

普通高等中医院校协编教材

北京中医药大学 主编

分析化学

(上册)

陈定一 主编

学苑出版社

普通高等中医药院校协编教材
北京中医药大学 主 编

分 析 化 学

(上册 化学分析)

主 编 陈定一
副主编 张广强
 黄世德
编 委 王绮秋 王兆伦
 祝亚勤 江 滨
协 编 梁生旺 王静竹

学苑出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/陈定一主编. —北京:学苑出版社,1995. 6

普通高等中医药院校协编教材

ISBN 7-5077-0981-7

I. 分… II. 陈… III. 分析化学—中药化学—中医
学院—教材 IV. 065:R284.1

**普通高等中医药院校协编教材
分析化学(上册 化学分析)**

主 编: 陈定一

责任编辑: 陈 辉

责任审校: 陈 成

封面设计: 李 戎

出版发行: 学苑出版社 邮政编码: 100036

社 址: 北京市海淀区万寿路西街11号

印 刷: 北京市广内印刷厂

经 销: 全国各地新华书店

开 本: 787×1092

印 张: 15.375/字数: 402千字

印 数: 0001—3000册

版 次: 1995年6月北京第1版第1次

ISBN 7-5077-0981-7/R·159

学苑版图书印、装错误可随时退换。

定 价: 14.00元

普通高等中医院校协编教材编委会

主任	龙致贤	
副主任	何珉	贺兴东
秘书	李苓	

编写说明

本教材系在全国高等中医药院校统编教材的基础上,由北京中医药大学、成都中医药大学、河南中医学院、贵阳中医学院、山东中医学院、黑龙江中医学院及云南中医学院七所院校共同协作编写。当前,中药专业为适应时代的需要,已分化相继建立了诸如中药制药、中药检定、中药药理、中药资源、经营管理等大专与本科不同层次的新专业。面对这一新形势,原有教学大纲及教材已不适应这一需求。我们在编写过程中,力求使其适应新形势并能成为普遍适用于中药各专业的教材。为此,在十五所中医药院校参与讨论的基础上,分别制订了大专及经营管理专业;本科中药、中药检定专业;本科中药制药、中药药理及中药资源专业三种教学大纲(试行稿)。各院校可根据专业及学制特点使用。本教材上册主要为化学分析,侧重介绍几种滴定分析、重量分析和误差及分析数据处理,并对定性分析和试样分析程序等作简要介绍,以适应有关专业之需求。下册为仪器分析,作为中药各专业的专业基础课,内容有各类波谱分析法、色谱法和质谱法的基本原理及其应用,以及谱图的综合解析。在保持分析化学学科系统性的基础上,体现中医药特色。各章均附有应用实例,书后并附有实验内容,各院校可结合实际情况选用。

在编写过程中,充分听取了有关院校分析化学任课教师对初稿的审议,并根据他们提出的宝贵意见,进行了修改与补充。定稿前特邀请成都科技大学高华寿教授审核。此外成都中医药大学赵力老师协助抄写第十八、十九两章。在此,编写组一并表示深切地谢意。诚然,由于编写者水平所限,缺点错误在所难免,诚恳欢迎批评指正。

《分析化学》编写组

1995年1月

目 录

第一章 绪论	(1)		
第一节 分析化学的任务和作用	(1)	(三) 标准偏差与相对标准偏差	(12)
第二节 分析化学的基本内容	(1)		(12)
一、无机分析和有机分析	(2)	三、准确度与精密度的关系	(13)
二、化学分析和仪器分析	(2)	四、提高分析结果准确度的方法	(14)
三、常量、半微量、微量与超微量分析	(2)	(一) 选择合适的分析方法	(14)
		(二) 减小测量误差	(14)
四、例行分析与仲裁分析	(3)	(三) 增加测定次数,减小偶然误差	(14)
第三节 定性分析简介	(3)		(14)
一、有机定性分析和无机定性分析	(3)	(四) 检验并消除测量过程中的系 统误差	(15)
二、分析反应和反应的条件	(4)	第四节 有效数字及其计算规则	(15)
三、反应的灵敏度和选择性	(5)	一、有效数字	(15)
四、空白试验与对照试验	(6)	二、计算规则	(16)
第四节 试样分析的基本程序	(6)	第五节 分析数据的处理	(17)
一、取样	(7)	一、基本概念	(17)
二、试样分解	(7)	(一) 误差正态分布曲线	(17)
三、定性鉴别	(7)	(二) 有限次数测量误差的分布 ——t 分布	(18)
四、含量测定	(7)	(三) 置信度与平均值的置信区间	(19)
五、数据处理	(7)		(19)
第五节 分析化学的发展趋势	(8)	二、离群值的取舍	(20)
第六节 分析化学主要参考期刊	(8)	(一) Q 值检验法	(20)
第二章 误差和分析数据的处理	(10)	(二) 格鲁布斯法	(21)
第一节 概述	(10)	第六节 差别检验	(22)
第二节 误差的分类	(10)	一、平均结果的差别检验——t 检验	(22)
一、系统误差	(10)		(22)
(一) 方法误差	(10)	(一) 平均值与标准值的比较	(22)
(二) 仪器和试剂引起的误差	(10)	(二) 两组平均值的比较	(23)
(三) 个人操作误差	(10)	二、精密度的差别检验——F 检验	(24)
二、偶然误差	(11)		(24)
第三节 准确度与精密度	(11)	第七节 相关与回归	(25)
一、准确度与误差	(11)	一、相关系数	(25)
二、精密度与偏差	(12)	二、相关系数检验	(26)
(一) 绝对偏差与相对偏差	(12)	三、回归	(27)
(二) 平均偏差与相对平均偏差			

第三章 重量分析法	(30)	(四) 间接滴定法.....	(46)
第一节 概述	(30)	第二节 标准溶液	(46)
一、挥发法.....	(30)	一、标准溶液的配制与标定.....	(46)
二、萃取法.....	(30)	(一) 标准溶液的配制.....	(46)
三、沉淀法.....	(30)	(二) 标准溶液的标定.....	(47)
第二节 挥发法	(31)	(三) 基准物质.....	(47)
一、常压加热干燥.....	(31)	二、标准溶液浓度的表示方法.....	(47)
二、减压加热干燥.....	(31)	(一) 物质的质量浓度.....	(47)
三、干燥剂干燥.....	(31)	(二) 滴定度.....	(49)
第三节 沉淀法	(31)	第三节 滴定分析中的计算	(50)
一、试样的称取和溶解.....	(31)	一、滴定分析的计算基础.....	(50)
二、沉淀的制备.....	(32)	(一) 滴定剂物质的量 n_T 与被测物物质的量 n_A 之间的关系.....	(50)
(一) 重量法对沉淀的要求.....	(32)	(二) 物质的质量与标准溶液浓度的关系.....	(51)
(二) 沉淀的溶解度及其影响因素.....	(33)	二、被测物百分含量的计算.....	(52)
(三) 影响沉淀纯度的因素.....	(35)	三、物质的量浓度与滴定度之间的关系.....	(53)
(四) 提高沉淀纯度的措施.....	(36)	第五章 酸碱滴定法	(56)
(五) 沉淀的形成与沉淀条件.....	(36)	第一节 概述	(56)
(六) 沉淀剂的选择及用量.....	(38)	第二节 水溶液中的酸碱平衡	(56)
三、沉淀的过滤、洗涤、烘干与灼烧.....	(40)	一、酸碱质子理论.....	(56)
(一) 过滤.....	(40)	(一) 溶剂合质子概念.....	(56)
(二) 洗涤.....	(41)	(二) 酸碱离解平衡.....	(57)
(三) 烘干与灼烧.....	(41)	二、酸碱溶液中酸碱组分的分布.....	(58)
四、分析结果的计算.....	(41)	(一) 酸的浓度、酸度和平衡浓度.....	(58)
第四节 应用	(42)	(二) 酸碱溶液中各组分的分布.....	(58)
一、药物含量测定.....	(42)	三、酸碱水溶液中 H^+ 浓度的计算.....	(61)
二、药物的纯度检查.....	(42)	(一) 强酸强碱溶液中 H^+ 浓度的计算.....	(62)
第四章 滴定分析概论	(44)	(二) 一元弱酸弱碱溶液 H^+ 浓度的计算.....	(63)
第一节 概述	(44)	(三) 多元酸(碱)溶液 H^+ 浓度的计算.....	(64)
一、滴定分析法的特点和分类.....	(44)	(四) 两性物质溶液 H^+ 浓度的计算.....	(65)
(一) 酸碱滴定法.....	(44)	第三节 酸碱指示剂	(65)
(二) 沉淀滴定法.....	(44)		
(三) 配位滴定法.....	(44)		
(四) 氧化还原滴定法.....	(45)		
二、滴定分析对滴定反应的要求.....	(45)		
三、滴定方式.....	(45)		
(一) 直接滴定法.....	(45)		
(二) 返滴定法.....	(46)		
(三) 置换滴定法.....	(46)		

一、酸碱指示剂的变色原理	(66)	三、溶剂的极性	(86)
二、酸碱指示剂的变色范围	(66)	四、溶剂的拉平与区分效应	(87)
三、影响指示剂变色范围的因素	(68)	第三节 非水溶液中的酸碱平衡	(89)
四、混合指示剂	(68)	一、酸碱的电离和离解	(89)
第四节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	(69)	二、冰醋酸中的酸碱平衡	(89)
一、强酸、强碱滴定	(70)	三、苯溶液中的酸碱平衡	(90)
二、一元弱酸(碱)的滴定	(71)	第四节 溶剂的分类与选择	(90)
三、多元酸(碱)的滴定	(74)	一、质子性溶剂	(90)
(一)多元酸的滴定	(74)	(一)酸性溶剂	(90)
(二)多元碱的滴定	(75)	(二)碱性溶剂	(90)
四、滴定(终点)误差	(76)	(三)两性溶剂	(90)
(一)强酸(碱)的滴定误差	(76)	二、非质子性溶剂	(91)
(二)弱酸(碱)的滴定误差	(77)	(一)惰性溶剂	(91)
第五节 酸碱标准溶液的配制与标定	(78)	(二)显碱性的非质子性溶剂	(91)
一、酸标准溶液的配制和标定	(78)	(三)混合溶剂	(91)
(一)0.1mol/L HCl 溶液的配制	(78)	三、溶剂的选择	(91)
(二)0.1mol/L HCl 溶液的标定	(78)	第五节 非水滴定法的应用	(92)
二、碱标准溶液的配制和标定	(79)	一、碱的滴定	(92)
(一)0.1mol/L NaOH 溶液的配制	(79)	(一)溶剂	(92)
(二)0.1mol/L NaOH 溶液的标定	(79)	(二)标准溶液与基准物质	(92)
第六节 应用示例	(79)	(三)指示剂	(93)
一、直接滴定	(79)	(四)应用示例	(94)
(一)鸟头中总生物碱含量测定	(79)	二、酸的滴定	(95)
(二)药用 NaOH 含量测定—— 双指示剂法	(80)	(一)溶剂	(95)
二、间接滴定	(80)	(二)标准溶液与基准物质	(95)
(一)苦参总生物碱含量测定	(80)	(三)指示剂	(96)
(二)硼酸含量测定	(81)	(四)应用示例	(96)
第六章 非水滴定法	(83)	第六节 线性滴定图解法确定酸碱滴定的 终点	(98)
第一节 概述	(83)	一、Ingman 函数式	(98)
第二节 溶剂的性质与作用	(83)	二、松下 宽函数式	(99)
一、溶剂的离解性	(83)	三、应用示例	(100)
二、溶剂的酸碱性	(85)	第七章 沉淀滴定法	(103)
		第一节 概述	(103)
		第二节 银量法	(103)
		一、莫尔法	(103)
		(一)原理	(103)
		(二)滴定条件	(104)
		(三)应用范围	(104)
		二、佛尔哈德法	(105)

(一) 原理	(105)	第四节 配位滴定法原理	(116)
(二) 滴定条件	(105)	一、 滴定曲线	(116)
(三) 应用范围	(106)	二、 影响滴定突跃大小的因素及滴定 可行性的判断	(117)
三、 法扬司法	(106)	(一) 条件稳定常数对滴定突跃的 影响	(118)
(一) 原理	(106)	(二) 金属离子浓度对滴定突跃的 影响	(118)
(二) 滴定条件	(106)	(三) 用 EDTA 准确滴定金属离子 的条件	(118)
(三) 干扰离子与应用范围	(107)	三、 配位滴定条件的选择	(119)
第三节 标准溶液的配制与标定	(107)	第五节 金属离子指示剂	(120)
一、 0.1mol/L AgNO ₃ 溶液的配制与 标定	(107)	一、 指示剂的作用原理及应具备的条件	(120)
(一) 配制	(107)	(一) 指示剂的作用原理	(120)
(二) 标定	(107)	(二) 金属指示剂必备的条件	(120)
二、 0.1mol/L NH ₄ SCN 标准溶液的配 制与标定	(108)	二、 指示剂的封闭现象	(121)
(一) 配制	(108)	三、 常用金属指示剂	(121)
(二) 标定	(108)	(一) 铬黑 T (EBT)	(121)
第四节 应用实例	(108)	(二) 二甲酚橙 (XO)	(122)
一、 无机类中药中卤化物的含量测定	(108)	(三) 其他常用金属指示剂	(122)
二、 盐酸麻黄碱片的含量测定	(108)	第六节 提高配位滴定选择性	(123)
第八章 配位滴定法	(110)	一、 消除干扰离子影响的条件	(123)
第一节 概述	(110)	二、 提高配位滴定选择性的措施	(126)
一、 配位滴定法	(110)	(一) 控制适宜的酸度	(126)
二、 氨羧配位剂	(110)	(二) 掩蔽干扰离子	(126)
第二节 EDTA 的性质及其配合物	(111)	(三) 分离干扰离子	(128)
.....	(111)	(四) 选用其他滴定剂	(128)
一、 乙二胺四乙酸的性质与离解	(111)	第七节 EDTA 标准溶液的配制与标定	(128)
.....	(111)	一、 标准溶液的配制	(128)
二、 EDTA 与金属离子形成的配合物	(112)	(一) 0.05000mol/L EDTA 标准液 的配制	(129)
第三节 配合物在溶液中的离解平衡	(113)	(二) 0.05000mol/L Zn ²⁺ 标准液的 配制	(129)
一、 EDTA 与金属离子形成配合物 的稳定性	(113)	二、 标准溶液的标定	(129)
二、 影响 EDTA 配合物稳定性的因素	(113)	(一) 0.05000mol/L EDTA 标准 溶液的标定	(129)
(一) 酸度的影响	(114)	(二) 0.05000mol/L Zn ²⁺ 标准溶	
(二) 其他配位剂的影响	(115)		
(三) EDTA 配合物的条件稳定常数	(115)		

液的标定	(129)	(142)
第八节 应用示例	(129)	(二) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制与标定	(143)
一、 滴定方法	(129)	五、 应用示例	(144)
(一) 直接滴定法	(129)	(一) 维生素C含量测定——直接碘量法	(144)
(二) 间接滴定法	(129)	(二) 胆矾中铜的测定——间接碘量法	(145)
(三) 回滴法	(129)	第五节 其它氧化还原滴定法简介	(145)
(四) 置换滴定法	(129)	一、 溴酸钾法及溴量法	(145)
二、 应用示例	(130)	(一) 原理及终点的确定	(145)
(一) 镁盐的测定	(130)	(二) 标准溶液的配制与标定	(146)
(二) 钙盐的测定	(130)	(三) 应用示例	(146)
第九章 氧化还原滴定法	(132)	二、 高锰酸钾法	(147)
第一节 概述	(132)	(一) 原理及终点的确定	(147)
第二节 氧化还原平衡	(132)	(二) KMnO_4 标准溶液的配制与标定	(147)
一、 Nernst 方程式	(132)	(三) 应用示例	(148)
二、 氧化还原反应进行的程度	(134)	三、 重铬酸钾法	(148)
三、 氧化还原反应的速度	(136)	四、 铈量法、亚硝酸钠法、高碘酸钾法	(149)
(一) 反应物的浓度	(136)	第六节 氧化还原滴定法计算	(150)
(二) 溶液的温度	(136)	第十章 电位法及双指示电极电流滴定法	(153)
(三) 催化剂的作用	(136)	第一节 概述	(153)
(四) 诱导作用	(136)	第二节 电化学电池	(153)
第三节 氧化还原滴定	(137)	第三节 指示电极与参比电极	(154)
一、 氧化还原滴定曲线	(137)	一、 指示电极	(154)
二、 指示剂	(138)	二、 参比电极	(156)
(一) 自身作指示剂	(138)	(一) 参比电极的条件	(156)
(二) 特殊指示剂	(139)	(二) 参比电极的种类	(156)
(三) 氧化还原指示剂	(139)	第四节 原电池电动势的测量——电位法的基本原理	(157)
第四节 碘量法	(140)	第五节 直接电位法	(158)
一、 碘量法原理及其特点	(140)	一、 氢离子活度的测定	(158)
(一) 直接碘量法	(140)	(一) 电极	(158)
(二) 间接碘量法	(140)	(二) 测量原理、方法与仪器	(161)
二、 滴定条件	(141)	(三) 应用	(162)
(一) 酸度的影响	(141)	二、 其他阴、阳离子活度(或浓度)的测定——离子选择性电极分析法	
(二) 碘量法误差来源及应采取的措施	(141)		
(三) 滴定前的放置	(142)		
三、 指示剂	(142)		
(一) I_2 自身作指示剂	(142)		
(二) 淀粉指示剂	(142)		
四、 标准溶液的配制与标定	(142)		
(一) 碘标准溶液的配制与标定			

.....	(162)	三、应用示例.....	(170)
(一) 离子选择性电极的分类 ...	(162)	(一) 酸碱滴定	(170)
(二) 离子选择性电极的性能 ...	(164)	(二) 沉淀滴定	(170)
(三) 定量分析的条件和方法 ...	(166)	(三) 配位滴定	(170)
(四) 应用示例	(168)	(四) 氧化还原滴定	(170)
三、直接电位法的测量误差.....	(168)	(五) 非水介质中的滴定	(171)
第六节 电位滴定法	(169)	第七节 双指示电极电流滴定法	(171)
一、原理及装置.....	(169)	一、方法原理与装置.....	(171)
(一) 原理	(169)	(一) 原理	(171)
(二) 仪器装置	(169)	(二) 装置	(172)
二、终点的确定方法.....	(169)	二、滴定类型及终点确定方法.....	(172)
(一) E- ∇ 曲线法	(169)	三、应用示例.....	(173)
(二) 一级微商法	(170)	实验部分	(175)
(三) 二级微商法	(170)	附表	(220)

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学(analytical chemistry)是研究物质化学组成与结构的分析方法及有关理论的一门学科。实际上,分析化学长期以来一直是一门信息科学(information science)。因此也可以说分析化学是研究关于获取物质系统化学信息的方法及理论的学科。它是化学学科的一个重要分支,主要包括定性分析(qualitative analysis)、定量分析(quantitative analysis)和结构分析(structural analysis)。定性分析的任务是确定物质是由哪些化学组分(元素、离子、基团或化合物)所组成。定量分析的任务是测定物质中各组分的相对含量。结构分析则是确定物质以何种(分子、晶体)结构形式存在。简言之,分析化学的任务就是获取关于物质系统化学成分、含量与结构等方面的信息。

由于分析化学能够提供关于物质系统的化学信息,所以不仅涉及物质世界的所有行业都离不开分析化学,而且涉及物质世界的所有学科如化学、物理学、电子学、生物学、医药学、天文学、地质学、海洋学、考古学等也都离不开分析化学。反过来其它各学科理论与技术的发展也促进并丰富了分析化学。实践证明:科学理论与生产技术的进步与分析化学的发展是紧密相关、相互促进的。分析化学的理论与技术已渗透到各个科学技术领域,它的水平已成为衡量一个国家科学技术水平的重要标志之一。

分析化学不仅对于化学本身的发展起了并将起着重大的作用,而且对工农业生产、科学研究、医药卫生及药学教育等方面都起着重要的作用。例如在制药工业生产中的原料、中间体和成品的检测分析;生产过程的控制与管理;新技术和新工艺的探索与推广;新药的研制开发以及临床检验、环境分析、三废处理等等都需要依靠分析的结果和分析的理论与技术,才能得出有关的结论。

在中医药学领域中,同样需要以分析化学的理论与技术去系统地研究中药的内在质量及其与药效间的内在规律。至於中药材的栽培、引种、采集、加工炮制、检定以及中药制剂生产工艺的制订、质量控制等诸方面的工作,也需要分析提供科学的依据。

在高等药学教育中,开设分析化学的目的,不仅在于使学生系统地掌握各种不同分析方法的理论与技术,而且还在于使学生学到科学研究的方法,培养学生观察判断问题的能力和精密地进行科学实验的技能,培养学生实事求是的科学态度与一丝不苟的科学作风。分析化学在中医院校中药类专业中,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的学习,打下坚实的基础。

第二节 分析化学的基本内容

分析化学的内容十分丰富,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的方法来完成。其中包括基于以物质的化学性质和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),进行物理分析和物理化学分析大都需用精密仪器,故通常将其称为仪器分析(instrumental analysis)。

一、无机分析和有机分析

分析化学按分析对象的不同可分为无机分析(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。如中药中微量元素及矿物药的分析等即属无机分析的范畴。有机分析的对象是有机物,其组成元素虽为数不多,但因其结构复杂,故其种类繁多,除元素分析外,主要是官能团分析和结构分析。

二、化学分析和仪器分析

分析化学按分析原理的不同可分为化学分析和仪器分析。

(一)化学分析

化学分析是以物质化学反应为基础的一类分析方法。一般分为定性化学分析和定量化学分析。所谓定性化学分析是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的分析。定量化学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待测组分含量的分析。定量化学分析主要有重量分析(gravimetric analysis)和滴定分析(titrimetric analysis)。重量分析是用适当的方法将被测组分与试样中的其它组分分离,然后转化为一定的称量形式,用称量测定该组分含量的分析方法。重量分析法又包括挥发重量法、萃取重量法和沉淀重量法。滴定分析是将一种已知准确浓度的试剂溶液——标准溶液(standard solution)滴加到待测物质的溶液中,直到化学反应按计量关系完全作用为止,然后根据所用标准溶液的浓度和体积计算出待测物质含量的分析方法。重量分析和滴定分析应用于定量分析的时间最早且是其它分析方法的基础,故又称为经典分析法(classical methods of analysis)。化学分析所用仪器简单,结果准确,易于普及,故而应用范围十分广泛。

(二)仪器分析

仪器分析主要包括电化学分析(electrochemical analysis)、光学分析(optical analysis)、质谱分析(mass spectral analysis)、色谱分析(chromatography)、放射化学分析(radiochemical analysis)及流动注射分析(flowing syringe analysis)等。

电化学分析 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、电位分析和极谱分析四类方法。

光学分析 基于物质与光辐射之间相互作用的关系而进行分析的一类方法。主要包括一般光学分析法(只改变光的传播方向而无能量交换的一类分析,如折光分析、旋光分析等)和光谱分析法(吸收光谱——可见紫外光谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法、原子吸收光谱法等;发射光谱——原子发射光谱法、荧光光谱法等)两大类。

色谱分析 又称层析法,是利用层析分离理论分离分析多组分混合物的一类分析方法。按流动相的分子聚集状态可分为气相色谱和液相色谱两大类方法。按操作形式可分为柱色谱法,平面色谱法及逆流分配法等。按分离原理又可分为吸附色谱法、分配色谱法、排阻色谱法、离子交换色谱法及亲和色谱法等。

三、常量、半微量、微量与超微量分析

根据试样用量的多少,可将分析方法分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。各分析方法所需试样的用量见表 1-1。

无机定性分析一般采用半微量分析方法,定性分析中的点滴分析属于微量分析;常量分析一般采用化学分析法,微量分析或超微量分析一般采用仪器分析法。

表 1—1 各种分析方法的取样量

方 法	试样重量	试液体积
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

根据被测组分的百分含量还可分为常量组分(>1%)分析、微量组分(0.01~1%)分析和痕量组分(<0.01%)分析。痕量组分的含量常用 ppm(parts per million, 10^{-6} W/W 或 V/V, 百万分率)、ppb(parts per billion, 10^{-9} W/W 或 V/V, 十亿分率)及 ppt(parts per trillion, 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(常规分析)系指工厂化验室(如制药厂化验室)等单位的日常分析。在有争议时,权威部门(如药品检验所等)为裁判不同单位的分析结果而进行的分析称为仲裁分析。

近来也有按分析的目的将分析化学分为分离分析、成份分析、形态分析和结构分析。

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:主要步骤如下:

(1)测定物理常数,确定试样纯度。分析试样时,应首先考虑试样的纯度,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,进行检验存在何种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存在与否的信息,从而缩小未知物分析的探索范围,并初步判断试样是属于哪一类型的化合物。

(4)官能团试验。根据对试样所做的一系列官能团检定试验的结果,判断试样中含有哪种官能团。

(5)查阅文献。根据上述几项试验结果,查阅文献或物理常数表,可以推测试样是哪一种或哪几种化合物。

(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。根据从文献(或手册)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一种化合物的相应衍生物数值完全相符时,那么就可以确证试样即为该化合物。

2. 波谱检定法:运用紫外波谱法、红外波谱法、质谱法和核磁共振波谱法(即“四谱”)等来检定有机物。包括测定分子量,决定分子式,检定分子中存在哪些官能团,确定这些官能团之间的位置,最后确定其结构。此检定法快速、准确,尤其对全新化合物的检定显示出无比的优越性,在中药研究领域,已经成为测定动植物药中活性物质结构的有力工具。

(二)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,主要分析其含有哪些元素或离子。无机定性分析方法包括仪器分析法和化学分析法。

1. 仪器分析法 是根据试样的某种物理或物理化学性质来进行检出的方法。如电位分析、极谱分析、原子吸收光谱分析、色谱分析等。这类方法具有较高的灵敏度、准确度、快速及用试样量少等优点,仪器微机化日趋普遍,自动化程度越来越高,因此,实际应用日益广泛。

2. 定性化学分析法 是使试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(如有色化合物、沉淀、气体等)来进行检出的方法。

3. 分别分析法和系统分析 根据分析程序可分为分别分析法(individual analysis)和系统分析法(systematic analysis)。在其它离子共存时,不经分离直接检定某种离子的方法称为分别分析法。分别分析法灵活、简便、快速。使用这种方法的分析反应必须是特效反应或选择性较高的反应,其它共存离子不产生干扰或消除其干扰。但目前所知的特效反应并不多,而且一般的特效反应也只能在有限的范围内具有特效性,离子数目越多,越有可能产生干扰。所以只有在范围较小,离子数目较少时,才可采用此法。

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。系统分析方案很多(如硫化氢系统、两酸、两碱系统等),其共同点是,用几种试剂(组试剂)依次将性质相近的离子分为若干组,然后再在各组内进行分离和检定。在定性分析中主要采用沉淀分离法,组试剂均是沉淀剂,较好的组试剂应能使各组界限分明、分离完全。

在无机定性分析中,阳离子分析主要采用系统分析法,阴离子分析主要采用分别分析法。

二、分析反应和反应的条件

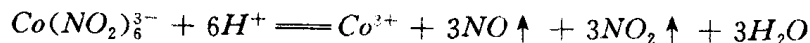
(一)分析反应

在分析过程中,用于分离或检出的反应,通称分析反应。并非所有的化学反应都可用来作为分析反应。分析反应应具有以下几个特点:①分析反应必须有明显的外部特征,如溶液颜色的变化;沉淀的生成或气体放出等现象。②分析反应必须进行迅速。反应速度快的分析反应才有实用价值。③分析反应必须进行完全。分析反应越趋完全,用于分离的就越彻底,用于检出组分的相应产物生成的越多,现象就越明显,也就能检出更小量的组分。

(二)分析反应的条件

为使分析反应进行得既迅速、又完全,使反应现象(外部特征)比较明显,需满足一定的条件。

1. 酸度 酸度是影响分析反应的重要因素。例如用 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 鉴定 K^+ 的反应,应在中性或弱酸性条件下进行。 $2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (黄色)因为在强酸性或碱性条件下, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 分解:



显然,在不适宜的酸度下进行分析反应,可能使反应现象不明显,甚至得不到正确的结果。适宜的酸度可通过加入酸碱来调节,必要时还应采用缓冲溶液来控制。

2. 反应物浓度 根据化学平衡原理,只有当反应物浓度大到一定程度时,反应才能明显地进行,才能观察到明显的现象。以沉淀反应为例,溶液中生成沉淀的离子浓度,其乘积应大于溶度积。否则,沉淀将不会发生。

3. 溶液的温度 温度对某些沉淀的溶解度以及对某些分析反应进行的速度都有较大的影响。例如以生成 PbCl_2 沉淀检出 Pb^{2+} 或分离 Pb^{2+} 时,都必须在低温下进行反应。再如当以强碱鉴别铵盐时,则必须在加热条件下进行反应方有氨气的逸出。

4. 溶剂 溶剂影响反应产物的溶解度和稳定性,如果反应产物在水中溶解度较大或不稳定时,则需采用有机溶剂。例如,在用生成 CrO_5 (过氧化铬)的反应鉴定 Cr^{3+} 时,应加入乙醚或戊醇,使

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶解在有机层中,观察其特征的兰色。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. 催化剂 催化剂可以加速分析反应进行,例如用强氧化剂过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化 Mn^{2+} 为紫色 MnO_4^- 以鉴定 Mn^{2+} 时,必须加入催化剂 Ag^+ 并在加热条件下方可生成紫色 MnO_4^- 。

6. 干扰物质的影响 若有其它物质存在,干扰被检出组分时,应首先将干扰物质除去后再进行鉴定反应。

可见,要获得正确可靠的分析结果,必须创造适合于反应产物生成的条件。除此之外,还应注意反应的灵敏度和选择性,试剂是否变质失效等问题。

三、反应灵敏度和选择性

对于同一离子,可能有几种甚至多种不同的鉴定反应,究竟选用哪一种鉴定反应,才能得到可靠的分析结果,主要从反应灵敏度和选择性两方面进行评价、选用。

(一) 反应灵敏度

鉴定反应灵敏度(sensitivity)是指定性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小以及试液的许可稀度越大,定性检出的灵敏度就越高。反应灵敏程度用数字表示时称为灵敏度。通常以相互关联的检出限量和最低浓度表示。

1. 检出限量(limit of identification)指在一定条件下,用某种反应能检出某离子的最小量。用 m 表示,单位为 μg 。

若只用检出限量表示鉴定反应的灵敏度并不全面。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,在表示某一反应灵敏度时,还要考虑离子的浓度,一般用最低浓度表示。

2. 最低浓度(concentration limit)指在一定条件下,用某种反应物检出某离子的最小浓度。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 G 时可视为试液的 ml 数、溶剂的 ml 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,但若试液取样量太少,其中被检离子含量达不到检出限量,也难以观察反应的外部特征。

检出限量与最低浓度有如下关系

$$m = \frac{V \cdot 10^6}{G} (\mu\text{g}) \quad \text{式中 } V(\text{ml}) \text{ 表示每次鉴定时所取的体积。}$$

显然,检出限量和最低浓度越小,反应就越灵敏。在定性分析中所用鉴定反应的灵敏度,检出限量不得大于 $50\mu\text{g}$,最低浓度应低于 $1:1000$ (或 $1000\text{ppm} \approx 1\text{mg/ml}$ 现在最低浓度的单位多以 $\mu\text{g/ml}$ 表示)。

鉴定反应的灵敏度并非理论计算值,一般是采用逐步稀释法实验测得。因此,在分析方法、反应条件、观察方法不同时,同一鉴定反应的灵敏度则会有显著变化。此外,不同分析与个人的差异对于反应的灵敏度也有影响。

在实际鉴定分析时,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产生“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。

当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。指方法或仪器能确切反映的最小物质含量,这一指标在仪分中较重要。如对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(ppm 级),从而要求检测的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) 反应的选择性

在定性检出时,往往遇到有其它组分共存的复杂情况,此时就需要考虑反应的选择性以及设法提高反应选择性,从而得到正确的检出结论。

所谓选择性(selectivity)就是定性检出辨别待测组分与其它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,还能和其它许多组分起作用,生成具有相似性质的物质,这些干扰组分的存在,往往难以辨别出待测组分。例如在一个含有 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^+ 的试液中,用KI检出 Pb^{2+} ,由于KI不仅与 Pb^{2+} 反应生成 PbI_2 黄色沉淀,而且也与 Hg^{2+} 及 Ag^+ 生成绿色的 Hg_2I_2 沉淀及黄色的 AgI 沉淀。因此,在用KI标出 Pb^{2+} 时,必须将其它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 PbI_2 。可见,与加入试剂起反应的离子类别愈多,反应选择性就愈差。

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),所用的试剂称为特效试剂(specific reagent)。特效反应(或专属反应)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 reagent)。选择性反应常用来分离多种离子或用来同时检出某些离子。

目前,特效反应甚少,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. 控制溶液的酸度。

2. 掩蔽干扰离子 常加入配合剂与干扰离子形成稳定的配合物,或利用氧化还原反应改变干扰离子的价态以消除干扰。

3. 分离干扰离子 当控制酸度和掩蔽等方法仍难以消除干扰时,最后的方法是分离。在阳离子系统分析中,消除干扰的基本方法是分离。包括沉淀分离、萃取分离、挥发分离、色谱分离等。其中常用的是沉淀分离。

在选用定性分析鉴定反应时,应同时考虑到反应灵敏度和选择性。选择一般原则是: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。但应注意,选择性一般是用在单组分分析仪器中,是指仪器区分待检组分与非待检组分的一种能力,而分辨率则是用在多组分分析仪器中(如色谱仪等)。

四、空白试验与对照试验

在定性分析中,为了防止“过检”或“漏检”,从而保证分析结果的可靠性,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、器皿中是否含有被检组分或是有相似反应的其它组分。当被检组分含量很少,产生似是而非的结果时,应做一空白试验以资比较。

对照试验是用标准物质或已知离子溶液代替试液,在相同实验条件下所做的试验。主要检查试剂是否失效,反应条件的控制是否正确,以及测定方法是否可靠等。

在实际分析工作中,进行空白及对照试验对于提高分析结果的可靠性具有重要的意义。

第四节 试样分析的基本程序

试样分析的基本程序一般为取样、试样分解、定性鉴别、含量测定和数据处理等步骤。