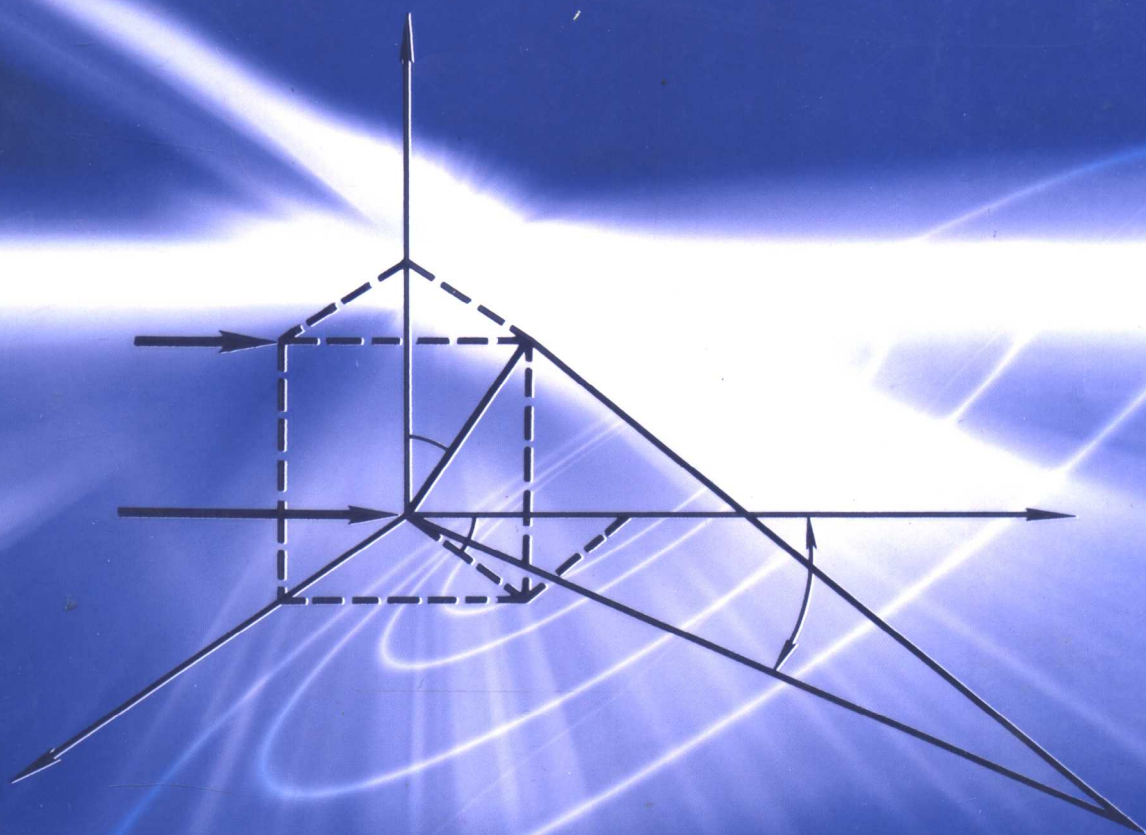


同济大学“十五”规划教材

现代分析测试技术

XIANDAI FENXI CESHU JISHU

祁景玉 主编



同济大学出版社

内 容 提 要

本书是面向 21 世纪的“现代分析测试技术”课程教材。本书系统、扼要地阐述了当今各主要分析测试技术的基本原理、探测过程和处理技术。全书共十篇,内容包括:X 射线荧光分析、X 射线衍射分析、电子显微分析、紫外-可见吸收光谱分析、红外光谱分析、同位素质谱仪及稳定同位素分析、综合热分析、粒度分析及测量、有机元素分析及其在地质学中的运用、色谱分析。

本书除可作为理工科大学本科生、研究生的教学用书外,还可供相关专业的科研人员、工程技术人员和管理人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

现代分析测试技术/祁景玉 主编. --上海:同济大学出版社,2006.2

ISBN 7-5608-3177-X

I. 现… II. 祁… III. ①分析(化学)—高等学
校—教材②测试技术—高等学校—教材 IV. ①O65
②TB4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 152327 号

现代分析测试技术

祁景玉 主编

责任编辑 陈全明 责任校对 杨江淮 封面设计 李志云

出 版
发 行

同济大学出版社

(上海四平路 1239 号 邮编 200092 电话 021-65985622)

经 销

全国各地新华书店

印 刷

江苏启东印刷厂印刷

开 本

787mm×1092mm 1/16

印 张

30.75

字 数

787000

印 数

1—3100

版 次

2006 年 2 月第 1 版 2006 年 2 月第 1 次印刷

书 号

ISBN 7-5608-3177-X/O·282

定 价

42.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换

前 言

本教材是根据同济大学“十五”规划教材建设精神编写的,是面向 21 世纪的“现代分析测试技术”课程教材。全书经多年本科生、研究生的教学实践,并逐步调整、充实和不断完善而成。本教材获同济大学“十五”规划教材建设出版基金资助。

“现代分析测试技术”是理工科大学本科生和研究生学习专业理论、掌握研究手段、进行论文写作的重要专业基础课。然而,多年来各专业自成体系、自定大纲,虽然所列内容基本相近,但侧重点、讲授深度、教学效果却千差万别。为从根本上提升本门课程的教学水平、整合各专业的教学潜能,我们求大同、存小异,通力合作完成了这本反映我校水平、具有我校特色的新版教材。

在编排上,本教材注重以各专业共用较多的 X 射线衍射分析、电子显微分析和红外光谱分析等内容为主。在讲授上,各章节着重突出了对于分析测试基本原理的论述和分析,同时也侧重于对具体检测方法、处理技术的说明和实践。通过本门课程的学习,要求使学生做到懂原理、能应用、会分析。

本书的编写汇聚了校内相关专业的近十位教授和副教授。本书经多次反复讨论和修改直至最后定稿,前后历时达 16 个月之久。本书第一篇第一章由赵红、朱基千、祁景玉编写,其余各章由赵红编写;第二篇由祁景玉、杨玉颖、朱基千编写;第三篇由夏佩芬编写;第四篇由朱仲良编写;第五篇由郝志显编写;第六篇由成鑫荣编写;第七篇由杨玉颖编写;第八篇由邵磊、乔培军、杨玉颖编写;第九篇由杨守业编写;第十篇由李丽、王慧编写。全书由祁景玉主编。

同济大学出版社郭超社长、陈全明责任编辑为本书的出版和发行给予了许多指导和帮助,在此致以衷心的感谢!

本书虽经同仁多番校准、审定,但限于编者水平,书中难免还存有较多缺点和错误,敬请广大读者批评、指正。

编者

2005 年 10 月 9 日

于同济大学

目 录

第一篇 X 射线荧光分析

第一章 X 射线物理学	(1)
1.1.1 X 射线的产生及其特点	(1)
1.1.2 X 射线的性质	(7)
1.1.3 X 射线荧光.....	(10)
1.1.4 X 射线荧光分析法.....	(12)
第二章 波长色散 X 射线荧光光谱仪的结构和工作原理	(14)
1.2.1 引言.....	(14)
1.2.2 X 射线管.....	(15)
1.2.3 色散.....	(16)
1.2.4 探测器.....	(19)
1.2.5 脉冲高度选择.....	(25)
第三章 基体效应	(26)
1.3.1 X 射线分析的误差.....	(26)
1.3.2 基体效应的确定.....	(26)
1.3.3 基体效应校正的数学方法.....	(29)
第四章 X 射线荧光光谱定量分析	(31)
1.4.1 外标法.....	(31)
1.4.2 内标法.....	(33)
1.4.3 数学校正法.....	(34)
1.4.4 增量法.....	(34)
第五章 X 射线荧光光谱分析样品的制备	(35)
1.5.1 块状样品.....	(35)
1.5.2 粉末样品.....	(36)
1.5.3 液态样品.....	(41)
1.5.4 需要特殊处理的样品.....	(41)
主要参考文献	(43)

第二篇 X 射线衍射分析

第一章 X 射线衍射的运动学理论(I)	(47)
2.1.1 X 射线衍射的方向	(47)
2.1.2 倒易点阵	(48)
2.1.3 X 射线衍射的强度	(53)
第二章 X 射线衍射的运动学理论(II)	(64)
2.2.1 X 射线衍射强度的通用公式	(64)
2.2.2 吸收对衍射强度的影响	(68)
2.2.3 温度因子	(69)
2.2.4 粉末法累积强度公式及强度计算实例	(73)
第三章 X 射线衍射分析的方法	(75)
2.3.1 一般的 X 射线衍射分析法	(75)
2.3.2 衍射仪法	(76)
2.3.3 测定过程	(81)
第四章 X 射线物相分析	(86)
2.4.1 定性分析	(86)
2.4.2 定量分析	(90)
2.4.3 相平衡图的测定	(93)
2.4.4 结晶度的测定	(94)
2.4.5 择优取向的测定	(98)
2.4.6 晶体粒度大小及比表面积测定	(101)
第五章 X 射线的小角度散射	(105)
2.5.1 X 射线小角度散射原理	(105)
2.5.2 X 射线小角度散射实验	(110)
2.5.3 X 射线小角度散射及其应用	(112)
第六章 点阵常数的精确测定	(115)
2.6.1 粉末衍射线的指标化	(115)
2.6.2 点阵常数测定中误差的来源	(125)
2.6.3 点阵常数的精确测定法	(126)

第七章 X射线在结构分析中的应用	(132)
2.7.1 水泥及混凝土材料的结构分析	(132)
2.7.2 陶瓷材料的结构分析	(135)
2.7.3 高分子聚合物的结构分析	(139)
2.7.4 粘土矿物的结构分析	(148)
2.7.5 天然矿物的结构分析	(156)
2.7.6 珠宝玉石的鉴定及结构分析	(160)
2.7.7 渗碳钢中各物相含量的XRD分析	(163)
2.7.8 植物药材中草酸钙结晶的结构分析	(168)
2.7.9 XRD分析在其他方面的应用	(170)
主要参考文献	(171)

第三篇 电子显微分析

第一章 概述	(175)
3.1.1 电子波	(175)
3.1.2 电子透镜	(176)
第二章 扫描电子显微镜	(178)
3.2.1 扫描电镜的基本特点	(178)
3.2.2 扫描电镜的工作原理	(179)
3.2.3 扫描电镜的构造	(179)
3.2.4 扫描电镜的成像原理	(184)
3.2.5 扫描电镜的样品制备	(189)
3.2.6 扫描电镜的主要性能指标	(191)
3.2.7 样品观察研究的基本方法	(192)
3.2.8 扫描电镜在海洋地质研究中的应用	(193)
第三章 透射电子显微镜	(200)
3.3.1 透射电镜的构造	(200)
3.3.2 透射电镜的工作原理	(202)
3.3.3 透射电镜的样品制备	(206)
3.3.4 透射电镜的像衬形成原理	(212)
3.3.5 透射电镜中的电子衍射	(217)
3.3.6 简单电子衍射花样的分析	(220)
3.3.7 透射电镜的性能指标	(221)

3.3.8 透射电镜和扫描电镜的性能比较	(223)
第四章 电子探针 X 射线显微分析	(224)
3.4.1 电子探针的构造与工作原理	(224)
3.4.2 特征 X 射线的检测	(225)
3.4.3 电子探针的样品制备	(231)
3.4.4 扫描电镜与能谱仪组合在海洋地质和宝石鉴定中的应用	(232)
第五章 电镜的近期发展	(234)
3.5.1 超高压电镜	(234)
3.5.2 扫描透射电镜	(234)
3.5.3 分析电镜	(236)
3.5.4 低真空扫描电镜与环境扫描电镜	(236)
3.5.5 波谱仪与能谱仪的现状	(237)
主要参考文献	(238)

第四篇 紫外-可见吸收光谱分析

第一章 概述	(241)
4.1.1 光分析法	(241)
4.1.2 电磁辐射的性质	(242)
4.1.3 光分析法的分类	(242)
第二章 紫外-可见吸收光谱分析法基础	(244)
4.2.1 紫外-可见吸收光谱概述	(244)
4.2.2 朗伯-比尔吸收定律(Lambert-Beer Law)	(245)
4.2.3 有机化合物紫外-可见吸收光谱的产生	(248)
4.2.4 无机化合物紫外-可见吸收光谱的产生	(250)
4.2.5 紫外-可见吸收光谱的基本概念	(251)
第三章 重要有机化合物的紫外-可见吸收光谱	(254)
4.3.1 饱和烃	(254)
4.3.2 不饱和脂肪烃	(254)
4.3.3 羰基化合物	(256)
4.3.4 芳烃	(257)

第四章 紫外-可见分光光度计	(261)
4.4.1 仪器结构与工作原理	(261)
4.4.2 常用紫外-可见分光光度计	(262)
第五章 实验技术	(264)
4.5.1 样品制备及溶剂选择	(264)
4.5.2 测定条件的选择	(264)
4.5.3 有色化合物的形成	(265)
第六章 紫外-可见光谱分析的最新进展	(268)
4.6.1 示差分光光度法	(268)
4.6.2 双波长分光光度法	(269)
4.6.3 导数光谱技术	(271)
4.6.4 光纤在线测量技术	(272)
4.6.5 漫反射光谱技术	(272)
第七章 紫外-可见吸收光谱的应用	(274)
4.7.1 定性分析	(274)
4.7.2 化学平衡研究	(275)
4.7.3 定量分析	(279)
4.7.4 吸收光谱法的反应动力学研究	(281)
4.7.5 相对分子质量的测定	(283)
主要参考文献	(284)

第五篇 红外光谱分析

第一章 概述	(287)
第二章 双原子分子的红外吸收	(290)
5.2.1 双原子分子的经典力学模型	(290)
5.2.2 双原子分子的量子力学模型	(291)
5.2.3 双原子分子的转动	(295)
5.2.4 双原子分子的振动与转动	(298)
第三章 多原子分子的红外吸收	(300)
5.3.1 简正振动和自由度	(300)

5.3.2	选律和对称性	(301)
5.3.3	振动的类型及表示	(303)
5.3.4	基团振动频率	(304)
5.3.5	高分子的红外光谱	(307)
第四章	傅立叶变换红外光谱仪	(308)
5.4.1	红外干涉谱图与傅立叶变换	(308)
5.4.2	红外光谱图的形成	(309)
5.4.3	傅立叶变换红外光谱仪的特点	(311)
第五章	红外光谱分析的样品制备	(312)
5.5.1	红外池及其窗板材料	(312)
5.5.2	固体试样的调试	(312)
5.5.3	液体试样的调试	(315)
5.5.4	气体试样的操作方法	(315)
第六章	特征吸收谱带与分子结构的关系	(316)
5.6.1	试样状态对红外光谱的影响	(316)
5.6.2	溶剂效应	(317)
5.6.3	氢键的影响	(319)
5.6.4	分子内基团对特征吸收谱带的影响	(321)
5.6.5	振动偶合效应	(324)
第七章	有机化合物的特征红外吸收	(326)
5.7.1	第一峰区($3700\sim 2500\text{cm}^{-1}$)	(326)
5.7.2	第二峰区($2500\sim 1900\text{cm}^{-1}$)	(330)
5.7.3	第三峰区($1900\sim 1500\text{cm}^{-1}$)	(333)
5.7.4	第四峰区($1500\sim 600\text{cm}^{-1}$)	(337)
第八章	无机化合物的特征红外吸收	(338)
	主要参考文献	(339)

第六篇 同位素比质谱仪及稳定同位素分析

第一章	概述	(343)
第二章	稳定同位素	(345)
6.2.1	同位素及其分类	(345)

6.2.2	同位素丰度	(345)
6.2.3	同位素比值	(345)
6.2.4	同位素 δ 值	(345)
6.2.5	同位素组分变化的地质意义	(346)
第三章	同位素质谱分析	(347)
6.3.1	同位素质谱仪	(347)
6.3.2	质谱仪的工作原理	(347)
6.3.3	质谱仪的基本结构	(348)
6.3.4	质谱的含义	(351)
6.3.5	质谱仪的主要性能指标	(351)
第四章	分析过程简介	(353)
6.4.1	研究目的和样品选择	(353)
6.4.2	样品处理	(353)
6.4.3	分析测试	(354)
6.4.4	标样选择	(356)
第五章	分析结果简介	(357)
6.5.1	数据处理	(357)
6.5.2	地质解释的依据	(358)
主要参考文献	(360)

第七篇 综合热分析

第一章	概述	(363)
7.1.1	热分析的发展	(363)
7.1.2	热分析及其研究对象	(363)
第二章	热重法	(365)
7.2.1	热重法的原理及影响因素	(365)
7.2.2	热重法的实验方法及误差分析	(371)
7.2.3	热重法的应用	(373)
第三章	差热分析	(375)
7.3.1	差热分析的原理及影响因素	(375)
7.3.2	差热分析的实验方法及误差分析	(381)

7.3.3 差热分析的应用	(385)
第四章 差示扫描量热法	(387)
7.4.1 差示扫描量热法的基本原理	(387)
7.4.2 实验方法及测量精度	(392)
7.4.3 具体应用	(394)
主要参考文献	(396)

第八篇 粒度分析及测量

第一章 概述	(399)
8.1.1 粒度的概念	(399)
8.1.2 粒度分布	(399)
8.1.3 粒度参数	(401)
第二章 粒度测试	(404)
8.2.1 粒度测试的方法	(404)
8.2.2 激光法	(405)
8.2.3 沉降法	(412)
第三章 粒度仪在地质学上的应用	(418)
8.3.1 控制沉积物粒度的主要因素	(418)
8.3.2 沉积物粒级的分类	(422)
8.3.3 粒度分析在区分沉积环境中的应用	(423)
主要参考文献	(431)

第九篇 有机元素分析及其在地质学中的运用

第一章 自然界中有机元素的组成	(435)
9.1.1 自然界中有机质的组成	(435)
9.1.2 沉积物中的有机质	(436)
9.1.3 地质体中有机元素的组成	(436)
第二章 地质样品中有机质含量分析的传统方法	(438)
9.2.1 湿式测碳法	(438)
9.2.2 烧失量(LOI)方法	(439)

第三章 有机元素分析仪的工作原理和检测方法	(440)
9.3.1 有机元素分析发展简史和主要仪器类型	(440)
9.3.2 有机元素分析仪的工作原理	(441)
9.3.3 EA1110 型有机元素分析仪的参数特征	(442)
第四章 有机元素分析样品的预处理和误差来源	(444)
9.4.1 有机元素分析样品的预处理	(444)
9.4.2 有机元素分析的误差来源	(444)
9.4.3 有机元素分析的误差识别	(445)
主要参考文献	(448)

第十篇 色谱分析

第一章 色谱的分类	(451)
10.1.1 按流动相的物理状态分类.....	(451)
10.1.2 按操作形式分类.....	(452)
10.1.3 按原理分类.....	(452)
第二章 色谱分析的基本概念	(453)
10.2.1 色谱图和峰参数.....	(453)
10.2.2 色谱定性参数——保留值.....	(453)
10.2.3 色谱柱效参数.....	(454)
10.2.4 色谱相平衡参数.....	(455)
10.2.5 色谱分离参数.....	(456)
第三章 色谱分析的基本理论	(458)
10.3.1 塔板理论(Plate Theory)	(458)
10.3.2 速率理论(Rate Theory)	(459)
10.3.3 柱外效应(Out Column Effect)	(461)
第四章 色谱的定性和定量分析	(462)
10.4.1 色谱定性分析.....	(462)
10.4.2 色谱定量分析.....	(463)
第五章 气相色谱仪	(466)
10.5.1 气路系统.....	(466)

10.5.2	进样系统	(467)
10.5.3	分离系统	(467)
10.5.4	检测系统	(467)
10.5.5	数据处理系统	(470)
第六章	高效液相色谱仪	(471)
10.6.1	输液系统	(471)
10.6.2	进样系统	(472)
10.6.3	分离系统	(472)
10.6.4	检测系统	(472)
第七章	色谱技术的发展	(474)
10.7.1	新型固定相和检测器的研究	(474)
10.7.2	色谱联用技术的发展	(474)
	主要参考文献	(476)

第一篇

X 射线荧光分析

1998

1999

2000

2001

2002

2003

2004

2005

2006

2007

2008

2009

2010

2011

2012

2013

2014

2015

2016

2017

2018

2019

2020

2021

2022

2023

2024

2025

2026

2027

2028

2029

2030

2031

2032

2033

2034

2035

2036

2037

2038

2039

2040

2041

2042

2043

2044

2045

2046

2047

2048

2049

2050

2051

2052

2053

2054

2055

2056

2057

2058

2059

2060

2061

2062

2063

2064

2065

2066

2067

2068

2069

2070

2071

2072

2073

2074

2075

2076

2077

2078

2079

2080

2081

2082

2083

2084

2085

2086

2087

2088

2089

2090

2091

2092

2093

2094

2095

2096

2097

2098

2099

2100

第一章 X射线物理学

德国物理学家伦琴(W. C. Roentgen)在1895年研究阴极射线时发现了一种奇异的光线。它不但能量高、直线传播、穿透力强,而且能杀死生物组织和细胞,并具有照相效应、荧光效应和电离效应。因当时对其知之甚少,故称为X射线。它问世后,即在医学和工程技术上获得广泛应用,产生了X射线探伤学和放射医学。而另一位德国物理学家劳厄(M. V. Laue)则在1912年用理论和实验证实了X射线为一种能够产生衍射现象、波长为 10^{-10} m左右的电磁波。从此开创了X射线学发展的新纪元。目前X射线分析主要应用在如下三个方面:

- (1) 以X射线照射后在晶体中产生衍射和散射现象来研究物相结构的X射线衍射分析;
- (2) 以被照元素产生特征X射线来研究物相化学成分的X射线荧光分析;
- (3) 以被照元素对X射线吸收来探测物相貌相的X射线透视分析。

从它的发现到现在,X射线学已经被分成为许多相对独立的学科。其中X射线光谱学的发展过程,大致可分为三个阶段:

第一阶段,从X射线的发现到布拉格(W. L. Bragg)方程的建立(1895~1913)。

第二阶段,莫塞莱(H. G. J. Moseley)定律的建立和原级X射线光谱学的发展(1913~1948)。

第三阶段,X射线荧光光谱分析的蓬勃发展(1948年至今)。

1.1.1 X射线的产生及其特点

1.1.1.1 X射线的产生

实验表明,真空中凡是高速运动的带电粒子撞击到任何物质时,均可产生X射线。一般的X射线发生装置为X射线管。其构造见图1.1.1。

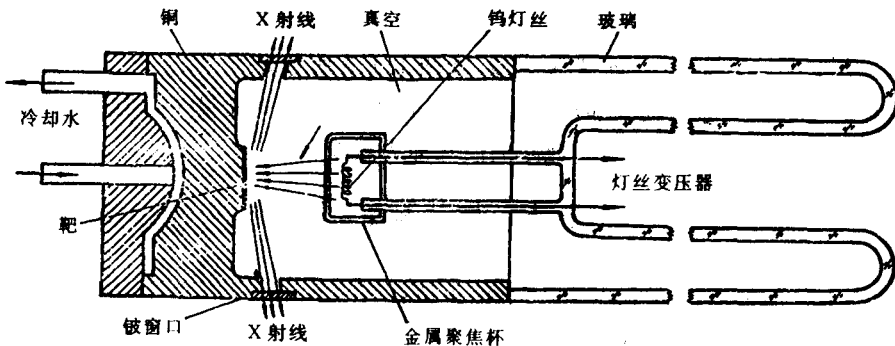


图 1.1.1 X射线管结构图

首先,阴极灯丝(一般为钨)受热后,放出自由电子。此自由电子在X光管高压电场作用

下向阳极高速运动,在与阳极(靶)激烈碰撞后,电子被猝然停止,其部分动能转变为 X 光能,以光量子($h\nu$)的形式表现出来。此即为 X 射线或称 X 光、伦琴射线。

X 光管的效率非常低。因为高速电子的动能仅有不足 1% 左右转变为 X 射线,其余 99% 以上都将以热能释放出来。鉴于此,一般阳极(靶)皆选用导热性好、熔点高的材料制成,例如 Cu。此外,为获取不同波长的 X 光,多在靶面上镶嵌(或镀上)一层过渡元素金属。按波长增高次序分别为 W、Ag、Mo、Cu、Ni、Co、Fe 和 Cr。为防止靶面烧毁,X 光管必须加装循环水冷系统。

X 光强通常以每秒钟单位掠射平面上所产生的量子数来表示。X 射线的波长为 $10^{-12} \sim 10^{-8}$ m,在电磁波谱上,它介于紫外和 γ 射线之间且互有重叠。其具体波长分布见图 1.1.2。

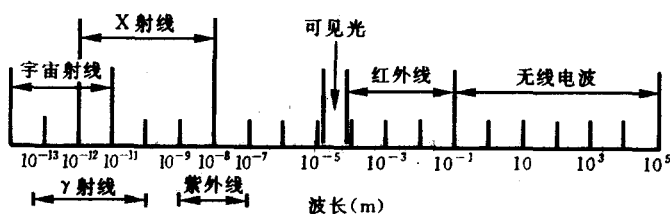


图 1.1.2 电磁波谱

1.1.1.2 连续 X 射线

由于 X 光管所产生的 X 射线具有复杂的组成,所以在波长和强度上存在着明显的差异。从产生机理和射线的特点上,X 射线通常分为连续 X 射线和特征 X 射线两种。

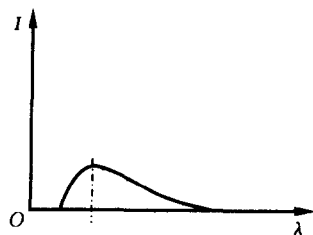


图 1.1.3 连续 X 射线谱

连续 X 射线通称为白色 X 射线。它是由于在不同时间、不同条件下撞击阳极靶上的自由电子具有不同的能量,所以使得产生的 X 射线组成复杂,具有不同的强度和波长。从理论上讲,任何高速带电粒子被突然阻止,都将有电磁辐射产生。当高速电子被突然停止时,大部分能量以热的形式放出,只有小部分以一个或几个光量子的形式存在。因为这些光量子的能量大小不同,致使其 X 射线波长呈现连续分布状态,故称为连续 X 射线,如图 1.1.3 所示。

若一高速运动的电子将其全部动能皆用以转化为一个 X 光光子,则此光子将具有最大的能量、最高的频率和最短的波长。此时的波长即为短波限。

$$\text{此时} \quad eV = h\nu = \frac{hc}{\lambda_0}, \quad \text{则} \quad \lambda_0 = \frac{hc}{eV} \quad (1.1.1)$$

式中 e ——电子的电荷, 4.0803×10^{-10} 静电单位;

V ——X 光管管电压, 静电单位;

h ——普朗克常数, 6.625×10^{-31} J/s;

ν ——X 光频率, 1/s;

c ——真空光速, 2.998×10^8 m/s。