

普通高等中医药院校教材
(供中药、药学类专业用)

分析化学

(上册 化学分析)

主编 张广强 黄世德
主审 陈定一

FENXI

HUA

XUE

学苑出版社

普通高等中医药院校教材
(供中药、药学类专业用)

分 析 化 学

第 三 版

(上册 化学分析)

主 编 张广强 黄世德

副主编 张 洁 郑荣庆 王兆伦
梁生旺 叶晓雯 彭新君
王玉珍 许腊英 李彦冰

主 审 陈定一

编 委 (以姓氏笔画为序)

万 丽	王亚丽	王淑美	王静竹
尹 华	卢建秋	刘 伟	陈 丽
贡济宇	何淑华	李 锦	李喜凤
张 梅	张小荣	张元桐	张明昶
吴 萍	赵 力	袁 强	潘金火

學 苑 出 版 社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学 (上册: 化学分析) / 张广强、黄世德主编. - 北京: 学苑出版社, 2001.6 (第三版)

普通高等中医药院校教材 (供中药、药学类专业用)

ISBN 7-5077-0981-7

I. 分… II. ①张… ②黄 III. 分析化学 - 中药化学
- 中医院校 - 教材 IV. O.651

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 039849 号

责任编辑: 林 霖

学苑出版社出版发行

北京市海淀区万寿路西街 11 号 100036

邮购电话: (010) 68232285

北京市广内印刷厂印刷 新华书店经销

787 × 1092 毫米 16 开 14.375 印张 326 千字

2001 年 6 月北京第 3 版 2002 年 1 月北京第 2 次印刷

印数: 17001 - 20000 册

本册定价: 15.00 元 (全套定价: 49.00 元)

编写说明

普通高等中医药院校《分析化学》教材先后已出版两次，均由陈定一主编，第一版由上海科技出版社 1985 年出版，第二版由学苑出版社 1995 年出版，第二版教材出版应用迄今五年，已取得了良好的预期效果。随着科技的发展和药学教育的需要，全国中医药院校分析化学教学交流协会于 1999 年 5 月，在杭州召开了有 18 所中医药院校有关教师参加的教材会议，与会代表对第二版《分析化学》教材给予了充分肯定，同时，也提出了一些宝贵的修改意见，因此，会议决定对二版教材进行修订，编写出版第三版教材。

这次修订除保持原教材之特色外，对有关内容进行了精选、调整和充实，使本教材基本内容更为突出、适用。根据学科特点和药学教育的需求，本版教材增加了“核磁共振碳谱”，“流动注射分析”和“高效毛细管电泳”三个章节，另外将光谱分析和色谱分析中的共性问题，单独撰写为“光谱法概论”和“色谱法概论”两章。本套教材包括化学分析（上册）、仪器分析（下册）及分析化学实验共三册。上册十章，下册十六章，全书共二十六章。实验教材包括化学分析和仪器分析实验六十四个，供各校选用。实验部分与二版教材相比也进行了较大变动，如增加了薄层扫描法的定量分析，使实验内容侧重基础，兼顾提高，更具有实用性。

参加本版教材编写的有河南中医学院、成都中医药大学、北京中医药大学、长春中医学院、安徽中医学院、山东中医药大学、云南中医学院、湖南中医学院、辽宁中医学院、湖北中医学院、黑龙江中医药大学、南京中医药大学、浙江中医学院、天津中医学院、甘肃中医学院、陕西中医学院、福建中医学院和贵阳中医学院。在编写过程中得到了四川中方制药有限公司、陕西中医学院制药厂及南京中医药大学制药厂的大力支持，贵阳中医学院王绮秋教授对教材的修订也提出了宝贵意见，在此一并致谢。

由于编者水平有限，教材中存在的缺点和错误在所难免，恳请广大师生和读者指正。

《分析化学》编委会

2000 年 12 月

目 录

第一章 绪论	1	二、随机误差	13
第一节 分析化学的任务和作用	1	第二节 准确度与精密度	13
第二节 分析化学的基本内容	2	一、准确度与误差	13
一、无机分析和有机分析	2	二、精密度与偏差	14
二、化学分析和仪器分析	2	(一) 绝对偏差	14
(一) 化学分析	2	(二) 平均偏差与相对平均偏差	14
(二) 仪器分析	2	(三) 标准偏差与相对标准偏差	15
三、常量、半微量、微量与超微量分析	3	三、准确度与精密度的关系	15
四、例行分析与仲裁分析	3	四、提高分析结果准确度的方法	16
第三节 定性分析简介	3	(一) 选择合适的分析方法	16
一、有机定性分析和无机定性分析	3	(二) 减少测量误差	16
(一) 有机定性分析	3	(三) 增加平行测定次数减少随机 误差	17
(二) 无机定性分析	4	(四) 检查并消除测量过程中的系统 误差	17
二、分析反应和反应条件	4	第三节 有效数字及运算规则	17
(一) 分析反应	4	一、有效数字	17
(二) 分析反应的条件	5	二、有效数字的计算规则	18
三、反应的灵敏度和选择性	5	第四节 分析数据的处理	19
(一) 鉴定反应的灵敏度	6	一、基本概念	19
(二) 鉴定反应的选择性	7	(一) 误差的正态分布	19
(三) 提高鉴定反应选择性的方法	7	(二) 有限次数测量误差的分布 ——t 分布	20
四、空白试验与对照试验	7	(三) 置信度与平均值的置信区间	22
五、分别分析与系统分析	8	二、可疑值的取舍	22
第四节 试样分析的基本程序	8	(一) Q 检验法	23
一、取样	8	(二) 格鲁布斯法	23
二、试样的分解	8	第五节 差别检验	24
(一) 溶解分解法	9	一、精密度的差别检验——F 检验	24
(二) 熔融分解法	9	二、t 检验法	25
三、定性鉴别	9	(一) 平均值与标准值的比较	25
四、含量测定	9	(二) 两组平均值的比较	26
五、数据处理	10	第六节 相关与回归	27
第五节 分析化学的发展趋势	10	一、相关	28
第二章 误差和分析数据的处理	12		
第一节 误差的分类	12		
一、系统误差	12		

(一) 相关系数	28	(二) 间接配制法	53
(二) 相关系数检验	28	二、标准溶液的标定	53
二、回归	29	(一) 用基准物质标定	53
第三章 重量分析法	31	(二) 与标准溶液比较	53
第一节 概述	31	三、标准溶液浓度的表示方法	54
第二节 挥发法	31	(一) 物质的量浓度	54
第三节 萃取法	33	(二) 滴定度	55
第四节 沉淀法	33	第三节 滴定分析的计算	56
一、试样的称取和溶解	33	一、滴定分析的计算基础	56
二、沉淀的制备	34	二、被测物含量的计算	59
(一) 沉淀法对沉淀的要求	34	第五章 酸碱滴定法	62
(二) 沉淀的溶解度及影响因素	34	第一节 概述	62
(三) 沉淀的纯度及其影响因素	37	第二节 水溶液中的酸碱平衡	62
(四) 沉淀的形成与沉淀条件	39	一、酸碱质子理论	62
三、沉淀的过滤、洗涤、烘干与灼烧	42	(一) 质子理论的酸碱概念	62
四、沉淀法中的计算	44	(二) 溶剂合质子概念	63
(一) 换算因数的计算	44	(三) 溶剂的质子自递常数	64
(二) 试样称取量的计算	45	(四) 共轭酸碱对离解常数的关系	65
(三) 沉淀剂用量计算	46	二、酸碱溶液中各组分的分布	65
(四) 分析结果计算	46	(一) 酸的浓度、酸度和平衡浓度	65
第五节 应用	47	(二) 酸碱溶液中各组分的分布	66
一、药物含量测定	47	三、酸碱水溶液中 H^+ 浓度的计算	68
二、药物纯度检查	47	(一) 强酸(强碱)溶液 H^+ 浓度的	
第四章 滴定分析概论	49	计算	70
第一节 概述	49	(二) 一元弱酸(弱碱)溶液 H^+ 浓度的	
一、滴定分析法的特点和分类	49	计算	70
(一) 酸碱滴定法	49	(三) 多元酸(碱)溶液 H^+ 浓度的	
(二) 沉淀滴定法	50	计算	71
(三) 配位滴定法	50	(四) 两性物质溶液 H^+ 浓度的计算	72
(四) 氧化还原滴定法	50	(五) 缓冲溶液 H^+ 浓度的计算	73
二、滴定分析对滴定反应的要求	50	第三节 酸碱指示剂	74
三、滴定方式	51	一、酸碱指示剂的变色原理	74
(一) 直接滴定法	51	二、酸碱指示剂变色范围	75
(二) 返滴定法	51	三、影响指示剂变色范围的因素	77
(三) 置换滴定法	51	四、混合指示剂	78
(四) 间接滴定法	52	第四节 酸碱滴定曲线及指示剂的	
第二节 基准物质与标准溶液	52	选择	79
一、标准溶液的配制	52	一、强酸强碱滴定	80
(一) 直接配制法	52		

二、一元弱酸(碱)滴定	82	(三) 应用范围	118
三、多元酸(碱)滴定	86	三、吸附指示剂法	118
四、滴定误差	88	(一) 原理	118
第五节 酸碱标准溶液的配制与		(二) 滴定条件	119
标定	90	(三) 应用范围	120
一、酸标准溶液的配制和标定	91	第三节 标准溶液与基准物质	120
二、碱标准溶液的配制和标定	91	一、0.1mol/L AgNO ₃ 溶液的配制与	
第六节 应用示例	92	标定	120
一、直接滴定	92	二、0.1mol/L NH ₄ SCN 标准溶液的	
二、间接滴定	94	配制与标定	120
第六章 非水滴定法	97	第四节 应用实例	121
第一节 概述	97	一、中药中无机卤化物和有机氢卤	
第二节 溶剂的性质与作用	97	酸盐的测定	121
一、溶剂的离解性	97	二、有机卤化物的测定	122
二、溶剂的酸碱性	99	第八章 配位滴定法	124
三、溶剂的极性	100	第一节 概述	124
四、溶剂的拉平效应与区分效应	102	一、配位滴定法	124
第三节 溶剂的分类和选择	103	二、氨羧配位剂	124
一、溶剂的分类	103	第二节 EDTA 的性质及其配合物	125
二、溶剂的选择	104	一、EDTA 在水溶液中的离解平衡	125
第四节 非水溶液中的酸碱平衡	105	二、金属-EDTA 配合物的分析特性	126
一、酸碱的电离和解离	105	第三节 配合物在溶液中的离解	
二、冰醋酸中的酸碱平衡	105	平衡	127
三、苯溶液中的酸碱平衡	106	一、EDTA 与金属离子形成配合物的	
第五节 非水溶液中酸碱滴定的		稳定性	127
应用	106	二、影响 EDTA 配合物稳定性的因素	128
一、非水溶液中碱的滴定	106	(一) 酸度的影响	129
二、非水溶液中酸的滴定	111	(二) 其它配位剂的影响	130
第七章 沉淀滴定法	115	(三) EDTA 配合物的条件稳定	
第一节 概述	115	常数	131
第二节 银量法	115	第四节 配位滴定基本原理	132
一、铬酸钾指示剂法	115	一、滴定曲线	132
(一) 原理	115	二、影响滴定突跃大小的因素及滴定	
(二) 滴定条件	116	可行性判断	133
(三) 应用范围	117	(一) 金属离子浓度对滴定突跃的	
二、铁铵矾指示剂法	117	影响	133
(一) 原理	117	(二) 条件稳定常数对滴定突跃的	
(二) 滴定条件	118	影响	133
		(三) 用 EDTA 准确滴定金属离子的	

条件	134	一、氧化还原滴定曲线	158
三、配位滴定中酸度的控制	134	二、指示剂	160
(一) 缓冲溶液的作用	134	第四节 碘量法	162
(二) 配位滴定的最高酸度和最低		一、碘量法原理及其特点	162
酸度	134	二、滴定条件	163
第五节 金属离子指示剂	136	三、指示剂	164
一、指示剂的作用原理及应具备		(一) I_2 自身作指示剂	164
的条件	136	(二) 淀粉指示剂	164
(一) 指示剂的作用原理	136	四、标准溶液的配制与标定	165
(二) 金属指示剂必备的条件	136	五、 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液的配制与标定	166
二、指示剂的封闭、僵化及变质现象	137	六、应用示例	167
三、常用金属指示剂	137	第五节 其它氧化还原滴定法简介	168
第六节 提高配位滴定选择性	140	一、高锰酸钾法	168
一、消除干扰离子影响的条件	141	二、重铬酸钾法	170
二、提高配位滴定选择性的措施	144	三、溴酸钾法及溴量法	171
(一) 控制酸度消除干扰	144	四、铈量法、亚硝酸钠法、高碘酸钾法	173
(二) 掩蔽干扰离子	144	第六节 氧化还原滴定法计算	175
第七节 EDTA 标准溶液的配制与		第十章 电位法及双指示电极电流滴	
标定	146	定法	177
一、EDTA 标准溶液的配制	146	第一节 概述	177
二、EDTA 标准溶液的标定	146	第二节 电化学电池	177
(一) 以 ZnO 为基准物	146	一、原电池和电解(电)池	177
(二) 以 Zn 为基准物	147	二、液接电位	178
第八节 配位滴定方式及其应用	147	三、极化	179
一、滴定方式	147	第三节 参比电极和指示电极	179
(一) 直接滴定法	147	一、参比电极	179
(二) 回滴法	147	二、指示电极	181
(三) 置换滴定法	148	三、复合电极和微电极	183
(四) 间接滴定法	148	第四节 原电池电动势的测量	183
二、应用示例	149	第五节 直接电位法	184
第九章 氧化还原滴定法	151	一、氢离子活度的测定	184
第一节 概述	151	(一) 玻璃电极	184
第二节 氧化还原平衡	151	(二) 测量原理、方法与仪器	186
一、电极电位与 Nernst 方程式	151	二、其它阴、阳离子活度的测定	188
二、氧化还原反应进行的程度	155	(一) 离子选择电极的基本构造与	
三、氧化还原反应的速度及其影响		电极电位	188
因素	156	(二) 离子选择电极的分类	188
四、化学计量点的电位	157	(三) 离子选择电极的性能	190
第三节 氧化还原滴定	157	(四) 定量分析的条件和方法	191

三、直接电位的测量误差	193	三、应用示例	197
四、直接电位法测定化学平衡常数	193	第七节 双指示电极电流滴定法	198
第六节 电位滴定法	194	一、仪器装置	198
一、原理及装置	194	二、基本原理	198
二、终点(V_{ep})的确定方法	194	三、滴定曲线的类型和滴定终点的判断	199
(一) 利用 $E-V$ 曲线的性质确定		四、应用示例	200
终点 V_{ep}	195	附表	201
(二) 松下宽函数式的线性滴定		参考资料	220
图解法	196		

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学(analytical chemistry)是研究获取物质化学组成和结构信息的方法及有关理论的一门科学,是化学学科的重要组成部分,主要包括定性分析(qualitative analysis)、定量分析(quantitative analysis)和结构分析(structural analysis)。定性分析的任务是鉴定物质由哪些化学组分(元素、离子、基团或化合物)组成;定量分析的任务是测定物质各组分的含量;结构分析则是确定物质存在的结构形式。因此,分析化学的主要任务是获取物质的化学成分、含量与结构方面的信息。

分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一。在化学学科的发展上以及与化学有关的各个学科领域中发挥其应有的作用。如物理学、电子学、生物学、医药学、天文学、地质学、海洋学等许多学科都与分析化学有关。在科学研究中,分析化学作为重要的测试手段而被运用。反之,其它各学科理论与技术的发展也促进并丰富了分析化学。分析化学的理论与技术已运用于各学科之中。在当今资源、能源开发和利用;军事工业的提高;环境的监测与保护;工业生产中原料的考查、生产过程监测与控制,产品质量的监测等都离不开分析化学,尤其在产品质量的提高与环境污染的控制两项重点工程中,分析化学更为重要。

在医药学领域中,新药的开发研究、药物作用机制、代谢与分解、药物动力学研究及临床检验、中药内在质量及其与药效间的内在规律,中药材的栽培、引种、采集、加工、炮制、检定、中药制剂生产工艺的制订、质量控制等诸方面的工作,需要分析化学提供科学依据。

在高等教育中,学生通过分析化学的学习树立正确的量的概念,培养熟练的实验技能,树立实事求是的工作作风和严谨的科学态度,具有观察、分析、判断和解决问题的能力,精密细致地进行科学实验的技能,具备科学工作者应有的素质。分析化学在中医药院校中药类专业中是一门重要的专业基础课,为后续课程中药化学、中药鉴定学、中药炮制学、中药制剂学、中药制剂分析等专业课学习打下坚实的基础。

近年来分析化学更注重仪器分析,但在整个分析过程中试样的处理和分解,干扰成分的分离都离不开化学分析;在建立测定方法过程中常需要可靠的经典化学分析方法做对照;化学分析方法在常量分析中应用相当广泛。因此化学分析法与仪器分析法是相辅相承、互为补充的。化学分析作为分析化学教育的基础和入门是每个初学者的必由之路。

第二节 分析化学的基本内容

分析化学根据分析对象、分析原理、分析试样用量、分析步骤方法和分析目的等的不同,可分为许多不同的分析类别。在所有不同类型分析中均包含定性分析和定量分析两部分的基本内容。定性和定量分析可用不同方法来完成。其中包括以物质的化学性质和化学反应为基础的化学分析(chemical analysis),以物质的物理性质为基础的物理分析(physical analysis)和以物质的物理化学性质为基础的物理化学分析(physico-chemical analysis),由于进行物理和物理化学分析一般需用精密仪器,故常将它们称为仪器分析(instrumental analysis)。本书主要讨论定量分析和结构分析及其相关理论。

一、无机分析和有机分析

根据分析对象的不同分析化学可分为无机分析(inorganic analysis)和有机分析(organic analysis)。无机分析是对无机物中的元素、离子、原子团或化合物的鉴别、含量测定和某些组分存在形式的确定等。如中草药中微量元素及矿物药无机成分的分析。有机分析主要是对有机物的元素分析、官能团分析、含量测定和结构分析,如中草药中有机成分的分析、鉴定等。

二、化学分析和仪器分析

(一) 化学分析

化学分析分为定性化学分析和定量化学分析。定性分析是根据试样中组分发生某种化学反应的性质来对该组分进行检出的分析。定量分析则是根据待测组分与所加一定试剂发生有确定计量关系的化学反应来测定该组分含量的分析。定量分析主要有重量分析(gravimetric analysis)和滴定分析(titrimetric analysis)。重量分析是通过化学反应和一系列操作步骤将试样中的待测组分转化成一种纯的、化学组成固定的物质(元素或化合物),根据该物质的质量计算待测组分含量的方法。滴定分析是将一种已知准确浓度的试剂溶液滴加到试样溶液中,使其与待测组分发生反应,直到化学反应按确定的计量关系完全作用为止,根据加入试剂的浓度和体积计算待测组分含量的方法。化学分析所用仪器简单,结果准确,易于普及,应用范围十分广泛。

(二) 仪器分析

仪器分析是一类借助仪器测量试样中待测组分的光学性质(如吸收光度或发射光谱线强度)、电化学性质(如电流、电位、电导等物理和物理化学性质),计算待测组分含量的方法。仪器分析主要包括光学分析(optical analysis)、电化学分析(electrochemical analysis)、质谱分析(mass spectral analysis)、色谱分析(chromatography)、放射化学分析(radiochemical analysis)、流动注射分析(flowing syringe analysis)、热分析、电子探针和离子探针微区分析等。

光学分析是利用物质与光辐射之间相互作用的关系而对物质进行定性定量的一类方法,主要有折光分析法、旋光分析法、可见紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、荧光光谱法等。

电化学分析是利用电化学原理进行物质成分分析的方法,主要有电解分析、电导分析、电位分析、极谱分析等方法。

色谱分析法是一种分离、分析多组分混合物的极有效的物理及物理化学分析方法。

仪器分析操作简便而快速,适用于生产过程的控制分析,特别适用于低含量组分的分析。

三、常量、半微量、微量与超微量分析

根据试样用量的多少,分析方法可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。各种方法所取试样量见下表。

方 法	试样重量	试样体积
常量分析	> 0.1g	> 10ml
半微量分析	0.01 ~ 0.1g	1 ~ 10ml
微量分析	0.1 ~ 10mg	0.01 ~ 1ml
超微量分析	< 0.1mg	< 0.01ml

无机定性分析一般采用半微量分析方法(如点滴分析),常量分析多采用化学分析方法,微量或超微量分析一般采用仪器分析方法(如原子发射光谱、色谱、极谱、荧光等分析方法)。

根据被测组分的百分含量不同还可分为常量组分(> 1%)分析、微量组分(0.01 ~ 1%)分析和痕量组分(< 0.01%)分析。痕量组分含量常用 ppm(10^{-6} w/w 或 v/v, 百万分率)、ppb(10^{-9} w/w 或 v/v, 十亿分率)及 ppt(10^{-12} w/w 或 v/v, 万亿分率)表示。

四、例行分析与仲裁分析

例行分析是指化验室的日常分析,又称常规分析。仲裁分析是指不同单位对某一试样的分析结果有争议时,要求某仲裁单位(如药检所)用法定方法,进行准确分析,以仲裁原分析结果是否准确。

第三节 定性分析简介

一、有机定性分析和无机定性分析

(一) 有机定性分析

1. 系统检定法,主要包括:

- (1) 测定物理常数, 确定试样纯度。若试样不纯, 必须分离提纯后方可进行分析。
- (2) 元素定性分析。一般利用热解法将有机物转化成无机物后, 检验存在的元素以推测有机物的类别。
- (3) 研究有机物的溶解度。根据有机物在不同溶剂中的溶解度可获得某类有机物是否存在的信息, 以缩小未知物分析的探索范围, 初步判断试样属于哪一类型的化合物。
- (4) 官能团试验。根据试样的一系列官能团试验结果, 判断试样中含有哪些官能团。
- (5) 查阅文献。根据上述试验结果, 查阅文献或物理常数表, 可以推测试样是属于哪一类或哪几种化合物。
- (6) 制备衍生物。从可能存在的几种化合物中最后确定试样是某一种化合物的确证试验。根据文献及手册查得的几种可能的化合物, 制备试样的衍生物测其物理常数并与几种可能化合物的衍生物进行比较, 如果试样衍生物的这些数值与某种化合物的相应衍生物数值完全相符合, 那就可以确证试样就是该化合物。

2. 仪器检定法

运用紫外波谱法、红外波谱法、质谱法和核磁共振波谱法等来鉴定有机物分子中存在哪些官能团, 测定分子量, 决定分子式, 确定各官能团之间的位置, 最后确定分子的结构。采用四谱法鉴定快速、准确, 特别对新化合物的鉴定有无比的优越性。在中药研究领域, 已成为测定药物中活性成分结构必不可少的手段和有力的工具。

(二) 无机定性分析

无机定性分析的对象是无机物; 如中药中的微量元素及矿物药的成分分析, 可采用化学分析法和仪器分析法检测。

1. 仪器分析法

利用待测组分的某种物理和物理化学性质进行鉴定的方法, 对无机元素或离子的鉴定最方便有效的方法是原子发射光谱分析法, 它能较全面地进行无机元素的鉴定, 应用最广泛。此外, 原子吸收光谱分析、极谱分析、电位分析、色谱法等也常用于无机元素的鉴定, 这些方法具有快速、准确、灵敏、取样少等优点。

2. 化学分析法

利用待检组分与试剂发生化学反应形成特殊状态或特殊颜色的产物以鉴定某元素、离子或化合物的方法。不在溶液中进行的定性分析称为干法分析, 如焰色反应、熔珠试验、粉末研磨法等。这类方法本身不够完善, 只能作为定性分析的辅助试验方法, 一般只作初步判断的依据, 最终结果应由湿法分析确定。

湿法分析是在溶液中进行的定性分析, 是离子间的反应, 直接鉴定的是离子。反应多在离心管或点滴板上进行, 有时也在纸上(点滴反应)或玻片上(显微结晶反应)进行。

二、分析反应和反应的条件

(一) 分析反应

分析反应是用于分离或鉴定的反应, 作为分析反应必须具有明显的外观特征(如溶液颜色的变化、沉淀的生成或溶解, 气体的产生等); 反应必须迅速, 否则无实用价值; 为确

保分离的彻底和有明确的鉴定反应现象发生,要求分析反应尽可能进行完全。

(二) 分析反应的条件

分析反应和其它化学反应一样,只有在一定外界条件下才能进行,否则反应不能发生或得不到预期的效果。

1. 溶液的酸度

酸度是影响分析反应的重要因素,例如用 NH_4SCN 鉴定 Fe^{3+} 的反应必须在酸性溶液中进行。若在中性或碱性溶液中, Fe^{3+} 都会生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀而妨碍鉴定。又如,用生成黄色 PbCrO_4 沉淀反应鉴定 Pb^{2+} 时,只能在中性或微酸性溶液中进行,当酸度高时由于 CrO_4^{2-} 大部分转化为 HCrO_4^- , 降低了溶液中 CrO_4^{2-} 浓度,以致得不到 PbCrO_4 沉淀。若在碱性溶液中,则可能析出 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀,甚至转化为 PbO_2^- , 也得不到 PbCrO_4 沉淀。

适宜的酸度条件可以通过加入酸、碱来调节,有时还要用缓冲溶液来维持一定的酸度。

2. 反应物的浓度

根据化学平衡原理,只有当反应物浓度足够大时反应才能明显地进行并观察到明显的现象。例如,在 Ag^+ 与 Cl^- 生成 AgCl 沉淀的反应中,要求 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \geq K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$, 否则沉淀不会发生。

3. 溶液的温度

温度对某些沉淀的溶解度以及对某些反应进行的速度都有较大的影响,例如, PbCl_2 沉淀的溶解度随温度的升高而迅速增大,因此用稀 HCl 沉淀分离或鉴定 Pb^{2+} 必须在低温下进行。

4. 溶剂的影响

溶剂影响反应物的溶解度和稳定性,若在水溶液中反应物溶解度大或不稳定时常需加入有机溶剂使溶解度降低或稳定性增加。例如,以生成过氧化铬 CrO_5 的反应鉴定 Cr^{3+} 时,需在溶液中加入乙醚或戊醇,使 CrO_5 溶解在有机层中,观察其特征蓝色。否则 CrO_5 在水中将生成极不稳定的过铬酸 H_2CrO_6 而迅速分解。

5. 干扰离子的影响

当有共存的其它离子干扰待检离子鉴定时,应将干扰离子的影响消除,否则会得出错误的结论。例如,当用铬酸钾来鉴定 Ba^{2+} 时,若溶液中有 Pb^{2+} 存在, Pb^{2+} 与 CrO_4^{2-} 也生成黄色沉淀而干扰 Ba^{2+} 的鉴定。因此,需用 H_2S 将 Pb^{2+} 沉淀分离后再用 K_2CrO_4 鉴定 Ba^{2+} 。

此外,有些鉴定反应需要加入催化剂才能快速进行,例如,用过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化 Mn^{2+} 为紫色的 MnO_4^- 鉴定 Mn^{2+} 时,必须加入 Ag^+ 催化剂并在加热条件下进行,否则 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 只能将 Mn^{2+} 氧化到 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 。

三、反应的灵敏度和选择性

一种离子可能有多种鉴定反应,当鉴定某离子时,选择哪种鉴定反应才能得到可靠的分析结果,主要从反应的灵敏度(Sensitivity)和选择性(Selectivity)两方面进行评价、选用。

(一) 鉴定反应的灵敏度

如果某一鉴定反应能用来检出极少量的物质,或能从极稀的溶液中检出该物质,则这一反应就灵敏,为了比较不同鉴定反应灵敏的程度,通常用相互关联的“检出限量”和“最低浓度”来表示。

1. 检出限量(limit of identification)

指在一定条件下,用某反应能检出某离子的最小量。用 m 表示,单位为 μg 。

只用检出限量表示反应的灵敏度并不全面。因为尽管存在足够的量,但若溶液太稀也达不到发生反应所需要的浓度,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。

2. 最低浓度(Concentration limit)

指在一定条件下,用某种反应使待检离子能得到肯定结果的最低浓度。常用 $1/G$ 表示(G 是溶剂对被检离子质量的倍数)。也可用 ppm 表示。

反应的灵敏度是由逐步稀释法实验求得的,例如,以 K_2CrO_4 鉴定 Pb^{2+} 时,将 Pb^{2+} 浓度为 1mg/ml ($\frac{1}{G} = \frac{1}{1000}$) 的原液不断地稀释,每次取 1 滴 (0.05ml) 来鉴定,直到 Pb^{2+} 浓度稀释 200 倍 (即 $\frac{1}{G} = \frac{1}{200000}$) 以前,取 1 滴试液加 1 滴试剂都可观察到黄色的 PbCrO_4 沉淀析出。再稀释就观察不到黄色 PbCrO_4 沉淀析出,则该鉴定反应的灵敏度可表示如下:

$$\text{最低浓度 } \frac{1}{G} = \frac{1}{200000}$$

检出限量 m 按每次取试液体积为 0.05ml 计算,即 $1:200000 = m:0.05$

$$m = \frac{1}{200000} \times 0.05 \times 10^6 \mu\text{g} = 0.25 \mu\text{g}$$

若已知某鉴定反应的最低浓度为 $1/G$, 取此液 $V\text{ml}$ 进行鉴定恰能得以肯定结果,则此反应的检出限量 m 计算为:

$$m = \frac{1}{G} \times V \times 10^6 \mu\text{g} \quad (1-1)$$

显然,检出限量越低,最低浓度越小,鉴定反应的灵敏度越高。

通常表示鉴定反应灵敏度时,都同时给出了最低浓度 ($1/G$) 和检出限量 (m) 两个数值,鉴定所取的溶液体积 V 可按式 (1-1) 算出,而不另外指明。

每一鉴定反应所能检出的离子都有一定量的限度。利用某一反应鉴定某一离子若得到否定结果,不能说明此离子一点也没有,只能说明此离子存在的量小于该反应的灵敏度,所以,每一种鉴定反应都包含有量的含义。

应当说明的是,在用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,这一指标系指检测方法或仪器能确切反映的最小物质含量,在仪器分析中较重要。例如,中药材及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农药残留量或重金属的限量,而它们的含量往往很低,从而要求检测方法或仪器能测出含量很低的物质,否则就无法对药物的安全性进行评价。

(二) 鉴定反应的选择性

一种鉴定反应不能仅以灵敏度来估量其价值,因为分析上遇到的实际试样,往往是在其它离子共存时鉴定某一离子。而在多数情况下,一种试剂能与多种离子起反应。例如, K_2CrO_4 不仅能和 Pb^{2+} 作用,而且能和 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 作用,并都生成黄色沉淀,所以当有 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 存在时,就不能断定黄色沉淀是否是 $PbCrO_4$ 。因此,鉴定反应的选择性有着很重要的意义。

与加入的试剂起反应的离子越少,这一鉴定反应的选择性就越高。如果一种试剂只与少数组分起反应,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)。如果一种试剂只与一种组分起反应,则此反应选择性最高,称为该组分的特效反应(specific reaction),所用的试剂称为特效试剂(specific reagent)。特效反应一般适用于离子的鉴定和检出,选择性反应适用于离子的分离或同时检出某些离子。由于特效反应很少,故常控制一定条件,提高反应的选择性以进行离子的鉴定。

(三) 提高鉴定反应选择性的方法

1. 加入掩蔽剂,降低干扰离子的浓度

加入掩蔽剂,使其与干扰离子形成稳定的络合物以掩蔽干扰离子,例如用 SCN^- 检验 Co^{2+} ,生成天蓝色的 $Co(SCN)_4^{2-}$ 。当有 Fe^{3+} 存在时, Fe^{3+} 与 SCN^- 形成血红色的 $Fe(SCN)^{2+}$ 干扰 Co^{2+} 鉴定。如果加入适量的 F^- 与 Fe^{3+} 生成稳定的无色 FeF_6^{3-} 络合物,则可消除 Fe^{3+} 的干扰。

2. 控制溶液的酸度

通常采用控制溶液酸度来降低阴离子浓度。例如,当在 $pH > 5$ 的溶液中,用 CrO_4^{2-} 检验 Ba^{2+} ,生成黄色的 $BaCrO_4$, Sr^{2+} 存在有干扰。如果反应在 $HAc - NaAc$ 缓冲溶液中进行,由于酸度的提高,使 $[CrO_4^{2-}]$ 降低,则 $SrCrO_4$ 沉淀不能析出,而 $BaCrO_4$ 溶解度比 $SrCrO_4$ 小,在此酸度下仍能析出沉淀,从而提高了反应的选择性。

3. 分离干扰离子

当采用掩蔽和控制酸度的方法都不能消除干扰离子的影响时,常采用分离干扰离子的方法来消除干扰,包括沉淀分离、萃取分离、挥发分离、色谱分离等。最常用的是沉淀分离。

此外,利用氧化还原反应降低干扰离子的浓度消除干扰,也是提高鉴定反应选择性的方法。

在选用分析反应时,应同时考虑反应的灵敏度和选择性。应该在灵敏度能满足要求的条件下,尽量采用选择性高的反应。

四、空白试验与对照试验

在定性分析中,常采用灵敏的鉴定反应。这样,往往会因试剂、蒸馏水、器皿及其它原因引进的微量外来组分当作试样中存在的组分鉴定出来而引起“过度检出”。另一方面,当试样中有某种组分存在但由于试剂变质失效或反应条件控制不当,往往得出否定的错误结

论而造成“漏检”。为了防止“过度检出”和“漏检”，正确判断分析结果，通常需要做“空白试验(blank test)和对照试验(control test)”。

空白试验是在不加试样的情况下，按照与试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、器皿中是否含有待检组分或是有相似反应的其它组分。当待检组分含量很少，检出结果不能完全确定时，应作空白试验以资比较。

对照试验是用标准物质或已知组分的溶液代替试液，用试样分析同样的实验条件和方法所作的试验。目的是检查试剂是否失效或反应条件是否正确以及实验方法是否可靠等。

五、分别分析与系统分析

根据分析程序，定性化学分析可分为分别分析法和系统分析法。

分别分析法(individual analysis)是在其它离子共存时，利用特效试剂或创造一合适条件使选择性试剂具有可直接检出待检离子的方法。它可在多种离子共存时，按任意次序把离子一一检出，具有快速、灵敏、简便、机动等特点，特别适用于对试样组成已大致了解，从一定的预试可知其中某些离子可能存在的离子分析。

系统分析法(systematic analysis)是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。对组成复杂的试样，通常是用几种试剂(组试剂)将性质相近的离子分为若干组，然后再将各组离子依次分离和检出。如阳离子的 H_2S 系统分析法和两酸两碱系统分析法等。这类方法具有系统严整、按部就班、有章可循等优点，其缺点是分析步骤繁杂、费时、特别适用于组分不明的全分析。

第四节 试样分析的基本程序

通常试样的分析程序为取样、试样分解、定性鉴别、含量测定和数据处理等步骤。

一、取样

试样的采取和制备必须保证试样具有代表性，即所分析的试样组成能代表整批物料的平均组成。对中药试样，由于有效成分及其它组分分布的不均匀性，因此无论是原药材或是不同剂型的中成药的试样都必须按照药典有关规定进行取样和制备。

二、试样的分解

在一般分析工作中，除干法分析(如发射光谱分析、差热分析等)外，通常先将试样分解制成溶液再进行分析。为保证分析结果的正确性，试样分解必须完全，分解过程中，待测组分不应挥发或溅失，不能引入待测组分和干扰物质。

由于试样的性质不同，采用分解的方法也不同。常用的分解方法有溶解和熔融。溶解就是将试样溶解在水、酸或其它溶剂中，熔融就是将试样和固体熔剂混合，在高温下熔融，使待测组分转变为可溶于水、酸或其它溶剂的化合物。