

高等医药院校试用教材

# 分析化学

(上册)

(供中药专业用)

主编 陈定一 副主编 洪筱坤

上海科学技术出版社

高等医药院校试用教材

# 分 析 化 学

(上 册)

(供中药专业用)

主 编 陈定一

副主编 洪筱坤

编 委 任镇章 田明煜

协 编 王智华 黄世德

上海科学技术出版社

高等医药院校试用教材

**分 析 化 学**

(上册)

(供中药专业用)

主编 陈定一

上海科学技术出版社出版、发行

(上海瑞金二路450号)

本书在全国发行所经销 上海县曙光印刷厂印刷

开本787×1092 1/16 印张16 字数377,000

1986年4月第1版 1994年4月第5次印刷

印数: 22,001—26,000

ISBN 7-5323-0481-7/O·46(课)

定价: 5.10元

(沪)新登字108号

## 前 言

为了提高教材质量,促进高等中医药教育事业的发展,卫生部于1983年8月在上海召开了全国高等中医院校普通课、西医课教材编审会议,成立首届全国高等中医院校普通课、西医课教材编审委员会;组成十七个学科编审小组,根据卫生部1982年10月颁发的中医、针灸、中药各专业教学计划对各科教学大纲作了修订;并组织编写本套教材。

中医学院的普通课和西医课教材主要是为培养中医药高级专门人才服务的。本套教材是根据各专业培养目标对本门学科的要求,按照新的教学大纲,各编审小组制定了编写提纲,在总结二十多年来中医学院普通课、西医课教学经验的基础上编写而成。

在编写过程中,以辩证唯物主义和历史唯物主义为指导,力求从高等中医教育的实际出发,既保证教材内容的科学性、系统性和完整性,又贯彻“少而精”和理论联系实际的原则。在更新教材内容的同时,注意充实近年来运用现代科学技术研究中医药学的新成果,从而使本套教材为培养高级中医药人才编写出新的风格和特点。

本套教材包括《英语》、《日语》、《高等数学》、《数理统计方法》、《医用物理学》、《物理学》、《无机化学》、《有机化学》、《物理化学》、《分析化学》、《正常人体解剖学》、《组织学与胚胎学》、《生理学》、《生物化学》、《微生物与寄生虫学》、《病理学》、《药理学》、《西医内科学基础》和《西医外科学总论》等十九门学科,共二十二种教材。其中部分教材是在原有基础上更新、充实、修改而成。

教材质量的高低,将直接影响培养目标的实现。要使中医学院的普通课、西医课教材适应高等中医教育的需要,还要进行长期的努力。要通过大量实践,不断总结经验,加以提高,才能逐步完善。由于水平有限,经验不足,编写时间仓促,本套教材存在不足之处,恳切期望广大师生和读者随时提供宝贵意见,以便在今后修订时加以改进。

全国高等中医院校普通课、西医课  
教材编审委员会  
一九八四年十月

## 编写说明

本教材系根据卫生部全国高等中医院校普通课、西医课教材编审委员会上海会议精神组织编写,供全国高等医药院校中药专业(四年制)使用。

当前正处于科学技术迅猛发展的时代,新技术、新概念不断涌现,为了适应这一形势,在编写过程中对分析化学中的某些新进展,尽可能作扼要介绍,各院校可根据需要,在教学中作适当取舍。

本教材分上、下两册,在内容上力求保持分析化学学科的系统性,同时体现中医药的特色。上册为化学分析,侧重介绍滴定分析及重量分析,按方法分别阐述基础理论及基本技术;下册为仪器分析,主要内容为色谱分析法及波谱分析法,对近代仪器分析如高效液相色谱法、气相色谱法、紫外及红外吸收光谱法、核磁共振波谱法和质谱法的基本原理以及谱图的解析,均作了适当的介绍。各章均附有应用示例。在上、下册书后,并附有部分实验内容,各院校可结合实际情况选用。

本教材所用的计量单位,一律采用国务院于1984年2月颁布的法定计量单位,并对习惯沿用的计量单位与法定单位的关系作简要介绍。

编写组具体分工如下:田明煌负责第一、三、四、五章;黄世德协编第五章;谢增松参加了第一、三章的编写工作;任镇章负责第二、六、七、八、九、十一章;洪筱坤负责第十、十四、十五、十六章;陈定一负责第十二、十三、十七、十八、十九章;王智华协编第十七章。

在编写过程中,特邀请全国十六所有关中医院校分析化学任课教师对初稿进行了审议,并根据他们提出的宝贵意见进行适当修改与补充,在此,编写组表示深切谢意。本教材系由中医院校首次组织编写,缺点错误在所难免,诚恳欢迎批评指正。

《分析化学》编写组

1985年2月

# 目 录

|                     |    |                                |    |
|---------------------|----|--------------------------------|----|
| 1. 绪论               | 1  | 3.4.1 影响沉淀形状的因素                | 30 |
| 1.1 分析化学的任务和作用      | 1  | 3.4.2 获得良好沉淀形状的措施              | 31 |
| 1.1.1 分析化学的任务       | 1  | 3.5 沉淀重量分析法中的计算                | 32 |
| 1.1.2 分析化学的作用       | 1  | 3.5.1 换算因数的计算                  | 32 |
| 1.2 分析方法的分类及学习目标    | 1  | 3.5.2 试样称取量的计算                 | 33 |
| 1.2.1 化学分析法         | 2  | 3.5.3 沉淀剂用量的计算                 | 34 |
| 1.2.2 仪器分析法         | 2  | 3.5.4 分析结果的计算                  | 34 |
| 1.2.3 学习的目标         | 3  | 4. 滴定分析法概论                     | 36 |
| 1.3 定性分析简介          | 3  | 4.1 滴定分析的方法和特点                 | 36 |
| 1.3.1 有机定性分析和无机定性分析 | 3  | 4.1.1 滴定分析的过程和主要方法             | 36 |
| 1.3.2 分析反应和反应的条件    | 4  | 4.1.2 滴定分析法对化学反应的要求和滴<br>定方式   | 37 |
| 1.3.3 定性检出的灵敏度和选择性  | 5  | 4.1.3 滴定分析法的特点                 | 37 |
| 1.3.4 空白试验与对照试验     | 7  | 4.2 标准溶液                       | 38 |
| 1.4 分析化学的发展趋向       | 7  | 4.2.1 标准溶液的要求                  | 38 |
| 2. 误差和分析数据处理        | 9  | 4.2.2 标准溶液的浓度                  | 38 |
| 2.1 概述              | 9  | 4.2.3 标准溶液的配制和基准物质             | 39 |
| 2.2 有效数字及其计算规则      | 9  | 4.3 滴定分析法的计算                   | 40 |
| 2.2.1 有效数字          | 9  | 4.3.1 滴定分析法中的计算基础              | 40 |
| 2.2.2 有效数字的计算规则     | 10 | 4.3.2 被测物质百分含量的计算              | 43 |
| 2.3 准确度和精密度         | 11 | 4.3.3 物质 A 浓度与对物质 B 滴定度的换<br>算 | 44 |
| 2.4 误差和偏差           | 11 | 5. 酸碱滴定法                       | 46 |
| 2.5 误差的分类           | 13 | 5.1 概述                         | 46 |
| 2.6 随机误差的分布         | 13 | 5.2 酸碱质子理论                     | 46 |
| 2.7 实验数据的统计处理       | 15 | 5.2.1 质子理论的酸碱概念                | 46 |
| 2.8 离群值的舍弃          | 16 | 5.2.2 溶剂合质子的概念                 | 47 |
| 2.9 误差的传递           | 17 | 5.2.3 溶剂的质子自递常数                | 48 |
| 2.10 分析数据处理与报告      | 18 | 5.3 酸碱水溶液中 $H^+$ 浓度的计算         | 50 |
| 3. 重量分析法            | 20 | 5.3.1 酸的浓度、酸度和平衡浓度             | 50 |
| 3.1 重量分析法的方法和特点     | 20 | 5.3.2 酸碱溶液中各组分的分布              | 51 |
| 3.1.1 重量分析法的分类      | 20 | 5.3.3 酸碱水溶液中 $H^+$ 浓度的计算       | 52 |
| 3.1.2 沉淀重量法的过程和特点   | 20 | 5.4 酸碱指示剂                      | 56 |
| 3.1.3 沉淀重量法对沉淀的要求   | 21 | 5.4.1 酸碱指示剂的变色原理               | 56 |
| 3.2 沉淀溶解度及其影响因素     | 21 | 5.4.2 酸碱指示剂的变色范围               | 57 |
| 3.2.1 沉淀溶解度         | 21 | 5.4.3 影响指示剂变色范围的因素             | 58 |
| 3.2.2 影响沉淀溶解度的因素    | 23 | 5.4.4 混合指示剂                    | 59 |
| 3.3 沉淀的纯度           | 28 | 5.5 水溶液中的酸碱滴定                  | 60 |
| 3.3.1 影响沉淀纯度的因素     | 29 | 5.5.1 强酸强碱的滴定                  | 61 |
| 3.3.2 防止沉淀沾污的措施     | 30 | 5.5.2 强碱滴定弱酸                   | 68 |
| 3.4 沉淀的形状           | 30 |                                |    |

|                               |     |                                       |     |
|-------------------------------|-----|---------------------------------------|-----|
| 5.5.3 多元酸的滴定                  | 66  | 7.7.2 回滴                              | 108 |
| 5.5.4 多元碱的滴定                  | 67  | 7.7.3 置换滴定                            | 109 |
| 5.5.5 滴定误差                    | 68  | 7.7.4 间接滴定                            | 109 |
| 5.5.6 酸碱标准溶液的配制与标定            | 69  | 7.8 EDTA 滴定法中的标准溶液                    | 109 |
| 5.5.7 应用实例                    | 71  | 7.8.1 EDTA 标准液的配制                     | 109 |
| 5.6 在水溶液中的酸碱滴定                | 72  | 7.8.2 EDTA 溶液的浓度及滴定结果的计算              | 110 |
| 5.6.1 酸碱强度与溶剂性质的关系            | 72  | 7.9 EDTA 滴定法在药物分析中的应用                 | 110 |
| 5.6.2 溶剂的介电常数                 | 73  | 7.9.1 矿泉水硬度的测定                        | 110 |
| 5.6.3 溶剂的拉平和区分效应              | 74  | 7.9.2 明矾中 Al 含量的测定                    | 111 |
| 5.6.4 溶剂的分类和选择                | 76  | 8. 氧化还原滴定法                            | 113 |
| 5.6.5 碱的滴定                    | 78  | 8.1 概述                                | 113 |
| 5.6.6 酸的滴定                    | 81  | 8.2 氧化还原反应与电化学电池                      | 113 |
| 5.7 线性滴定图解法确定酸碱滴定的终点          | 82  | 8.3 Nernst 方程                         | 116 |
| 5.7.1 Ingman 函数式              | 83  | 8.4 氧化还原反应平衡常数                        | 118 |
| 5.7.2 松下 宽函数式                 | 83  | 8.5 滴定曲线                              | 119 |
| 5.7.3 应用实例                    | 84  | 8.6 氧化还原指示剂                           | 120 |
| 6. 沉淀滴定法                      | 88  | 8.7 几种重要的氧化还原滴定法                      | 123 |
| 6.1 概述                        | 88  | 8.7.1 铈盐滴定法                           | 123 |
| 6.2 滴定曲线                      | 88  | 8.7.2 高锰酸钾法                           | 124 |
| 6.3 终点的检测                     | 90  | 8.7.3 重铬酸钾法                           | 126 |
| 6.3.1 Mohr 法(铬酸盐指示剂法)         | 90  | 8.7.4 碘法                              | 126 |
| 6.3.2 Volhard 法(铁铵矾指示剂法)      | 91  | 8.8 氧化还原滴定中的计算                        | 129 |
| 6.3.3 Fajans 法(吸附指示剂法)        | 92  | 9. 电位法及双指示电极电流滴定法                     | 134 |
| 6.4 应用                        | 93  | 9.1 概述                                | 134 |
| 6.4.1 无机类中药中卤化物的测定            | 93  | 9.1.1 电位法                             | 134 |
| 6.4.2 有机卤取代化合物中卤素含量的测定        | 94  | 9.1.2 双指示电极电流滴定法                      | 134 |
| 7. 配位滴定法                      | 96  | 9.2 电位法电池中的电极                         | 134 |
| 7.1 概述                        | 96  | 9.2.1 参比电极                            | 134 |
| 7.2 EDTA 与金属离子的反应             | 97  | 9.2.2 指示电极                            | 135 |
| 7.3 EDTA 配位反应平衡               | 98  | 9.2.2.1 氢离子电极                         | 136 |
| 7.3.1 稳定常数                    | 98  | 9.2.2.2 无半电池反应的高离子选择性电极               | 137 |
| 7.3.2 pH 对配位平衡的影响(酸效应或 pH 效应) | 99  | 9.3 电池电动势的测量                          | 146 |
| 7.3.3 辅助配体的配位效应               | 99  | 9.4 直接电位法及其应用                         | 146 |
| 7.3.4 条件稳定常数                  | 101 | 9.4.1 直接电位法的测量                        | 146 |
| 7.4 滴定曲线                      | 101 | 9.4.2 直接电位法的局限性                       | 147 |
| 7.5 金属离子指示剂                   | 103 | 9.4.3 电位法测定 pH                        | 148 |
| 7.5.1 EBT 指示剂                 | 103 | 9.4.4 离子选择电极电位法                       | 149 |
| 7.5.2 指示剂的封闭现象及其消除方法          | 105 | 9.5 电位滴定法                             | 149 |
| 7.6 EDTA 滴定的选择性               | 106 | 9.5.1 电位滴定终点的确定方法                     | 149 |
| 7.6.1 控制酸度                    | 107 | 9.5.1.1 E-V 曲线法                       | 149 |
| 7.6.2 加入掩蔽剂                   | 107 | 9.5.1.2 $\Delta E/\Delta V-V$ 曲线法     | 149 |
| 7.7 EDTA 滴定的方式                | 108 | 9.5.1.3 $\Delta^2 E/\Delta V^2-V$ 曲线法 | 149 |
| 7.7.1 直接滴定                    | 108 |                                       |     |

|  |     |  |     |
|--|-----|--|-----|
| 9.5.1.4 反对数作图法或 Gran 作图法                                     | 151 | 配制与标定                                      | 102 |
| 9.5.2 电位滴定法的应用   | 151 | 实验二十 0.05 mol/L $I_2$ 标准溶液的配制与标定           | 194 |
| 9.5.2.1 酸碱滴定   | 151 | 实验二十一 维生素 C 片的含量测定                         | 195 |
| 9.5.2.2 沉淀滴定   | 152 | 实验二十二 昆布中碘的含量测定                            | 196 |
| 9.5.2.3 氧化还原滴定   | 152 | 实验二十三 0.1 mol/L (1/5 $KMnO_4$ ) 标准溶液的配制与标定 | 197 |
| 9.5.2.4 配位滴定   | 152 | 实验二十四 过氧化氢的含量测定                            | 198 |
| 9.6 双指示电极电流滴定法   | 152 | 实验二十五 青黛中靛蓝的含量测定                           | 199 |
| 9.6.1 滴定反应的类型  | 152 | 实验二十六 0.1 mol/L 高氯酸标准溶液的配制与标定              | 200 |
| 9.6.1.1 滴定剂和被测物都是可逆的反应                                       | 152 | 实验二十七 盐酸麻黄碱片的含量测定 (非水滴定法)                  | 201 |
| 9.6.1.2 滴定剂是可逆的反应  | 153 | 实验二十八 用 pH 计测定溶液的 pH 值                     | 202 |
| 9.6.1.3 被滴定物质是可逆的反应  | 153 | 实验二十九 醋酸的电位滴定                              | 205 |
| 9.6.2 应用   | 153 | 实验三十 永停滴定法                                 | 206 |
| 实验部分   | 155 | 实验三十一 饮用水中氟含量的测定                           | 207 |
| 实验一 分析天平与称量  | 155 | 附录   | 212 |
| 实验二 葡萄糖干燥失重的测定   | 165 | 表一 弱酸、弱碱在水中的离解常数 (25°C)                    | 212 |
| 实验三 盐酸黄连素的含量测定   | 166 | (一) 弱酸的离解常数                                | 212 |
| 实验四 生药灰分的测定  | 171 | (二) 弱碱的离解常数                                | 214 |
| 实验五 滴定分析器皿及其使用   | 172 | 表二 常用酸的百分浓度和比重表 (20°C)                     | 214 |
| 实验六 容量器皿的校准  | 176 | 表三 苛性碱和氨溶液的百分浓度和比重表 (20°C)                 | 217 |
| 实验七 0.1 mol/L NaOH 标准溶液的配制与标定                                | 179 | 表四 基准物质及其干燥温度                              | 218 |
| 实验八 草酸的含量测定  | 180 | 表五 难溶化合物的溶度积 (18~25°C)                     | 219 |
| 实验九 乙酰水杨酸 (阿斯匹林) 的含量测定 (中和法)                                 | 180 | 表六 化合物的式量表                                 | 221 |
| 实验十 0.1 mol/L HCl 标准溶液的配制与标定                                 | 181 | 表七 金属氢氧化物沉淀的 pH                            | 223 |
| 实验十一 混合碱溶液中各组分含量的测定  | 182 | 表八 配合物的形成常数 (18~25°C)                      | 223 |
| 实验十二 0.1 mol/L $AgNO_3$ 标准溶液及 0.1 mol/L $NH_4SCN$ 标准溶液的配制与标定 | 184 | 表九 EDTA 整合物的 $\log K_{MY}$ (25°C $I=0.1$ ) | 226 |
| 实验十三 溴化钾的含量测定 (容量沉淀法)  | 185 | 表十 氨基酸配合剂类配合物的形成常数 (18~25°C)               | 227 |
| 实验十四 盐酸麻黄碱片的含量测定 (银量法)                                       | 187 | 表十一 配合物平衡常数的各种表示方法的比较                      | 228 |
| 实验十五 0.05 mol/L 的 EDTA 标准溶液的配制与标定                            | 188 | 表十二 配合剂的 $pX_L$ 值                          | 228 |
| 实验十六 中药白矾中硫酸铝钾的含量测定 (配合量法)                                   | 189 | 表十三 在不同 pH 值条件下常见金属离子的 $\log K'_{MY}$ 值    | 229 |
| 实验十七 水的硬度测定  | 190 | 表十四 一些金属指示剂配合物的表观形成常数 (对数值)                | 230 |
| 实验十八 炉甘石中锌的含量测定  | 191 |  |     |
| 实验十九 0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$ 标准溶液的                            |     |  |     |



|                                     |     |                              |     |
|-------------------------------------|-----|------------------------------|-----|
| 表十五 常用的掩蔽剂 .....                    | 231 | 表二十 离子的活度系数 .....            | 243 |
| 表十六 用邻苯二酚紫(PV)作指示剂可测定的金属离子 .....    | 232 | 表二十一 国际单位制的基本单位 .....        | 244 |
| 表十七 人体中重要金属元素的存在及其配合作用 .....        | 233 | 表二十二 国际单位制的辅助单位 .....        | 244 |
| 表十八 标准电极电位表(18~25°C) .....          | 233 | 表二十三 国际单位制中具有专门名称的导出单位 ..... | 244 |
| (一)按 $E^{\circ}$ 值高低排列 .....        | 233 | 表二十四 国家选定的非国际单位制单位 .....     | 245 |
| (二)按元素符号字母的顺序排列(18~25°C) .....      | 236 | 表二十五 用于构成十进倍数和分数单位的词头 .....  | 245 |
| 表十九 离子的 $d$ 值( $\text{\AA}$ ) ..... | 242 | 表二十六 原子量表 .....              | 246 |

# 1 绪 论

## 1.1 分析化学的任务和作用

### 1.1.1 分析化学的任务

分析化学(analytical chemistry)是研究测定物质化学组成及其分析方法的一门学科。主要包括定性分析(qualitative analysis)和定量分析(quantitative analysis)两部分。定性分析的任务是检出试样(sample,即被分析的物质)是由哪些元素或离子所组成,若试样为有机化合物还需要检定其官能团及分子结构;定量分析的任务则是测定试样中各组分的相对含量,通常以百分含量表示。

在实际分析工作中,由试样来源,多半可以知道试样的定性组成,这样就可直接进行定量分析。若对试样的定性组成不了解或不完全了解,就必须先进行定性分析,这样才能根据测定要求,选择出适宜的定量分析方法并对测定结果作出正确的回答。

### 1.1.2 分析化学的作用

分析化学作为一门有关化学组成的测试科学,是人类认识无机、有机物质世界的重要手段。在工农业生产、科学试验、医药卫生及有关学科的发展中,都不可避免要涉及到确定物质的组成问题,例如在化学和制药工业生产中,原料、中间产品和成品的检查、生产过程的控制与管理、新技术和新工艺的探索和推广、三废的处理和综合利用等,都要依靠分析化学才能得出有关的结论。

在医药领域中,为了继承、发扬祖国的医药学,深入掌握中药的内在规律,为人类的健康作出更大的贡献,迫切需要系统地研究中药和中药制剂中的成分及其功效。这方面,分析化学发挥着重要作用,如中药的合理种植、采集、炮制、保存、鉴定,以及中药制剂生产工艺的制定、质量控制等诸方面的工作,都需要分析化学提供数据作为依据。

对中医院的中药专业,分析化学也是一门重要专业基础课,能为学习中药化学、中药鉴定、中药炮制、中药制剂、中药药理等专业课的学习,打下良好的基础。

## 1.2 分析方法的分类及学习目标

试样中的被测组分,按其在试样中的百分含量,可粗略分为主要成分(major constituent)(>1%)、微量成分(minor constituent)(0.01~1%)和痕量成分(trace constituent)(<0.01%)。在进行分析时,可使用不同的方法。根据试样用量的多寡,这些方法可分为常量分析法(macro methods of analysis)、半微量分析法(semimicro methods of analysis)和超微量分析法(ultramicro methods of analysis),各种方法的用量标准如表1-1所示。

根据测定原理,不同的分析方法可分为两大类,即化学分析法(chemical methods of analysis)与物理和物理化学分析法(physical and physico-chemical methods of analysis)。后者一般都需要特殊的仪器设备,故常称为仪器分析法(instrumental methods of analysis)。

表 1-1 各种分析方法的试样用量

| 名 称    | 固体试样的重量      | 液体试样体积      |
|--------|--------------|-------------|
| 常量分析法  | 0.1g 以上      | 10ml 以上     |
| 半微量分析法 | 0.1~0.01g    | 10~1 ml     |
| 微量分析法  | 10~0.1 mg    | 1~0.01 ml   |
| 超微量分析法 | <100 $\mu$ g | <10 $\mu$ l |

分析方法按照测定原理分类的主要类别,如图 1-1 所示。

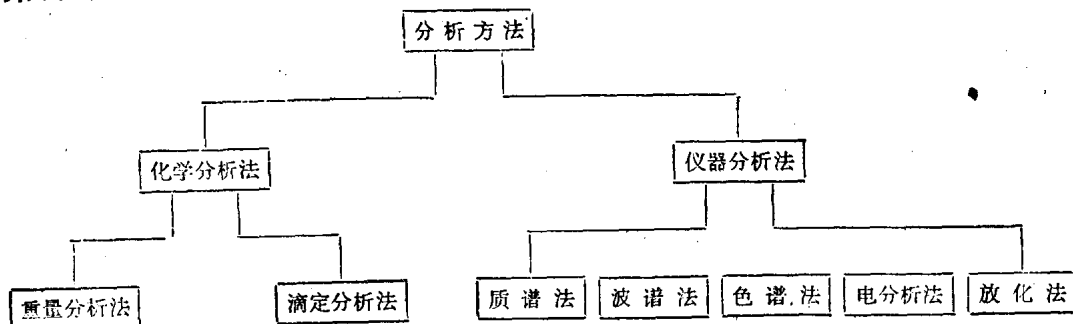


图 1-1 分析方法的主要类别

### 1.2.1 化学分析法

化学分析法是以物质化学反应为基础的一类分析方法。根据试样中组分发生某种化学反应的性质来对组分进行检出,属于定性化学分析法(qualitative chemical methods of analysis);根据待测组分与所加某一试剂发生有确定计量关系的化学反应,来测定待测组分含量的方法,则属于定量化学分析法(quantitative chemical methods of analysis)。

定量化学分析法主要有重量分析法(gravimetric methods of analysis)和滴定分析法(titrimetric methods of analysis)。由于重量分析法和滴定分析法是最先使用的分析法,同时又是许多分析方法的基础,故常称为经典分析法(classical methods of analysis)。

### 1.2.2 仪器分析法

仪器分析法是以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法。仪器分析法主要有波谱法(红外吸收光谱 IR、核磁共振谱 NMR 和紫外吸收光谱 UV 等)、色谱法(chromatography)、电分析法(electrical methods of analysis)、质谱法(mass spectroscopy)、放射化学法(radiochemical determination)。

需要指出的是,不论化学分析法或者仪器分析法都要用各种测量仪器(天平、滴定管、分光光度计、闪烁计数器等)。因此从这个意义来讲,化学分析法和仪器分析法之间并无明显界线。本书遵循分析方法分类的惯例,仍沿用化学分析法和仪器分析法。

仪器分析法的主要优点在于简便、快速、样品用量少和灵敏度高等优点,因此越来越广泛地应用于工业生产过程中的控制分析以及中药、中药制剂研究等领域中的微量成分分析与有效成分的结构分析,促进了有关中药和中药制剂的研究。但这并不意味着仪器分析法可完全取代化学分析法,化学分析法仍然是分析化学的基础,例如仪器分析对试样的预处理(分离、富集等),以及在建立其测定方法的过程中,往往都需要化学分析。化学分析法与仪器分析法在应用上是相辅相成、互相配合的。

### 1.2.3 学习的目标

分析化学是中药专业一门重要专业基础课。中药专业的学生毕业后,在从事中药和中药制剂的研究、试验、生产以及处理商品流转各环节的业务技术问题中,都不可避免的要解决一系列有关化学组成的问题,这就要求能正确选用分析方法并对试样进行分析,或者对复杂的测试手段能正确地提出测试项目及测试指标,同时也能应用测试数据或对图谱进行分析。为了达到上述要求,学生学习分析化学应达到的目标是:

- (1) 熟悉各种分析方法,并对所根据的理论原理有比较深入的理解;
- (2) 明确各种分析方法的特点、应用范围和误差大小;
- (3) 正确而熟练地掌握分析化学的基本操作,初步具有精密地进行实验的技能;
- (4) 养成作好分析化学实验的良好习惯;
- (5) 掌握处理分析实验数据和查阅分析化学文献的方法。

通过实践,认识,再实践,再认识,不断充实提高,这样我们就能达到学习的目标,使分析化学成为我们继承和发扬祖国医药学的有力工具。

## 1.3 定性分析简介

### 1.3.1 有机定性分析和无机定性分析

1.3.1.1 有机定性分析 有机定性分析研究的对象是有机化合物,主要解决有机化合物的鉴定和结构测定问题。完成这样的任务主要有两条途径,即系统鉴定法和波谱鉴定法。

系统鉴定法主要包括下列几部分:

1. 测定物理常数,确定试样的纯度 试样可能是一个纯有机物,也可能是一个含有杂质的不纯有机物质,还有可能是一种混合物。分析试样时,应首先考虑试样的纯度,若试样不纯,必须经过精制,只有在确定为纯品时才能进行分析。通常熔点(melting point)是检验固体物质纯度的一个重要标准,纯的固体物质有一敏锐的熔点,若含杂质则其熔点一般会降低并且熔点的区间也变宽。固体试样的纯度还可用薄层色谱法(TLC,见第12章)作进一步的证实试验。对于液体试样,则应首先测定沸点(boiling point),若沸点的区间狭窄(如 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ ),则此液体试样是相当纯的,还可通过其他方法确证其纯度,如各种色谱分析法等。同时,测定折射率、比重等,也是衡量液体样品纯度的重要依据。

2. 元素定性分析 元素定性分析的目的是鉴定有机样品中含有哪些元素。一般有机化合物都含有碳、氢和氧,因此一般不需要做碳、氢和氧的检验。重要的是检验无机元素氮、卤素和硫,必要时还应检验其他的元素。鉴定的方法是利用热分解法,在加热下使待检元素变成无机物,然后用检查无机离子的方法进行检出。根据这些元素存在的情况,可以推测有机物的类别。

3. 研究有机物的溶解度 研究有机物在水、乙醚、稀氢氧化钠、稀碳酸氢钠、稀盐酸、浓硫酸、浓磷酸等几种溶剂中的溶解度,可获得某些有机物类别存在与否的重要信息,有助于缩小未知物分析的探索范围,迅速获得鉴定的结果。

4. 分类试验 根据1、2、3项提供的某些官能团存在与否的信息,选择适当的官能团分类试验,进而确定检品是哪一类化合物。这是帮助我们确证化合物的类别,从而缩小鉴定范围的重要环节。

5. 查阅文献 根据上述几项的实验结果, 查阅有机化合物的文献或物理常数表, 查出检品可能是哪一种或哪几种化合物。

6. 制备衍生物 从几种可能化合物中最后确定检品是某一种化合物的确证试验。一般根据文献查得的几种可能化合物, 制备试样的衍生物测其物理常数与几种可能化合物的衍生物进行比较, 最后定出检品为何种化合物。

波谱鉴定法就是综合运用质谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法和紫外光谱法等来鉴定有机化合物的结构。包括测定分子量, 决定分子式, 检定分子中存在哪些官能团, 确定这些有机基团之间的位置关系, 最后确定其结构。过去鉴定天然产物的分子结构全靠化学方法, 需要消耗大量的检品、试剂和漫长的时间, 近三十年来由于波谱技术的出现, 波谱法已经逐步取代化学分析, 使鉴定有机化合物结构测定的检品用量达到毫克水平, 分析时间大大缩短, 且鉴定准确, 同时还能做一些以前完全不能做的工作, 例如详细阐明全新化合物的分子结构等。波谱法现在在中药研究领域, 已经成为测定动植物中活性物质结构的强有力工具。

1.3.1.2 无机定性分析 无机定性分析研究的对象是无机物, 中药中的微量元素以及矿物药是其研究对象, 主要解决它们含有哪些元素或离子。完成这一任务有两类方法, 即仪器分析法和无机定性化学分析法。

(1) 仪器分析法是根据检样的某种物理或物理化学性质来进行检出的方法, 如原子吸收分光光度法、原子发射光谱分析、电位分析法、色谱法、放射化学分析法等。这类方法具有较高的灵敏度、准确度、快速以及试样用量少等特点, 而且又可能实现连续化、自动化。因此实际应用日益广泛。

(2) 定性化学分析法是使检样中某种组分发生化学反应生成具有某些特殊性质的新物质(如难溶的沉淀、易挥发的气体、有色化合物等)来进行检出的方法。基于进行分析步骤的不同, 有分别分析法(individual analysis)和系统分析法(systematic analysis)之分。

分别分析法是在分析混合物时, 取出一部分检样, 利用特效反应或选择性较高的反应, 来直接检出某一离子的分析方法。这种分析方法又称为个别检出法, 它可以在多种离子共存时, 按任意次序把离子一一检出。分别分析法特别适用于指定范围内离子的分析。

系统分析法则按照一定的分析程序, 将离子逐步分离, 然后再分别检出各种离子的分析方法。在系统分析法中, 分离离子并不是单独分离, 而是根据某些离子的共同特性, 分离为若干组, 然后再将各组离子进行分离和检出。例如, 100多年来常用的阳离子硫化氢系统分析法是根据阳离子的硫化物的溶解度以及它们的氯化物、碳酸盐等的溶解度的不同, 将阳离子分为五组, 然后逐一分离检出。这种方法具有系统严整且分组分离比较严密等优点。同时也存在不少的缺点, 如分析步骤繁杂费时, 特别是那些含量较少的组分, 经过反复分离容易造成“漏检”。尽管如此, 目前国内外阳离子的硫化氢系统分析法还有所应用, 说明它自有可取之处。系统分析法对组分不明的全分析特别有用。

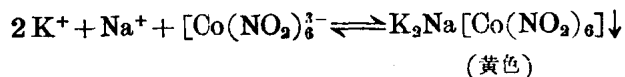
### 1.3.2 分析反应和反应的条件

在分析过程中, 用于分离或检出的反应, 通称分析反应。分析反应应具有以下几个特点: (1) 分析反应必须有特殊的现象, 如溶液颜色的改变、沉淀的生成或溶解、气体的逸出等; (2) 分析反应必须进行迅速才有实用价值。对于用作分离的分析反应来说, 反应越趋完全, 分离就越彻底; 对于用作检出的分析反应来说反应越趋完全, 产物越多, 现象就越显著, 也就能检出更小量的组分。

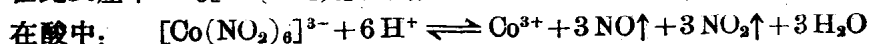
任何分析反应(以及其他的化学反应)只有在一定的条件下才能进行。如果反应条件不合适,反应可能根本不发生,或者反应不完全,甚至发生适得其反的不同反应,这样结论就不会一样。因此,必须注意反应的条件。只有这样,才能获得可靠的结果。

反应条件主要是指溶液的 pH 值、溶液中溶剂的浓度、溶液的温度以及溶剂、催化剂等。为了能够选择适当的条件,必须对参与反应的物质和生成物质有所了解。

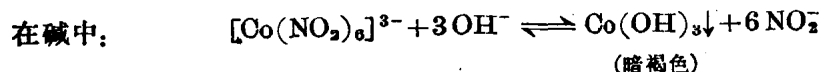
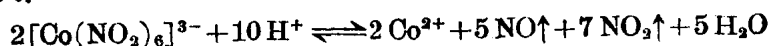
现仅以无机定性化学分析中  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  (sodium hexanitrocobaltate) 检出  $\text{K}^+$  的反应为例:



在此反应中  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  试剂,在酸中或碱中都会分解:



若酸度太大:



由此可见,上述反应只能在中性或微酸性溶液中进行,才能得到正确的结果,否则,得不到可靠的结果。

此外,此反应也不能在加热下进行,否则将会促使钴由三价还原为二价而破坏  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  试剂。

再有,反应若在  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  的浓溶液中进行,则可立即出现  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  黄色沉淀,现象显著。 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  易形成过饱和溶液,试验时,有时要用玻璃棒摩擦试管壁才能析出沉淀。

在上述反应中,  $\text{NH}_4^+$  也与  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  产生类似反应,碘化物和其他还原剂也有干扰。若有这些物质存在,在用上述反应检出  $\text{K}^+$  时,必须首先将这些物质除去,以免发生干扰,否则将得出不正确的结论。

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  试剂在放置时较易分解,钴可由三价还原为二价,若使用这种变质失效的试剂,同样得不出正确的结论。

从以上事实可以看出,要获得可靠的分析结果,必须创造适合于反应产物生成的反应条件。

除此之外,反应的灵敏度和选择性、干扰物质是否存在、试剂是否变质都需加以注意。

### 1.3.3 定性检出的灵敏度和选择性

定性检出结果的可靠性,主要从两方面来考虑,即检出的灵敏度和选择性。

1.3.3.1 灵敏度 定性检出的灵敏度 (sensitivity) 是指检出待测组分最小浓度或数量差异的本领。凡能鉴定或检出组分的量越少以及试液的许可稀度越大,定性检出的灵敏度越高。反应灵敏程度用数字表示时称为灵敏度。通常用相互关联的检出限量和最低浓度表示。

检出限量 ( $m$ ) (limit of identification) 表示在一定条件下,用某种反应能检出某种离子的最小量,用微克 ( $\mu\text{g}$ ) 表示。

若只用检出限量来表示检出反应的灵敏度是不够全面的。因为尽管存在量足够,但若

溶液太稀, 达不到发生反应所要求的浓度, 反应也不可能发生。因此在表示某一反应的灵敏度时, 还要考虑离子的浓度, 一般用最低浓度 ( $c$ ) (concentration limit) 表示。所谓最低浓度是指在一定条件下, 被检出离子能得到肯定结果的最低浓度, 一般用 1:G 表示 (G 是含有 1g 被检出离子的溶剂的克数)。由于溶液极稀, 在计算时 G 可视为试液的毫升数、溶剂的毫升数或试液的克数。最低浓度有时也用 ppm 表示。如果试液浓度达到最低浓度, 但若试液取样太少, 其中被检离子含量达不到检出限量, 也难以观察反应的外观特性。

检出限量和最低浓度有如下的关系:

$$m = \frac{V \cdot 10^6}{G} (\mu\text{g})$$

V(ml) 代表每次鉴定时所取的体积。

显然, 检出限量和最低浓度越小, 反应就越灵敏。在定性分析中应用的检出反应, 一般检出限量不得大于  $50 \mu\text{g}$ , 最低浓度应低于 1:1000 或 1000 ppm, 相当于  $1 \text{ mg/ml}$ 。达不到这种要求时, 应设法改善反应的条件, 或另行选择更为灵敏的反应。

反应灵敏度的大小是从试验得到的, 在分析方法、反应条件、观察方法不同时, 同一检出反应的灵敏度有显著的变化。例如, 用亚铁氰化钾鉴定  $\text{Fe}^{3+}$  时, 1ml 溶液中至少含有  $10 \mu\text{g}$   $\text{Fe}^{3+}$  时才能检出; 若用滤纸作点滴分析, 在 0.02 ml 溶液中有  $0.05 \mu\text{g}$   $\text{Fe}^{3+}$  即能检出。可以看出, 反应的灵敏度相差 4 倍。此外, 不同分析者个人的差异对于反应的灵敏度也有影响。

分析中常用各种方法来提高反应的灵敏度。但必须注意, 太灵敏的反应有时容易“过度检出”, 即试液中没有某种组分, 但由于试剂、器皿中有微量这种组分的引入, 而导致错误的结论。

在有仪器分析法作定性检出时, 灵敏度常用最小检测量或检测极限表示。它是指方法或仪器能确切反映的最小物质含量, 这个指标在某些场合显得十分重要。例如制备半导体材料, 纯度要求达到 7 个 9, 即 99.99999% (含杂质不得超过 0.00001%, 即千万分之一)。因此要求所用方法或仪器能够测出千万分之一的杂质, 试样的纯度才有可能得到保证。如果所用方法或仪器检测不出这一数量级, 那么这个方法或仪器便不适用。又如对中药和中药制剂质量评价的一个指标就是要测出其中对人体有害的重金属, 而它们的含量往往是很低的 (ppm 数量级), 从而要求检测的方法或仪器能测出这含量很低的物质, 否则就无法对药物的安全性进行评价。

1.3.3.2 选择性 在定性检出中, 碰到的分析对象往往是复杂物质。检出复杂物质时, 常常需要在许多其他组分共存下检出某一组分, 选择性 (selectivity) 就是定性检出辨别待测组分与其他可能存在的组分的能力。

在定性化学分析中, 所采用的试剂大多不仅能与一种待测组分起作用, 还能和其他许多组分起作用, 生成具有相似性质 (如溶解度、结晶形状、颜色等) 的物质, 这些干扰组分的存在, 常使我们不能辨别出待测组分。例如, 在一个含有  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  的试液中, 用 KI 检出  $\text{Pb}^{2+}$ , 由于 KI 不仅与  $\text{Pb}^{2+}$  反应生成  $\text{PbI}_2$  沉淀 (黄色), 而且也与  $\text{Hg}_2^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  反应生成沉淀  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  (绿色) 和  $\text{AgI}$  (黄色)。因此, 在用 KI 检出  $\text{Pb}^{2+}$  时, 必须把其他发生同样反应的干扰离子除去, 否则, 得到的黄色沉淀也不能肯定是  $\text{PbI}_2$ 。可见, 与加入的试剂起反应的离子类别愈多, 反应的选择性就愈差; 反之, 反应的选择性就愈好。

如果一种试剂只与一种组分起反应时, 这种反应称为特效反应 (specific reaction), 所

用的这种试剂称为特效试剂 (specific reagent)。特效反应用于离子的检出和鉴定。如果一种试剂与为数不多的离子起反应时, 这种反应称为选择性反应 (selective reaction), 所用的试剂称为选择性试剂 (selective agent)。在分析工作中, 选择性反应常用来分离多种离子或用它同时检出某些离子。

目前, 已知的特殊反应并不多, 因此, 只能应用一些选择性较高的反应, 创造条件提高其反应的选择性来进行离子的检出和鉴定。提高选择性最常用的方法有:

(1) 加入配合剂与干扰离子形成稳定的配合物, 降低干扰离子的浓度。

(2) 利用氧化还原反应改变干扰离子的价态以消除干扰。

(3) 控制溶液的 pH 值, 分离不同的阳离子, 在必要时还可加入沉淀剂分离干扰离子。其他如溶剂萃取分离法、蒸馏或挥发分离法、色谱分离法等也常应用于分离不同的阳离子。有时也可把两种分离方法联用, 如纸上的沉淀色谱分离法。应该指出, 分离是分析化学中最基本的问题, 也是一个困难的问题。

在选用定性分析的检出反应时, 应当同时考虑到反应的灵敏度和选择性。若只考虑选择性而灵敏度达不到要求, 则会得不到结果; 反之, 若片面追求灵敏度而忽视选择性, 如有干扰离子存在, 也会得不到可靠的结果。所以, 在选择检出反应时, 应在能够满足灵敏度要求的前提下, 尽量选用选择性高的反应。

在用仪器分析法进行定性检出时, 选择性和分辨率都表示所用方法或仪器区分特性相近成分的能力。也就是说, 有几种成分, 在某一方面的性能比较相近, 而检测的方法或仪器的原理又正是应用这种特性, 那么, 这种方法或仪器是否有将它们区分开来并进行定性和定量分析的能力, 就是该方法和仪器的选择性和分辨率。

应当注意, 选择性一般是用在单组分分析仪器中, 是指仪器区分待分析组分与非待分析组分的一种能力, 这种能力大小用选择性系数表示, 但其表达的形式还不尽统一。分辨率则是在多组分分析仪器中 (如色谱仪、质谱计等, 它们都可以同时把一个样品中的各个组分分析出来)。在各种多组分分析仪器中, 分辨率定义的具体表现形式也不一样。

#### 1.3.4 空白试验与对照试验

在定性检出中, 为了保证定性检出结果的可靠性, 应该进行空白试验 (blank test) 和对照试验 (control test)。

空白试验就是在不加试样的情况下, 按照检样分析同样的操作步骤和条件所进行的试验。主要检查试剂、溶剂、器皿中是否含有被检组分或是有相似反应的其他组分。当被检组分含量很少, 产生似是而非的结果时, 作一空白试验也可以资比较。

对照试验是用标准物质或人为配制的试样, 照检样分析同样的操作手续和条件所进行的试验, 或者用标准方法以及不同类型的分析方法对检样所进行的试验。这种试验的作用, 主要是检查试剂是否失效、反应条件的控制是否正确, 以及测定方法是否可靠等。

在分析中出现可疑现象时, 空白试验和对照试验可同时进行, 这对于提高分析结果的可靠性有很重要的实际意义。

### 1.4 分析化学的发展趋向

生产和科学实验的需要, 各门学科, 特别是物理学、电子学、电子计算机向分析化学的渗透, 使分析化学发生了很大的变化。随着仪器分析方法的进展, 分析器械化的趋势已经形成,



目前正在向着快速、灵敏、准确和自动化方向发展:

(1) 在化学分析方面,正在加紧进行分析化学的基础研究,包括新的反应和新的试剂等的研究,以提高分析的专属性、灵敏度并加快分析的速度;同时,在模拟手工操作进行机械化自动化方面,也取得可喜的进展,如流动注射分析,可部分取代经典滴定分析法。

(2) 在仪器分析方面,由于电子技术和电子计算机在分析仪器中的广泛应用,许多分析仪器都配备了专用计算机,使计算机深入到了分析化学的各个领域,如定量分析、定性分析、谱图检索、谱图解析、分析条件最优化选择、各种分析参数的控制、数据处理和书写报告,使计算机成为现代仪器分析的重要工具。仪器的精度、灵敏度和自动化程度也随之迅速提高。近年来,微处理机(microprocessors)在分析仪器中的使用日益增加,它几乎能用于分析仪器的所有领域(甚至渗透到了简单的手移液管)。由于微处理机在分析仪器中的使用,无论在速度、准确度或可靠性和自动化程度等方面,都是任何别的系统所不能匹敌的。

(3) 各种分析法的联合使用,也是分析化学发展的一种趋势。例如,色谱-质谱联用等,已成为测定有机化合物结构的强有力的工具,大大提高了分析的速度,试样消耗量可下降到毫克水平。