

修訂版

儀器分析

編著者 ■ 毛 光 興



新學識文教出版 心編行
化學工程編輯委員會



儀器分析

江苏工业学院图书馆

光 藏興书 章

編著者 ■ 毛

編輯者 ■ 新學城分館出版中心
化學工程編輯委員會

版權所有



翻印必究

行政院新聞局出版事業登記證

■局版臺業字第0980號■

儀器分析

(全一冊)

■執筆者：毛 光 興

■發行人：李 咁
兼主編

■出版者：新學識文教出版中心

台北市新中街10巷7號

郵撥帳號：109262

電話：7656502 7656992

■特約經銷處：
台北·力行書局 (重慶南路I)
台中·大學書社 (文華路73號)
台南·東華書局 (博愛路72號)
高雄·超大書城 (地下街一層)

■校勘者：毛 光 興

■印刷所：新學識文教出版中心

中華民國67年2月出版
68年9月修訂再版

估 價 5 元 0 角

●科技為現代學術中心。

●工業為國家圖存利器。

●工科大專為科技與工業
的接點；

●教學同仁于此接點散發
無限光、熱！

●教材則為發射光、熱的

『能源』。

願 工科大專教學同仁，

更多、更廣泛的參與我們
合作編著、出版的行列：

「協力開發『能源』，

「光探學術遠景」

「照亮國家前途！」

新學識文教出版中心 謹啓

編輯大意

本書完全依照民國六十五年五月部頒五專化學工程科儀器分析教材大綱，參照國內外儀器分析名著及最新儀器分析資料編輯而成。專供五專化學工程科四年級上學期教學使用。

本書編輯要求，以實用為目的，艱深之理論務期減少至最低限度。但必須使學生瞭解儀器分析之基礎原理，儀器構造及其功能，始能應用於分析者，不吝惜繁瑣而加以較為深入介紹。

本書雖僅十八章，事實包括二十八種以上儀器分析方法，每種分析方法均附有實驗。每個實驗都有明確目的，實驗方法和實驗步驟，並要求處理實驗數據，報告結果。

本書所採用名詞，一律依國立編譯館編訂之化學命名原則、化學名詞、化學工程名詞、原子能名詞、物理學名詞、原子能名詞規定，並且盡可能將原文附於中文名詞後括號內。

每章均有習題，用以增加教學效果，雖甚簡易，目的為啟發初學者思考。

倉促屬稿，誤漏甚多，尚祈任教教師與海內外學者共同匡正為感。

目 錄

第1章 緒 論	1
1 - 1 何謂古典分析法.....	1
1 - 2 何謂儀器分析法.....	2
1 - 3 電磁波輻射能性質.....	2
1 - 4 輻射光偏極化作用.....	3
1 - 5 電磁波輻射能與原子電子軌道...	4
習題 1	5
第2章 紫外線及可視光吸收光譜儀 ...	7
第一節 儀器部分	7
2 - 1 輻射能源.....	7
2 - 2 分離單波長輻射能的裝置.....	8
2 - 3 透光細隙對於有效譜帶寬度的 影響.....	13
2 - 4 試液槽.....	13
2 - 5 輻射能偵檢暨指示器.....	14
2 - 6 柯立曼全能型光電分光光度計...	16
2 - 7 普士·拉摩20型光電分光比色計...	16
2 - 8 雙光束、光束強度比值法自動 記錄型分光光度計.....	18
第二節 吸收光譜分析法基本原理.....	20
2 - 9 比耳氏定理.....	20
2 - 10 比耳吸收定理發生誤差的原因...	22
2 - 11 光譜的表示方法.....	23
2 - 12 化合物結構的特徵光譜.....	24
第三節 實驗部份.....	25
習題 2	34
第3章 紅外線吸收光譜	37

第一節 基本原理	37
3 - 1 分子振動方式	37
3 - 2 分子振動吸收紅外線輻射能	38
3 - 3 紅外線吸收帶之位置	38
第二節 儀器部分	39
3 - 4 輻射能源	39
3 - 5 單色光器	39
3 - 6 紅外線輻射能偵檢器	40
3 - 7 雙光束紅外線分光光譜儀	40
3 - 8 試料處理	41
第三節 紅外線光譜與分子結構關係	43
第四節 實驗部份	49
習題 3	52

第4章 拉曼光譜 55

第一節 基本原理	55
4 - 1 拉曼效應	55
4 - 2 拉曼效應與磁偶極矩	56
第二節 拉曼光譜儀	57
4 - 3 激發光源暨分光光學系統	57
第三節 拉曼光譜之應用	59
4 - 4 散射係數	59
4 - 5 去偏極化因數	60
4 - 6 定量分析	60
習題 4	61

第5章 螢光和磷光分析方法 63

第一節 基本原理	63
5 - 1 分子能態及激發機構	64
5 - 2 激發光譜	64

第二節 螢光分析儀器基本原理·····	65
5 - 3 螢光計·····	65
第三節 應用部分·····	68
5 - 4 分子結構和螢光關係·····	68
5 - 5 螢光強度與化合物濃度間之關係·····	68
5 - 6 螢光分析法的應用·····	69
第四節 磷光分析法·····	69
5 - 7 磷光的激發條件·····	69
5 - 8 分子結構效應與磷光·····	70
5 - 9 磷光計與分光光譜儀·····	70
第五節 實驗部份·····	71
習題 5 ·····	74
第6章 發射光譜儀分析方法·····	75
6 - 1 原子發射光譜·····	75
6 - 2 激發方法·····	75
6 - 3 定性分析·····	77
6 - 4 定量分析·····	77
習題 6 ·····	79
第7章 火焰發射光譜分析法·····	81
7 - 1 火焰發射光譜·····	81
7 - 2 火焰光譜儀·····	82
習題 7 ·····	85
第8章 原子吸收光譜分析法·····	87
8 - 1 原子吸收光譜儀·····	87
8 - 2 原子吸收光譜之應用·····	88
習題 8 ·····	92

第9章 層析分析法 95

第一節 柱式層析術..... 95

9 - 1 層析柱..... 96

9 - 2 吸附作用與分配作用層析分離 柱..... 97

第二節 液體層析分析法.....102

第三節 離子交換層析法.....104

第四節 排拒作用層次分析法.....107

第五節 薄層與紙層析法.....108

第六節 電泳分析法.....115

第七節 實驗部份.....116

習題 9122

第10章 氣相層次分析法.....123

第一節 氣相層次分析圖譜與解釋..... 123

第二節 氣相層析法儀器..... 125

10 - 1 搬運氣體..... 126

10 - 2 試料注射系統.....126

10 - 3 分離柱管..... 127

10 - 4 裝填物的選擇..... 128

10 - 5 偵檢器..... 130

第三節 影響分離作用之因素..... 133

第四節 實驗部分..... 134

習題 10..... 134

第11章 x-射線分析法..... 137

第一節 基礎理論部份..... 137

11 - 1 x - 射線的產生..... 137

11 - 2 x - 射線之吸收作用..... 139

11 - 3 x - 射線之繞射..... 140

第二節	x - 射線儀器	141
11-4	非單波長的 x - 射線吸收計	141
11-5	螢光 x - 射線分光光譜儀	141
第三節	x - 射線在分析方面的應用	143
11-6	x - 射線吸收法	143
11-7	螢光 x - 射線分析法	143
11-8	x - 射線繞射分析法	143
第四節	實驗部分	144
習題	11	145
第12章	旋光分析法	147
12-1	偏光與物質之作用	147
12-2	偏極化光旋轉測量	149
12-3	精密的偏旋光計	150
習題	12	153
第13章	折射分析法	155
第一節	折射分析法原理	155
第二節	折射法儀器部分	157
13-1	阿貝折光計	157
13-2	浸式折光計	158
13-3	自動記錄型折光計	159
第三節	實驗部份	160
習題	13	161
第14章	電化學分析法	163
第一節	電位差分析法	163
14-1	離子與電極電位間的關係	164
14-2	測醯標(PH)值之指示電極與 選擇離子電極	164
14-3	普通電位差滴定法	170

14 - 4 濃差電池電位差滴定法	171
第二節 電解分析	173
第三節 極譜分析法	175
第四節 庫倫滴定法	179
第五節 安培分析法	181
第六節 電導分析法	182
第七節 實驗部分	186
習題 14	193
第15章 熱分析法	195
第一節 熱重量分析法	195
第二節 示差熱分析法	197
第三節 熱卡測量滴定分析法	198
習題 15	200
第16章 放射化學分析法	201
第一節 基礎觀念	201
16-1 放射性原子核	201
16-2 放射線與物質之間相互作用	203
16-3 放射性衰變	203
第二節 放射性測量設備	205
第三節 放射性分析法	206
16-4 標誌試劑分析法	206
16-5 同位素稀釋分析法	207
16-6 活化分析法	208
第四節 實驗部分	209
習題 16	212
第17章 質譜分析法	213
簡介	213
第一節 質譜儀的構成	214

17-1	試料進入系統	214
17-2	離子源	215
17-3	靜電場離子加速系統	217
17-4	離子收集系統	217
17-5	真空系統	218
17-6	分解能力	219
第二節	磁偏轉質譜儀	219
第三節	質譜與分子結構的關係	222
17-7	氣體離子的產生及反應	222
17-8	質譜	223
17-9	質譜法測定分子量和分子式	226
17-10	混合物定量分析	229
習題	17	236
第18章	核磁共振波譜	237
18-1	核自轉	238
18-2	核進行歲差運動	239
18-3	核磁共振現象	241
18-4	核磁共振波譜儀	243
18-5	核磁共振吸收光譜	244
習題	18	251
附錄1	標準氧化電位	253
附錄2	極譜半波電位	256
附錄3	四位對數表	257
附錄4	國際原子量表	259
中英名詞對照索引		261

實驗目次

2-13	柯立曼 -14 型全能光電分光光度計 使用方法說明.....	25
2-14	實驗(一)使用菲囉啉 (1,10-phenanthroline) 呈色試劑對於鐵的定量 比色.....	29
2-15	實驗(二)過錳酸鹽中錳的定量.....	30
2-16	實驗(三)測有機化合物紫外線吸收光 譜.....	31
2-17	實驗(四)吸收光譜法分析 APC 藥品...	32
3-9	實驗(一)校正紅外線分光譜儀波長.....	49
3-10	實驗(二)紅外線光譜解釋.....	50
3-11	實驗(三)測醇類之 1.R. 光譜.....	51
3-12	實驗(四)測蔗糖之 1.R. 光譜.....	51
5-10	實驗(一)螢光法金雞納霜自然碱之定 量.....	71
5-11	實驗(二)選擇適當濾光片.....	73
7-3	火焰光譜法實驗室工作須知.....	83
7-4	焰度法鈉定量分析法.....	84
8-3	原子吸光分光光譜法測定鎳的定量 分析方法.....	92
9-3	實驗(一)柱狀層析實驗次亞甲基藍與 螢光黃之分離.....	116
9-4	實驗(二)離子交換層析在主要成分中 分離次多成分.....	116
9-5	實驗(三)紙層層析分離胺基酸.....	118
9-6	實驗(四)薄層層次分析法分離維生素 化合物.....	119
9-7	實驗(五)分子篩膠濾層次分析法分離...	120
10-6	實驗(一)影響烴類混合物分離的參數...	134
11-9	實驗(一) x - 射線吸收實驗.....	144

12-4	實驗(一)測定試料之比旋光度·····	151
12-5	實驗(二)蔗糖之定量分析·····	152
13-4	測量液體試料折射率·····	160
14-5	實驗(一)使用醃標 (PH) 計測醃標 (PH) 值 ·····	186
14-6	實驗(二)電位差計電位法酸鹼中和滴 定·····	186
14-7	實驗(三)氟化物選擇電極測量氟化物 濃度·····	187
14-8	實驗(四)簡單兩極極譜·····	188
14-9	實驗(五)電解法測定銅·····	190
14-10	實驗(六)恒電流庫倫法定量硫代硫酸 鈉·····	191
14-11	實驗(七)安培滴定法硫代硫酸鈉滴定 碘·····	192
14-12	實驗(八)酸鹼中和電導滴定·····	193
15-1	實驗 EDTA 滴定鈣及鎂混合物·····	199
16-7	實驗(一)蓋格計數管的性質·····	209
16-8	實驗(二)放射分析法滴定鋅·····	211

緒論

分析化學課程之目標乃為提供分析知識及分析技術給讀者，其範圍甚為廣泛，例如在某種物質分析中，指試料（Sample）中含有某一種元素的存在，以及辨識該項純物質之化學結構式者，是謂定性分析，或者測定某些元素的含量、某些化合物的含量、以及各成分相對含量，謂之定量分析。分析方法必要的知識是由測定物質特性（Characteristic properties of matter）而獲得。依據物質之若干特性，提出若干分析原理藉適當的儀器測量，乃能達成分析之目的。

1-1 何謂古典分析法

在分析工作進行的過程中，最後階段測量之性質，暨分析化學之概念而論，依質量和容量（Mass and Volume）性質而進行的測量，在分析的過程中，僅使用天平和玻璃容器，這種重量分析法和容量分析法程序（Gravimetric and Volumetric procedures）稱為古典分析方法（Classical analysis methods）。因為，這些分析法在 1920 年以前早已為分析化學家熟知者。

1-2 何謂儀器分析法

儀器分析的領域，包括輻射能吸收、輻射能發射、輻射能散射、輻射能折射、輻射能繞射、輻射能偏極化作用旋轉光、電池之電極電位、電流與電量測量、電導改變、質量電荷比、溶質分配係數、熱學性質。依照一般儀器分析方法所給的分類名稱，包括紫外線可見光分光光譜法暨比色法（Colorimetry），x-射線分析法、核磁共振光譜、電子自轉共振光譜、原子吸光分光光度法、發射分光光譜法（Emission Spectroscopy）、拉曼光譜、電位分析法、極譜分析法等，簡言之這些分析方法就是以儀器為中心的分析工作。一部儀器應用於分析化學，不祇是要得到定量分析的數據資料，而且更要在物質性質揭露時，轉換分析化學知識為另一形式，使其更容易觀察。如此儀器可以視為傳送資料的工具。完成這個目的時，包括訊號之發生、訊號轉換、訊號放大以及展示訊號。例如在一個儀器中所使用之訊號由試料（Sample）產生，在火焰光度計中，鈉原子在火焰上受熱激發，發射黃色輻射構成訊號來源，黃色輻射到達光電管而轉變為電流，如果電流微弱，可以將電流放大，放大後之電流訊號可以使用不同的方法展示。例如指針型電流計、指針偏轉指示電流，或者使放大後之電流通過一個定電阻，電流經過電阻兩端產生電位降，電位降變化大小，實際指示電流大小，可以使用電位型記錄器、數字積分計、指示訊號大小，使用電位降大小指示電流大小，有很多優點。

1-3 電磁波輻射能性質

電磁波輻射皆由波動之質點所形成，即所謂光子（Photons），光子具有不同的能量，輻射能傳播之速度，在真空中為 3.00×10^{10} cm/sec，光速用 C 代表，波動之頻率（frequency）用 ν 表示，而波長 λ 與頻率 ν 之間的關係，可由方程式 1-1 表示：

$$\lambda \nu = C \quad (1-1)$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad (1-2)$$

波長的單位常用公尺（m）、公厘（cm）、埃（Angstrom 簡寫為 $\text{\AA}$ ， $1\text{\AA} = 10^{-8}$ cm）、微米（簡寫為 μ ， $1\mu = 10^{-6}$ m）、毫微米（簡寫為 $\text{m}\mu$ ， $1\text{m}\mu$

$$= 10^{-8} \mu = 10^{\circ} \text{Å})。$$

輻射能波數的單位可由方程式 (1-2) 表示，即每一厘米所含之波數 (1σ)，頻率單位赫芝 (hertz 簡寫為 Hz，即每秒週數)、千赫 (KHz)、百萬赫 (MHz)。

各種輻射能波長和頻率之電磁波譜，如表 1-2 所示：

表 1-2 電磁波譜

輻射能名稱	波 長 cm	頻 率 週 / 秒
聲 波		$1.6 \times 10^2 - 2.0 \times 10^4$
赫芝線	$3.0 \times 10^6 - 1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^4 - 3.0 \times 10^{12}$
紅外線	$6.0 \times 10^{-1} - 7.5 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{10} - 4.0 \times 10^{14}$
可見光	$7.5 \times 10^{-6} - 4.0 \times 10^{-6}$	$4.0 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$
紫外線	$4.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-6}$	$7.5 \times 10^{14} - 3.0 \times 10^{16}$
x 射線	$1.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-8}$	$3.0 \times 10^{16} - 3.0 \times 10^{19}$
γ 射線	$1.0 \times 10^{-8} - 1.0 \times 10^{-11}$	$3.0 \times 10^{19} - 3.0 \times 10^{21}$
宇宙線	$< 1.0 \times 10^{-11}$	$> 3.0 \times 10^{21}$

光子 (或稱量子) 的能量，可由方程式 (1-3) 表示， ΔE 代表輻射能，光子

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (1-3)$$

所具有的能量和其輻射頻率成正比，能量有不同的單位例如耳格 (erg) 電子伏特 (electron volt 簡寫為 eV)、卡 (Cal)、焦耳 (Joule)，各種能量之關係如下：

$$1 \text{ 耳格} = 10^{-7} \text{ 焦耳} = 0.24 \times 10^{-7} \text{ 卡路耳}$$

$$1 \text{ 電子伏特} = 1.6 \times 10^{-12} \text{ 耳格}$$

1-4 輻射光偏極化作用 (Polarization of Radiation)

吾人能以想像一束波動輻射，垂直投射在一平面上沿各個方向振動，如圖 1-1(a) 所示。假設此一束波動輻射，穿透一片偏極化稜鏡，或者稱為尼科爾稜鏡 (Polarid or a Nicol (Calcite) prism) 時，任何一個向量均代表一個量子振動的方向可用 AOA' 表示。在 x 及 y 極座標上，可以分成 BOB' 及 COC' 二個分

4 儀器分析

力。但偏極性的物料具有吸收 $CO C'$ 方向振動的特性，另一方向振動的 $BO B'$ 可以通過。如此，一束輻射光組成之振動僅在一平面內，即稱為偏極面 (Plane-Polarized)。

1-5 電磁波輻射能與原子電子軌道

輻射能被物質吸收時，原子中電子、原子、分子能以改變所處能階，在一個未受輻射能激發的原子內，各自佔據一定能階（軌道）。例如鈉原子每一軌道上分配的電子指命為 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$ 。3s 軌道電子維持的強度最小，因此極易吸收特定波長輻射能，而躍升至 3p 副能階。這是電子激發的一個例子，可以由許多不同型態的能供給 3s 層電子完成能階移位。被激發的電子有很強的趨勢跳回它原來所處的 3s 能階，同時發射一量子 (Quantum of radiation or a Photon)。放射出來的量子（或光子）具有一定不變的能量。這便是產生吸收光譜或發射光譜的基本原理。圖 1-2 為原子的電子能階示意圖。

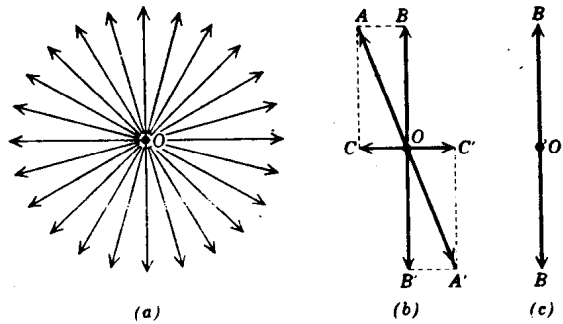


圖 1-1 電磁波輻射振動及偏極化

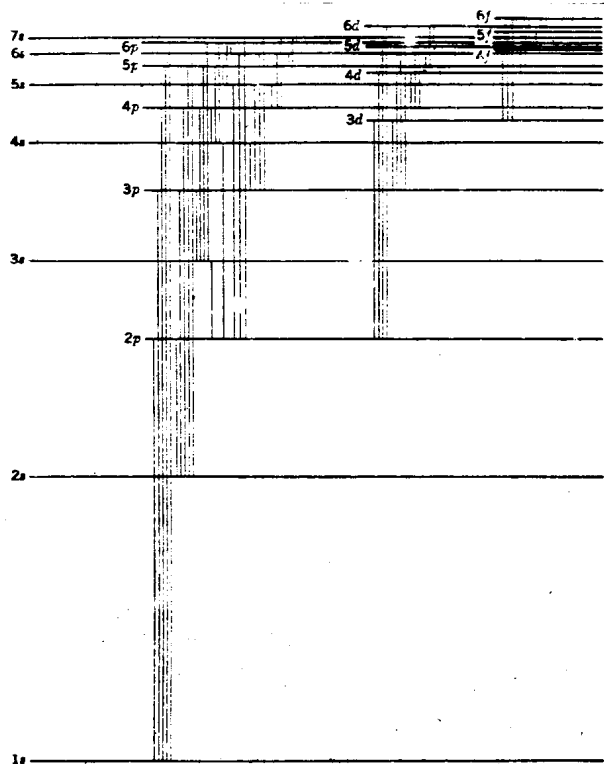


圖 1-2 電子能階示意圖