

儀器分析

D · A · 斯庫克
D · M · 韋斯特 著

曉園出版社
世界圖書出版公司

儀器分析

(1980 年第二版)

原著者 Skoog · West

譯著者 賀 孝 雍

曉園出版社

世界圖書出版公司

仪 器 分 析

(1980年第2版)

D. A. 斯库克 D. M. 韦斯特 著

贺孝雍 译

晓 园 出 版 社 出 版

世界图书出版公司北京分公司重印

(北京朝阳门内大街137号)

北 京 中 西 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1992年5月 重印 开本 850×1168 1/32
1992年5月第一次印刷 印张 29.5

印数: 0,001—1,400

ISBN: 7-5062-1176-9/O · 34

定价: 25.60 元

世界图书出版公司通过中华版权代理公司

购得重印权 限国内发行

序 言

今日的物理和生理科學家擁有一系列强有力的工具以獲得有關物質的性質與組成的定性和定量資料。因此我們相信研究化學，生化和有關健康的科學和礦冶科學的學生應該及早瞭解這些工具並認識如何應用它們以了解分析問題。

我們相信一個科學家要有效運用分析儀器，先要瞭解新式測量裝置所根據的基本原理。如此他才能在解決一個分析問題的許多可能方法中作明智的選擇；也只有如此他才能知道每個物理測量可能附帶的陷阱；也只有如此他才能對其測量的靈敏度和精確度在心裏有個大概。這本儀器分析第二版的目標和第一版一樣，是要將這些原理介紹給學生，並讓他們瞭解當前可從廠商買得到的有那些儀器及他們的能力與限制。

本書第一版問世後的九年期間，儀器設計方面有些主要改變。其中之一就是電晶體幾乎完全取代了真空管。其次就是出現以電晶體做成的微小價廉，功能相當的擴大器。這種擴大器使得對電子學不太瞭解的科學家也能設計建造許多有用的電路以做測量和計算。第三主要發展是微處理機的發明，它是一種蝕刻在小矽片上的自足而便宜的計算機。微處理機愈來愈多被用在新式儀器中，它們可用來控制儀器變數，監視訊號，處理數據。由於這些電子方面的發展，這一版加了兩整章討論電路電晶體、擴大器、微處理機、計算機的基本原理。此外在全書各處都加有段落敘述這些裝置的應用，特別是各種儀器的自動化。

其他新的篇幅包括一章討論熱方法，另一章是光學光譜儀的組

件，一章討論原子和分子吸收光譜學的一般理論，最後還有一章討論色層分離的一般理論。後三章的有些材料，散見於第一版的各章中，其他部分則是全新的。後面這一類包括一節討論儀器和環境雜音對光譜吸收測量的精密和準確度的影響。還有由動力學考慮發展出的一般色層分析理論也主要是新的。光學儀器這一章是將原來在紅外、紫外和可見及原子吸收光譜學；火焰和發射光譜學；螢光和拉曼光譜學中的資料集中在一起。

自從第一版出版之後，一些確立的儀器方法也有許多修正，現在也收集在內。這些新發展包括傅氏轉換核磁共振和紅外光譜法，作污染物測量的紅外光度計，光譜測量的雷射改良，氫以外原子核的核磁共振測量，電子自旋共振光譜學，光子計數，發射光譜學的傳導性，電漿光源，X射線與伽瑪射線的半導體偵測器，能量分散性X射線系統，電子微管，X射線光電光譜，質譜學的化學，場游離和火花源，氣體電極，極譜的定電位控制，差動輸送和迅速掃描極譜法，循環和直流伏特安培法，高性能液態層析法，氣相-液相層析之新的填充料，層析法與質譜，紅外線，以及螢光偵測器之共用，同時分析多元素之儀器，與光譜，電分析，滴定法與層析法的自動儀器。

除了前述的以外，這一新版還將分析量測之雜亂誤差的增殖，於附錄中討論。

值得注意的是本書中的部分材料也可在作者的另外兩本著作¹中找到。本書之材料與這兩本書之材料的主要重複處是有關電位法，電量法以及伏特安培法，有關紫外光與可見光吸收光譜學和原子放射光譜學之章節，重複的比較少。

¹D. A. Skoog and D. M. West, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 3d ed, 1976, and *Analytical Chemistry*, 3b ed, 1979; Holt, Rinehart and Winston, New York.

作者要感謝 william and Mary 學院的 Alfred 教授與 Stanford 大學的 James Lu Valle 博士，曾詳讀手稿並提供許多有用的建議，我們也要感謝 Georgetown 大學 R.deLevie 教授的討論以及對第二及第三章的建議，Standford 大學的 H.S.Mosher 教授對有關光學活性章節的批評，以及 Michigan 州立大學的 S.R.Crouch 與 Oregon 州立大學的 J.D.Ingle, Jr 教授對有關光譜量測準確度章節的批評與建議，最後我們要感謝一些對本書之全部或一部分手稿詳細批評的人士，其中包括：Professors R. R. Bessette, Southeastern Massachusetts University; M. F. Bryant, University of Georgia; J. F. Coetzee, University of Pittsburgh; P. Dumas, Trenton State College; E. T. Gray, Jr., University of Hartford; D. M. King, Western Washington University; P. F. Lott, University of Missouri, Kansas City; C. H. Lochmuller, Duke University; F. W. Smith, Youngstown State University; M. Thompson, University of Toronto; A. Timnick, Michigan State University; W. H. Smith, Texas Tech University; J. E. Byrd, California State College—Stanislaus; A. M. Olivares, Texas A & I University; and E. J. Billo, Boston College.

我們也要感謝現在 syntex Corporation 的 Natalie McClure 博士準備第 8, 14, 17 章的習題及解答，California-Davis 大學的 Daniel C. Harris 教授準備第 5, 9-13, 23 與 25 章的習題解答。

Stanford, California

San Jose, California

1979 年 9 月

DOUGLAS A. SKOOG

DONALD M. WEST

目 錄

第 一 章 引 言

分析方法的種類 1 / 分析儀器 3

第 二 章 電學與電流

引言 7 / 電路中之電抗 19 / 簡單的電測量 40 / 習題 51

第 三 章 基本電子學

半導體 57 / 應用電晶體的放大器 65 / 使用電晶體的電源
與調節器 70 / 運算放大器 73 / 雜音 91 / 讀出裝置 102
/ 計算機介入儀器 105 / 習題 115

第 四 章 電磁輻射及其與物質間的作用

電磁輻射的性質 119 / 輻射與物質之作用 130 / 輻射的放
射 140 / 習題 143

第 五 章 光學光譜分析法儀器之組件

光學光譜分析法之儀器的元件及其組成 145 / 輻射源 146 /
波長選擇；單色光器 155 / 波長選擇；濾光鏡 170 / 樣品
容器 173 / 輻射偵測 174 / 信號處理機與讀出 184

第 六 章 吸收光譜分析法導論

吸收光譜分析法所使用的名稱 187 / 吸收量測的定量方面
190 / 習題 212

第 七 章 紫外光與可見光吸收量測之應用

吸收體 215 / 一些典型的儀器 228 / 吸收量測之定性分析
應用 236 / 吸收測量定量分析 239 / 光度滴定 249 / 自
動光度與分光光度分析 252 / 光學光譜法 255 / 習題 258

第 八 章 紅外光吸收光譜法

紅外光吸收原理 264 / 紅外光儀器組件 277 / 一些典型的
儀器 278 / 樣品處理技巧 284 / 紅外光吸收在定性上的應
用 287 / 定量應用 297 / 紅外光 Fourier 轉換分光光譜法
301 / Hadamard 轉換分光光譜法 317 / 習題 318

第 九 章 拉曼分光光譜法

拉曼分光光譜法之理論 322 / 儀器 327 / 拉曼分光光譜法
之應用 330 / 習題 334

第 十 章 分子螢光光譜法

螢光理論 337 / 螢光分析的儀器 348 / 螢光分析法之應用
353 / 懸液法與濁度分析法 355 / 習題 359

第 十 一 章 原子分光光譜法

火焰分光光譜法之原理 364 / 火焰特性 370 / 原子分光光
譜法之噴霧器 376 / 原子吸收分光光譜法 380 / 原子放射

分光光譜法 393 / 原子螢光光譜法 399 / 習題 402

第十二章 放射光譜法

放射光譜 406 / 電弧與電花光源 407 / 氫電漿光源 410

放射光譜之儀器 413 / 放射光譜的應用 419 / 習題 424

第十三章 各種光學分析法

折射法 425 / 偏極光法 430 / 旋光色散與圓形二向色性
445 / 習題 451

第十四章 核磁共振光譜法

核磁共振理論 453 / NMR 光譜法之實驗法 465 / 環境對
質子 NMR 光譜的影響 470 / 質子 NMR 的應用 488 / 質子
NMR 在定量分析上的應用 491 / Fourier 轉換 NMR 494
電子自旋共振光譜法 497 / 習題 502

第十五章 X-射線法

基本原理 513 / 儀器組件 522 / X-射線螢光法 534 /
X-射線繞射方法 541 / 電子微管法 544 / X-射線光電
子光譜學 545 / 習題 549

第十六章 放射化學法

放射活性之衰變過程 551 / 中子活化分析 562 / 同位素稀
釋法 568 / 放射測量法 570 / 習題 571

第十七章 質譜分析法

質譜儀 573 / 質譜 586 / 質譜分析法的定性應用 590 /

質譜分析法之定量應用 595 / 習題 599

第十八章 電分析化學導論

電化學電池 601 / 電池電位 609 / 半電池或電極電位 615
/ 由電極電位計算電池電位 633 / 電流對電池電位的影響 638
/ 參考電極 643 / 標準WESTON電池 647 / 習題 648

第十九章 電位分析法

指示電極 653 / 測量電池電位之儀器 674 / 直接電位測定
法 675 / 電位滴定法 682 / 習題 704

第二十章 電解重量分析法與電量分析法

電解時之電流·電壓關係 709 / 電解重量分析法 717 / 電
量分析法 723 / 習題 735

第二十一章 伏特安培分析法與極譜分析法

極譜分析法 741 / 極譜分析法之應用 757 / 固體電極上之
伏特安培分析法 763 / 定電位控制之極譜 767 / 改良的伏特
安培分析法 769 / 電流滴定法 779 / 使用兩個極化微電極
之電流滴定法 782 / 習題 786

第二十二章 電導分析法

電解電導 789 / 電導量測 793 / 電導滴定 795 / 直接電導
量測之應用 798 / 振盪分析法 799 / 習題 801

第二十三章 熱分析法

熱重量分析法 803 / 示差熱分析與示差掃描卡計法 806 /

熱測定法 811 / 習題 815

第二十四章 層析法簡介

層析法的一般描述 817 / 層析法之速率理論 823 / 管柱分離 828 / 層析法重要關係式的摘要 835 / 利用層析法的定性與定量分析 835 / 習題 841

第二十五章 液體層析法

管柱層析法 845 / 平面層析法 863 / 電泳與電層析法 868 / 習題 872

第二十六章 氣相—液相層析法

氣相—液相層析法之原理 875 / 裝置 877 / GLC 的應用 884 / 氣體、固體層析法 893 / 氣相層析法應用之例子 894 / 習題 896

附錄一 物理測量中不準度的增殖 899

附錄二 一些標準及形式電極電位 909

索引 913

第一章

引言

化學分析提供了物質試樣成分的資料，有些分析的結果是定性的，由這些結果可以導出有關分子或原子物種，結構特點或樣品中官能基的線索，其他的分析則是定量的；此時的結果是數值，以百分率，百萬分率或每升毫克為單位。在這兩種分析中，所要求的資料是由測量相關成分的特性物理性質得到的。

將決定化學成分的有用性質描述成分析信號 (analytical signals) 是很方便的。這種信號的例子有放射光或吸收光，導電性、重量、體積，以及折射率。沒有一個物種的這些信號是獨特的。例如樣品中的所有金屬通常在電弧中加熱到溫度夠高時，會放出紫外光或可見光；所有帶電荷的物種會導電；以及混合物中的所有成分對折射率，重量及體積都有貢獻。因此，所有的分析都需要做分離的步驟。有些例子中，在信號產生之前要將樣品中的個別成分做物理分離；而在其他的例子中，整個樣品會產生信號，然後，由此信號可以將所要的信號分離出來。有些信號會受到稍後處理的影響，而有些則不會。例如，一樣品在電弧中加熱時，每一個金屬物種之輻射線的波長分布是獨特的；因此，在適當的設計，（一分光儀）中，將波長分離開而無需物理分離其成分就鑑定每一成分是不可能的，但是，並沒有一個通用的方法可以分辨鈉離子與鉀離子的導電性。此時，如果樣品中包括這兩種成分，而且要用導電性做為分析的信號時，就需要做物理分離了。

分析方法的種類

表 1-1 中列舉了分析常用的一般信號，注意其中的前六個信號，涉及輻射線的放射或物質與輻射線間的作用。其次的三個是電的。最後的五個信號則歸成一類，表中也列出了根據各種信號的分析方法之名稱。

表 1-1 一些分析信號

信 號	根據信號測量的分析方法
輻射綫的放射	放射光譜法 (X - 光, UV, 可見光, 電子, Auger); 火焰光度法; 螢光法 (X - 光, UV, 可見光); 放射化學法
輻射綫的吸收	光譜光度法 (X - 光, UV, 可見光, IR); 比色法; 原子吸收, 核磁共振以及電子自轉共振光譜法
輻射綫的散射	濁度分析法; 懸液法, 拉曼光譜法
輻射綫的折射	折射法; 干涉法
輻射綫的繞射	X - 光與電子繞射法
輻射綫的旋轉	旋光法; 旋光色散; 圓形二向色性測量法
電位	電位法; 瞬時電位法
電流	極譜法; 電流滴定法; 電量法
電阻	導電度測量法
質量電荷比	質譜法
反應速率	動力法
熱性	導熱度與焓測量法
質量	重量分析
體積	體積分析

一直到大約 1920 年左右, 大多數的分析都是根據表 1-1 中的最後兩項, 即質量與體積。因此重量法與體積法就成了分析的古典方法, 以別於其他稱為儀器法的步驟。

除了二者發展的年代不同以外, 儀器法與古典法間的差異很少。有些儀器法比古典法靈敏, 但有些却不。元素或化合物的某些組合下, 儀器法可能較具特定性; 而其他的組合, 重量或體積法可能所受到的干擾較少。根據準確度, 方便性或所花的時間以尋求通則是很困難的; 而且儀器法也不一定就要使用較精製或者較貴重的儀器; 實際上, 重量分析法所使用的自動天平比表 1-1 中所列的數種方法所使用的儀器更複雜且精密。

除了表 1-1 中第二行所列的方法以外，另外還有分離或解離密切相關化合物的分析法。

常見的分離方法包括層析法，蒸餾法、萃取法、離子交換法，部份結晶法以及選擇沈澱法，通常在分離步驟之後用表 1-1 中的信號之一完成分析。因此，像導熱性、體積、折射率，以及導電性都曾與各種層析法合併使用。

本書將討論列於表 1-1 中儀器法的大部分，以及許多使用廣泛的分離方法。因為基本分析課程一般都會討論古典法，所以本書中只略為討論。

表 1-1 顯示化學家在面對一個分析問題時，會有不知選用何種分析的困惑。分析工作所需的時間以及所得到結果的品質依此選擇而定。在決定選用何種方法之前，化學家必需考慮所要分析物質的複雜性，物種的濃度，要分析的樣品之個數以及所要求的準確度。因此這個化學家的選擇必需根據他對各種可用方法之基本原則的能力及受限制的了解而定。這類知識的發展即為本書的主要目標。

分析儀器

廣義而言，化學分析儀器就是把一個通常不能由人直接探測到或了解的信號變成一個可以為人所了解或探測的信號。因此，儀器可以看作是科學家與所研究系統間的通訊設計。

儀器組件

一儀器若不談及其複雜性，通常都只含有四個基本組件，如圖 1-1 所示，這些組件乃是信號產生器，輸入轉送器或探測器，信號處理器與輸出轉送器或讀出裝置，以下是這些組件的概述。

信號產生器 信號產生器由樣品的成分產生分析信號。信號產生器可能就只是樣品本身。例如，分析天平的信號為樣品成分的質量；pH 計的信號為溶液中氫離子的活性。然而，許多其他的儀器，其信號產生器較為複雜。例如，紅外光譜的信號產生器除了樣品以外，包括紅外線光源，單色光器，光束阻斷器或光束分裂器，樣品容器以及一輻射線衰減器。

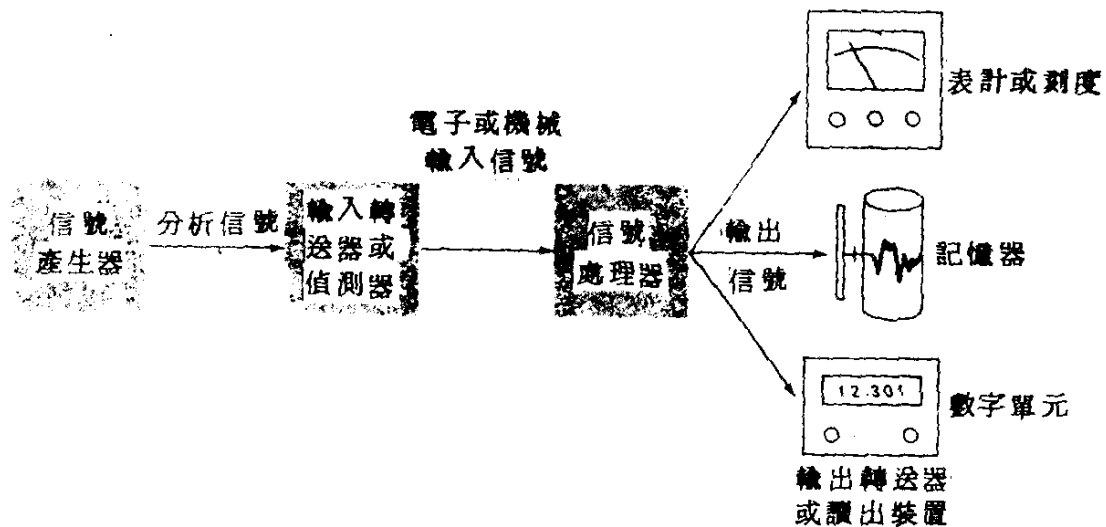


圖 1-1 一般儀器之組件

表 1-2 的第二行列出了一些信號產生器的例子。

輸入轉送器或偵測器 轉送器 (transducer) 是將信號由一種型式變成另一種型式的裝置。熱偶將輻射線信號轉變成電位即為一例子；無液氣壓計中的伸縮管將壓力信號轉變成機械運動的信號。我們所討論的轉送器大部分是將分析信號變成電位，電流或電阻，因為電力信號較容易放大或修正以驅動讀出裝置。但是，必需注意，表 1-2 中最後兩種儀器的轉送信號不是電力的。

信號處理器 信號處理器就是將轉送信號修正較容易操作讀出裝置的方式處理信號。或許最常見的修正法即為放大——即信號以大於 1 的常數相乘。在有兩支盤子的分析天平中，橫桿的運動由指針放大，指針的位移比橫桿本身大很多，相片放大效果更是驚人；此處一個光子可以產生 10^{12} 銀原子。當然，電子信號可以放大到 10^6 倍或更大。

通常，電子信號還可以有其他的修正法。除了放大以外，信號常以一個小於 1 的常數相乘（衰減），積分、微分、加成或相減，或以指數增加，其他的修正操作還包括轉變成交流電，整流成直流電轉送的信號與標準的相比較，以及電流變成電壓或是電壓變成電流。

讀出裝置 讀出裝置是用輸出轉送器將信號處理器的信號變成人眼可以讀出的信號。讀出裝置的形式有計量表，紙條記錄器，示波器，指針表以及數字裝置。

電子學與儀器

儀器分析的成長與電子學密切相關，因為信號的產生，轉送放大與顯示可以快速且方便地由電子電路完成。已發展出許多轉送器可將化學信號轉換成電子形式，而形成的電子信號可以作巨大的放大。因此，電子信號就很容易地由計量表，記錄器或數字形式表示出來。

由於實驗室中有大量的電子電路，所以現代化學家面臨一個究竟需要多少電子學的知識以將分析儀器作最有效運用的問題。我們相信化學家對電子電路有一些了解不但是需要的而且是合宜的。因此第二章與第三章將大部分討論這個題目；隨後的章節就討論各種儀器在解決化學問題上的應用。

表1-2 儀器組件之一些例子

儀器	信號產生器	分析信號	輸入轉送器	轉送的信號	信號處理器	讀出裝置
光度計	鎢燈 玻璃濾過器 樣品	衰减的 光速	光電管	電流	無	電流計
原子放射 光譜儀	火焰 單色器 阻斷器 樣品	UV或 可見光	光電 倍增管	電位	放大器 解調器	圖表 記錄器
電量計	直流電源 樣品	電池電流	電極	電流	放大器	圖表 記錄器
pH計	樣品	氫離子活 性	玻璃-甘 汞電極	電位	放大器 數字計	數字單元
X-光粉 末折射計	X-光管 樣品	折射光	攝影底片	隱像	化學 顯影計	底片之黑 色影像
比色計	陽光 樣品	顏色	眼睛	視覺神 經信號	腦子	可見顏色 之感應

