

目 录

- 第一章 绪 论
- 第二章 有机化合物系统鉴定法
-  第三章 有机化合物元素定量分析
- 第四章 有机化合物官能团定量分析
- 第五章 仪器分析及波谱解析*
- 第六章 有机混合物的分离*
- 第七章 有机化学文献简介

第三章 元素定量分析 Quantitative Element Analysis



主要包括四个步骤：

1. 样品处理（主要是干燥）
2. 称 样
3. 分 解
4. 测 定

 要求：称得准、分解全、测得精、做得快。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

一、样品的干燥

样品在称量前必须完全干燥，否则将直接影响数据的准确性。

1. 固体有机化合物的干燥
2. 液体有机化合物的干燥

 干燥方法简述如下 

河北医科大学

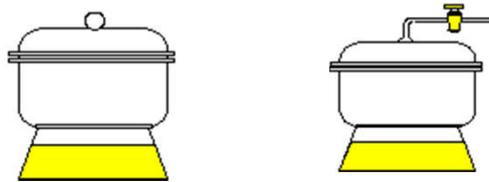
天然药物化学室 李力更 教授

4

1. 固体有机化合物的干燥

可在低于该化合物熔点的温度下进行烘干。

- ▶ 实验室常用烘干仪器：红外灯、烘箱等。



☞ 常用普通干燥器或真空干燥器中。

☞ 按样品所含溶剂来选择适当干燥剂内置。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

5

常用干燥剂特点

五氧化二磷：可吸水。

生石灰：可吸水或酸。

无水氯化钙：吸水和醇。

氧化钠：吸收水和酸。

石蜡：可吸收乙醚、氯仿、四氯化碳、苯等。

★ 有时可在干燥器中同时放置两种干燥剂

如：在底部放浓硫酸，另用浅皿盛氢氧化钠放在磁隔板上，可吸收水和酸，效率更高。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

6

2. 液体有机化合物的干燥

通常将干燥剂与样品直接接触。

★ 要求干燥剂必须与样品不发生化学反应
或不能溶解于样品中！



☞ 见下页有关要求 →



对液体样品干燥剂的要求

- ☞ 酸性样品不能与碱性干燥剂。
- ☞ 碱性样品不能用酸性干燥剂。
- ☞ 氯化钙易与醇类、胺类形成络合物。
- ☞ 氧化钙、氢氧化钠能催化某些醛、酮类缩合、自动氧化等反应；与酯、酰胺发生水解反应。
- ☞ 氢氧化钠（钾）能溶解于低级醇中。
- ☞ 近年也常用离子交换树脂或分子筛进行脱水。



干燥剂使用指南

样品类型	干燥剂	样品类型	干燥剂
烃	CaCl ₂ Na ₂ P ₂ O ₅	酮	K ₂ CO ₃ MgSO ₄ Na ₂ SO ₄ CaCl ₂
卤代烃	CaCl ₂ MgSO ₄ Na ₂ SO ₄ P ₂ O ₅	酸、酚	MgSO ₄ Na ₂ SO ₄
醇	K ₂ CO ₃ MgSO ₄ CaO Na ₂ SO ₄	酯	MgSO ₄ Na ₂ SO ₄ K ₂ CO ₃
醚	CaCl ₂ Na ₂ P ₂ O ₅	胺	KOH NaOH K ₂ CO ₃ CaO
醛	MgSO ₄ Na ₂ SO ₄	硝基化合物	CaCl ₂ MgSO ₄ Na ₂ SO ₄

河北医科大学 天然药物化学室 李力更 教授 9

二、样品的称量

	固体样品	液体样品	天平感量
常量：克	0.1g以上	10ml以上	万分之一克
半微量：克	0.1~0.01g	10~0.5ml	十万分之一克
微量：毫克	10~0.1mg	500~20μl	百万分之一克
超微量：微克	100~0.1μg	20~0.2μl	千万分之一克

👉 一般取四位有效数字

河北医科大学

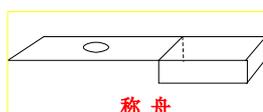
天然药物化学室 李力更 教授

10

1. 固体样品的称量

① 一般固体样品的称量

称量工具：固体在称舟中进行称量，如铂、磁、石英舟或耐高温玻璃舟中进行称量。



 称量后可直接将样品舟皿放入燃烧管中进行分解，以完成定量测定。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

11

提示

◆ 可将样品直接转移入反应器中，如克达尔定氮，采用长柄半微量称样管称样。

◆ 如用氧瓶燃烧法测定卤素，则可在小滤纸上直接称量，无须称量器皿。

 后面将会介绍



河北医科大学

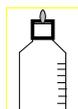
天然药物化学室 李力更 教授

12

② 易挥发和极易吸水样品的称量

可采用小型称量瓶或带塞的称量管。

★ 称量前要彻底干燥。



称量瓶



带刻度称量管

☞ 宜用真空干燥器进行干燥，干燥时间可由样品性质决定，可以几天也可以更长。

2. 液体样品的称量

① 一般液体样品的称量

一般带毛细管的小型滴瓶中称样。

对于粘稠不易挥发的液体可直接用舟皿。



② 高蒸气压液体样品的称量

操作方法:

取内径约1mm、长25~50mm的毛细管，封熔一端，装入2~3mm高的氯酸钾粉末，用微热火焰使氯酸钾熔化，冷却凝固于毛细管底部，在天平上称重，然后在灯焰上微热毛细管，迅速将毛细管开口处插入待测液体底部，样品被吸入毛细管中，离心后样品落入底部，用小火封死开口端，再次称重，依两次重量之差得出样品重量。

河北医科大学

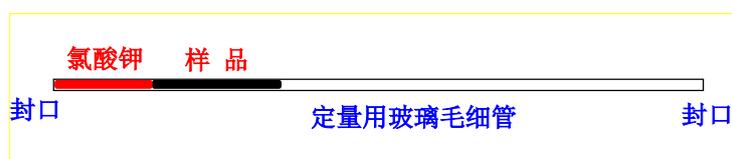
 见下页示意图

天然药物化学室 李力更 教授



15

封管称样示意图:



 加入氯酸钾的目的是在加热分解样品时，氯酸钾受热分解产生氧气将样品吹出毛细管。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

16

三、样品的分解

根据化合物类型和分析内容，通过强烈的化学作用使样品氧化分解，定量转化为便于测定的无机物，同时消除干扰。

★ 此步的关键是完全及定量化学转化。

 后面会专题详细介绍。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

17

四、样品的测定

有效、快速的分解方法

准确、方便的测定步骤

★ 测定分解生成的无机物： } 化学法
仪器法

★ 商品化元素分析仪日臻完善，能够快速称样并测定，且能直接打印出元素有百分含量及可能的化学最简式。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

18

一般定量分析方法：

***重量法：**

***容量法：**中和滴定、氧化滴定、络合滴定、
电位滴定、电导分析等。

***仪器法：**色谱法、分光光度法、紫外、电化学
分析（库仑分析、高频振荡）等。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

19

有机物元素定量分析是对有机物各元素含量的测定方法，一般**不考虑**元素在分子中的**化合价**，只测定各元素的**总量**。



★ 元素定量分析可以得出样品有机物的化学式。

早期天然产物的结构确定也首先是进行元素定量分析的。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

20

例：在测定某一混合物中某组分时，如果此组分中含有某一元素，而其它组分并不含有此元素，则可考虑测定此元素的办法来确定该组分的含量。

例：杀虫剂常用测定卤素（如氯）的含量来代表杀虫剂的有效成分，用含氮量代表生物制品中蛋白质的总量等。

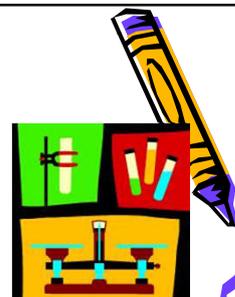
例：进行有机合成研究中，为了鉴定中间体及最后产物，也是常常进行元素定量分析来验证是否得到了预期产物。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

21

元素定量方法在解决实际问题中尽管有许多局限性，但仍不失为一个重要有效手段，是研究有机化合物最基本和最重要的步骤之一。



有机元素分析定量分析要求准确
度较高，一般绝对误差小于 $\pm 0.3\%$ 。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

22

有机元素定量分析内容包括
测定有机物中含有的所有元素。

★ 常测的主要有：C、H、N、X、
S，其次有P、F、Si、B、O、M等。



河北医科大学



天然药物化学室 李力更 教授

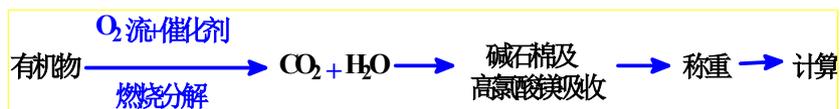
23

五、碳与氢的测定

1. 原理

★传统法：将样品缓慢地在氧气中燃烧分解，
燃烧产物以称重的方式进行定量。

工作流程示意：



见下页示意图 

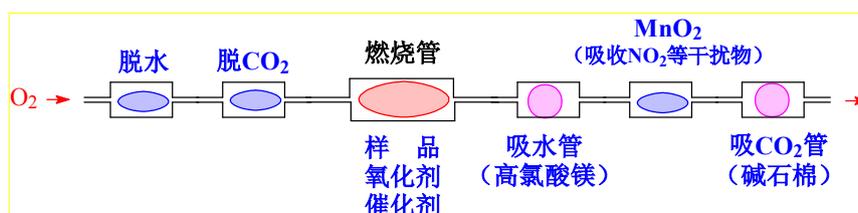
河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

24

2. 仪器

示意图-1:

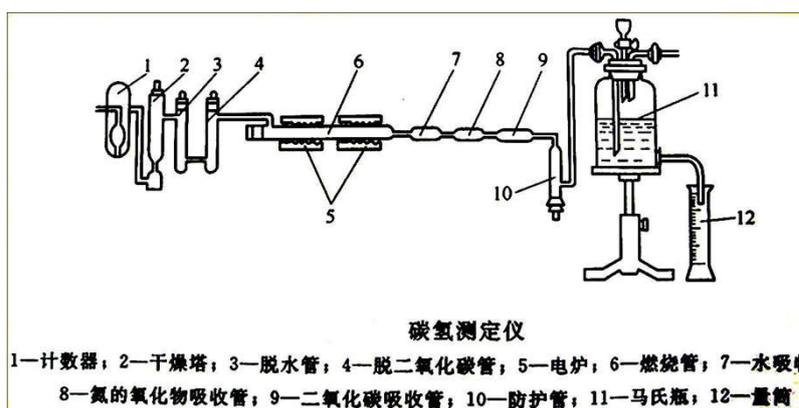


河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

25

示意图-2:



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

26

3. 催化剂

为保证样品完全燃烧分解、排除其它元素的干扰，在燃烧管中填充氧化剂和催化剂，以及抗干扰剂。

👉 常用氧化催化剂：



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

27

催化剂特点简介：

CuO：可逆氧化剂，高温下被有机物还原成低价铜，低价铜又被O₂氧化成CuO。

Co₃O₄ (CoO+Co₂O₃)：高温下放出O₂，使其变为低价钴，低价钴又被O₂氧化为高价钴。

AgVO₃、Ag₂Cr₂O₇、Ag₂WO₄、AgMnO₄：为强催化氧化性能，同时还能吸收卤素和硫、磷的干扰。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

28

六、氮的测定

★杜马 (Dumas) 法: 较麻烦且准确度较低, 已很少采用, 目前更多采用克达尔法。

★克达尔 (Kjeldahl) 法: 常用测定有机含氮方法, 仪器装置比较简单, 能同时测定多个样品, 应用比较普遍。



👉 重点介绍克达尔定氮法。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

29

1. 杜马 (Dumas) 定氮法

原 理:

样品 → N_2 + 氮的氧化物 → N_2 → 通过浓KOH量气管……

…… → 测定 N_2 的体积 → 计算 N_2 的含量

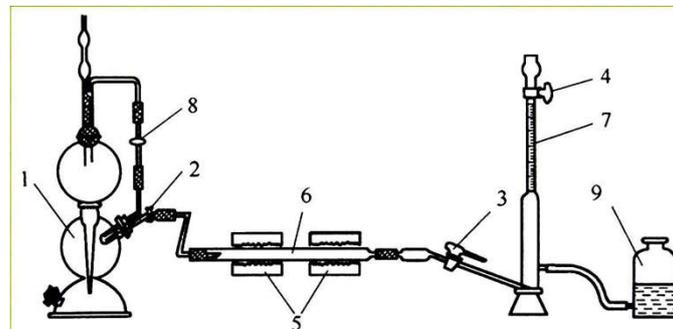
★ 样品在氧化铜催化下, 在 CO_2 气流中燃烧生成 N_2 、N的氧化物, N的氧化物再用金属铜还原为 N_2 ; 再借 CO_2 气流将 N_2 赶至装有浓KOH的量气管中, CO_2 被KOH吸收, 测量留下的 N_2 体积, 计算出N的百分含量。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

30

杜马法定氮仪



杜马法定氮仪

1—二氧化碳发生器；2、3、4、8—旋塞；5—电炉；
6—燃烧管；7—氮量管；9—水准瓶

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

31



杜马定氮法的主要缺点

- ① 不易得到纯净的 CO_2 气。
- ② 氧化铜容易吸附空气，在燃烧时空气逐渐放出使结果偏高。
- ③ 分析含角甲基的化合物（如甾体化合物时）产生甲烷或乙烷气，不被吸收而使结果偏高。
- ④ 分析含氮甲基化合物时刚产生难以分解的甲胺气，其被 KOH 吸收使结果又偏低。
- ⑤ 对长链的脂肪酰胺、嘌呤、嘧啶、叶酸、纤维素及含氮稠杂环类化合物时，燃烧后产生不易分解的含氮焦炭，也会使结果偏低。

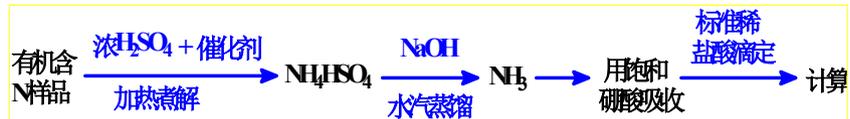
河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

32

2. 克氏 (Kjeldahl) 定氮法

原理:



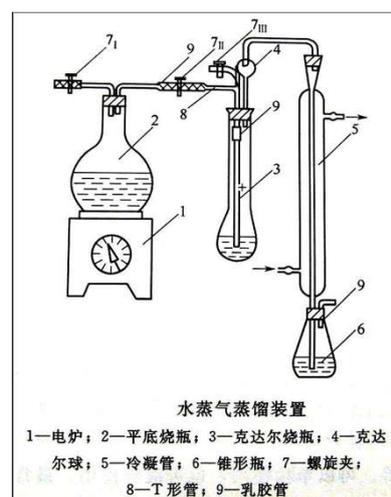
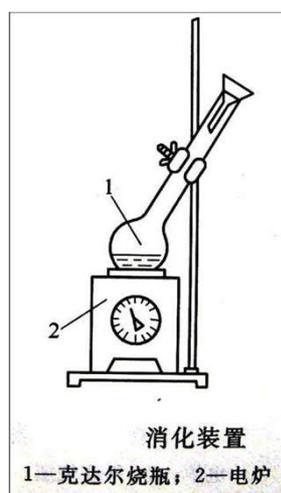
- 1、将样品放在克氏瓶中，加浓硫酸、硫酸钾和催化剂煮沸分解，使N完全变成硫酸氢铵；
- 2、然后在蒸馏瓶中用 NaOH 碱化后借水蒸汽蒸馏出来，以标准酸溶液或硼酸溶液吸收蒸出的氨气；
- 3、蒸馏完后进行酸碱滴定，测定并计算氮的含量。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

33

克氏法定氮仪示意图



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

34



克氏定氮法适用

只适用分析所谓“**胺基氮**”即胺类和水解产生胺的化合物。

如：酰胺、腈、氨基酸、蛋白质、脲、硫脲以及许多的含氮杂环化合物等。

 当样品为**硝基物、亚硝基物、偶氮化合物、肼或胂类化合物**，则在煮解样品之前先加入还原剂（如：锌-盐酸、红磷-氢碘酸），将上述官能团还原后再煮解。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

35



克氏定氮法反应条件-1

催化剂：在煮解液中加入硫酸汞、硫酸铜、硒粉、过氧化氢等。

 使用一种或混合使用二种。



★ 若使用汞的化合物做催化剂，由于产生不挥发的硫酸铵汞，因此在水蒸汽蒸馏前必须加入**Na₂S₂O₃**或**Na₂S**使其分解。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

36



克氏定氮法反应条件-2

提高煮解温度： 还需加 K_2SO_4 或 Na_2SO_4 以提高煮解温度，保证样品完全分解。

试剂： 浓硫酸，NaOH 40%，硼酸 40%，盐酸 0.02M。

指示剂： 1%溴甲酚绿和 0.1%甲基红混合（5:2）的95%的乙醇溶液。

颜色变化： 由兰变红。

河北医科大学 天然药物化学室 李力更 教授 37

自动克氏定氮仪




河北医科大学 天然药物化学室 李力更 教授 38

七、碳、氢、氮的同时测定

CHN 的测定曾很长时间停留在经典的重量法基础上，使分析速度受到了限制。



自上世纪六十年代后，相继有了多种 CHN 元素分析仪问世，从而大大提高了工作效率，降低了人为误差，使有机元素分析发展到了连续化、自动化水平。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

39

现代仪器分析法：

提高氧化剂效能、加快氧气流速、提高燃烧温度，应用各种高效能的氧化剂和除干扰剂；多种新技术检测方法。

如：热导气相色谱、示差检测、电化学检测等等使繁琐的手工操作变为了全自动工作，完成了几乎彻底的革新。



CHNS+O元素分析仪

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

40

天津大学药学院仪器中心

元素分析仪

来源： 发布时间：2013-12-09 点击次数：

仪器名称：元素分析仪
 英文名称：Elemental Analyzer
 规格型号：Vario Micro cube
 仪器编号：20096197
 生产厂商：德国Elementar
 购置价格：421269元
 购置日期：2009-12-1



仪器的技术指标：
 操作模式：CHNS / CNS / CHN / CN / N / S；
 标准偏差：≤ 0.1% 绝对误差；
 校正：非线性校正曲线，长时间稳定；
 样品称样：1 ~ 10mg (根据被测物质而定)；
 分解温度：950-1200°C (锡容器燃烧时达1800°C)；
 测定范围：C: 0 mg - 7 mg abs. or 100% relative
 H: 0 mg - 0.5 mg abs. or 100% relative
 N: 0 mg - 1.1 mg abs. or 100% relative
 S: 0 mg - 1.2 mg abs. or 100% relative

应用范围：
 1. 全自动定量分析元素C,H,N,S的含量；
 2. 依据样品所含元素的种类及操作模式来对一个样品进行各元素的含量测定；CHNS, CNS, CHN, CN, NS, N, S；
 3. 可用于固体样品、液体样品，有机样品和大多数无机样品；

注：含氟、含磷酸盐、含重金属和含盐的物质不宜测定

河北医科大学

*气相色谱-热导法自动分析仪原理（略）

* 其它检测方法（略）

如：库仑法（电量分析法）、示差检测等方法等。



八、卤素的测定

1. 简介

常用测定方法如：

碘量法
 汞液滴定法
 电位滴定法
 库仑滴定法等。

★ 特别在应用离子选择性电极后，
电位滴定法更趋快速。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

43

分解方法：

封管法、弹筒法、接触法、氧瓶法等。

* 前三种方法的装置比较复杂、操作繁琐。
氧瓶法为最简单快速、操作简便，适用于半
微量及微量分析。

* 目前国内最普遍应用（氧瓶燃烧分解法+
碘量法或汞液滴定法）测定样品的含氯量。

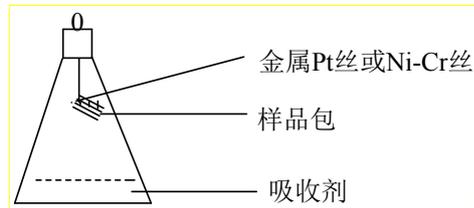
 主要介绍氧瓶燃烧法及碘量法原理。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

44

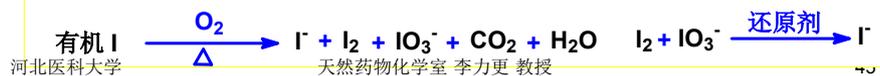
2. 氧瓶燃烧法



燃烧会在几秒内完成，温度可达 1200~1300℃。

可同时完成分解、吸收、滴定工作。

反应示意：



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

催化剂：金属 Pt 或 Ni-Cr 丝。

助燃剂：（以上分解，测定方法仅限于 Cl、Br、I）有机含 F 化合物中，由于 F 的特殊性，不易完全定量分解，为促使样品分解，常在样品内加入助燃剂，如：苯甲酸、十二烷醇、氯酸钾、蔗糖等。

◆ 另外，由于燃烧可能产生 HF 易腐蚀玻璃生成 SiF_4 ，导致 F 测定值偏低，所以宜采用石英氧瓶或聚乙烯氧瓶燃烧分解。

👉 若采用高分辨 $^{19}\text{F-NMR}$ 谱测定有机氟，可快速准确获得结果且不破坏样品。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

46

吸收剂：有机含F、Cl化物在燃烧时完全生成卤化氢，因此可用水作吸收剂。

☞ 有机Br、I燃烧时除生成Br⁻、I⁻外，还有卤素分子生成，甚至生成部分碘酸。因此吸收液中必须加入还原剂。

☞ 用H₂O₂水溶液或碱溶液做为F⁻、Cl⁻、Br⁻的吸收液，以水合肼或硫酸肼做I⁻的吸收液。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

47

Cl⁻、Br⁻、I⁻的测定：在80%乙醇（pH=1.5~2.0）介质，用标准Hg(NO₃)₂溶液滴定，**二苯卡巴腓**做指示剂。

终点：黄→红紫色。

反应原理：



二价汞离子与氯、溴离子反应生成水溶性的氯化汞、溴化汞，离解度很小，在80%的乙醇溶液中离解度更小而溶解度却比较大。

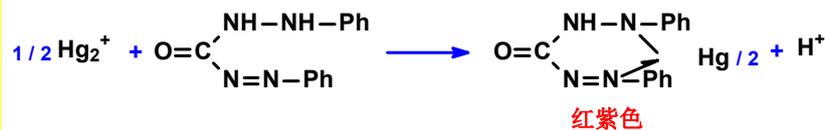
二价汞离子与碘离子反应生成的碘化汞不溶于水但溶于乙醇（80%）溶液中。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

48

指示剂反应原理：过量 Hg^{2+} 与指示剂生成有色络合物标示终点。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

49

F⁻ 的测定：多采用硝酸钍直接滴定的方法。溶液 pH 控制在 2.9~3.1，氟离子与钍离子生成稳定的络合物。

反应原理：



*过量的 Th^{4+} 与茜素磺酸钠形成红色络合物，在次甲基兰衬托下，终点由黄色变为兰紫色。

*还可用镧盐络合滴定法测定 F^- （略）。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

50

具体操作注意事项：（略）



☞ 固体可以称在定量的无灰滤纸上，然后夹在氧瓶的 Pt 丝上。

☞ 不易挥发的液体可直接滴在滤纸上，易挥发的液体可装入专用的胶囊中。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

51

3. 库仑分析法

（略）



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

52

九、硫的测定

有机含 S 化合物定量分析方法很多，如：滴定法、极谱法、库仑滴定法、气相色谱法等。

👉 目前应用较广泛的是**氧瓶燃烧分解法**（与测定卤素的方法相同）。

👉 下面主要介绍**氧瓶燃烧法测定 S 的原理**。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

53

氧瓶燃烧法：操作方法与测定卤素时的分解方法相同。



化学原理：



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

54

吸 收：用含 H_2O_2 的水溶液吸收。

滴 定：在 80% 的异丙醇介质中， $\text{pH}=4$ ，用标准 BaClO_4 溶液滴定，生成 BaSO_4 胶状沉淀。过量的 Ba^{2+} 使指示剂变色。

指示剂：吐啉指示剂在 $\text{pH}=4$ 时过量的与吐啉指示剂生成红色的络合物。若同时加入次甲基兰作衬托，终点：黄绿色→红色。

注 意：本法测定 S 时，若 N 和 X 的含量低于 20% 不干扰。若样品含 P 可能使结果偏高。

十、磷的测定

有机 P 的测定主要有重量法和钼兰法。

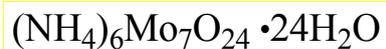
重量法 — 磷钼酸铵沉淀法

钼兰法 — 比色法

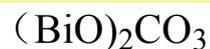
 下面详细介绍 

1. 钼兰比色法

将含磷样品用 **硫酸-硝酸** 混合加热分解或用 **氧瓶燃烧** 分解样品，使磷转化为磷酸根，再与 **钼酸铵** 生成 **磷钼酸铵**，用三价铋作催化剂，在还原剂（如：抗坏血酸、氯化亚锡等）存在时，将磷钼酸铵还原成 **磷钼酸兰** 即 **钼兰**。



磷钼酸铵



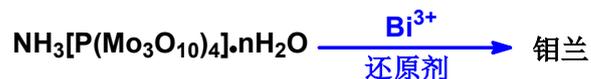
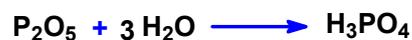
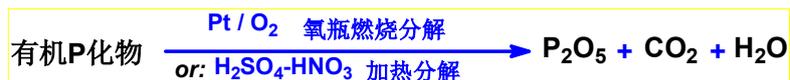
碳酸氧铋

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

57

化学原理：



☞ 钼兰的最大吸收：710 nm。

☞ 根据标准工作曲线可求出样品的含磷量。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

58

2. 镧盐直接滴定（简介）

样品经氧瓶分解后，用硝酸镧标准溶液在 $\text{pH} = 3$ 左右直接滴定，以铬天青 S 为指示剂，终点由黄绿色→兰紫色。

***注意：**含 F 的化合物需加浓硝酸蒸干以除去 HF，消除干扰，因 F^- 与试剂生成 LaF_3 沉淀，严重干扰测定。

硝酸镧 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

59

3. 络合滴定（镧量法）

有机磷转化为磷酸根后，加入已知量但稍过量的硝酸镧。

生成磷酸镧沉淀后，剩余的镧在 $\text{pH} = 5.8$ 左右，用 EDTA 滴定。

以二甲酚橙为指示剂，终点：红紫色→亮黄色，变色敏锐。

河北医科大学

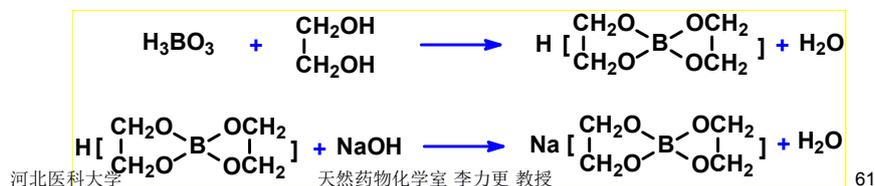
天然药物化学室 李力更 教授

60

十一、硼的测定

一般是先将硼转变为硼酸，然后再与1,2-二醇类化合物（如：甘露醇）生成络合物，最后用标准NaOH溶液滴定。

反应示意：



*具体操作注意：

在样品中混以等体积的 KOH 粉末，用滤纸包牢，在氧瓶中燃烧分解，用水作吸收剂。

由于CO₂对滴定有干扰，因此在用NaOH滴定前通氮气，并用稀HCl调成酸性，加热煮沸，继续通氮气，再用稀NaOH准确调节溶液至黄色，然后加入数克甘露醇和酚酞指示剂，以标准NaOH溶液滴定，至粉红色终点。

十二、有机化合物元素定量分析的新进展

简便、快速、准确、微量！

(略)



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

63

*十三、化学药品的分级

中文	简称	英文
优级纯试剂	GR	Guaranteed reagent
分析纯试剂	AR	Analytical reagent
化学纯试剂	CP	Chemical pure
实验试剂	LR	Laboratory reagent
超纯试剂	UP	Ultra pure
生化试剂	BC	Biochemical
光谱纯	SP	Spectrum pure
气相色谱	GC	Gas chromatography
指示剂	Ind	Indicator
层析用	FCP	For chromatograph purpose
工业用	Tech	Technical grade

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

64

一些特殊用途试剂：

特 纯	EP
分 析 用	PA
合 成	FS
基 准	PT
生物试剂	BR
分光纯	UV
红外吸收	IR
液相色谱	LC
核磁共振	NMR



版权所有 谢绝转录

