

儀器分析 上册

蔣光中編著

新興圖書公司



儀器分析 上 冊

第一篇 光學分析法概論	1
§ 1-1 輻射能的自然性質	1
§ 1-2 輻射能的吸收	3
§ 1-3 電磁波輻射偏極化作用	4
§ 1-4 物質及原子光譜相互間的影響	5
§ 1-5 分子光譜	7
§ 1-6 螢光	8
§ 1-7 拉曼光譜	8
§ 1-8 散射	9
§ 1-9 光的活性	10
§ 1-10 參考書	10
第二篇 視式比色法	11
第一節 各種視式比色法	12
§ 2-1 標準系列法：(1)比色盒 (2)比色瓶 (3)標準比色管 (4)轉動式奈氏管比色盤 (5)輪轉式比色盤及滑動式比 色劈 (6)比色法試驗箱 (7)標準比色碟 (8)固定的標 準玻璃顏色比色盒	12
§ 2-2 複式比色法	18
§ 2-3 稀釋比色法	20
§ 2-4 平衡比色法	20

34310

第二節 示範實驗.....	22
§ 2-5 實驗(一)標準系列比色法測定鉍.....	22
§ 2-6 實驗(二)標準系列比色法測定氮.....	24
§ 2-7 實驗(三)複式比色法或稱之為比色滴定法測定鐵.....	26
§ 2-8 實驗(四)平衡比色法測定磷酸鹽.....	27
第三篇 紫外光及可見光區輻射能吸收比色法儀器簡介.....	29
§ 3-1 輻射能源.....	30
§ 3-2 分離單波長輻射能之裝置：(1)濾光片 (2)稜鏡 (3)繞射光柵.....	32
§ 3-3 透光細縫.....	43
§ 3-4 光學上其他相關聯的問題.....	45
§ 3-5 比色管框架.....	46
§ 3-6 層疊電池.....	47
§ 3-7 光電管.....	49
§ 3-8 電子倍增光電管.....	52
§ 3-9 檢流計.....	54
§ 3-10 濾光片型光電比色計的線路構造原理.....	54
§ 3-11 濾光片型單光束光電池比色計線路構成原理.....	54
§ 3-12 非補償型雙光束光電池比色計線路構成原理.....	56
§ 3-13 補償型雙光束光電池比色計構成原理.....	57
§ 3-14 柯萊特薩麥森光電比色計.....	61
§ 3-15 柳銘光電及螢光比色計.....	62
§ 3-16 費紹型光電比色計.....	62
§ 3-17 紫外光線及可視光分光光度計之區別.....	63
§ 3-18 分光光度計包括幾個主要部分.....	64
§ 3-19 單光束，零電位指示平衡法分光光電光度計.....	65
§ 3-20 雙光束，光束強度比值法自動記錄型分光光譜儀.....	74
§ 3-21 柯萊特—薩麥森光電比色計的使用方法說明.....	80
§ 3-22 費紹雙光束光電比色計使用方法說明.....	81

§ 3-23 柏克曼 B 型分光光電比色計使用方法	82
§ 3-24 儀器校正	84
§ 3-25 習題	84
第四篇 紫外光及可見光吸收光譜分析法	87
簡介	87
第一節 基本原理	87
§ 4-1 電磁波光譜	87
§ 4-2 波谷氏定理	89
§ 4-3 比耳氏定理	90
§ 4-4 由比耳氏定理所引起的誤差	93
§ 4-5 由儀器產生的吸光率誤差	94
§ 4-6 由實驗情況不同而產生的誤差	95
§ 4-7 由於其他物質存在而引起干涉而產生的誤差	96
§ 4-8 光譜的表示方法	97
§ 4-9 由電子吸收光譜對於分子構造的關係	98
§ 4-10 電子光譜	100
§ 4-11 克分子吸收常數	103
§ 4-12 化合物結構的特徵	104
§ 4-13 光譜的相互關係	117
§ 4-14 對苯二酮 (苯二酮)	123
§ 4-15 芳香族化合物	124
§ 4-16 發色團的加成性	129
§ 4-17 試料的準備	129
§ 4-18 敘述記錄於文獻中的光譜數據	130
§ 4-19 無機鹽類離子	132
§ 4-20 溫度之效應	132
§ 4-21 溶劑之效應	133
第二節 紫外線光譜之應用	135
§ 4-22 紫外線可見光譜定性方面的應用知識	135

§ 4-23	合成化合物的變化	137
§ 4-24	定量分析法	139
§ 4-25	相對濃度誤差	140
§ 4-26	透光細縫寬度及解光能力對定量結果之影響	144
§ 4-27	定量比色分析如何選擇波長	145
§ 4-28	分光光電度法測定吸收率的加成性	147
§ 4-29	相對吸收率(微差法)分光光電比色法	149
§ 4-30	光電比色滴定法	159
§ 4-31	光反射量度	163
§ 4-32	辨認錯合物	164
第三節	實驗部分	167
§ 4-33	光電光度計之操作(一)	167
§ 4-34	實驗(二)使用菲囉 呈色試劑對於鐵的定量比色	167
§ 4-35	實驗(三)高錳酸鹽中錳的定量	168
§ 4-36	實驗(四)比色法鎂的定量	170
§ 4-37	實驗(五)比色法氧化鈦中鈦的定量	171
§ 4-38	實驗(六)重鉻酸鉀溶液之比色	172
§ 4-39	實驗(七)使用 Nitroso-R-salt 試劑比色法測定鈷	172
§ 4-40	實驗(八)比色法鑑定錯合物	172
§ 4-41	實驗(九)測定一有機化合物的紫外線吸收光譜	174
§ 4-42	實驗(十)吸收光譜法分析 APC 藥品	177
§ 4-43	實驗(十一)由 Ringbom 曲線測相對濃度誤差	179
§ 4-44	實驗(十二)測定指示劑之解離常數	179
§ 4-45	實驗(十三)分光光譜比色法同時測定二元成分之混合物	181
§ 4-46	實驗(十四)高吸收率差式分光光電計比色分析法	182
§ 4-47	實驗(十五)低吸收率差式分光光電比色法	183
§ 4-48	實驗(十六)最大精密度分光光電計比色法	183
§ 4-49	實驗(十七)分光光電比色法滴定	184
§ 4-50	習題	185
§ 4-51	參考書	195

第五篇 紅外線吸收光譜	197
簡介	197
第一節 基本原理	197
§ 5-1 分子振動的理論和模型	197
§ 5-2 紅外線輻射能之吸收	202
§ 5-3 紅外線吸收帶之位置	204
§ 5-4 氫鍵對光譜的影響	207
第二節 儀器結構與其功能	208
§ 5-5 紅外線光譜儀器	208
§ 5-6 紅外線輻射能光源	210
§ 5-7 單色光器	211
§ 5-8 紅外線輻射能感測器	213
§ 5-9 單光束紅外線分光光譜儀	215
§ 5-10 雙光束紅外線分光光譜儀	216
§ 5-11 雙套單色光器紅外線光譜儀	218
§ 5-12 試料連續流出紅外線分析儀器	218
§ 5-13 試料的處理	220
第三節 紅外線光譜同分子結構的關係	226
§ 5-14 特性頻率	226
§ 5-15 紅外線光譜的應用	229
§ 5-16 結構的分析	241
§ 5-17 應用紅外線光譜商業上 Sadtler 代號索引方法辨認未知化合物	253
§ 5-18 紅外線光譜的定量分析方法	254
第四節 實驗部分	258
§ 5-19 實驗室試料處理工作	258
§ 5-20 實驗(I)校正紅外線分光光譜儀波長	259
§ 5-21 實驗(II)紅外線光譜方法測定商品二甲基苯 (xylene) 所含異構物 (isomers) 及其含量	259

§ 5-22	實驗三應用電腦計算機探索程式方法測定未知物 steroid	261
§ 5-23	習題	267
§ 5-24	參考書及其參考文獻	273
第六篇 核磁共振波譜		277
第一節 核磁共振的基本理論		277
§ 6-1	核自轉	277
§ 6-2	核所進行之歲差運動	279
§ 6-3	核磁共振現象	283
§ 6-4	旋轉系之溫度及緩和現象	288
第二節 測量核磁共振波譜		291
§ 6-5	核磁共振波譜儀	291
§ 6-6	試料處理	302
§ 6-7	寬帶核磁共振波譜	303
§ 6-8	核磁共振吸收波譜	305
§ 6-9	化學位移	305
第三節 核磁共振波譜之應用		311
§ 6-10	氫之核磁共振	311
§ 6-11	多重譜帶	321
§ 6-12	核磁共振波譜的自轉除偶技術及其對於化合物結構上 之應用	328
§ 6-13	核之化合環境交換效應	338
§ 6-14	積分曲線	341
§ 6-15	指示自轉體系	342
§ 6-16	兩個自轉體系	345
§ 6-17	三個自轉體系	347
§ 6-18	更高之自轉體系	351
§ 6-19	核磁共振波譜的闡明	351
§ 6-20	核磁共振定量分析之應用	357

第四節	^{13}C 核磁共振之應用	358
§ 6-21	$^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ 共振之介紹	358
§ 6-22	同位素碳-13 磁共振的理論基礎	360
§ 6-23	應用 ^{13}C 磁共振波譜辨認正石臘烷類化合物	367
§ 6-24	幾何形狀不同的異構式之測定	369
§ 6-25	混合物之定量分析	369
第五節	實驗部份	371
§ 6-26	實驗(一)核磁共振分析醋酸溶液	371
§ 6-27	實驗(二)測定連結於一個 polydentate Ligand 上之質子	373
§ 6-28	習題	377
§ 6-29	參考書及參考文獻	383
第七篇	電子自轉共振光譜	387
第一節	基礎理論部份	387
§ 7-1	電子的行為	387
§ 7-2	電子自轉共振光譜儀	389
§ 7-3	電子自轉共振光譜	391
§ 7-4	化合物電子共振之 g 值	391
§ 7-5	E.S.R. 光譜線超微細分解作用	393
§ 7-6	E.S.R. 光譜的實例	397
§ 7-7	E.S.R. 光譜學在有機化學上的應用	401
§ 7-8	使用 γ 射線產生 ESR 光譜的技術及其應用	403
第二節	實驗部分	408
§ 7-9	介紹電腦計算機應用於電子共振化學實驗中：電子共振分析二價錳	408
§ 7-10	實驗(二)電子順磁共振對有機化合物自由基電子共振光譜參數值效應	414
§ 7-11	習題	417
§ 7-12	重要參考書及其文獻	419

第八篇 質譜分析法..... 421

簡介..... 421

第一節 質譜儀的構成部份..... 422

§ 8-1 試料進入系統..... 422

§ 8-2 離子源..... 425

§ 8-3 靜電場離子加速體系..... 426

§ 8-4 離子收集系統..... 426

§ 8-5 真空系統..... 429

§ 8-6 解離能力..... 429

第二節 商業上幾種代表性的質譜儀..... 430

§ 8-7 磁偏折質譜儀..... 430

§ 8-8 同位素比值質譜儀..... 434

§ 8-9 雙焦點作用之質譜儀..... 436

§ 8-10 擺線聚焦作用質譜儀..... 439

§ 8-11 射頻質譜儀..... 441

§ 8-12 飛行時間質譜儀..... 443

§ 8-13 ω 型質譜儀..... 445

§ 8-14 四極質譜儀..... 448

§ 8-15 同位素分離器——質譜儀結合使用的儀器..... 451

§ 8-16 離子產生的方法..... 452

第三節 質譜與分子結構的關係..... 454

§ 8-17 氣體離子的產生及反應..... 454

§ 8-18 離子的生成量與離子源中撞擊分子的電子能量之間的關係..... 455

§ 8-19 質譜..... 457

§ 8-20 質譜法測定分子量和分子式..... 460

第四節 定性及定量分析法..... 468

§ 8-21 混合物的定量分析..... 468

§ 8-22 固態物質分析..... 475

§ 8-23	穩定同位素的使用	476
§ 8-24	孔隙檢驗	479
§ 8-25	高真空測定技術之質譜儀	479
第五節	代表性化合物之質譜	481
§ 8-26	化合物在離子源生成分子碎片的作用對於研究分子結構的化學家，所提供的質譜，提供二種類型之學識	481
§ 8-27	化合物分子受電子撞擊內部發生的重新排列作用	484
§ 8-28	不穩定碎片所生成不穩定質量峯線	486
第六節	分類代表化合物的質譜	491
§ 8-29	烴類	492
§ 8-30	鹵族有機化合物	495
§ 8-31	醇類及苯酚類	495
§ 8-32	醚類及二乙氧基乙烷	500
§ 8-33	醛類	503
§ 8-34	酮類	504
§ 8-35	有機酸類	506
§ 8-36	酯類及環酯類	507
§ 8-37	胺基類	510
§ 8-38	醯胺類	512
§ 8-39	腈類	512
§ 8-40	硝基化合物	513
§ 8-41	有機硫化合物	513
第六節	實驗部份	515
§ 8-42	實驗(一)離子源在 70ev 及 12ev 下分析一混合物	515
§ 8-43	實驗(二)測定質譜法中不同離子碎片的離子源特徵電位	517
§ 8-44	習題	519

儀器分析

中 冊

第九篇 X-射線分析法	525
第一節 基礎理論部份	526
§ 9-1 x-射線光譜	526
§ 9-2 特性波長 x-射線之發生	530
§ 9-3 x-射線質量吸收係數	536
第一節 儀器結構與其功用	538
§ 9-4 x-射線一般裝置	539
§ 9-5 單波長 x-射線輻射光源	540
§ 9-6 x-射線濾光片	541
§ 9-7 晶體單色光器	542
§ 9-8 x-射線光束準直器	545
§ 9-9 x-射線感測器	546
第三節 x-射線分析法之應用	549
§ 9-10 示性特徵 x-射線之分析法	549
§ 9-11 電子探針顯微分析法	550
§ 9-12 微量 x-射線照像分析法	552
§ 9-13 生產事業使用的 x-射線機器	553
§ 9-14 非單波長的 x-射線吸收計	555
§ 9-15 x-射線吸收法	559
第四節 x-射線熒光分析法	662
§ 9-16 x-射線熒光分光光譜儀	563
§ 9-17 熒光 x-射線分析之應用	566
§ 9-18 非散射作用的熒光 x-射線分光光譜儀	570
§ 9-19 實驗係數法與基礎參數法的計算方法應用於熒光 x-	

34312

射線分光光譜法	571
第五節 x-射線繞射分析法	581
§ 9-20 倒數空間格子觀念	581
§ 9-21 繞射圖狀	583
§ 9-22 化合物結構式之分析以及測定原子位置之工作	588
§ 9-23 x-射線繞射分析方法所使用的儀器介紹	589
§ 9-24 照相機設計	592
§ 9-25 x-射線之選擇	594
§ 9-26 試料製備工作	594
§ 9-27 自動的x-射線繞射計	595
§ 9-28 x-射線粉末資料索引	597
§ 9-29 x-射線繞射定量分析	598
§ 9-30 x-射線繞射法有關化合物結構的應用	599
第六節 實驗部份	600
§ 9-31 實驗(一) 實驗室的各項工作	600
§ 9-32 實驗(二) x-射線粉末繞射法確認物質	600
§ 9-33 習題	602
§ 9-34 參考書及文獻	608
第十篇 放射性化學方法	611
簡介	611
第一節 核反應和放射線	611
§ 10-1 放射性衰變所放出之粒子	611
§ 10-2 放射線與物質相互間的作用	613
§ 10-3 放射衰變	618
§ 10-4 放射性之單位	619
第二節 放射性之感測與其應用之儀器	621
§ 10-5 放射性核種和偵測方法的關係	621
§ 10-6 充氣式電離作用偵檢器	621
§ 10-7 蓋格計數器	627

§ 10-8 比例計數器	629
§ 10-9 通氣計數器	629
§ 10-10 半導體偵檢器	630
§ 10-11 閃爍計數器	631
§ 10-12 計數器必須之輔助儀器	634
§ 10-13 脈衝高度識別作用	637
§ 10-14 測量放射性強度商業上出售之各類著名儀器之介紹	642
第三節 如何應用統計學的方法使用於放射性計量	651
§ 10-15 放射現象計量之統計學方法	651
§ 10-16 範式誤差分佈	653
§ 10-17 朴森誤差分佈	656
§ 10-18 Chi-Square 試驗方法	657
§ 10-19 誤差散佈作用	661
§ 10-20 無感時間失去的計數	661
§ 10-21 試料最大數目有效分佈以及最大數目背景計數時間	662
§ 10-22 兩元組合的計數誤差	664
§ 10-23 楚氏準則應用於捨棄一個讀數	664
§ 10-24 一個計數速率儀錶觀測讀數之誤差	665
§ 10-25 一個發生衰變作用來源的情況	666
§ 10-26 測量工作中實際應用的方法舉例	666
§ 10-27 符合校正	669
§ 10-28 放射性強度測量和幾何學形狀的關係	669
第四節 怎樣測量 β -射線	670
§ 10-29 β -射線的能量光譜	670
§ 10-30 β -射線的穿透範圍	672
§ 10-31 β -射線的吸收	672
§ 10-32 吸收體位置的效應	674
§ 10-33 β -射線的回散射	674
§ 10-34 β -射線回散射作用半源於實驗的理論	675

第五節 怎樣測量伽瑪射線及其他射線	677
§ 10-35 伽瑪射線計量	677
§ 10-36 α -放射線之計量	680
§ 10-37 中子放射線的測量	681
第六節 放射性核種的應用	681
§ 10-38 鏈鎖反應堆	681
§ 10-39 快中子發生器及其裝置的密閉中子管	682
§ 10-40 試料之配製與裝置試料方法	694
§ 10-41 標誌化合物	698
§ 10-42 利用標誌試劑應用於分析化學	699
§ 10-43 同位素稀釋分析方法	702
§ 10-44 中子活化分析	705
§ 10-45 輻射分析	712
第七節 實驗部份	713
§ 10-46 輻射化學工作中人員的防護	713
§ 10-47 放射材料	715
§ 10-48 誘發的放射性	716
§ 10-49 實驗(I)蓋革計數器之特性	717
§ 10-50 實驗(II)放射性計量計數率中統計的變動	718
§ 10-51 實驗(III)計數器的無感時間	718
§ 10-52 實驗(IV)計數器的幾何方法	719
§ 10-53 實驗(V)應用 β 或 r -射線放射體的吸收曲線	719
§ 10-54 實驗(VI) β -粒子的背景效應散射作用	720
§ 10-55 輻射化學分析法習題	721
§ 10-56 參考書及參考文獻	726

第十一篇 發光分光光譜分析法

簡 介	731
第一節 發光分光光譜儀	731
§ 11-1 發射光譜的本源	731

§ 11-2	激發方法	732
§ 11-3	光譜儀	739
§ 11-4	屬於稜鏡式的分光光譜儀器	739
§ 11-5	對於稜鏡型分光光譜儀的比較方法用於觀測量度方面之討論	742
§ 11-6	光柵型的分光光譜儀	744
§ 11-7	用於光柵型分光光譜儀器比較方法的測量	748
第二節	發光分光光譜分析法之應用	749
§ 11-8	攝影的步驟	749
第三節	定性分析法的辨認鑑定應用	753
§ 11-9	R. U. 線及 R. U. 粉	755
§ 11-10	波長的測量及製表	755
第四節	定量的分析方法	757
§ 11-11	照像之定量方法	758
§ 11-12	在分析工作中的過程	760
§ 11-13	照像底片之校正方法	761
§ 11-14	試料內含標準物的分析方法	763
§ 11-15	校正曲線	765
§ 11-16	同強度勻稱線對的方法	767
§ 11-17	對數及進階齒矢的方法	767
§ 11-18	直接讀取譜線強度的儀器	770
§ 11-19	視式的分光光譜儀	773
第五節	實驗部份	774
§ 11-20	實驗室工作	774
§ 11-21	黃銅定性的分光光譜法分析	774
§ 11-22	感光底片攝影技術所進行的發光分光光譜法鋁合金的定量分析	777
§ 11-23	發光分光光譜分析鈦化合物定量法	779
§ 11-24	習題	780
§ 11-25	參考書及參考文獻	782

第十二篇 火焰光譜分析法	785
簡 介	785
第一節 火焰光譜儀的原理	785
§ 12-1 氣體壓力控制器及氣體流速計	786
§ 12-2 溶液噴射器	786
§ 12-3 本生燈	788
§ 12-4 火焰光譜儀中之光學系統	790
§ 12-5 光靈敏偵檢器	791
第二節 一般火焰光譜儀介紹	792
§ 12-6 單光束的火焰光度計	792
§ 12-7 雙光束的火焰光譜計	794
第三節 火焰發射光譜的基本原理	795
§ 12-8 火焰與火焰溫度	795
§ 12-9 火焰發射光譜可分成下列三類	796
(a) 起源於被激發之原子或離子者	796
(b) 起源於分子的光譜	798
(c) 連續的輻射光譜	798
§ 12-10 火焰光譜的背景放射強度	799
§ 12-11 原子光譜線的強度	800
§ 12-12 在火焰內發射強度的變化	803
§ 12-13 燃料氣體豐盛情況下烴類火焰的發射光	803
§ 12-14 有機化合物溶劑	804
§ 12-15 選擇適宜的工作條件	807
第四節 如何選擇適宜的實驗條件	807
§ 12-16 解光能力與透光細縫寬度的選擇	807
§ 12-17 選擇適宜的氣體壓力與氣體流速	808
第五節 火焰光度法中的干擾作用	811
§ 12-18 分光光譜的干擾	811
§ 12-19 背景效應發射光的干擾	812

§ 12-20 自吸收作用的干擾·····	813
§ 12-21 離子化作用的干擾·····	815
§ 12-22 陰離子的影響所產生的干擾·····	816
§ 12-23 溶液性質發生的干擾·····	817
第六節 數值評估方法·····	818
§ 12-24 發光強度同濃度的關係·····	821
§ 12-25 標準溶液加成性方法·····	822
§ 12-26 內標準比較法·····	824
第七節 實驗部份	
§ 12-27 實驗室工作須知一般性介紹·····	825
§ 12-28 火焰光度法測定鈉與鉀的含量分析法·····	827
§ 12-29 火焰光度法測定鐵的含量·····	828
§ 12-30 火焰光度法對於水的分析法·····	829
§ 12-31 習 題 ·····	830
§ 12-32 參考文獻·····	833

第十三篇 原子吸光光度計分析法

簡 介 ·····	835
第一節 儀器原理·····	836
§ 13-1 儀器原理·····	836
§ 13-2 優 點·····	837
§ 13-3 分析的可能性·····	839
§ 13-4 原子吸光法所受到的干擾作用·····	840
§ 13-5 靈敏度及測量極限·····	842
§ 13-6 原子吸光分光光度計的光學體系設計·····	846
§ 13-7 火焰部分的光學系統·····	849
§ 13-8 干 擾·····	859
§ 13-9 線性程度·····	859
§ 13-10 元素多方面的可變性·····	860
§ 13-11 元素在各種溶液內因溶劑、燃料與氧化劑中的變異	