

分析化學講義

第一回

50342B-1



社團法 人 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


重點整理

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(一)所示，各方法簡介如後。

表(一) 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。

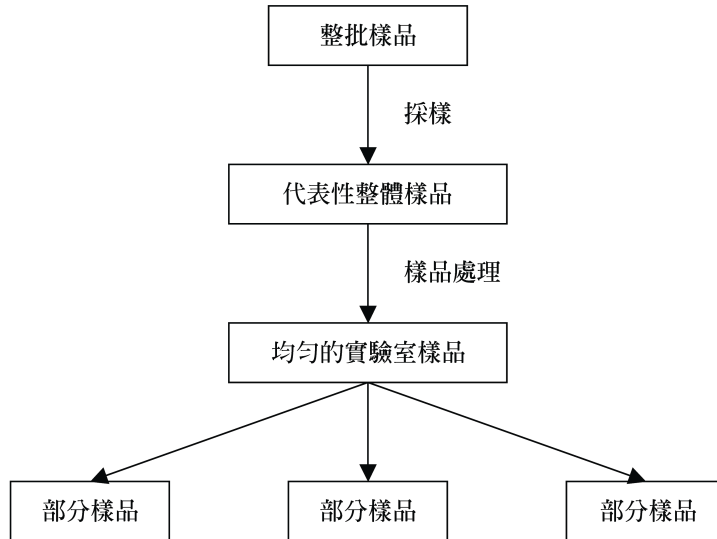
① 分離性不均勻物質：

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。