

科學圖書大庫

大學儀器分析學

譯者 王以誠

徐氏基金會出版

科學圖書大庫

大學儀器分析學

譯者 王以誠

徐氏基金會出版

徐氏基金會科學圖書編譯委員會
監修人 徐銘信 發行人 王洪鎧

科學圖書大庫

版權所有

不許翻印

中華民國六十七年九月三十日五版

大學儀器分析學

基本定價 3.20

譯者 王以誠 中國文化學院農學碩士

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。謝謝惠顧。

(67)局版臺業字第1810號

出版者 臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱53-2號 電話 7813686號
發行者 臺北市徐氏基金會 郵政劃撥賬戶第 1 5 7 9 5 號
承印者：永輝彩色印刷廠 電話：3711605：3021880

我們的工作目標

文明的進度，因素很多，而科學居其首。科學知識與技術的傳播，是提高工業生產、改善生活環境的主動力。在整個社會長期發展上，乃對人類未來世代的投資。從事科學研究與科學教育者，自應各就專長，竭智盡力，發揮偉大功能，共使科學飛躍進展，同將人類的生活，帶進更幸福、更完善之境界。

近三十年來，科學急遽發展之收穫，已超越以往多年累積之成果。昔之認為若幻想者，今多已成為事實。人類一再親履月球，是各種科學綜合建樹與科學家精誠合作的貢獻，誠令人無限興奮！時代日新又新，如何推動科學教育，有效造就科學人才，促進科學研究與發展，尤為社會、國家的基本使命。培養人才，起自中學階段，此時學生對基礎科學，如物理、數學、生物、化學，已有接觸。及至大專院校專科教育開始後，則有賴於師資與圖書的指導啓發，始能為蔚為大器。而從事科學研究與科學教育的學者，志在貢獻研究成果與啓導後學，旨趣崇高，彌足欽佩！

本基金會係由徐銘信氏捐資創辦；旨在協助國家發展科學知識與技術，促進民生樂利，民國四十五年四月成立於美國紐約。初由旅美學人胡適博士、程其保博士等，甄選國內大學理工科優秀畢業生出國深造，前後達四十人，惜學成返國服務者十不得一。另曾贈送國內數所大學儀器設備，輔助教學，尚有微效；然審情度理，仍嫌未能普及，遂再邀請國內外權威學者，設置科學圖書編譯委員會，主持「科學圖書大庫」編譯事宜。以主任委員徐銘信氏為監修人，編譯委員林碧銓氏為編輯人，各編譯委員擔任分組審查及校閱工作。「科學圖書大庫」首期擬定二千種，凡四億言。門分類別，細大不捐，分為叢書，合則大庫。為欲達成此一目標，除編譯委員外，本會另聘從事

翻譯之學者五百餘位，於英、德、法、日文出版物中精選最近出版之基本或實用科技名著，譯成中文，供給各級學校在校學生及社會大眾閱讀，內容嚴求深入淺出，圖文並茂。幸賴各學科之專家學者，於公私兩忙中，慨然撥冗贊助，譯著圖書，感人至深。其旅居國外者，亦有感於爲國人譯著，助益青年求知，遠勝於短期返國講學，遂不計稿酬多寡，費時又多，迢迢乎千萬里，書稿郵航交遞，其報國熱忱，思源固本，至足欽仰！

今科學圖書大庫已出版一千餘種，都二億八千餘萬言；尚在排印中者，約數百種，本會自當依照原訂目標，賡續進行，以達成科學報國之宏願。

本會出版之書籍，除質量並重外，並致力於時效之爭取，舉凡國外科學名著，初版發行半年之內，本會即擬參酌國內需要，選擇一部份譯成中文本發行，惟欲實現此目標，端賴各方面之大力贊助，始克有濟。

茲特掬誠呼籲：

自由中國大專院校之教授，研究機構之專家、學者，與從事工業建設之工程師；

旅居海外從事教育與研究之學人、留學生；

大專院校及研究機構退休之教授、專家、學者

主動地精選最新、最佳外文科學名著，或個別參與譯校，或就多年研究成果，分科撰著成書，公之於世。本基金會自當運用基金，並藉優良出版系統，善任傳播科學種子之媒介。尚祈各界專家學人，共襄盛舉是禱！

徐氏基金會 敬啓

中華民國六十四年九月

譯 序

譯者於去年承業師朱植人教授推介，購得JAMES. W. Robinson著 Undergraduate Instrumental Analysis 一書，公餘之暇，反復研讀，該書取材賅博，挿圖簡明，且筆觸暢達，陳述簡潔實為不可多得之佳構。

儀器分析，已成為近代化學之基石，二十年來化學之突飛猛進，實有以賴之，堪為化學研究及應用之根源。歐美各國，早已盛行，晚近國內亦漸為學者專家所重視，各大學紛設儀器分析之課程，選修者日衆，惜乎相關書籍過少，中文編譯本尤不多見，對初學者苦無適當教材。作者對本書之撰述，即係針對初學者之需要，故在理論方面，以漸進方式，由淺而深，由簡而繁，使學者易於理解吸收，而譯者選譯此書，意亦在此。

原書間有誤植之處，譯者均訂正於附錄（原書勘誤表），敬希讀者對照參考。

譯者學識淺陋，謬誤之處，尚祈先進賢達，不吝匡正。

王以誠 謹識

中華民國六十二年十月

於中國文化學院藥研所

原 序

本書之目的，在於鳥瞰近代分析化學之革命。本書之編撰，主要係針對非專攻化學之學生，然對專攻化學者亦不失為一適當之導論。

光譜學新境之多，乍看之餘，似為其數量所驚。但欲對其發展提供一簡單之認識，已屬可能。閱讀本書之後，並不期望學生成為有關領域之專家，然其應能對於分析方法之主要概貌有所了解，例如某些方法對某些資料提供之難易，又如那些資料無法從此諸般方法中獲取等等之認識。

分析化學領域之介紹：本書中所論光譜學之範圍，係依波長之次序。例如首先論及者為核磁共振（NMR），最後之題材則為 x -射線輻射。本書不同於其他書籍者，係後者多將題材連續分述於全書中。本書每章自成一單元，讀者無需為了解某一特殊章節而遍讀全書。

因此，也使得本書全書之介紹略嫌分散和重複，但無論如何，其方便之處仍遠較不便之處為多。

綜觀許多名著，均有容量分析及重量分析，然並論於此似嫌多餘。

是故本書並不花時間致力於容量或重量分析及一般化學之定性分析等之論述，然而這並不意味其不重要，其在分析化學上仍然保有地位，並將繼續貢獻。

詹姆斯W. 魯賓遜

識於路易安那州貝頓勞給城

一九七〇年四月

何謂分析化學？

分析化學的定義很多，但今日大多數的傾向都認為分析化學是“物質在定性或定量上的特化”。這項廣泛的定義包括了分析化學家所執行的多種職務，但卻無法從其他種類科學家的職務上加以分別出來。有關這些職務的某些實例，可能有助於定義這項領域。

分析化學家最重要的工作之一，便是測定化合物中某些元素定性定量的研判。由於這些研判，對於新合成的化合物，得自活體組織的天然產物，新發展出來的藥物及新的塑膠等，便可尋出它的簡式來。

另一項職責是闡明前面所說的那些化合物的分子構造，或研判產物中的不純物，有如飲用水、機油、湖水、溪流、海及香煙等中的不純物。這些不純物影響了我們的環境，我們正開始對這些影響產生了疑問。分析化學家便執行了鑑定這些影響的大部分工作。

有些時候還要測物理。例如，結晶度對於聚合物的強度有着重要的影響。一位使用者必須要知道當他開始使用以前，該聚合物是否會碎裂，可能用來包扎香煙盒子時會扯裂而用以包科學器具時並不扯裂。何時會扯裂？若置於戶外日曬雨淋時，在其分解以前能維持多久？當用以為屋頂時，我們希望它永遠不會分解，當其被棄時又希望它很快分解，否則便產生了固體廢物的問題了。在油漆和顏料上也有着同樣的問題。通常，這些問題，分析化學家都該給予解答的。

分析化學家該應付的另外一項問題便是測定種種化合物的分子量。單一化合物並不困難，因為它只有一種分子量，但若是混合物，則其範圍可就很大了。特別是聚合物或得自動植物體的天然物，這種問題便更可能發生了。

分析化學家還被邀請來測定混合物的組成。假如有上箇兩三種成分物，則他常會被問起各成分物的存在量各若干？這些資料常是冶金家和工程師們所需要的，他們想知道他們所製出的合金究竟是什麼樣的組成。

製造肥皂和清潔劑的公司，希望知道其產物可被生物分解的程度如何？蓋公約規定任何清潔劑或肥皂必須要能被生物分解。那就是說，當肥皂經家

庭或洗衣店使用後順着水溝流入河裡，而不會再以肥皂的形式存在於河水中很久，即希望它們能為微生物所分解而成為其他形式的物質，否則便生成了問題，不是污染了水源便是致魚或其他水中生物於死地。分析化學家應能測定其在陰溝或河水中破壞的程度。

在醫學上，我們正開始研究微量金屬元素對身體各部分的影響，而且也正在尋找某些疾病的發生與這些金屬元素出現的關係。在醫學研究上，分析化學家被請教提供測定鑑別這些微量的金屬元素。

多少年以來，分析化學家被認為與分析物質的化學性質有關。常用的方法是將試樣溶解，然後並對其發生興趣的化合物執行一些化學反應，待反應完成後再作測定。一旦化學反應被測知後，便可算出存在於試樣中的成分物有多少。基於化學反應使發展出了定性或定量的方法。這些不但用以對化學反應的教學上還用以執行定性定量分析的工作。像這樣，最重要的分析領域計有容量分析和重量分析。

不幸地，容量與重量分析需要高度的技術及注意，否則分析化學家便不能獲得合理的結果。那能對於這項領域工作到很成功的分析化學家，他已對這項分析範圍，達到了藝術家的境界。每當他進行分析的時候，為獲取正確的結果，留神及忍耐的能力將是最重要的了。

但是近來工業猛進，品質重要，那少數技術純熟的分析化學家無法應付需求的資料。有的在生命的旅程上，每天都需要大量的數據。在醫院裡，疾病的診斷，便有賴於高度的分析化學家。有多少人能說其未曾驗過血中鉀、鈉的含量？在工業上，製造過程的每一個步驟都要作品管分析，假如想要生產優良的產品。其實在這競爭的世界裡，我們又怎能生產質劣的產品！

雇用許多基於化學反應來完成分析的人，並不是辦法，通常新雇用的分析化學家，既沒有興趣又不如老的藝術家那麼技巧。再說花費在容量或重量分析上的時間極長，工業上無法容許時間的耽誤以待分析家獲得結果。

因此分析化學家必須轉向新的途徑以執行其分析工作。這些方法通常是基於物質的物理性質。於是在物質與輻射線間作用的了解和測量，便成為廣泛研習的對象。由於測輻射的作用，我們不僅可以研判出何物存於我們的試樣中，並可了解其存在量有多少。基於這些作用，發展出儀器以執行分析的工作，不但快捷甚至還可連續地執行。

在物理和化學的許多重要領域內已被打開以提供分析化學家所需要的答案。其方法的發展很是複雜。有些方法是自動的，操作者無須花很多的精神，只要稍加留意便可。另一方面，有些儀器是需要高度的操作技術的。還有

有時其所提供的資料，需要經年的時間才能研判出來，但是這種資料却不是任何其他的方法能夠獲得的。

有時分析化學家也會被請來鑑定藝術品的真偽，但却不能傷損或瑕疵了該項藝術品。其所應用的方法應不具破壞性。近年來，像這類不具破壞性的分析方法，越來越重要了。

分析化學家的職責何在？

分析化學家的首項要務就是對其他科學家提供數據。這些科學家包括其他種類的化學家，生物化學家、生物學家、醫術家、農業科學家，冶金家，工程師、健康維護家、營養學家及許許多多的家。爲了使他們滿意，他必須要了解他所能使用的各種分析方法。當他被請求以特化一種試樣的時候，他必須要知道應用何種分析方法最爲有益以獲得所需要的資料。

別類的科學家到底可從分析化學家那兒獲得些什麼？爲了適當地應用分析化學家的智慧，其他類的科學家，應當要了解那些資料是可從分析化學家那兒獲得的，更重要的是要知道那些資料是不可能從分析化學家那兒獲取的。若是科學家們對於分析化學的種種範圍內的原理有所了解，他便會知道他是否可以獲得他所期望的資料而且還知道獲取的最佳途徑。否則他可能浪費了許多時間於間接的方法上獲取資料。分析化學的知識對各行的人都有高度的需要，特別是科學從業者。

爲了協助分析化學家，其兄弟行業的科學家們應提供給他合理的試樣，當執行分析的時候才能獲得合理的結果。而且在分析化學家開始工作以前，還該盡可能地提供他有關試樣的種種資料。這樣可促使分析化學家作正確的選擇以達成問題的解決，這樣可使大家節省很多的光陰。

研究分析化學家，他的職能有所不同。他應當知道並貢獻其精力於化學或物理的新發展上。其最大的職責是領導分析化學，以提供更快捷，更靈敏的方法以獲得資料。

目 錄

譯 序	III
原 序	IV
何謂分析化學？	V
第一章 分析化學之概念	1
一、定性分析	1
二、定量分析	2
三、結果的可靠性	3
四、取樣	15
第二章 光譜學簡介	19
一、質能間的作用	19
二、原子對能量的吸收	21
三、分子對能量的吸收	23
四、原子及分子對輻射能的發射；原子中電子激活的方法	28
五、吸收律	31
六、檢量曲線	35
第三章 光譜學概念	42
一、應用於光譜學上的光儀系統	42
二、應用於光譜學中的分析法	49
第四章 核磁共振	53
一、氫核的性質	53
二、量子化	54
三、吸收線的寬度	56
四、化學移位	58
五、自旋—自旋分裂	61

六、裝置	64
七、典型光譜；對於分析化學的應用	66
第五章 紅外線吸收	75
一、紅外線吸收的條件	75
二、分子的運動	76
三、裝置	81
四、分析應用	87
五、拉曼光譜學	96
第六章 紫外線分子吸收光譜學	102
一、導論	102
二、裝置	106
三、分析應用	111
第七章 原子吸收光譜學	117
一、被原子所吸收的輻射能	117
二、裝置	119
三、分析應用	123
第八章 色度學(分光度學)及旋光術	129
一、色度學的背景；相關領域	129
二、色度學的吸收定律	131
三、色度學中的誤差及相對誤差	135
四、分光光度裝置	137
五、分析應用	140
六、旋光術	141
第九章 火焰光度學	149
一、光譜的起源	149
二、裝置	150
三、火焰	154
四、分析應用	156

第十章 發射光譜學	166
一、光譜的起源	166
二、裝置	167
三、分析應用	172
第十一章 X-射線光譜學	181
一、光譜的起源	182
二、裝置	186
三、X-射線的分析應用	191
第十二章 色層分析	203
一、色層分析的原理	204
二、色層分析步驟的效率	206
三、儀器裝置	210
四、氣相層析的分枝	217
五、色層分析在分析上的應用	221
六、有關層析的步驟	223
第十三章 熱分析	237
一、熱重量分析的儀器和應用	237
二、差度熱分析的儀器裝置及應用	242
三、聯合技術	245
第十四章 質譜術	248
一、概述	248
二、裝置	250
三、質譜研判	254
四、逸時質譜術	258
五、質譜術在分析上的應用	260
第十五章 電化學	264
一、電池	264

二、尼斯特方程式.....	271
三、電分析法.....	275
附錄.....	324
索引 I (中英對照).....	326
索引 II (英漢對照).....	

第一章 分析化學之概念

Concepts of Analytical Chemistry

分析化學者乃是致力於物質特化 (characterization of matter) 的研究。此中所謂特化一語，其意義應用甚廣，可能意指試樣中某一元素的定性測定，或在另一試樣中某化合物的定量測定。甚至例如聚合物中有多少結晶相對於非結晶；在陽光下，油漆變化的速率幾何等也都包括在特化一語之內。

經驗豐富的分析化學家當然知道如何執行這些測定。其他的科學工作者一旦需要這些分析結果的時候，應當要能鑑別出那些資料是有效的，那些是不可利用的，以及其結果的可靠性等。

一些分析化學上重要的概念，將論述於本章中。

一 定性分析 QUALITATIVE ANALYSIS

關於“試樣中到底有什麼？”的問題乃是屬於分析化學中的一支。為了解答這項問題，許多的方法已被設計了。在這許多技術中的第一個是元素分析 (elemental analysis)。若試樣為金屬，元素分析的結果將可揭露其為合金乎抑或為純金屬乎。有機試樣，我們可測出其中是否含有鹵素，硫，氧或氮，從這些資料中我們便可臆測出其性質，當然，有機試料中必存有碳和氫，也是我們常可確定的。

若是該元素分析法夠靈敏，我們便可自試樣的不純物中測出元素。靈敏度可測達兆分之一 (1 part per billion ppb) 的方法早有孕育，且用之經年。最有用的定性元素分析計有發射光譜學，致活分析，X光螢光分析術，焰色試驗，以及濕性化學定性設計 (wet chemical qualitative schemes) 和斑點試驗等的應用。

元素分析極為正確而且很快地便可獲得資料。不幸的是科學工作者必須將所獲得的資料加以推演，例如在其試樣中化合物特性的推定。有的時候，這種測定可直接得自定性分子分析。這項領域 (如其名所示乃是與分子測定

有關)已對有機化學家、生物化學家、生物學家、農業科學家、環境健康科學家及醫學研究者等的重要性與日俱增了。定性分析最常用的方法有核磁共振(NMR),紅外線光譜學(ir),紫外線光譜學(uv)、及質譜學(mass spectrometry)。將分別論述於本書以後之諸章節中。

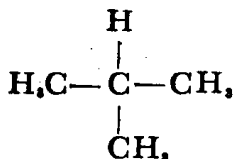
二 定量分析 QUANTITATIVE ANALYSIS

當一位科學家知道了其試料中含有什麼,其下一個問題就是“存在量有多少”。測定存在有多少的便是定量分析。在定量分析的領域中最先發展的就是定量元素分析,此即有關於試料中每一元素存有多少?在無機化學裡,可能是測定簡單鹽類,如氯化鈉的組織。舉個例子,NaCl中經常是含Na 26.14%,含Cl 73.86%。早期定量的結果如這些,導致原子學說的建立,價的概念,最後原子量的測定。

以相同的方式,定量元素分析促使無機化學家對於新化合物簡式的測定。簡式即分子中元素數目之比。一化合物的簡式可能與其分子式同,亦可能不同。分子式指出單一分子中的各個元素的原子數及元素的原子數。例如過氧化氫的分子式為 H_2O_2 ,而其簡式為HO。

有機化學家對其合成的或分離的新化合物也是一樣地來解決簡式的判定。若是結果與預期的結果相吻合,便可強有力地印證該化合物的鑑定。例如,當分析結果含碳 82.76%,含氫 17.24%,他便可相信已經分離出丁烷了,其簡式為 C_4H_{10} 。若是他能準確地分離出戊烷,以 C_5H_{12} 為簡式且分析出含C 83.33%,含H 16.66%,但不管怎樣要想在這些極相似的化合物中,以元素分析法加以區別,便需要高度的技術了。微量分析的全域(whole field)中便對此目的有了貢獻。

不幸地,定量元素分析無法在化合物的異構物群中加以分辨。例如正丁烷 $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ 與異丁烷



有着相同的簡式與元素分析結果。對於異構物群無法區別實是化學家的一大障礙。當有機化學與生物化學的領域日漸複雜之際,定量分子分析已發展成為可提供較好較多的有效資料之途。此項分析的結果,導致下述各項的決定

大有可能了，(a)在混合物中某特殊化物含多少？(b)在一混合物中到底有那些部份基存在？(c)在分子中又有那些部分基 (fractional group) 存在？(d)在分子中官能基 (functional groups) 又是怎樣地排列呢？(e)其他致使試料特化 (Characterization) 得以完全的資料等。

表 1-1 分析化學之分析法 Methods of Analytical Analysis

定性分析		定量分析	
元素	分子	元素	分子
發射光譜學	核磁共振	發射光譜學	核磁共振
火焰光度學	紅外線吸收	火焰光度學	
X-射線螢光	紫外線吸收	原子吸收	紅外線吸收
核子科學	X-光繞射	色度分析	質譜術
濕分析	點試驗	X-射線螢光	
點試驗	色層分析	核子科學	氣相色層分析
		微化學	X-射線繞射
		重量分析	熱分析
		容量分析	

定量分子分析 (Quantitative molecular analysis) 中最重要的方法包括有 核磁共振 (NMR)，紅外線 (ir) 吸收光譜學，紫外線吸收光譜 (uv)，X-光繞射法及熱分析法 (thermal analysis)，這些方法的應用，於有關的章節中再討論之。大部分分析的領域及其應用，綱要地列示於表 1-1 之中。

三 結果的可靠性 RELIABILITY OF RESULTS

任何特殊試料的定量分析均產生一結果，在理想的環境下試料的代表是合理且真實地。不幸地，對於定量分析的結果來特化試料實際上是不可能完全正確的，蓋此結果中多少都帶有某種程度上的誤差。惡劣的條件下，誤差