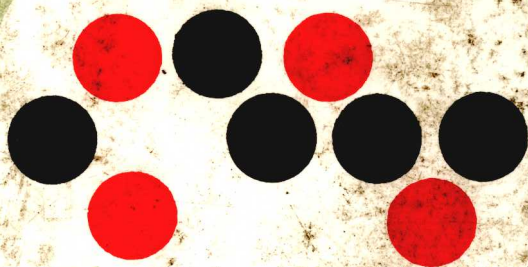


儀器分析

陳陵援 著

科學技術叢書 / 三民書局印行



中華民國三十四年六月三日

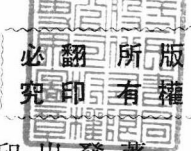
茲據 中華民國三十四年 呈送陳情書
五等儀分分析 冊經本部審
定合於 五等 之用其有效期
限自 中華民國三十四年 六月
一日起至 中華民國三十四年 九月
止
合行發給執照

右給 三民書局 收執



中華民國三十四年六月三日
1947年
號

行政院新聞局登記版業字第二〇〇號



版權所有
翻印必究

必翻印必究

所有者 陳 陵 援
發行人 劉 振 強
出版者 三民書局股份有限公司
印刷所 三民書局股份有限公司

◎ 儀器分析

基本定價叁元伍角陸分

中華民國七十一年六月初版
中華民國七十四年八月三版

臺北市重慶南路一段六十一號
郵撥：〇〇〇九九九八一五號

編 輯 大 意

本書根據教育部於65年6月頒訂之五年制工業專科學校化學工程科課程標準編著，為專科以上學校化工科系，儀器分析課程第四學年上學期教學之用。內容大部份為編者六年來，教授此課程之資料。再配合分析儀器之發展現況，編輯成書。

為使本書能適合教學之用，編輯時注意以下數點：

1. 避免各儀器規格及構造之詳細說明。也不詳細介紹實驗的細節，對各種儀器的構造及使用，只做原理性介紹。
2. 因本書以化工科系學生為對象，討論各種儀器之原理時，儘量避免涉及深奧的理論。以深入淺出的方法，使讀者對儀器的原理有原則性的了解。如讀者對儀器的原理，有更大興趣，則須參考更專門的書籍。
3. 本書完全不討論儀器內部電子電路之細節。
4. 本書內容儘量求廣泛，以符合部頒課程標準的精神。常用的儀器均做原理性介紹。
5. 本書之內容適合做二至三學分課程的教材。編輯時以學生有大專普通化學、普通物理及分析化學的基礎。

本書編輯期間，蒙成功大學化工系同學對教材提供意見，謹誌謝忱。三民書局多方協助使此書順利出版，一併誌謝。

儀器分析 目次

第一章 緒 論

1-1 儀器分析簡介.....	1
1-2 古典分析和儀器分析.....	3

第二章 層析分析

2-1 基本原理.....	5
2-2 濾紙與薄層層析.....	7
2-2-1 濾紙層析.....	7
2-2-2 薄層層析.....	9
2-3 柱狀層析.....	10
2-4 離子交換層析.....	13
2-4-1 離子交換樹脂.....	13
2-4-2 離子交換層析分析.....	15
2-5 分子篩與分子篩層析.....	17
2-6 液體層析和液體層析儀.....	18
2-6-1 溶劑和溶劑的流動.....	18
2-6-2 試料注入部分.....	20
2-6-3 分離柱.....	21
2-6-4 偵檢器.....	23
2-6-5 記錄器.....	24

2 儀器分析

2-7 氣體層析和氣體層析儀	25
2-7-1 攜行氣體的選擇及流動	26
2-7-2 分離柱	26
2-7-3 試料注入部分	28
2-7-4 偵檢器	30
2-8 氣體層析儀的應用	33
2-8-1 氣體層析儀的定性分析	33
2-8-2 氣體層析儀的定量分析	35

第三章 光譜學的基本原理

3-1 電磁波光譜	39
3-2 量子化與能階	41
3-3 電磁波的共振吸收	42
3-4 比耳定律	44
3-5 分光光度計	47
3-6 感度和解析能力	48

第四章 紫外光和可見光吸收光譜儀

4-1 基本原理	51
4-2 光譜儀的構造	52
4-2-1 光源	52
4-2-2 分光裝置	53
4-2-3 試料槽	55
4-2-4 偵檢器	55
4-2-5 幾種常見的可見光和紫外光分光光度計	59
4-3 定量分析	61

4-3-1 一般原則	62
4-3-2 溶劑的影響	65
4-3-3 校正曲線	67
4-4 紫外線光譜和分子構造	68

第五章 紅外線吸收光譜儀

5-1 基本原理	73
5-2 紅外線吸收光譜儀的構造	76
5-2-1 光源	76
5-2-2 分光裝置	77
5-2-3 試料的放置	77
5-2-4 偵檢器	81
5-2-5 光譜儀	82
5-3 紅外線光譜和分子構造	85
5-3-1 紅外線光譜表	85
5-3-2 有機分子紅外線光譜分析	87
5-4 利用紅外線吸收的定量分析	90

第六章 雷曼光譜儀

6-1 基本原理	95
6-1-1 雷曼效應	95
6-1-2 雷曼光譜	96
6-2 雷曼光譜儀的構造及使用	97
6-2-1 儀器構造	97
6-2-2 試料的安置	98
6-3 雷曼光譜與分子構造	99

4 儀器分析

6-4 偏極化測定.....	102
----------------	-----

第七章 火焰分析法

7-1 基本原理.....	107
7-1-1 火焰的結構和溫度.....	107
7-1-2 火焰發射光譜儀和原子吸光光譜儀.....	109
7-1-3 分析時火焰的選擇.....	114
7-2 儀器構造.....	115
7-2-1 燃燒器.....	115
7-2-2 原子吸光光源.....	119
7-2-3 分光裝置和偵檢器.....	120
7-2-4 試料之放置.....	121
7-3 定性分析.....	121
7-4 定量分析.....	122
7-4-1 校正曲線.....	122
7-4-2 標準試料之加入.....	122
7-5 實驗誤差的由來.....	123
7-6 火焰分析法的應用.....	124

第八章 發射光譜儀

8-1 基本原理和儀器構造.....	127
8-2 激發試料的方法.....	130
8-2-1 電弧法.....	131
8-2-2 電花法.....	133
8-2-3 磁感應法.....	135
8-2-4 其他激發方法.....	137

8-3 定性分析.....	139
8-4 定量分析.....	140
8-4-1 電極棒.....	142
8-4-2 試料的安置.....	142
8-4-3 標準試料和校正曲線.....	143

第九章 螢光光譜儀

9-1 基本原理.....	145
9-1-1 螢光光譜和磷光光譜.....	145
9-2 儀器構造.....	147
9-2-1 分子螢光光譜儀.....	147
9-2-2 原子螢光光譜儀.....	143
9-3 定量分析.....	149
9-4 螢光光譜和分子構造.....	151

第十章 旋光計與折光計

10-1 基本原理.....	155
10-1-1 光的偏極化及物質的旋光性.....	155
10-1-2 光的折射及物質的折射率.....	157
10-1-3 旋光計和折光計.....	159
10-2 儀器構造.....	160
10-2-1 旋光計的構造.....	160
10-2-2 折光計的構造.....	162
10-3 定性和定量分析.....	164

第十一章 X-射線分析法

11-1 基本原理	167
11-1-1 X-射線的發生	167
11-1-2 物質的X-射線光譜	171
11-2 X-射線分析儀器及其構造	171
11-3 X-射線的分光晶體	174
11-3-1 X-射線的繞射現象和布拉格繞射率	174
11-3-2 分光晶體	175
11-4 偵檢高能量射線的計數器	177
11-4-1 離子化室	177
11-4-2 蓋格計數器	178
11-4-3 比例式計數器	179
11-4-4 閃光計數器	179
11-5 X-射線螢光分析	181
11-5-1 X-射線螢光之發生和偵檢	181
11-5-2 定性及定量分析	182
11-6 電子線探測管	184
11-7 X-射線繞射及晶體分析	185
11-7-1 X-射線繞射儀	185
11-7-2 粉末繞射分析	187

第十二章 放射化學分析

12-1 放射性物質和放射線	191
12-1-1 同位素和放射性同位素	191
12-1-2 放射線	192
12-1-3 放射性效應	192
12-1-4 核反應	194

12-2 應用放射性物質的化學分析·····	199
12-2-1 儀器構造和試料準備·····	196
12-2-2 標誌化合物及其在分析上的應用·····	197
12-3 中子活化分析·····	200

第十三章 核磁共振儀

13-1 基本原理·····	203
13-1-1 磁感應·····	203
13-1-2 磁場中的原子核·····	204
13-1-3 磁核共振光譜的發生·····	205
13-2 核磁共振光譜和有機分子構造·····	207
13-2-1 化學位移·····	207
13-2-2 自旋耦合·····	212
13-2-3 核磁共振光譜·····	215
13-3 核磁共振儀及其應用·····	220
13-3-1 核磁共振儀的構造·····	221
13-3-2 試料準備·····	222
13-3-3 核磁共振光譜儀的應用·····	223

第十四章 質 譜 儀

14-1 基本原理·····	225
14-1-1 帶電體在磁場和電場中的運動·····	225
14-1-2 化合物的離子化·····	226
14-1-3 離子的偵檢·····	228
14-1-4 物質的質譜·····	229
14-2 質譜儀的構造·····	232

14-2-1 一般說明	232
14-2-2 磁場分離式質譜儀	234
14-2-3 四極體式質譜儀	237
14-2-4 飛行時間式質譜儀	238
14-3 質譜儀的應用	240
14-3-1 由質譜決定分子量和分子式	240
14-3-2 有機分子結構式的鑑定	243
14-3-3 定量分析	247

第十五章 熱分析法

15-1 熱分析法概論	251
15-2 熱重量法	252
15-2-1 基本原理	252
15-2-2 儀器構造及操作	254
15-2-3 熱重量法的應用	255
15-3 示差熱分析法	256
15-3-1 基本原理	256
15-3-2 儀器構造及其操作原理	257
15-3-3 示差熱分析的應用	259
15-4 示差掃描量熱法	262
15-4-1 基本原理	262
15-4-2 儀器構造和操作原理	263
15-4-3 示差掃描量熱法的應用	265

第十六章 電化學分析法

16-1 電化學基本原理	267
--------------	-----

16-1-1	化學電池	267
16-1-2	氧化電位	268
16-1-3	濃度及錯離子形成對氧化電位的影響	272
16-1-4	電化學在分析上的應用	274
16-2	電位分析法	275
16-2-1	參考電極	276
16-2-2	電位測定分析	280
16-2-3	離標計	282
16-2-4	電位滴定	283
16-3	電導分析法	287
16-3-1	電解質溶液的電導	287
16-3-2	電導計	289
16-3-3	濃度分析	292
16-3-4	電導滴定法	292
16-4	電解分析	296
16-4-1	電解反應及電解電壓	296
16-4-2	定電壓電解分析	298
16-4-3	電量分析法	300
16-5	極譜分析	301
16-5-1	極譜的發生	301
16-5-2	極譜儀的滴汞極和試料槽	304
16-5-3	極譜儀的應用	306

2 儀器分析

- b. 輻射能的散射。
 - c. 輻射能的發射。
 - d. 雷曼效應。
 - e. 可見光之折射率或色散。
 - f. 旋光性。
 - g. 螢光或磷光。
 - h. 繞射現象。
 - i. 核磁共振現象或電子順磁共振現象 (NMR 或 ESR)。
 - j. 光電現象。
3. 電磁性質
- a. 標準氧化電位。
 - b. 導電性。
 - c. 介電常數。
 - d. 磁感應性。
4. 熱學性質
- a. 物態變化時之溫度，如沸點、溶點、轉相點等。
 - b. 反應熱或潛熱。
 - c. 傳熱係數。
5. 核化學性質
- a. 放射性。
 - b. 同位素之質量及自然存在之比例。

以上所列出的許多性質，並非由肉眼或其他感官所能直接辨認的，必須利用許多新式的儀器。使用儀器精密的測量物質的性質以進行分析，稱為儀器分析。近年來電子工業的發展，設計出很多新式的儀器，使分析的精確度和靈敏度均巨幅提高。表 1-1 列出目前常用的儀器分析方法。

表 1-1 各種分析方法

以分析試料中所含元素為主	以分析試料中所含化合物為主
發射光譜分析法	核磁共振分析法
火焰分析法	紅外線吸收分析法
原子吸光分析法	質譜分析法
中子活化分析法	X射線繞射分析法
電化學分析法	熱分析法
X射線螢光分析法	電化學分析法
古典分析法	古典分析法

1-2 古典分析和儀器分析

古典分析是指不使用新式的儀器，只靠普通化學方法所做的分析。通常古典分析是將一物質先溶於溶劑中，再利用化學反應，將其中之各元素分開。再檢定各元素之含量，來決定物質的成分。有時也可將試料中各成分，用物理方法分開，再一一檢定其含量。通常古典分析所用分開各成分的方法，包括蒸餾、萃取、生成沉澱等。分開後量各成分的體積或重量，即可知其含量。此外，試管滴定也是古典分析中的重要方法。於某試料之溶液中，滴入已知量的某物質，例如於酸中滴入鹼。滴入的物質和試料中某成分會發生化學反應。當滴入物質使該成分反應殆盡時，試料就會變色或生其他可資識別的變化。由此變化可知滴定已達終止點。再由至終點時滴入物質之量，推知試料中某成分的含量。以上所述之古典分析方法，在一般分析化學課程中，都曾詳細介紹。

不論是試料的分離和度量，或滴定時對終點的尋求，都可以使用

儀器來做，就成為儀器分析。例如：用層析儀可分開試料中各成分，並一一檢定之；滴定時也可測量溶液的離標值，來決定滴定的終止點。這一類的儀器分析，基本上和古典分析並無分別，只是度量的更精確而已。除此之外，還有很多的儀器分析方法，利用新式儀器來測定試料中某成分的獨特性質，來決定該成分的含量。這樣的分析常可不必做分離的手續，直接將試料進行分析。分析後試料仍可保持完整，不會因分離手續而破壞。例如：紅外線吸收光譜之測定，試料就不會被破壞。將儀器分析和古典分析來比較，可歸納出下列特點：

1. 儀器分析的靈敏度和精確度都比古典分析高，不過很多古典分析中所用的分離步驟，儀器分析中也常用到。
2. 有些儀器分析法可避免試料的分解，分析後試料仍可保持完整。這最適合於貴重物品的分析。
3. 儀器分析在短短的時間內，能測出試料獨特的性質。常能得到古典分析所無法測出的資料。

習 題

1. 那些物質的特性，可由儀器測出，而不須破壞該物質的試料？
2. 試述儀器分析之特點。

第二章 層析分析

2-1 基本原理

層析分析的主要作用，是將一混合物的試料，經過層析作用後，使其中各成份一一分開。再經適當的方法，檢定各成份的量，求出混合物試料的組成。

在做層析分析時，必須有一個固定相和一個流動相。固定相可是一種吸著劑，裝在很長的細管中；或是一張濾紙有吸附液體的作用。流動相則是氣體或液體溶劑。在進行分析時，流動相不斷的流過固定相。少量的試料注入流動相中，流動相即將注入的試料帶到固定相。因固定相有吸附作用，試料進入後立即被吸附。但是，試料只是注入一股後即停止，是以脈衝方式進入流動相中。所以，試料被固定相吸附後，流動相再繼續向前流過，就會將已吸附的試料，從固定相中沖出來。試料通常是混合物，其中各成分和固定相吸附時，其親合力各不相同。因此，當流動相欲將試料沖出時，各成分中親合力大者，較難被沖出，而親合力小者則沖出較容易。於是，試料中各成份吸附時親合力小者，先被流動相沖出；而親合力大者後被沖出，就達到了將試料中各成分分開的目的。各成分分開後，再用適當的偵檢方法，決定各成分是什麼化合物，以及有多少含量，以得到試料的定性分析或定量分析。

關於試料中各成分分開的情形，可再以圖 2-1 來說明。現假定有

一試料，其中含 A 和 B 兩種成分。 A 成分和固定相吸附時，親合力較強； B 成分的親合力較弱。當試料初注入固定相時， A 和 B 二成分相合，是圖中最左邊的情形。注入後流動相繼續不斷的沖過固定相，也就是圖中所謂分離柱時，試料逐漸向右移動。親合力大的 A 漸漸滯後，而親合力小的 B 則漸漸超前，終至 A 和 B 二成分完全分開，就像圖 2-1 中最右邊的情形。

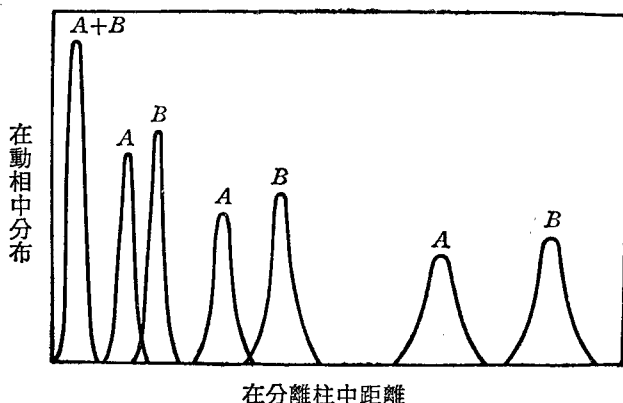


圖 2-1 兩物質在分離柱中的分離過程

A 和 B 分開後則應用適當的方法，將二者分別偵檢出來。偵檢的方法不外是利用二者不同的性質，如熱導度、吸收光譜等之不同，來鑑定 A 和 B 是什麼？含量多少？關於偵檢方法，因層析分析的種類不同而異。將在以後的章節中詳細介紹。

使用不同的物質做流動相和固定相，應得到不同的層析分析，適合分析各種不同的物質。例如：以化性安定的氣體，如氮氣為流動相，以氣體吸附劑，多孔性鋁氧填充在細管中為固定相。將試料氣化注入氮氣中，經固定相（即分離柱）分離後偵檢分析的方法，稱為氣體層析。如將流動相改為液體溶劑，試料注入後溶解於此溶劑中，送