘带光谱即属于这一类，连续光谱系由炽热的固体或液体所发射，例如常见的白炽灯在炽热时发射的光谱就是连续光谱。

原子发射光谱分析，习惯上简称为光谱分析，它是利用物质发射的光谱而判断物质组成的一门分析技术。因为在光谱分析中所使用的激发光源是火焰、电弧、电火花，被分析物质在激发光源作用下一般都离解为原子或离子，因此，被激发后发射的光谱是线状光谱。这种线状光谱只反映原子或离子的性质，而与原子或离子来源的分子状态无关。所以，光谱分析只能确定试样物质的元素组成和含量，而不能给出试样物质分子结构的信息。一般光谱分析工作的波长范围是2000~9000埃。

光谱分析有着很多的特点，概括起来有以下几点：

(1) 相当高的灵敏度，进行光谱定量分析，直接光谱法测定时，相对灵敏度可以达到 $0.1 \sim 10 \text{ ppm}$ ，绝对灵敏度可以达到 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-9}$ 克。如果用化学或物理方法对被测元素进行富集，相对灵敏度可以达到ppb级，绝对灵敏度可以达到 10^{-11} 克。

(2) 选择性好。每一种元素的原子被激发之后，都产生一组特征的光谱，根据这些特征光谱就可以准确无误地确定该元素的存在，所以，光谱分析至今仍然是进行元素定性分析的最好的方法。例如，在周期表上化学性质相似的同族元素，象Zr与Hf、Nb与Ta、希土元素等，当它们共存时，要用化学分析方法进行分别测定则比较困难，而光谱分析法却能比较容易地实现各元素的分别测定。

(3) 准确度较高。光谱分析的相对误差一般为 $5 \sim 20\%$ 。当被测元素含量大于 1% 时，光谱分析的准确度较差；含量为 $0.1 \sim 1\%$ ，其准确度近似于化学分析法；当含量小于 0.1% 时，其准确度优于化学分析法。因为化学分析法的误差随被测元素的含量减小而迅速增大，而光谱分析的标准差与被测元素的含量无关，因此，光谱分析特别适用于痕量元素的分析。

(4) 能同时测定许多元素，分析速度快。采用光电直读光谱仪，在几分钟内可给出合金中20多个元素的分析结果。

(5) 用样量小。使用几毫克至几十毫克的试样，就可以完成光谱全分析。

光谱分析的缺点是，用它来进行高含量元素的定量测定，误差较大；用它来进行超微量元素的定量测定，灵敏度尚不能满足要求；对于一些非金属元素如S、Se、Te、卤素的测定，灵敏度也很低。光谱分析法是一种相对分析方法，一般需要一套标准样品做对照，由于样品的组成、结构的变化对测定结果有较大的影响，因此，配制一套合用的标样常常并非是一件容易的事，况