

儀器分析實驗

Instrumental Analysis Lab

教師：揭由志 副教授

如何求出未知物濃度

- 分析化學上最常使用**標準品比對法**來求出未知物濃度
- 比對法：
 - 以單一已知濃度之標準品訊號(強度、面積)作為標準，未知物之訊號結果與標準品比對即可獲得未知物濃度。

$$\frac{\text{面積}A_{\text{未知物}}}{\text{面積}A_{\text{標準品}}} = \frac{\text{濃度}C_{\text{未知物}}}{\text{濃度}C_{\text{標準品}}}$$

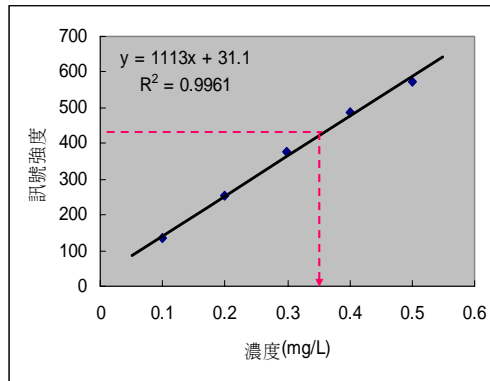
- 例如：濃度100 ppm之標準品所得到訊號面積為25000，若未知物所得到訊號面積為9000，則

$$\frac{9000_{\text{未知物}}}{25000_{\text{標準品}}} = \frac{C_{\text{未知物}}}{100_{\text{標準品}}} \Rightarrow C = 36 \text{ ppm}$$

■ 檢量線法

- 將不同已知濃度之標準品進行檢測得到一組濃度對訊號強度(面積)的關係

濃度	訊號強度
0.10	134
0.20	254
0.30	376
0.40	487
0.50	574



訊號強度=1113濃度+31.1

未知物訊號強度為420，
則其濃度為0.35

Exp.1 蒸餾酒中甲醇及乙醇含量之測定

■ 氣相色譜儀系統圖

- 氣路系統：
- 進樣系統：
- 分離系統：
- 溫控系統：
- 檢測系統：

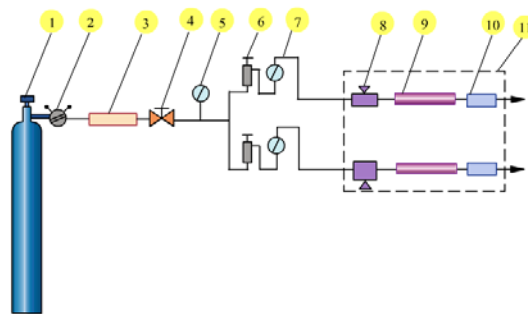


图7-7 双气路气相色谱仪流程图

- 1. 高压气瓶 (载气) 2. 减压阀 (氢气表或氧气表) 3. 净化器
- 4. 稳压阀 5. 压力表 6. 针阀或稳流阀 7. 压力表
- 8. 气化室 9. 色谱柱 10. 检测器 11. 恒温箱

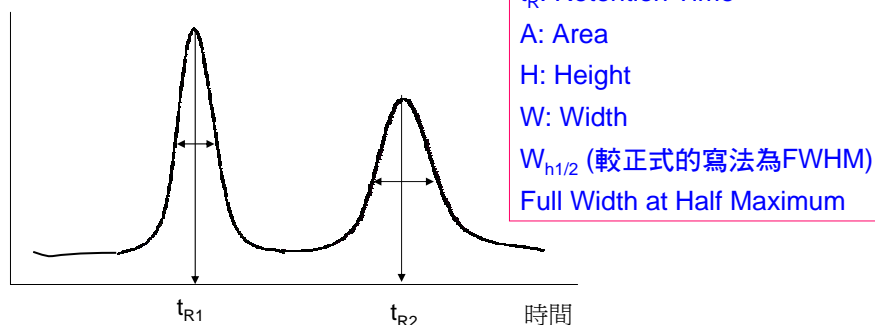
Exp.1 蒸餾酒中甲醇及乙醇含量之測定

- 利用氣相層析儀檢測蒸餾酒中甲醇及乙醇含量
 - 管柱：毛細管管柱
 - 檢測器：火焰離子檢測器(FID), 燃料：H₂/空氣
 - 載氣：N₂
 - 程序溫度：60°C→90°C (15°C/min) → 90°C 2min
- 檢測方式
 - 100% 乙醇 0.1% 甲醇 (標準物) ⇒ 確定特性滯留時間(t_R)
 - 不同濃度乙醇及甲醇混合物 (製作標準物檢量線)
 - 求出濃度(Concentration) 對面積(Area)之關係
 - 濃度(y)=m×面積(x) + b (m: 斜率, b: 截距)
 - 市售蒸餾酒之檢測(乙醇及甲醇含量)
 - 以蒸餾酒所得乙醇及甲醇面積代入檢量線即可得到濃度

Exp.1 蒸餾酒中甲醇及乙醇含量之測定

結果與計算

- 由色譜圖可得到下列特性
- 滯留時間(t_R)、面積(A)、峰高(H)、峰寬(W)、半高寬(W_{h1/2})



甲醇滯留時間(t_R)= 1.945 min

編號	1	2	3	4	5	6
濃度 (%)	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
峰寬	0.13	0.17	0.23	0.28	0.31	0.37
面積	243	325	456	634	852	1057

乙醇滯留時間(t_R)= 2.102 min

編號	1	2	3	4	5	6
濃度 (%)	5	10	20	30	40	50
峰寬	0.45	0.53	0.62	0.71	0.79	0.87
面積	12345	15678	23472	28954	34976	42674

分離度

- 其中 t_{RA} 及 t_{RB} 為A、B兩成分之滯留時間， W_A 及 W_B 為波峰寬 (peak widths)

$$R_s = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B}$$

$$R_s = \frac{2 \times [2.102 - 1.945]}{0.13 + 0.45}$$

- 由上述甲醇乙醇訊號峰資料(以1, 2號為例)

$$R_{s1} = \frac{2 \times [2.102 - 1.945]}{[0.13 + 0.45]} = 0.54$$

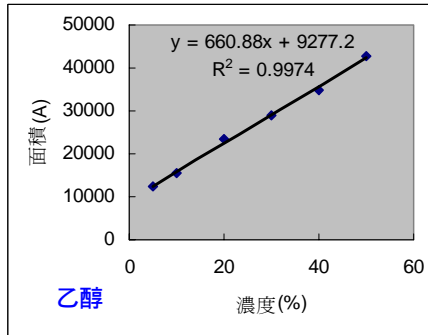
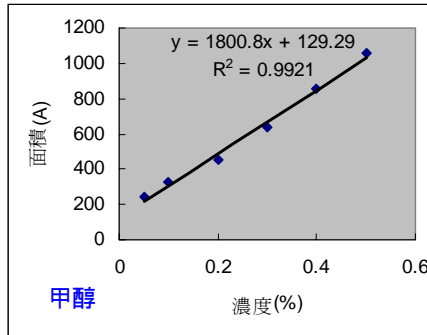
$$R_{s1} = \frac{2 \times [2.102 - 1.945]}{[0.17 + 0.53]} = 0.45$$

甲醇

編號	1	2
濃度 (%)	0.05	0.1
峰寬	0.13	0.17
面積	243	325

乙醇

編號	1	2
濃度 (%)	5	10
峰寬	0.45	0.53
面積	12345	15678

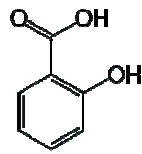


蒸餾酒	甲醇(A)	乙醇(A)	甲醇(%)	乙醇(%)
樣品一	250	23562	0.067	21.6
樣品二	380	36348	0.139	42.0

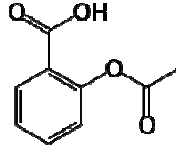
Exp.2 Spectrophotometric Analysis of Aspirin

- 利用分光光度計檢測市售阿斯匹靈錠中水楊酸含量
- FeCl_3 作用
 - 與阿斯匹靈作用形成紫色錯化物，而顏色深淺則與阿斯匹靈濃度成正比，顏色越深吸收度越大，故可藉此得到吸收度與濃度之關係。
- 找出最大吸收波長(λ_{max}) 的目的
- ⇒ 增加檢測之辨識度及靈敏度，亦可提高精確度



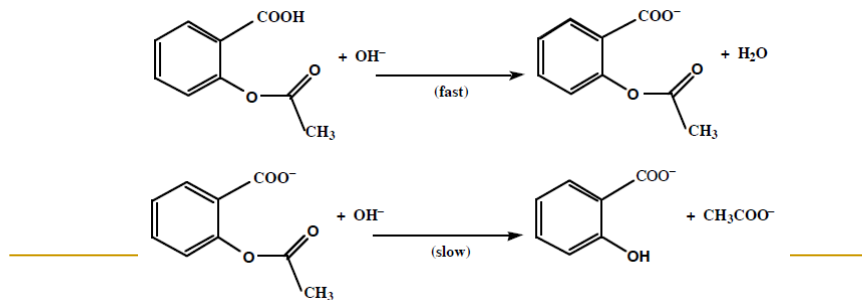


水楊酸



乙醯水楊酸(阿司匹靈)

- 由於水楊酸上-OH基和-COOH基的氧具有孤對電子，可嵌合Fe³⁺形成紫色的錯合物，而阿司匹靈則否。但本實驗是將阿司匹靈錠溶解在NaOH溶液中將其乙醯基還原成-OH



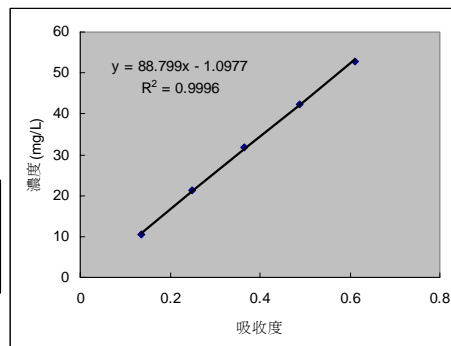
檢量線製作:

- 水楊酸(salicylic acid)稱重量：**0.1058 g** 以0.1 N NaOH_(aq)溶解至100 mL定量瓶中
- 取上述溶液0.5, 1, 1.5, 2, and 2.5 mL至50 mL定量瓶中並以0.02 M FeCl₃溶液稀釋至刻度
- 濃度計算(以取1 mL為例)

$$\frac{0.1058 \times 1000}{100/1000} / 50 = 21.16 \text{ mg/L}$$

Flask #	1	2	3	4	5
濃度 (mg/L)	10.58	21.16	31.74	42.32	52.9
吸收度	0.135	0.25	0.365	0.487	0.612

濃度=88.8×吸收度 - 1.098



阿斯匹靈錠重：0.2178 g 以0.1 N NaOH溶於250 mL定量瓶中

Flask #	取樣量	A	稀釋溶液之濃度 (mg/L)	稀釋倍數	溶液濃度 (mg/L)	主成分之重量 (mg)	平均重量 (mg)	Rsd (%)	成份含量 (%)
6	4	0.352	30.16	12.5	377.0	94	93	3.5	42.6
7	6	0.526	45.62	8.33	380.1	95			
8	8	0.654	56.99	6.33	356.2	89			

$$\text{濃度} = 88.8 \times \text{吸收度} - 1.098$$

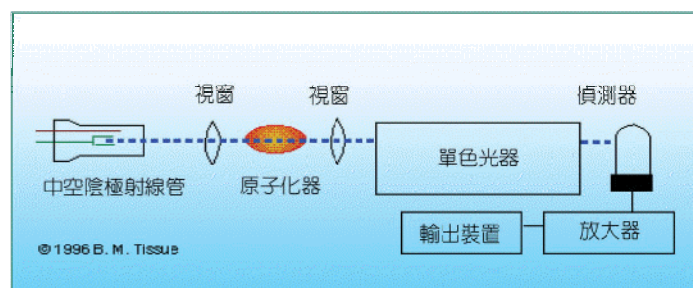
以Flask#7為例

- 取樣6 mL稀釋為50 mL \Rightarrow 稀釋倍數 = $50/6 = 8.33$
- 測得之吸收度為0.526，代入檢量線公式 \Rightarrow
稀釋容易之濃度 = 45.62 mg/L
- 溶液濃度 = $45.62 \times 8.33 = 380.1$ mg/L
- 主成份重 = 380.1×0.25 (250 mL) = 95 mg
- 阿斯匹靈錠中乙醯水楊酸含量 = $93/217.8$ (0.2178 g) \times

=

Exp 3. 原子吸收光譜法偵測金屬離子濃度

- 利用火焰將所檢測之原子氣化，透過特定波長之能量使其激發，由檢測器接收在激發過程中所吸收之能量
- 本實驗測試樣品中之鈉離子(Na)
- 產生火焰之燃料為乙炔(C_2H_2)，助燃劑為空氣

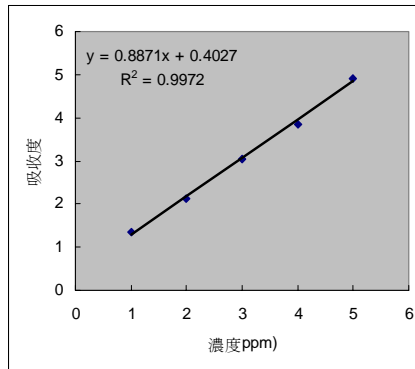


圖一、原子吸收光譜儀之基本構造

- 0 ppm (blank)歸零
- 以已知濃度之標準品及其吸收度做出檢量線
- 量測礦泉水或自攜水中之鈉濃度(比對檢量線)

樣品	濃度 (ppm)	吸收度
Standard 1	1	1.351
Standard 2	2	2.131
Standard 3	3	3.057
Standard 4	4	3.858
Standard 5	5	4.923

- ◆ 減量線必須是線性(Linear)
- ◆ 可看出配製藥品精確性



以檢量線計算未知試樣之濃度及標準差

樣品	吸收度	濃度	平均濃度	STD	%RSD
A	3.369	3.3438	3.3701	0.0313	0.9278
	3.423	3.4047			
	3.385	3.3619			
B	1.505	1.2426	1.2884	0.0462	3.5875
	1.587	1.3350			
	1.545	1.2877			
C	6.453	6.8203	6.9233	0.1020	1.4737
	6.634	7.0243			
	6.546	6.9251			

Exp.4 酸鹼滴定曲線

■ 酸鹼滴定原理

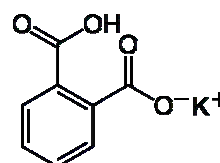
$$[H^+] \text{ mol數} = [OH^-] \text{ mol數}$$

$$\text{而當量莫耳濃度}(N) = \frac{[H^+] \text{ 或 } [OH^-] \text{ mol數}}{\text{溶液體積}(L)}$$

$$\therefore N_1 V_{1(\text{酸})} = N_2 V_{2(\text{鹼})}$$

■ 以KHP標定NaOH溶液

- 1 mol KHP可與1 mol NaOH反應



$$\therefore \text{KHP 重(g)}/204.23 = N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

鄰苯二甲酸氫鉀

Exp.4 酸鹼溶液的配製

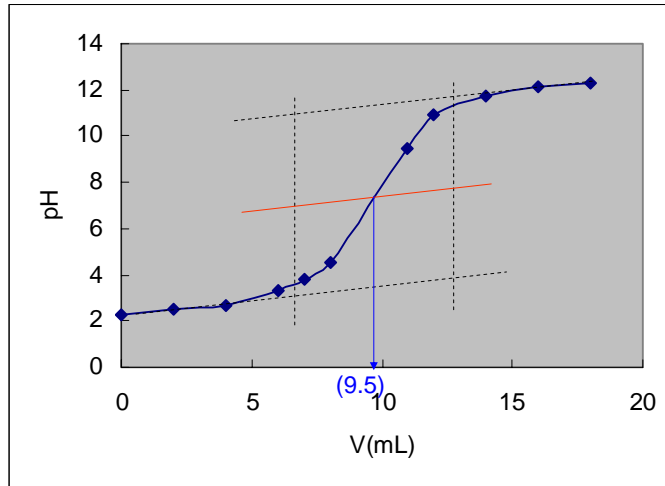
■ 配製0.1 M NaOH 溶液250 mL

- 計算：NaOH重量 = $0.1 \text{ M} \times 0.25 \text{ L} = 0.025 \text{ mol}$
 $= 0.025 \times 40(\text{NaOH分子量}) = 1 \text{ g}$
- 配製方法：取1 g NaOH置於燒杯中以100 mL蒸餾水溶解，倒入250 mL定量瓶中再以蒸餾水稀釋至刻度

■ 配製0.1 M HCl 溶液100 mL

- 計算：HCl體積 = $0.1 \text{ M} \times 0.1 \text{ L} / 12 \text{ M}(\text{濃鹽酸濃度}) = 0.00083 \text{ L} = 0.83 \text{ mL}$
- 配製方法：以吸量管取0.83 mL HCl放入100 mL定量瓶中再以蒸餾水稀釋至刻度

如何判定滴定曲線及標示當量點體積



由滴定曲線判斷滴定終點，求NaOH溶液之標定濃度

KHP分子量= 204.23

次數	KHP質量 (g)	NaOH體積 (mL)	NaOH濃度 (M)	平均值 (M)	標準偏差 (M)	相對標準偏差 (%)
1	0.3745	20.25	0.091			
2	0.4077	21.30	0.094	0.091	0.002	2.42
3	0.3783	20.70	0.089			

利用已知濃度之NaOH溶液標定HCl濃度

次數	HCl體積 (mL)	NaOH體積 (mL)	HCl濃度 (M)	平均值 (M)	標準偏差 (M)	相對標準偏差 (%)
1	5	6.3	0.115			
2	5	5.9	0.108	0.114	0.006	4.90
3	5	6.5	0.119			

Exp.4 離子交換層析法偵測水樣中陰離子

- 以液相層析法(HPLC)，利用不同離子對管柱中填充物之吸附度不同，使得在管柱中滯留時間(RT , t_R)不同來進行分離。

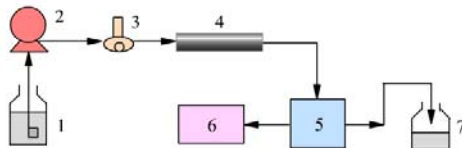


图8-1 液相色谱仪的流程图

- 1 流动相容器 2 高压输液泵 3 进样器 4 色谱柱
5 检测器 6 工作站 7 废液瓶

- 欲檢測分離之離子 NO_2^- 、 NO_3^-
- 沖提液(作用如同GC之載氣)：2.4 mM之tris-Buffer與2.5 mM phthalic Acid (教師配置)
- 檢測器：導電度檢測器(Conductivity Detector, CD)
- 各項設定參數：參考操作手冊
- 實驗注意事項
 - 須要等注射系統、pump壓力、檢測器數值穩定後才能注射樣品。
 - 等待期間可將旁路打開(沖提管路)並確認管中無氣泡，樣品測試時須將旁路關閉(壓力才會上昇)。

實驗步驟

- 在注射前須將積分器之參數設定完畢
- 先做NO₂⁻、NO₃⁻ 定性檢測(確定RT)
- 檢測標準液(NO₂⁻、NO₃⁻ 各50 ppm)並將各個RT及面積鍵入
- 檢測未知液(NO₂⁻、NO₃⁻ 混合液)
- 積分器比對標準液及未知液在相同RT之峰面積來計算出未知液濃度

$$\frac{\text{面積}A_{\text{未知物}}}{\text{面積}A_{\text{標準品}}} = \frac{\text{濃度}C_{\text{未知物}}}{\text{濃度}C_{\text{標準品}}}$$

混合標準液之定性分析

成分	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
RT	3.542	4.937

決定RT

		t _r	成分	面積	濃度	平均	%RSD
標準混合液		3.542	NO ₂ ⁻	27654	38.72		
未知試樣	1	3.673		34420	48.19		
	2	3.532	NO ₂ ⁻	35342	49.48	48.41	2.04
	3	3.485		33954	47.54		

		t _r	成分	面積	濃度	平均	%RSD
標準混合液		4.937	NO ₃ ⁻	18436	25.73		
未知試樣	1	5.032		19613	27.37		
	2	4.812	NO ₃ ⁻	20895	29.16	28.82	4.53
	3	4.986		21436	29.92		

Exp.6 有機化合物之紫外線光譜法分析

- 比爾吸收定律 Lambert-Beer's law): $A = \epsilon bc$

A: 吸收度 ϵ : 吸收係數 b: 光徑(1 cm) c: 濃度

- 檢測物：對-硝基苯胺、鄰-硝基苯胺
- 找出吸收峰波長及吸收度，決定 λ_{\max}

	波長(nm)	吸收度		波長(nm)	吸收度
對-硝基苯胺	375	1.345	未知液A	375	0.934
1×10^{-4} M	255	0.654		255	0.345
鄰-硝基苯胺	283	0.432	未知液B	283	0.222
1×10^{-4} M	225	1.125		225	0.735

Standard	對-硝基苯胺	鄰-硝基苯胺	未知液	A	B
λ_{\max}	375	225	λ_{\max}	375	225
A	1.345	1.125	成分	對-硝基苯胺	鄰-硝基苯胺
ϵ_{\max}	13450	11250	A	0.934	0.735
			Conc.	6.94E-05	6.53E-05

Flask #	濃度 (M)	吸收度
0	0	0.009
1	1.00E-05	0.213
2	2.00E-05	0.425
3	3.00E-05	0.674
4	4.00E-05	0.884
5	5.00E-05	1.125

$$\text{濃度} = 4.46 \times 10^{-5} \times \text{吸收度} + 2.51 \times 10^{-7}$$

