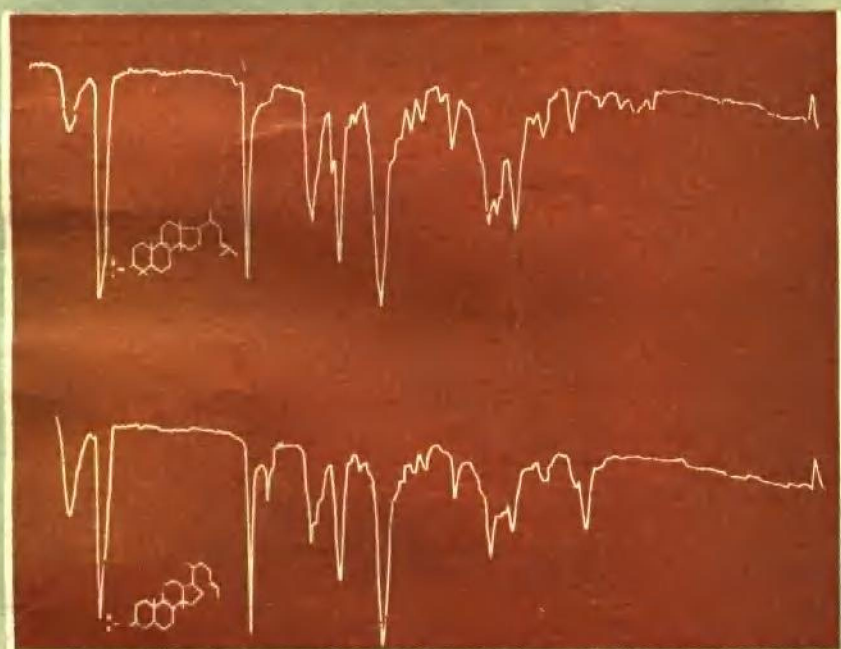


分析化学丛书

第二卷 第二册

近代有机定量分析

陈耀祖 王昌益 编著



科学出版社

分析化学丛书

第二卷 第二册

近代有机定量分析

陈耀祖 王昌益 编著



1987

内 容 简 介

本书共分两篇：第一篇为官能团分析，叙述紫外光谱法、红外光谱法、核磁共振谱法、质谱法、反应气相色谱法以及电化学分析法测定有机官能团的原理、实验技术及应用实例；第二篇为元素分析，叙述有机化合物中常见非金属和金属元素的近代测定技术，着重介绍自动分析及仪器分析法，对有机元素超微量和痕量分析也进行了讨论。

本书可供科学研究单位及生产部门的有机分析工作人员及大专院校有关专业师生参考。

分析化学丛书 第二卷 第二册 近代有机定量分析

陈耀祖、王昌益 编著

责任编辑 操时杰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987 年 12 月 第 一 版 开本：850×1168

1987 年 第 一 次 印 刷 印张：14 3/8

印数：1,700 插页：

平 1—2,900 册 372,000

统一书号：13031·3942

本社书号：4875·13—4

定价：布脊精装 5.20 元
平 装 4.10 元

《分析化学丛书》 编委会

顾 问	裘家奎	梁树权			
主 编	高小霞				
副主编	曾云鹄	周同惠	高 鸿		
编 委	梁晓天	史慧明	余仲建	赵藻藩	
	陈永兆	邓家祺	陈耀祖	罗文宗	
	黄贤智	童沈阳			

《分析化学丛书》总目

第 一 卷

- | | |
|-----|--------------|
| 第一册 | 化学分析原理 |
| 第二册 | 分析化学中的离子平衡 |
| 第三册 | 分析化学中的多元络合物 |
| 第四册 | 分析化学中的溶剂萃取 |
| 第五册 | 络合滴定 |
| 第六册 | 无机痕量分析 |
| 第七册 | 分析化学中的数理统计方法 |

第 二 卷

- | | |
|-----|----------|
| 第一册 | 近代有机定性分析 |
| 第二册 | 近代有机定量分析 |

第 三 卷

- | | |
|-----|----------|
| 第一册 | 色谱理论基础 |
| 第二册 | 气相色谱法 |
| 第三册 | 高效液相色谱法 |
| 第四册 | 无机色谱 |
| 第五册 | 纸色谱和薄层色谱 |

第 四 卷

- | | |
|-----|-------------|
| 第一册 | 分光光度分析 |
| 第二册 | 光度分析中的有机试剂 |
| 第三册 | 原子吸收及原子荧光光谱 |
| 第四册 | 现代发射光谱分析 |

第 五 卷

- | | |
|-----|---------|
| 第一册 | 电分析化学导论 |
| 第二册 | 离子选择性电极 |
| 第三册 | 电解与库仑分析 |
| 第四册 | 极谱电流理论 |
| 第五册 | 极谱催化波 |
| 第六册 | 方波和脉冲极谱 |
| 第七册 | 溶出伏安法 |

第 六 卷

- | | |
|-----|------------|
| 第一册 | 放射化学分析 |
| 第二册 | 热量分析 |
| 第三册 | 金属中的气体分析 |
| 第四册 | 分析化学中的电子技术 |

2011/29/08

前 言

随着科学技术的迅速发展,分析化学得到了日益广泛的应用.新方法、新技术层出不穷,日新月异.为了更好地适应我国生产、教学和科学研究工作的需要,充分发挥分析化学界从事编著的积极性,科学出版社于1979年4月在北京召开了《分析化学丛书》筹备会议,酝酿编辑、出版一套比较系统、完整的《分析化学丛书》,并成立了编委会.同年10月在武昌召开了编委扩大会议,确定了编写这套丛书的方针和任务.内容分化学分析、有机分析、色谱分析、光学分析、电化学分析等六卷共二十九册,由有关高等院校和科学研究单位从事分析化学工作的同志分头编写,由科学出版社陆续出版.

本丛书着重阐述分析方法的基本原理,评述这些方法的应用及国内外的最新研究成果和发展趋向,力求做到立论严谨,叙述深入浅出,使在教学、科研和生产岗位上从事分析化学工作的广大读者,都能从中获得比较系统的理论和实践知识,对工作有所帮助,从而推动我国分析化学的进一步发展.

由于作者水平所限,经验不足,本丛书中难免会有缺点和错误,诚恳欢迎读者批评指正.

《分析化学丛书》

编委会

序 言

近年来随着生命科学、环境科学、高分子合成材料科学以及石油化工等方面的蓬勃发展,对有机分析工作者提出了各种各样的分析问题,要求分析方法快速、灵敏、自动化,要求样品量达到超微量级。一般经典的有机分析方法已不能适应这种要求,然而正是在完成这些分析任务的同时促进了近代有机分析的发展。本书的目的是介绍几种这样的分析方法,引起读者的注意和兴趣,从而积极采用,深入研究,使有机分析这门学科能更好地为祖国社会主义建设服务。

本书共分两篇:第一篇为有机官能团分析,叙述紫外、红外、核磁、质谱、反应气相色谱及电化学分析等六种方法在测定有机官能团方面的工作原理、实验技术及应用实例。第二篇为元素分析,叙述各种非金属和金属元素的近代微量分析方法,着重介绍自动分析技术和仪器分析方法。有机元素超微量分析和痕量分析,日益重要,因此另辟两章进行讨论。

近代有机定量分析范围很广,国内尚无专著问世,本书内容比较粗浅,材料取舍也不一定恰当,我们编写此书只是抛砖引玉,由于水平所限,遗漏和谬误在所难免,恳请读者指正。

编著者

目 录

第一篇 官能团定量分析

第一章 紫外光谱法	1
§ 1.1 定量分析实验技术.....	1
§ 1.1.1 波长校正	1
§ 1.1.2 溶剂的选择	3
§ 1.2 定量方法及原理.....	5
§ 1.2.1 单波长分光光度法	5
§ 1.2.2 双波长分光光度法	12
§ 1.3 有机官能团定量分析.....	25
§ 1.3.1 烯基的测定	25
§ 1.3.2 芳烃基的测定	28
§ 1.3.3 羟基的测定	29
§ 1.3.4 羰基的测定	40
§ 1.3.5 酰基的测定	43
§ 1.3.6 胺基的测定	44
§ 1.3.7 磺酰基的测定	50
§ 1.3.8 分子量的测定	50
参考文献.....	51
第二章 红外光谱法	53
§ 2.1 定量分析实验技术.....	53
§ 2.1.1 样品的制备	53
§ 2.1.2 吸收池的使用	57
§ 2.1.3 波长的校正	59
§ 2.1.4 透光率精确度的检查	60
§ 2.2 定量分析方法及原理.....	61
§ 2.2.1 概述	61

§ 2.2.2 单一组分的分析	65
§ 2.2.3 多元组分的分析	67
§ 2.2.4 定量分析中的注意事项	67
§ 2.2.5 其它定量方法	72
§ 2.3 有机官能团定量分析	75
§ 2.3.1 活泼氢的测定	76
§ 2.3.2 烃基的测定	78
§ 2.3.3 烯基的测定	79
§ 2.3.4 羟基的测定	81
§ 2.3.5 环氧基的测定	87
§ 2.3.6 羰基的测定	88
§ 2.3.7 羧酸及其衍生物的测定	89
§ 2.3.8 过氧基的测定	90
§ 2.3.9 腈基的测定	91
§ 2.3.10 胺基的测定	91
§ 2.3.11 异氰酸酯基的测定	91
§ 2.3.12 磺酸基的测定	92
§ 2.4 傅里叶转换红外光谱与色谱联用	92
§ 2.4.1 傅里叶转换红外光谱仪	93
§ 2.4.2 气相色谱和傅里叶转换红外光谱联用 (GC-FTIR) ...	97
§ 2.4.3 高效液相色谱和傅里叶转换红外光谱联用 (HPLC- FTIR)	104
参考文献	109
第三章 核磁共振谱法	112
§ 3.1 定量分析实验技术	112
§ 3.1.1 样品的制备	112
§ 3.1.2 位移试剂的使用	114
§ 3.2 定量分析方法及原理	119
§ 3.2.1 峰面积定量法	119
§ 3.2.2 方法的准确度和精密度	129
§ 3.2.3 其他定量法	129
§ 3.3 有机官能团定量分析	134

§ 3.3.1	氢的测定	135
§ 3.3.2	甲基的测定	140
§ 3.3.3	烯基的测定	147
§ 3.3.4	炔基的测定	152
§ 3.3.5	羟基的测定	153
§ 3.3.6	醚基、环氧基及过氧化物的测定	158
§ 3.3.7	羰基的测定	160
§ 3.3.8	羧基及相关官能团的测定	161
§ 3.3.9	胺基的测定	165
§ 3.3.10	酰胺基的测定	167
§ 3.3.11	含硫官能团的测定	169
参考文献		170
第四章 质谱法		172
§ 4.1	仪器及原理	172
§ 4.1.1	进样系统	172
§ 4.1.2	离子源	174
§ 4.1.3	质量分析器	176
§ 4.1.4	离子收集系统	184
§ 4.2	定量方法及原理	185
§ 4.2.1	直接定量分析法	185
§ 4.2.2	与色谱联用的定量分析法	196
参考文献		215
第五章 反应气相色谱法		217
§ 5.1	反应气相色谱组合方式与反应类型	217
§ 5.1.1	反应气相色谱的组合方式	217
§ 5.1.2	反应类型	217
§ 5.2	定量方法及原理	222
§ 5.3	有机官能团定量分析	225
§ 5.3.1	活泼氢的测定	225
§ 5.3.2	羟基的测定	232
§ 5.3.3	烷氧基的测定	234
§ 5.3.4	环氧烷基的测定	237

§ 5.3.5	羰基的测定·····	237
§ 5.3.6	羧基的测定·····	238
§ 5.3.7	酯基的测定·····	242
§ 5.3.8	酸酐基的测定·····	243
§ 5.3.9	胺基的测定·····	244
§ 5.3.10	偶氮基的测定 ·····	248
§ 5.3.11	其它含氮官能团的测定 ·····	249
§ 5.3.12	含硫官能团的测定 ·····	250
§ 5.3.13	不饱和化合物的测定 ·····	252
参考文献·····		257
第六章 电化学分析法·····		260
§ 6.1	引言·····	260
§ 6.2	有机官能团定量分析·····	263
§ 6.2.1	卤化物的测定·····	263
§ 6.2.2	羟基的测定·····	264
§ 6.2.3	环氧基的测定·····	266
§ 6.2.4	羰基的测定·····	266
§ 6.2.5	羧基的测定·····	267
§ 6.2.6	胺基的测定·····	270
§ 6.2.7	季铵盐的测定·····	271
§ 6.2.8	重氮盐的测定·····	273
§ 6.2.9	胍基及脲的测定·····	274
§ 6.2.10	硫醇的测定 ·····	275
§ 6.2.11	氨基二硫代甲酸盐的测定 ·····	277
§ 6.2.12	硫脲基的测定 ·····	277
§ 6.2.13	糖的测定 ·····	279
§ 6.2.14	氨基酸的测定 ·····	282
§ 6.2.15	植物碱的测定 ·····	288
参考文献·····		288

第二篇 元素定量分析

第七章 有机元素微量定量分析之一碳、氢、氮与氧的测定··	291
-------------------------------------	------------

• x •

§ 7.1 碳、氢、氮与氧微量分析方法的进展·····	291
§ 7.1.1 碳、氢、氮·····	291
§ 7.1.2 氮·····	292
§ 7.1.3 氧·····	294
§ 7.2 碳氢氮自动同时测定·····	297
§ 7.2.1 示差热导法·····	297
§ 7.2.2 气相色谱-热导法 ·····	298
§ 7.3 不需称样的碳、氢、氮、氧自动分析·····	302
§ 7.3.1 基本原理·····	302
§ 7.3.2 测定示例·····	304
§ 7.4 微量测定碳氢或氧的库仑分析法·····	306
§ 7.4.1 测 H_2O 的库仑分析法 ·····	306
§ 7.4.2 测 CO_2 的库仑分析法 ·····	308
§ 7.5 气相色谱热导法测定氧·····	309
§ 7.6 氮、氧的同时测定·····	311
§ 7.7 氧、氟的同时测定·····	313
参考文献·····	314

第八章 有机元素微量定量分析之二卤素、硫、硒、磷、砷、硼、

硅、汞与金属的测定 ·····	317
§ 8.1 卤素的测定·····	317
§ 8.1.1 卤素(氯、溴、碘与氟)微量分析法的进展·····	317
§ 8.1.2 容量分析法·····	319
§ 8.1.3 电化学分析法·····	321
§ 8.1.4 卤素的同时测定·····	328
§ 8.2 硫、硒、磷与砷的测定·····	332
§ 8.2.1 硫、硒、磷与砷微量分析方法的进展·····	332
§ 8.2.2 容量分析方法·····	335
§ 8.2.3 分光光度法·····	337
§ 8.2.4 电化学分析方法·····	338
§ 8.2.5 含磷与金属的有机化合物中硫的测定·····	345
§ 8.2.6 硫与氯的同时测定·····	349
§ 8.3 硼、硅与汞的测定·····	349

§ 8.3.1 硼、硅与汞微量分析方法的进展	349
§ 8.3.2 分光光度法	350
§ 8.3.3 氧等离子体分解法	351
§ 8.3.4 电化学分析法	352
§ 8.4 金属的测定	355
§ 8.4.1 有机金属微量分析法的进展	355
§ 8.4.2 极谱分析法	358
§ 8.4.3 络合滴定法	362
§ 8.4.4 8-羟基喹啉法	364
§ 8.4.5 离子选择性电极法	365
参考文献	366
第九章 有机元素超微量分析	371
§ 9.1 有机元素超微量分析的特点	371
§ 9.1.1 仪器与试剂	371
§ 9.1.2 分析方法	373
§ 9.1.3 天平	374
§ 9.2 有机元素超微量分析方法的进展	375
§ 9.2.1 碳、氢、氮	376
§ 9.2.2 氧	378
§ 9.2.3 卤素	379
§ 9.2.4 硫与硒	380
§ 9.2.5 磷与砷	381
§ 9.2.6 金属	381
§ 9.3 氯的超微量测定——热瓶分解扩散-示差电解电 位滴定法	382
§ 9.3.1 燃烧方法	382
§ 9.3.2 滴定方法	384
§ 9.3.3 说明	385
§ 9.4 磷的超微量测定——酸消化分解-分光光度法 ...	385
§ 9.4.1 钼酸钒试剂的制备	386
§ 9.4.2 分析操作	386
§ 9.5 砷的超微量测定-氧瓶分解-分光光度法	387

参考文献.....	387
第十章 有机元素痕量分析.....	390
§ 10.1 有机元素痕量分析的特点	390
§ 10.1.1 分解方法	390
§ 10.1.2 测定方法	391
§ 10.1.3 分析误差	392
§ 10.1.4 其他	393
§ 10.2 有机元素痕量分析方法的进展	394
§ 10.2.1 碳(总有机碳与总碳)	394
§ 10.2.2 氧	395
§ 10.2.3 氮	395
§ 10.2.4 卤素(氯、溴、碘)	396
§ 10.2.5 氟	396
§ 10.2.6 硫	397
§ 10.2.7 磷与砷	398
§ 10.2.8 金属	398
§ 10.3 水中总有机碳与总碳的测定	399
§ 10.3.1 基本原理	399
§ 10.3.2 仪器与试剂	399
§ 10.3.3 分析操作	401
§ 10.3.4 说明	403
§ 10.4 石油中痕量氮的测定	403
§ 10.4.1 基本原理	403
§ 10.4.2 分析操作	403
§ 10.4.3 注意之点	404
§ 10.5 石油中痕量硫的测定	404
§ 10.5.1 基本原理	404
§ 10.5.2 分析操作	404
§ 10.5.3 说明	405
§ 10.6 植物中痕量氟的测定	406
§ 10.6.1 基本原理	406
§ 10.6.2 分析操作	408

§ 10.6.3 说明	408
§10.7 骨中痕量氟的测定	408
§ 10.7.1 基本原理	409
§ 10.7.2 仪器与试剂	409
§ 10.7.3 分析操作	409
§ 10.7.4 说明	410
§ 10.8 血清钾的测定	410
§ 10.8.1 基本原理	411
§ 10.8.2 仪器与试剂	411
§ 10.8.3 分析操作	412
§ 10.8.4 计算	412
§ 10.9 茶叶中痕量铜、锰、铁与锌的测定	414
§ 10.9.1 仪器与试剂	414
§ 10.9.2 分析操作	414
§ 10.10 血清与生物样品中痕量汞的测定	415
§ 10.10.1 基本原理	415
§ 10.10.2 仪器与试剂	416
§ 10.10.3 分析操作	417
§ 10.10.4 说明	418
§ 10.11 米、糠、植物油、人头发与动物的肝、肾、脑中痕 量汞的测定	418
§ 10.11.1 基本原理	418
§ 10.11.2 仪器与试剂	419
§ 10.11.3 分析操作	420
§ 10.11.4 回收率实验	421
§ 10.12 血铅与尿铅的测定	421
§ 10.12.1 基本原理	421
§ 10.12.2 仪器与试剂	421
§ 10.12.3 分析操作	422
参考文献	424
主题索引	426
作者索引	433

第一篇 官能团定量分析

第一章 紫外光谱法

§ 1.1 定量分析实验技术

用紫外分光光度法进行定量分析,具有快速、灵敏度高及分析混合物中各组分有时不需要事先分离等优点,目前广泛用于微量或痕量分析中,一般测试范围在1%至0.1ppm,当采用光电管在 $\lambda_{\text{最大}}$ 处进行测定时,误差小于2%。紫外分光光度法不需要显色剂,因而不受显色温度、显色时间等因素的影响,操作简便,重现性好。但这种方法有一定局限性,就是待测试样必须在紫外区有吸收并且在测试浓度范围内服从朗伯-比耳定律。在有机分析中常用以测定含共轭系统的化合物。

进行紫外光谱法定量分析时,将样品配成溶液后在选择合适的波长下测量。所以实验操作中波长的校正和溶剂的选择很重要,现分别说明于下。至于紫外光谱仪的结构和操作系统可参阅有关专著^[1-4],这里不再作介绍。

§ 1.1.1 波长校正

仪器在不同工作温度下及经搬动震动后,或作波长精确测试,或检修后均须作波长校正。

一般情况下可直接应用仪器本身氢灯谱线校正,需精确了解各点误差时可采用汞灯校正或镨钕滤光片校正。操作手续如下:

1. 氢灯波长校正法

氢灯校正法基于氢灯中在 486.1 纳米及 656.3 纳米处有明显的特征谱线可用作校正基准。校正步骤如下：

(1) 待氢灯点燃后用调节波长钮缓慢搜索 486.1 纳米及附近区域,观察记录图上出现的突起峰值,调整狭缝宽度及高压电位器使峰形尖锐,峰高度不出格(100%)。

(2) 旋转调节波长钮,从短波方向开始逐渐接近峰波长值,观察记录峰达到最大值时停止旋转,观察记录器上显示的波长数值,即谱线的仪器示值。

(3) 重复上述步骤得 656.3 纳米谱线的仪器示值。

(4) 将两谱线的示值与真实值比较,若误差不大无明显单向偏差则不必进一步调整。若有明显单向偏差,则可小心微动调整螺钉(其位置见说明书),若测得示值低于谱线,可将调整螺钉顺时针轻微旋动(注意:调整极为灵敏,切勿一次多调以免调乱),反之则逆时针微调。然后重复上述过程,直至示值无明显单向偏差为止。

2. 汞灯波长校正法

汞灯在紫外和可见区有好几条谱线可用作波长校准,常用汞

表 1.1 常用汞灯标准谱线(波长: 纳米)

谱线	可能偏差	谱线	可能偏差	谱线	可能偏差
225.88	±0.4	312.5	±0.6	435.8	±2
237.8	±0.4	318.1	±0.6	491.6	±2
248.2	±0.5	334.1	±0.6	546.1	±2.5
253.65	±0.5	365.02	±0.7	579	±2.5
266.3	±0.5	365.48	±0.7	677.0	±2.5
275.3	±0.5	366.3	±0.7	1014 ¹⁾	±9
289.3	±0.6	404.6	±0.7		
296.3	±0.6	407.8	±0.7		

1) 谱线较弱不易测准。