

科技用書

# 儀器分析實驗

陳凱原 編著



華文書局

大專用書

# 儀器分析實驗

陳凱原 編著

江苏工业学院图书馆  
藏书章

復文書局

# 儀器分析實驗

(1988) 民國七十七年七月初版發行

著作權執照台內著字第 號

版權所有



翻版必究

編著者：陳 凱 原

發行者：吳 主 和

發行所：復 文 書 局

地址：台南市林森路二段 63 號

電話：(06) 2370003 · 2386937

郵政劃撥帳戶 0032104 - 6號

NO. 63 SECTION 2 LIN-SEN ROAD.

TAINAN. TAIWAN. R.O.C.

本書局經行政院新聞局核准登記發給  
出版事業登記證局版台業字第0370號

定 價 120 元

# 編輯大意

- 一、本書係依照最新頒部之儀器分析實驗教材，專供大專院校學生用之教材。
- 二、本書為全一冊，足供一學年教學之用。
- 三、本書內容敘述務求詳盡，文字力求簡明，著重普通應用基礎之培養，並力求保持教材一貫性。
- 四、本書包括薄層層析實驗、柱狀層析、濾紙層析、氣相色層分析、紫外線及可見光光譜分析、紅外線外譜、酸鹼測定、原子吸光譜分析、旋光計及折光計分析，電導滴定實驗、電解分析實驗、電位差滴定實驗……等十二個實驗。
- 五、本書附圖數十幀，期使學者易於領會。
- 六、本書於每章之後，均附有習題，學者如能一一加以演習，當可增進學習效果。
- 七、本書之編著，參考外國之專門書刊甚多，本書之編著多於課畢之際，雖經悉心校訂錯誤之處仍將難免，如荷指正，無任感激。

陳凱原 謹識

# 目 錄

<b>實驗一 薄層層析實驗對三瓶未知磺胺藥品之鑑定</b> .....	1
一、實驗目的.....	1
二、實驗儀器及藥品.....	1
三、實驗說明.....	2
四、實驗步驟.....	7
實驗報告.....	10
<b>實驗二 柱狀層析</b> .....	13
一、實驗目的.....	13
二、實驗儀器及藥品.....	13
三、實驗說明.....	13
四、實驗步驟.....	14
實驗報告.....	16
<b>實驗三 濾紙層析實驗</b> .....	21
一、實驗目的.....	21
二、實驗儀器及藥品.....	21
三、實驗說明.....	21
四、實驗步驟.....	24
實驗報告.....	27
<b>實驗四 氣相色層分析實驗</b> .....	31

一、實驗目的·····	31
二、實驗儀器及藥品·····	31
三、實驗說明·····	31
四、實驗步驟·····	35
實驗報告·····	37
<b>實驗五 紫外線及可見光光譜分析實驗·····</b>	<b>39</b>
一、實驗目的·····	39
二、實驗儀器及藥品·····	39
三、實驗說明·····	40
四、實驗步驟·····	51
實驗報告·····	55
<b>實驗六 紅外線光譜方法測定商品二甲基苯含異構物及其 含量·····</b>	<b>63</b>
一、實驗目的·····	63
二、實驗儀器及藥品·····	63
三、實驗說明·····	63
四、實驗步驟·····	66
實驗報告·····	68
<b>實驗七 酸鹼測定實驗·····</b>	<b>71</b>
一、實驗目的·····	71
二、實驗儀器及藥品·····	71
三、實驗說明·····	71
四、實驗步驟·····	79
實驗報告·····	81

<b>實驗八 原子吸收光譜分析實驗</b> .....	<b>83</b>
一、實驗目的.....	83
二、實驗儀器及藥品.....	83
三、實驗說明.....	84
四、實驗步驟.....	91
實驗報告.....	93
<b>實驗九 旋光計及折光計分析實驗</b> .....	<b>97</b>
一、實驗目的.....	97
二、實驗儀器及藥品.....	97
三、實驗說明.....	98
四、實驗步驟.....	100
實驗報告.....	102
<b>實驗十 電導滴定實驗</b> .....	<b>105</b>
一、實驗目的.....	105
二、實驗儀器及藥品.....	105
三、實驗說明.....	105
四、實驗步驟.....	113
實驗報告.....	115
<b>實驗十一 電解分析實驗</b> .....	<b>117</b>
一、實驗目的.....	117
二、實驗儀器及藥品.....	117
三、實驗說明.....	117
四、實驗步驟.....	125

實驗報告.....	127
<b>實驗十二 電位差滴定實驗.....</b>	<b>129</b>
一、實驗目的.....	129
二、實驗儀器及藥品.....	129
三、實驗說明.....	129
四、實驗步驟.....	134
實驗報告.....	136



# 實驗一 薄層層析實驗對三 瓶未知磺胺藥品之鑑定

## 一、實驗目的

本實驗之目的在利用薄層層析 (Thin Layer Chromatography) 之原理，來對三瓶未知溶液鑑定。此三瓶溶液分別為 sulfisoxazole, sulfamethoxypyridazine, 及 sulfadimethoxine 三種磺胺劑之鈉鹽之針劑，因標籤掉落，以致無法分辨。本實驗期望能利用薄層層析實驗之簡單步驟，鑑定此三瓶針劑。

## 二、實驗儀器及藥品

1. 三瓶標籤掉落之藥品，及該三種已知之藥品。
2. Silica gel G 粉末。
3. 對位二甲基苯甲醛 (p-dimethylaminobenzaldehyde)。
4. 溶劑：氯仿—乙醇—庚烷 (heptane) = 1 : 1 : 1。
5. 顯微鏡載玻片。
6. 毛細管。
7. 色層分析瓶 (Chromatography jar) 或廣口瓶，或展開槽。

## 2 儀器分析實驗

### 8. 氯仿——甲醇 ( 2 : 1 , V/V )

## 三、實驗說明

1. 色層分析法 ( Chromatography ) 是利用兩種相，即靜相 ( Stationary phase ) 及動相 ( moving phase ) 相互間達成平衡的原理。動相雖流經靜相，而至少和它保持了某種程度的平衡動相可能是液體或氣體、靜相可能為液膜 ( Liquid film ) 或極細之固體。混合物進入系統後，各種成份的特性將決定它們是否移動，假如它們是可移動，則又決定於動相中相對移動的快慢。所以移動的速率的不同是色層分析的基礎。
2. 在TLC之吸附色層分析 ( Adsorption Chromatography ) 中，靜相之固體物稱為吸附劑 ( Adsorbent )，當動相對著吸附劑流動，此過程稱為展開 ( Development )。而在色層分析中，混合物經由展開而被分離，我們稱它們被偵測出 ( detected ) 或顯示出 ( visualized )。假如物質確實能從吸附劑中洗出來，這種過程稱為沖提 ( elution )。而被分離之混合物稱為溶質 ( solute ) 或總稱為試樣 ( sample )。
3. TLC 按照複雜性的增加可分為顯微鏡載玻片 ( microscope slide ) TLC，大膜層 ( macrolayer ) TLC，製備用 ( preparative ) TLC，和定量用 ( quantitative ) TLC。本實驗只需應用最簡單的顯微鏡載玻片TLC。
4. TLC 的吸附劑有四種：通常依照重要性排列為的膠凝體、礬土、矽藻土和纖維素，常含有一種接合劑。
  - (1) 矽膠凝體 ( Silica gel ) :

矽膠凝體在所有的TLC 吸附劑中應用最廣，可能是最好的物質。如果分離的化合物是中性且含一個或兩個官能基，則可利用普通有

機溶劑或混合溶劑展開。分離物是有機鹼 (organic base)，展開用的溶劑必須含有少量氫氧化銨或二乙胺。反之，分離酸時，則要將少量的醋酸加入展開溶劑。矽膠凝體的使用，佔TLC的工作約80%以上。

(2) 礬土 (Alumina) :

當分離鹼類時，通常使用礬土，由於礬土是鹼性，不必再加其他鹼性物質作為展開溶劑。在管柱色層分析中，礬土的使用較廣。

(3) 矽藻土和纖維素 (Kieselquhr and Cellulose) :

此種分析法通常用來分離極性較大的分子，例如胺基酸、碳水化合物和其他自然存在的親水性化合物 (hydrophilic compounds)，並且來分離相近的性質相近的同分異構物。

5. 接合劑 (Binders) :

薄層利用不同的接合劑才能固定在玻璃板上，一般接合劑如巴黎石膏 (Plaster of Paris, 水合硫酸鈣) 常預先加入矽膠凝體中，稱為Silica gel G。此外，澱粉及聚合物亦可形成堅硬的膜層，但其缺點是無法使用硫酸的噴灑使其燒焦而顯像。

6. 顯像劑 (Visualizing Agents)，分以下數種：

(1) 磷光質 (phosphor) :

以某種波長的光 (通常是在紫外光區) 照射磷光質時，會放出可見光，因此含有此物質的膜層在紫外光下會發亮。而如果在膜層上的物質含有共軛雙鍵 (Conjugated double bond) 或芳香族，就會抑止這光線，也許提阻止激動的紫外光到達磷光質，這結果使這光亮的膜層上有黑點或黑帶。這方法很靈敏，通常不易被破壞。

(2) 濃硫酸 (concentrated  $H_2SO_4$ )

將濃硫酸噴灑在膜層上，然後放在  $110^{\circ} \sim 150^{\circ}$  的烘箱中烘烤，可將有機化合物的黑色斑點顯示出來。這種方法對中性或酸性物質適合，通常不適用於鹼性，因為不能將其由強酸的膜層上除去。

## 4 儀器分析實驗

### (3) 碘蒸汽：

在碘蒸汽顯像法是將放有碘晶體的大口瓶放入業已分離的膜層，當大口瓶蓋起來之後，碘蒸汽便被含有機化合物的膜層所吸收，而自白色背景中產生褐色點，這些點留在碘中顯得愈深，但通常一拿出此蒸汽室後立即褪色。並且不是所有的有機化合物能在這種技巧下看出來，有時候沒有反應，因為碘隨時會昇華掉。

### 7. 製備顯微鏡載玻片膜層時，其程序如下：

- (1) 將所選擇的稀泥材料照表一調製好，將其搖幌 2 分鐘。
- (2) 浸兩片背對背疊著的顯微鏡載玻片於稀泥中，再慢慢地抽回使它們能在容器的邊緣流乾。

表 1 稀泥製作法

吸 附 劑	稀 泥 介 質	比 例，每 ml 克數
矽膠凝體 G <sup>1</sup>	氯仿-甲醇 (2:1, v/v)	每 100ml 35 克
矽膠凝體 G <sup>1</sup> -硫酸	氯仿-甲醇-硫酸 (70:30:2.5, v/v/v)	每 102.5ml 50 克
纖維素細粉 <sup>2</sup>	氯仿-甲醇 (50:50, v/v)	每 100 ml 50 克 <sup>3</sup>
礬土 (Alumina) <sup>3</sup>	氯仿-甲醇 (70:30, v/v)	每 100ml 60 克 <sup>3</sup>
“Florisi” <sup>4</sup>	氯仿-甲醇-醋酸 (70:30:1, v/v/v)	每 101 ml 55 克 <sup>4</sup>

1. 任何一種商業用而能接合吸附物的巴黎石膏均可代替。如果須要的話，吸附劑中可含磷光質。
2. 大多數的纖維素細粉均由於其纖維的特性而不須巴黎石膏便能形成很好的膜層，可是好一點的膜層可從下面的方法製作而得；將 35 克的纖維素搗碎加上 15 克的巴黎石膏於最少量的甲醇中，同時稀釋這些膠質直到以上的比例為止。
3. 45 克的活性礬土加上 15 克的巴黎石膏（或者含有接合性物質的商業用吸附劑）在最小量體積的氯仿甲醇混合物中搗碎，同時稀釋至以上的比例。
4. 45 克的“Florisi”和 10 克的巴黎石膏於最小量體積的氯仿和 1 ml 的暗酸中搗碎。而產生出來的膠質物再稀釋至以上的比例；雖然“Florisi”將不再在本文中詳細的討論。然而，它以往却是 Peifer 氏最初所用的薄膜紙中的大部份物質。

- (3) 把載玻片分開，從邊緣擦拭過多的吸附劑放置五分鐘使它們乾燥。矽膠凝體或礬土膜層以此法製作時，並不需要進一步地將它們活化（

activation)，而應當每天製作，或者將其存在乾燥的空氣中。

- (4) 用完後，擦拭載玻片，用肥皂或清潔劑洗滌再乾燥之。少許的污染對微量或定量實驗有害，因此載玻片需先用清潔劑再加用有鹽酸的 50% 甲醇水溶液漱洗。
8. 顯微鏡載玻片色層分析法的兩個主要缺點，是其膜層比一般大膜層薄了一點，和用來作色層分析的尺寸較小。因此只能應用較少量的試樣滴在最小面積上，這可以用玻璃管拉成的毛細管來做到。試樣大約要滴在離底部 8 ~ 10 毫米的地方。
9. 試樣的溶劑最好是在 50° C ~ 100° C 之間，才可達到這個目的。因為這種溶劑使用方便，且很容易從薄膜上揮發掉。用來打點的溶劑在作色層分析前應完全從膜層中去除，如果需要的話，可用熱氣槍 (hot air gun) 或吹風機 (electric hair dryer) 去除之。
10. 極性較大的展開溶劑，同時能夠展開大多數的化合物，然而極性較小的能夠展開較少的化合物。下圖是以 20 種類固醇為試樣所得之  $R_f$  值平均值，以等沖提性 (equieluotropic) 的順序排列。
11. 用毛細管點好的薄膜色層玻片置於小型燒杯中或者大口瓶裏。裡面放著幾毫米深的溶劑。在大口瓶中的溶劑瓶溶劑面定要低於薄膜色層玻片所滴試樣的位置，大口瓶要覆上蓋子或者一張鋁箔，直到溶劑能升高到薄膜色層玻片的四分之三。
12. 一般分離，如果成分點是在膜層的下半部時 (即  $R_f$  值低於 0.5)，則需改進方法，如果是在上端三分之一範圍內 (即  $R_f$  值高於 0.7) 時則需棄置。
13. 薄層層析法分為上昇，下降及水平三種展開方式。見下圖。
14. 有許多測定 TLC 及紙色層分析的特定的化合物的噴灑試劑，都已經發現，包括表二所列的各樣試劑。
15. TLC 在高分子量化合物的定性上廣為應用，尤其是在醫學上及生物科學研究的領域裡。

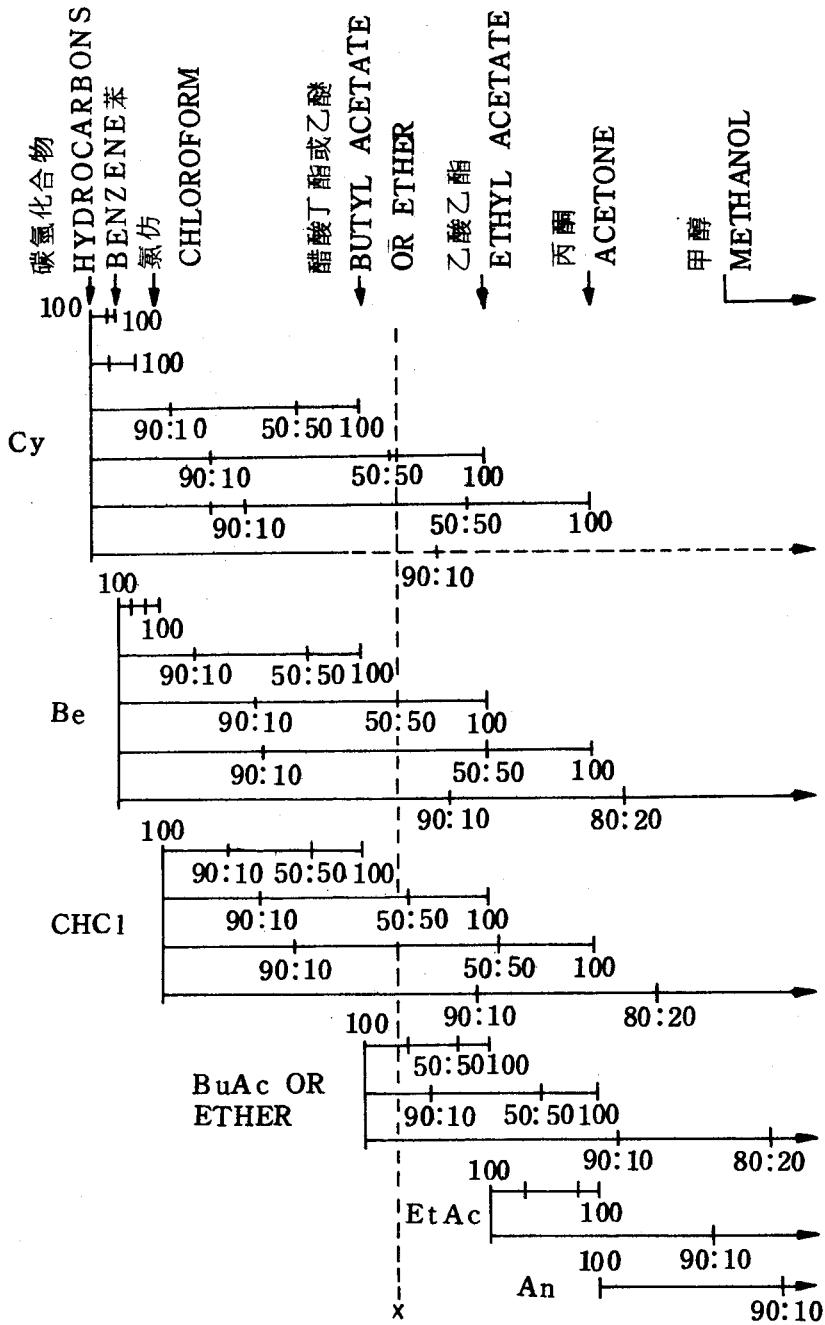


圖 1-1 溶劑和雙溶劑混合液 (binary solvent mixtures) 基于 20 種類固醇 R<sub>1</sub> 的平均值以等沖提性 (equi-elutropic) 的次序排列, 任何垂直線 (如 X 虛線) 為聯結在一吸附系統內具有同樣移動溶質能力的溶劑混合液, 純甲醇在圖右以外, 溶劑簡寫如下: Cy, 環己烷; Be, 苯; BuAc, 醋酸丁酯; EtAc, 乙酸乙酯; An, 丙酮。(取材 R. Neher 所著 "Steroid Chromatography", "Elsevier Publishing Co.")

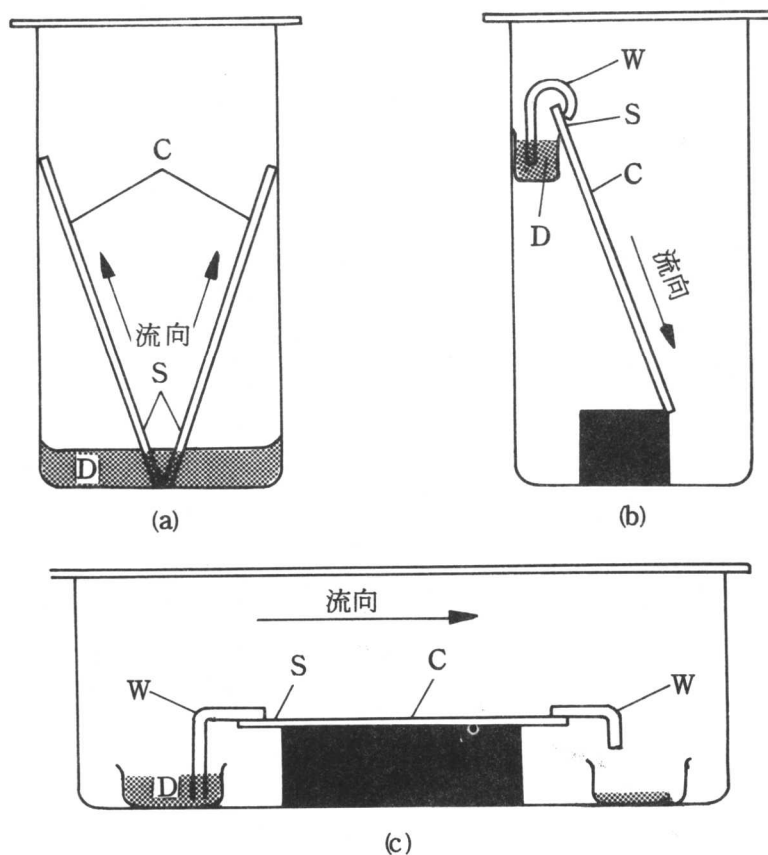


圖 1 - 2 三種薄層層析法之儀器(a)上升；(b)下降與(c)水平。S：樣品的起始點；D：展開劑；C：層析表面；W：棉花蕊。

## 四、實驗步驟

1. 照表一上所列之矽膠凝體G之製作方法及成份調製實驗所要之稀泥，搖幌2分鐘。將兩片背對背疊著的顯微鏡玻片，依照說明7，製作顯微鏡矽膠玻片。
2. 待玻片乾燥後，將三種藥分別以毛細管滴於玻片下端約8~10mm的地方，另取一塊玻片，以標準試液（已知之三種藥品之針劑）滴於玻片下方，其順序要記錄下來，並需在原點作上記號。
3. 以吹風機將試樣區域吹乾，將兩片玻片放入展開槽或廣口瓶中，將蓋子蓋好。若使用燒杯，則需用一張錫鉛紙覆蓋杯口。玻片在其中要放置十

## 8 儀器分析實驗

10分鐘，槽中或瓶中要預先倒入氯仿—乙醇—庚烷（1：1：1）的展開溶劑，其液面高度應維持在4～6mm左右。

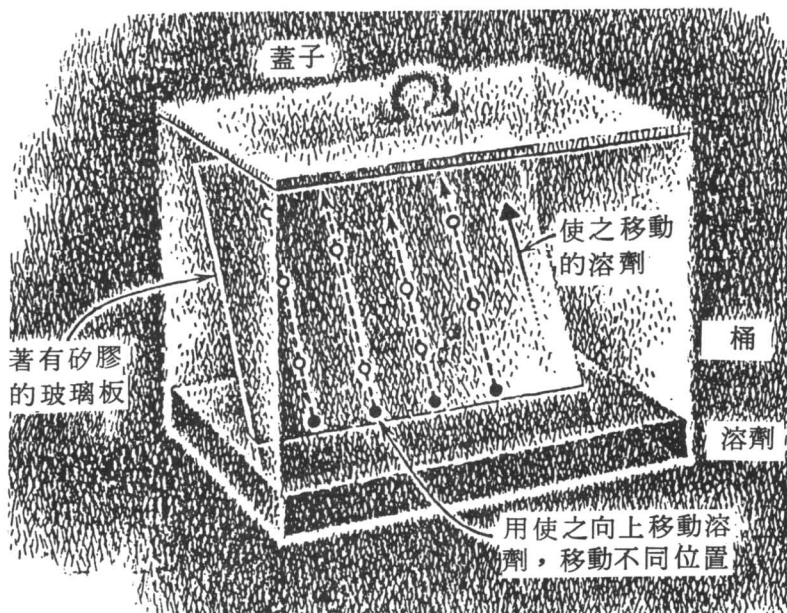


圖 1-3 薄層色析法之裝置

- 十分鐘後將兩片玻片取出乾燥。以噴霧器將對位二甲胺基苯甲醛噴於玻片之矽膠凝體上。
- 以直尺精確測量原點至溶質顯色的位置之中央部份，記錄其結果，並計算其 $R_f$ 值。
- 比較已知組之 $R_f$ 值，找出相近之 $R_f$ 值，表示二者可能為相同之樣品。如下圖：

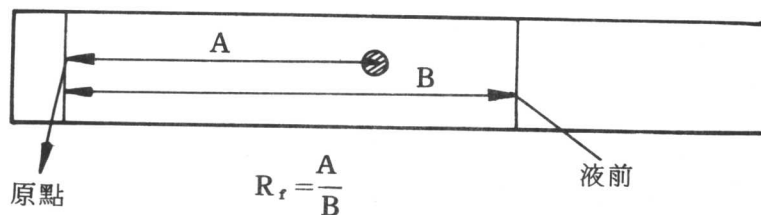




表2 The Special Visualization Reagents of TLC

Reagents	Forms of compounds	Colors
Aniline phthalate	Reducing sugar	Variable
Anisaldehyde in $H_2SO_4$ and HOAC	Carbohydrate	Variable
Antimony trichloride in $CHCl_3$	Steroids, steroid glycosides, fatty acids, vitamins A, etc.	Variable
Bromcresol green	Carboxylic acids	Green with yellow spots
Bromcresol purple	$C^-$ , $Br^-$ , $I^-$ and Dicarboxylic acids	Purple with yellow spots
2,4-Dinitrophenylhydrazine, 2,4-DNPH	Aldenydes and ketones	yellow to red spots
Dragendroff reagent	Alkaloids and general organic acids	Orange
Ferric chloride	Phenols	Variable
Fluorescein- $Br_2$	Unsaturated compounds	Purple with yellow spots
8-Hydroxyquinoline- $NH_3$	Inorganic cation	Variable
Ninhydrin	Amino acids Amino-phosphatide Amino sugars	Blue
Silver nitrate- $NH_4OH$ -fluorescein	Halogen ions	