

D.A.斯科格 D.M.韦斯特著

仪器分析原理

(上 册)

上海科学技术出版社

仪器分析原理

上册

[美] D. A. 斯科格 著
D. M. 韦斯特

吉林大学化学系分析化学教研室 译
金 钦 汉 校

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了各种近代仪器分析方法的原理。全书共二十四章,分上、下两册。上册为一至十四章,主要包括各种光学分析法和核磁共振分析法;下册为十五章至二十四章,主要包括质谱分析法、放射化学分析法、电化学分析法及分析分离方法。

可供大专院校有关专业作教学参考书,也可供有关科技工作者参考。

PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS

Douglas A. Skoog Donald M. West

Holt, Rinehart and Winston, Inc. 1971

仪 器 分 析 原 理

上 册

〔美〕 D. A. 斯科格 著
D. M. 韦斯特

吉林大学化学系分析化学教研室 译

金 钦 汉 校

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 上海新华印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 11.125 字数 294,000

1980 年 8 月第 1 版 1980 年 8 月第 1 次印刷

印数 1—12,000

书号: 13119·839 定价:(科四) 1.25 元

译 序

近二十多年来,电子技术、计算机技术、激光技术等等新技术的发展,正在推动着整个科学技术的突飞猛进。仪器分析方法也因而发生了深刻的变化,许多老的仪器方法开了新生面,又有一些新生的仪器方法登上了分析科学的舞台,就是经典的化学分析法也正在不断地仪器化。仪器分析确已成为整个实验化学的顶梁柱。了解仪器分析方法的原理,掌握有关仪器分析的方法已成为一切化学工作者必须具备的条件。

美国斯坦福大学 D. A. Skoog 教授和圣约瑟学院 D. M. West 教授合著的《仪器分析原理》是一本在美国较有影响的教科书。它不仅系统性强,而且在阐述方法原理时应用了象分子轨道理论等一些较新的理论成果,并介绍了激光等一些新技术的分析应用,较及时地反映了整个科学技术发展的脉搏。我们把它介绍给读者,供我国从事仪器分析教学和有关科技工作者参考。

参加本书翻译工作的有我系分析化学教研室的张寒琦、邹明珠、郭雅先、邴贵德、张忆华、高蓓、任玉林、任孝刚、刘海坤、贲耀之等老师。

吉林大学化学系分析化学专业 73 级部分学员曾参加过初译工作。唐嗣霖、戴明德、张燮、许宏鼎老师曾审阅过个别章节,特此致谢。

吉林大学 金钦汉

一九八〇年五月

序

仪器分析方法已成为实验化学的顶梁柱。因此,实际化学工作者必需对这些技术的原理、应用及其局限性有一个概括的了解。《仪器分析原理》就是为满足这一需要而作的一个努力。

我们把全书的着重点放在仪器分析的原理上面,有关应用和仪器装置方面的知识则只选用了那些有助于说明原理的内容。我们同意 Sandell 和 Elving 的意见^[1],他们认为:

在任何关于仪器装置和所谓仪器分析方法的讨论中,对用仪器作为执行分析技术和方法的一种手段和仪器本身的操作方法加以区别是重要的。后者是物理分析法发展的一个次要结果,前者则是分析化学的一个极其重要的方面。遗憾的是,分析化学的许多作者也与许多普通的化学家一样,往往把仪器分析看作基本上就是操作一些黑色箱子。

从根本上讲,为了能够最有效地应用仪器装置去解决自己的问题,分析化学家必须了解各种化学组分与其物理和化学性质之间的基本关系;了解与定性和定量分析有关的物理性质测量的适用范围、可应用性及局限性。只有弄清了这些,他才能请仪器装置专家设计一种可以(连续或间断地)测量所需精密度和性质的仪器。分析化学家并不一定必须是一个电子专家。

本书内容由两大部分和几个小节组成。第二章到第十四章讨论以电磁辐射的吸收或发射为基础的各种主要分析应用。第十五章讨论质谱法;第十六章讨论放射化学方法。第十七章到第二十二章讨论电分析化学的各个主要方面。最后部分(第二十三章和第二十四章)介绍分离技术。每一部分中的论题都有足够的独立性,使应用者在选择讲授顺序时可有一定的灵活性。

为使本书篇幅不致过长,我们并不打算把某些专门的实验指导编入本书。我们推荐 Meloan 和 Kiser^[2] 及 Reilley 和 Sawyer^[3]

的手册供实验之用。

我们感谢 William 和 Mary 学院的 Alfred Armstrong 教授和 California 州立 Hayward 学院的 John DeVries 教授, 他们曾阅读过全部手稿并提出过许多有价值的建议。同时对州立 Syracuse 林业大学的 R. M. Silverstein 教授表示感谢, 他曾审阅过有关核磁共振光谱法的一章。并要感谢 Stanford 大学的 Paul Kruger 教授, 他对有关放射化学方法的一章曾提出过一些意见。也要感谢 Stanford 大学的 Richard H. Eastman 教授, 他提供了一些有关吸收光谱法材料的建议, 还要感谢 Stanford 大学的 Claude F. Mears 先生, 他提供了全部习题的答案并验证了正文中的一些计算。

斯坦福大学 Douglas A. Skoog

圣约瑟学院 Donald M. West

一九七一年四月

- [1] E. B. Sandell and P. J. Elving in I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., *Treatise on Analytical Chemistry*, Part I, Vol. 1 (New York: Interscience Publishers, Inc., 1959), p. 17.
- [2] C. E. Meloan and R. W. Kiser, *Problems and Experiments in Instrumental Analysis* (Columbus, Ohio: Charles E. Merrill Books, Inc., 1963).
- [3] C. N. Reilley and D. T. Sawyer, *Experiments for Instrumental Methods* (New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1961).

目 录

译序	i
序	ii
第 一 章 绪论	1
第 二 章 电磁辐射及其与物质的相互作用	5
一、电磁辐射的性质	5
二、辐射与物质的相互作用	13
三、辐射的发射	21
第 三 章 紫外和可见辐射吸收测量技术和仪器	26
一、吸收测量 ^[1] 的定量方面	26
二、吸收测量用的仪器部件	35
三、仪器和仪器设计	52
第 四 章 紫外和可见吸收测量的应用	64
一、吸收物质	64
二、定性分析	77
三、吸收测量法的定量分析	82
四、光度滴定法 ^[1]	96
五、络离子的分光光度法研究	99
第 五 章 原子吸收光谱法	110
一、原子吸收的原理	110
二、仪器	115
三、应用	122
第 六 章 红外吸收光谱法 ^[1]	125
一、红外吸收原理	125
二、红外仪器装置	137
三、样品处理技术 ^[1]	144
四、红外吸收的定性应用	147
五、定量应用	160

第七章 核磁共振波谱法	170
一、核磁共振理论	171
二、nmr 波谱法实验方法	182
三、质子 nmr 波谱法在结构研究中的应用	186
四、nmr 波谱法的其他应用	204
五、电子自旋共振	207
第八章 荧光光谱法	213
一、荧光理论 ^[1]	213
二、荧光法的测量	225
三、荧光法的应用	230
第九章 光散射分析法	234
一、散射浊度法和比浊法 ^[1]	234
二、Raman 散射	238
第十章 发射光谱法	248
一、发射过程	249
二、发射光谱的仪器设备和操作方法	256
三、谱线强度的测定	261
四、发射光谱的应用	266
第十一章 火焰发射光谱法	273
一、火焰和火焰光谱	273
二、火焰的特性	273
三、火焰分光光度计	282
四、火焰发射光谱法定量分析	284
第十二章 折射分析法	289
一、一般原理	289
二、测量折射率用的仪器	293
三、折射法的应用	298
第十三章 偏振法、旋光色散法和圆二向色性法	301
一、偏振辐射的性质及其与物质的相互作用	302
二、偏振法	314
三、旋光色散和圆二向色性	316
四、旋光色散和圆二向色性的应用	321

第十四章 X 射线分析法323

一、基本原理323

二、X 射线仪器装置332

三、X 射线发射法338

四、X 射线吸收法342

五、X 射线衍射法345

第一章 绪 论

化学分析的目的在于提供关于物质试样组成的资料。在某些情况下,只要知道试样中是否存在某一种或几种组分的定性知识就够了;在另一些情况下,则需要求得定量数据。但是,不管怎样,所求得的结果最后都是通过测量能表征某种或几种组分的一些物理性质而得到的。

1-1 分析方法的分类

分析方法通常按最后测量过程中所观测的性质加以分类。表 1-1 列出了其中较重要的一些性质及以相应性质为基础的分析方法名称。值得注意的是,直到大约 1920 年为止,几乎所有分析方

表 1-1 可用于分析的物理性质

被 测 物 理 性 质	以 测 量 相 应 性 质 为 基 础 的 分 析 方 法
质 量	重量法
容 量	容量法
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,核磁共振,电子自旋共振光谱法
辐射的发射	发射光谱法(X 射线、紫外、可见),火焰光度法,荧光法(X 射线,紫外,可见),放射化学法
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、旋光色散法和圆二色性法
电 位	电位法、计时电位法
电 导	电导法
电 流	极谱法、电流滴定法
电 量	库仑法
质-荷 比	质谱法
热 性 质	热导法和热函数法

法都还是以表中头两种性质(质量和容量)为基础的. 因此, 重量法和容量法被称为经典方法. 表中其余部分为仪器方法, 这就是本书所要讨论的内容.

除了发展年代不同之外, 仪器方法和经典方法没有什么明显的区别. 某些仪器方法比经典方法要灵敏一些, 但另一些则又不然. 对于某些由几种元素或几种化合物组成的物质, 仪器方法可能更有特效; 但对于另一些试样则重量法或容量法受到的干扰更少一些. 要对准确度、方便性或者耗费时间的情况作一般性的概括是困难的. 说仪器方法要使用更复杂或更昂贵的仪器也不一定对, 实际上重量分析中使用的现代自动天平就比表 1-1 所列的许多其他方法所需仪器装置更复杂和精密.

1-2 分离方法

分析一种物料, 在进行最后的物理测量以前, 往往需要采取下列操作步骤: (1) 采集能代表物料整体组成的均匀试样; (2) 制备和溶解一定量的试样; (3) 分离被测组分与在最后测量中有干扰的组分. 这些步骤往往很麻烦, 且会引起比最后测量本身误差还要大的误差.

由于可用于浓度测定的物理和化学性质往往为几种元素或化合物所共有, 所以分离操作往往是必需的. 在处理一些关系密切的物质时, 分离便成了很重要的问题, 而且需要采用象层析、分馏、逆流萃取或控制电位电解这样一些专门技术. 这些分离方法将在本书中加以讨论.

1-3 分析方法的选择

表 1-1 列出了可供化学工作者在面临分析问题时选择的各种分析方法. 化学工作者在分析工作上所需花费的时间及其所得结果的质量都与这一选择密切相关. 因此在作出决定时, 化学工作者必须考虑到待分析试样的复杂性、各有关组分的浓度、待分析试样的数目, 以及所需要的准确度. 化学工作者所作出的选择也与

他本人对各种方法的基本原理及其能力和局限性的了解有关。本书的主要目的就在于阐述一些这方面的知识。

1-4 分析用仪器装置

从广义上讲, 化学分析用仪器并不直接提供定量数据, 而只单纯地把化学信息转变成较易观测的形式。因此, 可把这种仪器看作一种通讯装置。它完成上述目的要用以下几步: (1) 发生信号; (2) 将信号变换成另一种性质不同的信号(叫转换过程); (3) 将变换所得的信号放大; (4) 在标尺或记录纸上以位移大小的方式把信号显示出来。不过并不一定每种仪器都包含有这些步骤。

仪器所利用的信号可由试样本身发生。因而在火焰光度计中热钠原子发射的黄光便构成了黄色辐射源。在重量法中则把待测组分(或该组分的化合物)的重力作为信号。但是对于许多仪器来说, 原始信号与试样无关; 而此信号受待测组分影响所发生的变化则与其浓度有关。例如在偏振仪中, 信号是一束面偏振光; 而受试样影响此偏振面取向所发生的改变则给我们提供了所需的信息。

许多仪器都使用一种能将原来分析信号转换成另一种更便于测量的信号的转换器。例如, 光电池、热电偶、光电倍增管等都是可将辐射能转变成电信号的转换器。化学库仑计则是一种可把电信号转变成一定量气体或固体(它可在随后加以测量)的转换器。

许多仪器都可通过将原始信号或其转换信号放大的办法来提高灵敏度。最常见的放大作用是利用电子学方法来实现的, 但也有利用机械放大作用的情况, 例如分析天平的指针。

经仪器转换并放大了的信号一般都以沿标尺的线位移或角位移形式显示。例如伏特计指针的偏转, 检流计反射镜所反射光束的偏转或滴定管中弯月面的位移等。

仪器分析的成长发展与电子学的发展密切相关, 因为信号的发生、转换、放大和显示都可借电子线路迅速而方便地完成。现已研制成了许多可将各种信号转换成电信号的转换器, 并且有了多种放大电信号的办法。而电信号又容易在仪表、记录器上或以数

字形式显示出来。

由于在实验室中出现了许多电子线路，现在化学工作者发现自己面临了一个需要懂得多少电子学知识才能最有效地利用他所拥有的设备进行分析的问题。更重要的是他应把注意力集中在仪器本身呢，还是应主要致力于研究测量的化学原理及仪器所固有的局限性和能力呢？在本书中，我们选择了后者，而对仪器各部件的讨论则仅仅限于那些对测量结果起直接和主要作用的部分。毫无疑问，坚实的电子学知识对于实验化学工作者来说是很重要的，但是，我们感到更重要的是化学仪器的化学基本知识。

第二章 电磁辐射及其与物质的相互作用

本章论述辐射的基本概念和性质及其与物质的相互作用。这些材料是第三至第十四章所讨论的各种仪器分析法的预备知识。

一、电磁辐射的性质

电磁辐射是一种以巨大速度通过空间而传播的能量。它有各种形式,最容易辨认的是光和辐射热现象。不太明显的有 X 射线、紫外线、微波和无线电辐射。

为了表征电磁辐射的许多性质,将它的传播看作具有波动性质,并用速度、频率、波长和振幅这样一些参数加以描述是方便的。但是,和其他波动现象(如声波)相反,电磁辐射的传播并不需要介质,且易于通过真空。

用辐射的波动模式来解释辐射能的吸收和发射就完全不适用了。对于辐射能的吸收和发射过程,必须把电磁辐射看作是不连续的能量微粒即光子。此光子的能量和辐射的频率成正比。把辐射看作微粒和波这种二重观点并不互相排斥。事实上,按照波动力学,辐射所表现的两象性是合理的,并适用于其他现象,如电子流或别的基本粒子流。

1-1 波动性质

可方便地把电磁辐射当作空间中的一种交变电场加以处理,和这个电力场同时存在而垂直于它的是一个磁力场。辐射的波动性质可如图 2-1 所示那样,用电矢量和磁矢量加以描述。这两种

矢量都是正弦波形, 并垂直于波的传播方向. 与物质中电子相互作用的是电磁辐射的电力场, 所以, 只要用电矢量代表辐射, 就可满足大多数要求.

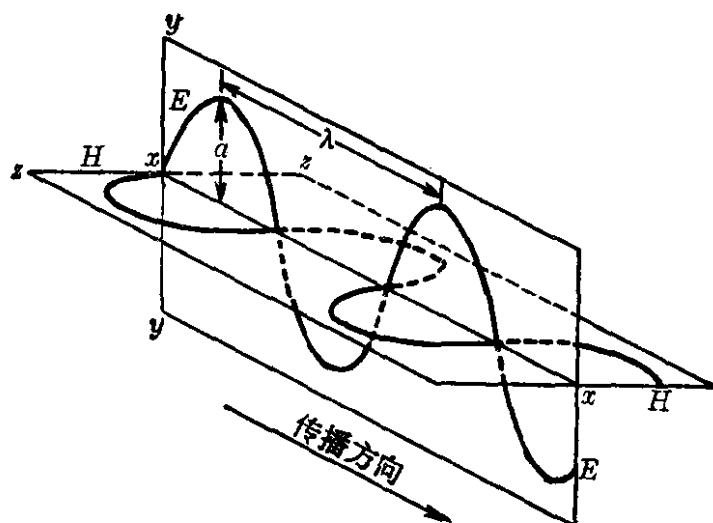


图 2-1 波长为 λ 和振幅为 a 的一个面偏振电磁波的电矢量 E 和磁矢量 H

波参数 相继两个极大通过空间某一固定点所需的时间间隔叫做辐射的周期 p , 频率 ν 是每秒钟内场振动的次数, 等于 $1/p$ ^[1]. 了解频率取决于波源且不管辐射所通过的介质如何始终保持不变这一点是很重要的. 相反, 波的传播速度 v_i 是通过某介质时波面移动的速度, 它与介质和频率都有关系; 下角标 i 表示其对频率的依赖关系. 另有一个重要的参数是波长 λ_i , λ_i 是相邻两个波峰或波谷间的直线距离^[2]. 辐射的速度 (cm/sec) 等于频率 (cyc/sec) 和波长 (cm/sec) 的乘积, 即

$$v_i = \nu \lambda_i \quad (2-1)$$

在真空中, 辐射的传播速度与频率无关, 并达到其最大值, 这个速度用符号 c 表示, c 的值已被准确地测定为 2.99792×10^{10} cm/sec, 因此, 对于真空:

$$c = \nu \lambda \cong 3 \times 10^{10} \text{ cm/sec} \quad (2-2)$$

[1] 频率的普通单位为 Hertz (Hz), 它等于每秒钟一周, 1Fresnel 是 10^{12} Hz.

[2] 在不同的光谱区域, 通常用来描述辐射波长的单位也有很大的不同. 例如, 埃 ($\text{\AA}$) (10^{-10}m) 通常用于 X 射线和紫外辐射; 毫微米 nm 或 $\text{m}\mu$ (10^{-9}m) 通常用于可见和紫外辐射; 微米 μ (10^{-6}m) 通常用于红外辐射.

在其他任何介质中，由于辐射的电磁场和介质价电子间的相互作用，传播速度都比较小。又由于辐射频率是一个不变的量，且取决于波源，所以，当辐射由真空传入含有物质的介质时，波长必然减小[方程式(2-1)]。

波数 σ 的定义是每厘米内波的振动次数，它是描述电磁辐射的另一种方法。当在真空中的波长用厘米来表示时，波数就等于 $1/\lambda$ 。

一束辐射的辐射功率 P 是指每秒钟内该束辐射传给给定面积的能量；强度 I 是单位立体角内的辐射功率。这些量都和该束辐射振幅 a 的平方有关(见图 2-1)。辐射功率和强度常常作为等同的概念来使用，尽管严格说来并不是十分正确的。

干涉 正如其他波动现象一样，在一定条件下，电磁波也能相互作用。当其迭加时，将产生一个其强度视各成分波的相位而定加强或减弱的合成波。合成波的振幅可用如图 2-2 中实线所表示的矢量加和法求得。当两个波的相位差 180° 时，发生最大相消干涉，而当两个波同相位时，则发生最大相长干涉。

辐射的衍射 电磁辐射通常以直线传播，但是，当一束光线通过一个锐边或一个狭缝时，在预期的物体阴影区域将出现一部分光线。这种辐射的弯曲现象是一种衍射形式，它是干涉的直接后果。

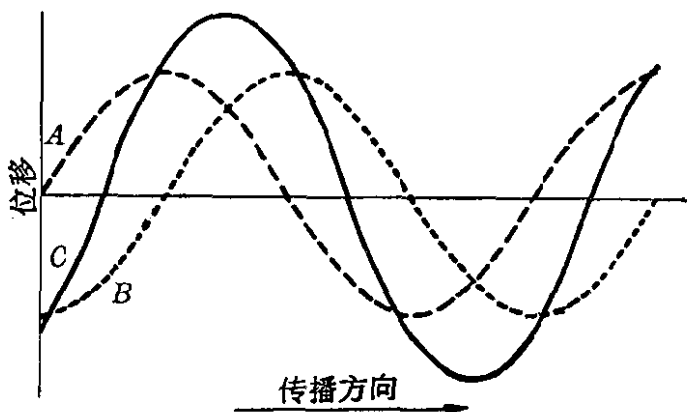
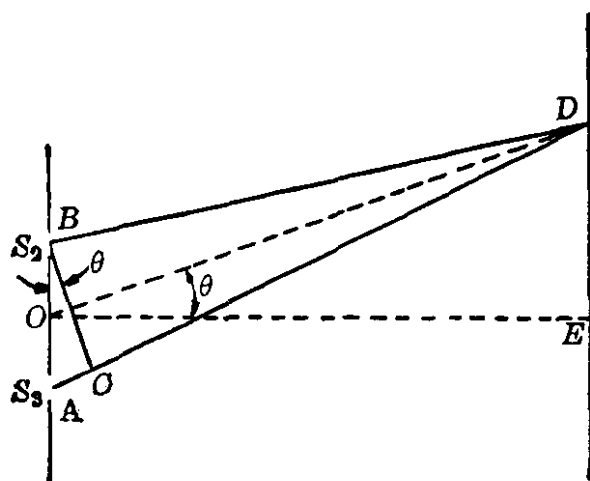
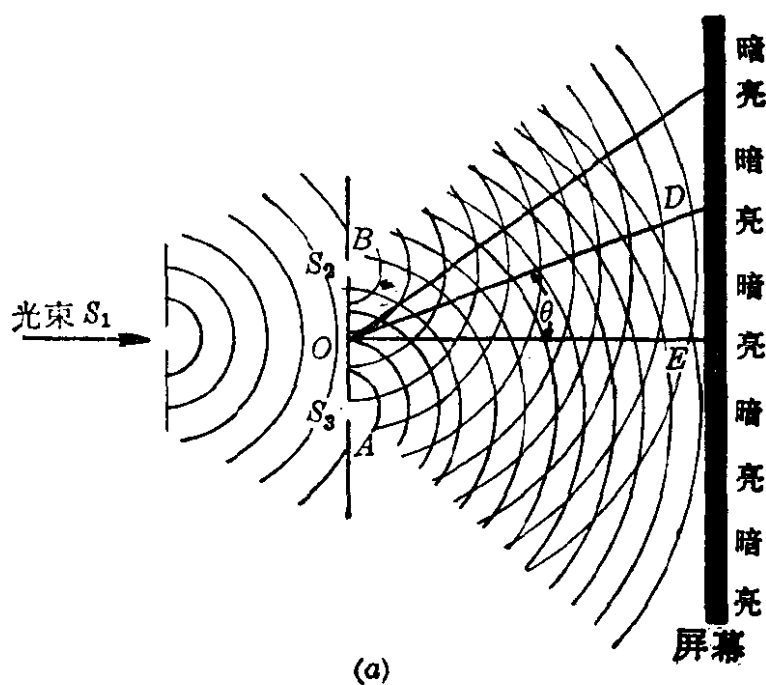


图 2-2 干涉图解(曲线 B 和 A 有 70° 的相位差，曲线 C 是其合成波)

图 2-3(a) 是 1800 年 Thomas Young 用来说明光波也能以与其他类型波一样的方式发生相互干涉的装置的一个示意图。辐射通过狭缝 S_1 后，差不多等同地照射狭缝 S_2 和 S_3 ，然后再投射到屏幕上。如果是单色辐射，则观察到的是一系列垂直于纸平面的暗的和亮的象或线条。如果是多色辐射，则将产生一中央白色



$$\text{当 } \frac{\overline{OE}}{\overline{DC}} \gg \frac{\overline{AB}}{\overline{DB}} \text{ 时}$$

(b)

图 2-3 双狭缝 S_2 和 S_3 对辐射的衍射

条纹, 而周围是一些带色条纹. 亮条纹 E 处在带有狭缝 S_2 和 S_3 的不透明材料的阴影中, 而光程 AE 和 BE 则相等. 故到达此点的波的相位完全相同, 并可互相加强.

借助于图 2-3(b) 我们将可容易地导出其他亮条最大相长干涉的条件, 线段 BD 和 AD 表示从狭缝 S_2 和 S_3 到屏幕上最大强度 D 点的光程, 然后画出垂直于 AD 的 BC 线, 使直角三角形