

# 儀器分析與維護

李 蘭 帝

## 一 pH 計

pH 的定義如下： $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ 。  $a_{\text{H}^+}$  為氫離子的活性，以一公升溶液裡的莫爾做單位。在塩濃度低的溶液裡活性與濃度相接近。在塩濃度高的溶液則不然。故考慮 pH 值亦應考慮塩濃度。

### (一) 測定原理

很多指示劑可供 pH 的測定用。但電化學的方法較普遍，所以玻璃電極幾乎成爲測 pH 的標準方法。玻璃電極與基準電極在水溶液中產生一種電動勢，其關係如下：

$$E = E_0 + 2.303RT(\text{pH})$$

E 即代表電動勢。  $E_0$  爲一常數，依電極組合而定。 R 爲氣體常數。 T 爲絕對溫度。在 29°C 時，pH 相差 1，電動勢即相差 60 mv。

### (二) 測定儀器

電動勢的測定即需電位差計，有特殊的電位差計供 pH 的測定。一般純溶液的 pH 測定並無大問題。但有膠狀物質存在時，常使讀數不穩或不一致。原因在基準電極有小毛孔連溶液，該處如有膠狀物質存在時常引起干擾的緣故。在測定土壤 pH 時即有此現象。解決的方法有：讓土壤沈澱後，玻璃電極插入土壤中，而基準電極在上面的純溶液裡。如此可避免上述的干擾。另一方法爲溶液中加入 KCl 等塩類。所以亦有人用 NKC1 去測土壤的 pH。

### (三) 儀器維護

pH 計甚怕潮濕。潮濕的地方最好裝有除濕機。通常毛病多在電極。基準電極的小毛孔不能塞住。正常的基準電極如懸掛在大氣中隔日毛孔處即有白色的 KCl 結晶。否則毛孔即被堵塞。玻璃電極的老化是另一個問題。老化的結果使反應遲鈍。電極常用酸洗是有幫助的。在筆者的經驗用 5% 的 HF 泡玻璃電極一分鐘，非常有效。pH 計最好有兩個以上的標準液去校對。爲使兩個標準液的讀數對準常需調整斜率。如 pH 計無斜率調整，可用溫度調整代替。事實上兩者爲同一作用。此時溫度指示可忽略。pH 計的毛病常用短路法來檢查。將兩電極的插入口短路時，如指示穩定，零點調整自如，則放大器大致無問題。

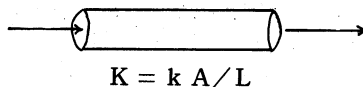
## 二 導電度計

物質受到外來的電源常產生電流，歐姆定律敘述如下：

$$I = KE$$

I 爲電流，E 爲電壓，K 爲比例常數稱爲導電度。K 雖稱常數，事實上受材料及形狀的影

響。如果導體為一圓柱形，而電流方向如圖則：



A 為斷面積，L 為長度，k 稱為比導電度。比導電度與形狀無關，只與材料有關故可視為某一物質的特性。比導電度的單位為 mho/cm，其千分之一為 millimho/cm。

(一)測定原理

使用電橋為測定導電度的標準方法。如遇平衡點不夠明顯時：①選擇適當頻率，②電極使用白金黑電極，③加適當電容器等辦法來求改善。另有一些直讀式的導電度計雖然準確性較差，但使用簡便。

測定時通常備用標準溶液。如用 0.01N KCl 時其導電度如下表：

溫度 °C	導電度 ( millimhos/cm )
15	1.147
16	1.173
17	1.199
18	1.225
19	1.251
20	1.278
21	1.305
22	1.332
23	1.359
24	1.384
25	1.413
26	1.441
27	1.458
28	1.496
29	1.524
30	1.552

導電度與比導電度成比例，其關係如下：

$$k = CK$$

k 為比導電度，K 為導電度，C 為電極常數。由標準液之讀數求得 C 之後，樣本之比導電度即可算出。有些儀器可設定電極常數可省上述之計算。

另一個問題為溫度之影響。溶液之溫度愈高，導電度愈高，所以通常以 25°C 之溫度來表示比導電度。這樣樣本溶液必須調整至 25°C 才可以測定。在較粗放的測定場合可用溫度校正法去計算，其公式如下：

$$\text{比導電度 ( 25 }^\circ\text{C)} = \text{比導電度 ( t }^\circ\text{C)} \times \{ 1 - 0.025 ( t - 25 ) \}$$

有些儀器設有溫度調整可省上述之計算。

在稀薄溶液，比導電度與鹽濃度幾乎成比例。所以比導電度常被用做鹽分含量的指標。

## (二) 維護

電橋的導線接點處偶爾產生接觸不良等現象。用酒精擦拭可能有幫助。另一種毛病為電極的白金黑脫落。可用氯化白金溶液再電渡一層白金黑即可。

## 三 分光光度計

分光光度計由三個單元所構成，包括光源、分光器與光度計。

(一)光源：鎢絲燈在可視部範圍所用。氫放電管用在紫外部。土壤肥料工作上以鎢絲燈最常用。

如果分光光度計為單光束的話光源的穩定非常重要。讀數的不安定常因光源所引起。通常電源安定器有它適用的電源範圍，所以必須注意我們的電源是否在安定器所要求的範圍內。

(二)分光器：通常使用三稜鏡或光柵。分光器的重要特性為它的分解能，常以光帶寬度表示。在一般土壤肥料工作上，光帶寬度在 10nm 以下，已夠使用。簡單的儀器常用濾光板，但它的使用受限制。標準線常有彎曲現象，原因之一為光帶寬度不夠窄。

(三)光度計：光系有兩種設計：單光束與雙光束。雙光束分光光度計有特殊優點，尤其是波長的掃描。所以需要某某波長範圍的光譜時非常需要。一般經常工作單光束已夠使用。

## (四) 比色原理

在做比色時，只要相對的光強度。通常將空白液放入時其光度設定為 100。將空白換成樣本所得的讀數即為透光率。所以說讀數是相對的。另有一種讀數稱為吸光度，透光率與吸光度的關係如下：

$$\text{吸光度} = \log ( 100 / \text{透光率} )$$

吸光度有個優點，通常與濃度成比例。這兩種讀數如刻在同一表上時，透光率成等間隔，而吸光度則不然。另一種設計為吸光度也呈等間隔。如再設計一種放大裝置，濃度可由讀數直接讀出。在吸光度與濃度不成直線關係時，應由一系列標準來做標準線。一般比色透光率宜在 20~60% 之間。

## (五) 維護

一般使用說明書上均有維護的詳細說明。特別須要注意的：①受潮問題，②樣本室的清潔，③有散熱部應保持空氣暢通。

## 四 火炎光度計

火炎光度計事實上也是一種分光光度計。光源由火炎來取代，樣本室可不必，其餘無大改變。有一個特殊的裝置叫噴霧器。

火炎光度計在測鉀鈉很方便。這種儀器的分光器通常用濾光板以降低價格。

火炎光度計的標準線會產生彎曲，尤其測鈉時更為明顯。低濃度的情形可得較直的標準線。樣本溶液的鹽濃度常會影響火炎。高濃度鹽分甚至於產生火炎頭部的堵塞現象。常記住，儘可能使用低濃度的溶液。

維護：

火炎頭部時常需要清潔。噴霧器堵塞時必須遵守說明書的方法去排除故障。用壓縮空氣將噴霧器倒吹有時也有效。一些廢液的排泄管要保持清潔，並注意要有水在管內。對燃料氣體要特別小心以策安全。

五 原子吸光儀

原子吸光儀在土壤肥料工作上顯得很有用。這儀器的優點：①高靈敏度，②甚少有干擾，③方法簡便。在原理上它是火炎光度計的反面使用，也就是不測發光而測吸光的方法。在構造上仍保持分光光度計的基本構造，但下面幾點修改：①陰極管取代光源，②樣本室成爲火炎部。一部現代的原子吸光儀構造相當複雜，不便詳述。

因爲與火炎光度計同樣使用火炎，在火炎光度計應注意的項目，在原子吸光儀同樣適用。常記住，盡可能使用低濃度的溶液。

因爲它是測吸光的方法，所以與比色法同樣透光度在 20~60% 爲適當。在高濃度常有標準線彎曲現象。解決方法與比色相同。

使用 Varian Techtron Model AA-5 原子吸光儀應調節之條件如下：

元 素	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn
灯管電流 (Lamp current) mA	3	3	5	5	3	5
波長 (Wave length) mμ	422.7	285.2	248.3	279.5	324.7	213.9
燃料 (Fuel)	乙 炔	乙 炔	乙 炔	乙 炔	乙 炔	乙 炔
助燃劑 (support)	空 氣	空 氣	空 氣	空 氣	空 氣	空 氣
隙縫寬度 (Slit width) nm	0.5	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5
適當之測定範圍 μg/ml	1-4	0.1-0.4	2.5-10	1.0-4.0	2-8	0.4-1.6