

上海市高等教育自学考试
中药学专业（基础科段）（C100803）
分析化学（二）（03047）
自学考试大纲

上海中医药大学自学考试办公室编
上海市高等教育自学考试委员会组编
2012 年版

I 课程的性质及设置目的

一、课程的性质与设置的目的

分析化学是中药学专业的一门专业基础课。分析化学是关于研究物质的组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的一门学科，是化学学科的一个重要分支。

分析化学有着极高的实用价值，对人类的物质文明作出了重要贡献，广泛的应用于地质普查、矿产勘探、冶金、化学工业、能源、农业、医药、临床化验、环境保护、商品检验等领域。在医药卫生事业方面，临床检验、疾病诊断、新药研发、药品质量控制、天然产物有效成分的分离和测定、药物代谢和药物动力学研究、药物制剂的稳定性、生物利用度和生物等效性等研究都离不开分析化学。

通过本课程的学习，可以使自学考试者达到高等教育中药专业专科生的理论水平，能真正运用所学的理论知识和技能来分析问题，解决问题，以适应中药专业工作的需要，更好地为人民的健康服务。

二、课程的基本要求

本课程应掌握分析化学的基本知识、基本理论，了解分析测定结构的一般方法，具备初步的分析问题、树立正确的量的概念。

由于分析化学在中药专业整个学科体系中具有重要地位，为此要善于将有关基础理论及实践学科的知识有机地结合起开，注意知识的整体性和系统性，更要注意本学科各章节的特点及其内在联系。对于要求重点掌握的内容，必须反复研读，深入理解，真正达到巩固牢记并灵活应用的目的；对于要求熟悉的内容，应在熟读的基础上，要有较深入的理解，并消化吸收；对于要求了解的，可作一般理解，但要有较深的印象。

三、与相关课程的关系

本课程的前修课程是有机化学，有机化学介绍的有机物的结构和性质可为本课程的学习奠定基础。同时，作为专业基础课程，可为之后的中药化学、

中药炮制学、中药鉴定学、中药药剂学、中药药理学等专业课学习打下良好的理论基础。

II 课程内容和考核目标

第一章 绪论

一、学习目的与要求

- (一) 掌握分析化学的分类。
- (二) 熟悉分析化学的发展趋势。
- (三) 了解分析化学的任务和作用。

二、课程内容

第一节 分析化学的任务与作用

(一) 分析化学的任务

分析化学的主要任务是采用各种方法和手段,获取分析数据,确定物质体系的化学组成、各组分的含量以及化学结构等。根据任务的不同,分析化学可以分为定性分析、定量分析和结构分析。

(二) 分析化学的作用

分析化学是化学学科的一个重要分支,它不仅对化学各学科的发展起着重要作用,而且在医药卫生、工业、农业、国防、资源开发等许多领域中都有广泛的应用。

第二节 分析化学方法的分类

按照不同的分类方法,可将分析方法归属于不同的类别。

(一) 根据分析任务分类,可以分为定性分析、定量分析和结构分析。

定性分析的任务是鉴定试样由哪些元素、离子、基团或化合物组成。定量分析的任务是测定物质中某种或某些组分的含量。结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构。

(二) 根据分析对象分类,可以分为无机分析和有机分析。

无机分析的对象是无机物,通常要求鉴定物质的组成和测定各成分的含量。有机分析的对象是有机物,不仅需要鉴定组成元素,更重要的是进行官能团分析和结构分析。

(三) 根据分析方法测定原理分类,可以分为化学分析法和仪器分析法。

化学分析是利用物质的化学反应及其计量关系确定被测物质的组成及其含量的分析方法，又称为经典分析法，分析范围以常量分析为主。仪器分析是以物质的物理化学性质为基础的仪器分析方法，适合于微量或痕量组分的分析。

(四) 根据分析时试样用量的多少分类，可以分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析法。

(五) 根据具体作用的不同分类，可以分为例行分析和仲裁分析。

第三节 分析化学的发展和展望

分析化学已经突破了纯化学领域，将化学与数学、物理学、计算机学及生物学紧密地结合起来，发展成为一门多学科性的综合科学。要求能提供物质更多的、更全面的多维信息，如形态分析、微区分析、微观结构分析、快速反应追踪分析、无损分析和在线分析等。同时要求能提供灵敏度、准确度、选择性、自动化及智能化更高的新方法与新技术。另外将两三种各具优点的方法联合使用，可使以前不能测定的项目变为可能，也是发展的方向。

三、考核知识点

- (一) 分析化学的定义、任务和作用
- (二) 分析化学的分类

四、考核要求

- (一) 分析化学的定义、任务和作用
领会：分析化学的研究内容、任务和作用。
- (二) 分析化学的分类
识记：分析化学的分类方法。

第二章 误差和分析数据的处理

一、学习目的与要求

- (一) 掌握准确度和误差；精密度和偏差；有效数字的修约规则及运算规则；可疑数据的取舍。
- (二) 熟悉准确度和精密度的关系；有效数字的概念；提高分析准确度的方

法。

(三) 了解总体平均值的置信区间；显著性检验方法；相关与回归。

二、课程内容

第一节 测量的准确度和精密度

(一) 准确度和误差

准确度：是指测量值与真值之间的符合程度。

绝对误差：说明测定结果的可靠性，用误差值来量度。但绝对误差不能完全地说明测定的准确度，即它没有与被测物质的质量联系起来。

相对误差：分析结果的准确度常用相对误差表示。相对误差反映了误差在真实值中所占的比例，用来比较在各种情况下测定结果的准确度比较合理。

(二) 精密度与偏差

精密度：指几次平行测定结果相互接近的程度。

偏差：测量值在平均值附近分散的程度。

标准偏差：用平均偏差表示精密度比较简单，但不足之处是在一系列测定中，小的偏差测定总次数总是占多数，而大的偏差的测定总是占少数。因此，在数理统计中，常用标准偏差表示精密度。

(三) 准确度和精密度的关系

精密度高，不一定准确度高；准确度高，一定要精密度好。精密度是保证准确度的先决条件，精密度高的分析结果才有可能获得高准确度；准确度是反映系统误差和随机误差两者的综合指标。

(四) 系统误差和偶然误差

系统误差：又称可定误差，由某种确定的原因引起。其特点是有固定的方向（正或负）和大小，具有重复性和可测性，可用加校正值的方法予以消除。

系统误差产生的原因：方法误差、仪器误差、试剂误差和操作误差。

偶然误差：即随机误差，是由实验中难以控制、无法避免的偶然因素造成的误差。它的出现服从统计规律，主要影响实验的精密度，适当增加平行测定的次数可以有效减小随机误差的影响。

过失：是由于实验者操作错误引起的失误，一旦试验出现过失，不论数据如何，都应弃去不用，重做实验。

（五）提高分析准确度的方法

减少分析误差可采取的主要方法：选择适当的分析方法；减少测量误差；消除测量中的系统误差。

第二节 有效数字及其运算规则

（一）有效数字的概念

有效数字：指实际能测量的数字。其位数包括所有准确数字和一位可疑数字，它反映了测量的准确度。

（二）有效数字的修约规则

数字修约：即在运算时，按一定的规则舍入多余的位数。

数字修约的基本原则：四舍六入五成双，同时只允许对原测量值一次修约到所需位数，不能分次修约。在修约标准偏差或其它表示准确度和精密度的数值时，修约的结果应使准确度和精密度的估计值变得更差一些。

（三）有效数字的运算规则

加减运算结果的绝对误差与各数据中绝对误差最大的相当。即几个测量值相加减时，和或差的有效数字的保留，应以小数点后位数最少（即绝对误差最大的）的数据为准。

乘除运算结果的相对误差与各数据中相对误差最大的相当。即结果的有效数字位数以各数据中有效数字位数最少的为准。

第三节 有限测量数据的统计处理

（一）总体平均值的置信区间

置信区间：总体平均值以一定概率（统计上称为置信度）出现在 $\bar{x} - \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} \sim \bar{x} + \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$ 范围内，这个范围称作总体平均值的置信区间。

决定置信区间大小的因素：测定的标准偏差、次数及选定置信度下的概率系数 t 。

（二）可疑数据的取舍

异常值或逸出值：即实际分析过程中，有时会出现过高或过低的数据。如果该数值系实验中过失造成，必须舍弃；如不能检查出产生异常值的原因，则应用统计检验的方法，决定异常值是否应该舍弃。

检验异常值的方法：Q 检验法或 G 检验法等。当测量次数不多 ($n=3\sim 10$) 时，常使用 Q 检验法。

（三）显著性检验

显著性检验：即定量分析中，常需对两份试样或两种分析方法的分析结果的平均值与精密度等是否存在显著性差别作出判断。

检验的方法：最常用的包括 F 检验法和 t 检验法，分别用于检验两个分析结果是否存在显著的偶然误差或系统误差。

第四节 相关与回归

（一）相关分析

从多次实验数据中大体可以找到两个变量之间关系的内在规律，这种变量之间的统计关系，称为相关关系。判断两变量之间是否相关，常采用作图法和计算相关系数法。

（二）回归分析

回归分析是对大量实验数据应用数理统计的方法确立两个变量之间的关系，求出回归方程，从而得到对各数据对的误差最小的一条线即回归线。

三、考核知识点

（一）测量的准确度和精密度，误差与偏差

（二）有效数字及其运算规则

（三）有限次测量数据的统计处理

四、考核要求

（一）测量的准确度和精密度，误差与偏差

识记：准确度，精密度，误差，偏差的概念；误差产生的原因，种类和特点。

领会：准确度和精密度的关系；提高分析准确度的方法。

（二）有效数字及其运算规则

识记：有效数字的概念。

简单应用：有效数字的修约与运算。

（三）有限次测量数据的统计处理

领会：显著性检验的方法；平均值的置信区间。

综合应用：异常值的取舍。

第三章 重量分析法

一、学习目的与要求

(一) 掌握影响沉淀溶解度和纯度的因素；计算重量分析的结果；恒重的概念。

(二) 熟悉沉淀法对沉淀形式和称量形式的要求；沉淀析出的过程及沉淀形状与沉淀条件的关系；沉淀重量法的基本操作；挥发法的概念和分类。

(三) 了解重量分析的分类。

二、课程内容

第一节 沉淀重量法

(一) 沉淀重量法

沉淀重量法是利用试剂与待测组分发生沉淀反应，使待测组分转变为难溶化合物，以沉淀形式析出，再经过滤、洗涤、干燥或灼烧，称得沉淀的质量从而计算出待测组分的含量。

(二) 沉淀法对沉淀形式和称量形式的要求

沉淀法中，被测组分在溶液中析出的沉淀物质称为沉淀形式。沉淀经处理后，供最后称量的物质称为称量形式。沉淀形式和称量形式可以相同也可以不同。

对沉淀形式的要求：沉淀的溶解度要小，溶解损失小于天平的称量误差；纯度高；易于过滤和洗涤；易于彻底转变为具有固定组成的称量形式。

对称量形式的要求：有与化学式完全相符的固定组成；稳定性高；有较大的摩尔质量。

(三) 影响沉淀溶解度和纯度的因素

影响沉淀溶解度的因素：主要有同离子效应、盐效应、副反应、温度、溶剂和沉淀颗粒大小等。

影响沉淀纯度的因素：主要有共沉淀和后沉淀。共沉淀是指难溶化合物沉淀时，某些可溶的杂质同时被沉淀下来的现象。导致共沉淀的原因有表面吸附、生成混晶、吸留和包藏；后沉淀是指当沉淀析出后，另一种可溶组分也在沉淀表面逐渐沉积，且随着放置时间的延长逐渐增加的现象。

(四) 沉淀条件的选择

不同类型的沉淀，生成的机理、污染的原因和纯化的对策不同，制备条件不同。晶形沉淀应在比较稀的热溶液中进行，并在不断搅拌下，缓缓地滴加沉淀剂。沉淀完成后，将沉淀与母液一起放置陈化一段时间，可获得粗大

而纯净的晶形沉淀。非晶形沉淀一般在较浓的热溶液中进行，沉淀剂的加入速度可稍快，不需陈化。

（五）分析结果的计算

沉淀分析中，被测物 X 被沉淀成沉淀型 A，经灼烧转化为称量型 B，称量型的质量为 m_B 。其中的数量关系如下：



则被测物 X 的质量 m_X 为 $m_X = \frac{xM_X}{bM_B} \cdot m_B$

式中 M_X 为被测物 X 的相对分子质量， M_B 为称量型 B 的相对分子质量。

第二节 挥发重量法

被测组分可挥发时，利用加热等方法使挥发组分逸出后吸收，称量吸收剂的增重，或称量加热前后试样质量的变化，从而推算被测组分的含量，称为挥发重量法。分为直接挥发法和间接挥发法。

（一）直接挥发法

直接挥发法是用加热等方法使试样中挥发性组分逸出，用适宜的吸收剂将其全部吸收，根据吸收剂质量的增加来计算被测组分含量的方法。

（二）间接挥发法

间接挥发法是利用加热等方法使试样中挥发性组分逸出后，称量加热前后试样质量差，计算挥发组分含量的方法。按照物质不同的性质，可分别采用不同的干燥方法如常压加热干燥，减压加热干燥和干燥剂干燥。

三、考核知识点

（一）重量分析法的概念，分类及特点

（二）沉淀法的概念，对沉淀形式和称量形式的要求，沉淀的形态及其影响因素，沉淀的纯净和沉淀条件，沉淀重量法的计算

（三）挥发法的概念及分类

四、考核要求

（一）重量分析法的概念，分类及特点

识记：重量分析法的概念，分类及特点。

（二）沉淀法

识记：沉淀法的概念；对沉淀形式和称量形式的要求；沉淀按物理性质的分

类。
领会：沉淀的形成过程；影响沉淀形态的主要因素；影响沉淀纯度的主要因素。

综合应用：选择合适的沉淀条件；沉淀重量法的结果计算。

（三）挥发法

识记：挥发法的概念及分类；恒重的概念。

领会：不同干燥方法的应用。

第四章 滴定分析法

一、学习目的与要求

（一）掌握滴定分析的基本概念；基准物质以及标准溶液的配制、标定；滴定分析的计算；各种滴定分析的原理、滴定条件、影响滴定突跃的因素及适用范围；溶剂的均化效应与区分效应；酸碱指示剂变色原理、变色范围和选择原则；沉淀滴定法确定终点的方法；配位滴定中酸度的选择和控制在碘量法和高锰酸钾法的原理及测定条件。

（二）熟悉浓度的表示方法；滴定分析对滴定反应的要求；各类滴定法的应用；溶液 pH 的计算；酸碱滴定误差；三种银量法的应用范围；条件稳定常数及其表达式；指示剂的封闭现象；条件电极电位；影响条件电极电位的因素；氧化还原滴定中的指示剂。

（三）了解滴定分析法的分类；各类滴定曲线的绘制；影响酸碱指示剂变色范围的因素；非水滴定的概念与应用；溶剂的分类、性质与选择；沉淀反应法应满足的条件；乙二胺四乙酸的分析特性；影响配合物稳定性的因素；金属指示剂；Nernst 方程式的表达；氧化还原反应进行程度的判定。

二、课程内容

第一节 滴定分析法概述

（一）滴定分析

滴定分析是将一种已知准确浓度的溶液（标准溶液）滴加到被测物质的溶液中，使标准溶液与被测物质按一定的化学计量关系定量反应完全，根据标准溶液的浓度和体积，计算被测组分含量的一类方法，又称为容量分析法。

（二）滴定剂、滴定和化学计量点

滴定分析中所使用的标准溶液是已知准确浓度的溶液，又称为滴定剂。滴加标准溶液的操作过程称为滴定。当加入的标准溶液与被测组分按化学反应式的化学计量关系恰好反应完全时，反应到达了化学计量点。

（三）滴定分析法和滴定方式

滴定分析法的应用及特点：多用于常量分析，准确度高，操作简便，用途广泛。

滴定分析法分类：酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法和氧化还原滴定法。

用于滴定分析的化学反应必须满足的条件：反应必须定量完成；反应速度要快；有简单可靠的方法确定滴定终点。

滴定分析的方式：直接滴定法（用标准溶液直接滴定被测溶液的方法）；返滴定法（又称回滴定法，当被测物质与滴定剂的反应速度过慢或没有适当的指示剂，不能采用直接滴定法时，常采用返滴定法）；置换滴定法（当滴定剂与被测物质不按一定化学计量关系进行或有副反应发生时，不能直接用滴定剂滴定被测物质，可先加入适当试剂与被测物质反应，置换出一种能被定量滴定的物质，然后再用适当的滴定剂滴定，这种方法称为置换滴定法）；间接滴定法（不能与滴定剂直接起化学反应的物质，可通过另一种能与标准溶液作用的物质，间接进行测定）

（四）标准溶液与基准物质

基准物质：指能直接配制标准溶液或标定标准溶液浓度的物质。

基准物质应满足的条件：性质稳定；具有较大的摩尔质量；组成与化学式必须完全符合；纯度足够高；物质参与滴定反应时，应按化学计量关系进行，不发生副反应。

标准溶液的配制：分为直接配制法和间接配制法。直接配制法是准确称取一定质量的基准物质，用适当溶剂溶解后定量转移到容量瓶中，稀释至一定体积并摇匀，根据称取物质的质量和所配制的溶液的体积计算出该标准溶液的浓度。但许多物质不符合基准物质的要求，只能采取间接配制法。先配制成接近所需浓度的溶液（称为待标定溶液，简称待标液），然后用基准物质或另一种标准溶液来确定其准确浓度。利用基准物质（或标准溶液）来测定待标液浓度的操作过程称为标定。

标准溶液浓度的表示方法：有物质的量浓度和滴定度两种。物质的量浓度表示单位体积溶液中所含溶质的物质的量；滴定度是指每毫升滴定剂相当

于被测物质的克数，用 $T_{T/A}$ 表示，T 是滴定剂的化学式，A 是被测物的化学式。

（五）滴定分析的计算

滴定分析是一种基于化学反应的定量分析方法。物质的浓度与滴定度之间的换算；与标准溶液有关的计算（直接配制法和间接配制法）；与待测物的含量有关的计算（直接滴定法、返滴定法、置换滴定法和间接滴定法）。

第二节 酸碱滴定法

（一）基本原理

酸碱滴定法：以酸碱质子转移反应为基础的滴定分析方法。

酸碱反应的实质：是质子转移，在酸碱滴定过程中溶液的 pH 不断变化。

（二）酸碱指示剂

酸碱指示剂：一般是一些有机弱酸或弱碱，其共轭酸碱对具有不同的结构，呈现不同的颜色。当溶液 pH 改变时，指示剂失去或得到质子，结构发生改变，引起颜色变化。因而可通过酸碱指示剂颜色的变化来确定酸碱滴定的终点。

指示剂的理论变色范围： $\text{pH}=\text{pK}_{\text{HIn}}\pm 1$ 。当 $[\text{HIn}]=[\text{In}^-]$ 时， $\text{pH}=\text{pK}_{\text{HIn}}$ ，溶液中酸式色的浓度等于碱式色的浓度，显酸式与碱式的混合色，称为指示剂的理论变色点。指示剂的变色范围越窄越好。

影响指示剂变色范围的因素：主要有温度、指示剂用量、离子强度和滴定程序。

混合指示剂：是利用颜色之间的互补作用，使变色范围变窄，从而使终点时颜色变化敏锐。配制方法一般有两种：一种是由两种或多种 pK_a 值比较接近的指示剂混合而成。另一种是在某种指示剂中加入一种惰性染料，由于颜色互补使变色敏锐，但变色范围不变。

（三）滴定曲线和指示剂的选择

滴定突跃和滴定突跃范围：在化学计量点前后 0.1%，滴定曲线呈现近似垂直的一段，表明溶液的 pH 有一个突变。这种 pH 的突变便称为滴定突跃，突跃所在的 pH 范围也称之为滴定突跃范围。

强酸（强碱）的滴定时浓度对突跃范围的影响：滴定突跃的大小与被滴定物质及标准溶液的浓度有关。一般说来，酸碱浓度增大 10 倍，则滴定突跃范围就增加 2 个 pH 单位；反之，若酸碱浓度减小 10 倍，则滴定突跃范围

就减少 2 个 pH 单位。

强酸（强碱）的滴定时选择指示剂的原则：指示剂的变色范围全部或部分落入滴定突跃范围内；指示剂的变色点尽量靠近化学计量点。

弱酸（弱碱）的滴定时，影响滴定突跃范围大小的因素和滴定的可行性条件：弱酸弱碱滴定的突跃范围与弱酸（碱）的浓度及其离解常数有关。当弱酸（碱）的浓度一定时， K_a (K_b) 越大，即酸（碱）越强时，滴定突跃范围越大，当 K_a (K_b) $\leq 10^{-9}$ 时，已无明显突跃；当 K_a (K_b) 一定时，酸（碱）的浓度越大，突跃范围越大。对于弱酸弱碱的滴定来说，准确滴定的条件是 $C_a K_a$ ($C_b K_b$) $\geq 10^{-8}$ 。

弱酸（弱碱）的滴定时，指示剂的选择：由于滴定突跃范围变小，指示剂的选择受到一定的限制，但选择原则还是与强酸强碱的滴定一样。

多元酸（碱）滴定必须考虑的情况：一是能否滴定多元酸或多元碱各级离解的总量，二是能否分级滴定。

滴定误差：又称终点误差，是指由于指示剂的变色点（滴定终点）与化学计量点不一致而产生的误差，常用百分数表示。

（四）标准溶液的配制与标定

酸标准溶液：常用 HCl 标准溶液，一般用浓盐酸间接法配制，即先配制成接近所需浓度的溶液，然后再用基准物质标定其准确浓度。常用于标定 HCl 溶液的基准物质有无水碳酸钠和硼砂。

碱标准溶液：常用 NaOH 标准溶液，一般用 NaOH 配制。由于 NaOH 具有很强的吸湿性，也容易吸收空气中的水分及 CO_2 ，因此 NaOH 标准滴定溶液也用间接法配制。常用于标定 NaOH 标准溶液浓度的基准物有邻苯二甲酸氢钾与草酸。

（五）应用实例

乙酰水杨酸的测定和硼酸含量的测定。

（六）非水溶液中的酸碱滴定

非水滴定法：在非水溶剂中进行的滴定分析方法。

非水滴定中的常用溶剂：质子溶剂和无质子溶剂。其中质子溶剂指能接受质子或给出质子的溶剂，根据它们酸碱性强弱，又分为两性溶剂，酸性溶剂和碱性溶剂三类。无质子溶剂指没有给出质子能力的溶剂称为无质子溶剂，根据其接受质子的能力，分为偶极亲质子性溶剂和惰性溶剂两类。

溶剂的性质：溶剂的酸碱性和溶剂的自身离解常数对滴定突跃范围的影

响。

均化效应：即将各种不同强度的酸（或碱）均化到溶剂化质子（或溶剂阴离子）的现象。

区分效应：在溶剂 SH 中，对于比 SH_2^+ 更弱的酸，能分辨其强弱，对于比 S^- 更弱的碱，能分辨其强弱，这种现象就是区分效应，这种溶剂被称为区分性溶剂。

非水滴定对溶剂的要求：对试样的溶解度较大，并能提高其酸度或碱度；能溶解滴定生成物和过量的滴定剂；溶剂与样品及滴定剂不发生化学反应；有合适的终点判断方法；易提纯，挥发性低，易回收，使用安全。

（七）非水滴定法的应用

滴定弱碱应当选择碱性弱的溶剂。最常用的是冰醋酸。滴定弱碱应选用强酸为标准溶液。常以 HClO_4 为标准溶液。

滴定弱酸要用酸性弱的溶剂，如乙二胺、正丁胺，吡啶等，常用的标准溶液是甲醇钾或甲醇钠，以及氢氧化四丁胺的苯-甲醇溶液。

第三节 沉淀滴定法

（一）基本原理

沉淀滴定法：是以沉淀反应为基础的滴定分析方法。

沉淀滴定法的反应必须满足的要求：生成的沉淀溶解度必须很小，且组成恒定；沉淀反应迅速，反应定量完成；沉淀的吸附作用不影响滴定结果及终点判断；有简单方法确定终点。

目前应用较多的是银量法。

滴定曲线：滴定突跃范围的大小取决于沉淀的溶度积常数 K_{sp} 和溶液的浓度。 K_{sp} 越小，滴定突跃范围越大。

（二）沉淀滴定确定终点的方法

根据确定终点所用的指示剂不同，银量法可分为三种：莫尔法（Mohr 法），佛尔哈德法（Volhard 法），法扬司法（Fajans 法）。

莫尔法又称铬酸钾指示剂法，是在中性或弱碱性溶液中，用 AgNO_3 为标准溶液，铬酸钾为指示剂，直接测定氯化物或溴化物的滴定方法。由于 K_2CrO_4 指示剂的黄色较深，不易观察砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀的形成，所以指示剂的实际用量比理论用量少；滴定应在中性或弱碱性溶液（pH 6.5~10.5）中进行；滴定不能在氨性溶液中进行；滴定时应充分振摇，以避免由于 Cl^- 、 Br^- 浓度降低而导致的终点提前，引入误差；预先分离干扰离子。多用于 Cl^- 、

Br^- 的测定，在弱碱性溶液中也测定 CN^- 。

佛尔哈德法又称铁铵矾指示剂法，是在酸性溶液中，用 NH_4SCN （或 KSCN ）为标准溶液，铁铵矾（ $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）为指示剂，测定 Ag^+ 的滴定方法。佛尔哈德法也可用于测定卤素离子，一般采用回滴法。即在含有卤素离子的硝酸溶液中，先准确加入过量的 AgNO_3 标准溶液，使 Ag^+ 与 X^- 作用生成 AgX 沉淀，以铁铵矾为指示剂，用 NH_4SCN 标准溶液滴定剩余的 AgNO_3 ，计量点时，稍微过量的 SCN^- 与 Fe^{3+} 反应生成红色 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ，即表示到达滴定终点。滴定应在酸性溶液中进行；测定氯化物时，临近终点应轻轻振摇，以免沉淀转化，直到溶液出现稳定的淡棕红色为止；测定碘化物时，应先加入一定体积过量的 AgNO_3 标准溶液后，才能加入铁铵矾指示剂；测定不宜在较高温度下进行，否则红色配合物褪色，不能指示终点；强氧化剂及 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等离子会与 SCN^- 作用，干扰测定，须预先除去。本法采用直接滴定法可测定 Ag^+ 等，采用回滴法可测定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 PO_4^{3-} 和 AsO_4^{3-} 等离子。

法扬司法又称吸附指示剂法，是用 AgNO_3 为标准溶液，吸附指示剂确定滴定终点，测定卤化物含量的方法。吸附指示剂是一种有机染料，在溶液中能部分离解，其阴离子被沉淀胶粒表面吸附后，使指示剂构型改变而引起明显颜色变化，以指示滴定终点的到达。在滴定前应将溶液稀释并加入糊精、淀粉等亲水性高分子化合物作为胶体保护剂，使沉淀保持胶体状态且具有较大吸附表面，同时应避免大量中性盐存在；沉淀对指示剂离子的吸附力应略小于对被测离子的吸附力；滴定应在中性或弱碱性、弱酸性溶液中进行；指示剂的呈色离子与加入标准溶液的离子应带有相反电荷；避免在强光下进行滴定。本法可用于 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 和 Ag^+ 等离子的测定。

（三）银量法的标准溶液与基准物质

硝酸银标准溶液可以用基准试剂直接配制，也可用分析纯硝酸银配制，再用 NaCl 基准物标定。硫氰酸铵（或硫氰酸钾）容易潮解，且常含有杂质，不能直接配制标准溶液，可用硝酸银标准溶液标定，也可用氯化钠作基准，以铁铵矾指示剂法一次同时标定硝酸银与硫氰酸铵两种溶液的浓度。

（四）应用实例

白砷砂中氯化物的含量测定、天然水中 Cl^- 的测定、有机卤化物中的卤素的测定和银合金中的 Ag 的测定。

第四节 配位滴定法

(一) 配位滴定法的基本原理

配位滴定法：是以配位反应为基础的滴定分析方法，只有具备滴定分析条件的配位反应才能用于滴定分析。无机配体易发生逐级配位反应，很少用于滴定分析。有机配位剂在配位滴定中应用最为广泛。

常用滴定剂：氨羧配位剂，以乙二胺四乙酸（EDTA）最为普遍。EDTA 的配位特点：EDTA 为六基配体，能与多种金属离子形成配合物；与不同价态的金属离子一般均按 1：1 配位；与金属离子配位时，生成配合物非常稳定；与无色的金属离子形成无色配合物，有利于指示剂确定滴定终点；与有色金属离子形成颜色更深的配合物，滴定时应控制其浓度不宜过大；与多数金属离子配位反应速度较快。

稳定常数： K_{MY} 为金属—EDTA 配合物的稳定常数，又称形成常数，其值越大表明配合物越稳定。

影响配合物稳定性的因素：酸效应和配位效应。

条件稳定常数：配位滴定体系中，除被测金属离子与滴定剂的主反应外，还存在许多副反应。没有副反应发生时，配位反应进行程度可用稳定常数表示。但实际滴定中，常有副反应发生，配合物的实际稳定性下降，条件稳定常数来衡量配合物稳定性。

影响滴定突跃大小的因素：金属离子浓度和条件稳定常数。金属离子浓度越大，滴定曲线的起点越低，突跃范围越大；条件稳定常数越大，突跃范围越大。

金属指示剂：配位滴定最常用的是通过能与金属离子生成有色配位化合物的有机染料显色剂来指示滴定终点，这种显色剂称为金属离子指示剂，简称金属指示剂。

指示剂应具备下列条件：指示剂与金属离子形成的配合物 MIn 与指示剂本身 In 应有显著的颜色差别；显色反应灵敏、迅速，有良好的变色可逆性；指示剂与金属离子的配合物既要有足够的稳定性，但其稳定性又要小于 EDTA 与该金属离子形成的配合物

指示剂的封闭现象：指示剂与某些金属离子生成极稳定的有色配合物，稳定性强于该金属离子与 EDTA 生成的配合物。当用 EDTA 滴定这些金属离子时，即使过量的 EDTA 也不能把指示剂从有色配合物中置换出来，造成到达化学计量点时指示剂颜色不变的现象，这种现象称为指示剂的封闭现象。

解决办法一般可加入掩蔽剂，使干扰离子生成更稳定的配合物，从而不再与指示剂作用。

僵化现象：指示剂与某些金属离子生成难溶于水的有色配合物，使置换反应的速度缓慢，终点变色不敏锐的现象。可通过加入适当的有机溶剂或加热的方法来消除。

增强金属指示剂稳定性的方法：配成固体混合物或加入少量抗氧化剂。

常用金属指示剂：铬黑 T (EBT) 二甲酚橙 (XO) 吡啶偶氮萘酚 (PAN) 钙指示剂 (NN)。

(二) 配位滴定条件的选择

EDTA 准确滴定金属离子的条件：综合考虑被测金属离子的浓度 C_M 和配合物条件稳定常数 K'_{MY} 两个因素。

配位滴定中酸度的控制：酸度是影响配位滴定的重要因素，金属离子 M 能被 EDTA 准确滴定的主要条件是 $\lg C_M K'_{MY} \geq 6$ 。各种不同金属离子除了有准确滴定允许的最高酸度，还有最低酸度，配位滴定中常加入缓冲溶液以维持滴定体系的酸度基本不变。

(三) 标准溶液的配制与标定

配位滴定中常使用 EDTA 标准溶液，如需长期放置，应贮存于聚乙烯瓶中，标定常采用 ZnO 或金属锌作为基准物质。

(四) 配位滴定滴定方式

滴定方式有直接滴定法、间接滴定法、返滴定法（回滴法）和置换滴定法。

直接滴定法方便、快速，误差较小，因此在可能的情况下应尽量采用直接滴定法。

有些金属离子与 EDTA 形成的配合物不稳定，非金属离子则不和 EDTA 形成配合物，无法直接用 EDTA 滴定，但利用间接法可以测定。通常使被测离子定量地转化为有固定组成的沉淀，沉淀中的另外一种离子溶解后可以用 EDTA 滴定，通过滴定后者可以间接求出被测离子的含量。

当被测离子与 EDTA 反应速度缓慢，或在选定的滴定条件下会发生水解等副反应，或被测离子虽能与 EDTA 生成稳定的配合物，但找不到适宜的指示剂或对指示剂有封闭作用时，可使用返滴定法，是在待测溶液中加入一定体积过量的 EDTA 标准溶液，待反应完全后，用另一金属离子标准溶液回滴过量的 EDTA。根据两种标准溶液的浓度及用量，即可求出被测离子的含量。

置换滴定法是利用置换反应，置换出等物质量的另一种金属离子或置换出 EDTA，然后滴定的方法。

(五) 实例

镁盐的测定和水硬度的测定。

第五节 氧化还原滴定法

(一) 氧化还原滴定基本原理

氧化还原滴定法：是以氧化还原反应为基础的滴定分析方法。

Nernst 方程式：通常情况下，可以根据电对的标准电极电位 φ^\ominus 值的相对大小来判断电对氧化型的氧化能力或还原型的还原能力。不同电对的标准电极电位不同，但每种电对的标准电极电位都是常数；在给定的条件下，应当通过 Nernst 方程式先计算电对的电极电位，再进行判断。

条件电位：氧化还原反应进行的完全程度取决于相关电对的电极电位差。特定条件下，电对氧化型、还原型分析浓度均为 1mol/L 或其比值为 1 时的实际电位称为条件电极电位。条件电位与标准电位不同，不是热力学常数，其数值随介质的种类和浓度的变化而变化，只有在一定条件下才是常数，所以称为条件电极电位。

影响条件电极电位的因素：离子强度的影响；酸度的影响；其它副反应的影响；温度的影响。

氧化还原反应进行的程度：氧化还原反应进行的程度可以用相关反应的平衡常数 K 来衡量。通常认为不论什么类型的氧化还原反应，只需 $\Delta \varphi^\ominus \geq 0.3V \sim 0.40V$ ，就可以满足氧化还原滴定分析的要求。

影响氧化还原滴定电位突跃范围的主要因素为：两个氧化还原电对的 $\Delta \varphi^\ominus$ 值越大，突跃范围越大；两个氧化还原半反应中转移的电子数 n 和 m 越大，突跃范围越大。

氧化还原滴定中常用的指示剂：自身指示剂，如高锰酸钾；特殊指示剂，如可溶性淀粉是碘量法的专用指示剂；外指示剂可与标准溶液或试样溶液发生氧化还原反应，不能被直接加入被测定的试样中，只能在化学计量点附近，用玻璃棒蘸取微量被测溶液在外面与其作用，依据颜色的变化判断滴定的终点；氧化还原指示剂本身具有氧化还原性的有机试剂，氧化态和还原态具有明显不同的颜色，变色范围应在滴定突跃范围内，并应注意终点颜色变化要明显。

(二) 碘量法

碘量法:利用 I_2 的氧化性或 I^- 的还原性进行滴定分析的氧化还原方法。

碘量法分类:分为直接碘量法和间接碘量法。其中直接碘量法只能在酸性、中性、弱碱性中进行;间接碘量法应在中性或弱酸性溶液中进行。误差控制:控制溶液的酸度;防止 I_2 挥发;防止 I^- 被氧化:溶液的酸度不宜过高;除去溶液中可加速氧化 I^- 的铜离子、亚硝酸根离子等催化剂;避光放置;当 I_2 完全析出后立即滴定,快滴慢摇。

指示剂: I_2 标准溶液可作为自身指示剂,用于指示直接碘量法的滴定终点;淀粉遇 I_2 即显蓝色,反应灵敏,可根据蓝色的出现或消失确定滴定终点,是碘量法中常用指示剂。使用淀粉指示剂时应注意:取可溶性直链淀粉配制淀粉指示液;淀粉指示剂宜在室温下使用,淀粉指示剂最好在使用前现配;使用淀粉指示剂时应注意加入时间。直接碘量法,在酸度不高的情况下,可于滴定前加入。间接碘量法则必须在临近滴定终点时加入,因为当溶液中有大量碘存在时,碘被淀粉牢牢的吸附,不易立即与 $Na_2S_2O_3$ 反应,使蓝色褪去迟缓而产生误差,造成终点“迟钝”。

(三) 标准溶液

碘标准溶液和 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液。

(四) 应用实例

直接碘量法测定维生素 C。

(五) 其他常用的氧化还原滴定方法

高锰酸钾法:是利用高锰酸钾标准溶液为滴定剂的氧化还原滴定法。高锰酸钾是一种强氧化剂,其氧化能力与溶液的酸度有关。通常用高锰酸钾作为自身指示剂。

亚硝酸钠法:是以亚硝酸钠为标准溶液的氧化还原滴定法。其中,应用亚硝酸钠溶液滴定芳香伯胺类化合物的方法称为重氮化滴定法。可用外指示剂和内指示剂。

重铬酸钾法:是以 $K_2Cr_2O_7$ 为滴定剂的氧化还原滴定法。 $K_2Cr_2O_7$ 是一种常用的强氧化剂。另加二苯胺磺酸钠或邻苯氨基苯甲酸作指示剂。

三、考核知识点

(一) 滴定分析法的特点及主要的滴定分析方法

(二) 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式

(三) 标准溶液与基准物质

- (四) 滴定分析法的计算
- (五) 酸碱滴定法基本原理
- (六) 酸碱指示剂
- (七) 酸碱滴定的类型及指示剂的选择
- (八) 非水滴定法中的常用溶剂
- (九) 三种银量法的原理、滴定条件及适用范围
- (十) 配位滴定的基本原理
- (十一) 配位滴定的滴定方式
- (十二) 氧化还原平衡
- (十三) 氧化还原滴定中常用的指示剂
- (十四) 常用的氧化还原滴定法

四、考核要求

- (一) 滴定分析法的特点及主要的滴定分析方法

识记：滴定分析法的基本概念如滴定剂，滴定，化学计量点，滴定终点，指示剂，终点误差等。

领会：滴定分析的特点和主要的滴定分析方法。

- (二) 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式

领会：滴定分析法对化学反应的要求。

综合应用：不同情况采取不同的滴定方式。

- (三) 标准溶液与基准物质

识记：标准溶液，基准物质和滴定度的概念。

简单应用：标准溶液浓度的表示；标准溶液的配制及标准溶液的标定。

- (四) 滴定分析法的计算

综合应用：滴定分析中的系列计算问题，如标准溶液配制与浓度标定的计算，标准溶液和待测物质间关系的计算以及测定结果的计算等。

- (五) 酸碱滴定法基本原理

领会：酸碱反应的实质是质子转移。

- (六) 酸碱指示剂

领会：指示剂的变色原理；影响指示剂变色范围的因素。

- (七) 酸碱滴定的类型及指示剂的选择

识记：滴定突跃的概念。

综合应用：酸碱滴定过程，滴定曲线，滴定突跃与指示剂的选择。

（八）非水滴定法中的常用溶剂

识记：溶剂的分类，均化效应与区分效应的概念。

领会：溶剂的酸碱性。

简单应用：溶剂的均化效应与区分效应。

（九）三种银量法的原理、滴定条件及适用范围

识记：沉淀滴定法的概念。

领会：沉淀滴定的特点；用于沉淀滴定的沉淀反应。

简单应用：三种银量法的原理、滴定条件及适用范围。

（十）配位滴定的基本原理

识记：配位滴定法的概念，指示剂的封闭现象。

领会：配位剂的类型，可用于滴定的配位反应，金属指示剂的作用原理。

简单应用：选择合适的滴定条件，EDTA 标准溶液的配制与标定。

（十一）配位滴定的滴定方式

综合应用：选择正确的滴定方式。

（十二）氧化还原平衡

领会：影响氧化还原反应速度的因素。

综合应用：Nernst 方程；条件电位的计算；判断氧化还原反应进行的方向；判断氧化还原反应进行的程度。

（十三）氧化还原滴定中常用的指示剂

识记：氧化还原滴定中常用的指示剂类型。

领会：各类指示剂的指示原理。

（十四）常用的氧化还原滴定法

简单应用：碘量法，高锰酸钾法，亚硝酸钠法等常用氧化还原滴定法的基本原理与指示终点的方法；碘，硫代硫酸钠，高锰酸钾和亚硝酸钠标准溶液的配制与标定。

第五章 电化学分析法

一、学习目的与要求

（一）掌握电位法的基本原理，直接电位法的测量原理。

（二）熟悉 pH 玻璃电极的构造，响应机理及测定方法；电位滴定判断终点的三种方法。

(三) 了解永停滴定的基本原理和三种类型的滴定曲线。

二、课程内容

第一节 基本原理

(一) 电分析化学法

电分析化学法是建立在溶液电化学性质基础上的一类分析方法。电位法和永停滴定法都属于电分析化学法。

(二) 化学电池

化学电池是化学能与电能互相转化的电化学反应器，由两个电极插入适当的电解质溶液中组成。由化学能转变成电能的化学电池称为原电池；由电能转变成化学能的化学电池称为电解池。

(三) 参比电极和指示电极

参比电极是指具有恒定的电极电位，其电位值大小与待测离子活度变化无关的电极。常用的参比电极有甘汞电极和银-氯化银电极。

指示电极是指电极电位随待测组分活（浓）度变化，其值大小可以指示待测组分活（浓）度的电极。常见的指示电极分为第一类电极、第二类电极、零类电极和离子选择性电极。

第二节 电位法

(一) 直接电位法

直接电位法：是根据待测组分的电化学性质，选择合适的指示电极和参比电极插入试液中组成原电池，测量原电池的电动势，依据 Nernst 方程计算被测组分含量的方法。溶液 pH 测定最早和最广泛的应用是直接电位法。

测量溶液氢离子活度 (pH)，最常用的是玻璃电极作为指示电极，饱和甘汞电极作为参比电极。

直接电位法的定量方法：根据测量的电池电动势，按 Nernst 方程式直接计算分析结果的方法。常用的定量方法有两次测量法、标准曲线法和标准加入法三种。

(二) 电位滴定法

电位滴定法：是利用滴定过程中指示电极电位（实为电池电动势）的变化来确定滴定终点的滴定分析法。它可以用于酸碱、沉淀、配位、氧化还原及非水等各类滴定法。

(三) 终点确定方法

电位滴定法主要用图解法确定终点,有 E-V 曲线法; $\Delta E/\Delta V$ - \bar{V} 曲线法(一级微商法);
 $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -V 曲线法(二级微商法)。

第三节 永停滴定法

(一) 永停滴定法测量原理及仪器装置

永停滴定法又称为双指示电极电流滴定法。测量时,把两支相同的指示电极(常用微铂电极)插入试液中,在电极间外加一个小电压(10~200mV),根据滴定过程中该电解池的电流变化确定滴定终点。

(二) 确定化学计量点的方法

根据滴定过程中电流变化情况,永停滴定法常分为三种类型。
不可逆电对滴定可逆电对,如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定含有过量 KI 的 I_2 溶液;可逆电对滴定不可逆电对,如 I_2 滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;可逆电对滴定可逆电对,如 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 。

(三) 应用实例

永停滴定法快速简便,终点判断直观、准确,所用仪器简单,易于实现自动滴定。已被中国药典将重氮化滴定法和卡尔-费休(Karl-Fischer)测水分就是以永停滴定法为确定终点的法定方法。

三、考核知识点

(一) 电位法的基本原理

(二) 直接电位法

(三) 电位滴定法

(四) 永停滴定法

四、考核要求

(一) 电位法的基本原理

领会:化学电池的分类;指示电极与参比电极的作用原理与分类。

(二) 直接电位法

简单应用:利用直接电位法测溶液的 pH 值。

(三) 电位滴定法

领会:电位滴定法的测量原理。

简单应用:电位滴定中确定化学计量点的方法。

(四) 永停滴定法

领会：永停滴定法的基本原理。

综合应用：永停滴定法中三种类型的滴定曲线。

第六章 光谱分析法

一、学习目的与要求

(一) 掌握电磁辐射的特性和电磁波谱区，光谱分析法的定义；紫外-可见吸收光谱的形成、电子跃迁类型及常用术语；朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律的物理意义；红外吸收光谱基本原理（产生条件、吸收峰分类等）；分子结构与荧光的关系；原子吸收光谱法基本原理；核磁共振氢谱的基本原理；质谱仪的结构及其工作原理。

(二) 熟悉光学分析法分类；紫外-可见分光光度计的主要部件及定性定量方法；有机化合物的典型红外光谱；荧光分光光度计的结构；原子吸收干扰及其抑制方法；核磁共振氢谱的化学位移和屏蔽效应；质谱中离子类型及裂解方式。

(三) 了解光谱分析仪器的组成；紫外-可见吸收光谱与分子结构的关系；红外分光光度计结构及红外光谱法在结构分析中的应用；荧光分析技术及应用；原子吸收分光光度计的构造；核磁共振波谱仪的构造及谱图解析；质谱法在有机化合物分析中的应用。

二、课程内容

第一节 光谱分析法概论

(一) 电磁辐射及其与物质的相互作用

电磁辐射的特性：光是一种电磁辐射（也称电磁波），同时具有波动性和微粒性，即波粒二象性。光的波动性可以用波长 λ 、频率 ν 和波数 σ 三个特征值作为表征。光由光子组成，每个光子具有的一定的能量，可以用 E 表示。频率越低，波长越大，能量越低。

电磁波谱：若将电磁辐射按照波长顺序排列起来，可得到电磁波谱。

电磁波谱与物质的相互作用：有涉及物质内能的变化，比如产生荧光、磷光和拉曼散射等现象；也有不涉及物质内能的变化，例如透射、折射、非拉曼散射、衍射和旋光等现象。

(二) 光学分析法的分类

光学分析法：是利用电磁辐射与物质相互作用时发生的一系列变化而建立起来的各种不同的分析方法。

光学分析法的分类：可分为光谱法和非光谱法。利用物质光谱进行定性定量和结构分析的方法称为光谱分析法（简称光谱法）。光谱法按照研究对象可分为原子光谱法与分子光谱法。光谱法按照物质能级跃迁的方向又可分为发射光谱法与吸收光谱法。不涉及物质内部能级的跃迁，仅通过测量电磁辐射照射物质时所发生的传播方向、速度、偏振性或物理性质（如反射、干涉等）的改变的分析方法为非光谱法，主要有折射法、偏振法、旋光法、浊度法及 X-射线衍射法等。

(三) 光谱分析仪器

光谱分析仪器基本结构：辐射源、单色器、吸收池、检测器和读出装置。

第二节 紫外-可见分光光度法

(一) 紫外-可见分光光度法

紫外-可见分光光度法是基于分子内电子跃迁产生吸收光谱进行分析的方法。

(二) 基本原理

紫外-可见吸收光谱的形成：分子中的电子总是处在某一种运动状态之中，每一种状态都具有一定的能量，属于一定的能级。当分子吸收外界的辐射能量时，会发生运动状态的变化，亦即发生能级的跃迁，其中含电子能级、振动能级和转动能级的跃迁，具有量子化特征。电子能级的变化 ΔE_e 在 1~20eV，相当于紫外-可见光的能量，产生的光谱称为电子光谱，又称为紫外-可见吸收光谱。

有机化合物电子跃迁的类型： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁（ σ 电子从 σ 成键轨道向 σ^* 反键轨道的跃迁）、 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁（非成键的 n 电子从非成键轨道向 σ^* 反键轨道的跃迁）、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁（ π 电子从成键 π 轨道向反键 π^* 轨道的跃迁）、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁（由 n 电子从非成键轨道向 π^* 反键轨道的跃迁）。

紫外-可见吸收光谱中的常用术语：吸收峰（吸收曲线上的峰）、吸收谷（峰与峰之间最低的部位）、肩峰（吸收峰上的曲折处）、末端吸收（在吸收曲线的最短波长处呈现强吸收而不成峰形的部分）、生色团（有机化合物分子结构中含有 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的基团，能在紫外-可见光范围内产生吸收的官能团）、助色团（能使生色团的吸收峰向长波方向位移并增强其吸收强度

的官能团)、蓝移(因化合物的结构改变或溶剂效应等引起的吸收峰向短波方向移动的现象)、红移(向长波方向移动的现象)、增色效应(由于化合物的结构发生某些变化或外界因素的影响,使化合物的吸收强度增大的现象)、减色效应(使吸收强度减小的现象)、R带(含杂原子的不饱和基团的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收带)、K带(共轭双键中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收带)、B带(由苯等芳香族化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所引起的吸收带)、E带(由苯环结构中三个乙烯的环状共轭系统的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所引起的特征吸收带)。

(三) 朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律

定义: 是物质对光吸收的基本定律。

数学表达式: $A = KIC$ 。

物理意义: 是当一束平行单色光通过均匀溶液时, 溶液的吸光度与吸光物质的浓度及液层厚度成正比关系。 K 值随 C 所取单位不同而异, 有摩尔吸光系数(ϵ)和百分吸光系数($E_{1cm}^{1\%}$)两种表示方法。如果浓度 C 以摩尔浓度(mol/L)表示, 则表达式可以写成 $A = \epsilon IC$ (ϵ 称为摩尔吸光系数); 如果浓度 C 以质量百分浓度(g/100mL)表示, 则表达式可以写成 $A = E_{1cm}^{1\%} IC$ ($E_{1cm}^{1\%}$ 称为百分吸光系数)。

偏离朗伯-比尔定律的因素: 化学因素和光学因素(非单色光、杂散光、散射光和反射光、非平行光)

(四) 紫外-可见分光光度计

主要组成部件: 光源、单色器、吸收池、检测器及信号显示系统。

分光光度计的类型: 分为单光束、双光束和二极管阵列等。

(五) 定性与定量分析方法

定性鉴别: 主要依据是多数有机化合物具有特征吸收光谱, 如吸收光谱的形状、吸收峰的数目、各吸收峰的波长位置、强度和相应的吸光系数值等。可通过比较吸收光谱的一致性、比较吸收光谱的特征数据和比较吸光度(或吸光系数)比值进行定性。

单组分样品的定量方法: 如果试样中只要测定一种组分, 且在选定的测量波长下, 试样中其它组分对该组分不干扰, 这种单组分的定量分析较简单。常用的定量分析方法有标准对照法、吸光系数法、标准曲线法等。

(六) 比色法

比色法: 是指对于能吸收可见光的有色溶液测定法。多不吸收光的无色物质可以利用显色反应变成有色物质, 使之能用比色法测定。

显色反应的基本要求：被测物质和所生成的有色物质之间必须有确定的定量关系，才能使反应产物的吸光度准确地反映被测物质的含量；反应产物必须有足够的稳定性以保证测量结果有良好的重现性；如显色剂本身有色，则反应产物颜色与显色剂的颜色必须有明显的差别；有较高的灵敏度；显色反应必须有较好的选择性，才能减免干扰因素。

显色条件的选择：影响显色反应的主要因素为显色剂用量、溶液的酸度、反应时间、温度、溶剂等。应控制上述条件在一定范围内使实验误差最小，测定时用不含被测组分的溶液作为试样空白溶液。

（七）紫外吸收光谱与分子结构的关系

利用紫外吸收光谱可以推测分子的骨架、判断发色团之间的共轭关系等。饱和化合物通常为末端吸收，紫外吸收光谱分析中常作溶剂。不饱和化合物和芳香族化合物的有紫外吸收。

影响紫外吸收光谱的主要因素：位阻效应、跨环效应、溶剂效应和体系pH值的影响。

第三节 红外分光光度法

（一）红外分光光度法

红外分光光度法：是以连续波长的红外线作为辐射源照射样品，记录样品吸收曲线的一种分析方法，又称红外吸收光谱法。

（二）基本原理

分子振动-转动光谱：谐振子振动；振动能与振动频率 $\sigma = 1302 \sqrt{\frac{K}{u'}}$

振动形式：伸缩振动（分为对称伸缩振动和不对称伸缩振动）；弯曲振动（分为面内弯曲振动、面外弯曲振动）。

振动自由度：基本振动的数目称为振动自由度，即分子的独立振动数。

红外光谱吸收峰的分类：基频峰（分子吸收某一频率的红外线后，振动能级由基态（ $V=0$ ）跃迁到第一激发态（ $V=1$ ）时产生的吸收峰）与泛频峰（倍频峰、合频峰及差频峰统称为泛频峰）、特征峰（能鉴定某官能团存在，又容易辨认的吸收峰）与相关峰（由一个基团所产生的一组相互依存而又相互佐证的特征峰）。

吸收峰峰位：吸收峰的位置是红外光谱鉴定中的主要依据。习惯上将红外光谱中 $4000 \sim 1250 \text{cm}^{-1}$ （ $2.5 \sim 8.0 \mu\text{m}$ ）区域称为基团特征频率区，简称特征区。 $1250 \sim 400 \text{cm}^{-1}$ （ $8.0 \sim 25 \mu\text{m}$ ）的低频区称为指纹区。

吸收峰峰数：使峰数减少的主要原因是由于红外非活性振动、简并。

吸收峰强度：吸收峰的相对强度，就是振动能级跃迁几率的量度。而跃迁几率则取决于在振动过程中，分子偶极矩的变化，即偶极矩变化越大，吸收强度也越大。

（三）影响谱带位置的因素

内部因素：主要指结构因素，如相邻基团的影响及空间效应等因素。包括诱导效应、共轭效应和氢键效应。

外部因素：主要指溶剂及仪器色散元件的影响。溶剂的影响主要表现为使极性基团的谱带发生位移。由于极性基团与极性溶剂之间能形成氢键，伸缩振动频率向低频方向移动。

（四）红外分光光度计

傅里叶变换红外光谱仪：是通过测量干涉图和对干涉图进行快速傅里叶变换的方法得到红外光谱。

傅里叶变换红外光谱仪主要部件：光源、干涉仪、检测器、计算机、记录系统。

傅里叶变换红外光谱仪的优点：扫描速度快、分辨率高、灵敏度高、测定光谱范围宽。

（五）有机化合物的典型红外光谱特征

烷烃类、烯烃类、炔烃类、芳烃类、醇（酚）类、醚类、羰基化合物类的红外光谱特征。

（六）红外光谱的应用

定性分析方法：官能团定性、与已知物对照、核对标准光谱图。

红外光谱解析程序：收集、了解样品的有关数据及资料；由化学式计算化合物的不饱和度；谱图的解析；红外标准谱图的应用。

图谱解析示例：利用化合物的红外光谱图推测其结构。

第四节 荧光分析法

（一）荧光分析法

某些物质吸收光子能量而激发，然后从激发态回到基态，并发射出比原来吸收波长更长的光，这种光称为荧光。根据物质分子的 λ_{ex} 和 λ_{em} 不同，可以定性鉴别物质；根据物质分子所发射的荧光强度（F）不同，可以进行定量分析。这种方法称为荧光分析法。

(二) 基本原理

分子的激发：多数有机化合物分子的基态都处于单重态。基态分子吸收能量后，若电子在跃迁过程中，不发生自旋方向的变化，这时仍然是 $M=1$ ，分子处于激发的单重态；如果电子在跃迁过程中伴随着自旋方向的变化，这时分子中便具有两个自旋不配对的电子，即分子处于激发的三重态。

荧光的产生：分子中电子可跃迁到激发态，处于激发态的分子是不稳定的，它可能通过辐射跃迁和非辐射跃迁的形式去活化释放多余的能量而返回基态。辐射跃迁主要涉及到荧光，延迟荧光或磷光的发射；无辐射跃迁是指以热的形式释放多余的能量，包括振动弛豫、内部转移、体系间跨越及外部转移等过程。

激发光谱与荧光光谱：发射荧光分子都具有激发光谱和发射光谱两种特征光谱。它们是荧光分析法进行定性和定量分析的基本参数和依据。

荧光效率：又称荧光量子产率，是指物质发射荧光的量子数与所吸收的激发光量子数的比值。

荧光与分子结构的关系：能够发射荧光的物质应同时具备两个条件，即分子必须有强的紫外-可见吸收和一定的荧光效率。荧光强弱与分子结构有关。共轭体系越长，荧光强度也会增大。大部分荧光物质都具有芳环或芳杂环，环共轭体系越大，荧光强度增强。荧光物质的刚性和共平面性增加，荧光效率越大，并且荧光波长产生长移。给电子取代基使荧光加强，吸电子基团使荧光减弱或熄灭。

影响荧光强度的外界因素：溶剂、温度、酸度、散射光、荧光熄灭剂等。

(三) 荧光分光光度计

基本组成部件：光源、单色器、样品池、检测器和记录显示装置。

荧光分析法的主要应用范围：无机物和有机物的定量分析。

定量分析方法：标准曲线法、比例法。

第五节 原子吸收分光光度法

(一) 原子吸收分光光度法的定义

原子吸收分光光度法是基于被测元素的基态原子对特征谱线的吸收来进行元素定量分析的方法。

(二) 基本原理

共振吸收线：当原子受外界能量激发时，其外层电子可以吸收一定能量从基态跃迁到不同激发态，从而产生原子吸收谱线。一般外层电子从基态跃

迁到第一激发态最易发生，这时所产生的吸收谱线，称为共振吸收线。

谱线变宽的因素：影响谱线宽度的因素有原子本身的内在因素及外界条件因素两个方面，主要包括：自然宽度；多普勒变宽和压力变宽。

（三）原子吸收分光光度计

分类：一般分为单光束型及双光束型。

基本组成部件：光源（空心阴极灯）、原子化器、单色器、检测系统。

原子化器：可提供能量，使试样干燥、蒸发并原子化，产生原子蒸气。分为火焰原子化器和非火焰原子化器。

（四）定量分析方法

样品处理方法：取样要有代表性，充分干燥，粉碎，混合均匀，防止污染，所用试剂要高纯度，不能含有被测元素。由于溶液中总盐量对雾粒的形成和蒸发速度都有影响，当试样中总盐量大于 0.1% 时，标准溶液中也应加入等量的同一盐类，以保证标准溶液组成与试样溶液相似。

测定条件的选择：分析线、原子化条件。

原子吸收光谱分析中的干扰效应：物理干扰、化学干扰和电离干扰。

常用的定量方法：标准曲线法；标准加入法和内标法。

第六节 核磁共振波谱法

（一）核磁共振波谱法

具有核磁性质的原子核（磁性核或自旋核），在外磁场的作用下，产生核自旋能级的分裂，当用一定频率的电磁波照射时，引起核自旋能级的跃迁，这个过程所产生的吸收波谱，称为核磁共振波谱。利用核磁共振波谱进行分析的方法，称做核磁共振波谱法。

（二）基本原理

原子核的自旋与磁矩：原子核为带正电的粒子，其自旋运动将产生磁矩。可以产生磁矩的原子核称为磁性核，是核磁共振研究的对象。原子核的自旋运动与自旋量子数 I 有关。原子核按 I 值的不同分为三类。质子数和中子数均为偶数，则 I 为零；质子数和中子数一奇一偶，则 I 为半整数；质子数和中子数均为奇数，则 I 为正整数。 $I=0$ 的核没有自旋运动，不产生 NMR 信号。

核磁共振的产生：在外磁场的垂直方向用电磁波照射，当电磁波的能量等于相邻原子核磁能级的能量差时，原子核可以吸收电磁波的能量从低能级

跃迁到高能级，产生核磁共振。

(三) 化学位移

化学位移：不同化学环境的原子核的共振频率不同，这种现象称为化学位移。

化学位移的表示方法：采用相对值 δ 来表示，单位为 ppm ，即以某一标准物的共振吸收峰为标准，测出样品中各共振吸收峰与标准物的相对差值。化学位移 δ 值仅反映原子核所处的化学环境，而与仪器的参数无关。为使大部分原子核的 δ 值为正数，需要选择含屏蔽常数比较大的原子核的化合物作为标准物质。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 最常用的标准物质是四甲基硅烷，简称 TMS。

各类质子的化学位移：烷烃质子的化学位移一般在 0.8~4.5；炔烃质子在 1.6~3.4，醇基质子在 0.5~5.4，酚基质子在 4~10，烯烃质子在 4.5~8.0，苯环芳烃质子在 6.0~9.5，醛基质子在 9.5~10.5，羧基质子在 9~13。

(四) 耦合常数

氢核为自旋核，氢核之间的作用就是自旋核之间的相互作用，称为自旋-自旋耦合，简称自旋耦合；由于自旋耦合引起的共振吸收峰增多的现象，称为自旋-自旋裂分，简称为自旋裂分。简单耦合时，峰裂距称为耦合常数 (J)。耦合常数是核磁共振谱中的重要参数，它可以反映化合物的原子连接信息，特别是立体结构信息，可用于研究化合物的构型、构象及取代基位置等。

质子 ($I = 1/2$) 引发的自旋裂分的规律：若某基团的氢与邻近 n 个质子有自旋耦合作用，则被测氢裂分成各小峰的数目为 $n+1$ 个，与被测氢本身的数目无关，此规律为 $n+1$ 律。按 $n+1$ 律分裂的图谱为一级图谱。服从 $n+1$ 律的一级图谱，多重峰的峰高比为二项式 $(a+b)^n$ 展开后各项的系数比： $n = 1$ 时，裂分为二重峰 1: 1； $n = 2$ 时，裂分为三重峰 1: 2: 1。

(五) 核磁共振波谱仪

分类：分为连续波核磁共振波谱仪及脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪。

主要部件：由磁铁或超导磁场、射频振荡器、射频接收器（检出器）、读数系统、样品管组成。

(六) 核磁共振氢谱的解析

核磁共振氢谱解析的一般程序：识别“杂质”峰，其峰面积较样品峰小很多；根据已知分子式，计算不饱和度 Ω ；根据积分曲线，找出各峰组之间氢原子数的简单整数比，再根据分子式中氢的数目，对各峰组的氢原子数进行

分配；从各组峰的化学位移、多重峰峰形（小峰数目、强度比及耦合常数）判断结构单元及连接关系；将推测的结构单元组合成几种可能的结构式；结构初定后，核对化学位移、耦合关系与耦合常数是否相符。已发表的化合物，可查标准光谱核对。或利用 UV、IR、MS、 ^{13}C -NMR 等其他谱图信息加以确认。

第七节 质谱法

（一）质谱法

将化合物离子转化成带电荷离子，然后利用不同离子在电场或磁场的运动行为的不同，按离子质荷比的大小依次排列而成的谱图称为质谱图，简称质谱。用质谱来进行物质成分和结构分析的方法称为质谱法。

（二）基本原理与质谱仪

质谱仪基本组成：由进样系统、离子源、质量分析器、检测器、数据处理系统及高真空系统组成。系统中离子源、质量分析器为核心部分。

离子源：其作用是将欲分析样品电离、加速和聚焦。常用的离子源有电子轰击离子源（EI）、化学电离源（CI）、场致电离源（FI）、快原子轰击离子源（FAB）等。

质量分析器：其作用是将离子源中产生的离子按质荷比 m/z 的大小顺序分开，然后经检测记录成质谱。常用的质量分析器有磁分析器、四极杆分析器、飞行时间质量分析器、离子阱分析器和傅里叶变换离子回旋共振分析器等。

（三）离子的主要类型

有机质谱中主要出现的六种离子：分子离子、碎片离子、同位素离子、重排离子、多电荷离子和亚稳离子。

（四）离子的裂解

裂解类型：单纯裂解（均裂、异裂和半均裂）、重排裂解（麦氏重排和 RDA 裂解）。

（五）常见有机化合物的裂解方式和规律

烷烃、烯烃、芳烃、脂肪醇、醛和酮的裂解方式和规律。

（六）质谱解析

质谱主要用于定性及分子结构确定，与色谱技术连用时可用作组分的含量测定。

分子离子峰的确定：在质谱解析中，分子离子峰是测定分子量与确定分子式的主要依据。分子式的确定：一般以同位素丰度法和高分辨质谱提供的精确分子量来推算分子式。

质谱解析步骤：确认分子离子峰，确定相对分子质量；用同位素丰度法或高分辨质谱法确定分子式；计算不饱和度；解析质谱中主要峰的归属，按各种可能方式，连接已知的结构碎片及剩余的结构碎片，提出可能的结构式，并进行确认及验证。

示例：庚酮的质谱解析。

三、考核知识点

- (一) 光学分析法的分类
- (二) 紫外-可见分光光度法基本原理
- (三) 朗伯-比尔定律
- (四) 紫外-可见分光光度计基本构造
- (五) 紫外-可见分光光度法定性定量方法
- (六) 比色法
- (七) 紫外吸收光谱与分子结构的关系
- (八) 红外分光光度法基本原理
- (九) 影响红外吸收谱带位置的因素与有机化合物的典型红外光谱
- (十) 荧光的产生及荧光与分子结构的关系
- (十一) 影响荧光强度的外界因素
- (十二) 荧光定量分析方法
- (十三) 原子吸收分光光度法的基本原理
- (十四) 原子吸收分光光度计结构
- (十五) 原子吸收光谱分析中的干扰效应
- (十六) 核磁共振波谱法基本原理
- (十七) 化学位移的概念及各类质子的化学位移
- (十八) 耦合常数
- (十九) 核磁共振氢谱的解析
- (二十) 质谱仪基本组成
- (二十一) 有机质谱中只要出现的离子类型及离子的裂解类型
- (二十二) 常见有机化合物的裂解方式和规律

（二十三）质谱的解析

四、考核要求

（一）光学分析法的分类

识记：光学分析法的分类。光谱法和非光谱法的特点。

（二）紫外-可见分光光度法基本原理

识记：紫外-可见分光光度法常用术语吸收峰、吸收谷、肩峰、末端吸收、生色团、助色团、蓝移、红移、增色效应、减色效应。

领会：有机化合物电子跃迁的类型；有机化合物吸收带的类型（R带、B带、E带）。

（三）朗伯-比尔定律

识记：朗伯-比尔定律。

领会：偏离朗伯-比尔定律的因素。

综合应用：摩尔吸光系数和比吸光系数的换算，朗伯-比尔定律实际工作中应用。

（四）紫外-可见分光光度计基本构造

识记：紫外-可见分光光度计主要部件。

领会：分光光度计的类型。

（五）紫外-可见分光光度法定性定量方法

领会：定性鉴别依据。

简单应用：对单组分进行定量分析。

（六）比色法

领会：显色反应的基本要求和显色条件的选择。

（七）紫外吸收光谱与分子结构的关系

领会：饱和化合物通常为末端吸收，紫外吸收光谱分析中常作溶剂。不饱和化合物和芳香族化合物的有紫外吸收；影响紫外吸收光谱的主要因素。

综合应用：利用紫外吸收光谱推测分子的骨架、判断发色团之间的共轭关系。

（八）红外分光光度法基本原理

识记：振动形式，红外光谱吸收峰的分类。

领会：分子振动-转动光谱；吸收峰峰位、峰数、强度。

（九）影响红外吸收谱带位置的因素与有机化合物的典型红外光谱

识记：烷烃类、烯烃类、炔烃类、芳烃类、醇（酚）类、醚类、羰基化合物

类的红外光谱特征。

领会：影响谱带位置的内部因素、共轭效应及氢键对峰位影响。

综合应用：会对简单有机化合物进行红外图谱解析。

（十）荧光的产生及荧光与分子结构的关系

识记：分子荧光的产生，激发光谱与荧光光谱，荧光效率。

领会：荧光与分子结构的关系。

（十一）影响荧光强度的外界因素

识记：影响荧光强度的外界因素。

（十二）荧光定量分析方法

简单应用：荧光法定量的原理和基本方法。

（十三）原子吸收分光光度法的基本原理

识记：共振吸收线，原子吸收谱线变宽的因素。

领会：原子吸收光谱的特点。

（十四）原子吸收分光光度计结构

识记：原子吸收分光光度计主要结构。

领会：原子化器的功能和分类。

（十五）原子吸收光谱分析中的干扰效应

领会：原子吸收光谱分析中的干扰效应。

（十六）核磁共振波谱法基本原理

识记：核磁共振的产生条件。

领会：原子核的自旋与磁矩，核磁矩的空间取向与能级分裂。

（十七）化学位移的概念及各质子的化学位移

识记：化学位移的概念及各质子的化学位移。

领会：化学位移的产生。

（十八）耦合常数

识记：自旋耦合和耦合常数。

领会：质子引发自旋裂分的规律。

（十九）核磁共振氢谱的解析

综合应用：简单化合物的核磁共振氢谱解析。

（二十）质谱仪基本组成

识记：质谱仪基本组成。

领会：离子源的作用及分类；质量分析器的作用及分类。

(二十一) 有机质谱中主要出现的离子类型及离子的裂解类型

识记：质谱中的主要离子类型。

领会：离子裂解的方式。

(二十二) 常见有机化合物的裂解方式和规律

综合应用：烷烃、烯烃、芳烃、脂肪醇、醛和酮的裂解方式和规律。

(二十三) 质谱的解析

综合应用：简单化合物的质谱解析。

第七章 色谱分析法

一、学习目的与要求

(一) 掌握各种色谱技术的基本原理；色谱法的有关概念及其计算公式；薄层色谱的定性参数；塔板理论及理论塔板数的计算；速率理论的运用，速率方程表达式，以及各项的物理意义；气相色谱中固定液的分类和选择；气相色谱中的色谱条件的选择；化学键合相的性质、特点和种类；气相色谱和高效液相色谱法中的定性和定量方法。

(二) 熟悉薄层色谱的吸附剂种类及显色方法；薄层色谱试验方法；熟悉纸色谱的分离原理和特点气相色谱中流动相（载气）及其选择；气相色谱仪、高效液相色谱仪检测器的分类及适用范围；高效液相色谱中的速率理论及其对选择实验条件的指导作用；毛细管气相色谱柱的分类。

(三) 了解色谱法的分类及色谱法的发展；各种色谱技术的应用；气相色谱仪、高效液相色谱仪的主要部件及流程。

二、课程内容

第一节 经典液相色谱法

(一) 色谱法的产生及其发展

(二) 色谱法的分类

按固定相和流动相的物态分类、按色谱过程的分离原理分类、按操作形式分类。

(三) 色谱法的基本原理

色谱过程：混合物中的各组分不断在相对运动的两相间的分配平衡过

程。

流出曲线：洗脱组分的浓度对洗脱液的流出时间作图。

色谱峰区域宽度：有 3 种表示方法，峰宽；半峰宽；标准差。

保留值：死时间、保留时间、调整保留时间；死体积、保留体积、调整保留体积。

分配系数：溶质在两相间的分配达到平衡时的浓度。

分配系数、容量因子的定义；分配系数与保留行为的关系。

（四）液-固吸附柱色谱法

吸附作用：吸附剂的吸附作用主要靠吸附剂表面的吸附点位。

吸附平衡：样品中的溶质分子与流动相分子的竞争吸附过程。

吸附剂及选择：常用的由硅胶、氧化铝和聚酰胺等。根据分离物质的具体性质选择合适的吸附剂。

流动相的选择：根据被分离物质的结构与性质、吸附剂性能、流动相的极性综合考虑。

（五）液-液分配柱色谱法

分离机理：固定相是液体，利用混合物中不同的组分在两相中有着不同的分配系数而实行分离。

载体与固定相：载体为惰性物质，不具吸附作用，只起支持固定液作用；固定相一般为强极性溶剂。

正相液-液分配色谱：其固定相的极性大于流动相，即以强极性溶剂作为固定相，而以弱极性的有机溶剂作为流动相。适合于分离极性较强的化合物。

反相液-液分配色谱：其固定相具有较小的极性，而流动相则极性较大。适合于分离非极性和极性较弱的化合物。

（六）离子交换柱色谱法

离子交换柱色谱法的固定相常用离子交换树脂，流动相常用水溶液，分离离子型化合物。

离子交换树脂的分类：分为阳离子交换树脂、阴离子交换树脂

（七）分子排阻色谱法

主要分离蛋白质及其它大分子物质。固定相为凝胶，以有机溶剂为流动相称为凝胶渗透色谱法，用于分离脂溶性样品；以水溶液为流动相称为凝胶过滤色谱法，用于分离水溶性的样品。

(八) 柱色谱操作方法

干装法和湿装法。

(九) 薄层色谱法

比移值：用 R_f 表示。 R_f = 原点至斑点中心的距离 / 原点至溶剂前沿的距离。

相对比移值：组分的移行距离与参考物质移行距离之比。

薄层色谱常用的硅胶类型。

展开剂的选择：遵循“相似相溶”原则。

薄层色谱实验方法：薄层板制备、点样、展开、斑点定位。

定性和定量分析方法。

(十) 纸色谱法

基本原理：以纸作为载体的色谱法。固定相为纸纤维上吸附的水，流动相为不与水混溶的有机溶剂。

实验方法：色谱滤纸的选择、点样方法、展开剂的选择、展开方式和斑点的定位。

第二节 气相色谱法

(一) 气相色谱法的分类

按固定相分类：分为气-固色谱、气-液色谱。

按色谱柱的粗细分类：分为填充柱色谱、毛细管柱色谱。

(二) 气相色谱法的特点及应用范围

特点：分离效能高，选择性好；检测灵敏度高，样品用量少；操作简单，分析速度快。

应用范围：适用于分析具有一定蒸气压且热稳定性好的样品。

(三) 气相色谱仪的基本组成

气路系统、进样系统、分离系统、检测系统、记录系统和温控系统

(四) 气相色谱仪的工作流程

(五) 基本理论

塔板理论：该理论把色谱柱看成一个分馏塔，在每一个塔板上，组分在两相间达到分配平衡。经过多次的分配平衡后，分配系数小的先流出色谱柱，混合组分因此得以分离。

理论塔板数和塔板高度的计算： $n = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2$ 或 $n = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$

$$H = \frac{L}{n}$$

效理论塔板数 ($n_{\text{有效}}, n_{\text{eff}}$) 能确切地反映柱效, 有效理论塔板数和有效理论塔板高度的计算:

$$n_{\text{有效}} = \left(\frac{t'_R}{\sigma} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t'_R}{W_1 L} \right)^2 = 16 \left(\frac{t'_R}{W} \right)^2$$

$$H_{\text{有效}} = \frac{n_{\text{有效}} L}{n_{\text{有效}}}$$

速率理论: 描述塔板高度 H 和载气线速度 u 的关系。速率方程的数学简化式为: $H=A+B/u+Cu$ 。

涡流扩散项 A : 是由于填充物颗粒大小的不同及填充物的不均匀性造成色谱峰的扩张。

纵向扩散项 B : 由于在柱子前后存在浓度差形成浓度梯度而使组分由高浓度向低浓度扩散的现象。

传质阻力项 C : 由于组分分子与气相和液相分子相互作用而使分子运动受阻。

分离度: 指相邻两组分保留时间之差与两组分色谱峰的峰宽平均值的比值, 用 R 表示, 其数值可真实反映两组分在色谱柱中的分离情况。

$$R = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{W_1 + W_2}$$

(六) 色谱柱

气-固填充色谱柱固定相可分为吸附剂、分子筛、高分子多孔微球等。

气-液色谱填充柱: 载体为化学惰性的多孔性固体颗粒, 应有足够大的比表面积、具有化学惰性、不与样品及固定液起化学反应、热稳定好, 形状规则, 大小均匀, 具有一定的机械强度。固定液一般为高沸点液体, 在操作温度下为液体, 要求热稳定性和化学稳定性要好; 蒸气压要低; 对样品应有较好的溶解度及选择性。分类方法有两种: 按极性大小分类和按化学结构分类。

气-液色谱中固定液的选择: 按相似性原则选择固定液; 按样品的结构选择; 按主要差别选择。

毛细管色谱柱: 是一种效能极高的色谱柱。按制备方法不同可分为开管型毛细管柱和填充型毛细管柱。开管型毛细管柱按柱内壁的处理方法不同可分为涂壁毛细管柱 (WCOT)、载体涂层毛细管柱 (SCOT) 和多孔层毛细管柱 (PLOT) 毛细管柱具有渗透性好、柱效高、固定相流失小等优点。

(七) 检测器

浓度型检测器: 响应值与组分在载气中的浓度成正比。

质量型检测器：响应值与单位时间内进入检测器的组分质量成正比。

热导检测器：利用被检测组分与载气之间热导率的差别来检测组分的浓度变化。具有应用广泛、结构简单、稳定性好、线性范围宽、不破坏组分等优点。使用热导检测器时宜选热导率大的氢气或氦气做载气。

氢焰离子化检测器：利用有机物在氢焰的作用下化学电离而形成离子流，通过测定离子流强度进行定量检测。具有结构简单、灵敏度高、响应快、线性范围宽等优点。是专属型检测器，一般只能测定含碳有机物。

电子捕获检测器对含卤素、硫、氮、羰基、氰基化合物等均有很高的检测响应值；氮磷检测器可检测痕量含氮和含磷有机物；火焰光度检测器是一种对微量硫、磷化合物具有高选择性和高灵敏度的检测器。

检测器的性能指标：噪音与漂移；灵敏度；检测限。

（八）色谱条件的选择

色谱柱（柱长、柱内径、固定相）。

柱温的选择。

载气及其流速的选择（载气种类、载气流速）。

进样量的选择。

气化温度和检测室温度的选择。

（九）定性分析

可采用保留值对比定性和联用仪器定性。

（十）定量分析

定量校正因子：有绝对定量校正因子和相对定量校正因子之分。绝对校正因子指单位峰面积所代表的物质的量。相对校正因子是指待测物质与标准物质的绝对定量校正因子之比。

定量计算方法：可分为归一化法、外标法（工作曲线法、外标一点法、外标二点法、内标法和内标对比法等）。

第三节 高效液相色谱法

（一）高效液相色谱法与经典液相色谱法的比较

高效液相色谱法采用高压输液泵输送流动相，流速快，分析速度快；应用了颗粒小、规则均匀的固定相，传质阻抗小，柱效高，分离效率高；使用紫外、荧光等高灵敏度检测器在线检测，大大提高了分析灵敏度。

（二）基本原理

速率理论：在高效液相色谱中，纵向扩散项可忽略不计，速率方程在

HPLC 中的表达式为： $H = A + Cu$ 。

在 HPLC 中传质阻抗系数由 3 个系数组成：

$$C = C_m + C_{sm} + C_s$$

在化学键合相色谱中，固定液是键合在载体表面固定液官能团的单分子层，固定液的传质阻抗可以忽略。

HPLC 最常见的 Van Deemter 方程式为：

$$H = A + C_m u + C_{sm} u$$

（三）化学键合相色谱法

化学键合相色谱法是用化学反应的方法将固定液的官能团键合在载体分子的表面作为固定相的色谱法。

反相键合相色谱法是用低极性或中等极性固定相和极性流动相组成的色谱体系，是应用最广泛的色谱法，主要用于分离低极性至中等极性的各类分子型化合物。

正相键合相色谱法是极性固定相和非极性流动相组成的色谱体系，适合分离强极性化合物。

在反相色谱法中，对于分离有机弱酸、有机弱碱，可通过调节流动相的 pH 值，抑制样品组分的解离，增加其在固定相的溶解度，改善分离，这种技术称为离子抑制色谱。

（四）高效液相色谱仪

高效液相色谱仪主要由输液系统、进样系统、色谱柱系统、检测系统及数据记录处理系统五部分组成。

高压输液泵是将流动相以高压连续不断地输送到色谱流路系统。目前许多高效液相色谱仪都有梯度洗脱装置，可在分离过程中改变流动相的组成或浓度，特别适合于多成分复杂样品的分离。

进样器：常用六通进样阀。

色谱柱：由柱管和固定相组成，分为分析型和制备型。

检测器：是反映色谱过程中组分的量（或浓度）随时间变化的部件。常用的检测器有紫外检测器、荧光检测器、蒸发光散射检测器和质谱检测器。紫外检测器是 HPLC 应用最普遍的检测器。具有灵敏度高、精密度好及线性范围较宽、不破坏样品、可以梯度洗脱、结构简单等特点。它的测定原理是基于被分析组分对特定波长紫外光的选择性吸收，其吸光度与组分的浓度的关系服从朗伯-比尔定律；荧光检测器用于在紫外光的激发下能发荧光的化

合物，或不产生荧光的物质但能利用荧光试剂在柱前或柱后衍生化制成荧光衍生物的化合物检测；蒸发光散射检测器可用于挥发性低于流动相的任何样品组分，但检测灵敏度较低，主要用于糖类、高分子化合物、高级脂肪酸维生素及甾体类等化合物的分析；质谱检测器具有极强的定性能力，选择性好，灵敏度高，也可用于定量分析。

（五）定性定量分析方法

定性分析：利用保留值定性、化学鉴定法和联用技术鉴定法。

定量分析：常用外标法及内标法进行定量分析。外标法是以待测成分的对照品作为对照物质，对比求算其含量的方法。外标法可分为外标工作曲线法、外标一点法和外标两点法；内标法是将一定量的内标物加入到样品中，再经色谱分析，根据样品的重量和内标物重量以及待测组分峰面积和内标物的峰面积，就可求出待测组分的含量。内标法可分为工作曲线法、内标一点法（内标对比法）、内标二点法。

三、考核知识点

（一）色谱法基本原理

（二）分配系数与保留行为的关系

（三）色谱法的基本概念或术语

（四）四类基本色谱的分离机制

（五）液-固吸附柱色谱的固定相、流动相的选择规律

（六）液-液分配柱色谱的固定相和流动相

（七）薄层色谱的定性参数、展开剂选择原则和基本操作步骤

（八）纸色谱的分离原理和特点

（九）气相色谱仪的基本组成

（十）塔板理论与速率理论

（十一）分离度

（十二）气相色谱柱的类型

（十三）气-液色谱中常用固定液、载体以及固定液选择原则

（十四）气相色谱常用的检测器及各自的特点和性能

（十五）气相色谱分离条件的选择

（十六）气相色谱的定性定量分析方法

（十七）高效液相色谱法的基本原理

(十八) 化学键合相色谱

(十九) 高效液相色谱仪的组成部件

(二十) 高效液相色谱仪常用检测器

(二十一) 高效液相色谱的定性、定量方法

四、考核要求

(一) 色谱法基本原理

识记：色谱法的概念及分类。

领会：利用色谱法使化合物分离基本原理。

(二) 分配系数与保留行为的关系

识记：各种分配参数的含义。

领会：各种分配参数之间的关系。

(三) 色谱法的基本概念或术语

识记：色谱法的基本概念、术语。

领会：色谱区域宽度的表示方法。

(四) 四类基本色谱的分离机制

识记：四类色谱的固定相和载体，各种分配参数在不同类别色谱中的含义。

领会：四类色谱的分离机制。

(五) 液-固吸附柱色谱的固定相、流动相的选择规律

识记：常用吸附剂。

领会：液-固吸附柱色谱的分离原理。

简单应用：吸附剂、流动相的选择。

(六) 液-液分配柱色谱的固定相和流动相

识记：载体和固定相。

领会：正相液-液分配色谱、反相液-液分配色谱。

(七) 薄层色谱的定性参数、展开剂选择原则和基本操作步骤

识记：薄层色谱中的定性参数。

领会：薄层色谱的基本原理、操作。

简单应用：薄层色谱的定性分析方法。

(八) 纸色谱的分离原理和特点

识记：纸色谱的固定相、流动相。

领会：分离原理。

（九）气相色谱仪的基本组成

识记：相色谱仪的基本组成。

（十）塔板理论与速率理论

领会：塔板理论、速率理论、速率方程。

综合应用：理论塔板数、理论板高、有效理论塔板数等的计算。

（十一）分离度

识记：分离度计算公式。

综合应用：相邻成分的分离度的计算。

（十二）气相色谱柱的类型

识记：气相色谱柱的分类。

（十三）气-液色谱中常用固定液、载体以及固定液选择原则

识记：载体的分类。

领会：固定液的分类。

简单应用：固定液的选择。

（十四）气相色谱常用的检测器及各自的特点和性能

识记：常用的检测器。

领会：常用检测器的工作原理、特点和性能。

简单应用：检测器的选择。

（十五）气相色谱分离条件的选择

识记：柱温、汽化温度和检测室温度的选择。

领会：载气与流速的选择。

（十六）气相色谱的定性与定量分析方法

识记：校正因子。

简单应用：利用保留值对比定性；利用归一化法、内标法、外标法定量。

（十七）高效液相色谱法的基本原理

领会：高效液相色谱法中的速率理论。

（十八）化学键合相色谱

识记：反相化学键合相色谱法和正相化学键合相色谱法的概念。

简单应用：化学键合相色谱的应用。

（十九）高效液相色谱仪的组成部件

识记：高效液相色谱仪的组成。

领会：梯度洗脱。

（二十）高效液相色谱仪常用检测器

识记：紫外检测器、荧光检测器、蒸发光散射检测器、质谱检测器。

领会：各检测器的测定原理。

（二十一）高效液相色谱的定性、定量方法

识记：定性方法。

领会：定量方法。

III、有关说明与实施要求

一、关于考核目标的说明

1、关于考试大纲与教材的关系

考试大纲以纲要的形式规定了分析化学（二）课程的基本内容，是进行学习和考核的依据；教材是考试大纲所规定课程内容的具体化和由浅入深、循序渐进地系统论述，大量例题便于理解，详细的解题步骤和分析，便于自学应考者自学、理解和掌握。考试大纲和教材在内容上基本一致。

2、关于考核目标的说明

（1）本课程要求应考者掌握的知识点都作为考核内容。

（2）关于考试大纲四个能力层次的说明

识记：要求应考者能知道本课程中有关的名词、概念、原理和知识的含义，并能正确认识和表述。

领会：要求在识记的基础上，能全面把握本课程中的基本概念、基本原理、基本公式等内容，并能加以区别于联系，同时有能正确表述。

简单应用：要求在领会的基础上，能应用本课程中基本知识、基本原理、基本方法中的少量知识分析和解决简单理论问题或应用问题。

综合应用：要求在简单应用的基础上，能运用学过的各个知识点，综合分析和解决比较复杂的问题。

二、关于自学教材

《分析化学》 主编：王新宏 湖南科学技术出版社

参考书

《分析化学》 主编：李发美 人民卫生出版社

三、关于自学方法指导

本课程作为一门专业基础课程，内容较多，难度较大，应考者在自学过程中应注意以下几点：

1. 在学习前，认真阅读大纲中关于每章的学习目的与要求、课程内容、考核知识点和考核要求，注意对各知识点的能力层次要求，以便在阅读教材时作到心中有数，有的放矢。

2. 阅读教材时,应根据大纲要求,逐段细读,注意各知识点的连贯性,从而吃透每个知识点。分析化学既包括定性分析、重量法、容量法等经典分析化学内容,又有光谱、色谱等仪器分析内容,学生应从理解各种分析方法的基本原理出发,理解它们具体应用,从而很好地按要求掌握各知识点。

3. 学完教材每一章内容后,应认真完成每章配套的复习思考题,这一过程可帮助应考者理解、消化和巩固所学知识,增强分析问题和解决问题的能力。

四、对社会助学的要求

1. 社会助学者应严格地按照本教学大纲所规定的考试内容和考核目标,认真钻研教材,明确本课程的特点和学习要求,对自学的学生进行切实有效的辅导,引导学生全面系统地学习教材内容,防止学生在自学中出现各种偏向,牢牢把握社会助学的正确导向。

2. 引导学生正确处理好基本知识和实际应用能力之间的关系,通过系统全面的学习把基础知识和基本理论转化成应用能力,在全面辅导的基础上,着重培养学生独立分析问题和较熟练地独立处理本学科的实际应用能力。

3. 课程的内容有重点和一般之分,但考试要求覆盖面要广,必须处理好课程重点与一般的关系。社会助学者应指导学生在全面系统学习教材的同时突出重点,把重点学习掌握的内容与一般熟悉、了解的内容兼顾起来,切忌只抓重点,放弃一般,或者引导学生猜题、蒙题。

五、有关命题考试的要求

1. 本课程的命题考试,根据大纲所规定的考试内容和考试目标来确定考试的范围和考核的要求,考试命题覆盖面涉及各章,适当突出重点,体现本课程的内容重点。

2. 试卷对能力层次的要求应结构合理。对不同能力层次要求的分数比例一般为:识记占 20%,领会占 30%,简单应用占 30%,综合应用占 20%。

3. 本课程试题的难易程度应适中。每份试卷中不同难度试题的分数比为:易占 20%,较易占 30%,较难占 30%,难占 20%。应当注意,试题的难易程度与能力层次不是同一概念,在各个能力层次的试题中都存在着不同的难度,切勿将二者混淆。

4. 本课程考试试卷采用题型一般为：单项选择题、多项选择题、填空题、名词解释题、简答题、计算题、综合应用题。各种题型具体形式见大纲后附录。

5. 考试形式为闭卷，考试时间为 150 分钟。

附录一 题型举例

一、单项选择题

1. 下列各项定义中错误的是 ()

- A、绝对误差是测定值与真值之差
- B、相对误差是绝对误差在真实值或测量值中所占的百分率
- C、偏差是指测定值与平均值之差
- D、总体平均值就是真值

2. NaH_2PO_4 的共轭酸是 ()

- A、 Na_2HPO_4 B、 H_3PO_4 C、 Na_3PO_4 D、 H_2O

二、多项选择题

影响条件电极电位的因素有 ()

- A、盐效应 B、生成沉淀 C、生成配合物
- D、酸效应 E、温度

三、填空题

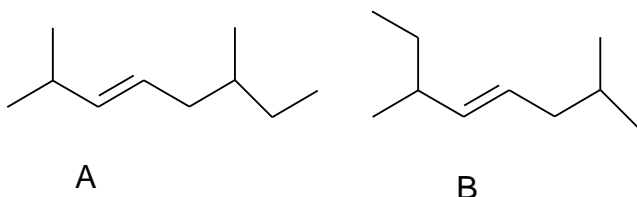
配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时, 要用_____水, 原因是_____。

四、名词解释

1. 半峰宽
2. 死时间

五、简答题

- 1 什么是正相色谱？什么是反相色谱？各适用分离哪些组分？
2. 有化合物A和B，质谱图显示有 m/e 83和57峰，与下列哪个化合物吻合？
($M=140$) 说明理由。



六、计算题

- 1 用某一个填充柱分离十八烷及 2-甲基十七烷。已知此柱对该两组分的理论塔板数为 4200，测得它们的保留时间分别为 15.05min，及 14.82min。求：

①分离度 R ；②求 $R=1$ 时的理论板数。

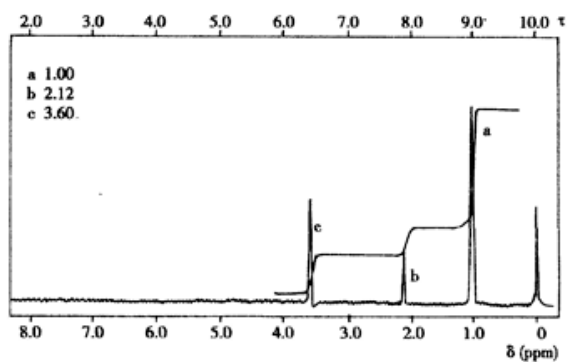
2. 一份 24 小时尿样品，准确稀释到 2.00 升，用 EDTA 测定 Ca 和 Mg 含量：

(1) 吸取 10.0ml 试液，加缓冲溶液使 PH 为 10，用 0.00300mol/L EDTA 滴定，耗去 25.0ml；(2) 另取 10.0ml 试液，先使 Ca 以 CaC_2O_4 沉淀析出，洗涤后溶于酸，滴定时耗去 EDTA 溶液 10.0ml，求该样品中含 Ca 量和含 Mg 量 (mg)。

($\text{Ca}=40.08$, $\text{Mg}=24.31$)

七、综合应用题

化合物 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{COOCH}_3$ 的 ^1H -NMR 图谱如下，试注明各峰的归属并解释理由。



$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ 的核磁共振氢谱