

仪器分析导论 第二册

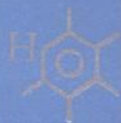
〔日〕 芝 哲夫 等主编

化学工业出版社

YIQIFENXI

DAOLUN

YIQIFENXI
DAOLUN



54.60
111
-2

仪器分析导论

第二册

〔日〕 芝 哲夫 等主编

赵裕蓉 译

柯 良 校

化学工业出版社

内 容 提 要

《仪器分析导论》介绍仪器分析方法的入门书。全书共四册。前三册共编入了二十余种仪器分析方法，第四册为数据集。

本册是这套书的第二册，书中按章序依次介绍了有机元素分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、薄层与纸柱色谱法、氨基酸分析法、电泳法、分子量测定、旋光与圆二色性、顺磁共振波谱法等分析方法。

本书内容精炼、语言通俗，很适于初学者自学。

芝 哲夫 監修代表

機器分析のてびま (2)

第一版 第2刷

化学同人 京都市山科区西野野色町5-4

1980年6月

仪器分析导论

第二册

赵裕蓉 译

柯 良 校

责任编辑：任惠敏

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行经销

•

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 $4\frac{5}{8}$ 字数120千字

1988年7月北京第1版1988年7月北京第1次印刷

印数1—3,300

ISBN 7-5025-0090-1/TQ·53

定 价：1.20元

译 序

本书是由日本化学同人编辑部为通俗地介绍仪器分析基础知识而編集出版的。本册是全书的第二部分，包括：有机元素分析、气相色谱、高效液相色谱及氨基酸分析、电泳等九种。

在本册书的翻译过程中，在尊重原文的基础上，所用术语尽量采用国内通用的说法。但由于有些命名国内不尽统一，加之内容涉及面广及译者水平有限，难免有错误和不妥之处，在此恳望读者批评指正。

在本册书的翻译过程中承蒙吉林大学王树歧副教授、北京化工学院莫锡荣副教授、赵帮蓉、于小兵等同志热忱帮助，在此特致谢意。

译者

代 序

仪器分析已成为化学研究领域不可缺少的一部分,因而从事开发性研究的技术人员,都必须首先学习仪器的使用。关于仪器分析,已出版了很多有关的书籍,但大多为专门性的论著,而对一般性基础知识加以通俗易懂说明的读物却很少。

本书出于这种目的,为初学者介绍了使用仪器所必须掌握的知识。归纳起来,有如下一些内容。

第一册	第二册	第三册
红外吸收光谱法	有机元素分析	热分析法
^1H 核磁共振波谱法	气相色谱法	极谱法
^{13}C 傅立叶变换核磁共振波光谱法	高效液相色谱法	原子吸收分析法
质谱分析法	薄层、纸、柱色谱法	发射光谱分析法
双聚焦质谱分析法	氨基酸分析	荧光X射线分析法
利用谱图解析化合物结构的方法	电泳	粉末X射线衍射法
	分子量测定	化学分析用电子能谱法
	旋光法、旋光色散、圆二色性	电子显微镜
	顺磁共振	拉曼光谱法

(对第一册中的各种光谱,已将特性吸收表和基本物质的谱图,整理为简单的表格的数据集^①。)

上述各册,都是由在初学者教育方面有丰富经验的学者们主编的,并亲自执笔,对各种仪器初学中的专门方法给予介绍。因此,可以预期,这套书对初学仪器分析研究说来,无论作为经验方法还是作为手册,都会起重要作用。

对本书中的缺点和不足之处,诚恳希望给以指教,以助于今后的修改,在此表示诚挚的谢意。

1980年4月 化学同人编辑部

^①即第四册——译注。

主 编

泉 美 治
〔大阪大学蛋白研〕

小川 雅彌
〔関西大学工学部〕

加藤 俊二
〔大阪大学教養部〕

塩川 二郎
〔大阪大学工学部〕

芝 哲 夫
〔大阪大学理学部〕

—

执 笔

岡原 光男
〔大阪大学工学部〕

西山 富博
〔関西大学工学部〕

野村 正勝
〔大阪大学工学部〕

浜中佐和子
〔関西大学工学部〕

増 田 勲
〔福岡大学理学部〕

松田 治和
〔大阪大学工学部〕

山田富貴子
〔関西大学工学部〕

.(五十音序)

目 录

第一章 有机元素分析	乾利成
1.1 引言	1
1.2 如何分析	1
1.3 样品的制备	3
1.4 委托分析	4
1.5 分析结果和误差	6
第二章 气相色谱法	吉江洋一
2.1 引言	8
2.2 特征	9
2.3 仪器	10
2.4 色谱柱(分离柱)	13
2.5 保留值	18
2.6 分析程序、操作方法	19
2.7 定性分析	22
2.8 定量分析	24
2.9 反应气相色谱法	26
第三章 高效液相色谱法	田中稔
3.1 引言	28
3.2 高效液相色谱法的用途	28
3.3 仪器概述	29
3.4 样品的制备	31
3.5 一般操作方法	32
3.6 色谱图	35
3.7 定性和定量	38
3.8 分配色谱法	39
3.9 吸附色谱法	42
3.10 离子交换色谱法	44

3.11	凝胶色谱法	47
3.12	液相色谱法的使用分类	49
第四章	薄层、纸、柱色谱法	井藤一良
4.1	薄层色谱法	51
4.2	纸色谱法	65
4.3	柱色谱法	68
第五章	氨基酸分析	池中德治
5.1	引言	73
5.2	氨基酸分析的内容	73
5.3	仪器概述	73
5.4	测定用试剂	78
5.5	分析样品的制备	79
5.6	分析操作中应注意的问题	82
5.7	数据处理	84
第六章	电泳	池中德治
6.1	引言	87
6.2	仪器概述	88
第七章	分子量测定	楠本正一 寺本明夫
7.1	低分子化合物	92
7.2	高分子化合物	96
第八章	旋光度, 旋光色散, 圆二色性	小倉文夫
8.1	引言	104
8.2	旋光色散、圆二色性的用途	106
8.3	测定管	106
8.4	测定溶剂	107
8.5	样品的制备	108
8.6	旋光度	108
8.7	旋光色散	111
8.8	圆二色性	113
8.9	仪器的维护	115
第九章	顺磁共振波谱法	石井康敬
9.1	引言	116

9.2	顺磁共振的用途·····	117
9.3	仪器概述·····	118
9.4	测定用的物品·····	120
9.5	样品的制备·····	122
9.6	自由基制备方法·····	124
9.7	样品委托·····	125
9.8	看图·····	125
9.9	谱图解释举例·····	129
9.10	特殊测定法·····	132
附录	国际原子量表 (1977) ($^{12}\text{C}=12$) ·····	136

第一章 有机元素分析

乾利成●

1.1 引言

许多学者从有机化合物中的碳、氢、氮开始，对各组成的元素的微量定量分析进行了研究，并确定了方法。现在有机微量元素分析几乎已无须研究工作者本人完成，而可委托专门从事分析的元素分析室进行。

以下，着重叙述在委托样品的制备中应注意的问题。

1.2 如何分析

历来，分析测定有机化合物中的C及H，是在空气气流中，使样品燃烧生成的 CO_2 及 H_2O ，用适当的吸收剂吸收，然后根据其重量增加进行C及H的定量(Pregl法)。另外，N的测定方法，是在 CO_2 气流中使样品和CuO一起加热分解，最终还原为 N_2 ，根据其体积对有机化合物中的氮进行定量测定(Dumas法)●。而近年来又研究出了一种方法：在上述条件下，使样品燃烧，对生成的燃烧气体，采用热导测定技术同时测定C、H及N。如今，这种分析方法，已成为一种主要的分析方法了。其测定装置简略示于图1-1。

卤素(X)和S的测定方法很多，近年来，一般都采用将样品氧化分解，样品中的卤素(X)形成卤离子(X^-)，硫(S)形成硫

●大阪大学教育学部 理学博士。

●对于氮的测定，除上述的方法外，还可把样品在加了少量催化剂的浓硫酸中加热煮沸，使其中的N转换为 NH_3 。这也是一种用于定量的方法(Kjeldahl法)。

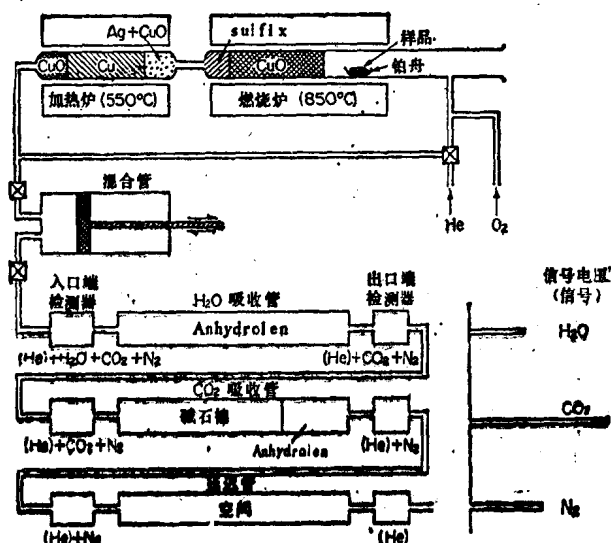


图 1-1 C、H、N同时定量装置(自积式热导法)

使2~3mg样品,在含一定量的 O_2 的He气流中燃烧,燃烧气体通过CuO, Sulfix, Ag+CuO, Cu, CuO各层,除去过剩的 O_2 、S和卤素,最后得到一种以He为主含有 H_2O 、 CO_2 及 N_2 的混合气体。将一定体积的这种混合气体收集在混合管内,恒温下静置(各成分气体的浓度,准确地对应于样品中的H、C及N),接着以一定速度导入检测器。检测器是由三对示差热导池组成,分别与 H_2O 吸收管, CO_2 吸收管及延迟管相连。在通过各对热导池时,混合气组成不断变化,第一对中除去 H_2O ,第二对中除去 CO_2 ,在第三对中除去 N_2 。同时在各对热导池的入口端和出口端产生热导度差,得到对应各成分浓度的不平衡电压信号。和已知样品得到的结果比较,即可求得各成分的百分含量。

此外,也有气相色谱装置的。这里, Sulfix和Anhydrolen都是商品名。前者是银和氧化钴的混合物,是卤素及硫氧化物的去除剂,后者是无水过氧酸镁,是水的吸收剂。

酸根离子(SO_4^{2-}),以适当的吸收液吸收,再用滴定的方法来测定元素含量(氧瓶燃烧法)。

为了对有机化合物中的N、S及X定性,可在小试管中,把样品(1~2mg)和一小颗粒的Na(小豆大小)一起加热分解,将试管趁热立即浸于水中使之破碎,溶出钠熔物。因为样品中的N变为 CN^- ,S变为 S^{2-} 及X变为 X^- ,分别鉴定生成的 $NaFe(Ⅰ)$

Fe(II)(CN) 。(蓝色沉淀), PbS (黑色沉淀) 及 AgX (白色~黄色沉淀)。

1.3 样品的制备

①样品中应不含分析对象以外的杂质。

分析样品为固体时, 可用重结晶法精制, 而且需要反复重结晶, 直到熔点不变为止 (重现性应达到 0.5°C 以内)。对液体, 采用重蒸馏等精制方法。液体样品的精制方法远比固体困难, 用生成结晶的衍生物进行分析的方法, 倒比较容易得到好的结果。

②用灼烧法确定样品是否是有机化合物。

对络合物, 特别需要确定是否含有有机化合物。若预先凭估计认为样品中含有有机化合物, 而在委托分析时样品完全或几乎不含有机化合物, 这样不仅给分析工作者带来很多麻烦, 而且也会损伤分析装置 (参看表1-1)。因此, 首先应定性地调查一下含有的元素。

③尽可能地把样品制成粉末, 并加以干燥。

除可用真空干燥器干燥外, 为了除去所含的结晶水和结晶内部的溶剂, 需加热真空干燥, 为此最适宜的装置为样品干燥器 (图1-2)。

④将样品装在适当的容器中送去分析。

一次分析需 3mg 样品, 将需要量 $2\sim 5$ 倍的样品 ($20\sim 30\text{mg}$), 装入图1-3, 1-4所示容器内, 送去分析。

⑤吸湿性样品, 装入固体样品用容器后 (图1-3), 连同瓶子一起干燥, 迅速地盖严后, 送去委托分析。

样品封入玻璃安瓶, 在开封时往往担心有玻璃碎块混入样

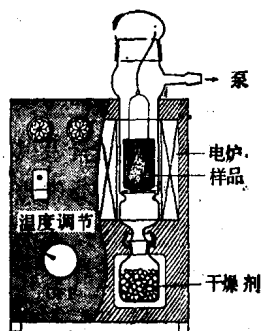


图 1-2 样品干燥器



图 1-3 固体样品用容器

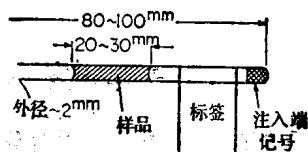


图 1-4 液体样品用容器

封入样品后，两端需留有空间，在注入液体的一端，用红墨水或黑墨水记上注入端记号。粘性液体样品，不易从中取出，最好装入固体样品容器或小三角瓶中。

品，为了减少麻烦，除非需要邮寄到远处的分析室委托分析外，尽量避免封入安瓶。

1.4 委托分析

贴在样品容器上的标签，应写上样品名、委托者所在单位、姓名，根据分析室所订的预约条款，填写包括下述项目的预约单，进行委托分析。

- ①样品名，委托者所在单位、姓名；
- ②结构式或分子式（构造不明时，可估计）；
- ③所含元素名称；
- ④委托分析的元素及其预计的分析值；
- ⑤熔点、沸点、分解点等；
- ⑥有无吸湿性和挥发性及其程度；
- ⑦爆炸性，遇空气氧化或光分解等性质。

特别指出，除组成有机化合物的主要元素以外，还有一些其它元素。如表1-1所示，不仅干扰分析，而且也损坏装置，带来很多麻烦。因此，即使含有痕迹量的干扰元素，也必须提醒分析者加以注意。

表 1-1 干扰元素：现象与措施①

族	元素	现 象	处理方法
1A	Li, Na, K, Rb, Cs	燃烧管严重污染(损伤), 生成碳酸盐残留下来, 使C的实测值要比计算值小	用 $WO_3(+V_2O_5)$ 掩蔽
2A	Be, Mg, Ca, Sr, Ba	同1A族(碱金属)	用 $WO_3(+V_2O_5)$ 掩蔽
3B ^②	Sc, Y	氧化物损伤燃烧管, 使填充物中毒	
4B	Ti, Zr, Hf	附在白金舟上	
5B	V	污染(损伤)燃烧管及白金舟	用 WO_3 掩蔽
6B	Cr, W	附在白金舟上	
	Mo	氧化物升华, 弥漫在燃烧管内, 使填充物中毒	
7B	Mn, Tc, Re	干扰小	
8	Fe, Ru, Os	氧化物污染燃烧管使填充物中毒	
	Co, Rh, Ir	无干扰, 但Co的络合物中有损伤燃烧管的物质	
	Ni, Pd, Pt	附在白金舟上	
1B	Cu, Ag, Au	附在白金舟上	
2B	Zn, Cd	氧化物吸附在燃烧管上而损伤燃烧管	
	Hg	弥漫在燃烧管内, 使填充物中毒	必须用带金丝或金网的特殊燃烧管
3A	B	氧化物损伤燃烧管, 消耗填充剂	
	Al, Ga, In	干扰小	

续表

族	元素	现 象	处理方法
4A	Si	氧化物附在燃烧管上, 使填充剂中毒。当生成 SiC 时, C 的实测值比计算值小	
	Ge, Pb	氧化物损伤燃烧管	对 Ge 要添加 WO_3
	Sn	氧化物附在燃烧管上, 严重损伤填充剂	
5A	P	生成 P_2O_5 使燃烧管中毒。吸水或脱水, 使 H 的实测值上产生正负误差	添加 WO_3 。需要用特殊填充剂的燃烧管
	As, Sb, Bi	氧化物损伤燃烧管, 使填充剂中毒	
6A	Se	氧化物损伤燃烧管, 使填充剂中毒	
7A	F	同燃烧管反应, 使之损伤, 生成 SiF_4 。由于在燃烧管内弥漫, 使分析值产生误差	需要用特殊填充剂的燃烧管

①玻璃碎片熔着在白金舟上, 有干扰, 为将其除去, 需要用氢氟酸。

②3B~7B原文误为3A~7A; 3A~7A原文误为3B~7B——译注。

1.5 分析结果和误差

元素分析中的容许误差, 自从 Pregl 的微量分析法确定以来, 习惯上采用 $\pm 0.30\%$ 的值。而且, 如果样品量和含量变化, 容许误差也随之变化。因此, 现在对 3mg 样品进行分析时的容许误差, 较合理的是: C=50% 时为 $\pm 0.3\%$; H=5% 时, 误差为 $\pm 0.2\%$; N=10% 时误差为 $\pm 0.3\%$ 。

例如: 分析一个 3.000mg 的样品, 以 C=50.00%; H=

●这个值是绝对误差, 不是相对误差。

5.00%；N=10.00%作为估计的分析值，如果样品不十分干燥，根据其吸湿程度，产生的误差，表示如下表：

吸 湿 量		0.5%	1.0%	1.5%
误 差	C(%)	-0.25	-0.50	-0.75
	H(%)	+0.03	+0.06	+0.09
	N(%)	-0.05	-0.10	-0.15

得到的分析值当中，C，H及N的值，与各自的预想分析值有误差时，须考虑以下因素。

①干燥不充分时，会有结晶水或结晶溶剂存在。

②使用玻璃漏斗会有玻璃粉末混入。而在进行柱色谱分离之后，会有硅胶和氧化铝等无机化合物混入（这样的样品，实测值以同一比例变小。）

③混入活性炭。

第二章 气相色谱法

吉江洋—●

2.1 引言

气相色谱法是以气体作为载气或移动相的柱色谱法，用于多组分混合物的分析和微量组分的定量。固定相或为固体或为液体，因而可分为气固吸附法和气液分配法。图 2-1 所示为色谱装置图；色谱图的例子示于图 2-2。例如色谱柱为内径 3mm，长 1m

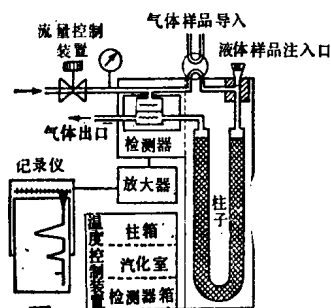


图 2-1 采用热导检测器的单路系统气相色谱原理图

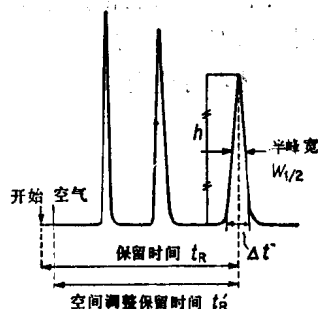


图 2-2 色谱图例

t_R ：从进样到峰顶点的时间； t'_R ：从 t_R 减去载气通过柱空间的时间（气液分配色谱法指空气的 t_R ）；

保留体积 V_R ： t_R 时间内所流过的载气流量
调整保留体积 V'_R ： t'_R 时间内流过的载气流量

的不锈钢 U 型填充柱，在一定温度条件下，通过恒定流量的惰性气体。气固法的填充剂使用活性炭和多孔聚合物等吸附剂；气

●日本合成化学工业（株）中央研究所。