



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

有机元素微量 定量分析

YOUJI YUANSU WEILIANG
DINGLIANG FENXI

王约伯 高 敏 编著



化学工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

有机元素微量 定量分析

YOUJI YUANSU WEILIANG
DINGLIANG FENXI

王约伯 高 敏 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书总结了中国科学院上海有机化学研究所元素分析实验室目前开展的所有常规测试项目所使用的方法。测试项目包括有机元素微量定量分析、微量和痕量金属和部分非金属的定量和定性分析、部分物理常数的测定等。有机元素微量定量分析作为该实验室的特色项目,除了介绍方法以外,还针对化学工作者的需求,对方法的适用性做了研究,并列举了实例来重点论述,以提高使用这些方法解决实际问题的能力。对于微量和痕量金属和部分非金属的定量和定性分析以及部分物理常数的测定,本书详细地介绍了方法。

本书可作为从事有机元素微量定量分析的测试人员的工具书,也适用于分析化学工作者及相关专业的高等院校师生。

图书在版编目(CIP)数据

有机元素微量定量分析/王约伯,高敏编著. —北京:化学工业出版社,2013.9

ISBN 978-7-122-15675-4

I. ①有… II. ①王…②高… III. ①有机元素-微量分析-定量分析 IV. ①0656.32

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第248002号

责任编辑:赵卫娟
责任校对:宋 玮

文字编辑:刘志茹
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市万龙印装有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张16½ 字数294千字 2013年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00元

版权所有 违者必究

序 一

20 世纪初,奥地利格拉茨 (Graz) 大学的弗基茨·普雷格尔 (Fritz Pregl) 和弗里德里希·埃米希 (Friedrich Emich) 通过对传统常量分析方法的改进,发展了一种标准的分析操作法,称为微量分析。微量分析是一种适用于极少量物质 (2~3mg) 的分析方法,而当时常规分析往往用量以克或数百毫克计。在光谱、质谱和核磁共振等分析手段广泛使用和发展之前,微量分析化学为有机化合物的成分分析和结构鉴定做出过重大的贡献,例如早期的甾族化合物的研究。普雷格尔因为在有机微量分析方面的贡献而获得了 1923 年诺贝尔化学奖。

中国的有机元素微量分析的发展起源于中国科学院上海有机化学研究所的首任所长庄长恭先生。庄先生在 1933 年回国前曾从慕尼黑专程去了奥地利格拉茨大学化学系 (Pregl 自 1913 年起直到去世曾长期在此工作),掌握学习这一当时最先进的方法,并订购一台由 Pregl 校正过的微量天平和全套装置。1934 年,庄先生和黄耀曾一起在前中央研究院化学研究所建立起有机元素微量分析方法,并在解放后将全套装置和建立的方法带到上海有机化学研究所,成立了新中国第一个有机微量分析实验室。自 1950 年成立以来,实验室 60 余载坚持微量分析的研究实践,在他们的努力下,中国的有机元素微量分析得到了长足的发展和改进。比如随着化合物种类和数量的增多,早期的微量定量方法得到了改进,微量分析的应用领域也由早期单纯的化学化工拓展到了材料、医药、石油、地质、农业、食品、环保等各领域。在波谱学在分析化学中广泛应用的今天,元素微量分析依然作为一种重要的分析手段,与其他分析手段相互补充,提供元素组成的重要信息。至今很多重要的化学期刊仍然将元素微量分析的数据作为必需,尽管有的刊物将元素微量分析数据和高分辨质谱数据作为二选一的要求,但有的期刊强调,元素微量分析的数据是说明纯度的重要数据。

虽然元素微量分析在各个领域的应用已经非常广泛,而且还有商品化的成套仪器可以方便使用,但针对不同类型有机物,如金属有机物、高氟及全氟有机物及含磷、硼等有机物,往往要求特别的注意。我国目前还没有 (或者说很少) 全面、权威的工具书对该分析方法予以梳理、总结和说明。这本书恰恰填补了这样一个空白。作者依托上海有机化学研究所全面的有机化学

体系和元素分析实验室的研究和实践，总结了该实验室 60 余年来从事元素微量分析的经验，系统而深入地介绍了元素微量分析的各个方法及改进，许多方法都列举了实例，如在有机物中碳、氢、氮元素的微量定量分析一章中列举了高氟及全氟有机物以及对空气与水敏感样品的方法改进和结果，又如 在硫元素的微量定量分析一章中详细研究了各种因素对测试结果的影响程度及改进方法，在痕量水分测定一章中增加了样品适用性的内容，更有实用性和针对性。这是一本元素微量分析研究领域不可多得的工具书，是该实验室数十年宝贵经验的总结，相信对广大化学工作者及相关科学工作者的研究会有相当的助益和参考价值。



中国科学院院士

2012 年 10 月

序 二

20 世纪初, 奥地利格拉茨大学的弗基茨·普雷格尔 (Fritz Pregl) 和弗里德里希·埃米希 (Friedrich Emich) 通过对传统常量方法的改进, 将微量分析系统化, 使之成为标准的分析操作方法。微量分析是一种适用于极少量物质的分析方法。在现代光谱、质谱和核磁共振等分析手段广泛使用和发展之前, 微量分析为有机化学化合物如早期的天然产物、萜类和甾体等的研究与鉴定做出过重大的贡献。普雷格尔也因为在有机微量分析方面的杰出贡献而获得了 1923 年诺贝尔化学奖的殊荣。

1950 年庄长恭先生在中国科学院上海有机化学研究所建立了有机微量分析实验室。历经六十余载的不懈努力和钻研, 该实验室在有机元素微量分析方法和技术方面得到了长足的发展和改进。随着化合物门类的增多, 对早期的微量定量方法不断有了新的挑战。作者及同事们从天然产物领域转入到当时新兴的金属有机化学、元素有机化学和氟化学等领域, 攻克了一个个难关。微量分析中的元素分析范畴也从早期的单纯化合物拓展到了材料、医药、石油、地质、农业、食品和环保等领域。在先进波谱学广泛采用的今天, 元素微量分析依然不失为一种重要的分析手段, 与其他分析技术互补, 为物质的元素组成提供了必需的信息。

虽然元素微量分析在各个领域的应用已经非常广泛, 但遗憾的是, 迄今还没有或很少有一本既全面又权威的工具书, 将名目繁多的分析技术方法予以梳理、总结和说明, 因此《有机元素微量定量分析》的出版适时地填补了这样一个空缺。作者依托中国科学院上海有机化学研究所在有机化学领域中详尽、丰硕的研究内容, 元素分析实验室厚积的从事元素微量分析的经验和各种测试手段, 以及作者的实践经验与心得, 深入系统地介绍了元素微量分析的各种方法和改进以及适用的检测范围。许多方法都列举了实例和操作规范, 如在有机物中碳、氢、氮元素的微量定量分析一章中列举了高氟及全氟有机物以及对空气、水敏感样品的方法和结果; 又如在硫元素的微量定量分析一章中详尽探讨了各种因素对测试结果的不同影响及对策; 在痕量水分测定一章中增加了样品适用度的内容, 使之更有实用性和针对性。

《有机元素微量定量分析》是一本元素微量分析研究领域不可多得的工具书，是一个在元素分析研究领域的良师益友，对广大相关学科工作者的研究和使用的具有相当的参考价值。我极力推荐该书。

林圉丁

中国科学院院士

2012年10月

前 言

有机元素微量定量分析在天然有机化学、有机合成化学、药物化学、生物化学以及石油化工等各个领域占有重要的地位。国外的权威著作主要出现在1980年以前,比较著名的有:F. Pregl的《有机微量定量分析》(1917)、T. S. Ma的《Modern Organic Elemental Analysis》(1979)、R. Belcher的《Instrumental Organic Elemental Analysis》(1977)、Al. Steyermark的《Quantitative Methods of Organic Microanalysis》(1961)、S. J. Clark的《Quantitative Methods of Organic Microanalysis》(1956)和Wolfgang J. Kirsten的《Organic Elemental Analysis: Ultramicro, Micro, and Trace Methods》(1983)。相较而言,国内有关该领域的权威著作很少,其中主要有余仲建先生的《有机元素定量分析》(1959)、林铁铮先生的《近代有机元素分析》(1966)及兰州大学化学系与中国科学院上海药物研究所合编的《有机微量定量分析》(1978)。随着有机化合物种类和数量的日新月异,对测定产生干扰的元素日益增多,原有的分析方法暴露出越来越多的局限性。国内外的著作均以介绍经典的元素分析方法为主,同时介绍了元素分析早期的一些发展,但是对于近些年来的发展和成就没有新的著作来介绍。而且,目前国内尚无有机化合物中各元素微量定量分析的国家标准,这为各实验室分析数据的可比性造成极大的不便。

中国科学院上海有机化学研究所元素分析实验室开展有机元素分析工作已有近60年的历史。上海有机化学研究所的有机微量分析和元素分析的诞生和成长,可以说是我国有机微量分析发展的历史写照。新中国成立之初,庄长恭所长就把原中央研究院化学系残存的有机微量分析装置及方法首先在上海有机化学研究所利用起来,并建立了元素分析研究组(即元素分析实验室)。为了发展我国的有机元素微量分析,庄先生从国外订购了由1923年诺贝尔化学奖获得者、奥地利分析化学家普雷格尔(F. Pregl)设计并亲自校正过的一台百万分之一的微量分析天平(至今还保存在元素分析实验室),黄鸣龙先生也把他在海外购得的普雷格尔(F. Pregl)教授获诺贝尔奖10周年的经典著作赠予元素分析实验室。

早期的元素分析工作主要是用经典法对碳、氢、氮、硫元素及卤素的分析测定。由于当时采用的方法对有机物的选择要求非常高,称量和测试均费时费力,随着学科的发展和有机物的增加,经典法渐渐地不能适应常规工作。本实验室从20世纪50年代中期开始改良经典法,研究新方法。科研人员对氧化剂和燃烧管

进行改良,相继建立了碳、氢、氮、硫和卤素的快速分析方法,还建立了分析各种官能团的相应方法。快速分析方法的建立使完成一次分析的时间从原先的1小时左右缩短到20分钟左右,从而大大提高了分析效率。这个时期,上海有机化学研究所的元素分析不管在方法的先进性还是在项目的齐全性方面都处于国内领先地位。

针对特殊样品的分析需要,元素分析实验室的科技人员经过研究,建立了含干扰元素和难分解的各类有机物的元素分析方法,解决了含硼、含磷、含氟有机物和甾体有机物及对空气、水敏感的金属有机物的碳、氢、氮元素的测定问题。在对特殊样品,如全氟、高氟有机物和吸湿厌氧性样品的碳、氢、氮元素的定量分析方面,本实验室一直占有绝对的优势。

20世纪70年代开始,材料科学和电子技术的发展促进了分析仪器的的发展。本实验室对碳、氢、氧、硫和卤素分析方法的仪器化做了研究,自主开发了库仑法碳氢微量自动分析仪。70年代初,实验室还研制出以库仑法为原理的卤素分析仪,沿用了20多年。这些研究工作得到了由汪猷先生主持的鉴定会的认可。到目前为止,本实验室先后使用过不同时期不同公司的碳氢氮元素分析仪。最近,实验室又恢复开展了有机物中氧元素的分析项目。此外,实验室还配备了火焰-石墨炉原子吸收分光光度仪、电感耦合等离子体发射光度仪、电化学工作站、电位滴定仪、卡尔·费休水分测定仪(容量法和库仑法)和测定熔点、折射率、黏度等物理常数的先进仪器。

值得指出的是,中国科学院上海有机化学研究所具备比较完整的化学体系,涵盖生命有机化学、金属有机化学、天然产物有机化学、元素有机化学、物理有机化学、计算机化学与化学信息学、高分子材料化学和分析化学八大学科,这为元素分析实验室的样品来源和方法发展提供了良好的平台。正是在为各化学领域提供测试服务的同时,元素分析实验室积累了丰富的经验,并随着研究对象的不断拓展,原有的方法不断地得到改进和完善,并且在实践中得到验证。因此我们认为非常有必要总结我们的工作,对目前普遍使用的分析方法进行规范化,形成一套设备简单、操作方便、准确可行的实验室操作标准方法,并希望通过各方面的努力促进我们国家的标准方法的建立。

为此,我们将本实验室现有的分析测试方法做了系统的整理总结,这些方法汇集了本元素分析实验室多年的工作积累,并在实际应用中不断得到补充,已近完整。

本书的第1章和第2章分别介绍了微量天平的安置和使用以及有机元素微量分析中样品的称量与制样技术;从第3章到第11章,每章介绍一种元素分析的方法,每个方法均从方法的适用范围入手,对方法原理、仪器与装置、试剂、实

验方法、方法的线性范围、方法的不确定度评估等做了详细的介绍，从第 3 章到第 6 章和第 8 章、第 9 章还包括讨论区，列举了应用方法对普通样品和特殊样品分析时的测试结果，包括按需要对原方法进行改进或对各类干扰元素的干扰评估和排除方法研究；第 12 章分三节介绍了水分测定的三种常用方法；第 13 章分九节介绍了本实验室进行的物理常数的测试方法。

希望本书对专业工作者和学生有所帮助。

王约伯、高敏

2012 年 10 月

王约伯、高敏

2012 年 10 月

致 谢

诚挚感谢中国有机微量分析的创始人庄长恭先生，是他在1950年创建了有机微量分析实验室，并建立了中国最早的有机微量分析方法。

感谢早期给予实验室亲切关注和无私指导的黄鸣龙、汪猷、黄耀曾先生以及不断在各领域各阶段对有机分析热切关注的本所院士们，他们的亲临指导和严格要求给上海有机化学研究所的有机元素微量定量分析奠定了坚实的根基。感谢上海有机化学研究所的历届所长，他们对元素分析的支持推动了本所有机元素微量定量分析的不断发展。

衷心感谢分析化学研究室的历届室主任胡振元、聂崇实、邓炎、郭寅龙和康经武，元素分析实验室的历任课题组组长胡振元、刘亮和朱叔韬，他们带领科研工作者致力于元素微量分析的研究和实践，通过不懈努力积累了丰富的经验，为本书的编写提供了丰富的素材。

王约伯、高 敏
2012年11月8日

目 录

第 1 章 微量天平的安置和使用	1
1.1 微量化学天平的主要指标	1
1.1.1 灵敏度与分度值	1
1.1.2 精密度	2
1.1.3 精确度/准确度	2
1.2 微量化学天平的历史和发展	3
1.3 微量电子天平的结构及工作原理	4
1.4 微量电子天平的安置	5
1.4.1 制作专用的稳定的天平台	5
1.4.2 减少气流对天平的影响	7
1.4.3 控制温度、湿度对天平的影响	8
1.4.4 必要时需要有抗磁性和抗静电保护装置	8
1.5 微量分析天平维护、保养和使用注意事项	8
参考文献	9
第 2 章 有机微量分析中样品的称量与制样技术	10
2.1 样品的要求	10
2.2 称量容器	10
2.3 称样量的选择	11
2.4 样品的称量和制样技术	11
2.4.1 碳、氢、氮、氧元素的分析	11
2.4.2 硫、氯、溴、碘和氟元素的分析	12
2.4.3 磷元素的分析	13
2.5 天平的使用	14
参考文献	14
第 3 章 有机物中碳、氢、氮元素的分析——全自动元素分析法/CHN 模式	16
3.1 元素分析仪的产生和发展	16
3.1.1 元素分析经典方法阶段	16
3.1.2 催化剂性能改进阶段	17
3.1.3 元素分析的自动化阶段	17

3.2	方法原理	20
3.3	试剂与易耗品	20
3.4	仪器	21
3.5	样品及称量	27
3.6	分析步骤	28
3.7	仪器校验	31
3.7.1	空白值的测定	32
3.7.2	仪器校正曲线的绘制和定量计算方法介绍	32
3.7.3	标准物质的测试	33
3.7.4	重复性测试	33
3.7.5	线性测试	33
3.7.6	适应性测试	34
3.8	不确定度评估	35
3.8.1	不确定度各分量的评估	35
3.8.2	合成标准不确定度	37
3.8.3	扩展不确定度评定	37
3.9	分析结果的表述	38
3.10	安全注意事项	38
3.11	应用实例与方法改进	38
3.11.1	一般的非杂元素有机物	38
3.11.2	吸湿性、挥发性及带结晶水样品	39
3.11.3	甾体有机物	40
3.11.4	含金属和过渡金属的有机物	40
3.11.5	含硅有机物	41
3.11.6	含磷、硼的有机物	42
3.11.7	含氟有机物	44
3.11.8	吸湿厌氧样品	47
3.11.9	石油、油品类	48
3.11.10	碳纤维、焦炭类	49
3.11.11	氘代有机物	49
3.11.12	高氮有机物	50
3.12	最新发展	51
	参考文献	54
第4章	有机物中氧元素的分析——全自动元素分析仪法/O模式	55
4.1	方法原理	55
4.2	试剂与易耗品	56

4.3	仪器	56
4.4	样品及称量	61
4.5	分析步骤	61
4.6	仪器校验	65
4.6.1	空白值的测定	65
4.6.2	仪器的校正曲线的绘制和定量计算方法介绍	65
4.6.3	标准物质的测试	66
4.6.4	重复性测试	66
4.6.5	线性测试	66
4.6.6	适应性测试	67
4.7	不确定度评估	67
4.7.1	不确定度各分量的评估	67
4.7.2	合成标准不确定度	69
4.7.3	扩展不确定度评定	70
4.8	分析结果的表述	70
4.9	安全注意事项	70
4.10	应用实例与方法改进	70
	参考文献	71
第5章	有机物中硫元素的分析——氧瓶燃烧-高氯酸钡滴定法	72
5.1	方法原理	72
5.2	仪器与装置	72
5.3	试剂	73
5.4	样品及称量	73
5.5	实验方法	74
5.6	线性范围	76
5.7	不确定度评估	78
5.7.1	数学模型	78
5.7.2	不确定度来源分析	78
5.7.3	各分量不确定度的分析	78
5.7.4	测量结果的合成不确定度	82
5.7.5	扩展不确定度评定	82
5.8	分析结果的表述	82
5.9	安全注意事项	82
5.10	应用实例与方法改进	83
5.10.1	pH值的适宜性评估	83
5.10.2	国产指示剂与进口指示剂的比较	83

5.10.3	氟对硫含量测定的影响	83
5.10.4	磷对硫含量测定的影响	84
5.10.5	金属对硫含量测定的影响	88
	参考文献	94
第6章	有机物中氯、溴元素的分析	96
6.1	氧瓶燃烧-银电量法	96
6.1.1	工作原理	96
6.1.2	仪器与装置	96
6.1.3	试剂	98
6.1.4	实验方法	98
6.1.5	方法评估和分析实例	98
6.2	氧瓶燃烧-硝酸汞滴定法	99
6.2.1	方法原理	100
6.2.2	仪器与装置	100
6.2.3	试剂	100
6.2.4	样品及称量	101
6.2.5	实验方法	101
6.2.6	线性范围	103
6.2.7	不确定度评估	106
6.2.8	分析结果的表述	111
6.2.9	安全注意事项	111
6.2.10	应用实例与方法改进	111
	参考文献	121
第7章	有机物中碘元素的分析	122
7.1	氧瓶燃烧-碘量法	122
7.1.1	方法原理	122
7.1.2	仪器与装置	122
7.1.3	试剂	122
7.1.4	样品及称量	123
7.1.5	实验方法	124
7.1.6	分析结果的表述	125
7.1.7	安全注意事项	125
7.2	氧瓶燃烧-电位滴定法	126
7.2.1	方法原理	126
7.2.2	仪器与装置	126
7.2.3	试剂	126

7.2.4	样品及称量	127
7.2.5	实验方法	127
7.2.6	方法评估	128
7.2.7	不确定度评估	129
7.2.8	分析结果的表述	133
7.2.9	安全注意事项	133
参考文献		133
第8章 有机物中氟元素的分析——氧瓶燃烧-硝酸钍滴定法		134
8.1	方法原理	134
8.2	仪器与装置	134
8.3	试剂	135
8.4	样品及称量	136
8.5	实验方法	136
8.6	线性范围	137
8.7	不确定度评估	139
8.7.1	氟含量的定量数学模型	139
8.7.2	不确定度来源分析	139
8.7.3	各分量不确定度的分析	140
8.7.4	测量结果的合成不确定度	142
8.7.5	扩展不确定度评定	143
8.8	分析结果的表述	143
8.9	安全注意事项	143
8.10	应用实例与方法改进	143
8.10.1	一般含氟有机物中氟的测定	144
8.10.2	氯对氟含量测定的影响	144
8.10.3	溴、碘对氟含量测定的影响	146
8.10.4	硫对氟测定的影响	148
8.10.5	磷对氟测定的影响	150
8.10.6	硼、硅对氟测定的影响	151
8.10.7	金属离子对氟测定的影响	152
8.10.8	含有干扰元素的含氟有机物中氟质量分数的测定实例	154
参考文献		155
第9章 有机物中磷元素的分析——磷钒钼黄比色法		156
9.1	方法原理	157
9.2	仪器与装置	158
9.3	试剂	158

9.4 样品及称量	159
9.5 实验方法	159
9.6 线性范围	160
9.7 不确定度评估	161
9.7.1 数学模型	161
9.7.2 不确定度来源分析	161
9.7.3 各分量不确定度的分析	161
9.7.4 合成标准不确定度	165
9.7.5 扩展不确定度评定	165
9.8 分析结果的表述	165
9.9 安全注意事项	165
9.10 应用实例与方法改进	165
9.10.1 一般含磷有机物中磷的测定	166
9.10.2 卤族元素对磷测定的影响	166
9.10.3 硫对磷测定的影响	167
9.10.4 硅对磷测定的影响	167
9.10.5 碱金属对磷测定的影响	168
9.10.6 过渡金属对磷测定的影响	168
9.10.7 稀土金属对磷测定的影响	172
参考文献	172
第10章 微量及痕量金属与部分非金属元素的分析——原子吸收分光光度法	173
10.1 方法原理	173
10.2 试剂与装置	173
10.3 仪器	174
10.4 实验方法	177
10.4.1 测试方法的建立	177
10.4.2 仪器标准操作	181
10.4.3 测定方法的定量性能考察	182
10.4.4 标准曲线的绘制	182
10.4.5 样品试液的测定	183
10.5 线性范围	183
10.6 不确定度评估	183
10.6.1 火焰原子吸收分光光度法	184
10.6.2 石墨炉原子吸收分光光度法	187
10.7 分析结果的表述	187