

高等农业院校試用教材

定 量 分 析

北京农业大学无机及分析化学教研組編

农 业 出 版 社

高等农业院校試用教材

定 量 分 析

北京农业大学无机及分析化学教研組編

江苏工业学院图书馆

土壤化学专业藏书章

农 业 出 版 社

435
905
32193



高等農業院校試用教材

定 量 分 析

北京農業大学无机及分析化学教研組編

農 業 出 版 社 出 版

北京老鐵局一號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第 106 號)

新華書店北京發行所發行 各地新華書店經售

東單印刷厂印刷裝訂

統一書號K13144.56

1960 年 8 月北京原人影印	開本 850×1168 毫米
1960 年 8 月初版	三十二分之一
1962 年 4 月第一版北京第三次印刷	字數 218 千字
	印張 九又十六分之一
印數 29,501—34,500 冊	定價 (7) 八角八分

序

本书是遵照农业部的指示編写的。我們先后編写的“无机化学”、“定性分析”和这本“定量分析”是适用于高等农业院校土壤农化和农业化学专业“无机及分析化学”課程的一套教学用书。

本书的編写原則和編写过程与“定性分析”一样，是按照华北編写教材协作区院校負責人會議决定的基本原則，在党委领导下，师生結合，大搞群众运动，在短期內編写出来的。詳細情况已在“定性分析”的序言中申述，这里不再重复。

我們在学习了党的教育方針和上述會議决定的基本原則后，認識到全部教材必須貫徹馬克思列宁主义思想和党的方針政策，教材內容必須是中国的、群众的、科学的和先进的；特别是要反映并解决中国农业生产实际問題和反映我国广大工农群众及分析工作者的丰富經驗。下列各点是本书反映这些基本原則的主要方面。

首先，根据农业生产的需要和高等农业院校教学的特点，本书系統地闡明了必需的基本理論和操作技术。所选測定項目力求与专业、生产和科学研究相結合，为学生以后从事专业性分析打好必需的基础；另一方面，我們也注意到避免与专业分析課程內容的簡單重复。例如，农业分析中关于水分、氮、磷、鉀、鈣、鎂、鋁、鉄、砷、氯、硫等的測定非常重要，本书对于这些元素(或离子)的各种定量方法特別重視，把它們系統地安排在各类型的定量分析方法中，較詳尽地說明其有关的基本原理、誤差来源、应用范围、測定方法和分析意义。但是，为了不与专业分析重复和節約本課程的實驗時間，本书所选分析样品一般是比較容易处理的，實驗內容也不一定

是农业分析中最重要的測定項目。

其次,对于我国定量分析的发展概况,特别是大跃进以来,广大群众在农业分析方面的普及和提高,无论是仪器、药品的制作方面,或者是分析方法的改进和选择方面,本书都有相应的反映。

第三,适应于农业生产上大批样品的分析,并易为广大群众所掌握的快速(化学分析)方法,以及在农业分析中有发展前途的先进方法,本书作了较多的注意。例如,在重量分析中除了经典方法以外,还叙述了适合于快速分析条件的沉淀体积法和静力悬浮法;对于均匀沉淀、共沉淀的利用、有机试剂、热重量分析等有发展前途的部分也作了简要的介绍。至于目前已在农业分析中广泛应用和发展极快的方法,例如氨羧络合滴定和比色法等,在本书中都有比较详细的说明。

此外,关于各类定量分析方法的基本操作和基本计算(误差、有效数字、化学因数、溶液配制、浓度表示、结果计算等),本书都用专门的章节详为解说。鉴于天平和称量是定量分析中最基本的操作,我们把它单独写成一章,简要地介绍了各类常用分析天平的结构、用法、维护、检查、安装和简单的修理,但是删除了在一般分析工作中不常需要的砝码校准。

由于我们对教育方针的学习和体会还很不够,业务水平也很有限,本书内容的选择和安排是否正确尚待商榷,谬误之处在所难免,敬希读者批评指正。

北京农业大学无机及分析化学教研组

1960年3月

目 录

序.....	vii
第一章 緒論.....	1
§ 1-1. 定量分析的目的和任务.....	1
§ 1-2. 我国定量分析化学的发展.....	3
§ 1-3. 定量分析的方法.....	5
§ 1-4. 定量分析的准确度和精密度.....	9
§ 1-5. 样品的采取和实验室工作的准备.....	15
习题.....	18
第二章 分析天平.....	20
§ 2-1. 分析天平的构造.....	20
§ 2-2. 砝碼.....	27
§ 2-3. 天平的零点和平衡点.....	29
§ 2-4. 天平的灵敏度.....	31
§ 2-5. 天平的維護和使用規則.....	33
§ 2-6. 称量.....	35
§ 2-7. 天平的安装和檢修.....	38
习题.....	43
第三章 重量分析.....	44
§ 3-1. 重量分析概述.....	44
§ 3-2. 称取样品和制备溶液.....	48
§ 3-3. 重量分析中对沉淀形式的要求.....	51
§ 3-4. 重量分析中对称量形式的要求.....	58
§ 3-5. 沉淀剂的种类、选择 and 用量.....	60
§ 3-6. 进行沉淀作用时的适宜条件.....	65
§ 3-7. 沉淀的过滤和洗滌.....	70
§ 3-8. 沉淀的干燥和灼燒.....	76
§ 3-9. 重量分析結果的計算和誤差.....	80
§ 3-10. 热重量分析.....	85
习题.....	87

第四章 重量分析实例	90
§ 4-1. 水分的测定	90
§ 4-2. 可溶性硫酸盐中 SO_3 的测定	94
§ 4-3. 铝的测定	99
§ 4-4. 钙的测定	103
§ 4-5. 磷的测定	106
§ 4-6. 钾的测定	113
习题	117
第五章 容量分析	119
§ 5-1. 容量分析概述	119
§ 5-2. 量器的准备和使用	121
§ 5-3. 量器的校准	128
§ 5-4. 标准溶液浓度表示法	133
§ 5-5. 标准溶液的配制和标定	135
§ 5-6. 容量分析的计算和误差	137
习题	143
第六章 中和法	145
§ 6-1. 中和法概述	145
§ 6-2. 指示剂	146
§ 6-3. 滴定曲线和指示剂的选择	152
§ 6-4. 酸碱溶液的配制和浓度的确定	168
§ 6-5. 食醋总酸量的测定	175
§ 6-6. 2,4-D 含量的测定	176
§ 6-7. 铍盐中氮的测定	177
§ 6-8. 土壤中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的测定	178
§ 6-9. 水的暂时硬度的测定	180
§ 6-10. 过磷酸钙中水溶性磷的测定	181
§ 6-11. 钙和镁的快速测定	182
习题	183
第七章 氧化-还原法	185
§ 7-1. 氧化-还原法概述	185
§ 7-2. 氧化-还原滴定曲线	187
§ 7-3. 氧化-还原指示剂	190
高锰酸钾法	194
§ 7-4. 高锰酸钾法概述	194
§ 7-5. KMnO_4 标准溶液的配制和标定	195

§ 7-6. 鉄矾土中鉄的測定	197
§ 7-7. 鈣的測定	201
§ 7-8. 草木灰中鉀的測定	202
重鉻酸鉀法	203
§ 7-9. 重鉻酸鉀法概述	203
§ 7-10. 鉄的測定	204
§ 7-11. 土壤中腐殖質的測定	205
碘量法	207
§ 7-12. 碘量法概述	207
§ 7-13. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 I_2 标准溶液的配制和标定	210
§ 7-14. 亚砷酸中砷的測定	213
§ 7-15. 漂白粉中有效氯的測定	215
§ 7-16. 胆矾中銅的測定	216
§ 7-17. 其他氧化-还原法	218
习题	220
第八章 沉淀滴定法和絡合滴定法	223
沉淀滴定法	223
§ 8-1. 沉淀滴定法概述	223
§ 8-2. 銀量法	223
§ 8-3. AgNO_3 标准溶液的配制和标定	229
§ 8-4. 硫代氰酸盐标准溶液的配制和标定	230
§ 8-5. 盐土中水溶性氯化物的測定	231
§ 8-6. 全六六六含量的測定	231
絡合滴定法	232
§ 8-7. 絡合滴定法概論	232
§ 8-8. 氨綳絡合滴定	234
§ 8-9. 鈣和鎂的測定	240
习题	242
第九章 比色法	244
§ 9-1. 比色法概述	244
§ 9-2. 比色法原理	245
§ 9-3. 顔色强度的測量方法——比色方法	248
§ 9-4. 比色法的誤差	256
§ 9-5. 比浊法	259
§ 9-6. 鉄的比色測定	261
§ 9-7. 硝酸态氮的比色測定	264
§ 9-8. 磷的比色測定	267

§ 9-9. 鉀的比油測定.....	270
习题.....	272
附录.....	274
一、国际原子量表.....	274
二、重量分析中常用的化学因素.....	275
三、酸、碱和氨的溶液在 15° 时的比重表.....	276
四、定量分析教学周历示例.....	277
五、对数表.....	279

第一章 緒論

§ 1-1. 定量分析的目的和任务

定量分析是分析化学的一部分。它的任务是准确地测定物质中各組份的含量。

在一般分析工作中，定性分析必先于定量分析。因为只有知道試样中含有什么成分后，才能进行定量测定。同时，通过定性分析可以知道試样的定性組成及其大約的含量(大量、中量、小量或微量的存在)，才能正确地选择定量分析所用的方法。因为試样中是否含有妨碍性物质，将直接影响到定量分析方法的选择。例如，测定鉄的方法有很多种，如果試样中含有中量以上的鉄而不含鋁，就可以直接用 NH_4OH 使 Fe^{+++} 离子沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，經灼燒后，从 Fe_2O_3 的重量即可計算鉄的含量。如果試样中同时有鋁存在，鉄的测定就复杂多了，因为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 会与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 同时沉淀出来，这时可用容量分析的方法来测定鉄的含量。如果試样中仅有微量的鉄存在，那就應該改用其他的适当方法(例如比色法)了。

然而，很多試样(例如土壤、肥料、农葯、农牧产品、农用矿物等)的定性組成是已知的，因此毋須再作定性分析就可以选择测定某一成分的最适当的定量方法。

定量分析所用的化学反应，通常是定性鉴定所用的反应；但是，为了获得定量分析的准确結果，必須严格控制反应条件，操作技术的要求也比定性分析高得多。然而不是所有的定性鉴定反应都能用于定量分析；反之，某些不用于定性鉴定的反应却可以用于定量分析。

定量分析在实际生产中有很大的意义。在解决工农业生产和科学研究問題时,往往需要知道物質中所含成分的含量。例如,在工业上,冶炼金属时,首先要測定矿石中金属成分和雜質的含量,以确定矿石的开采价值和冶炼方法,从而更經濟合理地使用原料和提高产品的质量。在农业生产方面,例如土壤肥力的測定,肥料、农葯和农牧产品品質的鉴定,肥料、农葯的制造和农牧产品的加工等生产过程的控制,都須借助于定量分析。特別值得提出的是在1958年和1959年的連續大跃进高潮中,全国开展了大炼鋼鉄以及大規模的群众性土壤普查、肥料調查和土化肥制造等运动,群众很快地掌握了一套快速而准确的簡易分析方法,及时解决了生产中需要解决的問題,促进了生产的迅速发展。1960年,党进一步确定了以农业为基础的方針,这就更需要分析工作者共同担负起这个光荣而艰巨的任务。

在科学研究工作中,要对自然現象或化学反应过程有正确和精密的了解,必須研究其中有关量的关系。因此,定量分析在許多科学研究中也是不可缺少的一种工具。

从上述定量分析与农业生产和科学研究的关系来看,可以理解到我們农化和土壤农化工作者面临的重大任务。为了适应生产发展的需要,我們必須在定量分析学习中掌握全套基本操作技术和有关理論,为今后学习专业分析課(土壤分析,农化分析,农葯分析)打下良好的基础,以便在专业分析的学习中能密切地結合生产劳动,巩固地、創造性地掌握一套农业化学分析上所需要的理論知識和实际操作技术,更好地为祖国社会主义农业生产服务。

在进行定量分析工作时,必須抱着严肃、認真、細心、实事求是的科学态度。記載的数据必須是实际測得的而不是臆造的,因为我們分析所得的結果将被用于解决生产問題,任何草率从事,都会影响社会主义建設的速度和质量。

在学习方法上必須遵循毛主席的教导,通过实践、認識、再实践、再認識的螺旋形不断提高的过程,把实践与理論密切結合起来。本課程是在学习无机和定性分析的基础上进行的,必須在原有基础上提高一步,把过去学过的理論灵活地应用在定量分析上。例如,測定样品中某元素或化合物的含量时,往往会遇到可逆反应不能定量地向某一方向完成的問題,这就應該利用化学平衡移动的原理,控制一定的条件,使反应向所需的方向进行到底,以求获得定量的結果;又例如,在定性分析中曾学过很多离子的干扰、分离和隱蔽的原理和处理方法,这些知識在定量分析中也是常常要应用的。另一方面,定量分析本身是一門基础課,它要为以后的专业分析課程打好基础,因此我們應該牢固地掌握定量分析的基本操作和原理,并学习如何把分析結果用于解决生产和科学研究上的問題。

最后,必須指出,科学技术必須为生产服务;科学技术也只有与工农群众密切結合才能获得进一步的发展。因此,在学习本課程时,不应仅仅限于課堂听、實驗室做的方式,而且必須在学习和工作过程中不断地向群众虚心学习,吸取群众的先进經驗和方法,巩固提高所学得的知識,更好地为农业生产服务。此外,在选择分析方法方面,也應該根据生产上的不同要求选用不同的方法,但必須是准确、迅速而又易为群众所掌握和能在生产中推广的方法。

§ 1-2. 我国定量分析化学的发展

定量分析化学和其他科学一样,起源于人类的生产活动。人类在謀求生活資料的过程中,漸漸地認識了化学中量的概念,并把它应用于实践。我国古代劳动人民很早就創造了試金条紋法,例如“本草綱目”有下列記載:“金有水金、沙金二种,其色七青、八黄、

九紫、十赤，以赤为足色”。这是用顏色来区别金的含量和純粹程度的一种方法，說明我国古代人民就知道用比色的道理来測定样品的純粹度。根据出土文物的記載，在战国时代(公元前 400 年)我国就能制造和使用原始的天平。

近代的定量分析化学，是在十九世紀中叶才被介紹到我国来的。例如，我国化学家徐寿所譯的“化学求数”就是定量分析；1882 年同文館出版的“化学鉴原”一书的内容主要是分析化学。

解放前的几十年中，由于劳动人民和科学家的辛勤劳动，定量分析工作在我国也有一定的成就。例如，关于血中的鉄和血紅朊的測定，硒和碲的分离，中国古錢的定量分析等方面都作了不少工作。但是，在半封建半殖民地的旧中国，由于帝国主义和国内反动派长期对科学的重重束縛和摧殘，工农业生产得不到发展，几乎没有自己国家的工业，因而分析化学不可能得到重大的发展。例如，解放前高等学校和科学研究机构的分析化学設備非常簡陋，一般的精密分析仪器如 pH 計，光电比色計等都不常見，分析天平是靠国外进口的，大部分分析試剂不能生产制造，分析化学實驗室的全部設備包括玻璃管、玻璃棒等都要依靠进口。

解放后，在党的英明领导下，全国工农业生产获得飞速的发展，因而大大地促进了科学的跃进。定量分析化学再也不是少数专家、知識分子关起門来研究的对象，而变成群众所普遍掌握和用来解决生产問題的工具了。科学研究机构滿布全国，分析工作者与广大群众密切結合起来，在普及与提高两方面都获得很大的发展。过去我們不能制备和生产的某些分析試剂，現在不仅已能成批生产，而且在質量上也已赶上国际水平；多种光譜分析純的試剂也在我国生产了。仪器方面，一般的玻璃仪器，我国都已全部大批地生产，質量也愈来愈高；精密仪器如分析天平、pH 計、光电比色計、光譜分析仪等也都成批生产，并且在学校、生产部門和科研机

构中普遍使用,从而促进了分析方法的改进。

特別應該指出,在1958年以来的工农业生产大跃进高潮中,定量分析化学和其他科学部門一样,发展的速度和普及面的广泛程度都非常惊人。广大劳动人民发挥了敢想敢干的共产主义风格,創造出很多迅速而又准确的定量分析方法。例如,在土壤普查、肥料調查、土化肥制造和鋼鉄冶炼中,創造了成套的先进的分析方法(見“定性分析”§ 1-2),并且創制了很多簡易的分析仪器如土天平、土烘箱、土高温炉、速測箱等,滿足了生产上的需要。在尖端科学方面,定量分析也有很大的成就。例如,最近已制成了百万分之一的微量分析天平和自动化的分析仪等;超微量的分析方法也正在研究中;放射性同位素在定量分析中的应用也已日益广泛了。

十年来我国定量分析化学的輝煌成就也充分說明了共产党和毛主席的英明領導,以及社会主义制度的优越性,这是任何資本主义国家望尘莫及的。同时,这些成就和苏联及其他社会主义国家的友好援助是分不开的。大批苏联科学家帮助我們建立工厂、研究所、實驗室,并为我們培养了大批分析工作者。我們确信在党的正确领导下,認真学习毛澤东思想,以毛澤东思想作为一切行动的指南,大搞群众运动,則分析化学和其他科学部門一样,一定能更快地攀登上世界科学的高峰!

§ 1-3. 定量分析的方法

任何定量分析的方法几乎都离不开称量,因此定量分析方法的发展首先是与天平的改进有很大的关系。十八世紀末和十九世紀初,所用天平的准确度較小,尤其是灵敏度較低,当时的化学家不得不取較多的样品来进行定量分析;有时因为没有足够量的試

样而不得不放弃这种分析。随着实验物理学和精密机械学的发展,十九世紀末期已能制造现代的分析天平,可以准确地称量到0.1毫克,这就大大地扩展了定量分析的应用范围。二十世紀初,出现了微量天平和超微量天平,使称量的准确度可以达到0.001和0.0001毫克,在这种基础上才可能取用极少量的试样来进行定量分析。

因此,定量分析可以按照所用试样的量而分为常量(固体试样用量在100毫克以上或液体试样在几十毫升以上)、半微量(10—100毫克或几毫升)、微量(0.01—10毫克或十分之几毫升)和超微量(0.01毫克或0.1毫升以下)等方法。因为这些方法中试样的用量不同,操作方法和仪器也就不一样。一般的分析常用常量法;有时为了节省试剂和缩短分析时间,也要用到半微量法,但必须有十分熟练的操作技术;只有在特殊情况下(例如试样极少时)才采用微量和超微量分析,因为从事这类分析需要特别的设备和操作技术。

定量分析又可以按照测定的方法(包括所根据的原理和具体操作的方式)的不同而分为两大类——化学方法和物理及物理化学的方法。

化学的分析方法

这一类方法都是根据已知的、能定量地完成的化学反应进行的。由于采取的测定方法不同,又可以分为下列三种方法。

1. 重量分析法 被测定组份与过量的试剂作用,生成一种难溶的沉淀,经过过滤、洗涤、干燥或灼烧、冷却、称量,根据称量所得沉淀的重量,求出被测定组份的含量。这是一种最准确的分析方法,常用以校准其他方法的准确度;但因操作较为繁长,大多已被容量分析法所代替。

2. 容量分析法 用一种已知准确浓度的溶液(标准溶液)和被测定组份起反应,根据反应完全时所消耗的标准溶液的体积,计算出被测定组份的含量。容量分析又可以按所用反应的类型不同而分为两类。一类是离子结合的反应(包括中和法、沉淀滴定法、络合物滴定法);另一类是离子间电子转移的反应(氧化-还原法)。容量法最大的优点是简单、迅速,而且能达到一定的准确度(0.1%),因此在常量组份的分析中应用最广。

3. 气体分析法 如果分析的试样是混和气体,则可用适当的试剂(吸收剂)来吸收其中的被测组份,从气体体积的变化来确定被测组份的含量。有时是用另一种气体(试剂)与被测组份作用(常须有催化剂存在),从反应前后气体体积的变化来计算被测组份的含量。

如果样品是固体或液体,而生成物是气体,则可以测量后者的体积而计算结果。

物理的和物理化学的分析方法

这一类定量分析方法是根据物质的物理性质,特别是光学和电学的性质而进行的。很多物理性质(例如颜色、密度、粘度、折射率、沸点、导电度、光谱、放射性等)与物质的浓度成简单的数学关系,因此可以用简捷的方法测定被测组份的含量。这类方法往往须借特种仪器之助,所以也总称为仪器分析。其中最重要的是光学分析法和电化学分析法。

1. 比色法 比较溶液颜色深浅的方法。这类方法操作迅速而又易为群众所掌握。这是最常用的一种物理化学分析方法。

2. 比浊法 比较浊液浑浊程度的方法。

3. 光谱法 根据物质被激发而发光时所生成的光谱,从谱线的强度确定被测成分的含量。光谱法可以在几分钟内完成,并且

具有极高的灵敏度，对于大多数元素可以达到 10^{-5} — $10^{-4}\%$ 。近年来，尤其在冶金工业中，光谱分析已获得广泛的应用。

4. 电重量分析法(电解分析法) 被测成分借电解作用以单质或氧化物形式在电极上析出，根据其重量来确定被测成分的含量。

5. 电容量分析法(电导法和电势法) 原理与容量分析相同，但它的滴定终点是借溶液的电导度的改变或借两电极间电动势的改变而确定的。

6. 极谱分析法 试液在电解池内电解时，利用滴汞电极测定的电流-电压的变化(繪成伏特-安培曲线，即极谱)来确定被测元素或离子的含量。凡是能在滴汞电极上起还原(或氧化)反应的物质，大都可以用极谱法作定量测定。极谱法具有很高的灵敏度和相当高的准确度，所需的时间很少，所以对于测定金属、食品、药物等样品中为量甚微(甚至痕迹量)的杂质是很适合的。现在极谱法已成为科学研究和生产部门中的重要分析工具之一。

一般地说，仪器分析的操作简单，速度和灵敏度很高，也有一定的准确度，很适用于生产过程中的控制分析，因此近年来的发展很快。然而，几乎所有的物理和物理化学分析法，都必须把未知物的分析结果与已知的标准作比较，而所用的标准则常需用化学分析方法测定。因此化学分析仍然是最基本、最重要和应用最广泛的方法，它是各种分析方法的基础。本书中主要讨论的是常量的重量分析和容量分析方法。

必须指出，同一种物质的分析可以选用几种方法中的任何一种。例如，铁的测定可以用重量法、容量法、比色法或电化学法。另一方面，复杂物质的分析并不是用一种方法所能解决的。例如，土壤的全量分析，一般用重量法测定 SiO_2 、 R_2O_3 (包括 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 TiO_2 等的总量)、 CaO 、 MgO 、 SO_3 、 $\text{KCl} + \text{NaCl}$ 、 K_2O 等；用容量法测定 Fe_2O_3 、 P_2O_5 (有时也测定 CaO 、 MgO 、 K_2O)；用