

卫生部规划教材

全国高等医药院校教材

供药类专业用

分析化学

第四版

下册

孙毓庆 主编

人民卫生出版社



全国高等医药院校教材

供药学类专业用

分 析 化 学

第 四 版

下 册

(仪器分析)

孙毓庆 主编

编 者 (以姓氏笔画为序)
孙毓庆 (沈阳药科大学)
李发美 (沈阳药科大学)
李章万 (华西医科大学)
吴玉田 (第二军医大学)
郑斯成 (北京医科大学)
郁韵秋 (上海医科大学)
胡育筑 (中国药科大学)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学 下册/孙毓庆主编·-4版·-北京:人民卫生出版社,1999
ISBN 7-117-03315-0

I. 分… II. 孙… III. 分析(化学)-分析方法 IV. 0652

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 33655 号

分 析 化 学
第 四 版
下 册
(仪 器 分 析)

主 编:孙毓庆

出版发行:人民卫生出版社(中继线 67616688)

地 址:(100078)北京市丰台区方庄芳群园3区3号楼

网 址:<http://www.pmph.com>

E-mail: pmph@pmph.com

印 刷:三河市潮河印刷厂

经 销:新华书店

开 本:787×1092 1/16 印张:21.75

字 数:494千字

版 次:1986年11月第1版 2000年7月第4版第15次印刷

印 数:100 951—104 950

标准书号:ISBN 7-117-03315-0/R·3316

定 价:20.00元

著作权所有,请勿擅自用本书制作各类出版物,违者必究

(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

全国高等医药院校药学专业 第四轮规划教材修订说明

为适应我国高等药学教育的改革和发展,在总结前三轮药学专业教材编写经验的基础上,卫生部教材办公室于1996年9月决定进行第四轮教材修订,根据药学专业的培养目标,确定了第四轮教材品种和修订的指导思想,药学本科教育的培养对象是从事一般药物制剂、鉴定及临床合理用药等工作的药师,教材修订应紧紧围绕培养目标,突出各学科的基本理论、基本知识,同时又反映学科的新进展。该套教材可供药学及相关专业选用。全套教材共22种,均经卫生部聘任的全国药学专业教材评审委员会审定。教材目录如下:

- | | | | |
|------------------|--------|-----------------|--------|
| 1. 高等数学(第三版) | 毛宗秀 主编 | 11. 药理学(第四版) | 李 端 主编 |
| 2. 医药数理统计方法(第三版) | 刘定远 主编 | 12. 药物分析(第四版) | 刘文英 主编 |
| 3. 物理学(第三版) | 王鸿儒 主编 | 13. 药用植物学(第三版) | 郑汉臣 主编 |
| 4. 物理化学(第四版) | 侯新朴 主编 | 14. 生药学(第三版) | 郑俊华 主编 |
| 5. 无机化学(第三版) | 许善锦 主编 | 15. 药物化学(第四版) | 郑 虎 主编 |
| 6. 分析化学(第四版) | 孙毓庆 主编 | 16. 药剂学(第四版) | 毕殿洲 主编 |
| 7. 有机化学(第四版) | 倪沛洲 主编 | 17. 天然药物化学(第三版) | 姚新生 主编 |
| 8. 人体解剖生理学(第四版) | 龚茜玲 主编 | 18. 中医学基础(第四版) | 李向中 主编 |
| 9. 微生物学与免疫学(第四版) | 李明远 主编 | 19. 药事管理学(第二版) | 吴 蓬 主编 |
| 10. 生物化学(第四版) | 吴梧桐 主编 | 20. 生物药剂学与药代动力学 | 梁文权 主编 |
| | | 21. 分子生物学基础 | 史济平 主编 |
| | | 22. 药学英语(第二版) | 胡廷熹 主编 |

以上教材均由人民卫生出版社出版。

卫生部教材办公室

全国药学专业教材第二届评审委员会

主任委员:彭 司 勋

副主任委员:郑 虎

委员(以姓氏笔画为序)

王 夔 安登魁 李万亥 邹立家

郑俊华 胡昌奇 姚新生 梁文权

秘 书:翁玲玲 冉 兰

第四版《分析化学》编写说明

本书第三版自 1992 年出版以来,通过多次重印及 6 年的教学实践,已取得了预期的效果。由于医药科学的发展和教学改革的需要,以国家教委 1991 年颁发的《全国普通高等学校药学专业(四年制)〈分析化学〉课程基本要求》、卫生部教材办公室下发的《关于修订药学专业第四轮教材的几点意见》等文件及 1997 年 6 月全国高等医药院校药学专业教材评审委员会第二届第三次会议暨第四轮规划教材主编人会议精神为依据,并采纳了使用本教材近 30 所医药院校同行的建议与意见,对第三版教材进行了修订。

在修订中,认真贯彻“教育必须为现代化建设服务”;“为培养目标服务,以提高教材质量为目标”;强调“三基”(基本内容、基本理论与基本技能)和“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性与适用性);减轻学生负担过重和把教材分为“掌握、熟悉与了解”三个层次等原则,并汲取了第三版教材的精华,删繁就简、削枝强干、订正错误,按 180 学时修编(第三版按 210 学时编写,第四版比第三版约删减 18 万字)。

在第四版教材中,主要做了如下变动:删去第三版中的定量分析操作一般步骤及流动注射分析法两章。定量分析操作一般步骤的内容将移至与本教材配套的《分析化学实验》中;流动注射分析法虽是很有发展前途的分析方法,但使用本教材的多数学校不讲此内容,故删去。近年来,分析化学飞速发展,新方法层出不穷,考虑本教材是跨世纪教材并遵循向生命科学适当倾斜的原则,在篇幅允许的范围内适当增加了一些新内容,如生命科学研究的有力手段——毛细管电泳法等。计算分光光度法的篇幅,也比第三版有所扩充。

修订后,全书共 21 章,上篇为化学定量分析法,下篇为仪器分析法。考虑使用上的方便,仍分上、下两册。上册 9 章,含绪论、误差和分析数据处理及化学定量分析;下册 12 章,为仪器分析部分。

第四版教材由孙毓庆(主编)、李发美、李章万、吴玉田、郑斯成、郁韵秋及胡育筑等同志共同编写。黄跃生与邸欣同志先后任编写组秘书,并参加了第 13 章的编写工作。在编写中得到原编写组同志的帮助,并得到中国药科大学、第二军医大学刘荔荔、沈阳药科大学王东援、班允东、孙国祥;天津医科大学王安等诸多同志的大力支持,一并致谢。

书中的错误与不当之处,恳请读者批评指正。

1998 年 6 月

目 录

仪器分析	1
概述	1
第十章 电位法及永停滴定法	3
第一节 电化学分析概述	3
第二节 电位法的基本原理	4
一、相界电位与(金属)电极电位	4
二、化学电池	4
三、指示电极与参比电极	5
(一) 指示电极	6
(二) 参比电极	6
四、液接电位	8
五、可逆电极和可逆电池	8
六、电极电位的测量	8
第三节 直接电位法	9
一、氢离子活度的测定	9
(一) 玻璃电极	9
(二) 测量原理和方法	11
(三) 测量误差和注意事项	12
(四) pH 计	12
(五) 应用	13
(六) 复合 pH 电极	13
二、其它阴、阳离子浓度的测定	13
(一) 离子选择电极	14
(二) 测量方法	20
(三) 测量的准确度	21
第四节 电位滴定法	22
一、确定电位滴定终点的方法	22
(一) $E-V$ 曲线法	23
(二) $\Delta E/\Delta V-\bar{V}$ 曲线法	23
(三) $\Delta^2 E/\Delta V^2-V$ 曲线法	23
二、应用与示例	24
(一) 酸碱滴定	24
(二) 沉淀滴定	24
(三) 氧化还原滴定	25
(四) 配位滴定	25
(五) 非水溶液滴定	26
第五节 永停滴定法	26

一、基本原理	26
二、方法	28
三、应用与示例	28
思考题	29
习题	29
参考资料	31
第十一章 光谱分析法概论	32
第一节 电磁辐射及其与物质的相互作用	32
(一) 电磁辐射和电磁波谱	32
(二) 电磁辐射与物质的相互作用	33
第二节 光学分析法的分类	34
(一) 光谱法与非光谱法	34
(二) 原子光谱法与分子光谱法	34
(三) 吸收光谱法与发射光谱法	36
(四) 质谱法	37
第三节 光谱分析仪器	37
(一) 辐射源	38
(二) 分光系统	38
(三) 辐射的检测	38
第四节 发展概况	39
第十二章 紫外-可见分光光度法	40
第一节 紫外-可见吸收光谱中的一些基本概念	40
(一) 跃迁类型	40
(二) 紫外-可见吸收光谱中一些常用术语	42
(三) 吸收带及其与分子结构的关系	43
(四) 影响吸收带的因素	45
第二节 基本原理	47
(一) Lambert-Beer 定律	47
(二) 偏离 Beer 定律的因素	48
第三节 紫外-可见分光光度计	52
(一) 主要部件	52
(二) 分光光度计的光学性能与类型	55
(三) 分光光度计的校正	57
第四节 定性分析方法与纯度检测	58
(一) 定性鉴别	58
(二) 纯度检测	59
第五节 定量分析方法	61
一、单组分样品的定量方法	61
(一) 吸光系数法	61
(二) 标准曲线法	61
(三) 对照法	62

二、多组分样品的定量方法——计算分光光度法	62
(一) 双波长法	65
(二) 系数倍率法	65
(三) 三波长法	66
(四) 偏最小二乘法	67
(五) 卡尔曼滤波法	68
(六) 导数光谱法	69
(七) 褶合光谱法简介	71
三、光电比色法	74
第六节 有机化合物分子结构研究简介	75
(一) 有机化合物的紫外吸收光谱	75
(二) 有机化合物结构的研究	78
第七节 应用与示例	79
(一) 双波长法测定双嘧啶片中甲氧苄啶 (TMP) 的含量	79
(二) 导数光谱法定性和定量分析示例	79
(三) 吸光度法求盐酸吡哆辛 (维生素 B ₆) 的 pK _a 值	80
思考题	81
习题	81
参考资料	82
第十三章 荧光分析法	83
第一节 概述	83
第二节 基本原理	83
一、分子荧光的发生过程	83
(一) 荧光与磷光	83
(二) 激发光谱与发射光谱	86
二、分子结构与荧光的关系	87
(一) 荧光寿命和荧光效率	87
(二) 分子结构与荧光的关系	88
三、影响荧光强度的外部因素	90
第三节 定量分析方法	92
一、荧光强度与荧光物质浓度的关系	92
二、定量分析方法	93
第四节 仪器与荧光分析新技术	94
一、仪器	94
(一) 荧光分光光度计	94
(二) 仪器的校正	94
二、荧光分析新技术简介	95
第五节 应用与示例	96
一、有机化合物的荧光分析	96
二、无机化合物的荧光分析	97
三、应用实例	98
思考题	99

习题	99
参考资料	99
第十四章 红外分光光度法	100
第一节 概述	100
(一) 红外线的区划	100
(二) 红外吸收光谱的表示方法	100
(三) 红外吸收光谱与紫外吸收光谱的区别	101
(四) 用途	102
第二节 基本原理	102
一、振动能级与振动光谱	102
二、振动形式	103
(一) 伸缩振动	103
(二) 弯曲振动	104
(三) 振动自由度	105
三、基频峰与泛频峰	106
(一) 基频峰	106
(二) 泛频峰	107
四、特征峰与相关峰	108
(一) 特征峰 (特征频率)	108
(二) 相关峰	110
五、吸收峰的位置	110
(一) 基本振动频率	110
(二) 影响因素	112
(三) 特征区与指纹区	113
六、吸收峰的强度	114
第三节 典型光谱	115
一、脂肪烃类	115
二、芳香烃类	117
三、醚、醇与酚类	118
四、羰基化合物	119
(一) 酮、醛及酰氯类化合物	119
(二) 酸、酯及酸酐类化合物	121
五、含氮化合物	123
(一) 酰胺类化合物	123
(二) 胺类化合物	123
(三) 硝基化合物	123
第四节 红外分光光度计及制样	124
一、光栅红外分光光度计	124
二、干涉分光型红外分光光度计 (FT-IR)	126
三、仪器性能	127
四、制样	127
(一) 固态样品	128

(二) 液态样品	128
第五节 应用与示例	128
一、光谱解析方法	128
(一) 样品的来源和性质	128
(二) 光谱解析的几种情况	129
(三) 光谱解析程序	129
二、光谱解析示例	130
思考题	133
习题	134
参考资料	135
第十五章 原子吸收分光光度法	136
第一节 概述	136
第二节 基本原理	138
一、原子的量子能级和能级图	138
二、原子在各能级的分布	139
三、原子吸收线的形状	140
四、原子吸收值与原子浓度的关系	142
五、灵敏度和检出限	143
第三节 原子吸收分光光度计	144
一、仪器的主要部件	144
(一) 光源	144
(二) 原子化器	145
(三) 单色器	147
(四) 检测系统	147
二、原子吸收分光光度计的类型	147
第四节 实验技术	148
(一) 样品处理	148
(二) 测定条件的选择	149
(三) 干扰及其抑制	150
(四) 定量分析方法	152
第五节 应用与示例	152
(一) 直接测定法	152
(二) 间接测定法	153
思考题	153
习题	153
参考资料	154
第十六章 核磁共振波谱法	155
第一节 概述	155
第二节 基本原理	157
一、原子核的自旋	157
二、原子核的共振	158

三、弛豫历程	161
第三节 化学位移	161
一、局部抗磁屏蔽效应	161
二、化学位移的表示	162
三、化学位移的影响因素	163
四、质子化学位移的计算	166
第四节 自旋偶合和自旋系统	168
一、自旋偶合与自旋分裂	168
二、自旋系统	172
第五节 核磁共振氢谱的解析方法与示例	175
(一) 送样要求	175
(二) 解析顺序	175
(三) 解析示例	176
第六节 核磁共振碳谱简介	178
思考题	180
习题	181
参考资料	183
第十七章 质谱法	184
第一节 概述	184
第二节 质谱仪及其工作原理	185
一、样品的导入与离子源	185
(一) 样品导入系统	185
(二) 离子源	185
二、质量分析器	187
三、离子检测器和质谱	189
四、质谱仪的主要性能指标	190
第三节 离子类型	191
(一) 分子离子	191
(二) 碎片离子	191
(三) 同位素离子	191
(四) 亚稳离子	192
(五) 阳离子的裂解类型	193
第四节 分子式的测定	195
(一) 分子离子峰的确证	195
(二) 分子量的测定	196
(三) 分子式的确定	197
第五节 几类有机化合物的质谱	197
(一) 烃类	197
(二) 醇类	199
(三) 醛与酮类	200
(四) 酸与酯类	201

第六节 应用与示例	201
(一) 解析顺序	201
(二) 解析示例	202
思考题	203
习题	204
参考资料	205
第十八章 色谱分析法概论	206
第一节 概述	206
第二节 色谱法的基本原理	207
一、色谱过程	207
二、基本类型色谱法的分离机制	208
三、分配系数与保留行为的关系	210
第三节 色谱法的发展趋势	212
参考资料	213
第十九章 经典液相色谱法	214
第一节 概述	214
第二节 经典柱色谱法	214
一、液-固吸附柱色谱法	214
(一) 分离原理	214
(二) 吸附剂的性质	215
(三) 吸附剂和流动相的选择	216
二、离子交换柱色谱法	217
(一) 离子交换树脂及其性能	217
(二) 离子交换色谱法的分离原理	218
第三节 薄层色谱法	218
一、分类和原理	218
(一) 吸附薄层色谱法	219
(二) 其他薄层色谱法	219
二、薄层色谱参数	220
(一) 定性参数	220
(二) 相平衡参数	220
(三) 分离参数	221
三、吸附薄层色谱法	222
(一) 吸附剂	222
(二) 薄层板的制备	222
(三) 吸附薄层色谱的展开剂	223
(四) 点样与展开	224
四、定性与定量分析方法	225
(一) 定位方法	225
(二) 定性分析方法	226
(三) 定量分析方法	226

五、高效薄层色谱法	227
六、薄层扫描法简介	228
(一) 基本原理	228
(二) 定量分析方法	230
第四节 纸色谱法	231
一、基本原理	231
(一) R_f 值与分配系数的关系	231
(二) 影响 R_f 值的因素	231
二、实验方法	232
第五节 应用与示例	233
一、薄层色谱法应用示例	233
二、经典柱色谱法应用示例	234
思考题	235
习题	235
参考资料	236
第二十章 气相色谱法	237
第一节 概述	237
第二节 基本理论	238
一、基本概念	238
二、等温线	240
三、塔板理论	241
(一) 基本假设	241
(二) 二项式分布	241
(三) 正态分布	243
(四) 理论塔板高度和理论塔板数	244
四、Van Deemter 方程式	244
第三节 色谱柱	246
一、固定液	247
(一) 对固定液的要求	247
(二) 固定液的分类	247
(三) 固定液的选择	248
二、载体	249
三、气-固色谱填充柱	250
四、毛细管色谱柱	250
(一) 毛细管色谱柱的分类	250
(二) 开管毛细管柱与一般填充柱的比较	251
第四节 检测器	252
一、热导检测器	252
(一) 检测原理	252
(二) 载气的选择	253
二、氢焰离子化检测器	254
三、电子捕获检测器	255

四、检测器的性能指标	255
(一) 噪声和漂移	255
(二) 灵敏度	256
(三) 检测限	256
第五节 分离条件的选择	257
一、分离方程式	257
二、实验条件的选择	258
第六节 定性定量分析方法	259
一、定性分析方法	259
二、定量分析方法	261
(一) 峰面积的计算	261
(二) 定量校正因子	261
(三) 定量方法	262
第七节 应用与示例	265
一、合成药物分析	265
二、中药成分研究	266
三、复方制剂分析	266
四、体内药物分析	267
五、衍生化气相色谱法	267
思考题	268
习题	268
参考资料	270
第二十一章 高效液相色谱法	272
第一节 概述	272
第二节 高效液相色谱法的分类与基本原理	273
一、高效液相色谱法的分类	273
二、基本原理	274
(一) Van Deemter 方程式	274
(二) Giddings 偶合式简介	276
第三节 各类高效液相色谱法	277
一、液-固吸附色谱法	277
二、液-液分配色谱法	277
三、化学键合相色谱法	278
(一) 反相键合相色谱法	278
(二) 正相键合相色谱法	279
(三) 离子对色谱法	279
(四) 离子抑制色谱法	280
四、其它色谱法	281
第四节 固定相	282
(一) 液-固色谱固定相	282
(二) 化学键合相	283
(三) 其它固定相	284

第五节 流动相 (溶剂系统)	285
(一) Snyder 溶剂分类法	286
(二) 溶剂系统的四面体优化法	288
(三) 洗脱方式	290
第六节 高效液相色谱仪	291
一、输液泵	291
二、色谱柱与进样器	292
三、检测器	293
(一) 紫外检测器	294
(二) 荧光检测器	295
(三) 蒸发光散射、化学发光及安培检测器	296
(四) 仪器性能指标	297
第七节 定性、定量分析方法及应用与示例	297
一、定性分析方法	297
二、定量分析方法	297
三、应用与示例	299
(一) 多环芳烃的分析	299
(二) 萘环类抗生素的分析	300
(三) 磺胺类药物的分析	301
(四) 氨基酸的分析	301
第八节 高效毛细管电泳法简介	301
一、基本原理	302
(一) 仪器	302
(二) 电泳和电泳淌度	303
(三) 电渗和电渗淌度	303
(四) 表观淌度	304
(五) 理论塔板数	305
二、实验方法	305
三、分离类型及应用	307
(一) 毛细管区带电泳	307
(二) 胶束电动毛细管色谱	308
(三) 毛细管凝胶电泳	309
思考题	309
习题	309
参考资料	310
附录一 计算分光光度法基础知识	311
附录二 主要基团的红外特征吸收峰	313
附录三 各种质子的化学位移	320
附录四 质谱中常见中性碎片与碎片离子	323
附录五 气相色谱法用表	325
附录六 液相色谱法用表	329

仪器分析

概 述

根据被测物质的某种物理性质与组分的关系，不经化学反应直接进行定性或定量分析的方法，叫做物理分析 (physical analysis)，如光谱分析法等。根据被测物质在化学变化中的某种物理性质与组分之间的关系，进行定性或定量分析的方法叫做物理化学分析 (physicochemical analysis) 如电位分析法及比色法等。由于进行物理和物理化学分析时，大都需要精密仪器，故这类分析方法又称为仪器分析 (instrumental analysis)。仪器分析是灵敏、快速、微量、准确的分析方法，发展很快，应用很广。仪器分析法主要包括电化学分析、一般光学分析、光谱分析、质谱分析、色谱分析、放射化学分析及流动注射分析法等。现按本教材所含内容，简要介绍如下：

电化学分析 电化学分析法可分为电导分析、电位分析及电解分析三类方法。电位分析及电解分析是利用被测物质在溶液中进行电化学反应，检测所产生的电位或电量变化，进行定量、定性分析，属于物理化学分析方法。电导分析法则测量溶液的导电性能进行定量分析的，并未发生电化学反应，纯属物理分析方法。因为不论研究电池反应或是电解反应，都离不开溶液的导电问题，因此习惯上也把它算为电化学分析方法之一 (详见第十章概述)。

光学分析 可分为非光谱法及光谱法两大类方法。

非光谱法 (或称一般光学分析法) 检测被测物质的某种物理光学性质，进行定量、定性分析的方法。如折射法、旋光法、圆二色散法及浊度法等。

光谱法 利用物质的光谱特征，进行定性、定量及结构分析的方法称为光谱法或光谱分析法。按物质能级跃迁的方向，可分为吸收光谱法 (如紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收分光光度法、核磁共振波谱法等) 及发射光谱法 (如原子发射光谱及荧光分光光度法等)。按能级跃迁类型，可分为电子光谱、振动光谱及转动光谱等类别。按发射或吸收辐射线的波长顺序，分为 γ 射线、X 射线、紫外、可见及红外光谱法、微波谱法以及电子自旋共振波谱法、核磁共振波谱法等。按被测物质对辐射吸收的检测方法的差别 (在明背景下检测吸收暗线或是在暗背景下检测共振明线) 可分为吸收光谱法与共振波谱法两类。按被测物质粒子的类型，可分为原子光谱、分子光谱及核磁共振波谱等。有关光谱分析的分类及进展详见第十一章。

色谱分析 按物质在固定相与流动相间分配系数的差别而进行分离、分析的方法称为色谱分析法。按流动相的分子聚集状态分为液相色谱、气相色谱及超临界流体色谱法等。按分离原理可分为吸附、分配、空间排斥、离子交换、亲合及手性色谱法等诸多类别。按操作形式可分为柱色谱法及平板色谱法等。液相色谱法按固定相的性能、流动相输送压力及是否具有在线检测装置等，分为经典与高效液相色谱法两大类。色谱法已成为应用最广、药典收载最多的一类分析方法。毛细管电泳法的柱效可高达 $10^7 m^{-1}$ ，已成为生命科学研究的最重要方法之一。具体分类与进展详见第十八章。

