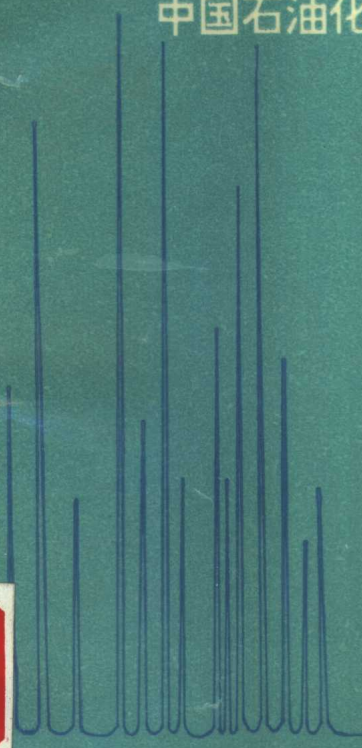


化验工必读 ——仪器分析基础

下册

中国石油化工总公司生产部质量处



中国石化出版社

化 验 工 必 读 ——仪器分析基础

下 册

中国石油化工总公司生产部质量处

中 国 石 化 出 版 社

(京) 新登字048号

内 容 提 要

本书为下册,包括7~12章。主要内容有红外光谱分析、X射线衍射及X射线荧光光谱分析、电感耦合等离子发射光谱分析、有机质谱法、微型计算机在石油化工分析上的应用。

本书可作为培养分析化验高级技工的教材,也可作为从事石化、石油、化工、油品应用、研究和销售服务等技术和管理人员了解产品质量检测技术的参考书。

化验工必读——仪器分析基础

下 册

中国石油化工总公司生产部质量处

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

北京北方印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 12¹/₄印张 3插页 274千字 印1—11000

1993年10月北京第1版 1993年10月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-433-8/0·010 定价: 7.00元

目 录

第七章 红外分光光度法	1
第一节 概述.....	1
一、红外吸收光谱的形成及其特点.....	2
二、分子振动光谱的类型.....	3
三、分子振动的形式.....	11
第二节 红外分光光度计.....	13
一、色散型双光束红外分光光度计.....	13
二、双光束红外分光光度计的光学系统及其功能.....	14
三、红外分光光度计的光学、电学和机械系统.....	20
四、傅利叶变换红外分光光度计.....	22
五、微机-色散型红外分光光度计.....	25
六、红外分光光度计的波数校正与性能检验.....	27
七、常用的几种红外特殊附件简介.....	32
第三节 样品的制备和测定方法.....	37
一、样品的处理.....	37
二、测定池.....	37
三、样品的测定方法.....	43
第四节 有机物的特性吸收谱带和基团频率.....	47
一、与基团波数有关的主要因素.....	48
二、常见基团的特征谱带.....	48
三、常见基团主要谱带的一般规律.....	52
第五节 红外定性分析.....	54

一、试样的分离和提纯	55
二、了解与样品有关的资料	55
三、绘制样品的红外光谱图并进行解析	56
四、红外标准谱图及其检索	58
五、红外谱图解析实例	59
第六节 红外定量分析	62
一、基本原理	62
二、定量分析的准备工作	63
三、吸光度的测定方法	65
四、定量方法	68
第七节 红外光谱法的应用	70
一、定性分析(考察聚合物的链结构)	71
二、定量分析(运行中内燃机油氧化值和硝化值的测定)	72
第八节 红外分光光度计的维护及故障的排除	74
一、红外分光光度计的维护	74
二、红外分光光度计的故障排除	75
复习思考题	76
参考资料	76
第八章 X射线衍射分析	78
第一节 概述	78
第二节 X射线基本知识	79
一、X射线的性质	79
二、X射线的产生和X射线谱	80
三、X射线与物质的相互作用	85
第三节 晶体	88
一、晶体点阵概述	88

二、晶体的对称性.....	91
第四节 X射线衍射分析的原理	93
一、布拉格定律.....	93
二、聚焦原理.....	95
第五节 X射线衍射仪	97
一、X射线发生器	98
二、测角仪.....	99
三、计数记录仪.....	100
四、控制运算系统.....	103
第六节 物相定性分析.....	103
一、物相分析的一般步骤.....	104
二、JCPDS卡片.....	105
三、物相分析实例.....	108
第七节 相定量分析.....	110
一、基本原理.....	110
二、相定量的基本方法.....	111
第八节 晶胞参数测定.....	114
一、粉末图指标化.....	114
二、晶胞参数测定.....	116
第九节 X射线衍射分析的应用	117
一、测定结晶度.....	118
二、测定平均晶粒大小.....	120
三、其他应用.....	121
第十节 仪器维护及放射安全.....	122
一、实验室要求.....	122
二、仪器的使用和维护.....	122
三、放射线的安全防护.....	123

复习思考题.....	124
参考文献.....	125
第九章 X射线荧光光谱分析	126
第一节 概述.....	126
第二节 X射线荧光的产生和产额	128
一、分析用波长范围.....	128
二、物质与X射线的作用	128
三、物质对X射线的吸收	129
四、X射线荧光的产生	130
五、荧光产额.....	132
第三节 X射线荧光光谱仪	132
一、仪器结构.....	132
二、X射线发生器	133
三、X射线管	134
四、滤光片.....	137
五、试样容器和限制光圈.....	138
六、分析晶体.....	138
七、准直器.....	141
八、探测器.....	142
九、测角器.....	144
十、脉冲高度选择器.....	145
第四节 定性分析.....	147
一、原理.....	148
二、特征光谱的测量和记录.....	148
三、元素的鉴定.....	149
第五节 基体效应.....	150
一、吸收-增强效应	151

二、物理效应	155
第六节 定量分析	155
一、标准曲线法	156
二、标准加入法	158
三、内标法	159
四、散射比法	160
五、基体稀释法	161
六、薄试样法	163
七、数学校正法	164
第七节 样品制备	168
一、粉末及压片	168
二、熔融制样	170
三、液体样品制备	171
四、薄试样制备	172
第八节 X射线荧光光谱分析在石油化工中的应用	173
一、催化剂原料——混合轻稀土的组成鉴定	173
二、燃料气中硫和汽油中铅的检验	174
三、催化剂中痕量铂的定量测定	175
四、催化剂中铜和锌的定量测定	177
五、催化剂组成的半定量分析	177
六、润滑油中钙、钡、铜、铁、锌、磷、硫、 氯的定量测定	178
七、使用过的电动机润滑油中硅、铜和铁的定 量测定	179
第九节 X射线荧光光谱仪的维护和故障处理	180
一、仪器的日常维护	180
二、常见故障及其处理	181

复习思考题	207
参考文献	208
第十章 电感耦合等离子体发射光谱分析	209
第一节 概述	209
一、发展历史	209
二、等离子体光源及其分类	210
三、ICP发射光谱分析法的特点	211
第二节 仪器装置及工作原理	213
一、光源部分	214
二、分光部分	227
三、检测器及测光装置	228
四、数据处理	236
第三节 光谱分析条件的选择	236
一、观察高度和气体流量对谱线强度的影响	237
二、功率对谱线强度的影响	240
三、干扰及其校正	243
第四节 日常维修及注意事项	247
一、进行分析前需要注意的问题	247
二、开始分析后应注意的事项	247
三、日常维修	248
第五节 应用实例	250
一、石油炼制催化剂分析	251
二、石油炼厂工业水分析	254
三、原油或重油中微量元素分析	256
复习思考题	261
参考文献	264
第十一章 有机质谱法	265

第一节 概述	265
一、质谱分析法	265
二、质谱技术的发展	266
第二节 质谱仪器	266
一、仪器的分类	266
二、仪器的主要技术指标	267
三、质谱仪器的组成	269
第三节 色谱-质谱联用技术	279
一、概述	279
二、色谱和质谱的联用	280
三、气相色谱仪和质谱仪之间的接口——分子分离器	283
第四节 各种类型的质谱峰	287
一、质谱的表达形式	287
二、各种类型的质谱峰	288
第五节 质谱分析	293
一、定性分析	293
二、定量分析	316
复习思考题	320
参考文献	321
第十二章 微型计算机在石油化工分析上的应用	322
第一节 概述	322
一、微型计算机的发展史	322
二、微型计算机的种类	323
三、微型计算机的一般应用	324
第二节 微型计算机的基本结构	325
一、微型计算机的功能部件	325

二、微型计算机的外部结构特点	326
三、微型计算机的内部结构特点	327
第三节 微型计算机系统的工作原理	331
一、微型计算机系统的简单工作过程	331
二、硬件与软件	333
三、微机软件种类	333
第四节 微型计算机外部设备	340
一、键盘	340
二、显示器	341
三、打印机	345
四、数据记录设备	347
第五节 日常操作与维护保养	349
一、机房环境	349
二、电源	350
三、磁盘驱动器子系统	351
四、系统启动	352
五、软件维护	352
第六节 微型计算机在石油化工分析上的应用	353
一、微机在色谱分析中的应用	354
二、微机在红外光谱分析中的应用	359
三、微机在原子吸收光谱分析中的应用	376
复习思考题	379
参考资料	379

第七章 红外分光光度法

第一节 概 述

在19世纪初期,英国物理学家赫谢耳发现了红外线,红外线处于红色光的外侧,是介于可见光区和微波区之间的电磁波谱。众所周知,电磁波谱的波长范围是 $10^{-12} \sim 10^6 \text{cm}$ 之间的多种波。因此,没有一个单一的辐射源或单一的探测装置可适应整个电磁波谱。通常根据产生、分离及探测这些辐射所采用的方法来划分波区。红外光的波长为 $0.78 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。因为光能与波长直接关联,波长愈长其能量愈小。故红外光的能量较可见光(波长为 $0.2 \sim 0.78 \mu\text{m}$)为小。

习惯上,往往把红外区按波长分为三个区域:波长由 $0.78 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 称作近红外区,在此处出现的吸收光谱称近红外光谱;波长由 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 称作中红外区,这是结构及组成分析中应用最多的区域;波长由 $25 \sim 1000 \mu\text{m}$ 称作远红外区。如表7-1所示。

表示波长的单位以 μm 以外,还有波数也是常用的单位。

波数定义为单位厘米长度所含波长的数目,其单位是 cm^{-1} ,波数与波长的关系可用式(7-1)表示:

$$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1} = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10000}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (7-1)$$

式中 $\bar{\nu}$ ——波数；

λ ——波长。

表 7-1 红 外 光 的 分 区

名 称	波 长, μm	波 数, cm^{-1}
近红外(泛音区)	0.78~2.5	12820~4000
中红外(基本振动区)	2.5~25	4000~400
远红外(转动区)	25~1000	400~33

一、红外吸收光谱的形成及其特点

(一) 红外吸收光谱的形成

当用一束具有连续波长的红外光照射某一物质时,该物质的分子就会吸收部分光能,并将吸收的光能转变为电子振动和转动能量。同时对其透过的光用单色器进行色散,就可获得在不同的波长处获得强度不同的吸收谱带。若以波长或波数为横坐标,以吸光度 (A) 或百分透过率 ($T\%$) 为纵坐标,将该物质的吸收谱带扫描记录,就可获得该物的红外吸收光谱图,如图7-1。

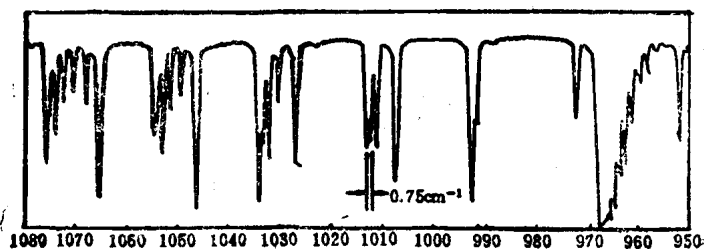


图 7-1 氮气的红外光谱

(二) 红外光谱的特点

众所周知, 红外光谱作为“分子指纹”被广泛地用于分子结构的基础研究和化学组成的研究上。

1. 特征性

有机或无机化合物的红外光谱都具有独特的特征。各种化合物的光谱各不相同, 故可由化合物的光谱就可鉴定出该化合物的结构, 这就好比辨认人的指纹一样。因此, 通常人们把红外光谱定性分析称为指纹分析。

2. 需要的试样量少

对于液体和固体试样, 红外常量定性分析只需20mg, 半微量分析大约5mg, 微量分析用量更少, 约需20 μ g。气体样品需量200mL。

3. 测定简便

红外光谱法对气体、液体、固体和稀释样品皆可简便地进行测定。各种制样技术也较简易。

4. 不破坏试样

红外光谱法不破坏试样, 不改变试样组成, 故红外测定后的试样可以回收后进行其他研究。

5. 分析时间短

用红外光谱法分析有机物, 一般在5~20min内就可完成, 目前采用傅利叶变换及计算机微机处理可大大提高工效, 只需1~2min就可完成。

二、分子振动光谱的类型

(一) 分子振动光谱

由于分子光谱是由分子中电子能级和原子间键的振动及转动能级的跃迁而引起的辐射或吸收, 其光谱一般以带状形

式出现。

通常振动能级间距要比电子能级小，前者两能级间的能量差为0.05~1eV，后者为1~20eV。

当分子吸收红外光，引起了振动能级跃迁，则其振动量子数上升到较高值 ($V=1, 2, \dots$) 出现了分子的振动光谱。双原子分子的振动能量可由式 (7-2) 表示。

$$\begin{aligned} E_{\text{振}} &= \left(V + \frac{1}{2} \right) h\nu \\ &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \left(V + \frac{1}{2} \right) \\ V &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (7-2)$$

式中 h ——普朗克常数；

K ——化学键力常数；

M ——分子的折合质量。

当振动量子数处于基态 ($V=0$) 时，式 (7-2) 其对应的振动能量：

$$E_{V=0} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \left(0 + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (7-3)$$

当双原子分子的振动，其振动量子数 V 由 0~1 变化，则其对应跃迁的能量差 $\Delta E_{\text{振}}$ ：

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{振}} &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \left(0 + \frac{1}{2} \right) \\ &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \end{aligned} \quad (7-4)$$

将式 (7-4) 代入玻尔 (Bohr) 频率方程式 ($\Delta E = E'' - E'$)

$h\nu$), 则其振动频率 ν :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (7-5)$$

式 (7-5) 用波数表示, 即

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (7-6)$$

将 π 与光速 C 代入式 (7-6)中, 则可得简化式 (7-7)。

$$\bar{\nu} = 1307 \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (7-7)$$

式中 $\bar{\nu}$ 为波数, cm^{-1} ; $M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, 折合质量, 其中 m_1

和 m_2 分别为两个原子的质量; K 为化学键的力常数, 单位为 N (牛顿)。单键为 $4 \sim 6\text{N}$, 双键为 $8 \sim 12\text{N}$, 叁键为 $12 \sim 20\text{N}$ 。

通常, 大多数的分子处于基态振动, 分子吸收红外光属于基态 ($V=0$) 到第一激发态 ($V=1$) 之间的跃迁, 与其相应的谱带称为基频吸收谱带, 吸收峰较强。由基态到第二、第三、第四激发态之间的跃迁相对的谱带称为第一、第二、第三泛频吸收谱带, 吸收峰较弱。另外, 还有由高于 $V=0$ 的能级跃迁, 与其相应的谱带称为热频吸收谱带, 该谱带峰少而弱, 无实用意义。

多原子分子在分子振动中会形成基频的组合, 产生比基频吸收谱带较弱的倍频、组频、差频等吸收谱带。

红外振 动频率	{	基频: $V=0 \rightarrow 1$ 的跃迁所引起的吸收。
		倍频: 基频的倍数 $2\nu_1, 2\nu_2, 2\nu_3, \dots$ 。
		组频: 基频的和 $\nu_1 + \nu_2, \nu_1 + \nu_2 + \nu_3, \dots$ 。
		差频: 基频的差 $\nu_1 - \nu_2, 2\nu_1 - \nu_3, \dots$ 。
		泛频 { 第一泛频 $V=0 \rightarrow 2$ 的跃迁所引起的吸收;
		第二泛频 $V=0 \rightarrow 3$ 的跃迁所引起的吸收;
		第三泛频 $V=0 \rightarrow 4$ 的跃迁所引起的吸收;
		
		热频 Δ : $V=\pm 2, \dots$, 由高于 $V=0$ 的能级跃迁而 引起的吸收。

对于双原子分子来说, 一般有基频和泛频吸收谱带, 而没有倍频、组频和差频吸收谱带。

(二) 分子转动光谱

由分子转动能级跃迁而产生的光谱称为分子转动光谱。分子转动能级的间距比振动能级的间距还要小, 两能级间的能量差只有 $0.001 \sim 0.05 \text{ eV}$, 分子转动能级跃迁所吸收的辐射能是介于远红外区和微波区的电磁波。其能量要比分子振动跃迁所需的能量要小 100 倍。

从经典力学得知刚性转子的转子能量以式 (7-8) 表示。

$$E_{\text{转}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} \quad (7-8)$$

式中 $L = I\omega$ —— 角动量;

I —— 转动惯量;

ω —— 角速度。

根据经典力学的概念, 刚性转子的角动量是可以连续变化的。而量子力学却认为其变化是不连续的, 分立的。也就是说, 转动的转子能量变化是量子化的。量子力学证明角动