

农 业 化 学

常 用 分 析 方 法

NONGYEHUAXUE
CHANGYONGFENXIFANGFA

陕西科学技术出版社

农业化学常用分析方法

陕西师范大学化学系分析化学教研室
陕西省农林科学院分析室 编

陕西科学技术出版社

参加本书编写人员

陕西师范大学化学系分析化学教研室

高鹏 张光 张渔夫 耿征 张竹君

陕西省农林科学院分析室

刘惠容 张光达 李光耀

农业化学常用分析方法

陕西师范大学化学系分析化学教研室 编
陕西省农林科学院分析室

陕西科学技术出版社出版

(西安北大街131号)

陕西省新华书店发行 西安新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 14 字数 295,000

1980年9月第1版 1980年9月第1次印刷

印数 1—1,200

统一书号: 16202·8 定价: 1.20元

前 言

农业是国民经济的基础。为了提高农业科学实验手段，促进农业生产，向农业现代化的宏伟目标前进，我们编写了《农业化学常用分析方法》一书。

本书共分五编：第一编主要介绍农业化学分析方法的基本原理；第二编介绍农业化学分析的基本操作技术；第三、四、五编分别介绍了土壤、肥料、植物的主要项目的分析方法。书中理论和实践结合较为紧密，所列分析方法大都经过我们自己的实践，比较可靠、简便，有的项目还同时列举几种分析方法，以供有不同设备水平的化验室选用。本书可供四级农科网中有关科技人员和农业院校师生参考。书中如有缺点、错误，欢迎读者批评指正。

编 者

一九七九年四月

目 录

第一编 各种分析方法的基本原理

一、重量分析法	(1)
(一) 概述	(1)
(二) 溶度积原理及其应用	(2)
(三) 重量分析对沉淀式的要求	(8)
(四) 重量分析对称量式的要求	(14)
(五) 沉淀剂的选择	(15)
(六) 沉淀作用进行的适宜条件	(16)
(七) 重量分析结果的计算	(19)
二、酸碱滴定法	(21)
(一) 概述	(21)
(二) 弱电解质的电离平衡	(21)
(三) 缓冲溶液	(28)
(四) 盐的水解	(31)
(五) 酸碱指示剂	(34)
(六) 酸碱滴定过程中溶液pH值的变化情况和 指示剂的选择	(38)
(七) 分析结果的计算	(52)
三、容量沉淀法	(54)
(一) 概述	(54)
(二) 沉淀滴定过程中溶液离子浓度变化的情况	(55)
(三) 滴定终点的确定	(58)

四、络合滴定法	(66)
(一) 概述	(66)
(二) 氨羧络合剂及其分析特性	(67)
(三) 酸度对络合滴定的影响	(70)
(四) 络合滴定过程中溶液离子浓度的变化情况	(76)
(五) 金属指示剂	(79)
(六) 提高络合滴定选择性的方法	(84)
(七) 络合滴定的各种方式	(89)
五、氧化还原滴定法	(92)
(一) 概述	(92)
(二) 氧化还原反应和电极电位	(92)
(三) 氧化还原反应的方向、顺序和影响反应方 向的因素	(98)
(四) 氧化还原反应完全的程度	(102)
(五) 氧化还原反应的速度和影响反应速度的因 素	(104)
(六) 氧化还原滴定过程中溶液电位的变化情况	(108)
(七) 氧化还原指示剂	(112)
(八) 氧化还原滴定的主要方法	(115)
六、比色分析法	(124)
(一) 概述	(124)
(二) 比色分析的基本原理	(126)
(三) 比色分析的方法	(132)
(四) 比色分析的条件和误差的来源	(138)
(五) 分光光度法	(141)
(六) 浊度分析法	(145)
七、农业化学分析中的误差	(148)
(一) 几个基本概念	(148)

(二) 误差的来源和分类	(151)
(三) 误差的表示方法	(153)
(四) 分析准确度的检验和提高	(154)

第二编 基本操作技术

一、分析天平和称量	(157)
(一) 分析天平的构造	(157)
(二) 砝码	(163)
(三) 称量方法	(164)
(四) 分析天平的使用、维护和检验的注意事项	(169)
二、重量分析的基本操作技术	(172)
(一) 试样的溶解	(172)
(二) 沉淀	(173)
(三) 沉淀的过滤、洗涤、干燥和灼烧	(174)
三、容量分析的基本操作技术	(187)
(一) 滴定管	(188)
(二) 容量瓶	(193)
(三) 移液管和吸量管	(195)
(四) 溶液的浓度与溶液的配制	(197)

第三编 土壤分析

一、土壤试样的采集和制备	(209)
(一) 土壤试样的采集	(209)
(二) 分析试样的制备	(211)
二、土壤试样中水分的测定	(213)
附：土壤水分快速测定法	(214)
三、土壤酸碱度 (pH值) 的测定——电位法	(215)
四、土壤中碳酸盐含量的测定——气量法	(219)

附：土壤中碳酸盐的约测法	(222)
五、土壤中氧化钙的测定	(223)
六、土壤中有机的测定	(227)
七、土壤中全氮量的测定	(231)
八、石灰性土壤中水解氮的测定	(237)
九、土壤中硝酸态氮的测定	(240)
十、土壤中铵态氮的测定——氧化镁蒸馏法	(247)
十一、土壤中全磷的测定	(249)
十二、石灰性土壤中有效磷的测定	(256)
十三、土壤中全钾的测定	(261)
十四、石灰性土壤中速效钾的测定	(268)
十五、石灰性土壤中代换量的测定	(272)
十六、土壤中水溶性盐分的测定	(276)
(一) 全盐量的测定	(276)
(二) 阴离子的测定	(281)
(三) 阳离子的测定	(286)

第四编 肥料分析

一、肥料试样的采集和处理	(292)
(一) 化学肥料	(292)
(二) 有机肥料 (包括堆肥、厩肥、沤肥等)	(292)
(三) 人粪尿肥料	(293)
(四) 矿石、含磷岩石风化物、油页岩等肥料	(293)
二、主要化学肥料的快速鉴别法	(294)
三、含氮化肥的分析	(297)
(一) 铵态氮肥中氮的测定	(297)
(二) 硝酸态氮肥 (包括硝酸铵) 中氮的测定	(302)

(三) 尿素中酰胺态氮的测定	(308)
(四) 石灰氮(氰氨基化钙)中氮的测定	(303)
四、矿质磷肥中磷的测定	(304)
(一) 过磷酸钙(包括重过磷酸钙)中全磷的测定	(304)
(二) 过磷酸钙中水溶性磷的测定	(307)
(三) 过磷酸钙(包括重过磷酸钙)中有效磷的测定	(308)
(四) 钙镁磷肥、脱氮磷肥、钢渣磷肥、磷矿粉及含磷岩石风化物中全磷的测定	(312)
(五) 钙镁磷肥、脱氮磷肥、钢渣磷肥、磷矿粉及含磷岩石风化物中有效磷的测定	(313)
附 1: 过磷酸钙中游离酸的测定(中和滴定法)	(313)
附 2: 矿质磷肥中水溶性氮的测定	(315)
五、钾肥中全钾的测定	(318)
(一) 无机钾肥待测液的制备	(318)
(二) 草木灰中全钾待测液的制备	(318)
六、有机肥料分析	(319)
(一) 有机肥料中全氮的测定	(319)
(二) 有机肥料中速效氮的测定	(320)
(三) 有机肥料中全磷的测定	(321)
(四) 有机肥料中有效磷的测定	(322)
(五) 有机肥料中全钾的测定	(322)
(六) 有机肥料中速效钾的测定	(322)
七、肥水中硝酸态氮的测定	(323)
八、腐植酸类肥料的分析	(325)
(一) 腐植酸类肥料原料煤的分析	(325)
(二) 腐植酸类肥料产品的分析	(330)
附: 腐植酸类肥料的土法鉴别	(232)

九、“九二〇” 萤光测定法 (333)

第五编 植物分析

一、试样的采集和处理 (336)

二、植物鲜水分的测定 (338)

三、植物中粗灰分的测定 (339)

四、植株及种子中粗蛋白的测定 (341)

五、植物中蛋白质的测定——铜盐沉淀法 (345)

附：紫外吸收法测定小麦籽粒中的蛋白质 (347)

六、植物中全磷的测定 (350)

七、植物中全钾的测定 (352)

八、植物中氧化钙的测定 (353)

九、植物中还原糖的测定——氰化盐法 (354)

十、植物中可溶性糖的测定 (361)

十一、植物中淀粉的测定——酸水解法 (367)

十二、植物中碳水化合物的测定 (372)

十三、植物中粗纤维的测定 (373)

十四、植物中木质素的测定 (376)

十五、水果、蔬菜中维生素 C 的测定 (378)

十六、水果、蔬菜中总酸度的测定 (381)

十七、植物中粗脂肪的测定 (383)

十八、植物中叶绿素的测定 (391)

十九、高粱籽粒中丹宁的测定 (393)

二十、箭筈豌豆籽粒中氢氰酸的测定 (395)

二十一、生物样品中硒的测定 (400)

二十二、高粱中赖氨酸的测定 (403)

附 录

(一) 酸、碱的电离常数(室温下)	(405)
(二) 络合滴定中常用的缓冲溶液	(407)
(三) 络合滴定中常用的掩蔽剂及其掩蔽情况	(408)
(四) 标准电极电位(25℃)	(411)
(五) 常用基准物质的干燥条件	(413)
(六) 为制备一升不同当量浓度溶液的起始物质 数量表	(415)
(七) 常用酸、碱浓度表	(416)
(八) 为制备一升不同百分浓度溶液的起始物 质数量表	(417)
(九) 常用酸碱指示剂及其配制方法	(418)
(十) 常用金属指示剂和沉淀指示剂及其配制方法	(421)
(十一) 常用氧化还原指示剂及其配制方法	(422)
(十二) 孔径与筛号对照表	(423)
(十三) 根据烧灼物体的颜色决定大致 温度表(℃)	(424)
(十四) 一些常用有机溶剂的物理常数	(425)
(十五) 几种常用酸的百分浓度及比重表	(427)
(十六) NaOH和KOH溶液比重表	(428)
(十七) 氨水的浓度及比重表	(430)
(十八) 各种作物每生产一百斤主产品需肥量	(431)
(十九) 常用农家肥料、绿肥、化学肥料成分表	(432)
(二十) 原子量表(1975年国际原子量)	(436)

第一编 各种分析方法的基本原理

一、重量分析法

(一) 概 述

重量分析法是借助于称量被测组分所得沉淀的重量，来测定被测组分含量的一种分析方法。它是最基本、最直接的定量分析方法。目前，对有些组分的测定或校对其它分析方法，也还在应用重量分析方法。因此，重量分析法仍然是定量分析的基础内容之一。

在重量分析法中，通常是先使被测组分与试样中的其它组分分离，然后才能进行称量。一般常用的最重要的分离方法是沉淀法和气化法。

1. 沉淀法：这种方法是在试液中加入过量的沉淀剂，使被测组分生成难溶化合物而析出，经过一系列处理后，根据称量所得沉淀的重量来计算被测组分的含量。在这里，被测组分沉淀时的形式叫做沉淀式。沉淀经过处理后，称量时的形式叫做称量式。沉淀的沉淀式和称量式有时是相同的（例如 SO_4^{2-} 的测定，沉淀式为 BaSO_4 ，称量式也为 BaSO_4 ），有时是不同的（例如 Mg^{+2} 的测定，沉淀式为 MgNH_4PO_4 ，而称量式则为 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ）。

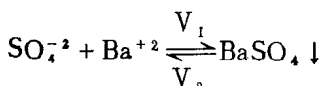
2. 气化法：这种方法是将试样中可挥发的被测组分借助于加热或蒸馏等方法使之逸出，然后根据试样减轻的重量来计算被测组分的含量。例如，土壤中的水分就是利用气化法来测定的。

此外，有时也用某种适当的吸收剂，吸收逸出的可挥发的组分，然后根据吸收剂的增重来计算被测组分的含量。

在重量分析法中，绝大部分都是利用沉淀反应中所得沉淀的重量来计算被测组分含量的。因此，被测组分沉淀是否完全和沉淀是否纯净，就成为重量分析中的主要问题。

(二) 溶度积原理及其应用

1. 溶度积原理：溶度积原理是有关沉淀生成和溶解的基本原理。根据这一原理，可以判断沉淀能否生成及沉淀是否完全。例如，在土壤分析中常常采用重量分析法测定 SO_4^{2-} 离子的含量，就是利用 SO_4^{2-} 与 Ba^{+2} 离子的沉淀反应：



反应达到平衡时，溶液中的 SO_4^{2-} 和 Ba^{+2} 离子仍在不断地在 BaSO_4 沉淀表面上析出；与此同时， BaSO_4 沉淀表面上的 SO_4^{2-} 和 Ba^{+2} 离子也在不断地离开沉淀表面而进入溶液。前者是沉淀过程，后者是溶解过程，因此，沉淀和溶解是动态的可逆过程。

实验证明，在一定温度下， BaSO_4 沉淀生成的速度 V_1 ，同溶液中 SO_4^{2-} 和 Ba^{+2} 离子浓度以及 BaSO_4 与溶液接触的表面积 S 的乘积成正比，即：

$$V_1 = k_1 [\text{Ba}^{+2}] [\text{SO}_4^{2-}] S$$

而 BaSO_4 溶解的速度 V_2 ，则与它的表面积 S 成正比，即：

$$V_2 = k_2 S$$

平衡时，沉淀生成的速度与溶解的速度相等，即：

$$V_1 = V_2$$

$$k_1 [\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] S = k_2 S$$

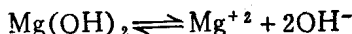
$$\text{则 } [\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] = \frac{k_2}{k_1}$$

k_1 和 k_2 都是比例常数，在一定温度下，它们的比值也是常数，常用 $K_{s.p.}$ 表示。即：

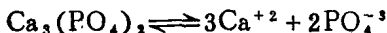
$$[\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] = K_{s.p.}$$

$K_{s.p.}$ 称为溶度积常数，简称溶度积。它表示在难溶电解质的饱和溶液中，生成沉淀的有关离子浓度的乘积，在一定温度下是一个常数。它的大小与沉淀的溶解度有关，它反映了难溶化合物的溶解能力。

以上讨论的是1:1型沉淀的情况。对于其它类型的沉淀，例如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等的溶度积则应表示如下：



$$K_{s.p.} = [\text{Mg}^{+2}][\text{OH}^-]^2$$



$$K_{s.p.} = [\text{Ca}^{+2}]^3 [\text{PO}_4^{-3}]^2$$

根据溶度积原理，可以看出，如果溶液是不饱和溶液，则：

$$[\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] < K_{s.p.}$$

所以没有沉淀析出。

如果溶液是过饱和溶液，则：

$$[\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{2-}] > K_{s.p.}$$

所以就有沉淀析出，直至溶液中 $[\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{s.p.}$ 时，溶液成为饱和溶液为止。因此，根据溶液中离子浓度乘积的大小，利用溶度积原理，就可以预测或解释有关沉淀的生成和溶解等一系列问题。

2. 沉淀的生成和溶解：

(1) 沉淀的生成和分步沉淀：由上述可知，在难溶化合物的溶液中，离子浓度的乘积大于它的溶度积常数，是生成该难溶化合物沉淀的决定条件。

例如，将50毫升0.002M BaCl_2 溶液和50毫升0.02M H_2SO_4 溶液混合后，试预计有无沉淀生成？

由于两种溶液等体积混合后，其浓度各减小一半。因此，

$$[\text{Ba}^{+2}] = 0.002 \times \frac{50}{100} = 0.001\text{M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.02 \times \frac{50}{100} = 0.01\text{M}$$

$$\text{则：} [\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{2-}] = 0.001 \times 0.01 = 1 \times 10^{-5}$$

已知： $K_{s.p.} \text{BaSO}_4 = 1.1 \times 10^{-10}$ ，可见 Ba^{+2} 和 SO_4^{2-} 离子浓度的乘积大于 BaSO_4 的溶度积，这时应有沉淀生成。

如果溶液中含有几种离子，都能与加入的试剂作用生成沉淀时，则它们就按离子浓度的乘积大于各该沉淀的溶度积的先后顺序生成沉淀。

例如，在含有0.1M的 Cl^- 离子和0.005M的 CrO_4^{2-} 离子的混合溶液中，逐滴加入 AgNO_3 溶液时，则 AgCl 和 Ag_2CrO_4

的沉淀顺序可计算如下:

已知, $[\text{Cl}^-] = 0.1\text{M}$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.005\text{M}$,

$$K_{\text{S.P. AgCl}} = 1.56 \times 10^{-10},$$

$$K_{\text{S.P. Ag}_2\text{CrO}_4} = 1.1 \times 10^{-12}$$

根据溶度积原理, 开始生成 AgCl 沉淀所需 Ag^+ 离子浓度应该是:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} &= \frac{1.56 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{0.1} \\ &= 1.56 \times 10^{-9}\text{M} \end{aligned}$$

开始生成 Ag_2CrO_4 沉淀所需 Ag^+ 离子浓度应该是:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} &= \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-12}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-12}}{5 \times 10^{-3}}} \\ &= 1.5 \times 10^{-5}\text{M} \end{aligned}$$

由以上计算可以看出, 开始生成 AgCl 沉淀所需要的 Ag^+ 离子浓度远比生成 Ag_2CrO_4 沉淀所需要的 Ag^+ 离子浓度小得多。所以, 在上述 Cl^- 离子和 CrO_4^{2-} 离子的混合溶液中, 加入 AgNO_3 溶液时, AgCl 沉淀首先生成。而只有当溶液中 Ag^+ 离子浓度大于 $1.5 \times 10^{-5}\text{M}$ 时才能开始生成 Ag_2CrO_4 沉淀。

当 CrO_4^{2-} 离子开始沉淀时, 如果不考虑溶液体积的增大, 此时溶液中 Cl^- 离子浓度为:

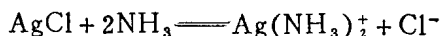
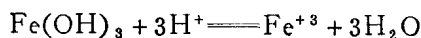
$$[\text{Cl}^-] = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{1.5 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^{-5}\text{M}$$

因此, 当 Ag_2CrO_4 开始生成沉淀时, 溶液中 Cl^- 离子浓度已小

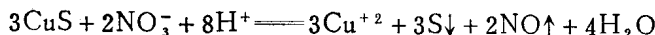
到 $1 \times 10^{-6} \text{M}$ 。一般说来，在分析的溶液中离子浓度低于 10^{-5}M 时，可以认为实际上沉淀完全。所以， Ag_2CrO_4 开始生成沉淀时， Cl^- 离子已经沉淀完全了。这种离子浓度的乘积先达到溶度积的难溶化合物先沉淀，后达到的后沉淀的现象叫做分步沉淀。

(2) 沉淀的溶解和转化：沉淀的溶解是沉淀生成的相反过程。要使沉淀溶解只需设法降低难溶化合物在溶液中的离子浓度，使其离子浓度的乘积始终小于该难溶化合物的溶度积常数，就将引起该难溶化合物的全部溶解。

通常降低离子浓度的办法是加入一种适当的试剂，使之与沉淀的一种离子结合成难电离的水、弱酸、弱碱或络离子等。例如：



或者与沉淀的离子发生氧化还原反应。例如：



以降低溶液中沉淀的离子浓度，破坏沉淀与溶液中离子间的平衡，引起沉淀的溶解。

但是，上述方法对于有些强酸的难溶盐则不能使之溶解。为此，根据溶度积原理，可使其转变为易溶于酸的难溶化合物。

例如， BaSO_4 是强酸的难溶盐，但若用浓 Na_2CO_3 溶液反复处理，就可使其转变为易溶于酸的 BaCO_3 。其原因可以解释如下：