

# 分析化学

湖南农学院  
甘肃农业大学  
广西农学院  
新疆八一农学院  
河南农业大学  
合编



# 分析化学

湖南农学院  
甘肃农业大学  
广西农学院  
新疆八一农学院  
河南农业大学  
合编

湖南科学技术出版社

## 前 言

本书是参照农业部委托北京农大召集十五所高等农业院校于一九八二年七月在北京修订的分析化学教学大纲编写的。供高等农林院校农学、植保、烟草、茶叶、果树、蔬菜、草原、林学、畜牧、兽医、水产和土化等专业的分析化学课程使用。

本书分理论和实验两部分。内容包括定性分析和定量分析。编排次序是按先定性后定量，先化学分析后仪器分析。既保持了比较完整的分析化学体系，同时对于章节内容和次序又作了适当调整。例如，定性分析改用“ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ”系统来处理农业上常见元素的分析，简化了分析手续；另外增加了非水滴定和酶电极等内容；把重量分析提前放在第三章，以便于结合天平实验；而滴定分析根据反应类型将“氧化还原滴定法”推后，使其与电位分析法处于毗邻位置，增强系统性与科学性。另一方面为了扩大本教材的实用范围，安排了定性分析、重量分析和仪器分析简介，并保持了相对的独立性，同时在某些章节内容的处理上，也注意了这个问题。例如，电位分析法一章中，把玻璃电极放在 pH 值的电位法测定一节中介绍，离子选择性电极另成一节，因此即便不介绍离子选择性电极，玻璃电极仍然独立存在，保持了知识的完整性。这样就使教材内容更富于弹性，便于使用该教材的院校，根据自己的实际情况，灵活取舍，斟酌选用。

参加本书编写的有湖南农学院王增盛、黄碧卿；甘肃农业大学江洪涛、张尚文、李素群；广西农学院肖畴阡、林启净、

韦京松，新疆八一农学院窦好义、焦勇；河南农业大学李增宝、李万宪等同志。全书最后由王增盛、窦好义、李增宝、林启净、江洪涛统编、整理定稿和校阅。

本书初稿完成后，于一九八四年六月在湖南农学院召开了审议会议。应邀参加会议的兄弟院校和人员（按姓氏笔画为序）有：百泉农专刘可升，江西农业大学肖从伟，河北农业大学杨文熙，河南农业大学郑秀英，吉林农业大学金弼，西南民族学院侯正高，湖南农学院衡阳分院段旭光，中南林学院郭大伦，北京农学院原式琼，西南农学院湛正英，广西农学院林学分院蒋思权等同志。他们对本教材提出了许多宝贵意见，在此顺致谢意。

教材编写过程中，得到了参加编写各院校领导及所在教研室的热情支持。有关同志对初稿提出了许多有益的意见，在此一并致谢。

限于编者水平，书中还存在不少缺点和错误，敬请读者批评指正。

编者

一九八四年七月

# 目 录

## 绪 论

|                        |        |
|------------------------|--------|
| § 1. 分析化学的任务和作用.....   | ( 1 )  |
| § 2. 分析方法的分类.....      | ( 3 )  |
| 一、无机分析和有机分析.....       | ( 3 )  |
| 二、化学分析和仪器分析.....       | ( 3 )  |
| 三、常量、半微量、微量、超微量分析..... | ( 5 )  |
| § 3. 物质分析的一般程序.....    | ( 6 )  |
| 一、样品的采集和制备.....        | ( 7 )  |
| 二、试样的溶解.....           | ( 9 )  |
| 三、定性分析.....            | ( 9 )  |
| 四、定量分析.....            | ( 10 ) |
| § 4. 分析化学发展的动向.....    | ( 12 ) |

## 第一章 定性分析

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| § 1—1 定性分析的任务和方法.....   | ( 13 ) |
| § 1—2 定性分析反应.....       | ( 14 ) |
| 一、定性分析反应及其特征.....       | ( 14 ) |
| 二、定性分析反应的条件.....        | ( 15 ) |
| 三、定性分析反应的灵敏性和特效性.....   | ( 18 ) |
| § 1—3 分别分析和系统分析.....    | ( 21 ) |
| § 1—4 阴离子分析.....        | ( 22 ) |
| 一、农牧业样品中常见阴离子的分析特性..... | ( 24 ) |

|                                          |        |
|------------------------------------------|--------|
| 二、阴离子的鉴定方法.....                          | ( 27 ) |
| 三、阴离子的分析程序.....                          | ( 38 ) |
| § 1—5 阳离子分析.....                         | ( 43 ) |
| 一、农牧业样品中常见阳离子的分析特性.....                  | ( 46 ) |
| 二、阳离子的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 分组..... | ( 49 ) |
| 三、阳离子的分别鉴定方法.....                        | ( 52 ) |
| 四、阳离子的分析程序.....                          | ( 65 ) |
| § 1—6 物质定性分析的一般程序.....                   | ( 68 ) |
| 一、初步了解和准备试样.....                         | ( 69 ) |
| 二、溶解性试验.....                             | ( 69 ) |
| 三、阴离子的分析.....                            | ( 70 ) |
| 四、阳离子分析.....                             | ( 70 ) |
| 五、分析结果的判断.....                           | ( 70 ) |
| 习题.....                                  |        |

## 第二章 定量分析误差及数据处理

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| § 2—1 定量分析误差.....       | ( 74 ) |
| 一、误差的分类和来源.....         | ( 74 ) |
| 二、误差的表示方法.....          | ( 77 ) |
| § 2—2 定量分析结果可疑值的取舍..... | ( 89 ) |
| § 2—3 有效数字和计算规则.....    | ( 91 ) |
| 一、有效数字的意义及其位数.....      | ( 91 ) |
| 二、有效数字的运算法则.....        | ( 94 ) |
| 习题.....                 |        |

## 第三章 重量分析

|                   |        |
|-------------------|--------|
| § 3—1 重量分析概述..... | ( 99 ) |
|-------------------|--------|

|       |                       |       |
|-------|-----------------------|-------|
| § 3—2 | 沉淀重量法 .....           | (100) |
| 一、    | 沉淀形式和称量形式 .....       | (101) |
| 二、    | 沉淀剂的选择和用量 .....       | (101) |
| 三、    | 沉淀的形成及影响沉淀纯度的因素 ..... | (103) |
| 四、    | 沉淀条件的选择 .....         | (106) |
| 五、    | 沉淀的过滤和洗涤 .....        | (108) |
| 六、    | 沉淀的干燥和灼烧 .....        | (112) |
| 七、    | 结果计算 .....            | (113) |
| § 3—3 | 挥发重量法 .....           | (113) |
| § 3—4 | 萃取重量法 .....           | (115) |

## 习题

# 第四章 滴定分析法概述

|       |                       |       |
|-------|-----------------------|-------|
| § 4—1 | 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式 .. | (124) |
| 一、    | 滴定分析法对化学反应的要求 .....   | (124) |
| 二、    | 滴定的主要方式 .....         | (125) |
| § 4—2 | 滴定分析中的标准溶液 .....      | (127) |
| 一、    | 标准溶液浓度的表示方法 .....     | (127) |
| 二、    | 标准溶液的配制和浓度的标定 .....   | (128) |
| § 4—3 | 滴定分析的计算 .....         | (131) |
| 一、    | 滴定分析计算的原则 .....       | (131) |
| 二、    | 滴定分析计算示例 .....        | (132) |
| § 4—4 | 滴定分析的误差 .....         | (138) |
| 一、    | 称量误差 .....            | (139) |
| 二、    | 测量体积的误差 .....         | (140) |

## 习题

## 第五章 酸碱滴定法

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| § 5—1 酸碱滴定法概述 .....                | (145) |
| 一、酸碱滴定反应基础 .....                   | (145) |
| 二、水的质子自递反应 .....                   | (146) |
| 三、共轭酸碱对的 $K_a$ 和 $K_b$ 之间的关系 ..... | (147) |
| § 5—2 酸碱指示剂 .....                  | (149) |
| 一、酸碱指示剂的变色原理 .....                 | (149) |
| 二、酸碱指示剂的变色范围 .....                 | (151) |
| 三、影响指示剂变色范围的因素 .....               | (154) |
| 四、混合指示剂 .....                      | (154) |
| § 5—3 滴定曲线和指示剂的选择 .....            | (156) |
| 一、强酸与强碱的滴定 .....                   | (156) |
| 二、强碱滴定弱酸 .....                     | (160) |
| 三、强酸滴定弱碱 .....                     | (164) |
| 四、多元酸和混合酸的滴定 .....                 | (166) |
| 五、水解盐的滴定 .....                     | (168) |
| 六、酸碱滴定中 $CO_2$ 的影响 .....           | (171) |
| § 5—4 酸碱滴定法应用实例 .....              | (173) |
| 一、酸碱标准溶液的配制与标定 .....               | (173) |
| 二、应用实例 .....                       | (174) |
| § 5—5 非水溶液的酸碱滴定 .....              | (176) |
| 一、溶剂的种类 .....                      | (177) |
| 二、溶剂和滴定剂的选择 .....                  | (177) |
| 三、应用实例 .....                       | (178) |

习题

## 第六章 络合滴定法

|       |                        |       |
|-------|------------------------|-------|
| § 6—1 | 络合滴定法概述 .....          | (182) |
| § 6—2 | EDTA的性质及其络合机理 .....    | (184) |
| 一、    | EDTA的性质及其电离平衡 .....    | (184) |
| 二、    | EDTA与金属离子络合反应的特点 ..... | (186) |
| § 6—3 | 络合物在溶液中的电离平衡 .....     | (190) |
| 一、    | 络合物的稳定常数 .....         | (190) |
| 二、    | 副反应及副反应系数 .....        | (192) |
| § 6—4 | EDTA滴定曲线 .....         | (198) |
| 一、    | EDTA滴定曲线 .....         | (198) |
| 二、    | 络合反应的完全程度 .....        | (201) |
| 三、    | 酸效应曲线及其应用 .....        | (202) |
| § 6—5 | 金属指示剂 .....            | (206) |
| 一、    | 金属指示剂的作用原理 .....       | (206) |
| 二、    | 金属指示剂应具备的条件 .....      | (207) |
| 三、    | 指示剂的封闭现象及其消除方法 .....   | (208) |
| 四、    | 常用的金属指示剂 .....         | (208) |
| § 6—6 | 提高络合滴定选择性的方法 .....     | (211) |
| 一、    | 控制酸度消除干扰 .....         | (211) |
| 二、    | 利用掩蔽作用消除干扰 .....       | (212) |
| 三、    | 解蔽作用 .....             | (212) |
| § 6—7 | 络合滴定法的应用 .....         | (213) |
| 一、    | 水中钙镁及总硬度的测定 .....      | (213) |
| 二、    | 硫酸盐的测定 .....           | (215) |

### 习题

## 第七章 沉淀滴定法

|       |                        |         |
|-------|------------------------|---------|
| § 7—1 | 沉淀滴定法概述 .....          | ( 218 ) |
| § 7—2 | 银量法中确定终点的方法 .....      | ( 220 ) |
| 一、    | 莫尔 (Mohr) 法 .....      | ( 220 ) |
| 二、    | 伏尔哈特 (Volhard) 法 ..... | ( 222 ) |
| 三、    | 法杨斯 (Fajans) 法 .....   | ( 226 ) |
| § 7—3 | 沉淀滴定法应用实例 .....        | ( 228 ) |

### 习题

## 第八章 氧化还原滴定法

|       |                        |         |
|-------|------------------------|---------|
| § 8—1 | 氧化还原滴定法概述 .....        | ( 231 ) |
| 一、    | 克式量电位 .....            | ( 231 ) |
| 二、    | 氧化还原反应的方向 .....        | ( 233 ) |
| 三、    | 氧化还原反应进行的程度 .....      | ( 237 ) |
| § 8—2 | 氧化还原滴定终点的确定与滴定曲线 ..... | ( 237 ) |
| 一、    | 氧化还原滴定终点的确定 .....      | ( 237 ) |
| 二、    | 滴定曲线 .....             | ( 240 ) |
| § 8—3 | 重铬酸钾法 .....            | ( 243 ) |
| § 8—4 | 高锰酸钾法 .....            | ( 245 ) |
| § 8—5 | 碘量法 .....              | ( 248 ) |

### 习题

## 第九章 电位分析法

|       |                  |         |
|-------|------------------|---------|
| § 9—1 | 电位分析法的基本原理 ..... | ( 256 ) |
|-------|------------------|---------|

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| 一、指示电极 .....              | ( 256 ) |
| 二、参比电极 .....              | ( 258 ) |
| 三、电池电动势的测量 .....          | ( 261 ) |
| § 9—2 pH值的电位测定法 .....     | ( 264 ) |
| 一、玻璃电极 .....              | ( 265 ) |
| 二、pH的电位测定 .....           | ( 269 ) |
| 三、酸度计的构造和使用 .....         | ( 272 ) |
| § 9—3 离子选择性电极 .....       | ( 274 ) |
| 一、离子选择性电极的基本构造与测量原理 ..... | ( 274 ) |
| 二、离子选择性电极的类型及特性 .....     | ( 276 ) |
| 三、测定离子活(浓)度的方法 .....      | ( 283 ) |
| § 9—4 电位滴定法 .....         | ( 287 ) |
| 一、电位滴定法的基本原理 .....        | ( 287 ) |
| 二、电位滴定法的基本装置与操作方法 .....   | ( 287 ) |
| 三、滴定终点的确定 .....           | ( 288 ) |
| § 9—5 电位分析法应用实例 .....     | ( 291 ) |
| 一、土壤和生物样品中氟的测定 .....      | ( 291 ) |
| 二、氯、溴和碘离子混合物的电位滴定 .....   | ( 292 ) |
| 习题                        |         |

## 第十章 比色分析法及可见分光光度法

|                                     |         |
|-------------------------------------|---------|
| § 10—1 概述 .....                     | ( 295 ) |
| § 10—2 比色分析法和可见分光光度法的基<br>本原理 ..... | ( 297 ) |
| 一、光的基本性质 .....                      | ( 297 ) |
| 二、物质的颜色和吸收光谱 .....                  | ( 299 ) |
| 三、光吸收定律 .....                       | ( 302 ) |

|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| 四、吸光系数、摩尔吸光系数 .....                  | ( 303 ) |
| 五、偏离郎伯一比耳定律的原因 .....                 | ( 304 ) |
| § 10—3 显色反应 .....                    | ( 305 ) |
| 一、比色分析法、可见分光光度法对显色反<br>应的要求 .....    | ( 305 ) |
| 二、影响显色反应的因素 .....                    | ( 306 ) |
| § 10—4 比色分析及可见分光光度分析的方法和<br>仪器 ..... | ( 311 ) |
| 一、目视比色法 .....                        | ( 311 ) |
| 二、光电比色法 .....                        | ( 312 ) |
| 三、可见分光光度法 .....                      | ( 317 ) |
| § 10—5 光度分析法的测量误差及测量条件的<br>选择 .....  | ( 321 ) |
| 一、光度分析法的测量误差 .....                   | ( 321 ) |
| 二、测量条件的选择 .....                      | ( 323 ) |
| § 10—6 应用实例 .....                    | ( 324 ) |
| 习题                                   |         |

## 第十一章 几种仪器分析法简介

|                        |         |
|------------------------|---------|
| § 11—1 原子吸收分光光度法 ..... | ( 330 ) |
| 一、基本原理 .....           | ( 330 ) |
| 二、仪器装置 .....           | ( 334 ) |
| 三、干扰及其抑制 .....         | ( 339 ) |
| 四、测试条件的选择与使用 .....     | ( 342 ) |
| § 11—2 发射光谱法 .....     | ( 345 ) |
| 一、基本原理 .....           | ( 345 ) |
| 二、发射光谱定性分析 .....       | ( 347 ) |

|                       |         |
|-----------------------|---------|
| 三、发射光谱定量分析 .....      | ( 348 ) |
| § 11—3 火焰光度法 .....    | ( 351 ) |
| 一、基本原理和仪器 .....       | ( 351 ) |
| 二、误差来源及其消除方法 .....    | ( 354 ) |
| § 11—4 气相色谱法 .....    | ( 354 ) |
| 一、色谱分析概述 .....        | ( 354 ) |
| 二、基本原理 .....          | ( 356 ) |
| 三、塔板理论 .....          | ( 358 ) |
| 四、气相色谱定性和定量方法 .....   | ( 360 ) |
| 五、仪器装置 .....          | ( 362 ) |
| 六、应用实例 .....          | ( 366 ) |
| § 11—5 电导分析 .....     | ( 367 ) |
| 一、电导的基本概念及其测量方法 ..... | ( 367 ) |
| 二、电导分析 .....          | ( 373 ) |
| § 11—6 极谱分析法 .....    | ( 376 ) |
| 一、极谱分析的基本原理 .....     | ( 376 ) |
| 二、极谱定性、定量分析 .....     | ( 382 ) |

## 附 录

|     |                                     |         |
|-----|-------------------------------------|---------|
| 表 1 | 弱酸、弱碱在水中的离解常数 (25℃) .....           | ( 387 ) |
| 表 2 | 络合物的形成常数 (18° ~ 25℃) .....          | ( 391 ) |
| 表 3 | 氨羧络合剂类络合物的形成常数<br>(18° ~ 25℃) ..... | ( 396 ) |
| 表 4 | 标准电极电位表 (18° ~ 25℃) .....           | ( 398 ) |
| 表 5 | 难溶化合物的溶度积 (18° ~ 25℃) .....         | ( 404 ) |
| 表 6 | 常用的掩蔽剂 .....                        | ( 407 ) |
| 表 7 | 换算因数 .....                          | ( 408 ) |
| 参考书 | .....                               | ( 409 ) |

## 实验附表

|       |                            |       |
|-------|----------------------------|-------|
| 实附表 1 | 原子量表 .....                 | (530) |
| 实附表 2 | 重要酸的百分浓度和比重表 .....         | (531) |
| 实附表 3 | 苛性碱和氨溶液的百分浓度和<br>比重表 ..... | (535) |
| 实附表 4 | 基准物质及其干燥温度 .....           | (536) |
| 实附表 5 | 定性分析所用试剂的配制 .....          | (538) |
| 实附表 6 | 试剂的配制 .....                | (539) |

## 实 验 目 录

|        |                                                                |       |
|--------|----------------------------------------------------------------|-------|
| 实验室规则  | .....                                                          | (413) |
| 实 验 一  | 半微量定性分析基本操作.....                                               | (414) |
| 实 验 二  | 农业上常见阴离子的鉴定.....                                               | (419) |
| 实 验 三  | 农业上常见阳离子的鉴定.....                                               | (423) |
| 实 验 四  | 已知离子混合液的分离和鉴定.....                                             | (430) |
| 实 验 五  | 未知物分析.....                                                     | (434) |
| 实 验 六  | 分析天平.....                                                      | (437) |
| 实 验 七  | 水分的测定.....                                                     | (448) |
| 实 验 八  | 灰分的测定.....                                                     | (453) |
| 实 验 九  | 硫酸盐中硫酸根的<br>测定(重量法).....                                       | (454) |
| 实 验 十  | 滴定分析基本操作.....                                                  | (458) |
| 实 验 十一 | 酸碱溶液的配制和比较滴定.....                                              | (465) |
| 实 验 十二 | 酸碱溶液的标定.....                                                   | (468) |
| 实 验 十三 | 铵盐中含氮量的<br>测定(甲醛法).....                                        | (471) |
| 实 验 十四 | 果品中总酸度的测定.....                                                 | (473) |
| 实 验 十五 | $\text{NaHCO}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 混<br>合物总碱度的测定..... | (475) |
| 实 验 十六 | 水中钙镁含量的测定<br>(EDTA滴定法).....                                    | (478) |
| 实 验 十七 | 硫酸盐络合滴定.....                                                   | (481) |

|       |                                     |
|-------|-------------------------------------|
| 实验十八  | 罐头中食盐含量的测定<br>(沉淀滴定法).....(484)     |
| 实验十九  | 过氧化氢的测定<br>(高锰酸钾法).....(487)        |
| 实验二十  | 碳酸钙中钙含量的测定<br>(高锰酸钾法).....(490)     |
| 实验二十一 | 氧化铁中铁的测定<br>(重铬酸钾法).....(492)       |
| 实验二十二 | 硫代硫酸钠溶液的配<br>制和标定.....(494)         |
| 实验二十三 | 胆矾中铜的测定(碘量法).....(497)              |
| 实验二十四 | 土壤pH值的测定(电位法).....(499)             |
| 实验二十五 | 水中微量氟的测定(电位法).....(503)             |
| 实验二十六 | 氯化钠和碘化钠混合物的测定<br>(电位滴定法).....(507)  |
| 实验二十七 | 铵的比色测定(标准系列法).....(512)             |
| 实验二十八 | 铁的测定(光电比色法).....(514)               |
| 实验二十九 | 磷酸盐中磷含量的测定<br>(分光光度法).....(517)     |
| 实验三十  | 土壤中钾的测定(火焰光度法).....(522)            |
| 实验三十一 | 微量铜的测定<br>(原子吸收分光光度法).....(525)     |
| 实验三十二 | 苯、甲苯、二甲苯混合物的<br>分析(气相色谱法).....(528) |

# 绪 论

## § 1 分析化学的任务和作用

分析化学是研究测定物质组成及结构的分析原理、方法及技术的一门科学。它是化学科学的一个重要分支。

分析化学担负着三个方面的任务：

- ① 鉴定物质的组成；
- ② 测定物质组成中各成分的相对含量；
- ③ 确定物质的结构。

根据上述任务的不同，分析化学分成了互有联系又互有区别的三个部分，即定性分析、定量分析和结构分析。定性分析的任务是鉴定物质由哪些成分（元素、离子、基团、官能团或化合物）所组成。定量分析的任务是测定物质组成中各成分的相对含量。结构分析的任务是确定物质组成中各成分元素的价态、官能团和结构。本课程将着重介绍定性分析和定量分析，至于结构分析不加论述。

分析化学是一门工具科学，它几乎与国民经济的一切部门都有着密切的联系，在生产和科学研究工作中有着十分重要的实用意义。在工业生产方面：资源的勘探，原料的选择，生产的控制，产品的检验，三废（废水、废气、废渣）的利用以及医药卫生，环境保护等方面都要靠分析化学提供数据进行判断。在农业生产方面：土壤肥力的测定，灌溉用水水质的化验，作物植株的营养诊断，农牧产品的品质鉴定，农药残留量的分析，以及土壤改良，新品种培育和遗传工程等等都广泛地