

经卫生部教材评审委
员会审订的规划教材

高等医药院校教材
供药学类专业用

分析化学

第三版
下册

孙毓庆 主编

人民卫生出版社



(京)新登字081号

分析化学

下册

(第三版)

孙毓庆 主编

人民卫生出版社出版

(北京市崇文区天坛西里 10 号)

人民卫生出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米16开本 24 $\frac{1}{2}$ 印张 4 插页 565千字

1986年11月第1版 1994年9月第3版第9次印刷

印数: 60 251—67 450

ISBN 7-117-00012-0/R·13 定价: 13.70元

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究。

ISBN 7-117-00012-0



9 787117 000123 >

说 明

这套“普通高等教育医药类规划教材”是卫生部组织编写的规划教材。初版始于1978年，迄1983年出齐。1985年至1989年进行了第二轮修订。这次第三轮修订工作是1990年开始的。由于出版单位和课程设置的变动，故新版教材的版次略有不同，多数为第三版，少数为二版和一版，请读者注意。本教材紧密结合药学专业培养目标要求，着重基础理论基本知识，亦反映本学科的新发展。本教材可供药学及相关专业选用。全套教材现为19种，均经卫生部聘任的全国药学专业教材评审委员会审定。教材名录如下：

- | | | | |
|----|-----------------|-----|----|
| 1 | 《高等数学》(第二版) | 方积乾 | 主编 |
| 2 | 《医药数理统计方法》(第二版) | 方积乾 | 主编 |
| 3 | 《物理学》(第二版) | 王鸿儒 | 主编 |
| 4 | 《物理化学》(第三版) | 鲁纯素 | 主编 |
| 5 | 《无机化学》(第二版) | 王 夔 | 主编 |
| 6 | 《分析化学》(第三版) | 孙毓庆 | 主编 |
| 7 | 《有机化学》(第三版) | 廖清江 | 主编 |
| 8 | 《人体解剖生理学》(第三版) | 钱粹文 | 主编 |
| 9 | 《微生物学》(第三版) | 王道若 | 主编 |
| 10 | 《生物化学》(第三版) | 陈琼华 | 主编 |
| 11 | 《药理学》(第三版) | 竺心影 | 主编 |
| 12 | 《药物分析》(第三版) | 安登魁 | 主编 |
| 13 | 《药用植物学》(第二版) | 沈联德 | 主编 |
| 14 | 《生药学》(第二版) | 徐国钧 | 主编 |
| 15 | 《药物化学》(第三版) | 李正化 | 主编 |
| 16 | 《天然药物学》(第二版) | 姚新生 | 主编 |
| 17 | 《药剂学》(第三版) | 奚念朱 | 主编 |
| 18 | 《中医学基础》(第三版) | 李向中 | 主编 |
| 19 | 《药事管理学》 | 吴 蓬 | 主编 |

以上教材均由人民卫生出版社出版，新华书店总店科技发行所发行。

全国药学专业教材评审委员会

主任委员：彭司勋

副主任委员：郑 虎

委 员：王 夔 安登魁 胡 晋

奚念朱 楼之岑 龙 焜

秘 书：翁玲玲

目 录

第十二章 光谱分析法通论	1
第一节 概述	1
一、光谱法与非光谱法	1
二、摄谱法与分光光度法	1
第二节 电磁辐射与电磁波谱	3
一、电磁辐射	3
二、电磁波谱	5
第三节 光谱法的分类	6
一、吸收光谱法	6
(一) 原子吸收光谱法	6
(二) 分子吸收光谱法	6
二、发射光谱法	9
(一) 原子发射光谱法	9
(二) 分子荧光和磷光光谱法	10
三、质谱法	10
第四节 发展概况	11
第十三章 紫外-可见分光光度法	12
第一节 基本原理	12
一、Beer-Lambert 定律	12
二、吸光系数和吸收光谱	14
(一) 吸光系数	14
(二) 吸收光谱	15
三、偏离 Beer 定律的因素	16
(一) 化学因素	16
(二) 光学因素	17
四、透光率测量误差	19
(一) 暗噪音	19
(二) 讯号噪音	20
第二节 紫外-可见分光光度计	20
一、主要部件	20
(一) 光源	20
(二) 单色器	21
(三) 吸收池	22
(四) 检测器	22
(五) 讯号处理与显示器	24
二、分光光度计的光学性能与类型	24

(一) 光学性能	24
(二) 几种光路类型	24
第三节 定性定量方法	26
一、定性鉴别	26
(一) 对比吸收光谱特征数据	26
(二) 对比吸光度(或吸光系数)的比值	27
(三) 对比吸收光谱的一致性	27
二、纯度检测	28
(一) 杂质检查	28
(二) 杂质的限量检测	28
三、单组分的定量方法	29
(一) 吸光系数法	29
(二) 标准曲线法	30
(三) 对照法	30
四、多组分的测定方法	30
(一) 解线性方程组法	31
(二) 双波长分光光度法	32
(三) 三波长法	34
(四) 导数光谱法	35
五、光电比色法	38
第四节 紫外吸收光谱与有机分子结构关系	40
一、基本概念	40
(一) 电子跃迁类型	40
(二) 紫外光谱中一些常用术语	41
(三) 吸收带	41
(四) 溶剂效应	43
二、有机化合物的紫外吸收光谱	44
(一) 饱和碳氢化合物	44
(二) 含孤立助色团和生色团的饱和化合物	44
(三) 共轭烯烃	45
(四) α , β 不饱和酮、醛、酸和酯	47
(五) 芳香族化合物	49
三、有机化合物结构的研究	53
(一) 从吸收光谱中初步推断官能团	53
(二) 异构体的推定	53
(三) 化合物骨架的推定	54
思考题	55
习题	55
参考资料	57
第十四章 荧光法	58
第一节 概述	58
第二节 基本原理	58

一、分子荧光的发生过程	58
(一) 荧光和磷光	58
(二) 激发光谱与荧光光谱	61
二、分子结构与荧光的关系	63
(一) 荧光物质的必要条件	63
(二) 分子结构与荧光	63
三、影响荧光的外界因素	65
第三节 荧光定量分析	67
一、荧光强度与浓度的关系	67
二、定量分析方法	68
第四节 仪器与技术	69
一、荧光计的主要部件	69
二、荧光计的类型	71
三、荧光分析新技术	73
第五节 应用与示例	74
一、有机化合物的荧光分析	74
二、无机化合物的荧光分析	76
三、应用实例	77
第六节 室温磷光法	78
思考题	79
习题	79
参考资料	80
第十五章 红外分光光度法	81
第一节 概述	81
第二节 基本原理	83
一、振动能级与振动光谱	83
二、振动形式	84
(一) 伸缩振动	84
(二) 弯曲振动	86
(三) 振动自由度	87
三、基频峰与泛频峰	88
(一) 基频峰	88
(二) 泛频峰	89
四、特征峰与相关峰	90
(一) 特征峰 (特征频率)	90
(二) 相关峰	91
五、吸收峰的位置	91
(一) 基本振动频率	91
(二) 影响因素	94
(三) 特征区与指纹区	96
六、吸收峰的强度	97
第三节 典型光谱	98

一、脂肪烃类	98
二、芳烃类	101
三、醚、醇与酚类	102
四、羰基化合物	103
(一) 酮、醛及酰氯类化合物	103
(二) 酸、酯及酸酐类化合物	105
五、含氮化合物	107
(一) 酰胺类	107
(二) 胺类化合物	107
(三) 硝基化合物	108
第四节 红外分光光度计及制样	109
一、光栅红外分光光度计	109
(一) 主要部件	109
(二) 工作原理	111
二、干涉分光型红外分光光度计 (FT-IR) 简介	112
三、仪器性能	113
四、制样	114
(一) 固态样品	114
(二) 液态样品	114
第五节 应用与示例	115
一、光谱解析方法	115
(一) 样品的来源和性质	115
(二) 光谱解析的几种情况	116
(三) 光谱解析程序	116
二、光谱解析示例	118
思考题	121
习题	122
参考资料	126
第十六章 原子吸收分光光度法	127
第一节 概述	127
第二节 原理	129
一、原子的量子能级和能级图	129
二、原子在各能级的分布	131
三、原子吸收线的形状	133
四、原子吸收值与原子浓度的关系	134
第三节 原子吸收分光光度计	136
一、仪器的主要部件	137
(一) 光源	137
(二) 原子化器	137
(三) 单色器	140
(四) 检测系统	140
二、原子吸收分光光度计的类型	140

第四节 实验技术	141
一、样品处理	141
二、测定条件的选择	142
(一) 分析线	142
(二) 狭缝宽度	143
(三) 空心阴极灯的工作电流	143
(四) 原子化条件的选择	143
(五) 试样量	143
三、干扰及其抑制	143
(一) 电离干扰	144
(二) 物理干扰	144
(三) 光学干扰	144
(四) 化学干扰	145
四、灵敏度和检出限	145
五、定量分析方法	146
(一) 标准曲线法	146
(二) 标准加入法	146
(三) 内标法	147
第五节 应用与示例	147
一、直接测定法	147
二、间接测定法	148
思考题	148
习题	148
参考资料	149
第十七章 核磁共振波谱法	150
第一节 概述	150
第二节 基本原理	152
一、原子核的自旋	152
二、原子核的共振	154
三、弛豫历程	157
第三节 化学位移	157
一、局部抗磁屏蔽效应	157
二、化学位移的定义	158
三、化学位移的影响因素	159
四、质子化学位移的计算	163
第四节 自旋偶合和自旋系统	166
一、自旋偶合与自旋分裂	166
二、自旋系统	172
(一) 自旋系统的命名原则	172
(二) 一级图谱	173
(三) 二级图谱简介	173
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
(一) 一般观察	175
(二) 顺序	176
三、解析示例	176
第六节 核磁共振碳谱简介	180
一、概述	180
二、 ^{13}C -核磁共振方法	180
三、化学位移	182
四、图谱解析示例	184
思考题	186
习题	186
参考资料	189
第十八章 质谱法	190
第一节 概述	190
第二节 质谱仪及其工作原理	191
一、离子源	192
二、质量分析器	193
三、离子检测器和记录器	195
四、质谱仪的主要性能指标	195
五、质谱	195
第三节 离子类型	197
一、分子离子	197
二、碎片离子	197
三、重排离子	199
四、同位素离子	200
五、亚稳离子	202
六、其它离子	204
第四节 分子式的测定	204
一、分子离子峰的确认	204
二、分子量测定	205
三、分子式的确定	205
(一) 同位素峰强比法	205
(二) 精密质量法	208
第五节 几类有机化合物的质谱	209
一、烃类	209
二、醇类	211
三、醛、酮类	212
四、酸与酯	213
第六节 应用与示例	214
一、解析顺序	214
二、解析示例	214

思考题	217
习题	217
参考资料	219
第十九章 色谱分析法通论	221
第一节 概述	221
第二节 色谱法的基本原理	222
一、色谱过程	222
二、分配系数与保留行为的关系	223
三、基本类型色谱法的分离机制	224
(一) 分配色谱法	225
(二) 吸附色谱法	225
(三) 离子交换色谱法	226
(四) 空间排阻色谱法	226
第三节 色谱法的发展概况	227
第二十章 液相色谱法	229
第一节 柱色谱法	229
一、液-固吸附柱色谱法	229
(一) 吸附作用与吸附平衡	229
(二) 吸附等温线	230
(三) 吸附剂及其选择	230
(四) 流动相及其选择	233
二、离子交换柱色谱法	234
(一) 离子交换树脂与交换反应	234
(二) 交换平衡常数 (选择性系数)	235
(三) 离子交换树脂的性能	237
三、柱色谱的应用与示例	238
(一) 分离纯制	238
(二) 盐类的测定	238
第二节 薄层色谱法	239
一、基本原理	239
二、薄层色谱参数	240
(一) 定性参数	240
(二) 分离参数	241
三、薄层板的制备	241
(一) 吸附剂及其选择	241
(二) 铺板方法	242
四、展开剂的选择	243
五、点样与展开	247
(一) 点样	247
(二) 展开	248
六、定性与定量分析	249
(一) 定性分析	249

(二) 定量分析	250
第三节 薄层扫描法	251
一、薄层扫描仪光路图	251
二、吸光度-浓度曲线	251
三、扫描条件选择	253
(一) 测光方式	253
(二) 扫描方法	253
四、定量方法	254
(一) 外标一点法	254
(二) 外标两点法	254
第四节 纸色谱法	255
一、基本原理	255
(一) R_f 值与分配系数的关系	255
(二) 影响 R_f 值的因素	255
二、实验方法	256
第五节 应用与示例	257
一、薄层色谱法应用示例	257
(一) 判断合成反应进行的程度	258
(二) 天然药物成分的分离提纯	258
二、纸色谱法的应用示例	258
三、柱色谱法的应用示例	259
思考题	259
习题	260
参考资料	261
第二十一章 气相色谱法	262
第一节 概述	262
第二节 气相色谱法的基本理论	263
一、基本概念	263
二、塔板理论	267
(一) 基本假设	267
(二) 二项式分布	268
(三) 正态分布	271
(四) 理论塔板数	272
三、Van Deemter 方程式简介	272
第三节 色谱柱	274
一、固定液	275
(一) 对固定液的要求	275
(二) 固定液的分类	275
(三) 固定液的选择	277
二、载体	278
三、气-液色谱填充柱的制备	279
(一) 固定液的涂渍	279

(二) 固定相的老化	279
(三) 色谱柱的填充	280
四、气-固色谱填充柱	280
五、毛细管色谱柱简介	281
第四节 检测器	282
一、热导检测器	283
(一) 检测原理	283
(二) 载气的选择	284
(三) 使用热导检测器需注意的几个问题	285
二、氢焰离子化检测器	285
(一) 检测原理	285
(二) 离子化机理	286
(三) 使用氢焰检测器的几个注意事项	286
三、检测器的性能指标	286
(一) 灵敏度(应答值)	286
(二) 检测限(敏感度)	287
第五节 分离条件选择	287
一、分离度	287
二、实验条件的选择	289
第六节 定性与定量分析方法	290
一、定性分析	290
二、定量分析	294
(一) 峰面积测量	294
(二) 定量方法	295
第七节 应用与示例	299
一、微量水份的测定	299
二、有机溶剂残留量的测定	300
三、药品含量测定	300
四、中药成分研究	301
五、中成药中挥发成分的含量测定	302
六、尿液中的兴奋剂检测	302
(一) 仪器与分析条件	303
(二) 样品分析	303
思考题	303
习题	304
参考资料	307
第二十二章 高效液相色谱法	309
第一节 概述	309
第二节 基本原理	310
一、Van Deemter 方程式	310
(一) 在气相色谱法中的表现形式	310
(二) 在液相色谱法中的表现形式	310

二、Giddings 偶合式简介	312
第三节 各类高效液相色谱法	313
一、液-固吸附色谱法	314
二、液-液分配色谱法	314
(一) 正相液-液色谱法	314
(二) 反相液-液色谱法	315
(三) 离子对色谱法	315
(四) 离子抑制色谱法	316
第四节 固定相	317
(一) 液-固色谱固定相	317
(二) 液-液色谱固定相	319
(三) 离子交换剂	320
(四) 凝胶	320
第五节 流动相 (溶剂系统)	321
一、Snyder 溶剂分类	322
二、溶剂系统组成的三角形优化法	323
三、洗脱方式	326
第六节 仪器	326
一、输液泵	326
二、色谱柱与进样器	328
三、检测器	329
(一) 紫外检测器	329
(二) 其它检测器	330
第七节 定性、定量分析及其应用	331
一、定性分析方法	331
二、定量分析方法	331
三、应用与示例	333
(一) 多环芳烃的分析	333
(二) 类固醇激素的分析	333
(三) 萜环类抗生素的分析	333
(四) 结合型胆汁酸的分析	334
(五) 磺胺类药物的分析	336
思考题	336
习题	336
参考资料	337
第二十三章 流动注射分析	338
第一节 基本原理	339
一、分散过程	339
二、分散系数及影响因素	339
(一) 分散系数	339
(二) 影响分散系数的因素	340
(三) 分散系数的测定	341

第二节 流动注射分析装置	342
(一) 载流驱动系统	342
(二) 进样系统	342
(三) 混合反应系统	343
(四) 检测系统	344
第三节 流动注射分析技术	344
(一) 合并带法	344
(二) 停流法	345
(三) 流动注射溶剂萃取	346
(四) 流动注射滴定	346
第四节 定量分析与应用	347
(一) 定量分析	347
(二) 应用与示例	347
思考题	348
习题	348
参考资料	349
附录一 主要基团的红外特征吸收峰	350
附录二 各种质子的化学位移	358
附录三 质谱中常见中性碎片与碎片离子	365
附录四 气相色谱法用表	370
附录五 液相色谱法用表	376

第十二章 光谱分析法通论

第一节 概 述

一、光谱法与非光谱法

在现代仪器分析中,凡是根据物质与辐射能间的相互作用所建立起来的定性、定量和结构分析的方法,均可称为光学分析法(optical methods of analysis)。根据物质与辐射能作用的性质不同,又可分为光谱法(spectroscopic methods 或 spectroscopy)和非光谱法两类。

当物质与辐射能相互作用时,物质内部发生能级跃迁。记录由能级跃迁所产生的辐射能强度随波长(或相应单位)的变化,所得的图谱称为光谱(spectra 或 spectrum,分别为复数及单数名词)。利用物质的光谱进行定性、定量和结构分析的方法称为光谱分析法(spectroscopic analysis),简称光谱法。例如:原子发射光谱法(AES)、原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、分子荧光光谱法(MFS)、紫外-可见吸收光谱法(UV-Vis)、红外吸收光谱法(IR)、核磁共振波谱法(NMR)和顺磁共振波谱法(EPR)等。

利用多种光谱确定未知物的结构,称为综合光谱解析。UV、IR 及 NMR 是确定未知物化学结构最常用的光谱,与质谱(MS)称为四大光谱。

利用物质受辐射线照射时,改变电磁波的传播方向、速度等物理性质,所建立的分析方法称为非光谱法或一般光学分析法。例如,利用物质的折射、偏振、衍射与散射等现象,建立起来的折射分析、旋光分析、X 衍射分析与光散射分析等一般光学分析法。

非光谱分析法,虽然也是有用的仪器分析方法,但这些方法已在物理、有机化学及物理化学中介绍过,限于篇幅予以省略。

二、摄谱法与分光光度法

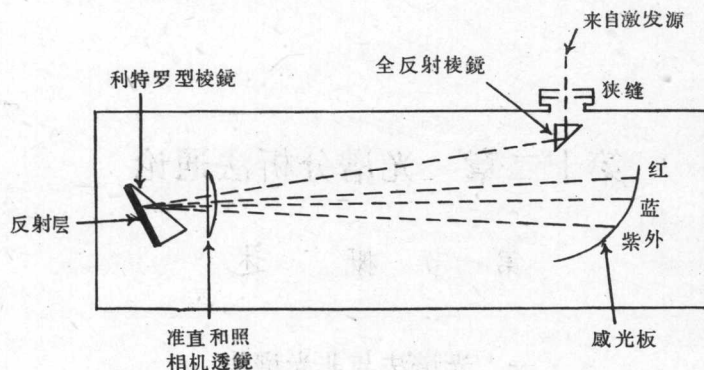
记录物质的光谱有两种不同的方法,摄谱法与分光光度法。

1. 摄谱法 用感光板记录物质的光谱,并利用此光谱进行定性、定量的方法为摄谱法(图 12-1)。

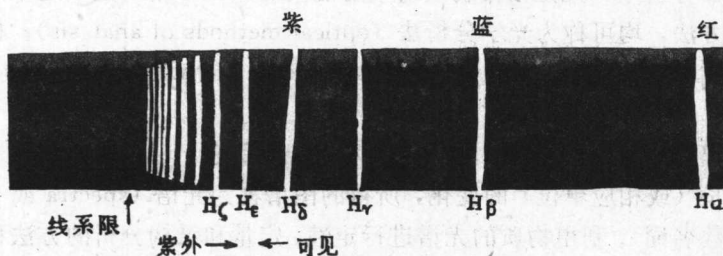
摄谱法多用于原子发射光谱,所用的光谱仪也称为摄谱仪。把激发试样获得的复光,通过分光器色散成光谱,使感光胶片感光而获得光谱负片,将所得谱片与某元素的标准光谱对照定性。测定谱片灵敏线的黑度,采用标准对比法或工作曲线法定量。

图 12-1a 中的光源为氢灯时,可获得氢发射光谱。图 12-1b 是氢发射光谱的可见部分(巴尔迈系)。

2. 分光光度法(spectrophotometry)依次测定样品的吸光度或发光强度随波长(或



(a)



(b)

图 12-1 摄谱法

a. 利特罗型摄谱仪光学示意图

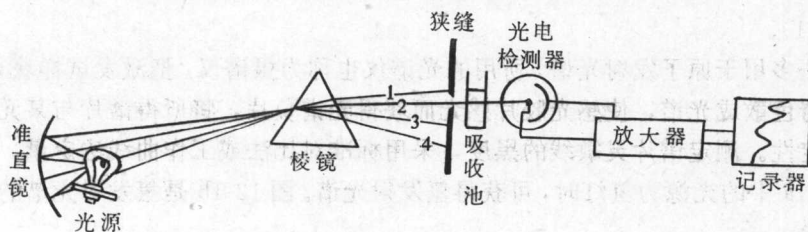
b. 氢光谱中的巴耳末系 (正片)

H_α 656.28、 H_β 436.13、 H_γ 434.05、 H_δ 410.17、 H_ϵ 397.01 及 H_ζ 388.91nm

相应单位)的变化,所记录的光度-波长曲线,称为吸收曲线或发射曲线。这种记录方式,并利用此曲线定性、定量的方法,称为分光光度法。

吸光度-波长曲线是光谱的一种表现形式。由于这种方法是先将复光色散(分光),而后测定各波长下单色光的光强(光度测量),故而称为分光光度法。所用仪器由单色器与光度计两部分组成,称为分光光度计(spectrophotometer)。以可见分光光度计(图 12-2a)为例,说明分光光度法。

若将图 12-2a 中的光源换成氘灯,拿掉吸收池,则可记录氘可见发射光谱(曲线),如图 12-2b 所示。比较图 12-1b 与图 12-2b 可以了解这两种记录方式的区别。需要说明一点,目前分光光度计都用氘灯,氘光谱与氢光谱的谱线强度有所不同,而峰位只有微小



(a)

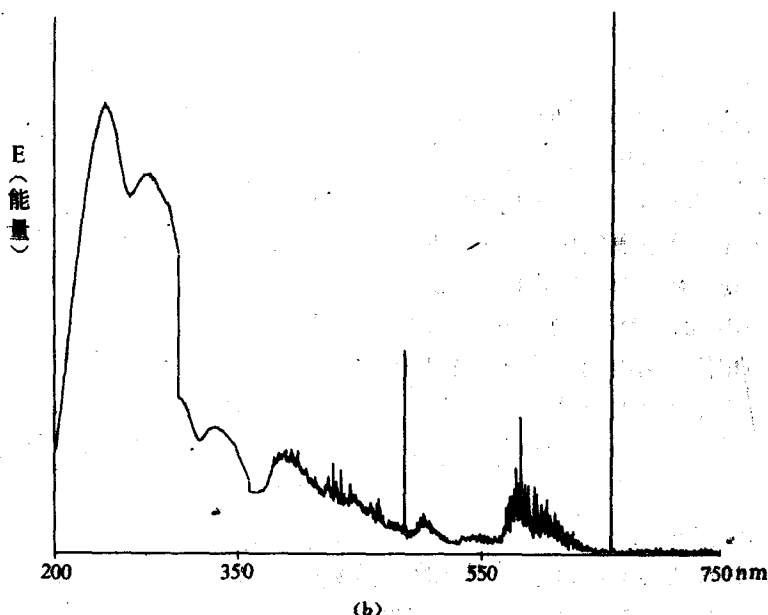


图 12-2 分光光度法

(a) 可见分光光度计示意图 (在狭缝与检测器间增设吸收池, 即可测样品的吸收光谱)。1 红、2 黄、3 绿、4 蓝。

(b) 汞光谱 (可见部分)。测汞光谱时, 光源为汞灯。汞光谱与氢光谱的发射线相对强度不同, 峰位有微小差别。例汞灯可见二条主要谱线为 656.10 与 486.02nm; 氢灯为 656.28 与 486.13nm。

差别。

分光光度法是目前最常用的光谱记录方法, 常用的吸收光谱法都用这种方法。如紫外吸收光谱法与红外吸收光谱法等, 因而又称为紫外分光光度法与红外分光光度法等。发射光谱法中的荧光光谱法及电感耦合等离子体发射光谱也用分光光度法的记录方式。

第二节 电磁辐射与电磁波谱

在光谱法中不同电磁波区段的分析方法, 所用的仪器与涉及的测量技术有很大差别, 乍看起来, 似乎它们之间很少有共同之处。然而事实上, 不同光谱区的辐射线性质和实验方法所依据的基本原理, 有许多相似之处。因此在学习个别光谱法之前, 首先扼要地讨论电磁波的性质及其与物质相互作用的某些基本概念是非常必要的。

一、电磁辐射

从 γ 射线直至无线电波都是电磁辐射或叫电磁波。所以光是电磁辐射的一部分。电磁辐射是一种以巨大速度通过空间, 而不需要任何物质作为传播媒介的光 (量) 子流, 它具有波粒二象性。电磁辐射在传播过程中以及反射、衍射、干涉、折射和偏振等现象, 表现为波动性。它的特点, 主要是每个光子具有一定波长 (λ)、频率 (ν)、和波数 (σ 或 $\tilde{\nu}$)^①。在一定介质中, 上述参数之间的关系为:

① 俞斯昶主编: 量和单位国家标准名词解释, 北京 中国计量出版社, 1990; 35