

分析化學講義

第一回

50342B-1



社團法
考友社
出版發行

分析化學講義 第一回



第一回 (1/2)

第一講 分析化學方法流程.....	1
命題大綱.....	1
重點整理.....	2
一、分析化學的分類.....	2
二、化學分析流程.....	4
三、萃取.....	19
四、化學計量.....	41
五、實驗操作.....	47
精選試題.....	52

第一回 (2/2)

第二講 品質管理與統計.....	1
命題大綱.....	1
重點整理.....	2
一、品質保證和品質管制.....	2
二、有效數字和基本統計應用.....	19
精選試題.....	34

第一講 分析化學方法流程



- 一、分析化學的分類
 - (一)定性、定量分析
 - (二)化學分析方法
- 二、化學分析流程
 - (一)分析流程簡述
 - (二)試劑、樣品名稱簡介
 - (三)樣品前處理
- 三、萃取
 - (一)萃取簡介
 - (二)萃取原理
 - (三)影響萃取的因素
 - (四)萃取法分類
 - (五)常用的萃取法
- 四、化學計量
 - (一)國際單位制
 - (二)化學量
 - (三)濃度表示法
- 五、實驗操作
 - (一)操作實驗注意事項
 - (二)實驗前準備工作
 - (三)試劑配製
 - (四)溶液加熱
 - (五)試料的預備試驗



一、分析化學的分類

(一)定性、定量分析：

分析化學可分為定性分析和定量分析，如表(-)所示，各方法簡介如後。

表(-) 分析化學的分類

分類	分析方法	細分類
定性分析		鑑定分析
		系統分析
		儀器定性分析
定量分析	化學分析	重量分析
		容量分析
		氣體分析
	儀器分析	光分析：伽馬射線、X 射線、紫外光、可見光、紅外光區域的發射、吸收、螢光
		電分析：電解、極譜、伏安
		色層分析：液體、氣體、離子
		質量分析
		核磁共振分析
		熱分析
		放射化學分析

1. 定性分析 (qualitative analysis)：

- (1)進行元素或化合物的檢驗和鑑定。
- (2)分析方法只要能夠檢驗、鑑定出待測物即可，測量時樣品中有其他物質存在，不影響結果。
- (3)定性分析時，從沉澱的量、溶液顏色的濃淡等估計待測物概略的量，亦即半定量分析。

2. 定量分析 (quantitative analysis) :

- (1) 量測樣品中待測物的存在比率、化合物中元素比及其結構。
- (2) 分析時，樣品中不可以有其他會干擾分析的物質，待測成分須自樣品中完全分離出來，以秤重量或定量。
- (3) 因為已知所須分析的物質成分，故不需做定性分析。
- (4) 依待測物濃度，可分為一般常量分析、半微量分析、微量分析、超微量分析：
 - ① 一般常量分析：

待測物濃度在 1% 以上。
 - ② 半微量分析：

待測物濃度 100mg/L ~ 1%。
 - ③ 微量分析 (trace analysis) :
 - A. 待測物濃度為 1mg/L ~ 100mg/L。
 - B. 可以採取大量樣品，用適當的方法濃縮，提高濃度後進行。但這種方法不稱為大量 (樣品) 分析。
 - C. 成分含量愈少，分析誤差愈大。
 - D. 化學分析對成分分析設有容許誤差，微量分析必須慎防污染和成分損失的機會。大部分的微量分析都使用儀器分析。
 - ④ 超微量分析：

待測物濃度在 1mg/L 以下。

(二) 化學分析方法：

以化學反應為基礎的分析方法。可分為古典 (classical) 分析法 (或稱為化學分析法) 與儀器 (instrumental) 分析法。

1. 古典 (傳統) 分析法：

利用化學反應的計量關係進行分析。假設成分 A 和試劑 B 完全反應，且沒有副反應，生成物 AB。依求得反應物含量的方式，可分為下列三種分析：

(1) 重量分析：

① 簡介：

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。

② 例：

從生成物 AB 的重量求得 A 的含量。

(2) 容量分析 (滴定分析)：

50342B-1(1/2)

①簡介：

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。

②例：

從滴定管加入濃度已知的試劑 B 溶液，求反應消耗的試劑容積，算出 A 的含量。使用指示劑以判斷滴定的終點。

(3)氣體分析：

假若反應生成物是氣體，在定溫定壓，測量其體積即可以定量。

2.儀器（現代）分析法：

採用比較複雜或特殊的儀器設備，通過測量光、電、熱、聲、磁等物理化學性質，轉換成物質的物理量，確定其化學組成、含量以及化學結構的分析方法。

(1)利用電磁學、光學、熱學等的物理現象做為分析的基礎。

(2)將化學量（如：濃度），轉變為電流、電壓等物理量，經放大信號，記錄結果。

(3)為提高分析精度，各種儀器都設有類比—數位轉換器，將類比量轉換為數位量，因為數位量比類比量精美。

①類比量（analog quantity）：

A. 定義：

連續性的量。

B. 例：

電流、電壓、溫度等，精度較低。

②數位量（digital quantity）：

A. 定義：

不連續，可以用數字計數的量。

B. 例：

放射性物質的放射度，精度較高。

(4)以分析儀器而言，類比量是用指針表示偵測所得的信號者。例如 pH 計，用指針的精度是 $\pm 0.01\text{pH}$ 單位，經過類比—數位轉換器後的直讀式 pH 計之精度可達 $\pm 0.001\text{pH}$ 單位。

二、化學分析流程

(一)分析流程簡述：

1.系統化的闡述問題：

將一般性的問題轉換成可經由化學測量回答的形式。

2. 選擇適合的分析方法：

搜尋適當的文獻並尋找適當的分析方法，或設計一個新的分析方法獲得所需的資訊。

3. 採樣 (sampling)：

(1) 定義：

取得具「代表性樣品」的過程。

(2) 若採集的樣品不具代表性或樣品在採樣、運送的過程中產生變化，則分析所得的結果即失去意義。

(3) 對於均勻性樣品與非均勻性樣品，必須有不同的採樣策略。

4. 樣品前處理，或稱為樣品準備 (sample preparation, sample pretreatment)：

(1) 定義：

將具代表性的樣品轉換成適合化學分析的型態。

(2) 目的：

① 去除樣品中會干擾分析的物質。

② 濃縮樣品，將整體樣品轉換成均勻的實驗室樣品。

5. 分析：

(1) 定義：

確認未知樣品中含有哪些東西或確定樣品中待測物的含量。

【註】待測物、分析物 (analyte)：欲測定的物質。

(2) 樣品在分析時，需注意品質保證 (quality assurance)，以確保分析方法的可信度：

① 重複測定 (replicate measurement)：

樣品必須等分 (aliquot) 成數份，以評估分析的不準度並且避免單一測定所造成的誤差。

② 使用其他分析方法進行測定，評估得到的結果是否相同。

③ 分析數個不同樣品來評估採樣過程是否恰當。

6. 報告整理與數據解釋：

整理分析數據，提出合理且完整的結果報告。報告中需清楚提及方法限制。

7. 結論：

報告愈清楚，閱讀報告者誤解的機會就愈低，分析人員有責任確保結論與數據是一致的。

(二) 試劑、樣品名稱：

50342B-1(1/2)

1. 分析流程中，樣品名稱簡介，如圖(-)：

(1) 批 (lot)：

① 定義：

想要分析的樣品總數。

② 例：

一整節火車貨車廂的穀粒。

(2) 整體樣品 (bulk sample) 或總樣品 (gross sample)：

① 從這批樣品中所要分析或是要保留的樣品。

② 整體樣品必須是這批樣品中具有代表性的，否則分析結果將沒有意義。

(3) 實驗室樣品 (laboratory sample)：

進行實驗室分析時，從整體樣品中再取出少量又均勻的樣品，它們必須與整體樣品的組成相同。

(4) 部分樣品 (aliquot)：

分析人員再從實驗室樣品中，取出少量、多份部分樣品，進行樣品處理。

(5) 隨機樣品 (random sample)：

自隨機非均勻物質 (random heterogeneous material) 中隨機取樣而得的整體樣品。

① 隨機非均勻物質：

樣品中不同部分的組成是不同且隨機的。

② 要得到隨機非均勻物質中具代表性的整體樣品的方法步驟如下：

A. 將物質劃分成許多小區域。

B. 將每一個小區域編號，用電腦隨機取其中幾個數字。

C. 自這些數字所對應的小區域中取樣。

D. 取出的樣品混合均勻，即可得到具代表性的樣品。

(6) 組成樣品 (composite sample)：

自分離性不均勻物質 (segregated heterogeneous material) 中，按組成比例採樣，其整體樣品中的組成比例應該與原物質相當。

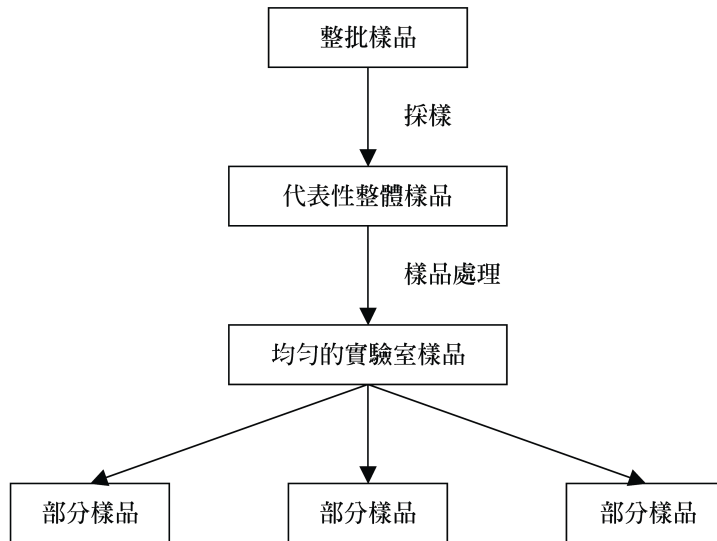
① 分離性不均勻物質：

非均勻性物質，但可以明顯的區分組成不同的部分。

② 取得組成樣品的方法步驟如下：

A. 將明顯可區分的區域畫在紙上，求出個別所佔比例。

B. 以亂數方式取樣，所得的整體性樣品裡需包含相同比例的組成物。



圖(一) 樣品經處理後的各代表名稱

2. 使用之試劑：

(1) 試藥純度：

- ① 所有檢測用的試藥，須是分析試藥級。
- ② 若須使用其他等級試藥，使用前必須確認該試劑的純度夠高，不致降低檢測結果的準確度。

(2) 試劑水：

① 一般試劑水：

A. 適用：

重金屬及一般檢測分析。

B. 製備方式：

自來水經過初濾及離子交換樹脂處理後，再經全套玻璃蒸餾器或更進一步的離子交換樹脂處理，需避免蒸餾器受污染。

C. 注意事項：

試劑水需符合空白試驗的規範。

② 不含有機物試劑水：

A. 定義：

一般指試劑水中干擾物的濃度低於有機待測物的方法偵測極限。

B. 適用：

有機物檢測。

C. 製備方式：

50342B-1(1/2)

將自來水經由活性碳吸附床處理，或由純水製造系統製造而得。

③不含揮發性有機物試劑水：

A. 適用：

揮發性物質分析。

B. 製備方式：

可將不含有機物試劑水煮沸 15 分鐘後，保持水溫在 90°C，同時於水中通入惰性氣體 1 小時，趁熱裝入密閉容器內放冷備用。

(3) 儲備標準品：

儲備溶液可由純標準品自行配製或購置經確認的標準品。

(4) 內部標準品：

① 定義：

為待測物的溴化物、氟化物或同位素異構物，或是類似待測物的化合物，但不可能存在於環境樣品中者。

② 在上機分析前才加入各樣品中。

(5) 擬似標準品：

① 定義：

不具化學活性且不存在於環境樣品中者，其化學組成及表現與待測物相仿。

② 擬似標準品的回收率：

A. 用途：

檢查是否有異常的基質影響及整批樣品分析過程。

B. 必須於樣品進行處理前，加進每一樣品、空白樣品、重複樣品、品管樣品和添加樣品。

(三) 樣品前處理：

1. 定義：

將一個複雜的樣品轉變成可用儀器進行分析的樣品之步驟。

2. 目的：

因環境樣品中，待測物的濃度通常偏低，故需：

(1) 減少干擾物。

(2) 提高樣品量。

(3) 增強分析訊號。

3. 無機樣品之前處理：

無機固態樣品通常須先溶解成水溶液，再行分析。

(1)常見溶解固體樣品的方法如下：

①濕式消化法（wet digestion）：

- A. 使用單一的酸或混合酸來溶解樣品。
- B. 常用的酸包括鹽酸、硝酸、硫酸、氫氟酸、過氯酸、過氧化氫等，通常視樣品基質而選取適當的一種或一種以上的酸。

(A)單一酸：

a. 鹽酸、硝酸：

對於玻璃器皿或光學儀器而言，不嚴重影響測試靈敏度或背景訊號。

b. 氫氟酸：

使用時須添加硼酸鹽，以免氫氟酸嚴重侵蝕玻璃、光學儀器之晶體或陶瓷的組件。

c. 過氯酸：

使用有易爆炸的危險性，非必要時應避免使用。

(B)混合酸：

a. 鐵金屬、非鐵金屬及合金：

用鹽酸、鹽酸＋過氧化氫、鹽酸＋硝酸、王水、鹽酸＋硝酸＋氫氟酸、硝酸＋過氯酸＋氫氟酸、硝酸＋ HBF_4 、鹽酸＋過氯酸、磷酸＋硫酸等組合。

b. 地質礦石：

使用硝酸＋過氯酸＋氫氟酸、硝酸＋硫酸＋氫氟酸。

②熔融法：

- A. 在坩堝中，將適當的大量助熔劑加入樣品中，在高溫下（數百度至近千度）使之熔融，再用酸將熔融的樣品溶解成水溶液。
- B. 常用的助熔劑有氫氧化物、過氧化物、碳酸鹽、硼酸鹽（borate）、重硫酸鹽（bisulfate）、焦硫酸鹽（pyrosulfate）及酸性氟化物（acid fluorides）。表(二)為一些常用的助熔劑及其適用對象。

C. 熔融法非常迅速，但不適於元素含量在 pg/g 以下的微量分析，而較常用於主成份或次成分的測定。是因以下幾個嚴重的缺點：

(A)使用大量助熔劑，助熔劑中所含雜質造成高空白值，導致偵測能力降低。

(B)大量助熔劑，在儀器測定時形成干擾，例如降低微量元素的訊號強度、增高背景值等。

(C)熔融過程在高溫下進行，易揮發元素的逸失會造成負誤差。