

现代分析仪器原理

曾繁清 杨业智 编著



武汉大学出版社

TH83

00012427



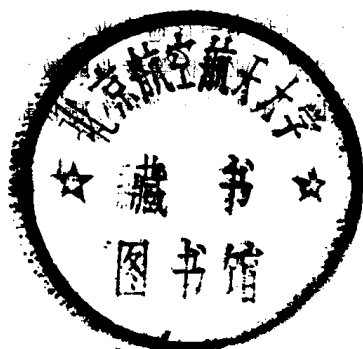
13

现代分析仪器原理

曾繁清

编著

杨业智



HK86/29

武汉大学出版社



C0489077

图书在版编目(CIP)数据

现代分析仪器原理/曾繁清,杨业智编著. —武汉: 武汉大学出版社, 2000. 3

ISBN 7-307-02717-8

I. 现… II. ①曾… ②杨… III. 分析仪器 IV. TH83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 01485 号

责任编辑: 史新奎 责任校对: 刘凤霞 版式设计: 支 笛

出版: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: wdp4@whu.edu.cn 网址: www.wdp.whu.edu.cn)

发行: 新华书店湖北发行所

印刷: 湖北省崇阳县印刷厂

开本: 850×1168 1/32 印张: 15.625 字数: 403 千字

版次: 2000 年 3 月第 1 版 2000 年 3 月第 1 次印刷

ISBN 7-307-02717-8/TH·3 定价: 17.00 元

版权所有, 不得翻印; 凡购买我社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等质量问题者, 请与当地图书销售部门联系调换。

前 言

现代分析仪器在许多学科与高新技术领域中发挥着不可取代的重要作用。广泛地需求推动了现代分析仪器的研制与生产,使之形成了相当规模的仪器产业。全面、系统地认识和掌握现代分析仪器的基本理论、基本概念、主要技术原理及应用特性,已成为本专业必修课的重要内容。

现代分析仪器几乎都是从近几十年发展起来的。现代分析仪器的多样性和复杂性形成了彼此独立的体系。实际上,以分析为目的的各类仪器仍然包含有基本的共同原则。在目前出版的各类仪器分析的论著和教材中,以叙述仪器的分析方法为主,综合介绍仪器原理的书籍甚少。为在有限的时间内掌握现代分析仪器最基本的物理原理与技术,为开发、应用研究现代分析仪器奠定良好的基础,我们编写了这本系统论述现代分析仪器基础理论、技术原理和概念方面的基础性教材。

本教材筹备始于1987年。在收集国内外大量有关现代分析仪器方面的资料,并在长期从事大型分析仪器工作实践的基础上,我们编写了适应仪器仪表、测控技术与仪器专业方向教学要求的教材。之后,在专科生、本科生教学实践的基础上,不断对教材内容取舍、编写方式、理论表述等进行改进和补充。这次重编对教材结构体系进行了调整,改写了部分内容,补充了部分章节,使之更加完善。

本教材以现代分析仪器最基本的带共性的功能部件为框架,以信息激发源、信息产生、传递系统、检测转换、信号处理及记录显示为线索,分章逐一论述。第一章为现代分析仪器概论,介

绍了分析仪器的基本结构、性能指标、应用及发展趋势。第二、三章为激励源,介绍分析仪器中所用的主要激励源的形成理论与概念及常用器件的结构、原理与技术性能。第四、五章为物质的相互作用,论述由激励源发出的辐射、粒子(电子、离子)与物质(分析对象)的相互作用规律。第六章为分析器,主要讲解对信号的分解知识,介绍了辐射分析器、能量分析器和质量分析器。第七、八、九章讲述传递信号的光学系统和电子、离子分析系统知识。第十、十一、十二章分别介绍对信号的检测原理、技术,讲述了常见的辐射、射线、电子、离子探测器及现代传感技术。第十三章简要介绍了信号测量系统中的传感器接口电路、信号加工、处理技术和信号记录方法。

本书加强了分析仪器设计思想的现代理论基础,突出了分析仪器带共性的主要功能部件的技术原理和概念,集中论述每种功能部件的相关知识,使知识系统性加强,理论阐述加深,这将有益于启迪联想、拓展思路。

本书为仪器仪表类测控技术与仪器专业的基础教材,可作为应用化学、应用物理、材料分析、工业分析等专业的教材或参考书,也可作为有关专业研究生参考书。它也适用于从事现代分析仪器研究、开发与应用方面的各类科技工作者阅读。

本书系湖北省高等学校教学研究项目,在编写过程中,得到了武汉大学出版社教材基金资助,各级领导和同事们热情关怀与支持使我们深受感动,王春林工程师给予了多方面的帮助,在此一并表示衷心的感谢。

本书的编排体系和内容选取方法,是对现代分析仪器基础知识教学的一种新的尝试。限于编者水平,不当之处在所难免,恳请读者不吝指正。

编 者

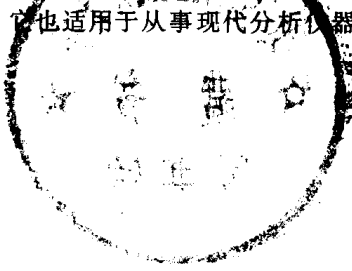
1998.10

88HT
81

内 容 提 要

本书系统地论述了现代分析仪器的基本结构,各功能部件的基本理论、概念、技术原理及常用器件的性质、特点。主要包括:分析信号激励源;辐射、粒子(电子、离子)与物质(分析对象)的相互作用;对信号进行分解的分析器;传递信号的光学系统与电子离子分析系统;信号检测转换原理、技术与器件,并简要介绍了信号测量系统。

本书为仪器仪表类测控技术与仪器专业的基础教材,也可作为应用化学、应用物理、材料分析、工业分析等专业的教材或参考书,以及有关专业研究生的参考书。它也适用于从事现代分析仪器研究、开发与应用方面的科技工作者阅读。



目 录

前 言	(1)
第一章 分析仪器概论	(1)
第一节 分析仪器的作用	(1)
第二节 现代分析仪器的基本结构	(4)
第三节 分析仪器的分类	(5)
第四节 分析仪器的主要技术指标	(12)
第五节 分析仪器的的发展	(18)
第二章 光辐射源	(27)
第一节 辐射度量与光度量	(27)
第二节 热辐射光源	(30)
第三节 气体放电光源	(35)
第四节 固体发光	(49)
第五节 激光光源	(52)
第六节 X 射线源	(56)
第三章 电子、离子发射	(70)
第一节 金属的自由电子模型	(70)
第二节 金属的表面势垒和逸出功	(78)
第三节 热电子发射	(81)
第四节 场致电子发射	(88)
第五节 电子枪	(93)

第六节	等离子体	(97)
第七节	等离子体的辐射	(107)
第八节	等离子体离子源	(110)
第四章	光辐射与物质的相互作用	(120)
第一节	电磁辐射的性质	(121)
第二节	光辐射的透射与反射	(125)
第三节	光辐射的干涉与偏振	(129)
第四节	光辐射的吸收与发射	(130)
第五节	X 射线与物质的相互作用	(141)
第六节	γ 射线与物质的相互作用	(151)
第五章	电子、离子与固体表面的相互作用	(155)
第一节	电子、离子的基本特性	(155)
第二节	电子与固体表面的相互作用过程	(158)
第三节	电子与固体表面相互作用产生的信息	(168)
第四节	离子与固体表面相互作用的物理过程	(176)
第五节	离子与固体相互作用产生的信息	(189)
第六章	分析器	(192)
第一节	光谱棱镜	(192)
第二节	衍射光栅	(194)
第三节	傅里叶变换红外分光	(199)
第四节	X 射线波长分析器	(204)
第五节	筒镜电子能量分析器 (CMA)	(213)
第六节	半球形偏转能量分析器	(220)
第七节	离子质量静电分析器	(224)
第八节	离子质量磁分析器	(229)
第九节	四极滤质器	(234)

第七章 光谱仪器的光学系统	(239)
第一节 光谱仪器光学系统的特点	(239)
第二节 光谱仪器光学系统的像差	(241)
第三节 光谱仪器光学系统的像差校正	(250)
第四节 常见的光谱仪器光学系统	(254)
第八章 电磁透镜	(262)
第一节 电子在轴对称场中的运动	(262)
第二节 电子透镜	(269)
第三节 像差	(294)
第四节 电子在非轴对称场中的运动	(302)
第九章 电子、离子光学系统	(309)
第一节 透射式电子光学系统	(309)
第二节 扫描式电子光学系统	(314)
第三节 多功能电子能谱仪分析室	(318)
第四节 质谱分析系统	(322)
第五节 真空系统	(332)
第十章 光电探测器	(343)
第一节 光电子发射探测器	(343)
第二节 光电导探测器	(359)
第三节 光伏探测器	(363)
第四节 电荷耦合器件 (CCD)	(370)
第五节 热释电探测器	(380)
第十一章 射线、离子探测器	(383)
第一节 电离室	(383)

第二节	正比计数器	(392)
第三节	G-M 计数器	(396)
第四节	闪烁探测器	(400)
第五节	半导体探测器	(408)
第六节	电子倍增器和离子检测器	(421)
第十二章	传感器	(430)
第一节	石英晶体测温传感器	(430)
第二节	霍尔传感器	(432)
第三节	电涡流式传感器	(437)
第四节	光纤传感器	(441)
第五节	场效应管型化学传感器	(447)
第六节	半导体生物传感器	(452)
第七节	智能式传感器	(455)
第八节	接近觉传感器	(458)
第十三章	信号测量系统	(462)
第一节	传感器的接口电路	(463)
第二节	信号加工与处理	(465)
第三节	信号记录与显示	(474)
思考与练习		(481)
参考文献		(486)

第一章 分析仪器概论

第一节 分析仪器的作用

现代分析仪器以准确地表征物质的特性及其变化过程为目标,为人们提供了不断深入认识自然和改造自然的保证。分析仪器的制造、分析方法的研究及分析应用工作三者密不可分。分析方法必须在仪器化之后才能被人们用于各个方面,从而促进分析仪器的发展。各行各业都需要运用分析数据控制产品的生产过程和表征产品的质量。食品和药物的质量监测是对人身安全和健康的保证。近年来,分析样品已由原来微量级减少到超微量级。要测定的组分浓度由 10^{-6} 级降低到 10^{-12} 级甚至更低。现已有监测极限低到 10^{-18} 级以下的技术。这就意味着对仪器的精度和灵敏度有更高的要求,同时对分析方法的选择性、针对性也要求更高。对生物活性物质的分析,既要考虑分析过程中环境条件的影响,又要求尽可能提供生物样品的深层次的二级和三级结构。因而,许多分离方法和鉴别技术以及分子结构的分析方法应运而生。

分析仪器的作用大致可以归结为两方面:(1) 分析仪器是人类认识自然的必要条件。如认识自然界各类元素及资源、天体及物质变化过程,认识生物体中分子级的结构等;(2) 分析仪器对人类生活及生产起着保证作用。如工业生产过程的质量监测与控制,产品的质量检查,药物质量的规范,环境质量的监控等。

分析仪器既适用于固体、液体或气体样品的测定,又适用于实验室分析及生产流程中的分析。分析内容十分广泛,包括定性分析、定量分析、结构分析、价态分析、状态分析、微区分析、形貌分析及各种物理化学数据的测定等。

分析仪器在物理学、化学的发展史上起过非常重要的作用,对认识宏观宇宙和微观世界作出了重大贡献。17世纪,牛顿发现的光谱现象,曾在物理学和化学的应用中取得惊人的成就。当时用棱镜分光镜陆续发现了新元素,如铷、铯、铊、氦、铟和镓等。根据原子光谱的信息,从实验上证实了玻尔原子模型,并进一步了解到原子内部的运动状况。根据谱线的精细结构,1925年发现在原子内电子除了绕核运动之外,还存在电子自旋运动。用分辨率更高的仪器又进一步发现了光谱的超精细结构。研究表明,在原子内部还有原子核效应,包括核自旋效应和同位素效应。光谱仪器的分辨率达到 $10^6 \sim 10^8$,可以从实验上研究分子光谱的超精细结构。如果仪器分辨率达到 $10^9 \sim 10^{11}$,就可以了解分子中电子的轨道运动和原子核自旋之间的磁相互作用。如果分辨率再提高到 $10^{13} \sim 10^{15}$,则可进一步研究分子中电子和原子核之间的弱相互作用,从而揭开原子、分子内部世界的奥秘。

分析仪器在化学中的应用非常广泛,它为化学各个领域提供了方便的分析手段,对化学组成、化学结构以及化学反应机理的研究有十分重要的作用。对未知物的剖析,对无机化合物和有机化合物的定性、定量测定,对化学反应过程的控制以及反应机理的研究都成功地解决过许多问题。红外光谱图被称为“分子指纹”,凭此指纹可以推断分子中存在的基团或键,确定分子的化学结构。紫外区的测量可作为定量分析最有用的工具之一,可以用于测量微量、超微量组分。一般紫外分光光度计的绝对灵敏度可达 10^{-7} g。仪器在催化、高聚物、络合物、多组分混合物中的分析,可以不受样品状态的限制,固态、液态、气态都能直接测定,甚至对一些表面涂层、胶体也可以直接获得光谱信息,成为近代分析化学、结构

化学、表面化学、胶体化学中不可缺少的工具。

微量元素在人体的生理机能上起着重要的作用。人体内约有三十多种金属元素。如人的血清、尿中所见的金属元素,大部分为痕量元素。如果这些痕量元素不足或过剩都将引起各种不同的疾病,无论从诊断或治疗角度,都需要对人体的体液或排泄物进行测定。在生化检验中,用原子吸收分光光度计可以迅速、准确地进行定量分析。紫外-可见分光光度计、荧光光度计以及生化分析仪、血液分析仪等,可对生物中酶、氨基酸、蛋白质、核酸的结构和浓度,人体中的谷草转氨酶、谷氨酸脱氢酶、磷酸酶、胆固醇、白蛋白、胆红素、甘油三脂、尿素、葡萄糖等多种成分进行分析,样品用量 $1\sim 2\mu\text{L}$,可自动进样连续监测或观察动力学反应。生物学中的微生物、生物细胞及活体细胞,可以用荧光探针、显微分光光度计、微微秒激光光谱仪进行分析。

分析仪器在地质、冶金、石油、化工、制药及环保、航天、海洋等方面有着非常广泛的应用,在工业生产流程中作为监控和分析的重要手段,是许多工业部门不可缺少的分析工具。

在地质勘探中,发射光谱仪为地质调查、普查找矿等工作起到很大作用,目前可以定量分析的元素已达60多种。如对稀土元素的测定,解决了化学分析中难以测定的项目。

冶金工业中,分析仪器可以分析矿物原料、中间产品和成品,对原料的选择、冶炼过程的控制、产品质量的分类提供可靠数据。如炼钢过程可以在炉前快速分析碳、硫、磷、锰、硅、硼、铬、镍等二十多种元素及氢、氧、氮等气体,为提高钢的质量、缩短冶炼时间发挥重要作用。

铀矿中含有铀²³⁴、铀²³⁵、铀²³⁶三种同位素,其中只有铀²³⁵才是核工业需要的材料。它们的化学性质和物理性质完全相同。如果用常规的化学分析方法根本无法区别,若采用高分辨率的光谱仪则可以把它们区分开来。光谱分析仪成为同位素分离和测量同位素丰度所必需的工具。

在农业科学研究和生产中,谷物的蛋白质品质育种工作是近代育种科学的主要内容之一。利用紫外分光光度计在 280nm、238nm 处测量样品的吸光度来确定蛋白质的含量。蛋白质中赖氨酸、色氨酸、微量氮的含量可以在波长 515~625nm 处进行比色测定。水果、蔬菜中糖分及淀粉也可以用比色计测定。研究微量元素对植物的作用,对农药残留量、致癌毒物测定,对土壤、肥料及牲畜饲料的分析等,都可用紫外-可见分光光度计、近红外、红外分光光度计以及荧光、原子吸收、旋光分光光度计等进行分析。利用遥感技术对农业资源普查、农作物生长及病虫害情况的观察,在资源卫星上必须装备多光谱扫描仪、红外分光计等分析仪器。

第二节 现代分析仪器的基本结构

现代分析仪器是探测物质相互作用产生的信息,确定物质在各个层次上的组成、含量、结构、形貌和状态的仪器。仪器分析是 20 世纪初发展起来的一类分析方法,有“近代分析方法”之称。与化学分析方法相比较,也可叫做“物理分析法”或“物理化学法”。仪器分析方法依据物理化学原理和物质的物理化学性质,可应用仪器测量与物质组成、结构、形貌有关的光、电、热、声、磁等不同的物理量,阐明物理化学参量与样品物质的组成、结构间的关系,测定被测量,进行数据处理并显示结果。

现代分析仪器种类繁多,设备复杂,采用的工作原理各不相同,结构差异也很大。但它们的共同特征是把非电量的物理量转换成电信号进行测量,基本功能框架结构是一致的,主要包括:(1)激发样品信息的激发源;(2)样品与样品支承装置及其环境条件;(3)分选各种特征量的分析系统;(4)检测特征信号并转换成电信号的检测器与检测器接口电路;(5)信号加工与处理部件;(6)结果分析、记录与显示系统;(7)电源系统与辅助设备,如真空系统、高

低温装置等。对于大型现代分析仪器、信号处理、分析及整机的协调工作,由专用计算机来完成。现代分析仪器的基本功能部件如图 1-1 所示。

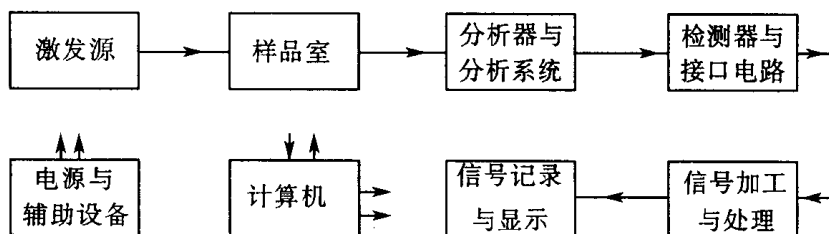


图 1-1 现代分析仪器的基本结构框图

第三节 分析仪器的分类

分析仪器已由简单发展到复杂,由常量的分析发展到快速、高灵敏、痕量和超痕量的分析,由手动分析发展到自动分析,由单一的分析方法发展到多种方法的联用或多维方法。在工业生产和科学研究中,分析仪器由取样分析发展到在线分析和不取样的原位分析,甚至还要求非破坏性检测及遥测。由单纯的元素分析发展到元素的状态分析。除了总体分析外,现在还要求进行空间多维分析。几十年来各学科之间交叉、渗透、结合,形成种类繁多的分析仪器。

一、分析仪器的分类方法

经典式的分类方法,如有机分析和无机分析、定性分析和定量分析、常量分析和微量分析等,现已不再采用。按仪器的应用领域可以分为工业生产过程分析仪器,地质用分析仪器,土壤分析仪器,环保分析仪器,材料分析仪器,医疗分析仪器,生化分析仪器,

核分析仪器,航天分析仪器等等。这种分类法也很难把各种仪器都合适地归并到哪一类中。许多现代分析仪器功能很强,能适用于不同领域,如电镜在生化、医疗、材料等学科均有广泛的应用;红外光谱仪可用于物理、化工、生物、航天等领域。因此,这种分类方式也不能确切反映该仪器完整的性能。

另一种较切合实际的分类方法是按仪器的基本作用分类。分为鉴定分子的分析仪器;鉴定原子的分析仪器;分离分析仪器;联用分析仪器;分析样品的预处理仪器;分析数据的处理仪器等。

分析仪器的目标是鉴定物质的成分、含量、形貌和结构状态,分析仪器的核心问题是如何剖析和捕捉物质在一定状态下表征出来的信息。50年代末,杜邦公司的 C.M. Albright Jr. 从物质相互作用关系中归纳出按作用机理将分析仪器分为四大类,这种分类法更适于理解仪器的原理、性能和应用领域。

1. 基于电磁辐射与物质的相互作用机理的仪器。电磁辐射包括 γ 射线、X 光、紫外光、可见光、红外光及微波。以光的波动性、粒子性为检测基础,根据电磁辐射与物质作用产生的激发、吸收、反射、透射或衍射等的变化,较精确地测定物质的成分和含量。分光光度计、光谱仪及波谱仪等均属于这一类。

2. 基于电子、离子与物质相互作用机理的仪器。由电子、离子与物质(样品)作用发生能量变化,同时产生二次电子(离子)、吸收、散射、衍射及电磁辐射等变化,可精确测定物质表面、界面等的状态。如电镜,能谱仪等。受电场、磁场作用,物质受激产生电离或电解,然后在可变电场(磁场)作用下予以分离,可检测其成分。如质谱仪、极谱仪、核磁共振波谱仪等。

3. 基于化学反应作用机理的分析仪器。这类仪器利用某些物质之间具有的化学亲和能力的规律、氧化还原反应势能(热能或电能),作为鉴定物质成分或物理状态的特征。这类仪器有电导仪、pH 计、滴定仪等。

4. 基于热能或机械能作用的仪器。这类仪器比较简单,如热导仪、粘度计、浓度计、密度计等。

分析仪器的分类是个十分复杂的问题。目前国内外尚未统一的认识。一般采用通行和实用的分类方法。本书不可能介绍所有的分析仪器,仅着重讲解当前常用的大型现代分析仪器的基本原理,为掌握、应用分析仪器奠定基础。

二、几种重要的分析仪器

1. 光谱分析仪器的类型

在现代分析仪器中,光谱分析仪器占有重要地位。根据光与物质相互作用引起物质原子、分子内部量子化能级之间的跃迁产生的发射、吸收、散射波长或强度变化,检测并处理这类变化的仪器称为光谱仪。如测量发射光谱的摄谱仪,测量吸收光谱的紫外、可见、红外分光光度计等。在光的作用下,如果物质内能不出现变化,只是引起光的传播方向或能量分布发生变化,对此不需要进行光谱测定也能对物质成分和结构进行分析,这种仪器称为非光谱仪器。如折射仪、浊度仪、散射仪(非拉曼散射)、干涉仪、旋光仪等。随着各种新技术的发展,出现了许多新型仪器,如激光光谱分析仪器。此外,利用调制技术发展了干涉调制光谱仪、栅格调制光谱仪、阿达玛(Hadamard)变换光谱仪;利用光声效应建立了光声光谱仪等。

现代光谱仪器种类很多,分类方法各异。根据色散原理将仪器分为:

- ① 棱镜光谱仪器;
- ② 衍射光栅光谱仪器;
- ③ 干涉光谱仪器。

根据接收和记录的方法分类有:

- ① 看谱镜;
- ② 摄谱仪;