

# 儀器分析講義

第一回

503430-1



社團法 人 考友社 出版發行

# 儀器分析講義 第一回



第一講 儀器分析導論及光學光譜學基本原理.....	1
命題大綱.....	1
重點整理.....	3
一、古典分析法和儀器分析法.....	3
二、儀器分析法分類.....	4
三、儀器分析法的特點和發展趨勢.....	8
四、電磁輻射的性質.....	9
五、原子光譜和分子光譜.....	23
六、發射光譜和吸收光譜.....	28
七、光學光譜分析方法分類.....	31
八、吸收定律.....	32
精選試題.....	38

# 第一講 儀器分析導論及光學光譜學基本原理



命題大綱

- 一、古典分析法和儀器分析法
  - (一)古典分析法的涵義、分類及缺點
  - (二)儀器分析法的涵義及優點
  - (三)古典分析法和儀器分析法的聯繫
- 二、儀器分析法分類
  - (一)儀器分析法分類的標準
  - (二)儀器分析法的類別
  - (三)儀器分析法的主要分析方法
  - (四)分離法的選擇
  - (五)分析用的儀器裝置
- 三、儀器分析法的特點和發展趨勢
  - (一)儀器分析法的特點
  - (二)儀器分析法的發展趨勢
- 四、電磁輻射的性質
  - (一)光學光譜分析法和電磁輻射的涵義
  - (二)電磁輻射的波動性
  - (三)電磁輻射的微粒性
  - (四)電磁波譜
  - (五)輻射與物質之作用
  - (六)輻射的反應與散射
- 五、原子光譜和分子光譜
  - (一)分類標準
  - (二)原子光譜
  - (三)分子光譜
- 六、發射光譜和吸收光譜
  - (一)發射光譜

## 503430-1

(二)吸收光譜的涵義及概述

### 七、光學光譜分析方法分類

(一)光學光譜分析法分類

(二)光學光譜分析法的應用範圍

### 八、吸收定律

(一)比耳吸收定律

(二)偏差比耳吸收定律的原因

(三)吸收度讀數範圍的選擇



## 一、古典分析法和儀器分析法

分析方法常被區分成古典 (classical) 類型或儀器 (instrumental) 類型。其中，有時又稱之為濕式化學方法 (wet-chemical methods) 的古典方法，比起儀器方法而言，還要早一個多世紀就已經發展出來了。

### (一) 古典分析法的涵義及分類：

在化學的早期發展年代中，許多分析工作都是利用沉澱、萃取或者蒸餾等方法，將樣品中的待測成分分離出來。如果是定性分析工作，接著會使用試劑處理所分離出的成分而獲得產物，並可藉由其顏色、沸點或熔點、在一系列溶劑中之溶解度、嗅味、光學活性，或者折射係數等各項而辨別出來。

#### 1. 古典分析法之涵義：

只需天平、容量器和其他的普通實驗室器具，就能進行測定分析的一類方法叫古典分析法。

#### 2. 定量分析法之分類：

(1) 通過化學反應及一系列操作步驟，使試劑中的待測成分轉化為另一種純粹的、固定化學成分的化合物，再稱其重量，從而計算待測成分含量，這樣的方法稱為重量分析法。

(2) 根據被測成分含量將反應完成時加入試劑的準確體積和濃度計算出待測成分含量的是容量分析法。

#### 3. 缺點：

古典分析法，往往必須破壞樣品，實驗結果依賴於肉眼的觀察和操作者的經驗，既費時又費試藥，很不經濟，已遠遠不適應工、農業生產和科學研究的要求。

用來分離與測量分析物的這些古典方法，至今仍在許多實驗室中沿用著。然而其一般性的應用數量則與日遞減，且隨著儀器方法的發展而逐漸被取而代之。

### (二) 儀器分析法的涵義：

1. 儀器分析是從卅年代中期開始發展起來的分析方法，它要採用比較複

雜或特殊的儀器設備，通過測量能表示物質的某些物理量如光、電、熱、聲、磁等或物理化學性質來確定其化學組成、含量以及化學結構的分析方法。有人將儀器分析稱為物理和物理化學分析法。從目前儀器分析發展的趨勢來看，它是一門結合光、電、熱、聲和磁等現象，進一步採用數學、計算機科學及生物學等學科新成就的綜合性的科學，它不只限於測定物質的組成及含量，而且對物質的形態、結構、微觀、導電（熱）性及化學和生物活性作出瞬時追蹤，對試料無損並可在線上監測分析及作過程式控制，還可進行微量和超微量分析，儀器分析是分析化學發展的新方向。

其實早在一個世紀之前，就已經理解了儀器方法所依據的許多現象。然而卻因為缺乏可靠與簡單之儀器，而延遲了許多化學家對它們的應用性。實際上，現代儀器方法的成長是和電子與電腦工業的研發，有著平行的發展關係。

## 2. 優點：

儀器分析可將分析物的訊息轉換成可解釋的資料，其靈敏度高，適合微量分析，選擇性好，也適合複雜成份分析。儀器分析法分為光譜分析、層析、熱分析、電化分析等，往往是古典分析很難精確達成的。

### (三) 古典分析法和儀器分析法的聯繫：

儀器分析與古典分析之間並不是相互孤立和對立的，而是相輔相成。古典方法如同當兵的基本教練，雖然表面看來別無特別，但是是訓練對化學實驗基礎的認知，許多儀器分析原理是由此而來。在進行儀器分析前，試樣往往要作前處理，須採用化學方法，儀器的校正常常借助於化學分析，在實際分析中，應根據具體情況和要求，選用適當的分析方法，故兩者都不能偏廢。

## 二、儀器分析法分類

### (一) 儀器分析法分類的標準：

儀器分析法一般按所測物質的物理或物理化學性質，如光學性質、電化學性質、放射性質等分類。

### (二) 儀器分析法的類別：

除了發展年表之外，僅有少數特徵的描述能清楚地區別儀器分析與古典分析。有些儀器分析技巧比古典的技巧靈敏，有些則否。對某些元素或化合物的組合而言，儀器分析有其特定的用途，但其他的情況下，古典分析法受干擾的程度或許較低，要根據精確性，方便性或時間的花費方面來論斷兩者的優劣，都一樣困難；不見得儀器分析一定使用較精密或較昂貴的儀器。確實重

量分析中使用的新式電動天平的儀器使用，較表(-)中的其他方法要更複雜且精巧得多。

表(-) 應用於儀器方法之化學與物理性質

特殊性質	儀器方法
放射輻射	放射光譜法(X-射線、UV、可見光、電子、俄歇)； 螢光、磷光與放光(X-射線、UV、與可見光)
吸收輻射	分光光度法與光度法(X-射線、UV、可見光、IR)； 光聲光譜法；核磁共振法與電子自旋共振光譜法
散射輻射	比濁法；濁度法；拉曼光譜法
折射輻射	折射法；干涉法
繞射輻射	X-射線與電子繞射法
轉動輻射	旋光法；光旋色散法；圓形二色性方法
電位值	電位法；瞬時電位法
電荷值	庫倫法
電流值	電流法；極譜法
電導值	電導法
質量	重量法(石英晶體微天平)
質荷比值	質譜法
反應速率	動力法
熱特性	熱重量法與滴定法；微分掃描比熱法；微分熱分析法 ；熱導法
放射性	活化法與同位素稀釋法

1. 光學光譜分析法：

利用物質所發射的輻射或輻射與物質的相互作用而進行分析的一類方法。

2. 電分析法或稱為電化學分析法：

根據樣品溶液的電化學性質進行分析的儀器方法。

3. 分離方法：

根據氣態樣品離子混合物中各成分在電場或磁場中的運動情況不同而進行的分離方法。

(1) 樣品物質的分析，在最終的物理量測定之前，需要經過下列幾個步驟：

- ① 取樣，使提出的樣品成份能代表整個的物質。
- ② 已知量樣品的製備或溶液製成。

③分離對終極物理量之測定產生干擾的成份，這些步驟往往比最終的物理量測定煩複，而且易造成較大的誤差。

由於具有合於最終物理量測定之物理、化學性質的成份通常不只一種，分離步驟是絕對需要的。在處理性質相近的物質時，分離的問題是最重要的，而且需要借助於色層分析、分餾、連續萃取、控制電位的電解等技巧。

(2)最主要的分離法包括以下幾種：

- ①層析法，其中包括氣相層析法、高效能液相層析法及紙層析和薄層層析法。
- ②質譜法也可歸屬於儀器分離法，因為它是根據氣態樣品離子混合物中各成分在電場或磁場中的運動情況不同而進行的分離方法。
- ③電泳法是第三類儀器分離法，它利用離子朝帶有相反電荷的電極移動的相對遷移率不同而進行分離。

4.熱分析法。

(三)各種儀器分析法的主要分析方法：

1.光學光譜分析法：如表(二)所示。

表(二) 光學光譜分析法

主要分析方法	被測物理性質
原子發射光譜分析 火焰發射光譜分析 原子螢光光譜分析 分子發光分析法(分子螢光、磷光及化學發光) 輻射化學分析法	發射的輻射
紫外光—可見光光譜分析 紅外光光譜分析 原子吸收光譜分析 核磁共振光譜分析	輻射的吸收
比濁法 拉曼光譜法	輻射的散射
折光分析法	輻射的折射
X—射線繞射法	輻射的繞射
旋光分析法	輻射的旋轉



2. 電化學分析法：如表(三)所示。

表(三) 電化學分析法

主要分析方法	被測物理性
電位分析法： 直流電位法、電位滴定	電極電位
電導分析法	電導
電解分析和庫倫分析法	電量
電流分析	電流
極譜法、剝除伏安法	電流－電壓

3. 分離方法：

- (1) 電泳法。
- (2) 質譜法。
- (3) 氣相層析法。
- (4) 高效能液相層析法。
- (5) 紙層析。
- (6) 薄層層析法。

(四) 分離法的選擇：

表(一)提供了化學家們在面對著分析問題時，從五花八門的分析法中作選擇的參考。分析時間的長短，以及所獲結果合格與否，完全取決於他們所作的選擇，所以在下決心之前，必須將下列諸因素列入考慮，即待分析物質的複雜程度、待測成分的濃度、樣品數目，以及所需的精確度，然後根據所知的各種方法的基本原理、能力和極限等作決定。

(五) 分析用的儀器裝置：

儀器而言，化學分析用的儀器並不產生定量的數據，只簡單地將化學的資料轉換成較容易觀測的形式而已。因此，儀器可以看成是一個通訊工具，它為達到交通的目的，必須經過幾個步驟：

1. 訊號的產生。
2. 將訊號轉成另一種形式（稱作轉送）。
3. 放大。
4. 將訊號在記錄器的坐標或圖表紙上以位移的形式表示出來。

但並非每一種儀器必然都併入上述四個步驟。

儀器所用的訊號可由樣品本身發出，就像熱的鈉原子放出的黃光構成了火焰光譜分析中的訊號的來源；待測成份（或化合物）受的地心引力就是重量分析法中訊號的來源。然而，許多儀器中，原始訊號的產生與樣品無關，它只



一、鈉原子發射出波長為 589nm 的黃光，頻率是多少？

答：1nm=10<sup>-9</sup>m=10<sup>-7</sup>cm，589nm=5.89×10<sup>-5</sup>cm

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^{10} \text{ cm / 秒}}{5.89 \times 10^{-5} \text{ cm}} = 5.09 \times 10^{14} \text{ 秒}^{-1}$$

二、波長  $\lambda = 5 \mu\text{m}$  的紅外光，它的波數為多少  $\text{cm}^{-1}$ ？

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu)} = \frac{10^4}{5} = 2000 \text{ cm}^{-1}$$

三、波長為 300nm 的紫外光，它的能量為多少？

$$\text{答：} \nu = c/\lambda = \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm / 秒}}{3 \times 10^{-5} \text{ cm}} = 1 \times 10^{15} \text{ 秒}^{-1}$$

$$\begin{aligned} E &= h \times \nu \\ &= (6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}) \times (1 \times 10^{15} \text{ S}^{-1}) \\ &= 6.63 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

以 kJ/mol 表示，則為：

$$E = 6.63 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{photon}} \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ photon}}{\text{mol}} \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{J}} = 399 \text{ kJ / mol}$$

四、按能量增加的次序排列下列輻射區域：無線電波、X-射線、可見光、紫外光、紅外光。

答：無線電波，紅外光，可見光，X-射線，紫外光。

五、0.088mgFe<sup>3+</sup>，用硫氰酸鹽顯色後，在容量瓶中用水稀釋到 50ml，用 1cm 樣品槽，在波長 480nm 處測得 A=0.740，求吸收係數 a 及 ε。

答：b=1cm，c=0.088×10<sup>-3</sup>/0.050=1.76×10<sup>-3</sup> 克/升，c=0.08810<sup>-3</sup>/56=1.57×10<sup>-6</sup> mol/L

由比耳吸收定律可得：

$$A = abc$$

$$a = A/bc = 0.740/1.76 \times 10^{-3} \times 1 = 420 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon = A/bc = 0.740/1.57 \times 10^{-6} = 4.7 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

六、用雙硫脲光度法測定  $\text{Pb}^{2+}$ ， $\text{Pb}^{2+}$  的濃度為  $0.08\text{mg}/50\text{ml}$ ，用  $2\text{cm}$  樣品槽在  $520\text{nm}$  下測得  $T=53\%$ ，求  $\epsilon$ 。

答： $b=2\text{cm}$ ， $c=0.08 \times 10^{-3} / (207 \times 50 \times 10^{-3}) = 7.7310^{-6} \text{ mol/L}$

$$A = -\log T = -\log 53\% = 0.276$$

由比耳吸收定律可得：

$$\epsilon = A/bc = 0.276 / (7.7310^{-6} \times 2) = 1.785 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

七、請描述電磁輻射的二元性。

答：電磁波是橫波，具有波的特性；電磁波作為光子，同時也具有微粒性。

(一)電磁輻射的波動性：

電磁波是橫波，即用電場強度向量  $E$  和磁場強度向量  $H$  來表徵。這兩個向量以相同的位相在兩個互相垂直的平面內以正弦曲線振動，並同時垂直於傳播方向。

(二)電磁輻射的微粒性：

電磁輻射解釋了與光傳播有關的繞射，折射，反射，極化等現象。但電磁輻射的吸收和發射過程則呈現明顯的粒子性，電磁輻射的光子學說的要點是電磁輻射是一連串的不連續粒子，稱為光子，它具有能量  $E$ ，其數值滿足蒲朗克方程式：

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

八、請說出可能引起偏差比耳吸收定律的原因。

答：(一)濃度因素引起偏差。

(二)化學因素引起偏差。

(三)非單色輻射引起偏差。

九、根據波長、波數和頻率相互間的關係，將下表中的空格填滿。

輻射	波長 $\lambda$			波數	頻率	光子能量
	$\text{\AA}$	$\mu\text{m}$	$\text{cm}$	$\sigma, \text{cm}^{-1}$	$\nu, \text{Hz}$	$E, \text{J}$
紫光	4500					
紅光			$7.0 \times 10^{-5}$			
X-射線				$1.00 \times 10^7$		
紅外光				500		
無線電波					$1.6 \times 10^7$	
紫外光		$3.0 \times 10^{-1}$				