

009219

儀器分析原理

(全一冊)

邱承美 編著

陶金華 校訂

科文出版社出版

儀器分析原理

(全一冊)

邱承美 編著

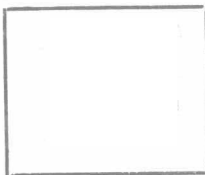
陶金華 校訂

江苏工业学院图书馆
藏书章

科文出版社出版

中華民國六十一年十一月初版
中華民國七十年三月四版

版權所有



翻印必究

儀器分析原理

(全一冊)

定價：精裝 **220** 元

編著者：邱	承	美
校訂者：陶	金	華
發行人：邱	承	美
出版者：科	文	出版
社		社

地址：板橋市南雅西路二段110巷45號
電話：9 6 1 3 7 0 0
郵政劃撥賬戶第17391號

承印者：紅葉彩色印刷有限公司

地址：板橋市三民路二段81巷8號
電話：9 6 2 8 9 4 2

行政院新聞局出版事業登記證：局版台業字第0309號

序

分析化學近二十年來已逐漸擺脫了以重量分析與容量分析為中心的古典分析化學的規範，而邁進了另一新的境界，那就是以儀器作為分析工具為中心的現代分析化學。這一傾向，不論從各種專門性學術刊物有關儀器分析研究論文數量的增加，或一般教科書內容對儀器分析部份的日趨重視等各方面，均可明顯地反映出來。不單學術上有如此顯著的傾向，即一般工廠常規分析工作中，亦均相繼採用各種新型儀器，取代傳統的分析方法，作為分析的工具。就像 pH 計、光電光譜光度計、紅外線光譜光度計以及極化圖分析儀等精細儀器，已經逐漸從專供研究的崇高寶座上走下來，走向各種工業部門，為實際生產提供直接而普遍的服務。由於儀器使用的普及，使有關儀器分析原理與使用方法等知識的文獻，越發有其迫切的需要——大專理、農、工、醫藥各有關科系修習儀器分析的同學，渴望一本能夠適合於作為課本或參考書的讀物；分析化學、有機化學、生物化學、藥物化學以及藥品鑑定等學科，也需要有一本簡明的儀器分析書籍，作為不可缺少的補充；從事工業分析實地工作的人員，更極其需要一本可作為儀器使用的工作手冊。這一些，都是作者撰寫本書的動機和目的。

科學是一門有系統有邏輯的學問，所以本書編寫時，對於理論體系的完整、系統的謹嚴與邏輯思考的程序，均付予相當的注意，務求全書貫通一致，不致成為單單儀器說明與分析方法的堆積，期望能夠經由儀器分析的原理，從基本上認識物質的屬性及其所表現於測量儀器上的現象，然後歸結到實際上的應用。是故，本書所提供的，除儀器本身的構造原理、使用方法及應用而外，更重要的還是對物質的基本認識，這對於物質鑑別、構造確定等高深研究，均為必需的基礎。

在求體系完整貫通的考慮中，本書先由旋光測量開始，介紹有關光的基本知識，從光的電磁屬性剖釋中，瞭解光的本質，進而由光的

極化現象，導出旋光測量的原理與應用，以及旋光分散對分子構造的研究。接着是探討光通過介質時，因速度改變而產生的折射現象。首先，闡明折射的原理，乃至於其在分析上的應用，然後說明分子中的原子或基對折射的貢獻，從而引出了有關折射測量在分子構造研究上的意義。

在紫外光與可見光的吸收測量分析一章中，我們深入了光與物質作用而產生能量變化的情形，由分子基本的電子構造與能狀態的理論，說明光的吸收與在分析上的應用，以及在分子構造上的意義。本章及以後各有關幾章中所使用的儀器，多係利用光電效應，故自然地導出了光的另一屬性——質點（光子）的說明。吸光分析為現代分析化學的重要一環，所以其在本書中所佔有的篇幅也特別多。在理論上，吸收分析的原理，是儀器分析中最基本的理論，以後各章所涉及的光量分析或光譜分析等，均莫不以此為基礎。在實用上，吸光測量的儀器，也是使用最為普遍的一種，所以本書不論是在理論上的討論，或是使用方法及儀器保養的說明，均給予了相當的注意。紅外線的吸收，本質上與紫外線及可見光的吸收是相同的，開始也是由分子構造與吸收的關係，導至儀器構造的原理，然後再返回藉儀器的使用，作分子構造的研究。紅外線吸收譜在分子構造的確定上，具有非常重要的地位，所以特別引證了許多有關紅外線吸收譜對分子構造研究的資料。螢光與磷光測量、Raman 光譜分析、輻射能的散射測量、發散光譜分析，以至於焰光測量分析等，不論在理論上與儀器構造上，均具相當密切的關係，故依次在連續的幾章中予以討論。

X—射線分析法，雖然為另一型不同的分析方法，但和前幾章一樣，所涉及的仍不外乎是構成原子的外殼電子。由X—射線與物質間作用所產生的現象，諸如X—射線的吸收及繞射等，均在分子及原子構造的基礎上，作最基本的研討。由X—射線檢出裝置，逐漸涉及了放射化學的範圍，我們也把本書討論的內容，由電子狀態變化的現象，慢慢過渡到核化學的領域——放射性測量分析法。至此，我們的討論，將以核對外界物理或化學因素作用所產生的現象作為分析對象的討論，這就是在現代分析中另一重要課題——核磁共振分析。首先，我們從核的自轉與外

界施予頻率共振的理論，自然地引申出測量這種共振的儀器之說明，然後闡述質子各種化學環境對共振譜所產生的影響，並利用這些一般性規律，作為分析上的應用。相類似的電子自轉共振，為一正在發展中的具有興趣的題目，這裏也作簡單的原理性討論。在核磁共振一章中，涉及了核與磁場的關係，另一與磁場有關的分析方法，是質譜測量，利用荷電的離子在磁場中運動的關係，作為一項重要分析工具。

討論了分子中原子的核及電子對外界理化因素作用而發生的現象而後，我們要開始討論利用物質系隨溫度改變的特性而作為分析的依據。這種熱測量分析法，雖源出古典重量分析法，但由於儀器構造的改良與記錄裝置的設計，已能獲得以古典方法所無法獲得的資料。

由第十五章至第十八章，屬於另一型最近迅速發展而有輝煌成就的分析方法——分離技術。這一部份自成單元，由簡單的溶劑抽取及對流分配，以至分散色析、吸附色析與分子篩等，均作脈絡一貫的理論性探討，使各種色析分離技術，不再被視為一種單單屬於分析上的技巧與藝術，而實在是具有一完整理論體系的學問。為了強調理論體系的完整，這幾章的處理，除引用了一些數學上的說明而外，在分類上，也不和一般書籍一樣地以使用設備作為分類的基礎，而是根據色析的性質，把濾紙色析法、柱色析法、薄層色析法、氣體色析法等，分別概括於吸附色析與分佔分析兩章中。此一單元除去強調了理論體系的完整而外，在實用上的操作，亦給予了最大的關切，諸如使用的設備、材料及操作方法等，均有倍極詳盡的說明。

第十九章至第二十二章為電化學分析法，乃利用物質化學變化的電效應所發展的一類分析方法。由簡單電池反應的純理論性探討，而導至利用測量兩電極間產生的電位之電位測量滴定與 pH 測定、利用極化電流測量的極化圖分析與安培測量分析、利用電解質溶液導電性的電導測量分析以及測定電解時消耗電量的庫倫測量分析與電解質改變的電解分析等，這些均為工業上的重要分析方法，且為分析化學與物理化學中所討論的主題之一，所以本書也不厭其繁地一一詳細說明。

最後一章為分離技術與電化學分析法相結合的一種分析方法——

電泳與電色析法。此種方法，在生物化學及臨床分析上，已成為一種重要的工具，本書亦作簡單扼要的說明。

有些章末附有習題。習題的選擇以能代表該章主要內容及應用上較為常見者為主，目的在藉習題的習作，對該章內容作融會貫通的瞭解，並認識理論在實際上的應用。這尤其是對修讀儀器分析的同學，是非常必要的。

本書的撰寫，實得力於各先進友好的指導與鼓勵，尤其是中央大學陶金華教授細心校閱原稿，匡正謬誤，使作者有信心使本書與讀者見面。對這些熱心的支持，作者在這裡表達由衷的感激。至書中疏漏欠妥之處，仍望諸同道學者賜予指正，期以對發展科學大業作更多的有益貢獻。

邱承美 識

目 次

第 一 章	旋光測量	1
	光學活性的測量	2
	線性極化的產生	2
	旋光角度的測量	4
	旋光儀	6
	旋光測量	7
	旋光測量的應用	9
	旋光分散	10
	ORD 測量與分子構造	13
	光譜旋光儀	15
	CD 測量	17
第 二 章	折射測量	20
	折射率	20
	克分子折射	21
	折射率的測量	23
	折射儀	24
	Abb e 折射儀	25
	操作步驟	27
	儀器的標定	27
	樣品測量	27
	溫度的控制	28
	儀器使用的注意點	28
第 三 章	紫外線與可見光部的吸光分析	30
	一、光的吸收	30
	電磁輻射	30
	分子對輻射能的吸收	33

吸收譜在定量上的應用.....	34
單一成分分析.....	37
多成分分析.....	38
光量測定的正確性.....	40
化學原因所致的 Beer 定律偏差.....	40
儀器本身所致的 Beer 定律偏差.....	42
最適吸收值.....	43
光量滴定.....	45
吸收譜與分子構造.....	48
電子轉移與電子譜.....	48
分子構造及對電子吸收譜的效應.....	50
構造確定.....	57
二、儀器的基本構造與原理.....	60
輻射能源.....	60
波長選擇裝置.....	62
濾光器.....	63
稜鏡.....	65
繞射光柵.....	67
縫隙.....	72
檢出器.....	73
光伏特電池.....	73
光發散管.....	75
光增培管.....	76
三、分析儀器.....	77
比色計.....	78
Nessler 管.....	78
Duboscq 比色計.....	78
濾光光度計.....	80
單束濾光光度計.....	80

複束濾光光度計·····	
光譜光度計·····	83
單束稜鏡光譜光度計·····	83
單束光柵光譜光度計·····	86
二次單色光分離光譜光度計·····	89
二重波長光譜光度計·····	90
四、吸光測量·····	91
紫外部吸收測量·····	91
可見光部的吸收測量·····	93
顏色的形成·····	93
波長的選擇·····	94
Beer 定律曲線的製作·····	95
樣品的測量·····	95
光譜光度計吸收度的標準·····	98
吸收管的清洗與注意事項·····	100
光譜光度測量所用的溶劑·····	103
第四章 紅外線吸收分析·····	105
一、紅外線吸收譜與分子構造·····	105
分子振動與紅外線的吸收·····	106
振動模型·····	107
紅外線輻射能的吸收位置·····	110
相互作用·····	111
氫鍵·····	113
Fermi 共振·····	114
紅外線吸收譜的解釋與構造分析·····	115
基的紅外線吸收頻率·····	115
構造分析·····	119
定量分析·····	127
二、紅外線光譜光度計·····	128

	紅外線輻射源	128
	單色光分離器	128
	檢出器	131
	IR 吸收測量儀器	131
	單束光譜儀	131
	複束光譜光度計	132
	儀器的校正與標定	135
	樣品處理	136
第 五 章	螢光測量與磷光測量	140
	螢光與磷光	140
	激動光譜和螢光光譜	143
	分子構造與螢光	145
	定量螢光分析	145
	螢光計	148
	濾光器螢光計	149
	光譜螢光計	150
	螢光測量的應用	151
	磷光測量	151
第 六 章	輻射能散射測量	153
	Rayleigh 散線	153
	混濁計	154
	混濁計	154
	混濁度標準	156
	明度計	156
第 七 章	Raman 光譜	159
	Raman 效應	159
	儀器說明	161
	Raman 光譜	162
	Raman 光譜測量的應用	165

第 八 章	發散光譜測量	165
	光譜儀	166
	激動方法	167
	電極與樣品處理	170
	發散光譜的應用	171
	定性鑑別	171
	定量分析	172
第 九 章	焰光光譜分析	173
	火焰化學	173
	燃燒裝置與樣品處理	177
	全消耗型燃燒器	177
	預混型燃燒器	177
	火焰與火燃溫度	178
	原子吸收	179
	原子吸收光譜光度計	182
	發散測量	186
	原子吸收分析	189
第 十 章	X-射線分析法	191
	X-射線發射光譜	193
	X-射線的吸收	195
	儀器單元	199
	X-射線發生裝置	199
	整束器	200
	單色光源裝置	200
	檢出器	204
	X-射線吸收分析	204
	X-射線吸收裝置	205
	X-射線繞射	207
	反比格子觀念	207

繞射型	210
檢出裝置	211
樣品處理	215
X-射線繞射的應用	216
X-射線發散分析	216
X-射線螢光光譜計	216
聚光光譜計	217
分析上的應用	218
第十一章 放射化學分析法	222
核反應與輻射	222
在放射性衰變中所放出的質點	222
輻射與物質的相互作用	223
放射性衰變	225
放射活性的單位	226
放射性測量	227
閃光計數器	227
氣體-游離測定器	229
半導體檢出器	232
放射性測量的統計學	235
脈動高度分析	238
中子計數	240
放射性輻射源在分析上的應用	241
放射性追蹤劑	241
放射性分析法	241
同位素稀釋法	244
放射測量分析	246
第十二章 核磁共振譜與電子自轉共振譜分析	246
一、核磁共振譜分析	246
自轉核的陀螺式運動	247

共振.....	247
緩和作用.....	252
NMR 譜儀.....	254
樣品處理.....	258
寬帶 NMR 譜.....	258
化學移差.....	259
自轉—自轉偶合.....	262
自轉去偶合.....	263
NMR 的應用.....	267
二、電子自轉共振分析.....	268
電子自轉共振.....	268
第十三章 質譜測量.....	271
質譜儀的組件.....	271
樣品導入系統.....	271
離子源.....	273
加速系統.....	274
離子收集系統.....	274
記錄器.....	275
分離力.....	275
質譜儀.....	276
磁曲折質譜儀.....	276
雙聚集質譜儀.....	278
擺線聚集質譜儀.....	280
飛躍時間質譜儀.....	280
四極質譜儀.....	282
電訊頻率質譜儀.....	282
質譜.....	283
質譜與分子構造的關係.....	287
分子鑑別.....	289

	混合物的定量分析.....	292
	固體樣品的分析.....	295
	追踪劑分析.....	295
第十四章	熱測量分析法.....	297
	熱重量測定分析.....	297
	微導數熱重量測定分析.....	301
	示差熱分析.....	302
	熱量測定.....	305
	熱測量滴定.....	306
第十五章	溶劑抽取與對流分配.....	311
	液-液抽取.....	311
	單一次抽取.....	312
	多次抽取.....	313
	分析上的實際問題.....	315
	對流分配.....	318
	原理.....	318
	對流分配裝置.....	320
第十六章	分佔色析法.....	324
	液-液分佔色析的一般理論.....	328
	色析中移動的速率.....	331
	色析帶移動的程度.....	334
	一、液-液柱色析法.....	338
	設備.....	338
	溶劑系的選擇.....	338
	載體物質的選擇.....	341
	色析柱的填充與溶劑系列.....	342
	檢出與測定.....	345
	在柱中直接分析.....	345
	洗離液的分析.....	345

分離的洗離部份分析·····	346
二、濾紙色析法·····	346
樣品溶液的配製·····	346
色析紙·····	347
施樣·····	347
溶劑系·····	348
水性靜止相·····	348
親水性有機溶劑靜止相·····	348
反轉相·····	348
展開與展開槽·····	349
下降展開·····	349
上升展開·····	350
水平展開·····	350
輻射展開·····	351
螺旋展開·····	351
多項展開·····	351
二向展開·····	352
檢出·····	352
物理檢出法·····	352
化學檢出法·····	352
酶及生物檢出法·····	353
物質的鑑別·····	353
定量分析·····	353
三、氣體色析法（氣—液柱色析法）·····	354
氣體色析的理論·····	354
分離性·····	358
效率·····	361
氣體色析儀·····	363
壓力調節器及流量計·····	364

樣品注入系統	364
色析柱	366
熱的保持調節部份	367
檢出器	367
信號電流的記錄	373
程式溫度色析	374
定性鑑別	378
定量分析	379
第十七章 吸附色析法	381
一、柱色析法	383
吸附劑	384
展開劑	385
溶劑及吸附劑的選擇	386
二、薄層色析法	386
設備	387
塗佈器	387
平板	388
展開槽	388
塗佈料	388
溶劑	390
薄層的製備	392
吸附劑糊的調配	392
平板的塗佈	393
薄層的乾燥、儲存及使用	393
預塗薄層平板	394
樣品施點	394
色析圖的展開	394
檢視	394
R_f 值的複現性	395