

仪器分析导论

第二版

第 二 册

泉 美治

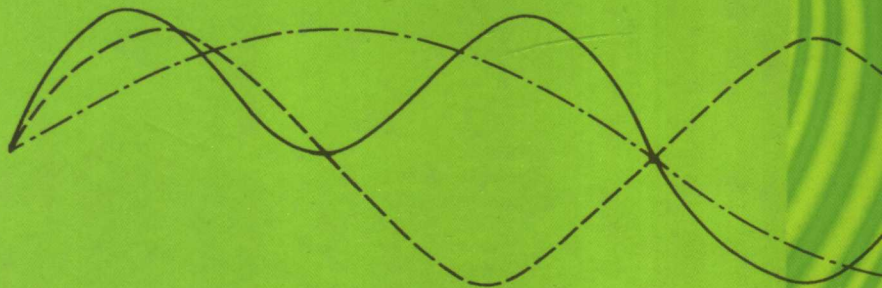
小川雅彌

[日] 加藤俊二 主编

塩川二郎

芝 哲夫

李春鸿 刘振海 译



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

仪器分析导论

第二版

第二册

[日] 泉 美治 小川雅彌 加藤俊二 主编
塩川二朗 芝 哲夫
李春鸿 刘振海 译



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析导论: 第二版. 第二册/[日]泉 美治等主编; 李春鸿, 刘振海译. —北京: 化学工业出版社, 2005. 1

书名原文: 機器分析のてびき (2)

ISBN 7-5025-6252-4

I. 仪… II. ①泉…②李…③刘… III. 仪器分析
IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 109835 号

機器分析のてびき (2), 第 2 版/ 泉 美治 小川雅彌 加藤俊二
塩川二郎 芝 哲夫主编

ISBN 4-7598-0293-2

Copyright ©1996 by Kagakudojin. All rights reserved.

Chinese translation rights arranged with Kagaku-Dojin Publishing Company, Inc. through Japan UNI Agency, Inc., Tokyo

本书中文简体字版由化学同人出版社授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2004-4949

仪器分析导论

第二版

第二册

[日]泉 美治 小川雅彌 加藤俊二 塩川二郎 芝 哲夫 主编

李春鸿 刘振海 译

责任编辑: 任惠敏 杜进祥

责任校对: 陈 静

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 6 $\frac{3}{4}$ 字数 157 千字

2005 年 1 月第 2 版 2005 年 1 月北京第 2 次印刷

ISBN 7-5025-6252-4/O·76

定 价: 18.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

主 编

泉 美治 [大阪大学名誉教授] 小川 雅彌 [关西大学名誉教授]
加藤 俊二 [大阪大学名誉教授] 塩川 二郎 [大阪大学名誉教授]
芝 哲夫 [大阪大学名誉教授 日本蛋白质研究奖励会(财)]

作 者

(按日文字母顺序排列)

石井 康敬

[关西大学教授]

奥宫 正和

[原大阪大学理学部]

田中 稔

[大阪大学教授]

直木 秀夫

[(财)山图利生物有机科学研究所]

矢坂 裕太

[大阪大学讲师]

井藤 一良

[关西大学名誉教授]

亀岡 弘

[近畿大学名誉教授]

田村 類

[京都大学助教]

乘岡 茂巳

[大阪大学助教]

吉江 洋一

[(财)日本预防医学协会]

岩松 明彦

[其林比尔(株)基盘技术研究所]

楠本 正一

[大阪大学教授]

寺本 明夫

[大阪大学名誉教授]

原田 宣之

[东北大学教授]

译 序

这是一套（共4册）有关仪器分析的入门书，1980年在日本问世以来，已印刷9次，倍受日本广大读者的青睐。1988年译成中文由化学工业出版社出版，也很受中国读者欢迎。本次将该书的第二版翻译成中文，以供国内已经和正待从事仪器分析的广大读者参阅。

本书的一个突出特点是通俗易懂，不讲高深的理论，回避繁琐的数学推演；从实用的角度，在讲述各种方法基本概念（如原理、仪器的组成等）后，便逐一介绍实验步骤、数据表达和典型的应用实例，以及在实际测量过程中可能遇到的问题。本书的另一特点是内容全面，以不长的篇幅涵盖了仪器分析的所有领域，诸如：红外吸收光谱、核磁共振波谱、质谱、紫外光谱、元素分析、色谱、热分析、X线衍射、电镜等。另外其内容精炼，语言简洁亦是同类书之中的佼佼者。

本书很适用于以仪器分析作为表征手段和以仪器分析工作为主的广大技术人员，并可作为相关专业的大学生和研究生的教学参考书。读者还可通过阅读化学工业出版社出版的另两套系列丛书：已出版的《分析化学手册》和即将出版的《分析仪器的使用与维护丛书》做进一步的深入了解。这两套书从仪器分析和分析仪器两个不同的角度介绍分析化学这一重要分支。如果《仪器分析导论》能成为这两套丛书的基础篇，译者将感到十分欣慰。

本书翻译过程，承蒙中国科学院长春应用化学研究所的大力支持；出版过程，化学工业出版社编辑付出了大量辛勤劳动。译者在此一并表示衷心感谢。

如上所述,《仪器分析导论》涉及的知识面宽,译文定有一些顾此失彼的不当之处,望仪器分析专家和广大读者指正。

译 者

2004 年 7 月于长春

第一版译序

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，在此恳请读者批评指正。

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

1986年6月

第二版说明

本书自 1980 年初版发行以来，逐年补充、修改，1986 年出版增订版。此书虽多次重印并屡经修改，但因近年仪器分析取得长足进步，因此这次又全面修订，出版第二版。

随着仪器分析的发展，不仅仪器性能提高，而且操作更简便、效率更高，特别是引入微型计算机后使仪器控制与测量操作程序化，已往只能依靠专门技术人员进行的特殊测量，现也可由研究人员自行操作。与第一版一样，第二版也是适应这种需求供初学者阅读的入门书，在仪器操作所需的基础知识和测量方法、结果处理等方面，做了大量的修改。特别是补充了作者们的一些实际经验和体会，以便读者通过实际测量体验，进而掌握最新的仪器分析方法。

本书将许多仪器分析方法汇总在一起，旨在成为实际工作的向导。读者若欲了解更详尽的内容可参阅各种有关仪器分析的专著。诚恳希望本书能成为一本手册性工具书。

最后向为第二版的出版辛勤劳动的化学同人植下定一先生及增田亚美先生为首的编辑部各位先生们表示衷心感谢。

主编 レゐす

1995 年 12 月

代 序

仪器分析是化学研究领域不可缺少的一部分，开始从事研究工作的人必须首先学习仪器的使用方法。虽然已有许多仪器分析的专著出版，但深入浅出的通俗读物甚少。

本书正是从这一点出发，把初学者需要掌握的知识做了简单的解释。

内容包括如下：

第一册

红外吸收光谱

^1H NMR

^{13}C FT-NMR

质谱

双聚焦质谱

由图谱解析化合物的结构

第二册

有机元素分析

气相色谱

高效液相色谱

薄层、纸、柱色谱

氨基酸分析

电泳

分子量测定（低、高）

旋光度、旋光色散

圆振二向色性

ESR

第三册

热分析

极谱分析

原子吸收光谱

发射光谱

荧光 X 射线分析

粉末 X 射线衍射

ESCA

电子显微镜

拉曼光谱

此外，对第一册中的各种光谱的特征吸收表和基本物质的光谱等数据都整理成一览表，编成一册数据集（第四册）。

本书各册均由对初学者教育富有经验的专家主编，邀请各仪器分析领域颇具经验的专家们编写。所以无论对初学者还是较有经验的工作人员，本书都有望成为一本有用的案头工具书。

最后，衷心希望对本书的缺点与不足不吝赐教以便再版修正。

化学同人 编辑部

1980年4月

内 容 提 要

《仪器分析导论》是介绍仪器分析方法的入门书。全书共四册，前三册共编入了 20 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，包括：有机元素分析，气相色谱法，高效液相色谱法，薄层、纸、柱色谱法，氨基酸分析，电泳，分子量测定，旋光度、旋光色散、圆二色性，电子自旋共振波谱法等分析方法。

本书内容精炼，语言通俗，适于初学者自学，也可供以仪器分析为手段的广大科技人员阅读参考。

目 录

第 1 章 有机元素分析	奥宫 正和 1
1.1 引言	1
1.2 分析方法	1
1.3 样品的前处理	5
1.4 委托分析的注意事项	7
1.5 分析数据的解析	9
1.6 结语	10
 第 2 章 气相色谱法	 亀岡 弘 吉江 洋一 13
2.1 引言	13
2.2 特征	15
2.3 装置	17
2.4 色谱柱(分离管)	23
2.5 保留值	34
2.6 分析程序、操作法	36
2.7 定性分析	40
2.8 定量分析	41
2.9 各种气相色谱法	44
参考文献	45
 第 3 章 高效液相色谱法	 田中 稔 矢坂 裕太 47
3.1 引言	47
3.2 进行分离的原理	47
3.3 HPLC 可获知的信息	48
3.4 仪器装置概要	48
3.5 一般操作方法	52

3.6 色谱图	55
3.7 定性和定量	59
3.8 分配、吸附色谱法	60
3.9 离子交换色谱法	63
3.10 凝胶色谱法	65
3.11 LC 的使用法分类	68
参考文献	69
第4章 薄层、纸、柱色谱法	井藤 一良 71
4.1 引言	71
4.2 薄层色谱法 (TLC)	71
4.3 纸色谱法 (PPC)	86
4.4 柱色谱法	88
参考文献	92
第5章 氨基酸分析	岩松 明彦 93
5.1 引言	93
5.2 关于氨基酸	93
5.3 蛋白质水解	96
5.4 各种水解法	98
5.5 样品制备方法	102
5.6 氨基酸分析法	103
5.7 数据处理	106
5.8 委托分析	107
参考文献	107
第6章 电泳	桑岡 茂巳 109
6.1 引言	109
6.2 琼脂糖凝胶电泳	110
6.3 聚丙烯酰胺凝胶	113
6.4 结语	120

参考文献	120
第7章 分子量测定	直木 秀夫 楠本 正一 寺本 明夫 123
7.1 具有单一组成的有机化合物	123
7.2 高分子化合物	129
参考文献	140
第8章 旋光度、旋光色散 (ORD)、圆二色性	原田 宣之 143
8.1 引言	143
8.2 手性物质的旋光度	143
8.3 圆二色性光谱 (CD)	150
8.4 CD 光谱在确定绝对立体化学中的应用	157
参考文献	160
第9章 电子自旋共振波谱法	石井 康敬 田村 類 163
9.1 引言	163
9.2 ESR 可提供的信息	164
9.3 溶液和固体 ESR 的特点以及一般注意事项	165
9.4 装置概述	166
9.5 测量用器具	168
9.6 样品的制备	170
9.7 自由基的制备方法	173
9.8 样品委托	174
9.9 识图谱	174
9.10 波谱解析例 (液体样品)	179
9.11 光谱解析例 (粉末或非取向样品)	182
9.12 特殊测量法	185
参考文献	192

第1章

有机元素分析

奥宫 正和^❶

1.1 引言

许多科技工作者首先研究并确立了有机化合物中碳 (C)、氢 (H)、氮 (N) 以及各元素组成的微量定量分析方法。目前许多科技人员无需亲自做元素分析, 可委托大学或公司里的元素分析室来做; 也会有一部分科研人员、学生自己来做元素分析。但无论哪种情况, 均需了解元素分析方法的原理、操作方法、前处理方法、委托样品时应注意的事项及干扰元素的影响、分析结果的解析方法等基本知识。故就这些问题阐述如下。

1.2 分析方法

1.2.1 碳、氢分析法 (Pregl 法)

这是几十年以来常用的分析方法。用微量天平 (最小应可读到 $1/1000\text{mg}$) 准确称取 $3\sim 4\text{mg}$ 试样置于装有氧化铜 (CuO) 的石英管中, 通空气燃烧, 生成 H_2O 和 CO_2 , 然后用 H_2O 吸收管及 CO_2 吸收管分别将其吸收。称量两吸收管的增重, 求得 H 与 C 的量。

❶ 原大阪大学理学部有机元素分析室。

1.2.2 氮的分析方法

(1) 微量杜马 (Dumas) 法 如同碳分析法, 这是几十年以来常用的一种分析方法。把准确称取的试样 ($3\sim 4\text{mg}$), 置于填充 CuO 的石英管在 CO_2 气流中燃烧, 利用还原的铜把氮化物全都还原成 N_2 。然后将 N_2 、试样生成的 CO_2 连同载气 CO_2 一并送入装有 $50\%\text{KOH}$ 水溶液的量氮计, CO_2 被完全吸收, N_2 不被 KOH 吸收, 留在量氮计中, 测量该气体的体积, 并经温度、气压等因素的校准计算, 尔后换算成质量求得 N_2 量。

(2) 基耶达 (Kjeldahl) 测氮法 本法适用于分析饮料、血液或尿液等样品中的氮, 它是一种利用湿法分解的氮定量法。把试样加入有少量催化剂的浓硫酸中进行加热, 使其发生脱水及水解作用, 或同时发生还原反应而氧化分解, 使有机化合物中的氮全都转化成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。然后再在其中加入强碱, 捕获游离 NH_3 , 用一定浓度的盐酸滴定, 由 NH_3 量求得氮量。

此法已由日本药局方 (JP) 和日本工业标准 (JIS) 确定为标准分析方法, 迄今仍为一种重要的分析方法。

1.2.3 碳、氢、氮同时测定法

这是将 1.2.1 的碳、氢分析法和 1.2.2 的氮分析法 (1) 的微量杜马法加以组合的一种方法。目前, 世界各国普遍采用。兹列举这种方法的装置, 如图 1-1 所示。载气采用 He , 加入 10% 的氧用作助燃剂。首先用已知成分的标样 (如乙酰苯胺) 进行预备实验。准确称取 $1\sim 2\text{mg}$ 试样置于铂皿, 按定时器启动定量泵 (内容量 150ml) 的活塞, 开始吸入载气, 并把铂皿载于插入棒上, 插入已加热到 950°C 的燃烧炉内使其燃烧分解。使分解的气体在填充 CuO 的氧化炉内完全氧化, 部分硫和卤素用硫氧化物吸收剂 (Sulfix^①) 除去, 然后后面还原管左端的银粒把剩余的卤素反应掉。再靠还原管内已加热到 550°C 的还原铜将氮氧化物

① Sulfix: 硫氧化物吸收剂, Co_3O_4 和 Ag 的混合粒, 商品名。

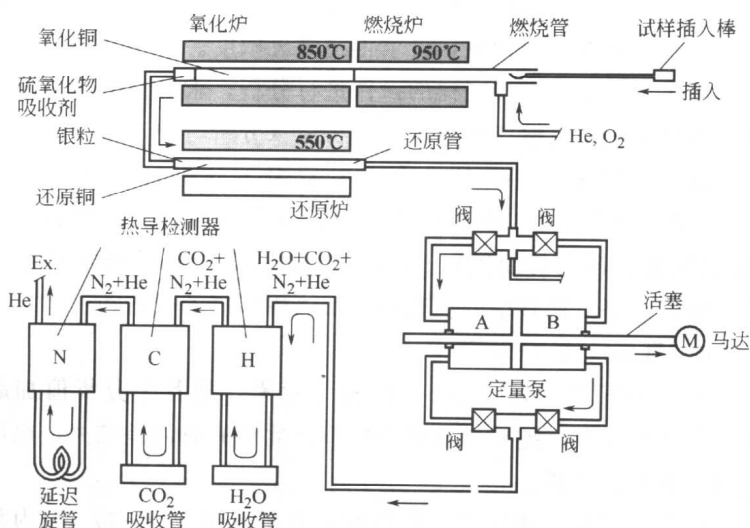


图 1-1 C、H、N 同时测定装置（自动积分型热导法）

完全还原成 N_2 ，同时除去过量的 O_2 。因此在定量泵中主要的是 He ，并存在 H_2O 、 CO_2 、 N_2 。经一段时间，待混合气呈均匀状态，活塞反向移动，将气体送入 3 个热导检测器（惠斯登电桥）。在第 1 个检测器的入口端（ He 、 H_2O 、 CO_2 、 N_2 ）和出口端（ He 、 CO_2 、 N_2 ）之间装有 H_2O 吸收管（内装高氯酸镁^①）除 H_2O 。这时已达平衡的电桥发生电压变化，测量该电压变化值。其次，在第 2 个检测器的入口端（ He 、 CO_2 、 N_2 ）和出口端（ He 、 N_2 ）之间有 CO_2 吸收管（碱石棉^②），在除去 CO_2 时同样测量电压的变化值。在第 3 个检测器的入口端（ He 、 N_2 ）和出口端（ N_2 ）之间有延迟旋管（延迟旋管：150ml 的中空管），从入口端进入 He 和 N_2 ，出口端只流出 He 。这也与第 1、第 2 检测器一样，测量其电压变化值。自动记测电压变化，并打印。已

① 高氯酸镁： H_2O 吸收剂， $Mg(ClO_4)_2$ 。

② 碱石棉： CO_2 吸收剂，含 10% 水的 $NaOH$ 。