目　录

第一章　绪论 …… 1
§1-1　岩石矿物分析的分类 …… 1
§1-2　岩石矿物分析的过程 …… 2
§1-3　岩石矿物分析的技术要求 …… 2
§1-4　岩石矿物分析的仪器分析技术 …… 3
主要参考文献 …… 4
第二章　岩石矿物分析中的污染与损失 …… 5
§2-1　岩石矿物分析中的污染 …… 5
§2-2　岩石矿物分析中的损失 …… 18
主要参考文献 …… 22
第三章　试样的采集及制备 …… 23
§3-1　试样的采集 …… 23
§3-2　试样的加工方法 …… 27
§3-3　特殊样品的加工 …… 34
§3-4　地质标准参考物质 …… 37
主要参考文献 …… 41
第四章　地质试样的分解 …… 42
§4-1　概述 …… 42
§4-2　溶解分解法——酸分解法 …… 47
§4-3　溶解分解法的新技术 …… 60
§4-4　熔融分解法 …… 65
§4-5　烧结分解法 …… 83
§4-6　其他分解法 …… 87
主要参考文献 …… 89
第五章　定量分离法 …… 90
§5-1　概述 …… 90
§5-2　沉淀与共沉淀分离法 …… 91
§5-3　液-液萃取分离法 …… 100
§5-4　离子交换分离法 …… 118
§5-5　纸色谱和薄层色谱分离法 …… 138
§5-6　萃取色谱法 …… 143
§5-7　挥发分离法 …… 150
§5-8　泡沫浮选分离法 …… 152
§5-9　巯基棉纤维分离法及活性炭分离法 …… 153
§5-10　掩蔽和解蔽 …… 157

主要参考文献…… 162
第六章 硅酸盐岩石分析…… 163
§6-1 概述 …… 163
§6-2 硅酸盐岩石试样的分解 …… 164
§6-3 硅酸盐分析系统 …… 166
§6-4 硅酸盐岩石主要项目的化学分析方法 …… 168
§6-5 硅酸盐岩石次要项目的化学分析方法 …… 194
§6-6 硅酸盐岩石全分析结果的表示方法和总量的计算 …… 196
主要参考文献…… 198
第七章 实验…… 199
实验 1 铜试剂分光光度法测定矿石中的铜 …… 199
实验 2 不同分解方法分解矿样-重铬酸钾滴定法测定铁矿石中的全铁 …… 200
实验 3 四氯化碳萃取锗时酸度对萃取率的影响 …… 201
实验 4 离子交换树脂交换容量的测定 …… 202
实验 5 离子交换树脂柱始漏量和总交换量的测定 …… 203
实验 6 离子交换色谱法分离铁、钴、镍 …… 205
实验 7 液-液萃取分离-罗丹明 B 分光光度法测定镓 …… 207
实验 8 纸色谱法分离铌和钽及其测定 …… 208
实验 9 薄层色谱法分离钾、铷、铯 …… 210
实验 10 偶氮胂Ⅲ分光光度法测定稀土总量 …… 211
实验 11 银-邻二氮菲-溴邻苯三酚红三元配合物分光光度法测定银 …… 213
硅酸盐分析：
实验 12 动物胶凝聚重量法测定二氧化硅 …… 214
实验 13 聚环氧乙烷重量法测定二氧化硅 …… 215
实验 14 氟化钾取代 EDTA 配位滴定法测定三氧化二铝 …… 216
实验 15 二安替比林甲烷分光光度法测定二氧化钛 …… 217
实验 16 磺基水杨酸分光光度法测定三氧化二铁 …… 218
实验 17 邻二氮菲分光光度法测定三氧化二铁 …… 219
实验 18 EDTA 配位滴定法测定氧化钙和氧化镁 …… 220
实验 19 火焰原子吸收分光光度法测定氧化钙和氧化镁 …… 221
实验 20 重铬酸钾滴定法测定氧化亚铁 …… 222
实验 21 磷钒钼黄分光光度法测定五氧化二磷 …… 223
实验 22 钼蓝分光光度法测定五氧化二磷 …… 224
实验 23 高碘酸钾分光光度法测定氧化锰 …… 225
实验 24 火焰光度法测定氧化钾和氧化钠 …… 226
几点说明…… 227
主要参考文献…… 228
附录 1 阳离子的掩蔽剂 …… 229
附录 2 阴离子和电中性分子的掩蔽剂 …… 232
附录 3 常用解蔽剂 …… 234

第一章　绪　论

岩石矿物分析是测定岩石、矿物的化学组成及有关组分在不同赋存状态下的含量的一门学科。

§1-1　岩石矿物分析的分类

由于地质工作对岩石矿物分析的目的与要求不同，岩石矿物分析一般分为简项分析、组合分析、全分析、单矿物分析、矿石物相分析及元素相态分析等。

一、简项分析

简项分析是了解矿石中一种或几种主要的有益、有害组分的含量，是圈定矿体、划分矿石类型和品级，进行储量计算的主要依据。例如，对于碳酸盐岩石，测定氧化钙、氧化镁和酸不溶物三种组分的含量；对于铁矿石，则通常要求测定铁、硫、磷、砷和二氧化硅等主要组分以及冶炼过程的有害组分和造渣组分。

二、组合分析

组合分析的目的是了解矿体内具有综合利用价值的有益组分，或影响矿产选冶性能的有害组分（包括选冶组分）的含量。组合分析结果可用于伴生有益组分的储量计算，也可使人们对矿体中有害组分的分布情况有全面的了解。分析项目一般根据光谱全分析的结果并结合地球化学元素共生组合规律确定。

三、全分析

全分析是指对岩石、矿物组分的全面分析。它的目的是全面了解岩石、矿物中各种组分的含量，通常在进行此项分析工作之前，先做光谱半定量分析。根据光谱分析结果，确定全分析的项目。

四、单矿物分析

岩矿分析工作中，有时需要把某一种矿物单独挑选出来进行分析，通常称为单矿物分析。它的目的是：研究矿物的组成；查明某些元素的赋存状态；确定矿物名称及其化学式等。因目的不同，对分析准确度的要求也不一致。如为了确定矿物的名称，只需测定其主要组分及含量就够了，如为了确定矿物的组成，则需对其化学成分作全面而准确的分析。

因为许多细小矿物很难挑选，所以，为单矿物分析提供试样的挑选工作量是很大的。因此，进行单矿物分析，应尽可能选用耗样量少的分析方法。

五、矿石物相分析

矿石物相分析是以镜下鉴定、X 射线衍射分析、差热分析以及红外光谱等分析方法为手段，确定矿石中矿物组成、晶粒大小及结构特征；应用化学选择性溶解方法，确定各种矿物所占百分率。矿石物相分析结果是矿床质量评价、选矿试验以及最终确定冶炼方案的重要依据。

元素相态分析是矿石物相分析的延拓。它是测定试样中元素的赋存状态并确定某元素在各种化合物中所占比例的测试技术。对地球化学样品来说，它测定构成地球化学异常的元素的赋存状态，其中包括元素的价态、元素化合物形式、元素与其他矿物的结合关系及分布形式等。

§1-2 岩石矿物分析的过程

岩石矿物分析的过程遵循定量分析的一般程序，即可分为样品制备、试样分解、测定和数据处理等步骤。对于某些固体进样的分析方法来说，可略去试样分解的步骤；对于某些组分复杂的岩矿试样，为消除共存组分的干扰，在测定前还需要增加分离和富集的步骤。岩矿分析流程如图 1-1 所示。

由于电子计算科学的发展，数学、物理等学科不断向分析化学渗透，当今的分析操作向自动化发展。如图 1-2 所示。

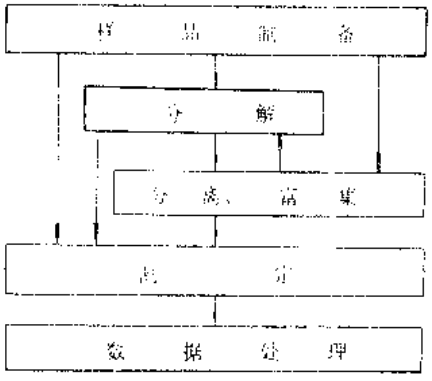


图 1-1 分析流程示意图

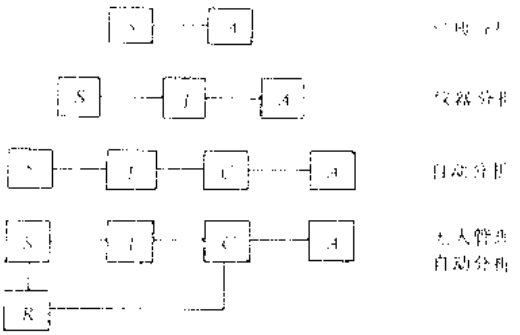


图 1-2 分析化学操作技术的发展

S 试样；A—分析工作者；C—计算机；R—无人管理系统；I—仪器

§1-3 岩石矿物分析的技术要求

一般例行的岩石矿物分析技术应能满足下列要求：

(1) 能够测定较多元素，且具有较高灵敏度；

(2) 有很高的精密度和准确度；

(3) 测定的浓度范围宽；

(4) 由于许多矿物难以分解，因此最好能够直接测试固体试样；

(5) 能够消除基体效应与化学干扰；

(6) 有可能进行自动或半自动操作；

(7) 能进行批量测试，每个试样能够测定多种元素；

(8) 成本低，方法安全、易于操作。

§1-4 岩石矿物分析的仪器分析技术

岩石矿物种类繁多，成分和结构复杂，含量高低不一，要求分析的项目多种多样，所以分析方法随分析化学的发展和试样的不同也在变化。据有关资料介绍，岩石矿物分析除了使用多种化学分析方法外，还越来越多地采用现代的仪器分析方法来获得结果。例如：

(1) 光度法：分光光度法、动力分光光度法、荧光光度法、红外光谱法、化学发光法；

(2) 电化学分析法：极谱分析法、示波极谱滴定法、溶出伏安法、离子选择电极法、电位滴定法、电流滴定法、库仑分析、其他电化学分析法；

表 1-1 我国八件水系沉积物元素定值使用的分析方法

方 法	元 素
原子吸收光谱法	Ag、As、Ba、(Be)、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Hg、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Rb、Sb、Sr、(Y)、Zn
分光光度法（或比色法）	(Al)、As、B、Be、Cd、Ce、Cr、Cu、F、Fe、Ga、Hg、La、Mn、Mo、Nb、Ni、P、Pb、Sb、(Si)、Sn、Th、Ti、U、V、W、Zn、Zr
发射光谱法	Ag、As、B、Ba、Be、Bi、(Cd)、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Ge、In、La、(Li)、Mn、Mo、Nb、Ni、(P)、Pb、(Sb)、Sc、Sn、Sr、(Th)、Ti、Tl、V、Y、Yb、Zn、Zi
等离子炬-原子发射光谱法	Ba、Be、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、La、Mg、Mn、(Mo)、Nb、Ni、Pb、Sr、Tl、V、Y、Zn、Zr
中子活化法	As、Ba、Br、Ca、Ce、Co、Cs、Cr、Eu、Fe、Hf、K、La、Lu、Na、Nd、Ni、Rb、Sb、Sc、Sm、Ta、Tb、Th、U、W、Yb
X 射线荧光光谱法	Ba、Co、Cu、La、Mn、Nb、Ni、P、Pb、Rb、Sr、Th、Ti、Y、Zn、Zr 和 Si、Al、Mg、Ca、Ti、Na、K
同位素稀释质谱法	Ce、Dy、Er、Gd、La、Nd、Pb、Pr、Sm、Yb
极谱分析法	As、Be、Bi、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、Mn、Mo、Nb、Ni、P、Rb、Sr、Th、Ti、Y、Zn、Zr
容量法	Al、Ca、Fe、Mg、Si
原子荧光光谱法	As、Bi、Hg、Sb
火焰光度法	K、Li、Na
离子选择电极法	F
重量法	Si

* 下有横线表示重要的测试方法；

* * 有括号的表示不常用的方法。

(3) 色谱分析法：离子色谱法、高效液相色谱-电化学检测法气相色谱；

(4) 原子吸收光谱法：火焰原子吸收法、无火焰原子吸收法、氢化物发生原子吸收法；

(5) 原子荧光光谱法；

(6) 等离子炬-原子发射光谱法；

(7) X 射线分析法：X 射线荧光光谱法、电子探针分析、质子诱导 X 射线发射分析；

(8) 放射化分析法：中子活化分析法、其他放射化分析法；

(9) 质谱分析法：火花源质谱法、同位素稀释质谱法、等离子体质谱法、二次离子质谱法、其他质谱分析法。

我国地质矿产部(地矿部)所制定的水系沉积物标准参考物质中元素定值采用了表 1-1 所示的多种分析测试方法。

选择分析方法时，应根据各种方法的特点、试样的组成和含量高低，以及对分析项目的准确度要求而定。

主要参考文献

[1] George-Emil Baiulescu, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1987, 17 (4), 317--356.

[2] Emo Pungor, Robert Kellner, Anal. Chem., 1988, 60 (10), 623A.

[3] J. P. Willis, Z. Anal. Chem., 1986, 324, 855--864.

[4] 张志龙、陈寿根、蔡树型，分析试验室，1988，7 (5--7)，95.

[5] 李家熙、朱玉伦，岩矿测试，1990，9 (1)，1.

第二章　岩石矿物分析中的污染与损失

地质试样除了进行常量元素的分析外，还要进行大量的痕量元素的分析。例如，对地矿部地球化学标样岩石 GSR1—6，除了测基体元素（%）SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、FeO、MnO、MgO、CaO、Na_2O 等外，还测定了痕量元素（$\mu g \cdot g^{-1}$）Ag、As、Au（$ng \cdot g^{-1}$）、B、Ba、Be、Bi、Br、Cd、Ce、Cl、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、F、Ga、Ge、Hf、Hg（$ng \cdot g^{-1}$）Ho、I、In、La、Li、Lu、Mn、Mo、Nd、Ni、P、Pb、Pr、Rb、Sb、Sc、Se、Sm、Sn、Sr、Ta、Tb、Te、Th、Ti、Tl、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zn、Zr。

在分析过程中，尤其是痕量元素的分析过程中试样的污染和损失是应十分重视的问题，因为它直接关系着测定结果的准确性。

§2-1　岩石矿物分析中的污染

在试样的分析过程中，容易引入一些其他物质，这些物质可能影响被测组分的测定而形成污染。污染源很多，大体可分四类，如图 2-1 所示。

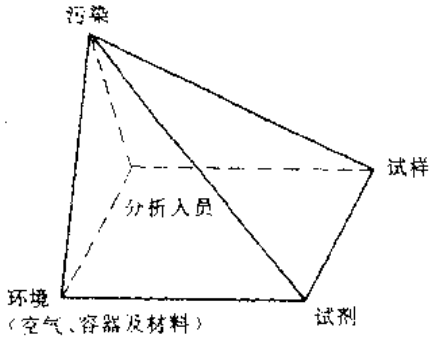


图 2-1　污染源

一、环境污染

为了控制环境对分析试样的污染，首先应对污染的来源、程度和性质作出明确的判断，这样才有可能采取相应的防范措施。

1. 来自大气的污染

大气主要由氮、氧、氩和二氧化碳组成。此外，还含有一些微量组分，主要是其他惰性气体和氢。除了这些较为固定的组分外，大气中还含有经常变化的各类固态和液态微粒及气溶胶等外来组分，如地质构造元素、硫化物、氮化合物、碳化合物、卤化物、金属蒸气和有机金属化合物等，这些外来组分称为大气污染物。按其起源，大气污染物可分为自然起源和人为起源两大类：

自然起源产生的污染物——火山喷放的气体、火山尘；石油天然气自然排放出的烃类；汞矿床的汞蒸气；硫化物矿床所释放出的 SO_2；从海面吹来的氯化物；煤矿火灾所释放出的 CO_2、CO、SO_2、烃类；由森林和草原火灾所引起植物分泌的芳香物和其他挥发性物质。

人为起源产生的污染物——燃烧固体和液体燃料时所释放出的 CO_2、SO_2、烃类、汞蒸气；黑色、有色以及稀有金属矿石的冶炼过程中所释放出的 SO_2、汞蒸气和各种金属粉尘；化学工业和原子能工业排放出的各种有害气体和放射性物质。

这些污染物环流在大气中，通过各种渠道进入分析实验室。因此，实验室内空气的组分

随着时间、空间的变化而变化。城市、乡村、山区与平原、以及昼间的白天与幽静的夜晚，大气组分都会有所不同。大风促使污染物加速传播，雨雪又会使空气得到一定程度的净化。表2-1列出了部分地区大气微粒中痕量无机污染物的浓度，表2-2列出了北京中关村大气微粒中痕量有机污染物的浓度。

表2-1 大气悬浮微粒中的痕量元素[1]

浓度 (ng·m⁻³)	北京* (微粒半径<15μm)	天津** (微粒半径<10μm)	杭州
10^4 ~ 10^5	Ca、Si	Al、Si	
10^3 ~ 10^4	Al、Fe、K、Mg、S	Ca、Cu、Fe、K、Mg、Na	S、Ca
10^2 ~ 10^3	Mn、P、Ti	Mn、Pb、Ti、Zn	Cl、K、Ti、Fe、Pb、Zn
20 ~ 10^2		As、Cr、Ni、V	Co、Mn
1 ~ 10		Se	Cr、Ni

*1981年3、7、9、12月多点测定结果平均值，Pb、Zn浓度小于检测下限；**1985年2月15—17日，11个采样点测定平均值。

表2-2 北京中关村各监测点污染状况比较*

污染物 / 采样点	供暖期 PAH	供暖期 BaP	供暖期 TSP	非供暖期 PAH	非供暖期 BaP	非供暖期 TSP
生活区（北区）	98.5	4.56	783	7.3	0.33	412
生活区（南区）	91.3	3.82	803	11.5	0.61	471
A点	186.3	7.98	1040	25.3	1.24	651
B点	78.6	3.66	875	11.4	0.64	765
D点	61.9	3.26	735	9.17	0.50	426
C点	131.9	5.64	985	11.3	0.77	470

*1981年8月至1982年7月测定结果平均值。PAH：多环芳烃；BaP：苯并(a)芘；TSP：颗粒物；单位：μg·100m⁻³。本表摘自薛宝光、赵志远，环境化学，1984，3(3)。

如上所述，大气中含有各种无机和有机污染物，有些组分的浓度出乎意料的高，有时与待测组分的含量非常接近，甚至可能超过它。

痕量元素分析中要防止大气的污染必需对空气进行净化。分析实验室的设计、建设和使用上，应始终紧紧围绕着两个主要问题进行：一是控制和消除污染源，这是首要的和根本的；二是一旦发现污染，能够迅速而有效地从工作区内排放和消除之。

为了提高整个实验室空气的洁净度，可采用空气净化系统，将进入实验室的空气进行净化，净化流程如图2-2所示。

根据分析工作对空气质量的不同要求，将净化后的空气分别通入A区、B区和C区。A区为一般实验室区域，B区和C区是关键性工作区，区内空气是经过过滤器过滤后的无尘空气。B区用于无机痕量分析，C区用于有机痕量分析。

空气净化系统能有效地净化空气，但成本高，一般实验室很难具备这种条件。另一种局部防尘设备——手套箱则较多地被实验室采用。常见的手套箱是用透明有机玻璃制成的密封

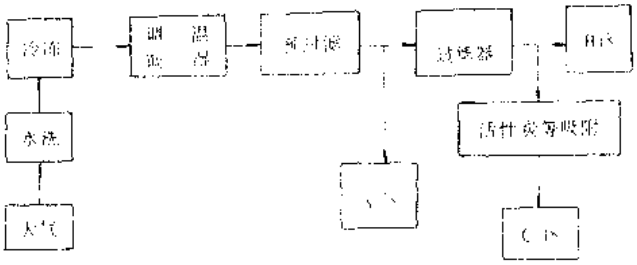


图 2-2　空气净化系统示意图

箱，它装有一双或几双软质手套。操作人员在箱外通过手套在箱内操纵仪器或进行各种操作。显然操作有些不便，但可以有效地避免空气中污染物对分析的干扰。此外，还可以控制箱内的气氛。例如用钢瓶或空气压缩机，使气体经过一系列洗涤净化装置输入手套箱内，使箱内操作在特殊的气氛中进行。

2. 来自容器材料的污染

分析全过程中，任何步骤都离不开容器。在痕量分析中待测元素的含量极低（一般为 $\mu g \cdot g^{-1}$、$ng \cdot g^{-1}$，甚至更低的数量级），因此容器材料引起的外来污染便成为一个十分突出的问题。下面对常用的分析容器材料的成分、性能、可能引入的污染和容器正确的清洗方法分别进行介绍。

（1）容器材料的成分及性能

(i) 硬质玻璃：分析实验室常用的玻璃器皿由硬质玻璃制成，硬质玻璃分为硼硅玻璃和铝硅玻璃。硼硅玻璃以派热克斯（Pyrex）为代表，其主要化学成分是：SiO_2 为 81.0%，B_2O_3 为 13.0%，R_2O_3（三氧化二物）为 2.2%。铝硅玻璃以耶那（Jena）为代表，其主要化学成分是：SiO_2 为 74.5%，B_2O_3 为 4.6%，R_2O_3（主要含 Al_2O_3）为 8.5%。此外，还有高纯熔融石英维可尔（Vycor）玻璃和耐碱玻璃，Vycor 玻璃含 SiO_2 为 96.3%，B_2O_3 为 2.9%，R_2O_3 为 0.4%。耐碱玻璃含 SiO_2 为 71%，B_2O_3 小于 0.2%，R_2O_3 为 16%，还含有 12%的 Na_2O 和 K_2O，由于含有碱金属的氧化物，所以称为耐碱玻璃。在本书中若没有另加说明，“玻璃”就是指的硼硅玻璃。

玻璃器皿在普通分析中获得广泛应用的原因有两点，一是有较好的化学稳定性和热稳定性，二是价格低廉。但玻璃器皿不适用于痕量分析。一方面，玻璃中的化学组分易被浸出，成为严重的污染（见表 2-3、表 2-4），另一方面，因玻璃容器表面吸附造成的损失也不可低估。

表 2-3　几种玻璃的耐化学作用能力[2]

溶　液	温度（℃）	时间（h）	单位面积损失量（$mg \cdot cm^{-2}$）		
			硼硅玻璃	Vycor 玻璃	耐碱玻璃
H_2O	80	48	0.002	<0.001	0.002
5%HCl	100	24	0.005	0.0005	0.01
$0.01mol \cdot l^{-1}Na_2CO_3$	100	6	0.12	0.07	0.01
5%NaOH	100	6	1.4	0.9	0.04

表 2-4 从 Jena G20 中浸出的 Al 和 Fe^{3+}

溶液	加热时间 (h)	浸出金属 (ug)	
		Al	Fe
H_2O	4	8	5
HCl 0.3mol·l^{-1}	0.5	13	9
HCl 0.3mol·l^{-1}	1	16	9
HCl 0.3mol·l^{-1}	1	16	8
NaOH 0.3mol·l^{-1}	1	31	7
NH_4OH 0.3mol·l^{-1}	0.5	7	0.3
NH_4OH 0.3mol·l^{-1}	1	13	0.6
NH_4OH 0.9mol·l^{-1}	1	16	1.3

表中数据是 30ml 溶液在沸水浴上加热后冷却 15 测得。

玻璃器皿可被氢氟酸、强碱溶液和热浓磷酸等化学试剂强烈腐蚀，但有耐稀酸、稀碱的能力，对浓酸溶液和中等浓度的碱液，耐侵蚀性则差一些。在测定痕量元素如 Si、B、Na 和 K 时，通常不宜用硬硅玻璃器皿，但溶液与这种器皿短暂的接触，例如用吸液管来分取溶液是可以的。

(ii) 石英玻璃：石英玻璃一般由天然的或人工合成的石英砂在高温下熔制而成。前者所含单一杂质小于 10^{-3}%；后者的纯度更高，仅含 10^{-4}%的 Fe、Al、Ca，10^{-5}%的 Na、B、Mn，10^{-6}%的 P 和 10^{-8}%的 Cu、Pb。由于石英中杂质的含量不同又分为：纯石英、透明石英、高纯石英、高纯合成石英，这些统称石英玻璃，通常简称为石英。

石英有比玻璃更优越的性能，是痕量分析的优良容器材料。这些性能主要是：对无机酸（氢氟酸和热浓磷酸除外）有相当好的化学稳定性，热稳定性良好，允许长时间于 1000—1100 C温度下工作，但若受热温度超过 1200 C，则开始晶化，冷却时产生裂缝；热膨胀系数很小，可承受骤热或骤冷，便于加工和使用。

(iii) 刚玉：在金属氧化物制品中，刚玉（氧化铝）坩埚在高温灼烧试样中有一定实用价值。在灼烧温度不太高的情况下，其耐碱熔的能力较强，但易被酸式硫酸盐腐蚀。刚玉的纯度不高，性脆，很少用于痕量分析。

(iv) 铂：用于分析的金属器皿中，铂无疑是最重要的了。金属铂的最大特点是耐化学腐蚀，不与任何单一无机酸（包括氢氟酸）作用。将铂坩埚与浓 HCl、浓 H_2SO_4、HF（40%）和浓 H_3PO_4（85%）分别加热至冒烟，铂的损失量分别为 30—80μg，8—11μg，7—10μg 和 8—9μg。用碱金属的碳酸盐、硼酸盐、氟化物和酸式硫酸盐高温在铂坩埚中熔融，铂也表现出十分良好的化学稳定性，仅有十分之几至几毫克的铂损失。

(V) 聚乙烯：塑料器皿中以聚乙烯和聚四氟乙烯器皿最为重要。高压聚乙烯材料实际上仅含极微量金属杂质，广泛用作痕量分析中溶液的贮存器。

聚乙烯对酸、碱、盐的水溶液均很稳定，但氧化性介质（如高氯酸、硝酸、王水）对它有破坏作用。在氧化剂和光长时间作用下，聚乙烯会变硬、变脆，并在表面出现裂缝。

聚乙烯材料的一个重大缺陷是耐热温度过低，超过 60℃时开始软化，故一般应在<60℃（有的报导为<80℃）的温度下工作。聚乙烯在 120 —200℃温度下容易变形，可利用这一性质进行加工成型。当使用聚乙烯瓶贮存某些有机溶剂（如乙醚、丙酮），将发生肿胀，并溶于该溶剂中。

用聚乙烯制作的试剂瓶因孔隙度大，NH_3、H_2S、H_2O 等蒸气质点可以从容器壁逸出，长期贮存时将产生明显的损失。

(vi) 聚丙烯：聚丙烯材料的耐热温度高于聚乙烯材料，可以在低于 110℃温度下使用。但聚丙烯在合成过程中需用三乙基铝、三氯化钛等物质作催化剂，难免引入无机杂质，故聚丙烯较少用作痕量分析中的容器材料。但它普遍用作实验室水槽、水管和台面铺垫材料。

(vii) 聚四氟乙烯：聚四氟乙烯又称特氟隆或氟塑料-4（简称 PTFE），有塑料王之称。当今所有容器材料中，聚四氟乙烯的抗化学腐蚀能力最强。它既不与任何无机酸或碱作用，也

不与任何单一的有机溶剂起化学反应。聚四氟乙烯的热稳定性也优越于其他塑料，可以在低于250℃温度下使用。但加热温度不得超过330℃（软化温度），否则，因分解会产生剧毒气体。用作容器的聚四氟乙烯材料的纯度都很高，一般仅含10^{-5}%的Al、Ca、Cu、Fe、Mg、Si和10^{-3}%的Na。以上优越性能使聚四氟乙烯容器在痕量分析中获得最为广泛的应用。以聚四氟乙烯取代铂制作蒸馏器用于氢氟酸的提纯，所含金属杂质可降低2至10倍；以聚四氟乙烯材料作容器的高压分解技术广泛用于生物、环境试样及其他难熔物质的分解，分析结果十分理想；聚四氟乙烯瓶用作试样或试剂长期贮存的容器比聚乙烯瓶更为合适。

聚四氟乙烯材料的主要缺点是热导性差，使试样分解的周期明显加长。此外，高的热膨胀系数使其在反复使用中易产生裂缝，密封性能也比较差。

表2-5比较了几种常用容器材料的纯度，从中可看出，硼硅玻璃材料中杂质含量最高，不适合用作痕量分析器皿。普通石英、高纯石英、聚四氟乙烯材料可供选用。表2-6对用于无机痕量分析的容器材料性能进行了比较。

表1-5 常用容器材料的化学成分

纯度（μg·g⁻¹） / 容器材料 / 杂质元素	玻璃碳	聚四氟乙烯	纯石英	高纯石英	硼硅玻璃
B	0.1	—	0.10	0.01	主体
Na	0.35	2.5	1.0	0.01	主体
Mg	0.10	—	0.10	0.10	600
Al	6.00	—	10—15	0.10	主体
Si	80—90	—	主体	主体	主体
Ca	70—80	—	0.8—3.0	0.10	1000
Ti	12.0	—	0.80	0.10	3
V	4.0	—	—	—	2
Cr	0.08	0.03	0.005	0.003	3
Mn	0.1	—	0.01	0.01	6
Fe	2.0	0.01	0.8	0.2	200
Co	0.002	0.002	0.001	0.001	0.1
Ni	5.0	—	—	—	2
Cu	0.2	0.02	0.07	0.01	1
Zn	0.3	0.01	0.05	0.1	2—4
As	0.05	—	0.08	1×10^{-4}	0.5—22
Cd	0.01	—	0.01	—	1.0
Sn	25—50	—	—	—	4
Sb	0.01	4×10^{-4}	0.002	0.001	7—9
Hg	约0.001	10*	1×10^{-3}	1×10^{-3}	—
Pb	0.4	—	—	—	30—50

*主要取决于贮存条件

表 2-6　用于痕量分析的容器材料性能比较[3]

材料名称	最高工作温度（℃）	对下列试剂抗化学腐蚀能力极差	渗透性
硼硅玻璃	600	氢氟酸、浓磷酸、氢氧化钠溶液	无
Vycor 玻璃	900	氢氟酸、浓磷酸、氢氧化钠溶液	无
石英	1100	氢氟酸、浓磷酸、氢氧化钠溶液	无
铂	1500	王水	无
玻璃碳	600	无	无
聚乙烯	80（高压工艺）	有机溶剂、浓硝酸、浓硫酸	可透性
聚丙烯	130	有机溶剂、浓硝酸、浓磷酸、氢氧化钠	可透性
聚四氟乙烯	250	无	可透性

应指出的是，一种完美无缺的“万能”材料实际上是不存在的，应根据分析要求和实际可能进行合理的选择。在符合要求的前提下，还应考虑尽量避免使用稀缺和昂贵的材料。

(2)容器的清洗方法：容器表面的吸附物若未彻底清洗往往构成对另一个试样的污染。一个未洗净的容器留下的空白值可能相当于一个清洁容器空白值的数倍。可见，如何有效地清洗容器对痕量分析来说是极为重要的。

痕量分析对容器清洗的要求是：

(i) 完全清除吸附在容器表面的残留物；

(ii) 不从外部引入新的污染物；

(iii) 有效地抑制容器表面化学组分的浸出。

为了达到上述要求，痕量分析有一套不同于传统方法的独特容器洗涤方法。表 2-7 综合了不同污染物的清洗方法。

表 2-7　不同材料容器玷污物的清洗方法[3]

编号	清洗试剂	清洗的污染物	容器材料
1	稀 HCl（1+1）	吸附的金属杂质	玻璃、石英、塑料
2	HCl（1+1）+0.15%H_2O_2	有机物	玻璃、石英、塑料
3	热洗涤剂	油脂	玻璃、石英、塑料
4	10%NaOH+2%H_2O_2	油脂	金属、玻璃、石英
5	重铬酸洗液	油脂	玻璃、石英
6	甲酸-H_2O_2-H_2O（6+1+3）	污染物	金属、石英、特氟隆
7	HF（5~10%）	硅酸膜	金属、塑料
8	HNO_3（10~20%）浸泡	吸附的金属杂质	玻璃、石英、塑料
9	HCl（1+1）+H_2O_2（6%）（1+1）加热煮沸	吸附的金属杂质	玻璃、石英、塑料
10	HNO_3（6mol·l^{-1}）或 HCl（6mol·l^{-1}）煮沸	吸附的金属杂质	玻璃、石英、塑料
11	HNO_3-HCl（3~1）煮沸	吸附的金属杂质	聚四氟乙烯
12	先用 10%NaOH 2%H_2O_2 混合液煮洗，再用 HCl（1+1）或 HNO_3（1+1）煮沸	吸附的金属杂质和油脂	聚四氟乙烯
13	非离子表面活性剂 OP-7 或 OP-10	污染物	聚乙烯、有机玻璃、聚四氟乙烯
14	5g $(NH_4)_2CO_3$+5gEDTA+1gOP-7 溶于 1 升水中 170℃煮洗	污染物	聚乙烯、有机玻璃、聚四氟乙烯

二、由于试剂和水的污染

在分析中要得到正确的分析结果，还必须充分考虑所用试剂和水中的杂质对测定的影响。

1. 来自水的污染

在分析中，因为水的用量比试剂用量要大得多，所以对于水的纯度必须特别注意。分析用水应该预先纯化，纯化的目的是将水中杂质减少到不影响被测元素测定的水平。常用的纯化方法如下。

（1）蒸馏法：蒸馏能从水中除去水溶性有机质和能电离的无机杂质以及胶质固体。蒸馏水的质量随水源构成、蒸馏器本身的材料以及蒸馏次数而不同。通常金属蒸馏器所得蒸馏水质量次于硼硅玻璃和透明石英蒸馏器所得蒸馏水（见表 2-8）。

蒸馏水中存在的金属杂质往往是制取过程中产生的，或者由蒸馏器材料浸提而来的，可通过重蒸馏法将其减少至可忽略的程度，如表 2-9 所示。

表 2-8 蒸馏水的电阻率[1]

蒸馏方式	电阻率（MΩ·cm）
金属蒸馏器中一次蒸馏	0.1—0.5
硼硅玻璃蒸馏器中一次蒸馏	0.5
硼硅玻璃蒸馏器中三次蒸馏	1.0
透明石英蒸馏器中三次蒸馏	2.0

表 2-9 用不同方法蒸馏的水中金属含量[2]

蒸馏方法	金属含量（$\mu g \cdot l^{-1}$）				
	Cu	Zn	Mn	Fe	Mo
用镀锡的 Cu 釜或 Cu 釜蒸馏	10	2	1	2	2
用 Pyrex 瓶一次蒸馏	1	0.12	0.2	0.2	0.002
用 Pyrex 瓶二次蒸馏	0.5	0.04	0.1	0.1	0.001
用 Pyrex 瓶三次蒸馏	0.4	0.04	0.1	0.1	0.001

用透明石英蒸馏器多次蒸馏，能获得高纯水，这种水的有机杂质比较少。在蒸馏器中加入高锰酸钾可以除去有机污染物。但这种水不宜用于痕量无机分析。

（2）离子交换法：蒸馏水或自来水通过离子交换树脂柱，水中重金属含量能减少至极低的水平，如表 2-10、2-11、2-12 所示。

表 2-10 通过阳离子交换树脂柱后蒸馏水中金属杂质含量[2]

纯化方式	金属杂质含量（$\mu g \cdot l^{-1}$）		
	Cu	Pb	Zn
实验室蒸馏水	200	55	20
离子交换水，一次通过	3.5	1.5	<10
离子交换水，五次通过	0.0	1.0	<10
重蒸馏水（全 Pyrex 蒸馏器）	1.6	2.5	<10

注：使用的阳离子交换树脂为 Amberlite IR 100

表 2-11 通过混合离子交换树脂后蒸馏水中金属含量[2]

元素	Mg	Ca	Ba	Pb	Zn	Cr	Fe	Ni
$\mu g \cdot l^{-1}$	2	0.2	0.006	0.02	0.06	0.02	0.02	0.002

表 2-12 蒸馏水和离子交换纯化水中痕量杂质比较[2]

纯化方式	杂质（$\mu g \cdot l^{-1}$）			
	Ca	Al	Mg	Si
在透明石英蒸馏器中蒸馏	0.07	0.5	0.05	5
蒸馏水经单床离子交换柱（聚乙烯柱）	0.03	0.1	0.01	1

使用强酸型阳离子和强碱型阴离子树脂混合床，二氧化碳和偏硅酸根能被除去。但水中原来存在的非电解质和胶体物质则通常不能除掉。树脂常常引进少量溶解了的、呈胶体的或两者兼有的有机物质。各种树脂所能引入溶液的水溶性杂质数量是不同的。所以离子交换净化水并不都是合适的实验用水，如在配制 Hg、Ag 和 Au 溶液时不应使用它。

在输送蒸馏水或去离子水时，它们可能被管道和开关材料污染，这也是一个值得考虑的问题。使用的材料以聚四氟乙烯为好。

2. 来自试剂的污染

分析工作要求严格控制酸、碱、溶剂、缓冲剂、支持电解质、熔剂、氧化剂和还原剂、螯合剂、显色剂等化学试剂的纯度。化学试剂厂应提供产品的质量指标，指出产品中痕量杂质的最大值。使用杂质含量不明确的试剂时，必须对其纯度和所含杂质进行测定。

美国化学学会分析试剂委员会出版的“Reagent Chemicals”一书，对一般试剂规格提出了要求。例 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 的技术要求如下：

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 含量不得小于 98.0%，大于 101.0%；在水中不溶物不能超过 0.005%；氯（Cl）不能超过 $5\mu g \cdot g^{-1}$；硫酸盐（SO_4^{2-}）不能超过 0.01%；用氢氧化铵不能沉淀的物质不能超过 0.1%。

由于试剂的污染必须引起足够重视，下面对一些主要试剂的纯度扼要作些介绍：

（1）无机酸和氨：“超纯”或“电子级”化学试剂中的杂质含量比相应的分析试剂中的含量要低，如表 2-13 中所示。

表 2-13 分析试剂级和超纯级酸中痕量杂质的含量[2]

杂质 \ 无机酸 杂质量 ($\mu g \cdot l^{-1}$)	HCl		HNO_3		H_2SO_4	
	$A_{最大}$	B	$A_{最大}$	B	$A_{最大}$	B
Al		8	400	5	10	8
As	10	<1	10	1	500	<1
Ca		20		7		10
Cd	10					
Co		<1		<1		<1
Cr		2				
Cu	500，50	2	100	3，10	500	3
Fe	100	7	200	5	200	10，3
Hg		<10		<10	<10	<10
Mg		4		1.5		5
Mn		1		<1	1，5	1
Ni	500	<1	100	<1	500	1，7
Pb	50	<1		2		5
Zn	100	<1		<1		<1

注：A 为分析试剂，B 为超纯试剂

当用玻璃瓶长期储存氨水时，玻璃将会被氨水所腐蚀，玻璃中的硅、铝、钙和其他元素将会污染氨水，这些元素可能以悬浮体或胶体状态存在。

（2）固体无机试剂：氢氧化钠、碳酸钠是分析中常用的熔剂，它们的纯度对分析质量有很大的影响，表 2-14 列举了这些试剂中的金属杂质含量。

表 2-14　氢氧化物和碳酸盐中的痕量金属含量[2]

试剂 / 含量 ($\mu g \cdot g^{-1}$) / 杂质	NaOH（分析纯试剂）	KOH（分析纯试剂）	Na_2CO_3（超纯试剂）	Na_2CO_3（分析纯试剂）
Ag		0.07	<0.001	<0.0001
Al	10			
Ca	5		17	
Cd	0.05			
Co			<0.01	0.002，0.15
Cr		<0.01	0.01	−0.001，0.02
Cu	0.5		0.1，0.02	
Fe	10	2.7		1.4，0.05
Mn	0.1			0.1
Ni	1			
Pb	0.1		<0.02	
Sb		0.092		0.005
V				0.1
Zn	0.1	1.25	<0.2	0.07

很多分析试剂中往往含有杂质铅。在分析纯的 KCl、NaCl、NH_4NO_3 和 KNO_3 中，Pb 的含量是 0.1—0.3$\mu g \cdot g^{-1}$，还有可能比这个数值大。

（3）有机试剂：有机螯合剂可能含有 $\mu g \cdot g^{-1}$ 级的金属杂质。这些金属杂质可能来自于所用的溶剂和合成时的原料，也可能来自于仪器，可能以配合物形式存在。下面列出几种有机试剂的某些金属杂质含量（$\mu g \cdot g^{-1}$）。

双硫腙：Zn 1.2，Fe<7，Cu 0.4

铜铁试剂：Zn 7，Fe<0.6，Cu 0.16

8-羟基喹啉：Zn<0.1，Fe 1；Zn<0.4，Fe 5.7；Zn<0.04，Fe<0.1

（4）有机溶剂：有机溶剂如 $CHCl_3$ 和 CCl_4 的金属含量是很低的，蒸馏将使其进一步降低。如两次蒸馏后的 $CHCl_3$ 含 Zn0.002$\mu g \cdot g^{-1}$，含 Fe0.002$\mu g \cdot g^{-1}$，含 Cu3×$10^{-4}\mu g \cdot g^{-1}$；两次蒸馏后的 CCl_4 含 Zn0.001$\mu g \cdot g^{-1}$，含 Fe0.01$\mu g \cdot g^{-1}$，含 Cu1×$10^{-4}\mu g \cdot g^{-1}$。

3. 试剂的纯化

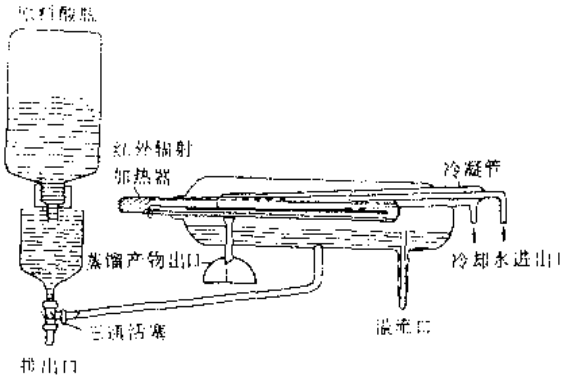
在实验室制备高纯试剂，多数情况下用经典的纯化方法，如结晶法、分步蒸馏法和液-液萃取法就足够了，还可以采用色谱法、电解法、灼烧法、薄膜过滤法和升华法。

当市售的试剂不符合使用要求时，分析人员必须自己制备所需纯度的试剂。高纯试剂的制备应在清洁的环境里用适当的设备小心地进行。可供选择的实验室方法列在表 2-15 中。

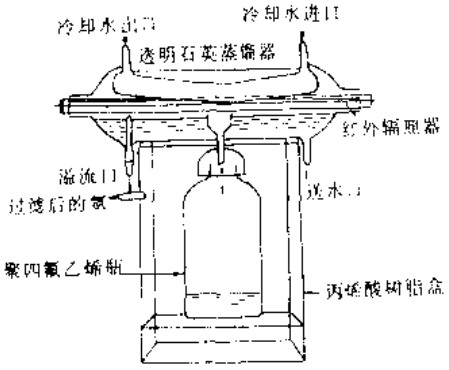
表 2-15　制备高纯试剂的实验室方法[5]

试剂	方　　法
水	蒸馏、离子交换
盐酸	蒸馏、等温蒸馏、氯化氢溶解于水、离子交换
氢氟酸	蒸馏、等温蒸馏、氟化氢溶解于水
氢溴酸	溴化氢溶解于水、离子交换
硝酸	蒸馏
高氯酸	蒸馏
硫酸	蒸馏
磷酸	五氧化二磷（由升华法纯化过的）溶解于水
氨水	蒸馏、等温蒸馏、氨溶解于水
钠和钾的氢氧化物溶液	将钠或钾的氯化物（用萃取法纯化过的）用 OH^--型阴离子交换树脂转化、液-液萃取
碱金属和碱土金属盐	过滤、重结晶、共沉淀、电解、离子交换、液-液萃取、区域熔融酸加碱
有机溶剂	蒸馏、反萃取

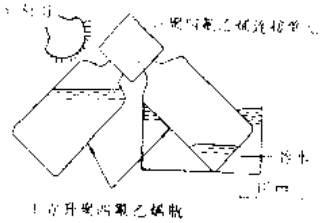
（1）蒸馏：该法广泛地用于水、无机酸、氨水和有机溶剂的纯化。常规蒸馏或沸腾蒸馏是快速的，但是由于气泡破裂时在蒸气流中形成液体雾状颗粒，以及未精馏液体蠕升的影响，使得精馏物的纯度受到限制。为了克服这些困难，可采用由透明石英、聚四氟乙烯和聚丙烯所制成的亚沸蒸馏装置（图 2-3）。红外辐照器可不用煮沸液体而使表面蒸发。例如蒸发速度



A．石英



B．透明石英



C．聚四氟乙烯

图 2-3　亚沸蒸馏装置

(ml/h)：水为 4000，盐酸为 2000，而其他的无机酸为 300—600。表 2-16 列出用亚沸蒸馏法制备的高纯水和一些无机酸中杂质的情况。水中有机杂质可采用碱性高锰酸钾溶液氧化蒸馏法或催化热蒸馏法加以排除。

表 2-16 用亚沸蒸馏法纯化过的水和无机酸中的杂质[3]

水和无机酸 / 杂质含量($ng \cdot g^{-1}$) / 杂质元素	水	盐酸 w (HCl) =31%	硝酸 w (HNO_3) =70%	高氯酸 w ($HClO_4$) =70%	硫酸 w (H_2SO_4) =96%	氢氟酸 w (HF) =48%
Pb	0.008	0.07	0.02	0.2	0.6	0.05
Tl	0.01	0.01	--	0.1	0.1	0.1
Ba	0.01	0.04	0.01	0.1	0.3	0.1
Te	0.004	0.01	0.01	0.05	0.1	0.05
Sn	0.02	0.05	0.01	0.3	0.2	0.05
In	—	0.01	0.01	—	—	—
Cd	0.005	0.02	0.01	0.05	0.3	0.03
Ag	0.002	0.03	0.1	0.1	0.3	0.05
Sr	0.002	0.01	0.01	0.02	0.3	0.1
Se	—	—	0.09	—	—	—
Zn	0.04	0.2	0.04	0.1	0.6	0.2
Cu	0.01	0.1	0.04	0.1	0.2	0.2
Ni	0.02	0.2	0.05	0.5	0.2	0.3
Fe	0.05	3	0.3	2	7	0.6
Cr	0.02	0.3	0.05	9	0.2	5
Ca	0.08	0.06	0.2	0.2	2	5
K	0.09	0.5	0.2	0.6	4	1
Mg	0.09	0.6	0.1	0.2	2	2
Na	0.06	1	1	2	9	2
总和	0.5	6.2	2.3	16	27	17

一种简单的提纯 HF 的蒸馏装置是，由两个 1000ml 特氟隆瓶子，和一段刻有螺纹的特氟隆部件直角连接而成。第一个瓶子装上待蒸馏的酸，从上面用一个 300W 热辐射灯泡加热，使液体既不沸腾也不凝聚于瓶壁。第二个瓶子即为冷凝器，在水浴中冷却（冰水浴更好）。此收集瓶不要旋得太紧，以避免压力增高。若用水冷却，蒸馏 600—700mlHCl 或 HF 和约 350mlHNO_3，需要 3 或 4 天。就其中铅的含量来看（见表 2-17），蒸馏后酸的纯度很高。

表 2-17 蒸馏后 HCl、HF、HNO_3 酸中 Pb 的含量 ($ng \cdot g^{-1}$)[3]

纯化方式	HF (48%)	HCl ($6.2mol \cdot l^{-1}$)	HNO_3 (70%)
双特氟隆瓶蒸馏器	0.002	0.0015	0.023
在铂器中蒸馏	0.2—1		
HF 气吸收于水中	0.2—1		

除 H_2PO_4 外，无机酸可以通过一次或二次蒸馏纯化（$HClO_4$ 在减压下进行）。若用透明石英玻璃蒸馏器可以得到高纯度的酸。从表 2-18 来看，对于 HCl 和 HNO_3 用硼硅玻璃蒸馏器纯化也能得到好的结果。

表 2-18 用硼硅玻璃蒸馏器蒸馏酸类结果

酸	痕量元素含量（$\mu g \cdot l^{-1}$）						
	Zn	Fe	Sb	Co	Cr	Ag	Au
HCl（原始的）	22	~1	0.2	~0.1	1	<0.1	82
HCl（重蒸馏的）	~1	~1	0.004	~0.1	6	<0.02	-
HNO_3（原始的）	13	~2	~0.03	0.02	72	0.2	1
HNO_3（重蒸馏的）	~2	~1	~0.04	0.03	13	0.3	-

（2）等温或等压蒸馏：这种技术对于制备少量高纯挥发性酸和氨水是有效的。将纯的试剂和高纯水分别单独放入密闭容器，如干燥器（试剂在容器的下室，水在上室），在室温的等温条件下其蒸气扩散到水里。采用这个办法，取 500ml 浓盐酸（$\rho=1.18$）和 50ml 水，在 3 天之后就得到高纯的 $10mol \cdot l^{-1}$ 盐酸。取 500ml 氨水（$\rho=0.880$）和 50ml 水在两三天后就得到高纯的 $9.5mol \cdot l^{-1}$ 氨水。

（3）气体在水中的溶解：钢瓶气体是通过过滤和洗气进行提纯，然后被吸收到高纯水中，浓硫酸和氟化钠悬浮液可分别用来净化氯化氢和氟化氢。高纯氨水很容易用钢瓶氨经过适当洗涤和过滤后，吸入纯水中而制得。纯水是盛于塑料容器（经冰冷却）中的。没有现成的钢瓶氨时，可用等温蒸馏法纯化氨水。

（4）离子交换：该技术已广泛应用于纯化水。虽然离子几乎完全被除掉（例如，重金属离子含量小于 $0.5\mu g \cdot g^{-1}$），但是非离子型的物质包括胶体、颗粒和有机化合物是除不掉的。另外还存在着离子交换树脂中可溶性组分氮的有机化合物等有机污染问题。盐酸中的重金属杂质可以通过一个 Cl-型阴离子交换树脂柱加以排除。离子交换法也可用来把盐类转化为相应的酸或碱。例如，用 H-型阳离子交换树脂将溴化钠或溴化钾转化为氢溴酸，用 OH-型阴离子交换树脂将氯化钠或氯化钾转化为氢氧化钠或氢氧化钾。与此类似，可以采用该技术进行盐类之间的转换。例如，由钠盐转化为相应的钾盐，由硫酸盐转化为相应的氯化物。

（5）过滤：固体试剂中铁和铜等杂质常常以颗粒物质形式存在，将碳酸钠和硝酸钙的溶液通过薄膜滤纸进行简单过滤，可使其中 $\mu g \cdot g^{-1}$ 级的铁降低两个数量级。

（6）共沉淀：碱金属和碱土金属盐的水溶液中重金属杂质可利用氢氧化镧和硫化钡进行共沉淀而加以排除。痕量铅可用硫酸钡进行共沉淀。

（7）重结晶：除了一些可溶性杂质形成混合晶而被浓缩外，该技术对纯化固体试剂是很有效的。

（8）电化学沉积：碱金属和碱土金属盐的水溶液中重金属杂质可用汞阴极电解法加以排除。2-巯基苯并噻唑中 $ng \cdot g^{-1}$ 级的银，可在丙酮溶液中将银沉积到汞滴上，从而使银的浓度降低一个数量级以上。

（9）液-液萃取：碱金属和碱土金属盐的中性溶液中的重金属杂质可用 8-羟基喹啉的氯仿溶液或双硫腙的四氯化碳溶液进行萃取。$10mol \cdot l^{-1}$ 氢氧化钠中的铁和其他重金属杂质可用沉淀法和苯基-2-吡啶基酮基肟萃取法加以排除。还可用酸、碱和盐溶液进行反萃取的方法纯

化有机溶剂。

三、来自试样的污染

试样在采集、加工和贮存过程中，可被采样工具、加工设备和容器材料污染。这也是分析工作中必须慎重处理的问题。

1. 采样工具材料的选择

因采样工具材料的不纯或不洁净引起的污染往往难以完全避免。例如，用不锈钢刀具采样，试样中会引入铬和钛等杂质，应当指出，采样带来的污染值往往难以预料，而且不能用所谓扣除空白的办法来消除。此外，因采样容器表面吸附引起的损失同样不可忽视，这是导致分析误差的另一个原因。

综上所述，试样采集时应尽量使用非金属的惰性材料作为采样工具，表面应洁净，以防引入外来的污染物质。

2. 试样粉碎时材料的选择

选择研磨材料应遵循的一般规则是：

（1）硬度大：一般来说，研磨材料的硬度应超过分析物质的硬度。

（2）纯度高：用高纯物质作研磨材料，引入的杂质含量较少。用单晶硅作研磨材料用于高纯试样的粉碎就是一例，其污染程度比其他研磨材料要小（见表 2-19）。

表 2-19 研磨材料中的杂质组分[6]

研磨材料	痕量元素（g）					
	Cu	Ca	Al	Mg	Fe	Ni
单晶硅板	6.3×10^{-6}	7×10^{-7}	1.1×10^{-5}	9.5×10^{-7}	6.3×10^{-7}	1.1×10^{-7}
玛　瑙	1.3×10^{-7}	1.6×10^{-6}	2.2×10^{-6}	1.6×10^{-6}	7×10^{-7}	1.4×10^{-7}
压电石英	7.4×10^{-6}	3×10^{-6}	4.4×10^{-6}	$\sim10^{-5}$	$\sim10^{-5}$	8.3×10^{-7}
白蓝宝石	3×10^{-7}	4.7×10^{-6}	$>10^{-5}$	$\sim10^{-5}$	$>10^{-5}$	1×10^{-6}

（3）引入物不应干扰待测元素的测定：污染也有相对性。例如，用钼制研钵研磨硅试样时，尽管引入试样中的 Mo 量相当可观，但若不引入待测组分，而且 Mo 又不干扰测定，采用钼研钵是完全可以的。

3. 试样贮存时容器材料的选择

用作贮存试样（指液体试样）用的容器材料的选择十分重要，因为试样与容器长时间保持接触，这种情况下溶液中痕量元素的浓度难以保持不发生变化。可能存在以下三种方式改变着溶液中痕量元素的浓度：

（1）因容器表面对痕量元素的吸附，使其在溶液中的浓度降低。

（2）因容器材料中的化学组分被浸出，使痕量元素在溶液中的浓度增加。

（3）前一种溶液吸着在容器壁上的组分被解析而进入后一种溶液，造成对后者的污染。

从所报导的大量文献资料来看，容器材料对贮存试样中待测元素的影响几乎是变幻莫测的，甚至出现相互矛盾的结果。这可能与容器材料的来源、表面处理、贮存条件以及其他的实验参数不同有关。尽管如此，塑料制品和石英是人们公认的最佳储存试样的容器材料。

四、由于分析人员造成的污染

从事痕量分析的工作人员应当是训练有素的，不仅要有较好的基础理论知识和熟练的操作技能，而且要养成细心、耐心、整洁和严格遵守实验室规章制度的良好习惯。要充分意识到污染不仅来自周围的环境，也来自分析工作者本人。研究表明，一个人在静止时散发出的微粒（皮肤、头发等）和小水珠，每分钟可超过250万个，粒径大小从0.3到1μm。人的手上含有皮屑、表皮、污垢、汗和表皮油脂等。从人体干燥皮肤的分析结果可以清楚地了解到赤手摸弄设备对分析结果的影响。人发中含有几十种痕量金属元素，有些元素的含量高得惊人。表2-20列出了皮肤和人发中痕量元素的部分测试结果。

表2-20 人发和皮肤中痕量元素的含量[4]

测试部位 \ 元素 含量（μg·g⁻¹）	Ag	Al	As	Au	Ba	Br	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sr	Zn
人发	0.25	5.03	0.14	0.043	1.41	16.4	16	29	1.75	0.27	3.0	12.2	0.15	8	177
皮肤	0.035		0.072	0.0022			0.75								

因此，分析人员在工作时必须戴手套、工作帽，穿工作服和工作鞋，预防手、头发和衣服上的微粒带进实验室，在空气中传播造成污染。

§2-2 岩石矿物分析中的损失

痕量分析所测定的量常常是μg·g⁻¹级或ng·g⁻¹级甚至更低。如果由于吸附、挥发、共沉淀、共萃取或其他原因而损失极少量的待测组分，哪怕只有μg、ng或更低的量，有时也会导致很大的相对误差。因此，要研究损失的原因，在操作中尽量减少损失。

一、吸附作用

玻璃或石英容器的表面有一深度为0.1μm的活化层。它的存在使容器表面与溶液中的离子之间可能发生吸附、离子交换、还原、沉淀及渗透等物理化学过程。当容器与稀溶液（离子浓度$<10^{-3}$mol·l^{-1}）保持长时间接触时，可以观察到溶液中的痕量组分浓度逐渐降低的现象。

大量研究表明，在容器表面与稀溶液之间存在着吸附与解吸两个相反且可逆的过程。前者引起溶液中待测元素浓度的降低，后者导致对溶液中待测元素的污染。例如，pH>7.4时，聚乙稀容器表面对海水中钇的吸附率达50%，当加入适量的盐酸（每200ml海水加0.5ml），被吸附的钇又可全部解吸，返回溶液中。

遗憾的是，由于吸附过程复杂，影响因素多样以及实验条件差异等原因，不同作者所得的实验结果并非完全一致，有时甚至是矛盾百出的。

影响吸附过程的主要因素有：容器材料、离子性质、溶液的pH、共存离子浓度、容器的表面状态以及容器与溶液的接触时间等。

1. 容器材料的影响

容器材料的表面性质对吸附过程的影响往往起着决定性的作用。一般而言，痕量组分的

吸附损失按玻璃、石英、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯的顺序依次降低。但也有不少例外，如 Ce^{3+}、Be^{2+}、La^{3+}在玻璃表面上的吸附就低于聚乙烯；Hg（Ⅰ）在聚乙烯容器壁上的吸附比在 Pyrex 玻璃上严重，除非用 HNO_3 将溶液酸化使 pH 等于 0.5。有人发现，海水中的 PO_4^{3-} 离子强烈地吸附在聚乙烯和聚氯乙烯容器的表面，但在 Pyrex 玻璃容器上的吸附程度则是轻微的。

2. 离子的性质、价态及浓度的影响

容器表面对离子的吸附状况因离子的性质、价态及浓度不同而变化。

聚乙烯比玻璃容器更强烈地吸附 Ce(Ⅳ)、La^{3+}、Ba^{2+}、U(Ⅳ)和 Au^{3+}，但却较弱地吸附 Ag^+、Cs^+、Zr(Ⅳ)和 Th(Ⅳ)。对其他离子（Sc^{3+}、Fe^{3+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Pb^{2+}、In^{3+}、Sr^{2+}、Sb(Ⅴ)等)的吸附也不尽相同。

低价铬（Cr^{3+}）贮存时表现出很大的不稳定，在聚乙烯容器中贮存 15 天，损失可达 25%。而高价铬(Ⅵ)则完全不同，不管用玻璃还是聚乙烯容器贮存，15 天仅损失 1%。

一般来说，金属离子损失的相对量（以百分率表示）随溶液中被吸附离子浓度的降低而增高。如图 2-4 所示，Cd^{2+}的吸附损失程度与其在溶液中的原始浓度有关，浓度越小，损失率就越大。

3. 溶液 pH 的影响

溶液的酸度在很大程度上影响容器表面对金属离子的吸附行为。一般来说，金属离子的吸附量随溶液的 pH 值增大而增加。也就是说，金属离子在酸性介质中的吸附量明显低于在中性或碱性介质中的吸附量。

大量结果表明，加入硝酸或盐酸将海水酸化，调 pH 至 1.5，为海水试样储存的最佳条件（见图 2-5）。

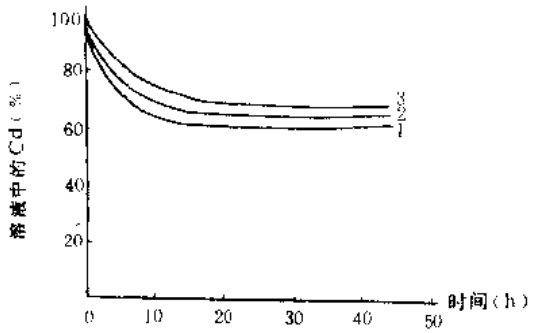


图 2-4 Cd 的吸附损失与溶液中 Cd 的原始浓度的关系

曲线 1，2，3 分别表示溶液中 Cd^{2+}的浓度为 25ng·g^{-1}，100ng·g^{-1}和 200ng·g^{-1}时 Cd^{2+}的吸附量；pH=10，玻璃容器

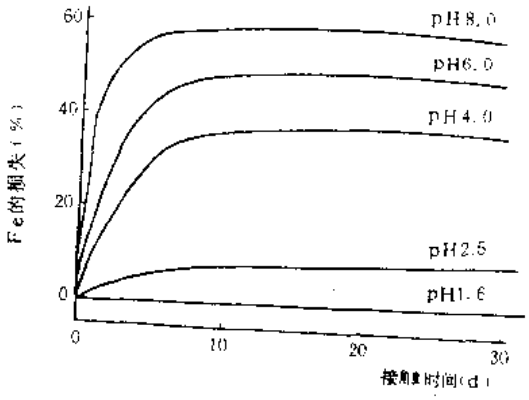


图 2-5 在玻璃容器中 Fe 的损失

4. 共存离子的影响

共存离子的存在有利于降低容器表面的吸附。如随着载体 Ca^{2+}和 Ba^{2+}浓度的增加，分别抑制了容器对 Cs^+和 La^{3+}的吸附。又如在氯化钠存在下，容器对 Al^{3+}的吸附作用明显降低。

用加入配合剂的方法可以有效地防止吸附的发生。

使共存离子形成配合物的方法虽然可以降低容器表面对离子的吸附，却增大了污染的可能性。

5. 容器表面状态的影响

容器表面状态的影响常常不引起人们的注意。实际上，一个不洁净的或粗糙的容器表面，在同等条件下对离子的吸附作用要高得多，玻璃容器表面去油脂后对金属离子的吸附量明显减少就是一例。未经处理的容器表面可引起严重的吸附损失。

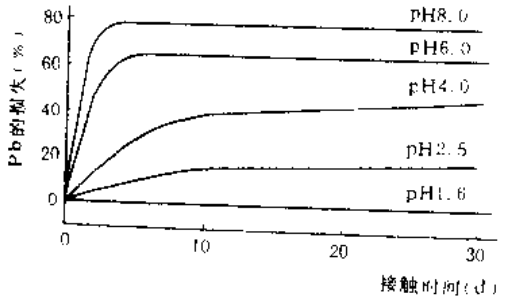


图 2-6　在 Pyrex 玻璃容器中 Pb 的损失

降低容器表面的活性（玻璃容器硅烷化），也是减少吸附损失的措施之一。

6. 接触时间及温度的影响

容器表面与溶液的接触时间越长，稀溶液中痕量元素的吸附损失越大。如用 Pyrex 玻璃、聚乙烯和聚四氟乙烯容器储存天然水样时，痕量元素 Ag、Al、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Sr、V、Zn 等的吸附损失主要发生在前 5 天内，进一步增加贮存天数，吸附损失没明显增长（见图 2-6）。

将试样于低温下储存，各种元素的吸附损失比室温下均有不同程度的降低。

综上所述，为减少溶液储存时的吸附损失，可采取下列措施：

（1）将溶液酸化处理。每一升水样中加入 5ml 浓 HNO_3 为国家环境保护有关机构推荐的水样的储存方法。

（2）必要时加入适当的试剂（如氧化剂）以增大金属离子在溶液中的化学稳定性（例如，加入 5%HNO_3 和 0.01%的 $K_2Cr_2O_7$ 是储存 $ng \cdot g^{-1}$ 级 Hg 的有效方法）。

（3）用试样溶液将储存容器表面进行预处理。

（4）低温下储存。

（5）合理地选择容器材料，破坏容器表面的吸着点。

金属离子在容器表面的吸附理论一直是一个重要课题。下面简要介绍当前学术界关于玻璃和石英容器吸附过程的一些看法。

（1）玻璃容器的表面吸附：玻璃容器表面具有弱离子交换剂的功能。在弱酸性或弱碱性介质中，玻璃容器表面上带电荷的硅酸根或硼硅酸根可以进行阴离子交换，但后者的交换容量比前者低近一个数量级。显然，溶液中氢离子浓度的增高对交换过程起着抑制作用，这正是溶液酸化可以降低吸附损失的原因所在。

玻璃是一种超冷液体，由于弯曲或断裂的键的存在使其表面具有高的吸附能，表现出对金属离子强烈的吸附性质。

玻璃容器表面对金属离子的吸附程度取决于金属离子的水解能力。在酸性介质中，无机离子以多种形式存在，容器表面对它的吸附随着溶液 pH 值的增加，生成带正电荷的金属水合离子（例如 $Cd(OH)^+$）浓度增大，导致吸附量的增加。Fe(Ⅲ)、Cr(Ⅲ)和 Cd(Ⅱ)的吸附行为证实了以上解释的正确性。

（2）塑料容器的表面吸附：聚合物材料具有憎水性，其吸附行为涉及到在它的表面存在一个双电层，正是它使容器表面具有离子交换的功能。

另一种看法是，塑料在氧、热、光的作用下分解，生成了羧基或羰基，这些基团的存在使其表面具有吸附的能力。

根据以上影响吸附过程的因素，文献〔1〕拟出痕量元素最小损失的贮存条件（表 2-21）。

表 2-21 痕量元素最小损失的贮存条件[1]

元素	浓　度	容器材料	pH 或介质	稳定时间
Ag	——	聚乙烯	≤1.5，海水	——
	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	$0.1mol \cdot l^{-1} NH_3 \cdot H_2O$	30 天
	$0.05\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃		
		聚乙烯高硅氧玻璃	$0.1mol \cdot l^{-1} NH_3 \cdot H_2ONaCl$	30 天
		特氟隆		
	$2\times10^{-6}mol \cdot l^{-1}$	特氟隆	——	1 天
Al	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	4 周
Au	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	2.0	4 周
Ba-La	——	硼硅玻璃	——	——
Bi	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	2.0	4 周
Ca	$0.5\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	4 周
Cd	$0.2\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	≤2.0	4 周
Ce	——	硼硅玻璃	——	——
Co	——	聚乙烯	海水	60 天
	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	4 周
Cr	$0.05ng \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	——	30 周
		聚乙烯		
	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	4 周
Cs	——	硼硅玻璃	——	
	——	聚乙烯	海水	30 天
Cu	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	4 周
Fe	——	聚乙烯	海水	55 天
	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	4 周
Hf	——	聚乙烯	≤1.5，海水	——
Hg	10^{-5}—$10^{-5}mol \cdot l^{-1}$	聚乙烯	0，天然水	
	$0.1\mu g \cdot ml^{-1}$	所有容器材料	在 HCl，HNO_3、H_2SO_4 介质中	1 周
I	——	硼硅玻璃	——	——
In	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	2.0	4 周
	——	聚乙烯	≤1.5，海水	60 天
Li	$0.2\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	2.0	4 周
Mg	$0.5\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	4 周
Mo	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	4 周
Ni	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	4 周
Pb	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	4 周
Pd	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	2.0	4 周
Pt	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	2.0	4 周
Rh	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	2.0	4 周
Ru	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	2.0	4 周
Sc	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	2.5—7，HNO_3	15 天
Sb	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	聚乙烯	<1.5，海水	55 天
		硼硅玻璃	2.0	4 周
Sr	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	4 周
Ti	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	4 周
Te	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	2.0	4 周
U	——	聚乙烯	海水	20 天
V	$1.0\mu g \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	4 周
Zn	$0.5ng \cdot ml^{-1}$	硼硅玻璃	1.5	30～60 天

二、挥发作用

当分解样品（如破坏有机物时）或制备样品溶液时，尤其是在100℃或更高温度时，金属很可能形成挥发性物质而造成不同程度的损失。金属从碱性溶液或熔体中损失的可能比从酸中的可能要小。在试样分解时，特别是在用浓硫酸加热蒸发至冒白烟时，由于温度较高，许多痕量元素可能形成挥发性物质而逸出。一般情况下，某些非金属元素如As、Se、Te等较易挥发损失；金属元素中，以汞及其化合物最易挥发损失；还有许多类金属元素和最高氧化态的金属元素氧化物或卤化物，在高温时挥发性增大，如OsO_4、RuO_4、Re_2O_7、$GeCl_4$、$AsCl_3$、$SbCl_3$、$SbBr_3$、CrO_2Cl_2、$SeBr_4$、$SnCl_4$、$TiCl_4$等。此外，在强烈的还原性气氛中，As、Sb、Bi、Ge、Sn、Pb、Te等元素又可能生成挥发性氢化物而逸出。虽然有些金属氯化物和氟化物具有较低的沸点，在有水存在的条件下不致于挥发，但在浓酸中，高温加热蒸发冒烟时，这些卤化物就有可能部分挥发损失。所以，在测定某种痕量元素之前，应对该元素的化学性质和物理性质（特别是它的热稳定性和挥发性）有充分了解，以避免在加热过程中挥发损失。

三、其他损失

即使金属离子的浓度在放置过程中不变，但由于水解作用和氧化还原作用，其存在形式也可能发生变化，导致其平衡浓度的降低而损失。

其他导致损失的原因，尚有共沉淀、共萃取、成络反应、形成沉淀以及操作过程中不应有的损失等。

此外，样品采集以后，不能长久贮存。时间太久，有些痕量组分的被吸附量增大，有些挥发逸失，有些通过塑料容器具的微孔渗出，有些会发生化学变化，所有这些都应予以注意。

主要参考文献

〔1〕J. W. Mitchell, M. Zief著，曹如晨等译，痕量元素分析中沾污控制，上海科学技术文献出版社，1981。

〔2〕E. B. Sandell, HIROSHI ONISHI, Photometric Determination of Traces of Metals General Aspects, Wiley, 1978.

〔3〕Atsushi Mizuike, Enrichement Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag Berlin, 1983.

〔4〕刘锦春，痕量分析，1987，(1—2)。

〔5〕汪祖成，痕量分析，1987，(3—4)。

〔6〕杨南生，分析实验室，1987，6 (10)。

第三章　试样的采集及制备

试样的采集与制备是定量分析中的重要环节。它直接关系到分析结果的质量。

试样的种类繁多，有无机和有机工业试样、环境试样、食品试样、药物试样、生物试样、地质试样等。本章讨论地质试样的采集和制备。

§3-1　试样的采集

地质样品来自于自然物质，它与工业产品有很大的不同，其特点是：

（1）采集样品的数量大；

（2）分析测试项目广而多；

（3）元素含量变化范围大；

（4）样品性质多种多样；

（5）样品基质成分多变。

为了对欲测成分进行定性和定量分析，必须从总体样品中抽取进行实际分析操作的样品（分析试样）。此样品的组成必须能够正确代表原来的总体样品的组成。由总体样品中抽取这种样品的操作叫取样，它包括试样的采集与制备两大步骤。

取样时首先必须明确取样和分析的目的。例如必须明确到底是为了知道待测成分的平均含量，还是为了知道成分的存在状态；是为了检查质量，还是为了质量管理和取样解析。取样和分析的目的不同，取样的方法、允许误差、所需时间和费用也不同。但是，无论是哪种目的，取样都必须有充分的可信性，而且取样精度必须能满足取样目的的要求。假设从某一个总体样品中抽取分析样品，再制成待测试液进行分析，得到一组数据，此数据的精密度则可用标准偏差 σ 来表示。

$$\sigma=\sqrt{\sigma_S^2+\sigma_P^2+\sigma_A^2}$$

式中，σ_S 为取样的标准偏差，σ_P 为配制试液的标准偏差，σ_A 为定量分析时的标准偏差。

研究取样问题已经逐步成为分析化学的一个重要研究课题，其原因是现代分析技术的不断发展，取少量样品即可进行分析，取样误差常常成为分析误差的主要来源。由于地质试样的复杂性，取样时还必须考虑原样的粒度、密度、均匀程度、被测组分的含量和分析结果的允许误差等因素。因此取样问题应该认真对待。

地质试样的采集是根据地质工作的要求取得原始样品，根据测定的要求将原始样品制成测定试样，这个过程称为试样的制备，简称制样。采样和制样过程如图 3-1 所示。

一、取样理论

试样的采集和制备（缩分）都涉及到取样理论问题，下面讨论几种取样理论和公式。

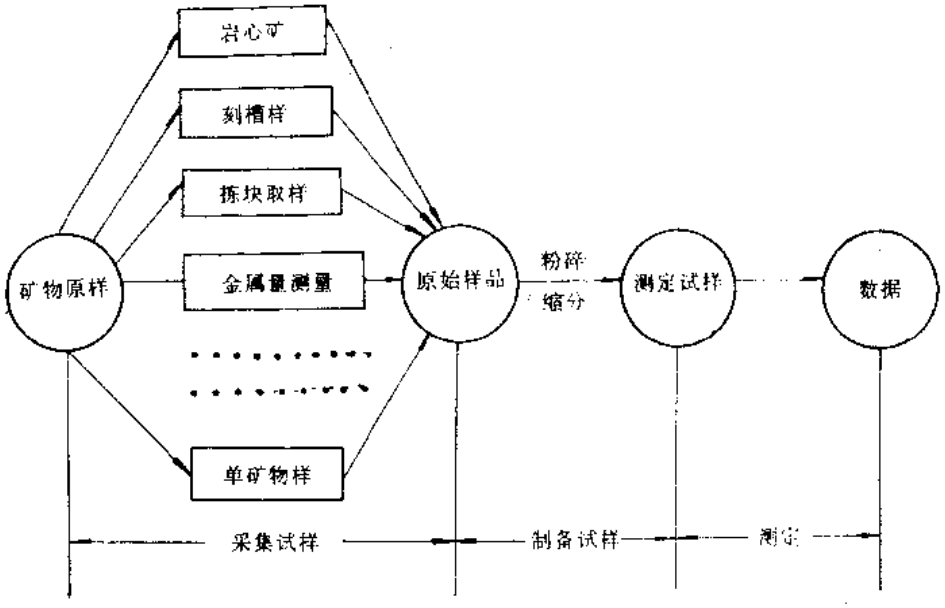


图 3-1 地质试样的采集和制备概要图

1. Demond-Haiferdall 公式

为了取得具有代表性的试样，取样量应为多少？Demond-Haiferdall 提出了以下取样公式：

$$Q = Kd^a \tag{3-1}$$

式中，Q 为样品的最低可靠质量（kg）；d 为样品中最大颗粒的直径（mm）；K 根据地质样品的特性来确定，K、a 均为经验常数，随样品的均匀程度和易破碎程度而定，一般矿样的 K 值为 0.02—0.5，对特殊地质试样可达到 1 或 1 以上；a 的数值介于 1.5 和 2.7 之间。

Richards-Ueuott 把 a 的数值规定为 2 省去由实验求 a 的麻烦，仅由实验求 K 就行了。K 值可以通过连续缩分法和不同 K 值缩分法来求得，这样就将（3-1）式简化为：

$$Q=Kd^2 \tag{3-2}$$

在式中 d 的大小是按通过筛孔的大小来确定，K 值可参考表 3-1 来选择。(3-2) 式是样品缩分的依据，样品每次缩分保留的质量不得小于 Kd^2。

例 3.1：某样的 K 值为 0.2，粉碎到全部样品通过 20 目筛（d=0.83mm）后，样品应至少保持多少才不失去其代表性。

解：根据(3-2)式得出 $Q=Kd^2=0.2\times0.83^2=0.138$kg 即这个样品最低允许缩分到 138g，不得小于 138g。如果需要再进行缩分必须再进一步破碎，使样品粒度更小。

$Q=Kd^2$ 是经验公式，其优点是简单易算，但正是由于太简单容纳的信息量太少，因而失去了普遍的指导意义。

(3-2)式是把 Q 当作 d 的函数，这个函数关系只有在子样中各种组分颗粒的粒径相等，或者子样中各种组分颗粒都是按相同的比例被破碎时才成立。实际上，这两点难以实现，有用矿物和脉石不存在一个共同的 K 值，若按同一 K 值来计算，必然会发生错误。为此，下面讨论几种较新的非均匀物质的取样理论。

表 3-1　主要岩矿石的缩分系数 K 值

岩矿石种类	K 值
铁、锰（接触交代、沉积、变质型）	0.1—0.2
铜、钼、钨	0.1—0.5
镍、钴（硫化物）	0.2—0.5
镍（硅酸盐）、铝土矿（均一的）	0.1—0.3
铝土矿（非均一的，如黄铁矿化铝土矿、钙质铝土角砾岩等）	0.3—0.5
锡	0.3
铅、锌、镉	0.2
锑、汞	0.1—0.2
菱镁矿、石灰石、白云岩	0.05—0.1
铌、钽、锆、铪、锂、铷、铯、铷及稀土元素	0.1—0.5 一般用 0.2
磷、硫、石英岩、高岭土、粘土、硅酸盐、萤石、滑石、蛇纹石、石墨、盐类矿	0.1—0.2
明矾石、长石、石膏、砷矿、硼矿	0.2
重晶石（萤石重晶石、硫化物重晶石、铁重晶石、粘土重晶石）	0.2—0.5

注：脉金样品由于其特殊性不宜采用表（3-1）的 K 值。

本表摘自：地质矿产部，《岩矿分析碎样规程》（试行）1989 年。

2. Pierre Gy 取样公式

Pierre Gy 提出的取样公式为：

$$S^2 = Gu^3/w \tag{3-3}$$

式中，S 为标准偏差；w 为所需样品质量（g）；u 为最大颗粒的粒径（cm）；G 为 Gy 取样常数。

Gy 的取样常数 G 是一些因子的乘积

$$G = fgmb \tag{3-4}$$

式中，f 为形状因子；g 为颗粒大小的分布因子；m 为矿物的组成因子；b 为解理因子。

因此可将（3-3）式表示为：

$$S^2 = fgmbu^3/w \tag{3-5}$$

具体来说：

f 是颗粒体积与刚好通过同样筛孔的颗粒的立方体的体积之比。f 值变化范围很大，从形状来看，一般饭状或片状颗粒的 f 值为 0.1，而球形颗粒的 f 值则为 0.52，理想正方体颗粒的 f 值为 1。除金矿 f 值为 0.2 以外，其他矿石的 f 值为 0.5。

g 是指在粒度分级中通过筛孔以后的颗粒大小的范围。颗粒未分级前 g 值一般在 0.1—0.35 之间，平均值为 0.25；颗粒分级后 g 值即上升至约 0.8；若具有相同大小的颗粒则 g 值为 1。

m 可用下式来表达：

$$m = \frac{(1-a/x)^2}{a/x} \times \text{矿物比重} + (1-a/x) \times \text{脉石比重} \tag{3-6}$$

式中，a 为矿石粒级；x 为矿物含量。m 与矿石粒度有极为密切的关系，其变化范围为 0.3—3000，粒度越小，m 值越大。当有用矿物的密度较大时，上述关系更为明显。

b 与脉石中解理出矿物的比例有关。解理因子可建议为：

$$b=\left(\frac{\text{待测成分颗粒的平均直径}}{\text{混合物中最大颗粒的直径}}\right)^{1/2}$$

假若矿物在粉碎过程中完全解理，b 值就接近于 1。

Pierre Gy 用实验方法估计了这 4 个因子 f、g、m、b。G 是一种物质（矿石）的特征常数。即是，含有少量有用成分 X 的颗粒物质其取样量应依赖于：质点的形状；质点大小的分布；在二元混合物中矿物的组成因子；X 从脉石中解理出来的程度（注：脉石是矿石，如方解石、石英、重晶石、氟石等中的土质部分）

若对颗粒物质进行重复测定和估计就可以确定 Gu^3 的乘积。从（3-3）式可以看出：当取样标准偏差为 S 时，则可算出所需样品重 w；反之亦然。

3. Ingamell 和 Switzer 取样理论

Ingamell 和 Switzer 是假定样品是二元混合物，在这样的条件下导出以下取样公式：

$$w = K_t/R^2 \qquad K_t = R^2w \tag{3-7}$$

式中，w 为取样量（g）；R 为相对取样标准偏差（%）；K_t 是取样常数（g）。K_t 是在保证置信水平为 68%、取样不可信度不超过 1%时的样品质量（g）。

K_t 可以用下式来求得：

$$K_t=\frac{(K-L)(H-L)\ u^3d}{K^2}\times 10^4 \tag{3-8}$$

式中，K 为待测组分 X 总的含量（%）；H 为待测组分 X 的高含量（%）；L 为待测组分 X 的低含量（%）；u 为颗粒的粒径（cm），即筛目大小；d 为待测组分 X 的高含量的密度。

（3-8）式是在假定样品是二元混合物，其中各个颗粒的体积都等于 u^3（cm^3），并且已经充分混合过的条件下导出。

K_t 也可以用实验方法求得。具体的方法是：取一系列重为 w(g)的样品，对其中 X 含量进行 N 次测定，按下式来算出 K_t

$$K_t = R^2w = \frac{\Sigma(x_i-\bar{x})^2}{(N-1)\bar{x}^2}\times 10^4w = \frac{(100S)^2}{\bar{x}^2}w \tag{3-9}$$

式中，S 为标准偏差；$\bar{x}$ 是 N 测定结果的平均值；x_i（$i=1, 2, \cdots\cdots N$）是第 i 次的测定结果。

例3.2：取 Au 的标准参考物质10个，每一个重均为15.00g，其测定结果（$g\cdot t^{-1}$）为：16.17、16.48、16.48、16.17、15.86、16.17、16.17、16.17、16.17、16.48，根据以上实验结果求出 K_t。

解：由测定结果求出 $\bar{x}=16.20$

根据 $S=\sqrt{\frac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{N-1}}$ 可以算出 $S=0.17$

按（3-9）式 $K_t=\frac{(100S)^2}{\bar{x}^2}w=\frac{(100\times 0.17)^2}{16.20^2}\times 15.00=16.52g$

按计算 Au 的标准参考物质的 K_t 为 16.52g，其含意是在置信水平为 68%，要使取样的不可信程度不超过 1%，则子样至少取 16.52g。

4. Visman 取样理论

Visman 取样方程是表示：取样的方差是取样、缩分和分析的不可测误差方差的总和，即：

$$S^2 = A/W + B/N + (SE)^2 \tag{3-10}$$

式中，W 为 N 次测定取样量的总和；S 是当取样重为 $w=W/N$ 时，N 次测定的平均误差；SE 是缩分和分析的不可测误差的乘积；A 是均匀常数；B 为缩分常数；A/W 是由块金效应（hugget effect）所引起的随机方差项；B/N 是由于大规模的缩分所引起的缩分方差项；

$(SE)^2$ 是不可测的方差项。

Visman 取样常数 A 和 B 可由下式来计算：

$$A = \frac{w_1(S_1^2 - S_2^2)}{(1 - 1/Q)} \tag{3-11}$$

$$B = S_1^2 - A/w_1 = S_2^2 - A/w_2 \tag{3-12}$$

式中，S_1 和 S_2 是分析两组样品重分别为 w_1 和 w_2 的标准偏差；$Q = w_2/w_1$。

上述 4 个权威的取样理论可以分为两类：一是以最大颗粒的粒径为依据，直接引进经验因子；一是先假定样品都是颗粒大小均匀的二元混合物，使用两项分布原理推导公式，然后代入经验的粒径数。这些理论还不够严密，不能从理论上解决取样（缩分）中的颗粒粒径不一致的问题，因此取样理论有待进一步研究。

二、影响取样量的因素

取样的一般原则是，用最小的工作量和最经济的手段获得最能代表总体样品组分的分析试样。当然取样量越大，代表性越好。但取样量大，不符合经济省工的原则。取样量实际是指能够代表总体样品组分的最少的量，确切地说，称为最低可靠质量。影响最低可靠质量的因素很多，主要有以下几个方面：

（1）试样中有用矿物的最大颗粒的直径。有用矿物的颗粒愈大，分散度愈不好，样品的最低可靠质量就愈大。构成样品的矿物共生体及颗粒的物理性质（硬度、粘度及脆性等）都会影响矿样的最大颗粒直径。

（2）矿样中有用矿物的颗粒数。假设矿样在缩分以前已经拌匀，则在缩分后，若有用矿物颗粒越多，其最低可靠质量就越小。

（3）有用矿物的密度。有用矿物的密度越大，则在缩分过程中，就越易集中在矿样的下部，造成有用矿物颗粒分布不均匀，因此，最低可靠质量就愈大。

（4）有用组分的平均品位。在其他条件相同时，矿石中有用组分的平均品位越高，则它在矿中的分布也就越均匀，从而所要采取的样品的最低可靠质量就越小。

（5）化学分析的允许误差。分析结果的允许误差越小，要求分析的精密度愈高，取样量就愈大。

（6）有用组分在矿石中的分布。有用组分在矿石中分布愈均匀，采取有用矿物的机率愈多，代表性愈好，取样量可以减少。

地质试样是一种多组分的多元混合物，仔细研究，认真分析上述因素的影响，有助于正确地理解有关样品的最低可靠质量。

§3-2 试样的加工方法

将原始样品加工成可供物理、化学方法直接测试的分析试样的过程称之为分析试样的制备。本节主要是讨论固体试样的加工。

一、试样加工方法概要

1. 样品加工程序

样品加工一般分以下几个阶段进行：粗碎，中碎，细碎。每个阶段又包括以下几个程序：

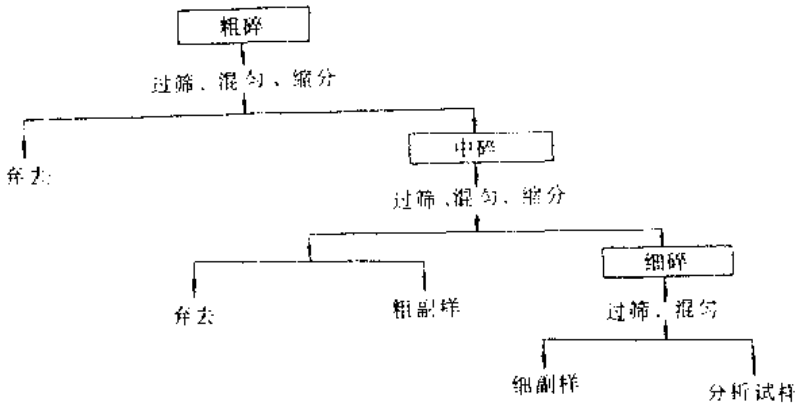


图 3-2 样品加工流程简图

破碎，过筛，混匀，缩分。如图 3-2 所示。

现将各阶段的具体操作简述如下：

(1) 粗碎。粗碎阶段又分为以下几个阶段：

破碎：将矿样通过颚式破碎机破碎；

过筛：全部通过 4 目筛* 或 8 目筛，不允许抛弃，过不了筛的样品再粉碎；

混匀：粗碎过筛的样品用分样器法、环锥法或掀角法混匀；

缩分：混匀后的样品用分样器或四分法缩分。

如通过 4 目筛，最后留样不少于 5kg；如通过 8 目筛，最后留样不少于 1.2kg。

(2) 中碎。中碎阶段又分为以下几个阶段：

破碎：用对辊机或圆盘粉碎机将留下不少于 5kg（或 1.2kg）的样品全部粉碎至 18 目—20 目筛细度；

过筛：中碎的样品全部通过 18 目或 20 目筛（0.84—1.0mm），如不能全部过筛，再进行破碎，直至全部过筛；

混匀：中碎过筛后的样品用掀角法混匀；

缩分：混匀后的样品用四分法缩分并留取粗副样。

(3) 细碎。细碎阶段又分为以下几个阶段：

破碎：将留下的不少于 140g（如通过 18 目筛则应留下不少于 200g）的样品，用圆盘粉碎机或棒磨机全部碎至通过 100 目筛，分取一半作副样，另一半碎至所需细度；

过筛：全部通过所需筛网，不能通过的少量样品用玛瑙研钵研至全部过筛，不允许丢弃；

混匀：将过筛后的样品全部倒在橡皮布上，用掀角法混匀，用作分析正样；

取样：将混匀的细样平铺于分样布上，从不同部位取 10—15g 装瓶，为化学分析样，取 1—2g 装光谱袋，如细度不到 200 网目，可用玛瑙研钵研细，为光谱分析样，其余留作细副样；

烘样：瓶装的化学样，除规定不烘样者外，应在规定温度下干燥 2 小时，然后送交分析。

一般矿石分析的粒度和烘干温度见表 3-2。

---

* 在过筛时所用的筛，其孔径的大小用筛目来表示，筛目在国际上又称筛号，筛目与孔径的对照参见表 3-6。

表 3-2　矿样加工细度和烘样温度

矿石名称	粒度（目）	温度（℃）	矿石名称	粒度（目）	温度（℃）
硅酸盐	160	105	锰、铬	160	105
花岗岩	160	105	石灰石	160	105
闪长石	160	105	白云石	160	105
伟晶岩	160	105	汞	120	60
泥页岩	160	105	岩石、泥岩	160	105
碳酸岩	160	105	物相分析样	100	60
萤　石	160	105	滑石	160	105
铅锌铜	120	80	钙、锡	200	105
铁、镁	200	105	锑	160	80
钼	160	80	单矿物	200	105
铀	200	105	石英砂	200	105
金红石	200	105	粘土	160	105
碳质页岩	160	105	铝土	160	105
钛铁矿	200	105	盐、芒硝	100	60
铬铁矿	200	105	铬镍矿	200	105
黄铁矿	100	60	高岭土	160	105
磷矿	120	105	蛭砂	160	105
石膏	120	55	硼、镁	120	105
油页岩	80	80			

2. 样品加工注意事项

（1）加工前的试样如是潮湿的，则必须风干后，再进行加工；

（2）用适当的粉碎机械进行粉碎，将全部试样粉碎至规定的粒度；

（3）粉碎和缩分时，必须注意不能使试样飞散、变质和混入其他物质；

（4）在采用缩分方法时应满足规定的精度。

3. 样品加工实例

现有原始样品 64kg，粒径为 40mm，加工程序如图 3-3 所示。

二、粉碎

粉碎，特别是细研磨，其目的在于通过粉碎使试样表面积增大，以便在下一步的试样分解中反应迅速和完全，同时也是为了使试样更加均匀。试样研磨得越细越容易分解，但研磨机械磨损对试样的污染也越严重。试样的均匀性不仅对化学分析值有很大影响，而且对仪器分析特别是 X 射线荧光分析的精密度也有很大影响。如果粉碎操作不当，会引起试样组分发生变化，有时还会失去均匀性。

1. 碎样器械

碎样过程的三个阶段，即粗碎、中碎和细碎，所用的器械如表 3-3 所示。分析实验室内简单的试样加工一般都使用乳钵和手锤手工操作。但是，X 射线荧光光谱等仪器分析所用的分析试样，其粒度分布及其重现性对分析结果有影响，最好选用适宜的细研磨装置根据预先确定

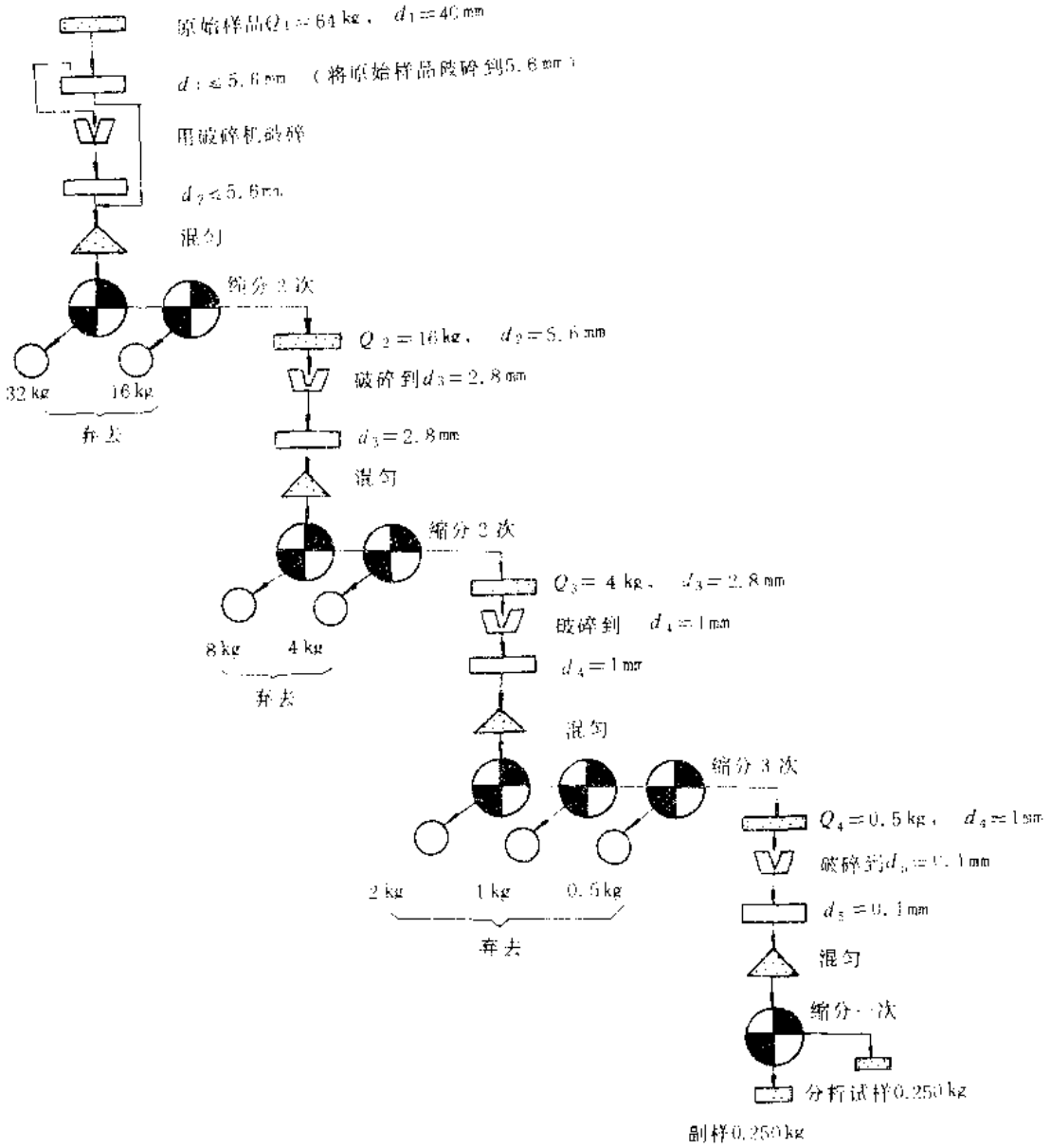


图 3-3　样品加工程序

的条件研磨分析试样。粉碎试样时常用的乳钵分为两类，一类是用来敲碎试样的钢制乳钵，另一类是用来研磨试样的玛瑙、烧结氧化铝乳钵。错误地使用乳钵不仅明显地加大乳钵的磨损，也会因此而加重试样的污染。

加工分析试样所用的粉碎器械应满足以下要求：(1) 不使被粉碎的试样的组成发生变化；(2) 能使粉碎的试样的粒度分布范围尽可能窄；(3) 磨损少；(4) 容易清扫干净；(5) 结构简单，故障少；(6) 能够处理少量试样。

2. 分析试样的量及其粒度

岩石矿物的常量分析，即使取双份试样平行分析一般有 5g 试样也就可以了，制备 10g 左右的研磨试样就足够了。可是，分析微量成分，作多元素全分析或者采用 X 射线荧光分析时，

表 3-3 碎样用器械

碎样阶段	碎样器械	粉碎方式	最大进料粒度（mm）	粉碎后最大粒度
粗碎	颚式破碎机	压缩	200	25mm
		压缩	150	20mm
		压缩	100	10mm
		压缩	70	100μm
中碎	颚式破碎机	压缩	30	3mm
	对辊研磨机	压缩＋扭曲	10	2mm
细碎	布朗研磨机	摩擦－剪切	5	149μm
	道奇颚式研磨机	摩擦－剪切	5	149μm
	制样研磨机	摩擦－剪切	5	149μm
	双辊式研磨机	压缩＋剪切＋扭曲	5	149μm
	旋磨机	冲击	10	149μm
	乳钵	冲击＋摩擦	3	149μm

至少要制备 20—30g 分析试样。虽说应该根据测定成分和分析方法将所用试样粉碎至一定粒度，但普通的化学分析用的试样粒度一般有 100—200 网目就足够了，过细的研磨从试样污染和变质的角度考虑，是有害无益的。

3. 粉碎机械的磨损和试样的污染

在试样的整个制备过程中都会引起试样污染，粉碎研磨过程的污染尤为显著。通常总是希望粉碎器械的材料比被粉碎的试样更硬，但矿物岩石有些比粉碎器械的材料更硬，所以因研磨器材磨损造成的试样污染很显著。例如使用铁制乳钵和研磨机，试样中会混入一定量的铁，使用玛瑙乳钵会混入硅酸盐。用碳化硼作研磨材料，引入的污染较少，这是因为碳化硼的硬度高、磨损少，即使试样中混入少量碳化硼，对一般的化学分析也没有影响。

4. 粉碎引起的试样成分变化

在粉碎特别是在细研磨过程中，因发热、吸水，吸收二氧化碳，以及空气的氧化作用引起某些试样成分变化是常有的事。如试样结晶水和吸附水分的变化，氧化钙试样的一部分变成氢氧化钙或碳酸钙，氧化亚铁被氧化为三氧化二铁等就是具体的例子。

研磨试样一般都会引起其水分的变化，对水分减少的解释是因研磨局部发热所致，对水分增加的解释是研磨加大了试样的表面积从而增强了吸附能力。表 3-4 中列出了研磨过程中试样结晶水的变化情况。

表 3-4 研磨引起结晶水变化

试样	研磨前结晶水含量（%）	研磨 2 小时后结晶水含量（%）	结晶水的变化
硫酸镁	51.85	43.30	−8.55
磷酸钠	58.61	56.76	−1.85
钾明矾	45.47	44.98	−0.49
氯化钡	14.95	17.06	+2.11

表 3-5　研磨引起的水分和氧化亚铁的变化

试样名称	最大粒度（mm）	研磨条件			H_2O（%）		FeO（%）
		研磨量（g）	研磨气氛	研磨时间（min）	−105℃	+105℃	
玄武岩	0.08<150 目	未研磨			0.24		7.08
		4	无水乙醇	30	0.34		7.11
		4	空气	30	0.32		7.12
		4	空气	30	0.83		6.9
花岗岩	0.11<120 目	未研磨			0.03	0.24	2.00
		4	无水乙醇	120	0.32	0.64	2.03
		4	空气	120	0.67	0.72	1.86
闪长岩	0.08<150 目	未研磨			0.07		3.59
		4	无水乙醇	120	0.32		3.47
		4	四氯化碳	120	0.48		3.31
		4	水	140	0.53		3.40
		4	空气	120	0.54		3.34

各种火成岩在不同研磨条件下试样水分和氧化亚铁含量的变化见表 3-5。

从表 3-5 中的数据可知，细研磨会使火成岩试样的水分增加，但对于含有结晶水的试样，结晶水损失的量与吸收水分的量并不相等。处理有关岩石矿物试样，特别是细研磨粘土、石膏一类试样时，水分的变化也是极其复杂的。制备测定水分、灼减量的试样，以及处理含有结晶水的试样时，究竟粉碎至何等程度为宜是一个重要的问题。

在空气中研磨试样，其中的易氧化成分会被空气氧化。岩石及矿石试样研磨 2 小时，其中的氧化亚铁有 20—30%被氧化，最严重时达 40%。

三、缩分

为了获得 20—50g 供分析用的细粉试样，在粉碎研磨的前后乃至研磨过程中都需要缩分。颗粒较大的试样通常采用四分法，有时也可采用铁锹交互法缩分。试样量太大不便人工处理时，最好选用偏差最小的机械缩分器。例如，旋转圆锥分配器、斯奈德分配器、旋转试样分配器、跌流式取样器、带有漏斗螺旋四分器、抽样缩分器和二分器。

在研磨过程中常常将合乎要求的细粒筛出，继续将大颗粒部分磨细，直至全部通过筛网为止。常用筛子的筛号及孔径对照见表 3-6。

为了避免筛子材料对试样的污染，最好选用塑料框尼龙筛网的筛子。

四、干燥

干燥大体上分为二种，一种是试样制备过程中的干燥，送来的试样太湿影响粉碎研磨，需要进行预备性干燥处理；另一种是为了彻底除去试样中的水分，对于已经研磨到所需粒度的试样进行干燥。预备性干燥一般是将试样摊开使其自然干燥，也可以放入烘箱内加热至 90℃干燥。试样的干燥程度以不妨碍试样的研磨操作为准，并不要求完全干燥。研磨后的试样通常要求在烘箱内干燥，烘干温度一般恒定在 105—110℃之间。如果加热会使试样变质或分解，应放在干燥器内在室温下干燥。

表 3-6 筛号及孔径对照表

筛号	筛的孔径（mm）	网丝直径（mm）	筛号	筛孔径（mm）	网丝直径（mm）
3	6.35	1.60—2.11	40	0.42	0.23—0.33
3	5.66	1.28—1.90	45	0.35	0.20—0.29
4	4.76	1.14—1.68	50	0.297	0.170—0.253
5	4.00	1.00—1.47	60	0.250	0.149—0.222
6	3.38	0.87—1.32	70	0.210	0.130—0.187
7	2.83	0.80—1.2	80	0.177	0.114—0.154
8	2.38	0.74—1.20	100	0.149	0.096—0.125
10	2.00	0.68—1.00	120	0.125	0.079—0.103
12	1.68	0.62—0.90	140	0.105	0.063—0.087
14	1.41	0.56—0.80	170	0.088	0.045—0.061
16	1.19	0.50—0.70	200	0.074	0.039—0.052
18	1.00	0.43—0.62	230	0.062	0.035—0.046
20	0.84	0.38—0.55	270	0.053	0.031—0.040
25	0.71	0.33—0.48	325	0.044	0.03—0.035
30	0.59	0.29—0.42	400	0.037	
35	0.50	0.26—0.77			

干燥处理必须注意的是绝对避免试样成分的分解或变质，哪怕是稍有分解或变质也不允许。干燥温度过高、时间过长，都会引起试样成分的分解或变质，如失去结晶水、试样成分被空气氧化以及试样吸收二氧化碳等。试样磨得越细这种变化越大。干燥石膏、粘土、石灰石等试样必须特别注意。放入干燥器干燥时，要选择合适的干燥剂，不仅要考虑到干燥剂的吸湿能力，还必须考虑到吸湿速度和干燥剂是否与试样反应等因素。表 3-7 中列出了常用干燥剂的性能。

研磨好的试样烘干后应装入适宜的瓶子内密封，或者放在干燥器内，防止吸收水分和二氧化碳。

表 3-7 常用干燥剂比较

干燥剂	吸湿能力	吸湿容量	吸湿速度	空气中残留水分（$mg \cdot l^{-1}$）
五氧化二磷	1	2	1	2×10^{-5}
浓硫酸	2	1	2	0.003
氧化钙	4	3	3	0.14—0.25
硅胶	3	4	4	0.006

注：按 1 至 4 的顺序表示吸湿能力、容量、速度由大到小

§3-3 特殊样品的加工

1. 黄铁矿和测定亚铁样品的加工

细碎时，最好将通过 0.84mm 或 1.00mm 筛的试样直接用棒磨机细碎。如用圆盘机细碎时，不能将磨盘调得太紧，以免磨盘发热引起样品变化变质。如加工时间长，引起磨盘发烫时，必须将磨盘冷却后再继续加工。样品只需通过 0.149mm（100 目）筛，但测定亚铁的铬铁矿因难于溶解，需过 0.074mm（200 目）筛。亚铁样品不烘样。黄铁矿副样应装入玻璃瓶中保存。

2. 玻璃及陶瓷原料所用的石英砂、石英岩、高岭土、粘土、瓷土等样品的加工

这类样品中铁的含量是确定矿石质量好坏的主要指标。在工业利用上，对铁的含量有严格的要求，制样过程中不能使用铁制工具，以免引进铁质。如果样品量少可直接用玛瑙罐行星式球磨机或玛瑙钵三头研磨机磨细，如样品量多，需用钢质或玛瑙制成的工具加工，或用翡翠磨盘细碎，或根据不同条件采用其他代用办法进行碎样。

3. 金矿（包括贵金属矿）分析样品的加工

金及贵金属元素在矿石中常成自然金属存在，分布不均匀，具有延展性大、比重大、硬度低和含量低的特点。要想加工出能够满足要求的粒度（小于 0.074mm），并对原样有代表性，又是均匀的分析样品，则难度较大，其中尤以金矿样品为典型代表。

金矿分析样品的加工应根据自然金在样品中粒度的分布情况而制定不同的加工流程。根据金矿样品中自然金的粒度及不同粒度所占比例不同，可划分四种类型样品进行加工。

（1）微细粒型。金的粒度全部小于 0.07mm，属易加工试样，可按一般岩矿样品加工。K 值（见 3-2 式）采用 0.2—0.4，分析取样量 10—20g。

（2）中粒型。金的粒度小于 0.07mm 占 80%以上，0.07—0.03mm 占 20%以内，属可加工试样，不应使用对辊机，而用圆盘细碎机。第一次缩分时试样粒度应小于 0.84mm，缩分后的样品不得少于 500g，分析取样量 20—30g。

（3）粗粒型。金的粒度为 0.07—0.3mm 占 20%左右，0.3—0.5mm 占 10%左右，其余为小于 0.07mm，属难加工试样，一般不应使用对辊机，并应通过试验确定第一次缩分的粒度。缩分后的样品不得少于 500g 并全部用圆盘细碎机碎到小于 0.177mm，并反复一次，然后再进行棒磨。分析取样量不应少于 30g。

（4）巨粒型。金的粒度大于 0.3mm 占 30%以上，而小于 0.07mm 占 70%以内，属极难加工试样，应同（3）一样进行试验。缩分后的样品不得少于 500g 并全部用圆盘细碎机碎到小于 0.149mm，并反复 2—3 次，然后再进行棒磨。分析取样量不应少于 40g。

金的脉石是较软的矿物时，除按上述流程加工外，同时应定量加入基本不含金的石英岩或石英砂，以增加试样的自磨作用。零星个别样品，在没有进行试验以确定其金粒度分布情况下，一般可采用中粒型金矿的加工手续，第一次缩分时试样粒度应小于 0.84mm，缩分后的样品不得少于 500g，分析取样量为 30g。

自然金粒度的测定可用少量样品在试样颗粒直径 1mm 左右缩分，取一半样品进行人工重砂试验求得。

对含较粗金粒的样品，也可增加对辊机中碎，过筛拣出筛上金粒，交分析人员以热稀硝酸洗净后烘干称重，计算其含量。对较细的金粒也可采用玛瑙研钵中同矿粉一起研磨，直至

能全部过筛。所有过筛都应检查筛上有无金粒、金片，发现后应拣出进行上述处理。

加工后的样品是否均匀并具有代表性，可采用以下办法确定，即取一定数量的样品在第一次缩分时，将应弃的一份样品保留，在正样加工完成后，采用与分析样品相同手续进行加工．最后根据分析结果的精密度判断加工样品的均匀性和代表性。

4．岩盐、芒硝、石膏样品的加工

由于芒硝极易失水（芒硝的结晶水很不稳定，当温度达32℃时，即开始失水），石膏中的结晶水也不稳定（在70－80℃时，就开始部分失水，温度上升到107—150℃时，即可变为含半个结晶水的烧石膏），岩盐样品中又常有芒硝和石膏等矿物，因此，对于芒硝、岩盐和含有芒硝、岩盐的石膏样品，各项分析结果均应以湿基原样为计算标准。

为了避免样品中水分的损失，样品最好能就地及时加工和分析。若送实验室分析，开瓶后，应立即粗碎，迅速装入干净的搪瓷盘中，称重，然后放入烘箱中，于40—50℃烘6—20小时（样品很湿时还可以延长），烘干后称重，计算样品在此过程中失去的水分百分含量。即

$$w(H_2O)=\frac{\text{原样重}-\text{烘干后样重}}{\text{原样重}}\times 100\%$$

此后，继续按一般样品加工处理，但在碎样和缩分过程中，应尽可能将工作在短时间内连续进行，且样品制好后应尽快装瓶，以免吸收水分。

对不含芒硝、岩盐的石膏样品，加工粒度为0.125mm（120目），55℃烘2小时；对含有芒硝、岩盐的石膏样品，加工至0.125mm后不烘样，立即装入瓶内；对岩盐样品，加工粒度为0.149mm。

上述样品应留粗副样，装入玻璃瓶中，盖严蜡封保存。

5．云母、石棉样品的加工

石棉和云母在工业上的应用，主要取决其物理特性。化学分析的目的是确定其类型，故在取样时应选取纯净而有代表性的样品进行分析。

云母多为薄片或鳞片状，石棉则为柔软的纤维状，样品加工时，可先用剪刀剪碎、然后在玛瑙研钵中磨细，也可以先灼烧使云母变脆、然后粉碎、混匀，但不烘样。一般纯度不高的石棉、云母样品，可按一般样品进行加工，采用棒磨机细碎至粒度0.125mm即可。

6．铬铁矿样品的加工

由于铬铁矿中铬铁比值是评价矿石质量的重要依据，因此在破碎铬铁矿时，应避免铁质混入，最好用高强度锰钢磨盘研至粒度0.177—0.149mm（80—100目），然后分取少量样品用玛瑙研钵研细至粒度0.074mm。

7．沸石样品的加工

沸石样品在中碎全部通过0.84mm筛目后（需留800g左右），分出一半作为副样，另一半再分成两份。一份过筛后作为吸钾分析用样品，另一份加工后作为阳离子总交换容量及化学分析用样品。

（1）吸钾样品。因分析需用粒度为0.84—0.42mm（20—40目）的样品。将样品过0.42mm筛，筛上样品一次不要放得太多，以免小于0.42mm粒度的样品筛不下去。最后筛上粒度为0.84—0.42mm的样品量应少于过筛样品的10%。取筛上样品作为一份正样，筛下样品弃去。不烘样。

（2）阳离子总交换容量样品。将另一份样品细碎至全部通过0.105mm（140目）筛，作为另一份正样。

(3) 化学分析样品。从测阳离子总交换容量的样品中取出一部分细碎通过 0.074mm 筛孔，不烘样，分析后校正水分。

因沸石吸水性很强，副样应装瓶蜡封或放在密封塑料袋中保存。

8. 膨润土样品的加工

膨润土是以蒙脱石为主要矿物组分的粘土类矿物，有强烈的吸水性，能吸收 8 倍体积的水，体积膨胀为 10—30 倍。故膨润土样品难干燥，不宜风干，需在烘箱内烘干。

样品在粗碎前，应在烘箱内于 105℃烘干，然后取出尽快地进行粗碎和中碎。通过 0.84mm 筛后，留副样，装入密封的塑料袋中保存。正样倒入干净的搪瓷盘中，再在烘箱中于 105℃烘干，然后进行细碎（用棒磨机将中碎后的样品细碎至通过 0.074mm 筛，备作可交换阳离子和交换总量、脱色力、吸蓝量、胶质价、膨胀容、pH 值等测试项目用）。

过筛时一次不要装得太多，多分几次过筛，以防样品粘结。

因膨润土极易失去层间水，作 X 射线荧光分析、差热分析及红外光谱用的样品不要烘样，不然会影响分析结果的正确性，要在样品烘干前分取出来。

9. 物相分析样品的加工

物相分析的分析方法主要基于选择适当溶剂和条件使某些矿物与另一些矿物分离，再进行分别测定。因此，样品的颗粒大小对溶解量关系很大，对样品的粒度要求较严，颗粒尽量均匀一致。在加工时不能一次磨细，磨盘也不能调得太紧，应逐步破碎，多次过筛，以免样品出现过细颗粒。一般物相分析样品过 0.149mm 筛，不烘样。如含硫化物高时，应用手工磨碎为宜，或使用棒磨机细碎。

金红石、硅灰石的物相分析样品可过 0.097mm（160 目）筛。

10. 单矿物样品的加工

单矿物是从大量的样品中经过一系列分离富集后，最后在显微镜下挑选出来的纯净的单一矿物，样品很少（特别是稀有元素单矿物），所以在破碎时不能玷污，不能损失，必须在玛瑙研钵中压碎和磨细至 0.074mm，由分析人员自行烘样。

11. 化探样品的加工

化探样品是通过在一定范围内系统采集的天然物质（如岩石、水系沉积物、疏松覆盖物、水、气体或生物机体），用来测定其中某些元素含量或其他地球化学特征，借以发现地球化学异常，进而解决找矿和其他地质问题。由于样品中含指示元素（例如铜、铅、锌、镍、钼、钴等）量极微，因此，样品加工时，不能被铜等有色金属所玷污，在碎样过程中只能使用硅、铝质材料（如玛瑙）为主的工具。

(1) 水系沉积物样品的加工。野外采集后经过初步加工，送交实验室样品质量一般应为 60—100g，粒度应小于 0.250mm（60 目）。1∶20 万或 1∶5 万等不同比例尺的化探样品，要求分析的项目多属痕量元素，应严格防止样品污染，尤其是设备带来的污染。将应加工的已通过 0.250mm 筛的组合样品 60—100g 混匀后，放入烘箱内在＜60℃烘干，小心移入清洁干燥的玛瑙罐或玛瑙钵中，用行星式球磨机或三头研磨机粉碎至小于 0.074mm。不过筛，以防玷污，凭手摸无颗粒感觉为准。每件样品加工完毕后，都必须将用过的工具与设备彻底清扫干净，以防互相污染。

(2) 化探岩石样品的加工。将颚式破碎机（XPC-100×125）出料品调至 2—3mm，样品缓缓倒入颚口，破碎过筛，筛余样再进行破碎，过筛，如此反复直至全部通过 0.84mm 尼龙丝筛后，混匀。缩分出 60—70g 样品直接用行星式球磨机粉碎至小于 0.074mm 供分析用，其

余样品装入塑料瓶中，作为粗副样长期保存。

12. 人工重砂样品的加工

人工重砂分析的目的在于研究和查明各种岩石中的矿物，探明各种扩散晕的各种有用矿物来源，查明元素在岩石中的赋存状态和富集规律，便于寻找原生矿床，并为地质矿体的对比提供必要的资料。碎样加工应尽量分级多次破碎，以保证单矿物晶体完好，加工粒度和加工流程由重砂鉴定人员提出。

13. 组合样品的加工

每个勘探矿区采样分析进行到一定程度，需要一定数量的组合分析样，测定其基本分析项目中未能测定的有益元素和有害杂质。组合样是由几个或几十个单样组合而成，组合的方法是按采样长度百分比计算出每个单样应称取的质量。计算方法为：

单样质量＝单样长度/组合长度×组合样质量（组合样质量不得少于 200g）。

由于组合样粒度细且量多，在分样布上不易混匀。有的样品因存放过久有结块现象，应将磨盘调松，把样品放入机器中先细碎一次，然后选用比原样粉碎粒度粗一点的筛孔过筛，使样品松散，再进行充分混匀、缩分，粉碎至分析所需粒度。

§3-4 地质标准参考物质

使用标准参考物质是保证和评价分析测试质量的重要手段。它广泛应用于仲裁分析、外贸商品检验和产品认证分析，也可用于评价分析方法的准确度、考核分析测试人员的工作质量等等。

在我国，不同时期、不同部门曾称标准参考物质为“标准样品”、“标钢”、“标准物质”、“认证标准物质”等。近来在一些专著中均采用“标准参考物质”（standard reference materials），缩写为 SRM。

世界各国已颁布了多种硅酸盐类岩石及有关标准参考物质，我国的标准参考物质研制已取得显著的成效，迄今为止地质矿产部已被批准的“一级标准参考物质”（即国家标准参考物质）见表 3-8。

一、对标准参考物质的要求

（1）标准参考物质的基体必须与试样的基体相同或大致一致；

（2）标准参考物质中待测组分的含量必须准确已知；

（3）标准参考物质中待测组分的含量应与试样中该组分的含量大体相当。

二、标准参考物质的研制方法

标准参考物质的研制过程有四个重要步骤：制备，均匀性检查，定值，稳定性考察。以下主要讨论制备。

标准参考物质的种类繁多，制备方法也各异。例如冶金标准参考物质通常经过配料、熔炼、铸造、加工、混匀等基本步骤制得；地质标准参考物质需要经过采样、破碎、研磨、筛分、混匀等基本步骤；环境标准参考物质则需经过采样、除去异物、干燥、粉碎、粒度分级、混匀、灭菌等步骤。尽管各类标准参考物质的制备方法不同，在制备过程中都必须注意：

（1）所制备的标准参考物质保证具有很好的均匀性和稳定性。

表 3-8 标准参考物质名称

名 称	编 号	代 码	研制单位
超基性岩	GBW 07101-2	2Q1-2	西安地矿所
铬铁矿	GBW 07201-2	2Cr1-2	西安地矿所
水系沉积物	GBW 07301-12	GSD1-12	物化探所、岩矿测试所
土壤标样	GBW 07401-8	GSS1-8	物化探所、岩矿测试所
岩石标样	GBW 07103-8	GSR1-6	物化探所、岩矿测试所
金标样	GBW 07228-30	GSRAu1-3	郑州矿产所
多金属矿石	GBW 07233-4	GSOCu1-2	武汉测试中心
多金属矿石	GBW 07235-6	GSOPb1-2	武汉测试中心
多金属矿石	GBW 07237	GSOZn1	武汉测试中心
多金属矿石	GBW 07238-9	GSOMo1-2	武汉测试中心
多金属矿石	GBW 07240-1	GSOW1-2	武汉测试中心
岩石标样	GBW 07109-15	GSR7-12	测试所
多金属结核	GBW 07249	GSPN-1	海洋地质所
海洋沉积物	GBW 07313	GSNS-1	海洋地质所

(2) 标准参考物质，特别是那些化学成分类标准参考物，大多是消耗性物质。为了起到在不同空间统一量值的作用，标准参考物质必须有足够的数量，对成批制备的标准参考物质一般应有至少 5 年的储备量。

(3) 要大力发展基体组成有代表性的、成分浓度水平系列化的基准系列标准参考物质，以增加标准参考物质的适应性。制备时应合理安排特性量值变化梯度，以最少品种覆盖整个范围。

标准参考物质的研制是一项费时、费力、耗资大的项目。样品的采集、运输、破碎、混匀、过筛、分装、测试，每一步骤都要在无玷污的条件下进行。由于每组标准参考物质要求使用在 5 年以上，所以每个标准参考物质的重量从数百千克高达数吨。使这样多的样品无污染地粉碎并混合均匀，是一项艰巨而又细致的工作。

标准参考物质的研制同时又是分析方法的综合研究。通过这项工作，能把我国地质和地球化学试样中痕量和超痕量元素的分析技术提高到一个新的水平，并能促使一些高灵敏度、高精密度和高准确度的分析方法研究出来。

图 3-4 是制备岩石标准参考物质过程示例。过程可能因物质种类的不同而不同，但大体的步骤不会有很大的变化。

三、标准参考物质的定值

标准参考物质定值是一项繁重的任务，需要组织各研究机构广泛协作。我国研制第一批水系沉积物标准参考物质时，就联合了全国 48 个水平较高的实验室对标准参考物质的组分进行了测试。

标准参考物质中某元素含量的定值要求至少使用两种原理不同的分析方法进行测试。我国八件水系沉积物标准参考物质用包括中子活化法、火花源质谱、同位素稀释法在内的 17 种方法进行测试（见表 1-1），最后汇集 48 个实验室报出的参与定值的数据就有 11680 个。各元

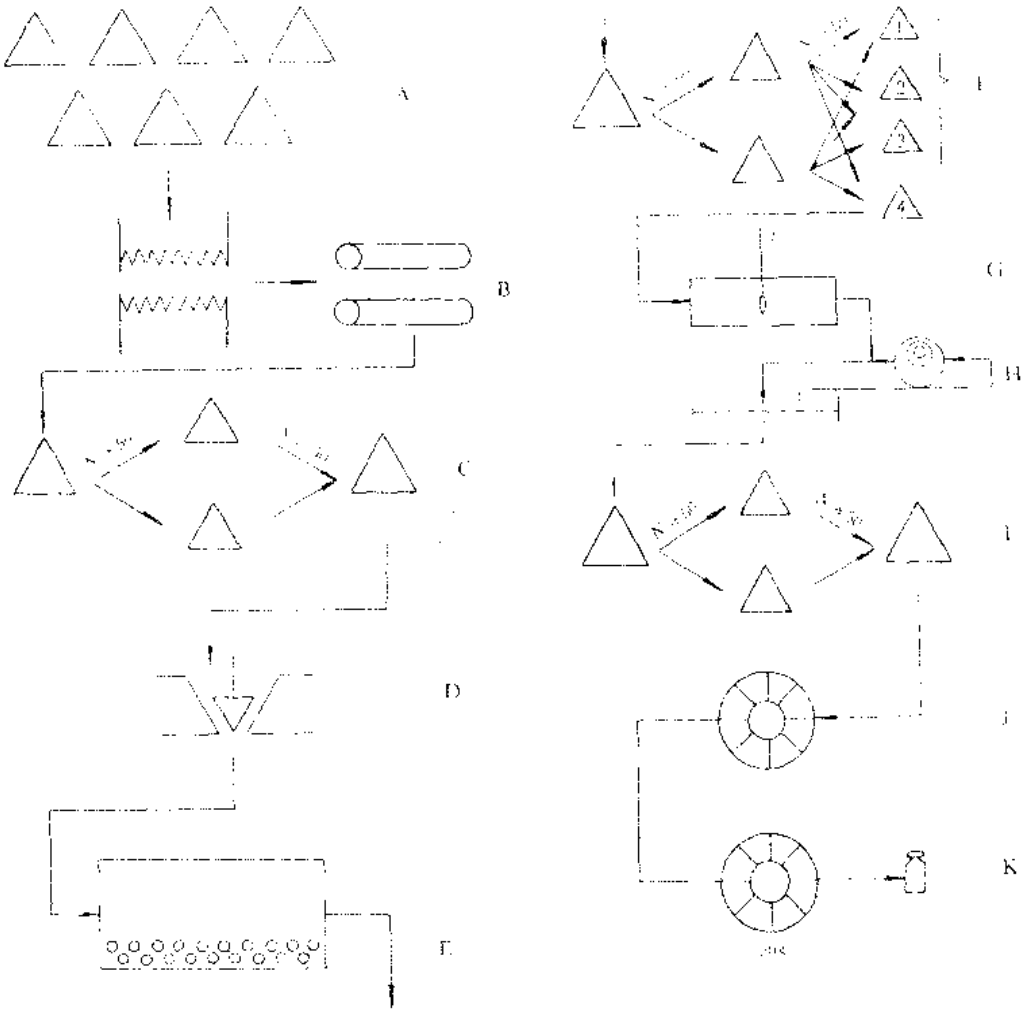


图 3-4　制备岩石标准参考物质过程示例

A—为了制备具有相当代表性的试样，先预选几百千克来自不同矿床的矿样，必要时烘干；B—先在颚式破碎机中破碎，再在辊式破碎机中碎成约 0.64cm 大小的颗粒；C—采用交替铲样工序混合；D—在锥形破碎机中将矿样碎至约 10 目筛大小的颗粒；E—在球磨机中将矿样磨成与常规分析样品大小相近的颗粒；F—采用交替铲样工序将样品分成 4 份，随意抽取其中 1 份进行下一步工序，其余 3 份留存；G—试样在合适的温度下烘干；H—将筛孔调到与常规样品粒度大小相近，筛分样品，筛上样品再循环通过球磨机直至全部过筛；I—采用交替铲样工序混合；J—采用旋转式分格缩分铲将样品分成粒度相同的 16 份；K—采用更小的旋转式分格缩分器，对每一份样品进行重复操作，直到缩分出所需要的量。缩分时分出试样不应太多，一般不多于 50g

素含量的定值是应用数据处理方法进行的。某标准参考物质某元素的测试数据汇集后，先制出离群值，计算出算术平均值、几何平均值、选择平均值（在 $\pm\sigma$ 内的数据平均值）、众值及中位值，再按某一规则计算出元素的可用值（推荐值）。可用值经国家标准局公布后，具有法律效力，它是商品检测、仪器质量、环境污染、质量管理发生争执进行仲裁等的主要依据。

元素推荐值是某一时期分析水平的体现，并不是元素含量的真值。随着分析技术的进步，某些元素的推荐值可能要进行修正。例如美国 1951 年公布的 W-1 标准参考物质到 1983 年先后修正了 6 次，各元素的定值在这 32 年间都发生了一些变化（见表 3-9）。

表 3-9 辉绿岩分析结果汇集

	Schlecht and Stevens (1951) $\bar{x}$ (CV%)		Ahrens (1951)	Stevens and Niles (1960)	Fleischer and Stevens (1962)	Ingamells and Suhr (1963)	Fleischer (1965)	Flanagan (1973)	Abbey (1983)
SiO_2	52.41	(0.7)		52.54	52.72	52.62		52.72	52.72
TiO_2	1.04	(23)		1.07	1.07	1.08		1.07	1.07
Al_2O_3	15.19	(5.6)		15.05	14.87	14.95		15.02	15.02
Fe_2O_3	1.75	(55)		1.41	1.41	1.38		1.40	1.40
FeO	8.56	(8.1)		8.75	8.75	8.72		8.73	8.73
MnO	0.18	(41)		0.16	0.16	0.17		0.17	0.17
MgO	6.54	(7.2)		6.64	6.63	6.53		6.63	6.63
CaO	10.97	(1.6)		10.98	10.98	10.93		10.98	10.98
Na_2O	2.07	(10.2)		2.07	2.07	2.15		2.15	2.15
K_2O	0.70	(25)		0.64	0.64	0.63		0.64	0.64
H_2O	0.57	(41)		0.53	0.53	0.45		0.53	0.53
CO_2	0			0.05	0.05	0.07		0.06	0.06
P_2O_5	0.13	(36)		0.14	0.14	0.14		0.14	0.14
F					0.020?		0.025?	0.025	0.025
S	0.018	(118)			0.014		0.013	(0.012)	(0.012)
total	100.13			100.03	100.05	99.82		100.28	100.28
Ba (ppm)	340	(46)	300		225	130	180	160	160
Be			0		0.8	1	0.8	(0.8)	(0.8)
Ce							25?	(23)	(23)
Co			29		52?	44	50?	47?	47?
Cr	140	(50)	120		120?	110	120?	114?	115?
Cu			93		110?	110	110?	110	110
La			(11)		30		20?	9.8?	9.8?
Nb					10		10	9.5	9.5
Nd							17	15	15
Ni			90		80?	76	78	76?	75?
Pb			4		8?	6?	8?	7.8	7.8
Rb			39		22?	20	22	21	21
Sc			33		33?	34	34	35.1	35?
Sm					5.1		5	3.6?	3.6?
Sr	310	(127)	270		220? 175?	180	180?	190	190
Ta					0.7		0.7?	0.50	0.50
Th					2.4?		2.4?	2.42	2.4
U					0.52?		0.52?	0.58?	0.58?
V	400		210		240?	250	240?	264?	260?
Y					35?	19	25?	25	25
Yb					3	3.0	3	2.1	2.1
Zn			88		82?	110	82?	86	86
Zr			81		100?	160	100?	105	105

All data recalculated on a dry basis.

主要参考文献

〔1〕 W. M. Johnson and J. A. Maxwell, Rock and Mineral Analysis 2nd, Wiley, 1981.

〔2〕 C. O. Ingamells and Francis F. Pitard, Applied Geochemical Analysis, Wiley, 1986.

〔3〕 P. J. Potts, A Handbook of Silicate Analysis, Chapman and Hall, 1987.

〔4〕 林玉瑞，岩矿测试通讯，(2)，15，1988。

〔5〕《岩石矿物分析》编写组，岩石矿物分析（第三版），第一分册，地质出版社，1991。

第四章　地质试样的分解

§4-1　概　　述

如何分解地质试样，是岩石矿物分析工作者进行分析时必须考虑的问题之一。

分解试样的主要任务，是将试样中待测组分全部转变为适于测定的形态。通常分解试样后，可使试样中的待测组分以可溶盐的形式进入溶液，也可以使其保留在沉淀之中，从而与某些其他组分分离，有时也可以使其以气体形式导出。

根据试样的结构、组成等特性，试样分解有水溶、酸溶、熔融、烧结、热分解、升华等方法。其中最常见的分解方法是将试样经过处理后，使待测组分转移到溶液中。溶液的主要优点是它具有良好的均匀性。因此，即使分取微升级的试液，它仍能代表原溶液的组成。大部分现代分析测试方法，例如火焰原子吸收光谱法、等离子体光谱法、高效液相色谱法、流动注射分析等方法，测定时仍需将待测组分转移到溶液中。

一、分解试样的一般要求

在分析过程中，对试样的分解一般要求如下：

（1）试样应完全分解。试样分解完全，是正确进行分析的先决条件。为此，要选择适当的分解方法，控制适当的温度和时间，并仔细观察试样是否分解完全。在处理后的溶液中，不应残留有原试样的细屑或粉末。必要时，可以将未分解的残渣用光谱或化学分析方法进行检查，确定残渣中是否含有待测组分。还可以通过实验，找出适当的溶剂（熔剂），确定试样分解完全所需的温度、时间等条件。

（2）在分解试样的过程中，防止欲测组分的损失。例如，在测定磷灰石中的五氧化二磷时，不能单独用 HCl 或 H_2SO_4 分解试样，而应当以 $HCl+HNO_3$ 或 $H_2SO_4+HNO_3$ 的混合酸，否则，部分磷将生成磷化氢（PH_3）挥发而损失，使结果偏低。又如，在用盐酸分解铁矿时，温度不宜太高，否则可使 $FeCl_3$ 部分挥发。

（3）在分解试样的过程中，不能引入含有欲测组分的物质。例如，在测定含磷矿石中的磷时不能用硫、磷混合酸来分解试样；测定硅酸盐中钠的含量时，不能用 Na_2CO_3 作熔剂；等等。因为这些溶剂或熔剂本身就含有欲测组分。

在分解试样时，还要防止加入溶剂（熔剂）中的杂质引入欲测组分的影响。例如，在分析超纯物质中的杂质时，所用的溶剂必须事先提纯，因为市售的二级试剂中所含的不纯物，往往已大大地超过了超纯物质中欲测组分的含量。

在分解试样时所用的容器如坩埚、烧杯等也可能引入欲测组分。

（4）分解反应后的产物不应影响以后欲测组分的测定。例如用碘量法测定铜时，若用 HNO_3 分解试样，则溶液中将会引入 HNO_3，它能氧化 I^- 而释放出 I_2，干扰铜的测定，必需将

HNO_3 赶尽。

(5) 所采用的分解方法应迅速而有效，不应侵蚀容器，最好也不要使用特殊设备。

(6) 即使是相当惰性的盐也要尽量少加。

二、试样分解过程中的误差来源

从理论上讲，固体试样在分解过程中误差的来源有以下几个方面：

1. 待测元素及其有关组分分解不完全

最大的误差来源于试样的分解不完全。由于试样中各种物质与溶剂（熔剂）的作用不一样（这种作用也与选择的溶剂或熔剂种类有关），使得试样分解不完全。有些物质如立方氮化硼、碳化硅、黄晶等即使在高温高压下，也不能被酸完全分解。试样是否分解完全常与该试样中待测物质的晶体结构、表面积和孔隙大小有关。

2. 待测组分因形成挥发性物质而损失

有些元素能以氢化物、氧化物以及卤化物形式挥发。尤其是在加热溶解或高温熔融时，试样中待测组分可能与溶剂或熔剂作用生成挥发性物质而损失。

3. 难溶性化合物的形成

难溶性化合物的形成使固体颗粒的溶解复杂化了。不同的元素在形成难溶物时，其组成随含量不同和分解条件的改变而发生变化。具有表面活性的难溶性化合物的表面常能与溶剂和溶质发生进一步的反应，使待测组分在溶液与难溶物表面之间形成浓度梯度分布，造成试样溶液中待测物质的浓度的变化。

在用酸分解试样时，难溶物主要有 $BaSO_4$、$PbSO_4$、AgCl 以及复杂的铝氟化合物、磷酸钛、磷酸锆和硅酸凝胶等。具有表面活性的硫酸钡不仅使钡的测定变得复杂化，而且影响铅的测定；用硝酸分解硫化矿时，由于氯化物的存在影响银的测定；用氢氟酸来分解硅酸盐时，由于形成复杂的铝氟化合物使测定造成困难；磷酸钛的形成是测定磷灰石中钍的负误差的主要来源；在分解硅酸盐时析出硅酸凝胶即使在强酸介质中也会吸附 Sn、Ti、Zr、Nb、Ta 的化合物。

4. 复杂的可溶性化合物的形成

在分解试样时若使用了氢氟酸和磷酸，试液中残留的氟离子会掩蔽某些金属离子，对螯合滴定和分光光度法测定 Zr、Ti、Al 和其他元素产生干扰。磷酸盐和聚磷酸盐的干扰作用也与此类似。

5. 与容器反应造成的污染

因与容器发生反应而产生的污染，在痕量分析中影响尤为严重。

最大的影响是在熔融过程中产生的。在使用熔融分解法时，特别是在使用过氧化钠时，其污染和损失十分严重，为此，在痕量分析中应限制使用过氧化钠这类熔剂。

制备痕量分析溶液常使用石英、玻璃碳和聚四氟乙烯器皿，通常也不使用熔融分解法，最好在封闭体系中用纯酸来溶解试样。

6. 溶解过程中待测组分氧化态变化

分解试样时，变价元素因与溶液中其他组分相互作用或大气中游离氧的影响，引起氧化态的变化，如Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)、Mn(Ⅳ)/Mn(Ⅱ)、U(Ⅵ)/U(Ⅳ)、Ti(Ⅳ)/Ti(Ⅲ)、Ce(Ⅳ)/Ce(Ⅲ)，而影响某些组分的测定。可以选择适当的分解条件来抑制或消除其影响。

7. 空白值的影响

空白值是由于试剂杂质、实验室空气的污染以及容器壁上浸取物所引起的。用高灵敏度的分析方法可以测定酸中杂质的含量。在封闭系统中用酸来分解试样，酸的用量较少，也避免了与空气接触，因此空白值显著降低。但有时使用封闭系统仍不能满足高纯物质的分析。用酸蒸气来分解试样，可获得最小的空白值。熔融分解法的空白值受熔剂纯度、分解温度、坩埚的材料等的影响，其值变化很大，分析工作者应特别注意。

三、分解试样时常用容器材料

关于容器材料曾在§2-1中讨论，以下就分解试样时，所用容器材料的有关问题进一步讨论。

分解试样的误差来源之一是实验室器皿。例如，在用浓酸溶解试样时，就会伴随玻璃组成的引入，用熔融法分解试样时，熔剂也会侵蚀坩埚，使空白值增大和波动。

分解试样时容器材料的选择取决于被测物质的组成及要分析的项目。对于例行分析使用耐腐蚀的硼硅玻璃、瓷器和石英玻璃容器，常能满足分析要求；测定低浓度的碱金属和碱土金属要使用铂器皿、塑料、石英和玻璃碳器皿；在超痕量分析中只限于使用塑料、石英和玻璃碳器皿。

1. 铂及其合金

用来作分析器皿的金属中，铂无疑是最重要的。事实上任何常用的酸，包括氢氟酸，都不与铂作用，只有在很高的温度下才会受到浓磷酸的侵蚀。有人曾在铂坩埚中将浓HCl、40% HF、浓H_2SO_4和85%H_3PO_4加热至冒烟，结果表明铂的损失量分别为30—80μg、8—11μg、7—10μg、8—9μg。相反，它却很容易溶于盐酸和硝酸（或含有氯化物的硝酸）的混合液，以及氯水和溴水中。对熔融的碱金属碳酸盐、硼酸盐、氟化物、硝酸盐和硫酸氢盐，均具有相当的抗腐蚀能力。采用这些熔剂熔融，应当考虑到铂的损失（十分之几毫克到几毫克）。

许多能与铂形成低熔点合金的金属，如Hg、Pb、Au等在铂器皿中加热会损坏铂器皿。许多非金属（S、Se、Te、P、As、Sb、B、C）同样如此，其中C、S、P在碳化有机化合物或用本生灯火焰加热时，极易损坏铂器皿。

在红热下氢可渗透铂，结果，来自加热坩埚外壁火焰中的氢，就会在坩埚内发生还原反应。因此，加热时，最好使用电炉。

贵金属化合物只要加热，就会分解成单质的金属，因此也绝不能在铂坩埚中灼烧。用碱熔融时，二价铁盐生成的金属铁会与铂熔合在一块，而且很难除去。

铂在空气中灼烧时，有少量呈挥发性氧化物PtO_2的形式损失；在高于1200℃的情况下长时间加热，损失量更明显。

纯铂很软，因而用未合金化的铂制成的器皿很易弯曲或变形。用千分之几到百分之几的铱或百分之几的金或铑与铂制成具有一定强度的合金，来制作实验室器皿较为合适。铂粉与千分之几的ZrO_2、ThO_2或CrO_3烧结制成的合金，强度可大大提高，不过这种合金在高于1100℃下灼烧时，稳定性有降低的趋势，但其化学稳定性并不低于纯铂。近来使用铂与5%的金制成的坩埚，优点是不会被硼酸盐熔融液润湿。

含金90%的金-铂合金器皿，特别适于灰化生物样品，因为这种合金具有高度抗腐蚀能力。但由于其熔点低，约1100℃，因而没有得到广泛的使用。

2. 锆

用锆制成的器皿，它的耐热性强，在温度达100℃时对浓硝酸、50%硫酸和60%磷酸都是稳定的。甚至在高温和加压下，也几乎不受盐酸的腐蚀，这种金属对熔融的氢氧化钠和浓氢氧化钠溶液也是稳定的，然而它却会遭到硝酸盐和硫酸氢盐熔体的腐蚀，在氧化剂存在下用氢氟酸分解试样时，锆的器皿也有腐蚀作用。这种金属特别适用于过氧化物熔融。用含有玻璃碳的锆制器皿十分稳定，就是在500—600℃用过氧化钠熔融时，坩埚也不会被侵蚀。更为普遍使用的一种合金称为"锆锡合金"，其组成是98%的锆、1.5%的锡及少量的铁、铬、镍。

3. 镍

镍坩埚适用于用碱金属氢氧化物和过氧化钠熔融分解样品，也适用于强碱溶液分解样品。镍中一般含有钴和铁，用过氧化钠熔融分解样品时，镍形成黑色的具有活性的氧化镍附着在坩埚的表面，当用盐酸来处理熔融物时放出氯气。

4. 银

银坩埚类似镍坩埚。单用氢氧化钠来熔融分解试样时，银的损失量较大。

5. 铁、钼、钨

铁坩埚主要用于碱金属氢氧化物或过氧化钠熔融分解样品。特别是用于黄铁矿中硫的测定，钼、钨的器皿常用于无机分析中高温处理试样，因为它们的熔点很高，钼的熔点为2610℃，钨的熔点为2996℃。

6. 玻璃碳

玻璃碳是结构致密，硬度大，光泽度好，低孔隙的物质，类似于玻璃。在空气中加热，其表面逐渐被氧化，在400℃以上开始氧化分解，产生一氧化碳和二氧化碳。

玻璃碳是熔融分解法中颇具特色的器皿材料，若使用低熔点的熔剂用玻璃碳器皿可以取得好的效果，若温度过高时，就会造成玻璃碳的损失（表4-1）。

表4-1 熔融时玻璃碳坩埚的损失量[1]

熔　剂	温度（℃）	损失量（%）
KHF_2	500	0.01
$K_2S_2O_7$	500	0.02
NaOH	500	0.04
NaOH	600	0.23
NaOH	700	0.90
Na_2O_2	500	0.80
Na_2O_2-Na_2CO_3（3+1）	500	0.80
Na_2CO_3 或 K_2CO_3	700	4.40
$Na_2B_4O_7$	900	3.20
$Na_2B_4O_7$-Na_2CO_3（2+1）	900	3.90
Na_2CO_3	900	6.00
K_2CO_3	900	8.60

注：熔融10min，熔剂为2g。

含有重金属的重晶石中的硫和其他痕量元素分析，可选用玻璃碳器皿，以碱金属的碳酸盐或它与氢氧化钠和氧化剂的混合物为熔剂。这些熔剂对铂、镍、铁坩埚有强的腐蚀作用，使得空白值较高而干扰测定。使用玻璃碳坩埚将会消除其影响。

7. 石墨

石墨作为坩埚材料最主要的用途是测定金属中的残留氧化物，因为这些氧化物在高温下与石墨反应会还原为一氧化碳和金属碳化物。当温度保持在600℃以下，石墨坩埚可用于氧化性碱性熔体，甚至可在1000—1200℃下用于硼砂熔融。石墨经受轻微腐蚀所产生的CO和CO_2，对大多数分析都不会产生干扰。

石墨坩埚有几个优点：一是可以用感应加热法很迅速地加热；二是不会被某些熔融液（如硼酸锂）润湿，因此这些熔融液能定量倒出；三是不致于引入金属等杂质污染。所以石墨坩埚在岩矿分析中有广泛应用。

8. 熔融石英

熔融石英制成的器皿，在分析化学中多用于特殊要求的情况下。

除氢氟酸、热磷酸和碱溶液外，熔融石英对其他化学试剂均有很强的抗腐蚀能力。用水或酸正常处理一般可浸出约0.5—1mg SiO_2。

熔融石英器皿可在温度高达1100℃，甚至短时间内高达1300℃时使用，虽然这种材料在高温下会失去玻璃光泽。熔融石英的热膨胀系数小，由它制成的器皿，可经受急剧的很迅速的加热和冷却。

熔融石英制作实验室器皿的主要优点在于化学稳定性。此外，分析样品只被一种化合物（SiO_2）沾污，而玻璃和瓷却会释出几种沾污样品的化合物。缺点是比玻璃脆，而且会释出大量的二氧化硅。

9. 各种氧化物

许多金属陶瓷氧化物（例如Al_2O_3、ZrO_2、BeO、MgO）可用来制作坩埚，但是只有氧化铝（例如刚玉）在分析化学上才真正具有实用价值。如果温度不是太高，它抗酸、抗碱性熔体的能力是很强的，但会迅速地被硫酸氢盐熔体所腐蚀。缺点是性脆，而且用这种材料制成的厚壁坩埚非常笨重。

10. 玻璃和瓷

实验室用的玻璃器皿，一般是用硼硅酸盐制作的，由于玻璃暴露在水或蒸气之中，结果就形成了一层二氧化硅凝胶表层，因而大大减慢了各种酸（不包括氢氟酸和碱）对其进一步的腐蚀，因为被酸浸出的成分必须通过这个表层才能向外扩散。实验室玻璃器皿，在沸水里浸泡适当的时间后，损失的Na_2O不超过0.1mg，SiO_2不超过十分之几毫克。通常抗酸腐蚀性都比较好，仅氢氟酸和热磷酸才会产生明显的腐蚀。不过，玻璃器皿不应该与碱溶液长时间接触，因为大量的玻璃成分会溶解。已研制出各种特殊的耐碱玻璃，但是尚未得到广泛使用（例如，71%SiO_2、16%Al_2O_3和12%Na_2O所组成的耐碱玻璃）。

玻璃的其他各种成分也会被浸出，但浸出量一般仅在微量分析时才显得突出。分析操作一般在实验室器皿中进行，试剂往往贮存在抗腐蚀能力较弱的玻璃瓶里，这样可能会带入更多的污物到溶液中。

瓷的成分相当于$NaKO : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 8.7 : 22$这样的分子比值，即它的氧化铝含量比玻璃高得多。在绝大多数情况下使用，都要涂上一层釉。其一般组成为73%SiO_2、9%Al_2O_3、11%CaO和6%碱（Na_2O-K_2O）。分析空白值一般可归因于釉的成分，因为只有通过瓷过滤坩埚过滤的操作，才真正是使溶液与瓷本身接触。

瓷的耐化学腐蚀性要比实验室的玻璃器皿强，但铝的损失量比较大，由于瓷是硅酸盐，当然更易被碱、氢氟酸或热磷酸溶液腐蚀。

瓷的主要优点是可在1100℃高温下使用，如表上釉的话，则可在1500℃的高温下使用。

11. 塑料

现有的许多商用塑料中，聚乙烯和聚四氟乙烯在分析化学中最为重要。

实际上聚乙烯对各种酸（除了冰乙酸和浓硝酸）都是稳定的，但是有几种有机溶剂能腐蚀它。

高压聚乙烯实际上不含微量金属，但用齐格勒（Ziegler）法低压聚合生产的聚乙烯，含有微量的催化剂，如 TiO_2 和 Al_2O_3。

有人建议使用以下方法来洗涤聚乙烯容器：先用EDTA溶液（或10%NaOH加1—2% H_2O_2），然后用1＋1HCl洗涤，或用6mol·l^{-1}HCl或HNO_3煮几小时，继之以水彻底冲洗。

除了氟和液体碱金属外，聚四氟乙烯几乎与所有的无机和有机试剂都不起反应。对气体的孔隙度比聚乙烯小得多，而且工作温度范围相当宽，在300℃以上聚四氟乙烯才开始分解，因而可在250℃下使用。这种材料的缺点是加工困难和热传导系数小，使用这种材料制成的烧杯，在进行加热蒸发时所花的时间，比在玻璃器皿中要长得多。

可用洗涤玻璃器皿一样的洗涤液来处理聚四氟乙烯制成的器皿。对有特殊要求的分析流程，使用前要先把器皿放在3＋1的浓硝酸和浓盐酸的混合液里浸泡2天，再在浓硝酸里浸泡3天，最后用水煮3天多，每天换一次水，这样来进行清洗。聚四氟乙烯制作的管子中的有机杂质，可用19＋1的99%甲酸和30%过氧化氢的混合液来清除。

§4-2 溶解分解法——酸分解法

采用单一种酸或多种酸分解试样的酸式分解方案约有40余种（不包括用量上的差异），占各种分析方案的一半以上。

酸分解法具有如下的一些优点：

（1）不致引入大量对分析进程有妨碍的物质。

（2）各种酸的纯品均较易制得。

（3）经常用作溶剂的几种酸，均较易除掉。

（4）分解时使用的温度较低，对容器的侵蚀极微，较易避免沾污。

（5）便于大批生产，效率较高，也容易实现自动化。

以上这些优点对单矿物及痕量元素的分析特别重要。但酸分解法也存在一些缺点，如对有些试样分解不完全，在分析过程中，有些元素可能挥发或形成难溶盐等。

当试样不能溶解或溶解不完全时，才采用熔融的方法。

一、酸分解法的理论基础

酸分解矿物试样近年来人们从理论上进行了一些探讨性的研究，但还不系统、深入。用理论推断的结果和实际的分解情况差距较大。例如，利用平衡常数判断酸的选择性溶解时，由于缺少天然矿物的溶度积常数造成用理论推导与实际情况相差很大。又如，从晶格能来看磁铁矿和赤铁矿、白钨矿和黑钨矿有极其相似的化学性质，但用酸来分解试样时，他们之间的溶解性差距很大。这说明理论推导的结果只能提供矿物试样分解的可能性。

从动力学的观点来看，影响溶解过程的因素有：溶剂浓度、反应温度和时间等。

这些因素和溶解速度的关系，可由固-液反应扩散理论的基本公式来描述：

$$\mu = \frac{DS}{V\delta}\Delta c \tag{4-1}$$

式中，μ 为溶解速度；D 为扩散系数；S 为矿物的表面积；δ 为扩散层厚度，即矿物表面饱和溶液层的厚度；Δc 为扩散二方的浓度差；V 为溶液的体积（可以理解为溶液的稀度）。

各因素对溶解过程的影响分析如下：

1. 矿粒的表面

由（4-1）式知

$$\mu = k' S_e \tag{4-2}$$

式中，μ 为溶解速度；k' 为常数，表示给定物质的特性；S_e 为矿物的有效面积。

从上式可以看出，矿物的有效表面积越大，溶解速度越快。

2. 扩散层的厚度

由于矿粒表面上的化学反应进行很快，溶解开始的短时间内，矿粒表面即形成饱和溶液层。这一饱和溶液层由溶解物的分子或溶剂与溶解物反应后生成的分子组成，又称之为扩散层。如图 4-1 所示。

在溶解时，溶剂的分子必须穿过扩散层，才能到达矿物表面上进行反应。当反应的界面不变时（实际上是变化的，但在瞬间，可认为是不变的），反应速度主要取决于溶解过程的扩散速度。扩散作用是一个自发过程，其最终结果是各部分浓度趋于一致。溶解速度取决于生成物（或溶质）在扩散层中的浓度 c_H 和其在整个溶液中的浓度 c_P 之差。

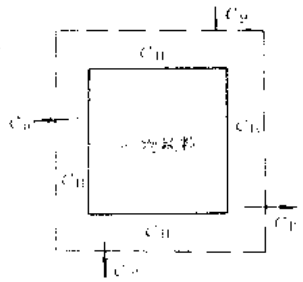


图 4-1　矿物溶解示意图

3. 溶解过程的温度

当温度以算术级数增加时，反应速度以几何级数增加。这个规律完全适用于受矿粒表面上化学反应速度控制的多相反应。温度对固－液反应速度的影响如下：

（1）当温度升高时，扩散系数变大，从而扩散速度加快，亦即温度升高，溶解速度加快。

（2）温度升高促使矿物晶格中离子间的引力减弱，使溶解速度增加；温度升高也能促进分子活化，使活化分子在反应体系中的百分数增加，显然可以加快反应速度。

（3）温度升高还能使扩散层的厚度减小，促进了扩散。

因此为了加速矿粒的溶解，常使用高沸点的溶剂，如磷酸、硫酸和高氯酸，以提高溶解过程的温度。

4. 搅拌条件

搅拌目的是减小扩散层厚度。扩散层厚度是矿物溶解的主要阻力，它与溶解速度成反比。因此，为了加速溶解，就要减少扩散层厚度。升高温度是减小扩散层厚度的一个办法，但是它使扩散层的变化较小。减小扩散层的有效办法是对溶解体系施加搅拌。扩散层的厚度只能减小不能消灭，搅拌速度越快，则扩散层的厚度越小。

二、溶解分解法常用的酸

1. 盐酸和硝酸

（1）盐酸。分解矿物和矿石时经常使用盐酸。盐酸的主要优点是：大多数氯化物溶于水；

在分解过程中它具有一定的还原性和很高的挥发性；氯离子对一些金属离子有配位作用，其中一些配合物可用于离子交换或萃取分离。

在109.7℃时，煮沸的H_2O-HCl体系，可得ω(HCl)为20.4%的组成一定的恒沸点盐酸。可利用这一特点来配制盐酸标准溶液。高纯度的盐酸可在石英或聚四氟乙烯的容器中，用等温蒸馏法制得。

盐酸可以与多种金属离子如Au(Ⅲ)和Hg(Ⅰ)，形成稳定的配合物。在高浓度的盐酸溶液中形成络合物的有Fe(Ⅲ)、Ga(Ⅲ)、In(Ⅲ)、Sn(Ⅳ)等。金属的氯化物一般溶于水，只有AgCl和TlCl的溶解度很小，$PbCl_2$微溶于水。氯离子还可以被强的氧化剂如MnO_2、$KMnO_4$等氧化。

用盐酸分解试样，可以用玻璃、瓷器、石英和塑料器皿。使用铂、金器皿时应注意在空气中和光照下或有氧化剂存在下，长时间与酸接触器皿会被显著侵蚀。有氟化钾存在时，甚至蒸发10%HCl，铂器皿也会被侵蚀（铂的损失可达数毫克）。

用盐酸能分解的矿物有：碳酸盐、氧化物、氢氧化物、磷酸盐、硫酸盐和各种硫化物以及其他化合物。但是有些天然氧化物或经高温灼烧后所形成的氧化物则不溶于盐酸，例如：

天然氧化物：TiO_2、SnO_2、ZrO_2等。

高温灼烧物：Al_2O_3、Fe_2O_3、Cr_2O_3、ZrO_2、TiO_2、SnO_2等。

浓盐酸沸点为108℃，溶解温度最好不超过80℃，否则，由于盐酸蒸发太快，试样不能分解完全。用盐酸分解矿样时，As(Ⅲ)、Sb(Ⅲ)、Ge(Ⅳ)和Se(Ⅳ)容易挥发，特别是在加热的条件下。Hg(Ⅰ)、Sn(Ⅳ)和Re(Ⅶ)，仅仅是在最后蒸发盐酸时易挥发损失。另外，在加热分解试样时，易形成挥发性酸如HBr、HI、HNO_3、H_3BO_3和SO_2的物质当然也会有损失。

盐酸在分解矿样时的作用有：

第一，H^+的酸效应：

$$CaCO_3+2HCl=\!=\!=CaCl_2+H_2O+CO_2\uparrow$$

$$FeO+2HCl=\!=\!=FeCl_2+H_2O$$

第二，盐酸中的氯离子有一定的还原作用：

$$MnO_2+4HCl=\!=\!=MnCl_4+2H_2O$$

$$\downarrow$$

$$MnCl_2+Cl_2\uparrow$$

$$PbO_2+4HCl=\!=\!=PbCl_2+2H_2O+Cl_2\uparrow$$

第三，对某些金属离子的成络作用（如速分解作用）。

硫化矿多数不被盐酸分解，在分解硫化矿时常采用盐酸加硝酸或用具有很强氧化性的含有溴元素的盐酸。

盐酸-H_2O_2可用于铀矿、磁铁矿的分解。用盐酸加氧化剂来分解试样，多采用过氧化氢，因为过氧化氢容易被破坏，不像其他氧化剂如硝酸那样难于赶尽。如果把可能的反应都考虑在内，有人认为盐酸加过氧化氢有如下反应：

$$2HCl+H_2O_2=\!=\!=2H_2O+Cl_2$$

还有人认为可同时产生氯和氧或者氯酸：

$$2HCl+3H_2O_2=\!=\!=4H_2O+Cl_2+O_2$$

或

$$HCl+3H_2O_2=\!=\!=3H_2O+HClO_3$$

而

$$5HCl+HClO_3=\!=\!=3H_2O+3Cl_2$$

$$2HCl+2HClO_3=\!=\!=2H_2O+2ClO_2+Cl_2$$

$$2ClO_2+H_2O_2=\!=\!=2HClO+2O_2$$

$$HClO+HCl=\!=\!=H_2O+Cl_2$$

$$HClO+H_2O_2=\!=\!=HCl+H_2O+O_2$$

实现以上反应是有条件的，但如果以上任一反应实现，盐酸加过氧化氢，应能溶解金、铂、钯。

用盐酸-H_2O_2溶解金属钯，可省掉用王水溶解后，还要用低温赶硝酸这步手续。盐酸加过氧化氢用于蒸馏法测定砷时分解样品，可免去硫酸冒烟的手续。

盐酸-氯酸钾具有很强的氧化能力，且作用剧烈，须小心慎用。盐酸和其他氧化性物质或氧化性酸联用，可溶解铜、钴、镍、铝、铅、锌、镉、汞等矿物。

有一些指定用盐酸分解矿样的测定项目，如铁矿中“可溶铁”和石灰石、白云石中“酸不溶物”，是从地质上快速评价角度提出来的，从分析化学的观点来看，不能认为是很严谨的，就以这两项测定而论，分析结果是否稳定，在很大程度上取决于盐酸的用量和浓度。例如石灰石、白云石中“酸不溶物”的测定，由于对“酸不溶物”的解释和要求不一，所用盐酸浓度有1%，10%，6mol·l^{-1}及12mol·l^{-1}等好几种。

在高温（250—300℃）、密封的管中，盐酸可以溶解经高温灼烧后的Al_2O_3、BeO、SnO_2和一些硅酸盐。

(2) 盐酸和硝酸的混合物。1份硝酸和3份盐酸的混合液，称王水。王水在室温时作用较慢，加热时反应迅速。王水的反应较复杂，主要有以下反应：

$$HNO_3+3HCl=\!=\!=NOCl+Cl_2+2H_2O$$

生成的氯化亚硝酰和新生的氯气具有较强的氧化性，可以分解贵金属 Au、Pd、Pt 和硫化矿物（包括 HgS），此时硫形成硫酸根。硫高时少部分呈单体硫析出，多数金属成氯化物或氯配离子转入溶液。氯离子的配位作用，亦可加速矿石的溶解。

以王水溶解 HgS 为例：

$$HgS\rightleftharpoons Hg^{2+}\xrightarrow{Cl^-}[HgCl_4]^{2-}\qquad -S^{2-}\xrightarrow{HNO_3}S\downarrow$$

或写为：

$$3HCl+HNO_3=\!=\!=NOCl+Cl_2+2H_2O$$

$$HgS+Cl_2=\!=\!=HgCl_2+S\downarrow$$

$$HgCl_2+2Cl^-=\!=\!=[HgCl_4]^{2-}$$

硝酸把S^{2-}氧化成硫磺，Cl^-与Hg^{2+}形成难电离的络离子$[HgCl_4]^{2-}$，这样就大大降低了二者的浓度，使极难溶的 HgS 也可以完全溶解在王水中。

在分解硫化矿时，应先加盐酸作用一段时间，使硫化物大部分成硫化氢逸出以后，再加硝酸，过早地加硝酸易析出硫磺，硫磺在一百多度时多呈圆珠形的油状液体，包住部分未分解的试样而使其不能充分与酸作用。另外，硝酸也易把硫氧化成硫酸根，若下一步分析不允许硫酸根存在时，更需要注意。

1份盐酸和3份硝酸即组成逆王水。与王水相比，逆王水仅氧化能力和络合作用的程度稍有差别。

王水和逆王水分解法，常用于矿石中砷、铜、铅、锌、镉、钴、镍、锡以及钍的分解。和硝酸分解矿物一样，若试样中含有有机碳，用王水（或逆王水）分解会产生碳的悬浮物和硝

基化合物，影响最后光度测定和氧化还原反应的进行，但可籍硫酸或高氯酸冒烟除去。

盐酸和硝酸的混合酸可以分解贵金属的地质试样（表4-2）。

表4-2 盐酸和硝酸的混合物对贵金属地质试样的分解[2]

测试元素；试样	分解手续
Au；铜矿石	10g 样品，在480—600℃焙烧2h，加80ml5mol·l^{-1}HCl 在90℃溶解2h，加20ml HNO_3蒸发至干。
Au；地质试样	10g 样品，在600℃焙烧2h，用30或20ml 王水浸提，用^{195}Au 来检验。
Au；地质试样	10g 样品，在600℃焙烧，用10ml HCl 和5ml HNO_3溶解试样，加热至冒 NO_2，盐类用1mol·l^{-1}HCl 溶解。
Au、Ag；地质试样	10g 样品，在20ml HF 蒸发至湿盐状，加15ml 王水蒸发至5ml。
Au；花岗岩	50g 样品，在600℃焙烧2h，用100ml 王水溶解，真空抽滤，用^{195}Au 来检验。
Au；地质试样	30g 样品，溶解于20ml 王水，蒸发至干，用40ml 王水浸提，离心分离残渣，不溶的残渣，再用40ml 王水浸提。
Au；锑化物、硫化物、精砂	2g 样品，在550℃焙烧，溶解在逆王水中，蒸发至10ml。
Au、Ag；硫化矿和精砂、岩石	1g 样品（≤0.45mgAg），溶解在10ml 王水中，加 Br_2数滴，蒸发至5ml。
Au 和 Pb 岩石	25g 样品与10g NH_4NO_3，逐渐升温，在650℃焙烧30min，在60ml HCl 和20ml HNO_3中溶解，加热至沸，蒸发至湿盐状。
Au、Pt、Pb、Rh；矿石、精矿	25g 样品，在600℃焙烧1h，用100ml 王水浸提4—12h，用50ml HCl 蒸发5次，残渣以1mol·l^{-1}HCl 溶解。

在许多场合，可以用盐酸加高氯酸，盐酸加氯酸钾，盐酸加二氧化锰，盐酸加溴，盐酸加过氧化氢，硝酸加氯酸钾，硝酸加溴等代替王水。用盐酸加高氯酸分解矿样时应注意下列元素的挥发性：Bi、B、Mo、Te、Tl、Sb、As、Cr、Ge、Os、Sn、Re、Ru 等。在个别情况下必须加入硫酸以增加硝酸的分解能力，例如分解辰砂以容量法测汞。

硝酸和氧化剂的混合物几乎只用于硫化物的分析。因为硝酸氧化硫化物的作用在冷时进行得比较慢，而在加热时可能形成元素硫，所以加入氧化还原电位较高的试剂作氧化剂，属于此类试剂的首先是氯酸钾（钠）。

硝酸-氯酸钾分解矿样，是利用它们具有很强的氧化能力的特点。它可以使硫全部氧化成硫酸根，有机物可被充分氧化，锰此时呈水合二氧化锰析出，并且对钴和镍几乎不吸附。硝酸-氯酸钾分解矿样，要求容器基本干燥，将氯酸钾和矿样混匀后加入硝酸，这样可以得到较好的效果。

（3）硝酸。含65—69%HNO_3称为浓硝酸，含量高于69%的称为“发烟硝酸”。浓硝酸很不稳定，在光和热的情况下易分解而放出 O_2、H_2O 和 NO_2，致使溶液有色。硝酸与水能以任意比例混合，当稀硝酸溶液蒸馏时，其沸点随水的损失而上升，最后得到恒沸点溶液（$HNO_3$69.2%，沸点121.8℃）。100%硝酸沸点为84℃。

硝酸除与盐酸一样具有很强的酸效应外，还具有很强的氧化性。随硝酸浓度和反应温度等条件不同，分解反应历程亦不同。

例如，硝酸与铜作用：

$$Cu+4HNO_3\text{（浓）}\longrightarrow Cu(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O$$

$$3Cu+8HNO_3\text{（稀）}\longrightarrow 3Cu(NO_3)_2+2NO+4H_2O$$

又如，硝酸与锌作用：

$$4Zn-10HNO_3\text{（稀）}=\!=\!=4Zn(NO_3)_2+N_2O+5H_2O$$

$$4Zn+10HNO_3\text{（极稀）}=\!=\!=4Zn(NO_3)_2+NH_4NO_3+3H_2O$$

许多不溶于盐酸的矿物，很容易被硝酸溶解，如铜、铅、铋、镍、钴、锌、砷等矿物。特别是对它们的硫化矿，可以把其中的硫氧化为元素硫或硫酸盐。

在有过量的硝酸存在下发生下列反应：

$$CuS+10HNO_3=\!=\!=Cu(NO_3)_2+8NO_2+4H_2O+H_2SO_4$$

当硝酸不足时，则起下列反应：

$$3CuS+8HNO_3=\!=\!=3Cu(NO_3)_2+2NO+4H_2O+3S$$

生成的单体硫吸附于矿样表面，阻碍矿样的继续分解。因此，在分解矿样时，硝酸还常和溴水联合使用。加溴水的目的是消除 S 的影响，其反应如下：

$$3S+6Br_2+2NO_3^-+8H_2O=\!=\!=3SO_4^{2-}+12Br^-+2NO+16H^+$$

硝酸是铅矿物的良好溶剂，因铅的硝酸盐比其他无机酸盐具有更大的溶解度。

锑、锡的硫化物在硝酸中生成不溶酸，硫化汞不溶于硝酸而溶于王水。铌、钽、锆、铪、钍、钛在硝酸中不好溶，但如有氢氟酸存在时则能溶，特别是 ThO_2 溶解较快。但是如果氢氟酸酸度很大而硝酸浓度很小时，则稀土、钍生成沉淀，而铌、钽进入溶液，掌握适当可使两者定量分离。

硝酸分解含有机物的矿石，易产生含碳的悬浮物和带色的硝基化合物，前者在光度测定时能吸附有色化合物，可以事先予以滤去，而后者加深试液的颜色。

硝酸分解矿样，在蒸发过程中，钛、钒、铌、钽、钨、钼、锗、锡、锑等能大部分或全部沉淀，有的元素能生成难溶的碱式硝酸盐。硝酸根或分解后生成的亚硝酸根对氧化还原作用都很敏感，硝酸能破坏许多试剂，含碳矿物用硝酸溶解能生成带色的硝基化合物，因此，单独使用硝酸分解矿样的情况较少，多半利用其较强的氧化能力及容易加热分解的特点，与其他试剂配合使用。对未知组成或含有机质的试样，特别是试样中存在易氧化物质而下一步又将使用 $HClO_4$ 时，常将试样用硝酸处理。特别是在分解硫化矿时，是先用 HCl 分解试样，使一部分的硫化物与 HCl 作用，其中的 S^{2-} 以 H_2S 形式逸出，然后再加入硝酸，以分解不能为 HCl 所分解的硫化物。

用硝酸分解氧化矿，溶解速度较慢，故较少采用。但可以分解晶质铀矿（UO_2）和钍石（ThO_2）。在分解矿样时，若将硝酸蒸干，则钨、硅、锡、锑分别形成钨酸（H_2WO_4）、硅酸（$SiO_2\cdot nH_2O$）、偏锡酸（H_2SnO_3）、偏锑酸（$HSbO_3$）留在不溶性残渣中，钼部分转入溶液。

2. 氢溴酸和氢碘酸

氢溴酸是强酸，但酸性较盐酸弱，它在光照下分解较快，并因析出溴而带黄色。它对应的盐——溴化物的性质与氯化物颇相似，大多数溴化物易溶于水。溴配合物的类型和稳定性介于氯配合物和碘配合物之间。这些配合物可用于离子交换和萃取分离。此外，周期系Ⅳ—Ⅵ族的某些元素（锡、砷、锑、硒、锗）的电中性溴化物的挥发性被用于这些元素的蒸馏分离。氢碘酸的稳定性远远低于盐酸和氢溴酸，它极易氧化，甚至能被空气中的氧氧化成 I_3^-，因此氢碘酸的浓溶液在空气中变成褐色，光照可加速氢碘酸的氧化。

氢碘酸的盐类——碘化物性质与氯化物和溴化物相似，大多数的碘化物易溶于水。碘离子对重金属阳离子有显著的亲和力，能与大多数重金属阳离子（银、汞、铅和铋）形成非常稳定的配合物。碘配合物的稳定性与中心离子的半径值成正比。金属的碘配合物曾被用于离子交

换和萃取分离。氢碘酸和氢溴酸也可作为溶剂用于试样分离。

3. 氢氟酸

氢氟酸与其他氢卤酸不同，它的离解较弱。在1mol·l^{-1}HF溶液中HF_2^-和F^-的离子浓度分别为10%和1%。在HF-H_2O的体系中，当HF的含量为38.3%时，其恒沸点为112℃。

氢氟酸是一种中强度的酸，是分解矿石的一种很好溶剂。因为它在分解矿石时，能与多种元素生成可溶性的配合物，与矿石中的SiO_2作用能生成易挥发的SiF_4：

$$SiO_2+4HF \longrightarrow SiF_4\uparrow+2H_2O$$

但其缺点是易腐蚀玻璃器皿和对人体毒害较大。皮肤接触到氢氟酸，会引起剧烈疼痛。大量使用氢氟酸时，应带胶皮手套。

皮肤接触到氢氟酸的救急措施有：用大量硼酸（5%）冲洗；用冰镇酒精浸泡；用饱和硫酸镁溶液浸泡；用钙盐拌和甘油包扎。

用氢氟酸分解样品的另一个缺点是容易形成稳定的氟配合物。可以用高沸点的无机酸(如硫酸、高氯酸）加热蒸发除去氢氟酸和破坏其配合物。

绝大部分的硅酸盐都能被氢氟酸分解，不能被分解的只有尖晶石、斧石、绿柱石、锆石、电气石、石榴石等少数几种硅酸盐矿物。即使是上述几种硅酸盐矿石的试样，亦可在聚四氟乙烯高压釜中，加热至近300℃进行溶解。

用氢氟酸分解矿石后，溶液一般不清彻。以往曾认为是还有未溶的物质，现已查明，多系二次反应的生成物，即所谓“再生沉淀”，钙、铀、稀土、铝、镁、铁等元素均可能产生此类现象，但大都可溶于盐酸或高氯酸。

加氢氟酸加热分解试样，蒸发至干，硅即以四氟化硅形式逸出；用水润湿试样后再加入氢氟酸，即使加热溶解，硅几乎不挥发。氢氟酸处理硅酸后加入氯化钾，硅即以硅氟酸钾形式沉淀析出，被用于快速容量法测硅：

$$SiO_4+4HF \longrightarrow SiF_4+2H_2O \quad (\text{在有水存在下})$$

$$SiF_4+3H_2O \longrightarrow H_2SiO_3+4HF$$

$$SiO_3^{2-}+2K^++6F^-+6H^+ \longrightarrow K_2SiF_6\downarrow+3H_2O$$

据有人实验，在116℃时，10%HF、54%H_2O和36%H_2SiF_6可形成恒沸的三元体系。因此，用氢氟酸分解矿样时，如果控制加热条件，适当蒸发，二氧化硅可以不致损失或损失极微。安徽地质实验室用称重减量法绘制的HF-SiO_2共存时的蒸发曲线（图4-2）表明：将含有66.3mg SiO_2的浓氢氟酸约12g，加热至体系损失量为9.79g时，二氧化硅无损失。

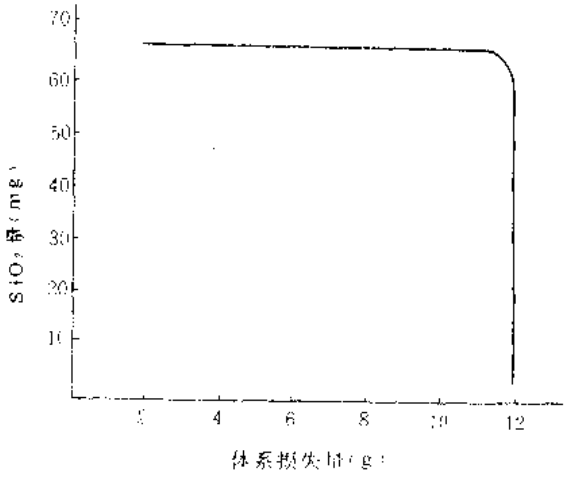


图4-2 HF-SiO_2共存时的蒸发曲线

又如有人将25ml含二氧化硅46mg的氢氟酸（1+3）蒸发至2ml，二氧化硅仅损失0.2mg。

从以上实验数据可知：适当控制溶矿条件，用氢氟酸分解矿样以后，即可用

硅氟酸钾容量法测定二氧化硅，同理也可以在加铝盐或硼盐络合过量氢氟酸后，采用比色法测定。

须注意的是，如果继续蒸发，SiO_2将随蒸发程度而损失。由图4-2可知，体系损失重为11.41g时，二氧化硅损失为3.7mg；体系损失重为11.88g时，二氧化硅损失达51.9mg；体系损失重为11.94g时，二氧化硅损失59.0mg；如果全部蒸干，则二氧化硅将全部损失。在矿样中SiO_2以SiF_4形式挥发的同时，大部分的锡、锑，全部的砷、硼均将以中性分子状态SnF_4、SbF_3、AsF_3、BF_3逸出。

用氢氟酸分解铌、钽、稀土等复合氧化矿，铌、钽、铀（Ⅳ）以氟配合物形式进入溶液，而稀土、钍、铀（Ⅳ）即形成白色氟化物沉淀析出。

矿石用氢氟酸分解后，铁（Ⅲ）、铝、钛、锆等即生成相应的配合物离子，而钙、镁等生成难溶于水的氟化物沉淀。用$HF-H_2SO_4$分解试样后，加热至冒三氧化硫白烟，此时硅全部以SiF_4形式逸出，而氟离子以HF形式挥发，其他金属离子生成相应的硫酸盐。用$HF-H_2SO_4$处理硅酸盐岩石的反应如下：

$$SiO_2+6HF=\!=\!=H_2SiF_6+2H_2O$$

$$H_2SiF_6=\!=\!=SiF_4+2HF$$

加入H_2SO_4是为了避免金属氟化物的挥发和防止四氟化硅水解，其反应如下：

$$3SiF_4+3H_2O=\!=\!=2H_2SiF_6+H_2SiO_3$$

$$Al_2O_3+6HF=\!=\!=2AlF_3+3H_2O$$

氟化铝具有挥发性，当有硫酸存在时，可避免氟化铝跑掉，其反应如下：

$$2AlF_3+3H_2SO_4=\!=\!=Al_2(SO_4)_3+6HF$$

用$HF-H_2SO_4$分解硅酸盐，优点还在于：在酸性溶液中，除稀土、钍及部分碱土金属的氟化物外，一般都是可溶性的，因此在分解稀土试样时，利用HF可使它与其他很多元素分离。

由于金属离子的高氯酸盐的水溶性比相应的硫酸盐的水溶性大得多，所以用$HF-HClO_4$分解试样的方法更为实用，但高氯酸昂贵。用高氯酸溶解，蒸干后的残渣，可用于测定铁、铝、锰、钙、镁、钛、碱金属等元素。

在用氢氟酸分解试样时，通常都先把试样用水润湿，然后加HF，再加热。含硅高的矿样，如石英砂等，反应时即使不加热也会放出大量的热。

由于氢氟酸强烈地侵蚀硅酸盐，所以一般不使用玻璃器皿或石英器皿，也不能用银、镍坩埚。氢氟酸处理通常在铂器皿中进行，近来有一些实验室在推广使用塑料坩埚，其优点是化学稳定性较好。聚四氟乙烯塑料坩埚和烧杯已较普遍地成为氢氟酸分解试样的容器。在－40—＋260℃时，聚四氟乙烯与酸、碱不作用，可用于各种酸（包括王水，高氯酸）溶样及部分铵盐溶样。而且价廉耐用，操作时不带进容器本身的杂质。但是，聚四氟乙烯在高于250℃即开始分解，当高于415℃即剧烈分解。聚酰五胺塑料可耐更高的温度（200—400℃），可望在分析上获得应用。

4. 高氯酸

高氯酸具有最常用的无机酸——盐酸、硝酸和硫酸的优良性质。它是强酸，具有弱的配合能力。热的浓高氯酸（60%—72%）是强氧化剂和脱水剂，氧化能力与硫酸和铬酸酐的混合物相似，但是冷的或稀的高氯酸没有氧化作用。高氯酸的沸点高于除硫酸和磷酸外的其余无机酸。高氯酸易蒸发除去。除钾、铷、铯的高氯酸盐溶解度较小外，其余金属的高氯酸盐均易溶于水，其中一些还溶于极性有机溶剂。

浓度低于85%的纯高氯酸在普通的保存条件下十分稳定，高氯酸与水的恒沸物浓度为72.5%。

市售高氯酸浓度低于72%，因此，蒸发高氯酸的水溶液不会达到爆炸的浓度（>85%），但在有强的脱水剂（如浓硫酸）同时存在时，可以形成无水高氯酸，应予注意。有机质存在下，不应在明火上蒸干高氯酸。

矿样中如有铬铁矿（$FeCr_2O_4$）存在时，加入高氯酸，将有氯气生成：

$$2FeCr_2O_4+6HClO_4=\!=\!=2Fe(ClO_4)_3+4CrO_3+3H_2O+Cl_2$$

有人认为有MnO_2存在时，亦能产生氯气：

$$2MnO_2+2HClO_4=\!=\!=Mn_2O_7+H_2O+4O_2+Cl_2$$

因此，在分解此类矿时，不宜使用铂器皿。最好先用盐酸溶解MnO_2，再用硝酸溶解硫化物，最后再用高氯酸分解铬铁矿。

多数氧化矿、硫化矿以及氟化物等均能被高氯酸分解。热的浓高氯酸分解硫化矿不析出硫，而且仅需数分钟。

在用高氯酸冒烟蒸发的过程中，钨、铌、钽、锑、锡、硅几乎可以完全沉淀，铅、钒、锰、铋可能部分沉淀。铂族元素大部分呈金属状态沉淀，如反复冒烟蒸发，锇、钌、铼可部分挥发。

高氯酸通常与其他酸混合使用。如HNO_3-$HClO_4$混合使用，首先HNO_3氧化易被破坏的有机质，然后加入$HClO_4$；H_3PO_4-$HClO_4$混合使用，能分解铬铁矿；H_2SO_4-$HClO_4$混合使用，比单用$HClO_4$经济，且可缩短溶样时间，溶解能力增强，对硫化物是很好的溶剂；$HClO_4$-HCl混合使用，铬以氯化铬酰（CrO_2Cl_2）形式逸出。

高氯酸分解试样的残渣，过滤后如需灰化，应该充分洗涤，以免加热时突然燃烧。含大量有机物的试样，宜先用浓硝酸处理，再加高氯酸溶解，以防爆炸。

高氯酸的浓烟易凝集，使用过高氯酸的通风柜、管道（最好用陶瓷作材料）应定时用水冲洗，以免凝集的高氯酸与有机物或尘埃作用引起燃烧或爆炸。

使用高氯酸时应带上橡皮手套，容器用金属夹子夹取。倒酸时，使用不锈钢制成的支架，蒸发在通风柜中进行。

5. 硫酸

含98.3%H_2SO_4的浓硫酸沸点最高。在加热的情况下，高浓度的硫酸损失SO_3，低浓度的硫酸损失水。热的浓硫酸具有氧化作用，通常还原为亚硫酸，有时可能还原为硫或硫化氢。硫酸不仅能氧化金属，也能氧化某些非金属，如硫和碳。在硫酸中，三价的砷、锑保持原来的价态，二价锡可氧化到四价。硫酸根与一些四价或三价阳离子形成中等稳定的配合物，这些配合物可用于离子交换分离。

稀硫酸没有氧化性，在分析中常利用硫酸在低温分解试样，此时不发生氧化还原作用，可用于试样中亚铁和高铁的分别测定。

用浓硫酸在铂器皿中进行试样分解，特别是在加热的情况下，铂的腐蚀颇大。在250℃以下金对96%的硫酸抗蚀性较强。聚乙烯在低于50℃时可经受浓硫酸侵蚀。聚四氟乙烯在300℃以下，聚三氟乙烯在200℃以下稳定，如温度高于上述数值，这两种合成材料将软化。

为了使硫酸在更高的温度下和矿物进行反应，硫酸溶矿时，还可加入碱金属的硫酸盐，如硫酸钠，以提高沸点。利用硫酸的高沸点，分解矿样时可以蒸发除去某些生成物或增加反应速度。在高温下硫酸常用于分解钙矿物、独居石、萤石以及铀矿物等：

$$CaF_2+H_2SO_4=\!=\!=CaSO_4+2HF$$

$$Th_3(PO_4)_4 + 6H_2SO_4 \xlongequal{} 3Th(SO_4)_2 + 4H_3PO_4$$

多数硫化物矿物可以用热浓硫酸分解。一般硫酸盐的溶解度比氯化物、硝酸盐小，特别是稀土元素、碱土金属和铅等的硫酸盐，溶解度更小，因而使测定某些组分造成困难。

用硫酸分解矿样，在冒烟过程中，脱水效率也很高，藉此可做某些矿种中二氧化硅的测定。但此时锑、锗、锡可能与硅酸一起沉淀，铌、钽、钨将形成不溶酸，铅、钡形成难溶硫酸盐，锶、钙亦可部分沉淀。如在高温蒸发过久，特别是蒸干以后，铝、铬、铁、钴、镍亦能生成很不好溶的沉淀。

硫酸冒烟常被用于逐去硝酸根、氯根、氟离子和破坏分解氧化还原性物质。

6. 磷酸

在分析化学中常用的磷酸含量 ω（H_3PO_4）为85%，密度1.71g·cm^{-3}。磷酸与其他无机酸不同，受热时逐步失水缩合，形成焦磷酸、三聚及多聚磷酸。各种形式的磷酸在溶液中的平衡取决于溶液中 P_2O_5 的浓度。加热到冒 P_2O_5 烟时，溶液中以焦磷酸 $H_4P_2O_7$ 为主（约48%），还有相当数量的三聚磷酸 $H_5P_3O_{10}$（约30%）和正磷酸 H_3PO_4（约28%）存在，整个溶液的组成与焦磷酸（含 P_2O_5 79.76%）相近。

磷酸及其缩合产物是强配合剂。许多矿物（包括铬铁矿、刚玉和金红石等稳定的矿物）可被磷酸分解。磷酸的溶解能力，首先归之于其配位作用，酸效应和分解样品时的温度也有一定作用。在磷酸（或焦磷酸）的配合物中，某些元素的特殊价态（如 Mn（Ⅲ））很稳定，而这种价态在通常条件下是不稳定的。尽管磷酸有很强的分解能力，但通常磷酸仅用于某些单项测定，而不用于系统分析，因为磷酸与许多金属甚至在酸性相当强的溶液中也会形成难溶化合物，给分析带来不便。

用磷酸分解试样时，应先用少量水将样品润湿，分解过程中要时时摇动，以免样品结块或粘结在容器底部。加热到100℃时，85—100%磷酸破坏以银、金和铂为材料的容器。

磷酸与过氧化氢的混合物是锰矿石的有效溶剂，若矿石中夹杂有大量硅酸盐时，加入氟化物是有利的。在碱金属焦磷酸盐存在的浓磷酸介质中，二价锰被空气中的氧氧化，形成稳定的三价锰的磷酸络合物。溶液稀释后，可用亚铁盐还原滴定测定锰。

磷酸和硫酸的混合物是常用的溶剂，可以分解许多氧化矿物（如富铁矿）以及某些对其他无机酸稳定的硅酸盐（如电气石、石榴石和闪石）等。在浓的（4+1）的硫磷混酸中，冒硫酸烟时铝的硅酸盐矿物分解。根据需要，分解时可加入少量氢氟酸，而对含硫化物的样品，则应加少量硝酸、氯酸钾或高氯酸。表4-3列举了部分混合溶剂的使用情况。

表4-3 混合溶剂能分解的矿石

混合溶剂	能分解的矿物试样
H_3PO_4（浓）+NH_4NO_3（加热） H_3PO_4（浓）+$KMnO_4$（加热）	硫化矿（辉钼矿、辰砂、黄铜矿等），除上述硫化矿外，还用于含较大量的有机物的试样。
70%H_3PO_4+30%$HClO_4$	硫化矿，能避免析出S；钨、钽形成无色配合物；钛铁矿、铬铁矿均能完全溶解。
H_3PO_4+$SnCl_2$	可使矿石中硫、砷分别成 H_2S 和 AsH_3 逸出，用于测定S和As。
H_3PO_4+HF（或 NH_4F） H_3PO_4+H_2SO_4	硅酸盐 可减少溶矿过程中焦磷盐析出，提高沸点，提高分解能力，用于测定全铁。

磷酸溶矿时，温度不宜太高，时间不宜太长，否则会析出难溶的焦磷酸盐或多磷酸盐，同时对玻璃器皿的腐蚀比较严重。分解试样后，冷却太久，用水稀释时，会析出胶状的磷酸盐凝胶。为了克服这些缺点，可将矿样研磨得细一些（一般要求200—300目），这样，分解试样的温度可以低一些，时间可以短一些。同时，在反应过程不断摇动容器，不等到它完全冷却，就立即用水稀释。

7. 酸分解法的几个问题

（1）在溶剂中加入助溶剂。在溶剂中加入助溶剂的这种方法，用于某些难分解的矿石，加入的助溶剂有不同的目的：提高沸点，加速溶解；氧化某些组分或有机物质；起还原作用和配合作用。例如，在分解铁矿时，为了还原铁而加入 $SnCl_2$。又如，煤样中测定氮时，用硫酸和硫酸钾、硫酸混合分解试样。经高温消化，使试样中氮变成氨：

$$\text{煤(有机质)}+H_2SO_4\text{(浓)}\xrightarrow[\Delta]{K_2SO_4+CuSO_4}CO_2\uparrow+H_2O$$
$$+CO\uparrow+SO_2\uparrow+SO_3\uparrow+Cl_2\uparrow+NH_4HSO_4$$
$$+H_3PO_4+N_2\text{(极少)}\uparrow$$

硫酸钾的主要作用是提高硫酸的沸点，从而缩短煤样的消化时间。硫酸铜在反应过程中起催化作用：

$$2CuSO_4+C\text{(有机质)}\xrightarrow{H_2SO_4}Cu_2SO_4+SO_2\uparrow+CO_2\uparrow$$
$$Cu_2SO_4+2H_2SO_4=\!=\!=2CuSO_4+2H_2O+SO_2\uparrow$$

硒粉或高锰酸钾亦可加速下列反应。

$$\text{煤(有机质)}+H_2SO_4\xrightarrow[\Delta]{K_2SO_4+\text{硒粉}}NH_4HSO_4$$

又如，用铝蓝比色法测定砷，用 H_2SO_4 分解矿样时加入少量的 $KMnO_4$（氧化剂），如果在分解试样过程中，发现溶液由黑紫色慢慢变为无色或淡绿色时，必须补加少许高锰酸钾。分解试样温度不宜过高，时间不宜太长。

（2）溶液中酸的转化。分解试样后，如需改变酸的介质，可用蒸发、冒烟、蒸干等方式处理。例如用硝酸蒸发可以除去盐酸，用盐酸反复蒸发也可以除去硝酸，也可以加入过氧化氢使盐酸分解发生氯气而除去盐酸。用硫酸、高氯酸等除去沸点较低的酸，一般采用加热至冒烟的方法。如除去盐酸、硝酸，氢氟酸等，但磷酸除外，因为继续加热会使磷酸分子脱水变成焦磷酸。蒸干的办法也常常使用，例如，只要用高于盐酸沸点的温度加热蒸干，就可以把盐酸除去而只剩下氯化物；若用硝酸反复蒸干以除盐酸，还可以把最后的溶液变成硝酸溶液。用 HCl 和 HF 蒸干时都要防止某些成分的挥发。加硫酸可以把氯化物和氟化物转变成硫酸盐以防止它们的损失。

（3）酸分解法的挥发损失。酸分解法是最普通的分解法，在矿石分析中也常用。对于未知矿样，必须谨慎地选择适当的溶剂，一般是以水、稀酸、浓酸、混合酸顺序处理。处理无效时考虑用熔剂处理。用酸分解矿样时，除了要考虑试剂的纯度，是否会引入过多杂质等因素外，还要考虑到加热蒸发时，可能会有挥发性的物质部分或全部损失掉，例如，用盐酸蒸干时，下列成分容易挥发：$AlCl_3$、$FeCl_3$、Hg_2Cl_2、$HgCl_2$、$SnCl_4$、$AsCl_3$、$SbCl_3$、$SeCl_4$、$GeCl_4$、$NbCl_5$、$TaCl_5$、$TeCl_2$、$TeCl$、$TiCl_4$、$MoCl_5$、$MoCl_6$、WCl_5、WCl_6、VCl_4。在用 HF-$HClO_4$ 处理时损失的元素有：Si、B、Ge、As、Sb、Cr、Se、Os、Ru、Re。在用 HCl-$HClO_4$ 处理时损失的元素有：Bi、B、Zn、Mo、Te、Tl、Sb、As、Cr、Ge、Os、Re、Ru、Sn。在用 HCl（HBr）-H_2SO_4 处理时损失的元素有：Bi、B、Zn、Mo、Te、Tl、Ge、As、Sb、Se、Sn、Re。

用酸处理后仍不溶的物质。通常可能有 $PbSO_4$、$BaSO_4$、$SrSO_4$、$CaSO_4$、CaF_2、卤化银、Al_2O_3、Cr_2O_3、锡石（SnO_2）、铬铁矿（$FeO \cdot Cr_2O_3$）及硅酸盐，以及某些稀有元素的化合物，如 ZrO_2、TiO_2、WO_3。也有以单质存在的元素如碳、硫等。这些难溶物质的分解，必须加入熔剂在高温下进行熔融。

三、用离子交换树脂分解试样

把离子交换树脂加到难溶盐的悬浮液中，能使难溶盐溶解。由于难溶盐本身总会有一部分溶解，固相及其饱和溶液之间存在平衡，这种平衡在一定温度下决定于难溶盐的溶解度。只要离子交换树脂能与平衡体系中的阳离子或阴离子进行交换，难溶盐的溶解平衡被破坏，难溶盐不断溶解，交换作用不断进行，难溶盐就会缓慢溶解。

这种分解反应一般进行很慢，升高温度，持续搅拌，使用细颗粒树脂以及加入一些酸或氯化钠溶液都能加速溶解。

对于 $BA(A^-)$ 型的固体物质完全溶解所需阳离子交换树脂的量可按下式来计算：

$$\bar{Q} \gg Q_{BA}\left[1+\frac{(\alpha Q_{BA})^2}{L_{PBA}\cdot k_H^2\cdot V^2}\right] \tag{4-3}$$

式中，$\bar{Q}$ 为所需离子交换树脂的量；Q_{BA} 为物质 BA 的量（mol）；L_{PBA} 为物质 BA 的溶解度积；k_H 为阴离子交换树脂的分配系数（B^-/nH^+）；α 为 BA 饱和溶液的离解度；V 为溶液的体积（l）。

为了减少离子交换树脂的用量，最好将阳离子交换树脂和阴离子交换树脂混合使用，这时，对于完全反应所需混合离子交换树脂的量为：

$$\bar{Q} \gg Q_{BA}\left[1+\frac{K_w}{L_{PBA}\cdot k_H^2\cdot k_{OH}^2}\lambda/2\right] \tag{4-4}$$

式中，k_{OH} 为阴离子交换树脂的分配系数（A^-/nOH^-）；K_w 为水的离子积。

用离子交换树脂可分解难溶性氟化物、硫酸盐、磷酸盐。例如，称取干燥磷灰石试样 0.05g，与5—10g H^+ 型阳离子交换树脂一同置于35ml 热水中搅拌12h，用塑料布氏漏斗过滤，用水冲洗离子交换树脂，所得溶液先中和，然后稀释至200ml，分取一定体积测定磷和氟。

这种方法的优点是不被污染也不会引进大量的盐类，分解的同时还可以分离试样中的阳离子或阴离子。

四、铵盐分解法

铵盐熔矿从1953年提出以来，已得到广泛的应用。下面分四个问题介绍：

1. 方法原理

铵盐熔矿是基于加热铵盐，分解析出相应的无水酸，在较高的温度下和矿样进行反应，生成相应的水溶性盐类，所以具有很强的分解能力。一些铵盐的热分解反应是：

(1) 得到挥发性酸，如下式：

$$NH_4Cl \xrightarrow{\triangle} NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

因为分解后得到的两种产物都是气体，冷却时又重新结合而生成盐。因此这种现象类似"升华"。

(2) 得到不挥发性酸，如下式：

$$(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} 2NH_3\uparrow + H_2SO_4$$

分解后所得到的氨逸出，而酸则残留在加热的容器中。

(3) 得到易分解的酸，如下式：

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} 2NH_3\uparrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

分解时有氨逸出，同时得到的 H_2O 和 CO_2 是 H_2CO_3 分解产物。

(4) 得到具有氧化性的酸，如下式：

$$5NH_4NO_3 = 4N_2\uparrow + 9H_2O + 2HNO_3$$

分解后没有逸出氨，只得到 N_2、H_2O 和 HNO_3。N_2 和 H_2O 两者可以理解为“最初”分解得到的 NH_3 和 HNO_3 发生氧化还原反应的结果：

$$5NH_4NO_3 \xrightarrow{\Delta} 5NH_3 + 5HNO_3$$

$$+)\ 5NH_3 + 3HNO_3 \xrightarrow{\Delta} 4N_2\uparrow + 9H_2O$$

$$5NH_4NO_3 \xrightarrow{\Delta} 4N_2\uparrow + 9H_2O + 2HNO_3$$

这个反应中所生成的硝酸对硝酸铵的分解有催化作用，因此在处理大量 NH_4NO_3 时应避免这个反应的发生，否则很可能引起危害很大的爆炸。

无水酸与试样的作用，使试样中的一些元素转化成盐类沉淀、易挥发物或配合物。氟化铵分解时，大多数元素转化为单一氟化物或氟配阴离子，可使待测元素与许多易挥发的氟化物(砷、锗、锡、硒、碲、汞、铁)分离。碘化铵分解时，可将锡、汞、锑等呈碘化物挥发析出，与试样中大量不分解的组分分离。如 NH_4I 分解锡石时：

$$4NH_4I + SnO_2 \xrightarrow{\Delta} SnI_4\uparrow + 4NH_3\uparrow + 2H_2O$$

用氟化铵分解时，无水氟化氢分解硅酸盐、绿柱石，使部分（约40%）硅呈四氟化硅(SiF_4)挥发，这既便于硅酸盐类试样分解，又不致因硅量太高出现硅胶而影响下步测定。

2. 铵盐对矿样的分解能力

铵盐熔解，因铵盐的种类、比例不同，对矿样的分解能力、速度均产生显著影响。铵盐熔矿的示例列于表4-4。

表4-4 铵盐能分解的矿石示例

铵　盐	能分解的矿石
NH_4NO_3-NH_4Cl	硫化矿、氧化矿、碳酸矿、辰砂黄铁矿
NH_4NO_3	方铅矿、黄铜矿、闪锌矿、辉铋矿
NH_4NO_3-NH_4F	硅酸盐（如电气石等）
NH_4NO_3-NH_4Cl	极谱测定砷、铜、铅、锌、镉
$(NH_4)_2SO_4$（硼硅酸玻璃器皿）	黄铁矿、方铅矿
$(NH_4)_2SO_4$-NH_4NO_3（或 NH_4Cl）	铁、铜硫化矿以及高锰矿物、铁的氧化矿和黄铁矿的熔烧物等
NH_4Cl	测定矿石中银，此时 Hg、As、Sb、Bi、Pb、Zn、Fe 挥发和银分离
NH_4Cl:NH_4NO_3:$(NH_4)_2SO_4$=1:1:0.5	熔解矿化矿测定 Cu、Pb、Zn、Cd 等
NH_4Cl:NH_4NO_3=0.5:1	铋矿
NH_4I	锡、锑、汞的矿物，此时它们呈蒸气逸出
NH_4F	硅酸盐和绿柱石

3. 铵盐分解法的条件选择

(1) 熔剂的配制。由于硝酸铵等铵盐极易潮解或结块，使用极不方便。为得到稳定的、不潮解的铵盐或铵盐混合物，可将铵盐按比例称好在瓷乳钵中混匀，在60—100℃烘箱中烘1—2h，冷却后研细备用。亦可以在电炉上缓缓加热至完全熔融为止。混合物在70—80℃开始熔融，到150—160℃可完全熔融。混合物冷却固化后，即变成不吸湿、且具有高度稳定性的物质。

制备铵盐，特别是制备氯化铵和硝酸铵混合物，应注意避免长时间加热，否则引起活性氯的损失，影响熔解效果。

(2) 坩埚的选择。铵盐熔矿可以在瓷坩埚、普通玻璃器皿、硅硼玻璃器皿、聚四氟乙烯容器以及金属坩埚中进行。但铵盐氟化物熔矿，最好采用后两种。

(3) 影响铵盐熔矿的效果。铵盐熔矿，熔解的效果与容器种类、底部面积大小有较大关系。面积过大矿样与铵盐混合物厚度过薄，作用时间短，可导致试样分解不完全。一般用30ml 瓷坩埚，加1.5g 熔剂为宜。如熔解高含量的铜、铅、锌等矿样，可适当增加熔剂至2—3g，并在100ml 瓷坩埚中进行。

(4) 对试样粒度的要求。为了快速地和充分地使试样完全熔解，应注意试样的粒度和混合均匀程度。试样粒度≤200网目，并应和铵盐充分混合。

4. 方法优点

铵盐熔矿具有分解能力强，分解温度不高，腐蚀性小，杂质引入少，分解速度快（仅2—5min），操作简单，成本低廉，不需要特殊设备和酸雾少，而贮存、运输都较普通无机酸方便的特点。尤其适用于野外分析。铵盐熔矿对于分取所需试液或准确稀释至一定体积的分析更为方便，可以定量加入浸取溶液，免去转移容量瓶的手续。

§4-3 溶解分解法的新技术

有人把分解法分为敞开体系和封闭体系。上节讨论的酸溶分解法是在敞开体系进行的，我们把封闭体系归在本节来讨论。

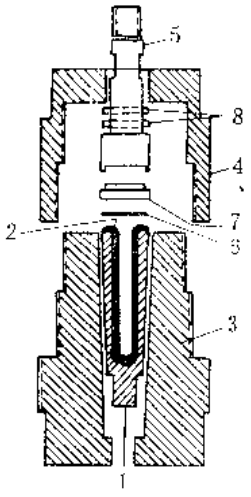


图4-3 用于氢氟酸分解的衬铂坩埚和增压器

1—锥形镍铬合金坩埚；2—铂衬；3—耐热镍基合金外壳；4—钢螺帽；5—柱塞；6—铂片；7—铜衬垫；8—垫圈

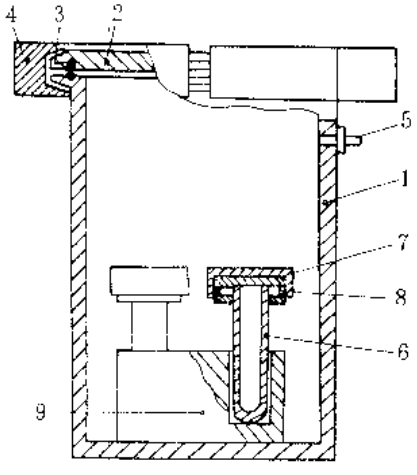


图4-4 高压加热器

1—增压室；2—增压室盖；3—O 环；4—环式挡板；5—高压气体入口；6—石英容器；7—石英容器盖；8—钢螺帽；9—加热块

一、封闭溶解法

封闭溶解法是在与外界隔绝的条件下来分解难溶试样。从使用的器皿和装置来看，有封闭的玻璃管和配有螺旋盖的小型增压器。增压器有衬铂器皿、衬石英器皿和衬聚四氟乙烯器皿等几种，如图4-3、4-4、4-5和4-6所示。

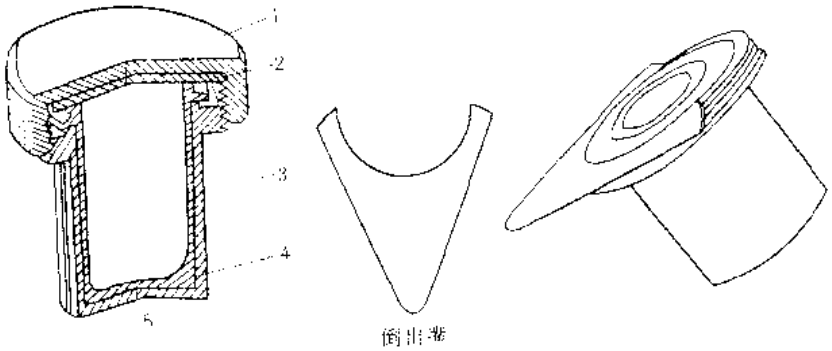


图4-5　用于氢氟酸分解的聚四氟乙烯衬里钢增压器

1—可拧盖子；2—密封垫板；3—钢外壳；4—聚四氟乙烯内衬；5—气孔

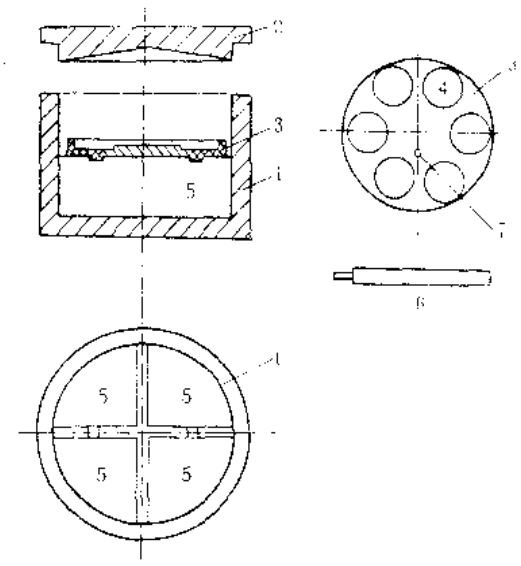


图4-6　用于酸蒸气分解的铝壳衬聚四氟乙烯增压器

1—聚四氟乙烯容器；2—盖；3—样品托盘；4—样品盘；5—贮存酸液处；6—放置孔细杆；7—用于移动样品托盘

封闭溶解法，能使在通常条件下用酸处理时分解不完全或几乎不分解的矿物得到分解，大大提高了酸的分解能力。

1. 封闭溶解的实质

在封闭容器中，用酸加热分解，由于蒸气压增加，提高了酸的沸点，大大增加了酸的分

解能力，使一些在通常条件下不能被酸分解的难溶矿物完全分解，扩大了酸分解法的应用范围，所以封闭溶解实质上是加压溶解。

2. 封闭溶解法的条件

封闭溶矿的效果，决定于温度，一般都在较高温度（200~400℃）下进行，根据矿样和使用溶剂不同所选用的温度也不同。例如，用 HF 分解硅酸盐矿物是在较低的温度（110℃）下进行的；又如，用盐酸在聚四氟乙烯的密闭容器中加热至230℃分解氧化铝、氧化铈以及用盐酸-硝酸分解贵金属。

溶矿效果还决定于分解时间、密封容器的加压状况、酸的种类以及试料的粒度等。搅拌或振荡对封闭溶解的促进作用尚不肯定。

3. 封闭溶解法的示例

封闭加热溶矿不会有挥发损失，所以溶解后的试液可用于测定除溶剂外的所有元素。这对单矿物分析和其他特殊分析具有重要意义。表4-5列出了一些封闭溶解法的应用示例。

表4-5 封闭溶解法的应用示例

封闭容器	溶剂	能分解的矿石
封闭玻管	稀 H_2SO_4 加热	电气石、锂辉石、铬铁矿
聚四氟乙烯衬里密闭容器	HF	锆英石，黄铁矿
	H_2SO_4-HF	电气石、十字石、斧石
	HF-$HClO_4$	电气石、金绿宝石、钛铁矿、铬铁矿、铌钽铁矿、金红石、刚玉等
内衬聚四氟乙烯的铝密闭加热器	HF+$HClO_4$（1+1）250℃加热1h	绿柱石、十字石、蓝晶石、磁黄铁矿等，部分溶解黄玉锡石、刚玉等
燃烧弹	HF-HCl-HNO_3	硫化矿、脉石和其他矿物
聚四氟乙烯的密闭容器（闷罐法）	HCl	氧化铝、氧化铈
	HCl-HNO_3	贵金属
	HF、HF-Cl、HF-HNO_3、H_2SO_4、H_3PO_4	绿柱石，能部分溶解锆英石、金红石、磷钇矿、黄玉
硬质玻璃管	HCl-HNO_3或HCl-H_2O_2	铱、铂等贵金属

4. 封闭溶矿的优点

封闭溶矿是增加溶样时的温度和压力，这种体系的优点总结如下：

（1）能分解在敞开体系中用酸难分解的固体试样；

（2）溶样时间缩短；

（3）可以避免易挥发物的损失；

（4）需要酸的用量小；

（5）可以减少实验室的污染；

（6）可以降低空白值，提高分析的准确度。

二、微波溶样技术

溶解样品是分析化学最常见的操作，因为大多数分析技术要求将样品制备成溶液。现行的大多数溶样操作十分繁琐、费时，有的方法（如高氯酸消化）还对操作人员有危险。现在广泛

使用的样品处理方法可追溯到上一世纪甚至更早。80年代初开始出现了封闭容器内溶解样品的技术，这使溶样技术有了改进，但操作过程中有爆炸的危险。近几年出现的微波溶样技术使实验室中繁琐危险的样品处理方法得到了真正的改变，是分析化学中一种崭新的、快速可靠的溶样技术。

所谓微波是指电磁波谱中位于远红外线和无线电波之间的电磁辐射，它是一种特殊的能源。传统的加热技术都是先加热物体表面，然后热能“由表及里”，即所谓外加热。微波加热是一种“内加热”，即待溶样品与溶剂（酸）的混合物吸收微波，能产生即时深层加热的效果。同时，微波产生的交变磁场使介质分子极化，极性分子随高频磁场（一般为2450MHz）快速转向与交替定向排列，导致分子高速振荡。这种振荡受到分子热运动和相邻分子间相互作用的干扰和阻碍，产生类似摩擦的作用，使分子获得高的能量。因为这两种作用，样品表面层不断搅动破裂，不断产生新鲜表面与酸反应，促进样品迅速溶解。

用微波炉酸分解试样，无论是传热方式还是分解技术都有其独特的优点：

（1）经典的加热技术是热源（或电源）产生的热能通过器壁来加热在酸溶液中的固体颗粒。有时，也可用红外线直接加热，热能辐射到环境和被容器吸收造成损失。同经典加热相比，微波加热能量损失小，加热效率相当高。用盐酸、硝酸、氢氟酸组成混合物的高分解效率，已经通过分解包括矿物、岩石、土壤、各种矿石（包括铝土矿、萤石）、沉积物等56个标准参考物质，用ICP发射光谱分析结果得到验证。用微波加热，基本上不辐射热，避免了环境高温，改善了工作环境。

（2）微波穿透力强，加热均匀，对某些难溶样品的分解尤为有效。例如目前最有效的高压消解法分解锆英石，即使对不稳定的锆英石，在200℃也需加热2天；用微波加热分解仅需20min或2h便可分解完全。

（3）传统加热都需要相当长时间预热才能达到所需加热温度。微波加热在微波管启动10—15s，样品即开始溶解。

（4）封闭溶器微波溶样所用试剂量少，空白值显著降低，且避免了痕量元素的损失及样品的污染，提高了分析的准确度。

（5）微波溶样易实现自动化。国外已有人将分析天平、微波溶样体系与实验室遥控装置连在一起组成自动化微波系统，用于大批量地质样品的例行分析。

微波溶样所需设备主要是微波炉与反应罐。实验室专用微波炉的设计比较完善，用微机控制，使用功率和所需时间均可预编程序，且有多种功能，自动化程度高，抗腐蚀性能强，但价格昂贵。家庭用普通烹调微波炉因其价廉，略加改装后也可用于分析实验室，但其抗腐蚀性能差。反应罐即盛装样品与溶剂的器皿，它必须用能穿透微波的材料（如玻璃、陶瓷、塑料）制成，而且反应罐本身应不吸收微波能。最早使用的反应罐多为敞开式，现在多用封闭式。聚四氟乙烯能透过微波而本身又不吸收微波能，且强度高，抗腐蚀，是目前广泛应用的罐材料。

微波溶样已广泛应用于生物、地质、冶金、环境及其他样品溶液的制备。

三、超声波在酸分解法中的应用

1. 什么是超声波

声波是纵机械波。声波可以在固体、液体与气体中传播。传播声波的介质质点沿着波本身行进的方向振动着。事实上，纵机械波可以在很大的频率范围内发生，声波则被限定在可以使人的耳与脑引起听觉的频率范围之内。这个频率范围是20—20000Hz，称为可闻频率范围。频

率低于可闻频率范围的纵机械波，称为次声波，频率范围高于可闻频率范围的纵机械波称为超声波。

超声波发生器的种类很多，举例如下：

(1) 机械型的超声波发生器，直接用机械方法使物体振动而产生超声波。这类发生器构造简单，使用方便，但是频率一般不高。

(2) 电声型的超声波发生器，利用电磁能转换成机械能，是目前用得最广泛的形式。其构造主要可分成两个部分：一个能产生高频电流的发生器，一般用电子管振荡器制成；另一部分是换能器，其作用是把电磁振荡转换成机械振动而产生声波。

2. 超声波的特性和作用

超声波的特点是：频率很高，波长很短，所以方向性很好，能够定向传播。超声波的穿透本领也极强，特别是在固体中，它可以穿透过几十米长的金属，这是目前用其他方法所不能做到的。超声波在媒质中传播时的声速以及衰减情况与媒质的许多物理性质有关。

由于超声波的频率高，所以振动迅速，声压很大，发射的功率更是异常巨大。因此在传播媒质中，能把物质的力学结构破坏，具有快速和强烈的振荡作用和击碎作用，可以将物体打成极为细小的微粒。强烈的超声波在液体中传播时，在液体中某一点、某一时刻，由于压强增大（正压强），该点将受到来自各方的压力；到了另一时刻，由于压强减小（负压强），该点便将受到来自各方的拉力。对于液体来说，压强增加几百千帕，它完全可以经受得住，不会引起什么变化。但在压强减小时，情况就完全不相同了，如果压强减小到低于静压强一百千帕以上，此时，液体将被拉伸而破裂，这时可形成许多微观空穴。这些空穴是扩展或是破裂，取决于局部的压力。这种成穴作用产生小规模的振动波，溶剂分子受到集中的刺激和活化，溶解过程便加速了。

使用超声波技术一般可使溶解速度增加数倍乃至数十倍。这是由于超声波的空化作用和产生局部高温高压，能强化矿粒表面上的化学反应，也能极大限度地破坏扩散层。因此，使用超声波也是强化溶解过程的有力措施。

利用超声波，不改变流程，不更换溶剂，就能缩短分解试样的时间。应该注意的是超声波可能引起特殊的化学变化。

3. 超声波在分解试样中的应用

由于超声波频率高，方向性好，穿透本领强，具有许多优点。其应用范围极广，以下介绍一些用超声波分解试样的例子。

(1) 加速熔块的浸取。超声波可大大加速用酸和水浸取熔融物的过程，这是由于熔融物很快被破裂，而增大表面积，因此，更容易进入溶剂。这个操作已用于碳酸钠和氧化锌的混合熔剂分解陶瓷试样时熔块的浸取。也用于 ICP-OES 测定硼时用水来浸取熔融物。

(2) 在分解法中的应用。试样通过超声波可以很好地形成悬浮物，因此，容易被酸所分解。例如，用聚合磷酸分解铁矿时所产生胶状粘性物的溶解。

用氢氟酸的混合溶剂来分解试样时，超声波可抑制界面所形成不溶的表面膜，这样就有利于试样的溶解。例如，用于测定岩石和矿物中的 K_2O 和 FeO，以及测定玻璃试样中的 CaO 和 MgO。超声波可以加速微溶氟化物、配合物和硼酸之间的作用。用10ml48%的 HF 和硼酸的饱和溶液80ml 溶解1g 飘尘，溶液振荡4h，再用超声波处理2h。相似的过程曾用于盐酸浸取煤灰。

使用超声波可加速天然物质的溶解，天然的氧化锑（Ⅲ）用1.5mol·l^{-1}的酒石酸溶解时，

反应需要14h，如果使用超声波，可以减小到2h。

（2）消除容器表面的机械吸附。超声波可用来消除容器表面的机械吸附。例如，用于痕量组分分析的塑料容器可用超声波清洗。一般将容器放入超声波浴中进行处理。超声波也适用于玻璃纤维和玻璃器皿的清洗。

§4-4 熔融分解法

如果试样不能用溶解方法分解，或者分解不完全时，就可以采用熔融的方法来分解试样。熔融法分解试样，是将试样和熔剂在坩埚中混匀后，在高温下进行熔融。利用熔融法分解试样，一般都是发生复分解反应，通常也都是可逆反应，因此须加入比较多的过量的熔剂，以利于反应的进行。

采用熔融分解，只要熔剂及处理方法选择适当，一般来说地质试样均可达到完全分解的目的，这是熔融分解的最大优点。由于熔融分解法的操作温度较高，有时可达1000℃以上，且必须在适宜的容器中进行，这样，除由熔剂带进大量碱金属外还会带进一些容器材料（根据所用熔剂、容器材料及操作方法而定，有时是大量的），这就对某些元素的测定带来影响，甚至使某些测定不能进行。

采用酸性熔剂时，可能导致某些元素的挥发损失，熔融分解中，挥发损失现象比酸溶分解更为严重。例如，钍用碳酸钠熔融时，几乎可以失尽。另外，熔融分解在操作或装置上有一些特殊要求，稍不慎实验即告失败。因此，在选择分解试样的方法时，尽可能地采用溶解的方法，若部分为酸分解的试样，也尽量先用酸分解，剩下的残渣再用熔融法分解。例如，在分解碳酸盐时，一般都是用 HCl 分解试样，HCl 不能分解后的残渣，经过滤、灼烧、称重，以“酸不溶物”计量。若要精确的分析，则残渣再用 Na_2CO_3 等熔融分解。

从熔融法的反应来看，可分为酸-碱反应和氧化还原反应。使用的熔剂按其性质可以分为：

（1）碱性熔剂：碳酸盐、硼酸盐、氢氧化物。

酸性熔剂：焦硫酸盐、氟化物、硼的氧化物。

（2）氧化性熔剂：碱性熔剂＋氧化剂、过氧化物。

还原性熔剂：碱性熔剂＋还原剂。

一般钠盐应用较多，钾盐次之，其他碱金属盐更少。近年来在硅酸盐系统分析中，偏硼酸锂（$LiBO_2$）也逐渐采用，其他如钡盐、钙盐、镁盐等只在个别情况下使用。

选择熔剂的基本原则是：酸性试料用碱性熔剂；盐基性（碱性）试料用酸性熔剂，但也有例外。常用的熔剂列于表4-6。

下面分别介绍熔融分解法使用的各种熔剂。

一、碱金属碳酸盐

碳酸钠是分析化学中普遍使用的熔剂。早在18世纪就有人用碳酸钠作熔剂来分解硅酸盐。

无水碳酸钠为白色粉末，熔点851℃。市售结晶碳酸钠含10个结晶水，熔点34℃，在60℃左右全部熔化，强烈产生剧烈喷溅，只有无水碳酸钠才能作为熔剂。以下所指的碳酸钠即为无水碳酸钠熔剂。

1. 碳酸钠为熔剂分解矿石

表4-6 一些熔剂的熔点[2]

化合物	分子式	熔点（℃）
碳酸锂	Li_2CO_3	720
碳酸钠	Na_2CO_3	851
碳酸钾	K_2CO_3	891
碳酸铯	Cs_2CO_3	610
碳酸钠钾	$NaKCO_3$	510
氢氧化钠	NaOH	314
氢氧化钾	KOH	360
过氧化钠	Na_2O_2	675
硫酸氢铵	NH_4HSO_4	147
硫酸氢钠	$NaHSO_4$	185
硫酸氢钾	$KHSO_4$	214
焦硫酸钠	$Na_2S_2O_7$	401
焦硫酸钾	$K_2S_2O_7$	414
氟化氢铵	NH_4HF_2	125
氟化氢钾	KHF_2	239
氟化钾	KF	856
硝酸钠	$NaNO_3$	306
硝酸钾	KNO_3	339

一般硅酸盐岩石、粘土、高岭土、氧化物、碳酸盐、磷酸盐、氟化物、碳酸盐均可用碳酸钠熔融分解。但一水硬铝石、含刚玉的变质铝土矿、铬铁矿（超基性岩中常有）、锆英石、锡石、金红石（花岗岩中常有）等，用碳酸钠熔融均不能分解完全。有人用锆砖、莫来石（$Al_6Si_2O_{13}$）、高铝砖等试验，其中高铝砖中的Al_2O_3有20%以上，锆砖中的ZrO_2甚至有30%以上不能分解，如表4-7所示。

表4-7 碳酸钠熔融分解含Al_2O_3试样的试验

成分 / 分析物质	SiO_2（%）	Al_2O_3（%）	ZrO_2（%）	未分解部分总量
锆砖含量	14.1	47	36.7	
未分解部分	2.2	0.6	14.5	17.3
莫来石含量	13.9	76.2	—	
未分解部分	4.1	0.9	—	5.0
高铝砖含量	0.12	93.3	—	
未分解部分	0.10	21.3	—	21.4

2. 熔融的温度与时间

碳酸钠熔样时，一般温度为950—1000℃，时间30—40min。有人主张熔剂用量为所取酸性岩石样的5—6倍，对于基性岩，熔剂用量增加为试样的10—15倍，也有人主张对较难分解的样品，将温度提高到1200℃，用量增加到12—16倍，时间延长到1—2h，从以下讨论来看，此种作法似弊多利少。

碳酸钠加热后，温度高于270℃时，即开始分解，在310—315℃有1%分解，在400℃即析出CO_2：

$$Na_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} Na_2O + CO_2$$

生成的氧化钠（熔点920℃），在高温时，强烈腐蚀容器。

3. 坩埚的选择及其对坩埚的腐蚀

碳酸钠因其熔点较高，只能在铂坩埚或铂合金坩埚中进行，铂坩埚在高温加热时，随温度增高，本身损失逐渐加大，如表4-8和4-9所示。

表4-8 铂器皿加热时损失（mg/100cm²·h）

材料 / 温度（℃）	铂	铂99% 铱1%	铂97.5% 铱2.5%	铂92% 铑8%
<900	0	0	0	0
1000	0.08	0.31	0.57	0.07
1200	0.81	1.2	2.5	0.54

表4-9 在马弗炉中加热铂器皿损失（mg/100cm²·h）

材料 / 温度（℃）	铂（纯）	铂92% 铑8%
1000	0.007	0.01
1100	0.05	0.04
1200	0.1	0.1

有人用6gNa_2CO_3在铂坩埚中熔融，铂坩埚损失1mg；用$KNaCO_3$，在720℃熔融20min，铂坩埚损失2.5mg，此数似嫌偏高，一般在马弗炉中熔融时，铂坩埚损失在1mg以下，但由于铂或多或少进入熔体，对以后测定某些元素，很可能带来麻烦。

4. 碳酸钠熔融硅酸盐示例

硅酸盐岩石用碳酸钠熔融，经历一个比较复杂的过程，既有复分解反应，也有氧化还原反应。但反应产物主要是酸性可溶的硅酸钠或铝酸钠。简单反应示意如下：

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xlongequal{} Na_2SiO_3 + CO_2$$

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \xlongequal{} 2NaAlO_2 + CO_2$$

部分金属形成碳酸盐：

$$MeSiO_3 + Na_2CO_3 \xlongequal{} Na_2SiO_3 + MeCO_3$$

$$MeCO_3 \rightarrow MeO + CO_2$$

以钾长石为例：

$$KAlSi_3O_8 + 3Na_2CO_3 \xlongequal{} 3Na_2SiO_3 + KAlO_2 + 3CO_2$$

通常在下一步用HCl或$HClO_4$使硅酸分离。

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2SiO_3$$

$$H_2SiO_3 \xrightarrow{\Delta} SiO_2 + H_2O$$

$$Na_2SiO_3 + 2HClO_4 \longrightarrow 2NaClO_4 + H_2SiO_3$$

$$H_2SiO_3 \xrightarrow{\Delta} SiO_2 + H_2O$$

但碱金属的氯化物或高氯酸盐过多，使分离不能完全，一般碳酸钠与岩石样品的比例，应控制在6:1～10:1。

高硅粘土、燧石（包括石英、蛋白石、玉髓等）、长石等类硅酸盐，熔融后可得透明的液体；高铝粘土可形成粘液；一般粘土、陶土，即使已完全分解也略带混浊；重晶石经 Na_2CO_3 熔融后，以水提取过滤，可使钡以 $BaCO_3$ 形式沉淀而与硫酸根分离。

可用较小比例的碳酸钠与样品混合进行熔融或烧结，例如取0.5g 样品与1g Na_2CO_3 混合后，在75ml 铂皿中，于1200℃熔15min 后，直接向皿中加 HCl 溶解熔块，可省去转移的手续。也可按比例在500℃烧结1h 来分解岩石样品。也可取0.5g 试样与0.6g Na_2CO_3 在875℃烧结2h，用于分解铝酸盐。

采用更小比例"半熔"方式，可以快速分解铁矿、锰矿等。样0.5g 混以0.3—0.5g Na_2CO_3，在750—1000℃熔数秒至1分钟左右，掌握适当，可获得一个一拌即落的小圆饼，然后用盐酸处理。此法可在瓷坩埚中进行，甚至可用以测定铁矿中二氧化硅或粘土中的总铁量，但操作必须熟练，烧结温度及时间要经过试验来确定，大体上在750—800℃需20s，800—850℃需60s，850—900℃需50s，900—1000℃需30s 左右。经试验证明，以高温、短时间效果为好。如熔后仍呈粉状，说明温度或时间不够；如已熔化，则说明温度过高或时间过长。此法对高硅样品分解不够理想。用于白云石、石灰石效果最好。易熔性矿石测铁用此法不宜在铂坩埚中进行，可用瓷坩埚熔后，直接加 HCl，加少许 $SnCl_2$ 提取。

5. 在熔融过程中，铁、铬、锰的氧化

在铂坩埚中的熔解过程，即是在氧化气氛中进行的，因而也是一个氧化过程。变价元素如 Fe、Cr、Mn 等多被氧化到高价。以锰矿为例：黑、软、硬锰矿中的2、3、4价锰，经熔融后，均可被氧化到6价而使熔块呈绿色。

$$Na_2CO_3+MnO+O_2\longrightarrow Na_2MnO_4+CO_2$$

$$2Na_2CO_3+Mn_2O_3+\tfrac{3}{2}O_2\longrightarrow 2Na_2MnO_4+2CO_2$$

$$2Na_2CO_3+2MnO_2+O_2\longrightarrow 2Na_2MnO_4+2CO_2$$

Cr 也被氧化到6价而使熔块呈黄色。

$$4Na_2CO_3+2Cr_2O_3+3O_2\longrightarrow 4Na_2CrO_4+4CO_2$$

亚铁一般可以氧化到三价，但有人认为基性岩中的亚铁氧化不完全，甚至有人认为在分解云母、长石、粘土时，残留在坩埚壁上的铁可达50－70%。

为了提高氧化程度，可以在熔融时通入空气助熔，甚至可通入氧气，但均须采取一些特殊措施，不便于大批生产。

6. 用碱金属碳酸盐分解试样可用于卤素含量的测定

在测定卤素时常用碳酸盐来分解试样，这种方法可用于地质试样的分解，其熔融物用水来提取，其后选用离子选择性电极和高压液相色谱法来测定卤素，一些例子列于表4-10。

7. 在碳酸钠中加入氧化剂助熔

在 Na_2CO_3 中加入少量氧化剂助熔，亦可提高氧化能力，如加入 KNO_3、$KClO_3$、$KMnO_4$、Na_2O_2 等。在测定矿石中的总硫量时（$BaSO_4$ 重量法），用 Na_2CO_3 加少许氧化剂熔融分解样品，不仅可使硫化物、硫酸盐中的硫以及游离酸不致损失，而且分解较彻底。含砷矿物测定砷时不能用 Na_2CO_3 单独分解，必须加入 KNO_3 之类的氧化剂。

在700—750℃用 $Na_2CO_3+KNO_3$（12:1）可分解磷矿。以3:2，1:2，1:4等不同比例混合，可分解含硫化物、砷化物及其他还原物质的试样，但 KNO_3 的用量不宜过大，以免侵蚀铂坩埚

及使易氧化物质如砷化物之类分解过快。冷后的熔块，不宜用 HCl 浸取，避免与残留硝酸反应生成王水严重侵蚀铂坩埚。如果仅为测定硫、砷以用镍坩埚为宜。用极少量的过氧化钠（0.1g）或氯酸钾代替 KNO_3，亦可获得相同效果。

8. 在碳酸钠中加入还原剂助熔

在碳酸钠中加入还原剂，使在熔融过程中造成还原气氛来分解样品，只在特殊情况下使用。例如分解含 As、Sb、Sn、Mo、Bi、V、W 的矿物原料所用的"硫碱熔融法"即以 Na_2CO_3，硫磺（4:3）混合作为熔剂，熔矿温度先以低温逐渐升温至300℃，保温30min 后，再升至450℃保温30min，反应的第一步，硫不燃烧而与 Na_2CO_3 反应生成多硫化物：

表4-10　用碳酸钠熔融分解试样后测定卤素示例[2]

物　质	熔　剂	温度（℃）/时间	分离和测定法
硅酸盐岩石	$Na_2CO_3$1.2g 取样200mg	900/30min	$(NH_4)_2CO_3$沉淀分离，光度法测定 F、Cl
Sn-W 矿石、矿渣、硅酸盐岩石	$NaKCO_3$5g 取样0.1—0.5g	750/20min	$(NH_4)_2CO_3$沉淀分离，光度法测定 F
CaF_2、K_2SiF_6、Na_3AlF_6	Na_2CO_3过量 10—20倍	750/20min	在 H_2SO_4和 $HClO_4$介质中蒸馏，用 ISE 测定 F
岩石	$NaKCO_3$4g	950/30min	在 HCl＋柠檬酸＋EDTA 介质中，用 ISE 测 F
矿物试样	$K_2CO_3$1g	900/20min	水提取光度法测 F
岩石、原料	$NaKCO_3$1g	1050/15min	从 H_2SO_4介质蒸馏 F，用 ISE 测定
矿物试样	$NaKCO_3$3g 样品50—250mg	900/25min	用 Fe^{3+}水解用 ISE 测 F
煤	$Na_2CO_3$5g 样品2g	475/24h 燃烧 1000/15min 熔融	水提取 ISE 测定
岩石	$Na_2CO_3$0.2g 样品0.1g	1000/15min	水提取，HPLC 分离、测定 F、Cl
土壤	$K_2CO_3$0.6g 样品0.5—1g	460/30min	水提取，催化光度法测 I
岩石	$Na_2CO_3$4g 样品0.5g	1000/30min	离子交换分离 IES 法测定

注：ISE 为离子选择性电极法；HPLC 为高压液相色谱法。

$$2Na_2CO_3+11S \longrightarrow 2Na_2S_5+2CO_2+SO_2$$

第二步，温度升高，部分金属生成硫化物，如铅：

$$2PbO+Na_2S_5 \longrightarrow 2PbS+Na_2S+SO_2+S$$

部分元素生成硫代酸盐，熔块以热水提取，如砷即以硫代砷酸钠形式进入溶液：

$$As_2O_5+3Na_2S_5 \longrightarrow 2Na_3AsS_4+SO_2+6S$$

Sb、Sn、Ge 等行为相似，从而过滤后可与不溶硫代物分离，此法宜在高型瓷坩埚中进行。但含钨较高的试样分解不完全。

9. 在碳酸钠中加入其他熔剂

Na_2CO_3与 ZnO 以3:2比例混合后，在750—800℃烧结，可分解铁矿石，以便测定其中的全硫量。该方法曾被列为标准方法，但样品中的重晶石有时分解不完全，使硫的结果偏低。此法优点是烧结后，以水提取过滤，可分离大批杂质。此法亦可用于测定钼、铼时分解试样，但温度要降到650℃以下，时间可延长些。有人曾用此法在900℃烧结10min 分解含 $SiO_2$69.26%、

含 B_2O_3的玻璃质，用水提取，硼以 $NaBO_2$形式进入溶液，再以蒸馏法测定硼的含量。也可用 Na_2CO_3、ZnO、$MgCO_3$，按7∶2∶1配比在800℃烧结30min，分解岩石样品后测定其中的氟和氯。

10. 融块的浸取过程

单独使用 Na_2CO_3作熔剂时，样品中的 S，As，Se、Te，Sb，Tl 等将部分或全部损失。熔块如加酸处理为酸性溶液后，样品中元素的行为，即与其相应的酸分解（酸溶）相似，所不同之处是溶液将存在大量钠离子和成酸阴离子，如以水处理熔块，则可生成碳酸盐（如 Ca、Sr、Mg）、碱式碳酸盐（如 Mg、Bi）、氢氧化物或水合氧化物（如 Fe、Mn、Ti 等）。碳酸钠本身水解后，使溶液呈强碱性

$$Na_2CO_3+H_2O \longrightarrow NaOH+NaHCO_3$$

此时溶液的 pH 约在11.6以上，两性元素大多进入溶液，大体上 Ca、Sr、Ba、Mg、Fe、Mn、Ti、Zr、Bi、Cu、Co、Ni 等可留在沉淀中，As、Sb、W、Mo、Al、Si、P、V、Zn、Cr、Sn 等可全部或部分进入溶液。U、Th 生成配合物进入溶液，稀土碳酸盐的溶解度随原子序数递增而增加，可以生成碳酸盐（$RE_2(CO_3)_3$），碱式碳酸盐（$RE(OH)CO_3$），复盐$2La_2(CO_3)_3 \cdot 3Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$。实际上情况并不如此简单，有些元素在沉淀和溶液中的分布还取决于伴生元素的种类和含量。如样品中钙高磷低时，磷可留于沉淀之中，反之磷却大部或全部进入溶液。当 pH 变化时情况更为复杂。例如，加入铵盐，使 pH 降到9左右，则铝、锌形成沉淀，而铜、镁进入溶液；Mn 可在两相分布而以沉淀为主。pH 降到9以下，Cr 将以碱式碳酸盐沉淀；铁含量高时，V、Tl、Sb、Co、As、P、Se、Te 此时又可与铁共沉淀，但有氧化剂存在时，V 又进入溶液，如果调整 pH 硅亦可产生凝聚。

11. 碳酸钾为熔剂

K_2CO_3熔点891℃（888℃），极易潮解，纯品不易获得，单独用作熔剂时极少。有人认为用 K_2CO_3作熔剂，样中含 Si 甚高，并含能生成难溶碳酸盐的 Pb、Ca 等元素时，熔块用热水处理较使用 Na_2CO_3为易，但也有人认为 K_2CO_3熔块比 Na_2CO_3熔块难溶于水，且钾盐较钠盐在沉淀中难于洗净。有人曾用3mol·l^{-1}KCl 和3mol·l^{-1}NaCl 在相同条件下，分别沉淀 Mg，前者吸留在沉淀中的镁量为后者的两倍。

在熔剂分解时，选择熔剂应考虑所用熔剂与样品中所含元素生成的盐类的溶解度，以及引入的离子对测定有无影响。例如 Nb、Ta 的钠盐微溶于水，不溶于浓度大的钠盐（如15% NaCl）溶液中，而钾盐则能溶于水，以钾盐作为熔剂水提取时，Nb、Ta 进入溶液，如以 NaCl 溶液提取，则 Nb、Ta 成沉淀而与 W、Mo 分离：

$$K_8Ta_6O_{19}+8NaCl \longrightarrow Na_8Ta_6O_{19}+8KCl$$

$$2K_6Nb_6O_{19}+14NaCl+H_2O \longrightarrow Na_{14}Nb_{12}O_{37}+14KCl+2KOH$$

12. 碳酸钾-碳酸钠混合熔剂

K_2CO_3与 Na_2CO_3的混合物，熔点随混合比例而变化，当 K_2CO_3的摩尔分数为46%时，熔点可降到712℃，如图4-7所示。

“混合熔剂”，市场上有商品供应。但用于分解硅酸盐熔融分解，温度嫌低，并无明显优点，只在测定硅酸盐中的 F、Cl 时尚有采用。也有以 Na_2CO_3与 K_2CO_3按4∶5混合，再加0.05gSiO_2在730—750℃分解铁矿测定其中的 F 或加入两倍样品量的 SiO_2，测定萤石中氟。

有人用 $KHCO_3$与 KCl 混合（1+1）以50∶1对样品的悬殊比例，在刚玉坩埚中分解硅酸盐，并测定其中的游离 SiO_2。

其他碱金属碳酸盐如 Li_2CO_3在710℃可完全分解，生成氧化锂严重侵蚀铂坩埚，与

Na_2CO_3按2:1混合，在470—480 C即熔化，可用于测定硅酸盐及土壤中的钾，至于Ca、Ba、Mg的碳酸盐也只在与其他熔剂配合时偶尔使用。

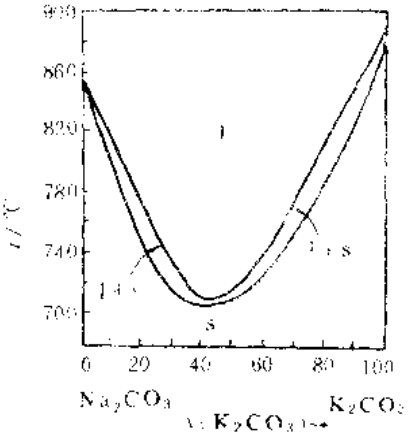


图4-7 Na_2CO_3-K_2CO_3体系的熔点图
l为液相；s为固相

二、碱金属的氢氧化物

氢氧化钠、氢氧化钾，二者均是具有典型离子结构的化合物，熔化以后离解为Na^+或K^+及OH^-，在高温挥发也不脱水，因而具有很强的分解能力，除生成的某些金属盐类溶解度不同外，二者性质大体相似，均为强碱性的熔剂，通称苛性碱。氢氧化钠使用较多。

1. 坩埚的选择

苛性碱熔融只能在Fe、Ni、Ag、Au坩埚中进行，不能使用铂坩埚。在铂坩埚中NaOH加热至500℃，KOH加热至400℃时，开始腐蚀坩埚，在600℃以上可使坩埚损失100—200mg，Au坩埚在低温较铂坩埚抗蚀性好，但也可损失数十毫克，Fe坩埚腐蚀最甚。Ni坩埚较好，但带下的Ni使溶液带色，有氧化剂存在或熔融时间过长，可以生成高价氧化镍，在用HCl酸化时，分解析出氯气，妨碍某些元素的测定。刚玉坩埚虽抗碱，但带下铝不少。且样品中所含痕量元素易为坩埚材料吸留，银坩埚似较优越，因其带下之银，便于以AgCl形式除去。

苛性碱吸水性很强，熔融时容易起泡喷溅或产生“爬埚”现象，熔融前先在低温熔化脱水，有时为了避免样品成团，可滴入数滴无水乙醇润湿样品，在低温烤干后再熔。

2. 氢氧化钠与矿样的作用

苛性碱用于分解硅酸盐，分解程度与矿物结构有关，石英、云母、天青石、符山石以及层状结构的粘土类矿物如蒙脱石、伊利石、高岭石易分解。铝土矿、刚玉用KOH分解较好，蓝晶石、闪石、电气石、锂辉石不能彻底分解。金红石、锆英石、铬铁矿、锡石分解不完全，加入氧化剂后可以改善分解效果。

$$SnO_2+2NaOH \xrightarrow{熔融} Na_2SnO_3+H_2O$$

在镍坩埚中用NaOH分解耐火材料，测铁（邻菲罗林比色法）有偏低现象，如表4-11所示。

表4-11 用NaOH熔融分解试样的比较

样品名称 \ 分解方法 Fe(%)	可信结果	酸分解结果	NaOH熔融结果
硅砖 1	0.66	0.66	0.64
2	0.79	0.80	0.71
3	0.84	0.83	0.74
粘土 1	0.98	0.93	0.93
2	2.05	2.09	1.90
耐火砖 1	2.17	2.07	1.92
2	2.81	2.75	2.51
3	3.30	3.25	3.20

白钨矿及黑钨矿均可用苛性碱分析。黑钨矿与 NaOH 的反应如下：

$$(Fe,Mn)WO_4+2NaOH \xrightarrow{熔融} Na_2WO_4+(Fe,Mn)(OH)_2\downarrow$$

辉钼矿及其他有色金属的硫化矿，要适当加入少量氧化剂如 KNO_3、Na_2O_2之类助熔。如果为了分离铅、钡等能形成难溶碳酸盐的元素，可加入 Na_2CO_3。

NaOH 特别是与 Na_2CO_3混熔的熔块，冷透后不易用水提取，应趁热加水浸泡，脱堝以后如需避免硅酸凝聚可根据所用碱量计算好所需酸量，将分取部分碱液倒入一定量之酸中，即所谓“逆酸化”。而在采用硅酸钾容量法时，可将定量的酸一次倒入碱液，均可使 SiO_2不致析出。

若用 NaOH 分解样品测定 Nb、Ta，碱熔后以水浸取的同时，应加入过量 NaCl，可使 Nb、Ta 与 W、Sn、V、Si 分离，但 Ti、Zr、Hf 与 Nb、Ta 同时沉淀。

测定钨矿石中的稀土，用 NaOH 在750—800℃分解样品后，熔块可用水及三乙醇胺（有时并加入 EDTA）浸取，沉淀过滤后，使稀土与 Fe、Mn、Al、Sn、W、Mo、Ca、V、Si 等分离，三乙醇胺应在浸取前加入，如尚需加入 EDTA，则应在稀土氧化物沉淀以后再加，用量亦应适当控制，以免稀土与 EDTA 络合，稀土沉淀中残留杂质，可用硝酸-高氯酸除去，然后在 HNO_3溶液中再用草酸沉淀稀土，即可获得较纯净的稀土草酸盐。

3. 氢氧化钠与单体金属混合熔剂

NaOH 与单体金属合用于还原熔融虽早有报道，由于操作复杂使用极少，例如用 NaOH 和金属钠分解锡石，就需要一套特别的铁皮罩装置。但锌粉加 NaOH 用于分解锡石经近年来不断改进，则已在生产中使用。取样0.2—0.3g，置于预先垫有1g 锌粉的高型瓷坩埚中，加入3倍量的 NaOH，并盖上2g 锌粉，再用0.1—0.2g NaCl 覆盖在锌粉表面，在550—900℃熔融15min，取下加还原铁粉后进行酸化，反应过程可表示为：

$$ZnO+2NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2+H_2O$$

$$Zn+2NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2+H_2$$

$$2H_2+O_2 \xrightarrow[\Delta]{爆鸣} 2H_2O$$

$$SnO_2+2Zn \xrightarrow[\Delta]{} Sn+2ZnO$$

$$SnO_2+2Zn+4NaOH \longrightarrow Na_2SnO_2+2Na_2ZnO_2+2H_2O+H_2$$

或表示为：

$$Zn+2NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2+2H^+$$

$$4H^++SnO_2 \longrightarrow Sn+2H_2O$$

$$Sn+2NaOH \longrightarrow Na_2SnO_2+2H^+$$

$$Zn+SnO_2+4NaOH \longrightarrow Na_2SnO_2+Na_2ZnO_2+2H_2O$$

方法曾以锡的氧化物、硫化矿和含锡的硫精矿、钽精矿、铋精矿以及锡精矿等样品与过氧化钠分解法作了对比检查，认为均能满足分析要求。但含硫样应预先在500—600℃焙烧脱硫。

4. 熔块的浸取与分离

NaOH 熔融矿样后，以水浸取，按4g NaOH，用100ml 水估算，pH 约为14，两性元素 Al、Be、Ga、Ge、Pb、Sb、Sn、Zn 等均进入溶液：

$$Al_2O_3+2NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2+H_2O$$

$$BeO+2NaOH \longrightarrow Na_2BeO_2+H_2O$$

而 Fe、Bi、Co、稀土、Mn、Mg、Ni、Ti、Th、Zr 等生成沉淀：

$$Fe_2O_3+2NaOH \longrightarrow 2NaFeO_2+H_2O$$

$$2NaFeO_2+4H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow+2NaOH$$

Cu、In 具微弱两性，部分进入溶液后仍可析出沉淀：

$$CuO+2NaOH \longrightarrow Na_2CuO_2+H_2O$$

$$Na_2CuO_2+2H_2O \longrightarrow Cu(OH)_2+2NaOH$$

F、Cl、Br 几乎全部进入溶液，90%以上的碘、95%的砷进入溶液。

Nb、Ta 用 NaCl 溶液浸取可生成沉淀，镁不溶于过量 NaOH，但溶于酸及铵盐：

$$Mg(OH)_2+2HCl \longrightarrow MgCl_2+2H_2O$$

$$Mg(OH)_2+2NH_4Cl \longrightarrow MgCl_2+2NH_4OH$$

Pt、Au 均进入溶液，由坩埚带下的 Ag，在 NaOH 溶液中生成棕色的无水氧化物沉淀。

$$2Ag^++2OH^- \longrightarrow 2AgOH \longrightarrow Ag_2O+H_2O$$

Ti 与冷的 NaOH 溶液作用生成胶状 H_4TiO_4 沉淀，在强碱溶液中能微溶，在盐酸溶液中则生成 H_2TiO_3 沉淀，在稀酸甚难溶解。在采用“强碱分离”时，Ti 随碱度增大而进入溶液的量亦增大，利用此法可分离 Al 与 Ti。但值得注意的是，碱度小时，铝有被吸附的可能。

5. 氢氧化钾为熔剂

KOH 性质与 NaOH 相似，更易吸潮，使用没有钠盐普遍，但亦有其特点。例如用氟硅酸钾容量法测定硅酸盐中的 SiO_2，由于氟硅酸钠的溶解度比氟硅酸钾要大4倍多，在沉淀过程中，还要加入钾盐，因此使用 KOH 分解样品，即可避免带进钠盐又补充了沉淀所需的钾盐。又如络合滴定 Ca 时，用钙黄绿素作指示剂，灵敏度甚高，但钠盐的剩余荧光比钾盐大得多，影响终点观察，如在分解样品时即采用钾盐，对滴定十分有利。在硅酸盐系统分析中均有采用。

丹宁沉淀重量法测定 Nb、Ta 用 KOH 分解样品后，用 EDTA 浸取，可使待测组分与大量伴生元素分离。

6. 氢氧化锂为熔剂

氢氧化锂 $LiOH\cdot H_2O$，用于超基性岩石的分解熔剂的用量一般为样品3—4倍，在金坩埚中熔融30min，其熔融物用水来浸取。

三、过氧化钠

1. 一般特性

纯过氧化钠初熔时几乎不分解，当温度升高至200℃时，开始析出氧：

$$2Na_2O_2 \xlongequal{} 2Na_2O+O_2\uparrow$$

与岩矿样品反应时，析出的氧较理论值还高一些，因而具有极强的氧化力，为最强的碱性氧化熔剂。

过氧化钠与碳、木屑、铝粉、硫磺等易被氧化的物质作用时可引起猛烈的爆炸。尽管过氧化钠有很强的氧化能力和分解能力（如氧化硫为硫酸根、砷为砷酸根、铬为铬酸根），但在全分析中很少采用，主要是试剂不纯。过氧化钠中一般杂有硅、铝、钙、铜以及由包装用的铁皮所引入的锡。过氧化钠主要用于下述情况：待测元素需经氧化后形成在碱性介质中可溶盐类，并能与其他元素分离。例如测定硫、铍、锡、钨、钼、钒、铬和锗等。

它几乎可使所有矿石试样分解，并氧化所有元素至高价态，是分解锡石、铬铁矿、锆英

石等难熔矿物常用的熔剂，例如在分解锡石的反应为：

$$2Na_2O_2+2SnO_2=\!=\!=2Na_2SnO_3+O_2\uparrow$$

熔融物用水浸取，加入盐酸时，锡酸钠即成为氯化锡：

$$Na_2SnO_3+6HCl=SnCl_4+2NaCl+3H_2O$$

在分解含钼矿石，用水浸取，钼成钼酸钠进入溶液中，与铁等干扰元素分离。

$$MoS_2+9Na_2O_2+6H_2O=Na_2MoO_4+2Na_2SO_4+12NaOH$$

$$MoO_3+2Na_2O_2+H_2O=Na_2MoO_4+2NaOH+O_2\uparrow$$

铬铁矿用 Na_2O_2 分解的反应式如下：

$$2(FeO\cdot Cr_2O_3)+7Na_2O_2=2NaFeO_2+4Na_2CrO_4+2Na_2O$$

用水浸取时，则：

$$Na_2O+H_2O=2NaOH$$

$$Na_2O_2(过量熔剂)+2H_2O=2NaOH+H_2O_2$$

$$NaFeO_2+2H_2O=Fe(OH)_3\downarrow+NaOH$$

过氧化钠对黑钨矿的熔融分解为：

$$MnWO_4+Na_2O_2=MnO_2+Na_2WO_4$$

$$2FeWO_4+3Na_2O_2=2NaFeO_2+2Na_2WO_4+O_2\uparrow$$

在分解含量高的有机物、硫化物、砷化物的试样时，应先经灼烧然后进行熔融，不然作用过于剧烈，易引起飞溅，甚至突然燃烧。

2. 坩埚的选择及腐蚀

过氧化钠对坩埚的腐蚀十分剧烈，各类坩埚的腐蚀程度参阅图4-8、4-9。其中锆坩埚耐腐

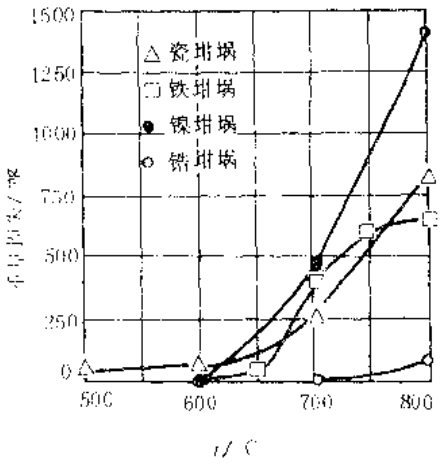


图4-8 在500—800℃用过氧化钠熔融不同材料的坩埚腐蚀程度

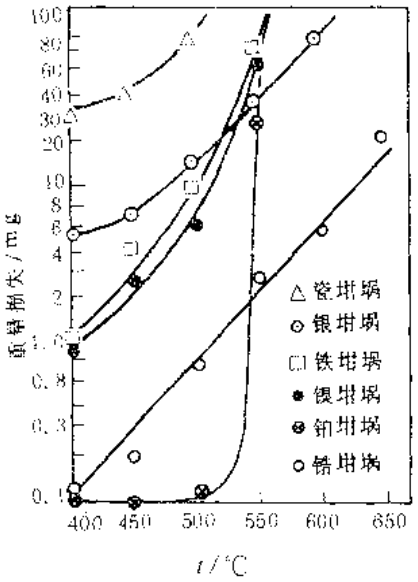


图4-9 在400—600℃用过氧化钠熔融时不同材料的坩埚腐蚀程度

蚀性较好。有人曾以20—25g Na_2O_2 在锆坩埚中分解5g硅酸盐样品，据称坩埚可用150次。热解石墨坩埚耐腐蚀性也较强，使用时先用4—5g KOH与0.5g样品在350—400℃熔10min，取下

冷后，加入1—2g Na_2O_2，并加热熔至透明。几种不同材料坩埚一次熔样损失为：

热解石墨坩埚　1—2mg　　银坩埚　70—100mg

镍坩埚　10—20mg　　刚玉坩埚　1000—3000mg

Fe、Ni、Ag、刚玉等坩埚材料均含有其他杂质，因此，有人提出在铂坩埚内先熔化一层Na_2CO_3作为保护层，冷后再用Na_2O_2熔样，也有直接用“碳酸钠坩埚”的（先在铂坩埚内熔化10g Na_2CO_3，并将透明体倒入另一个光滑的铂坩埚中，再用一小的光滑铂坩埚压入熔体，立即用冷却水使熔体骤冷，用钳子夹出小铂坩埚，Na_2CO_3坩埚此时粘附于上，立即在小铂坩埚内加换几次冷水，然后使Na_2CO_3坩埚脱出，放入干燥器内备用）。

3. Na_2O_2与矿样的作用

试验表明，锆石与Na_2O_2在铂坩埚中480±20℃烧结7min后，可全溶于HNO_3，对铂坩埚不侵蚀，对Fe、Ni坩埚侵蚀亦微（5mg以下）。如用20—25g Na_2O_2在重51g的镍皿中分解10g锆石，7次之后，坩埚材料损失仅0.1g。实验还指出，许多矿物低于此温度即可分解，如石英、蔷薇辉石、硅镁镍矿在263—284℃可100%分解，但锆石在385℃只分解65%，金红石在286℃只分解68%，铬铁矿在294—297℃可分解69—98%。

也有人在铂坩埚中，控制温度在500—550℃烧结分解铬铁矿后进行多元素分析。但要注意过氧化钠的熔点较准确的数字为495+5℃，因其吸水及吸收CO_2能力强，熔点误差可达10℃以上。

用Na_2O_2与碳粉（15+1）在镍坩埚中用引燃的办法分解样品，即所谓“爆炸熔融”，早有人提出，据称可获得瞬时高温，对镍坩埚几乎无侵蚀，但操作复杂，分解亦不彻底，尚需二次熔融，未得推广。

4. 融块的浸取与分离

过氧化钠的熔融物极易用水浸出，并可使一些元素互相分离，铁、钛、锆、锰、镁、钴、镍、稀土等定量留于沉淀中；铬、砷、铅、硅、硫、锑、铜等定量转入溶液。如试样中含钙、镁时，部分铝、钨、磷、锡进入沉淀，铜仅部分沉淀。磷酸盐和钙、镁等碱土金属在碱性溶液中有较强结合能力，分解浸出磷灰岩类含钙试样，磷几乎定量沉淀。用过氧化钠熔融时，加入适量的磷酸钠（约0.5g，视碱土金属多寡和试样量而定），用水浸取可使铝、钨等定量转入溶液，这可用于铝、钨和其他元素的快速分离和测定。

用Na_2O_2熔融后，所有变价元素均被氧化到高价。熔块用水提取，各元素的行为，与NaOH熔融基本相似，但均被氧化到最高价态，同时溶液中还存在H_2O_2，硫、砷被氧化为酸根：

$$2FeS_2+15Na_2O_2+14H_2O=2Fe(OH)_3\downarrow+4Na_2SO_4+22NaOH$$

$$2As_2O_3+6Na_2O_2\longrightarrow 4Na_3AsO_4+O_2\uparrow$$

$$Na_3AsO_4+3H_2O\longrightarrow H_3AsO_4+3NaOH$$

锰在熔融时，如果时间短则发生下述反应：

$$MnWO_4+Na_2O_2=MnO_2+Na_2WO_4$$

时间长，则：

$$MnO_2+Na_2O_2=Na_2MnO_4$$

时间过长，则：

$$2Na_2MnO_4+Na_2O_2=2NaMnO_4+2Na_2O$$

水解后：

$$4NaMnO_4+2Na_2O+2H_2O\longrightarrow 4Na_2MnO_4+2H_2O+O_2\uparrow$$

如残存有 H_2O_2 未消除，酸化后锰又还原：

$$Na_2MnO_4+4HCl+2H_2O_2\longrightarrow MnCl_2+2NaCl+2O_2\uparrow+4H_2O$$

铬全部进入溶液。酸化后情况与锰相似。如残存的 H_2O_2 对以后的测定有妨碍，可用蒸干、煮沸、静置、加入催化剂镍或氧化剂如 $KMnO_4$ 等办法来消除。金属粉末如 Ag、Pt、Mn 及其氧化物如钴、铁、铜以及活性炭等均不能使 H_2O_2 分解，加热浓度为90%的 H_2O_2，温度每升高10℃分解速度可增加2.2倍，而在140℃时分解最快，某些元素如 Cr^{3+} 在碱性介质中与 H_2O_2 生成过氧化物，酸化时又释出 H_2O_2，可使 Cr^{6+} 定量还原。

四、碱金属的酸式硫酸盐和焦硫酸盐

硫酸氢钠（钾）和焦硫酸钠（钾）作为酸性熔剂，主要用以分解氧化物。采用焦硫酸盐较为有利，因为用它熔融时较为平静，而用酸式硫酸盐熔融时，有水分析出，同时易于起泡，使之喷溅。将硫酸氢钾加热至完全失水而停止发泡时，即可制得焦硫酸钾：

$$2KHSO_4\xrightarrow{灼烧}K_2S_2O_7+H_2O$$

因为发泡的缘故，硫酸氢钾本身不适合作熔剂。制备焦硫酸钾的一个方便途径是加热过硫酸钾使其脱氧：

$$2K_2S_2O_8\xrightarrow{加热}2K_2S_2O_7+O_2\uparrow$$

两者的作用是一样的。焦硫酸钾或硫酸氢钾在高于420℃（钠盐高于370℃）时分解产生硫酸酐。

$$K_2S_2O_7\xrightarrow{灼烧}K_2SO_4+SO_3\uparrow$$

$K_2S_2O_7$ 分解析出的硫酸酐是熔剂的主要有效因素，硫酸酐在析出阶段具有很强的反应能力。如果熔融时间过长，当绝大部分熔剂分解为中性硫酸盐（钠盐较钾盐易于分解）时，必须待熔块冷却后，加入1—2滴浓硫酸，再小心熔融。

产生的硫酸酐（SO_3）可与碱性或中性氧化物作用，生成可溶性的硫酸盐。因此，在矿石分析中常用来分解铌、钽酸盐、含锑矿和铁、钛、铝的氧化矿物。对于用过氧化钠也不容易完全分解的方钍石，用焦硫酸钾熔融则有特效。由于 $K_2S_2O_7$ 对铝、钛、锆、铌、钽、铁等的氧化物有强烈的分解作用，所以，在分析硅酸盐时，往往用来分解碱熔后的残渣或烧灼后的氧化物，对有关的矿物和氧化物的分解的反应如下：

$$TiO_2+2K_2S_2O_7=\!=\!=Ti(SO_4)_2+2K_2SO_4$$

$$Ta_2O_5+5K_2S_2O_7=\!=\!=Ta_2(SO_4)_5+5K_2SO_4$$

$$Nb_2O_5+5K_2S_2O_7=\!=\!=Nb_2(SO_4)_5+5K_2SO_4$$

灼烧后的 Al_2O_3，不溶于酸，但可用 $K_2S_2O_7$ 熔融，用 H_2SO_4 浸取，生成可溶性的 $Al_2(SO_4)_3$：

$$Al_2O_3+3K_2S_2O_7=\!=\!=Al_2(SO_4)_3+3K_2SO_4$$

也可以这样来理解这个反应：

第一步：$K_2S_2O_7\xrightarrow{加热}K_2SO_4+SO_3$

第二步：$3SO_3+Al_2O_3\xrightarrow{加热}Al_2(SO_4)_3$

熔融可在瓷坩埚、石英坩埚、铂坩埚等耐酸耐热容器中进行。但焦硫酸钾对铂坩埚稍有腐蚀，每次损失达数毫克；采用瓷坩埚或石英坩埚转入熔融物中的硅酸盐极少，因此，瓷坩埚是焦硫酸钾（钠）熔融的最适宜容器。

为防止分解过剧引起飞溅，坩埚置入未升温或低于300℃高温炉后宜慢慢升温至600℃左右，根据矿样性质再继续熔融0.5—1h，为了提高分析效果，将称得的试样撒入预先铺入坩埚的熔剂上，然后再覆盖一层熔剂，同时，熔融时坩埚最好加盖，以减少三氧化硫的损失和有利于实验室的清洁。熔融完毕后，如发现矿样未能完全分解，可待坩埚冷却后，加入浓硫酸4—5滴，加盖，继续进行熔融。

$K_2S_2O_7$在熔融时，随着温度的升高，$K_2S_2O_7$开始转化为液体，再将温度升高时，则成暗红色液体，在熔融时应徐徐加热，保持有效成分硫酸酐的作用。若过度加热，产生白烟，熔融物贴在坩埚壁上。熔融时间过长，SO_3挥发使试样未完全分解产生固化。在这种情况下待熔融物冷却后，添加几滴H_2SO_4使之转化：

$$K_2SO_4+H_2SO_4=\!=\!=K_2S_2O_7+H_2O$$

由于焦硫酸盐冷却后体积要缩小，所以很容易把融块从坩埚中取出。

焦硫酸钾还可用焦硫酸钠来代替，但由于焦硫酸钠易失去三氧化硫，若需在高温时保持三氧化硫的作用，则最好采用钾盐，其用量通常是试样的15倍左右。应该避免长时间地熔融，不然将使钽、铌、锆、钛、铬等形成难溶性的硫酸盐。

五、氟化物

氟氢化钾（KHF_2）和氟氢化铵（NH_4HF_2）均属于酸性熔剂，对难熔矿物如锆石、绿柱石和铌钽酸盐的分解十分有效，在熔融时和Be、Al、Fe、Ti、Zr、Nb、Ta、U等形成稳定的氟配合物，但钙、钍和稀土元素形成不溶的氟化物，当用5%HF来提取熔融物可以达到分离可溶性和不溶性氟化物的目的。

用氟氢化钾熔融通常分两步进行。先在低温缓缓进行分解，这时熔剂热解放出氟化氢，后者强烈地破坏硅酸盐晶格。这步手续结束时，氟氢化钾全部转变成氟化钾，然后提高温度（700℃以上）继续熔融（最好在马弗炉中进行）。在这一步，氧化物被分解，转变为氟配合物及氟氧化物。通常高温熔融15—20min已足够，如果在这段时间内样品分解不完全，表明在开始阶段加热温度过高或升温太快，氟氢化钾过快地完全转变成氟化钾。此时可待熔块冷却后，加入数滴浓氢氟酸润湿熔块，干涸后再熔融。用氟氢化钾熔融分解，对于硅酸盐，通常较其他熔剂完成得快。

与使用氢氟酸分解样品一样，氟氢化钾熔融分解后氟离子难以完全除去，为了除去氟离子，通常用硫酸冒烟；或者先用硫酸冒烟（此时形成硫酸氢钾），然后再在马弗炉内熔融。直接用氟化物与焦硫酸混合物熔融，也可较为彻底地除去氟。

用氟氢化钾分解硅酸盐时，如果仅停留在分解的第一阶段，而不再在高温熔融时，硅不损失。这个方法曾被用来测定岩石和炉渣中的硅，通常是在铂或银坩埚中进行熔融的。熔块用无机酸（硝酸、氢氟酸、盐酸）提取（有时加入相应的钾盐），滤出析出的硅氟酸钾，用酸碱容量法完成测定。此法可以测定难分解的硅酸盐如绿柱石、红柱石中的硅。

试验证明用氟氢化钾熔融分解试样时，对铂坩埚有腐蚀，用2g氟氢化钾熔融一次可腐蚀铂约150μg。

六、硼的化合物

硼的氧化物和一些碱金属、碱土金属的硼酸盐是非氧化性熔剂，无论是酸性的硼酐，或是碱性的碱金属四硼酸钠，在熔融分解时都是利用其在高温脱水后的无水化合物。这类熔剂既

可以单独使用，也可以与其他物质混合使用。这些混合物是硼的化合物加入氧化剂或改变酸碱性的其他熔剂配制而成。

在铂坩埚中使用这些熔剂对铂的侵蚀不大，但其熔融物易附着在坩埚壁上。用玻璃碳的坩埚十分有利，其熔融物容易倒出，用石墨坩埚也可取得同样的效果。

硼酸盐的熔融物具有高的粘性，其粘度随酸性熔剂的增加而增加，也受熔融温度的影响。在高温下进行熔融会引起碱金属硼酸盐的热解，特别是锂盐。在高温时生成碱金属的氧化物还会腐蚀铂和铂的合金。在高温条件下，一些金属离子在熔融时还会还原成金属，特别是 Fe(Ⅲ)、Co(Ⅰ)、Pb(Ⅰ)和 Sn(Ⅳ)离子，它们与铂形成合金，干扰测定和腐蚀坩埚。硼的化合物熔融时的温度列于表4-12。

表4-12 一些硼酸熔剂的熔点[2]

基本组成	质量分数	熔点（℃）
B_2O_3		450
$NaBO_2$		966
$Na_2B_4O_7$		742.5
$Na_2B_4O_7+NaF$	80+20	839
$LiBO_2$		845
$Li_2B_4O_7$		930
$Li_2B_4O_7+LiBO_2$	66.5+33.5	875
$Li_2B_4O_7+LiF$	80+20	780
$Li_2BO_2+Li_2B_4O_7$	80+20	830
$Ca(BO_2)_2$		1160

1. 硼的氧化物

在这组硼化合物熔剂中硼的氧化物是最弱的熔剂，属非氧化性熔剂。

用硼酐熔融适用测定含氟量高的样品中的二氧化硅。测定萤石、萤石精矿以及水晶石中的硅时，可直接使用硼酸代替硼酐。熔剂中加入少量碳酸钠可以提高释出氧化铝的溶解度。熔融分解的温度达到1200℃时，氟化硼可以完全除去。

熔融过程中，硼酐部分呈白色蒸气挥发，在1500℃以上损失显著。用硼酐熔融分解含氟样品，氟以三氟化硼形式逸出，硅不损失。

在铂坩埚中用硼酸熔融时对铂的侵蚀不大。如硼对测定有干扰，可以硼甲基醚形式挥发除去。

2. 碱金属的硼酸盐

这类熔剂分为偏硼酸盐和四硼酸盐。无水四硼酸钠既可以单独使用，也可以和碱金属的碳酸盐混合使用。它可以选择性地分解难熔矿物，是一种快速分解试样的好方法。

硼砂（$Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$）分解矿物十分有效，通常使用前需重结晶并加热脱水（置于铂皿中，先在水浴上加热，然后在800—900℃处理），但熔融后的硼砂仍易吸湿。样品分解后，硼可以用硼甲基醚的形式挥发除去。

对于含铝、铁、钴、铌、钽以及其他元素的氧化性样品，硼砂是最适宜而有效的熔剂。

3. 偏硼酸锂

偏硼酸锂（$LiBO_2$）也是非氧化性的熔剂。用锂盐代替钠盐的最大优点是，在制得的溶液中可以进行钾和钠的测定，此点是其他熔剂所不及的。

用下述方法制备偏硼酸锂：将无水碳酸锂（73.89g）和硼酸（123.6g）充分混匀，置于银皿或铂皿中，慢慢加热到250—300℃，粉碎熔块，再加热到625℃，保持此温度0.5—1h。大批制备时可以延长加热时间。在反应物研得很细并充分混匀的情况下，约有95%的试剂参加反应。可以用重结晶法提纯，然后在625℃灼烧脱水。

可以直接使用碳酸锂与硼酸或硼酐的混合物作为熔剂。采用（1:1）的碳酸锂和硼酸的混合物作为熔剂，混合物比偏硼酸锂优越，可能是由于二氧化碳的逸出和熔剂稍带碱性使分解更为有效。

有人比较过2:1，1:1，1:2三种碳酸锂-硼酸混合物，认为按2:1的比例对于提取熔块较为有利。四硼酸锂（$Li_2B_4O_7$）也可用作熔剂，但分解能力不如偏硼酸锂。

通常在硅酸盐化学分析中，熔剂使用量为样品量的2.5—7倍。过多或过少的熔剂都使熔解变慢。必须充分将熔剂和样品混匀，因为熔融物很粘稠，局部富集的二氧化硅分散很慢。通常在900℃熔融，时间不超过15min。

偏硼酸锂熔融可在铂、金、石墨及碳化硼等器皿中进行。碳化硼坩埚适于测定微量元素，它可在氧化气氛中熔融而不致沾污。预先在950℃灼烧2h，坩埚保持干燥时，可以防止碎裂。使用石墨坩埚时，应预先在900℃灼烧空坩埚半小时，小心保护形成的粉状表面，这样有利于取出熔块。将样品和熔剂混匀，用滤纸包好，在有石墨碳粉垫底的瓷坩埚中熔融，熔块可以用镊子取出。

偏硼酸锂的熔块的脱埚和溶解均较困难。除上述方法外，还可使用机械搅拌、超声波以促进熔块溶解，或者将熔体注入稀酸中。有人将熔体制成80μm厚的薄板，再用酸溶解，或者将熔块粉碎后再溶解。

提取熔块的难易与熔剂和样品的组成有关。有人认为，用偏硼酸锂熔融分解铁高的样品和空白试验，熔块均难以脱埚，而改用偏硼酸锂和四硼酸盐混合物（1:2）则易取出。也有人认为高硅样品的熔块难以取出。

使用稀硝酸提取熔块时，酸的浓度需控制在一个比较严格的范围内，所用酸的物质的量必须稍多于熔剂中的锂的物质的量，但过多的酸对于比色法或原子吸收法测定硅都是不利的。稀盐酸、硫酸、氢氟酸也用于提取熔块。除无机酸外，还可用柠檬酸，乙酸、羟基乙酸、乳酸和酒石酸等有机酸，甚至用EDTA。为了便于硅的凝聚，采用浓酸提取熔块。在此条件下，使用硝酸时熔块溶解慢，而且不完全。

提取熔块过程中，硅的行为与熔融和提取条件有密切的关系。用偏硼酸锂溶融分解样品，尽管矿物完全分解，但硅酸盐结构还保持着，甚至当熔块溶于稀酸后，Si—O晶体结构骨架的碎片还完整地保留着。熔融时间太短，尤其是当熔剂与样品比例较小的情况下，熔块非常不均匀，提取时硅酸极易析出。如用比色法测定硅时，用偏硼酸锂在950℃熔融15min制备的硅标准溶液，只能保存3天左右。如用10倍量的硼酸锂在1200℃熔融1h，所制备的硅标准溶液可以稳定3—4个月；放置11个月后，经测定硅的浓度约高出1%，这可解释为溶液蒸发所引起的。

为了避免提取偏硼酸锂熔块时析出硅酸，最好是等到熔块充分冷却后再用酸提取。相反，为了定量析出硅酸，待偏硼酸锂熔球冷至可用镊子钳动时，即迅速将其放入浓盐酸中。

偏硼酸锂广泛地用于岩石全分析，如用原子吸收法的分光光度法完成测定，个别组分的

测定使用络合滴定。测定硅时，可用离子交换分离干扰元素。用锂和锶的硼酸盐混合物或直接用偏硼酸锶作熔剂，对于原子吸收法测定钙和镁是很方便的。偏硼酸锂熔融分解还应用于原子吸收法测定某些微量元素，如铜、钴、镍、钒、铬、锌、铷。测定钇铝石榴石中的钕时，也用这种熔融方法。

分解硫化矿物或者含硫高和含亚铁高的岩石时，样品应预先在500℃灼烧。在石墨坩埚中熔融，银和铜被还原成金属，其熔珠可聚集其他金属（如锡和铅）。如遇此情况最好是在铂或金坩埚里进行熔融。

偏硼酸锂熔融也用于分解其他的矿物，氧化矿物和氧化铝、铬铁矿、钛铁矿等。对于铁矿或者含高铁的硅酸盐样品，熔融前可加入二氧化硅。在石墨坩埚里熔融铬铁矿很难反应，含铬铁矿的样品应在铂或者金坩埚中在氧化气氛里熔融。

偏硼酸锂熔块应用于X荧光光谱分析，根据样品的性质，熔剂与样品的比例可由1∶1到10∶1，甚至更高。熔块有一定的机械强度且不具吸湿性，用2∶1的硼酸-碳酸锂作为熔剂，得到的玻璃体具有良好的均匀性和透明度。这种熔融法已在光谱分析中得到应用。采用化学光谱法，以钴作内标，在用阳离子交换剂提取熔块后，可以在干燥过的树脂中测定铝、铁、镁、钙、锰、钛、钡、钴、铬、铜、镍、锶和钒，而在另一部分熔块中分别以火焰光度法和原子吸收法测定钾、钠和硅。光谱分析和X荧光光谱分析中，可用四硼酸锂作熔剂，在作内标的金属氧化物（如氧化镧或氧化钒）存在下进行熔融。

测定硅酸盐中的轻金属时采用此法进行分解，样品与2—3倍量的熔剂混合，在950℃熔融30min，熔剂冷却后研成粉末，与酚醛树脂混合压片。

用四硼酸锂在石墨坩埚中于1200℃以上熔融分解砂子等样品，发现钴（内标元素）和铁损失。熔融时间在10min以上时，损失显著。损失原因是坩埚材料将钴、铁的氧化物还原成金

表4-13　用偏硼酸锂熔融分解试样的条件[1]

物　质	熔剂与样品的比例	坩埚	温度（℃）/时间（min）	溶　剂
岩石	5∶1	石墨	1000/60	0.3%HNO_3
岩石	6∶1	石墨	1000/60	1.5%HCl
岩石	5∶1	石墨	1000/30	（1+24）稀HNO_3
岩石	7∶1	石墨	900/15	
岩石、粘土、石灰石	6∶1	铂	980/15	热（1+4）HCl
硅酸盐	5∶1	石墨	1000/15	3%HNO_3
硅酸盐	5∶1	铂	1000/15	3%HNO_3
硅酸盐、煤灰	4∶1+VO_3^-	铂	900/熔至清亮	5.5%HNO_3
硅酸盐	4∶1	石墨	900/15	（6+19）HF
硅酸盐岩石	5∶1	金	950/30	3.8%HBF_4
硅酸盐、碳酸盐、铝土矿	5∶1	铂	950/2—熔至清亮	0.9mol·l^{-1}HCl
硅酸盐	5∶1	铂	950/（15+5）	0.5%HNO_3+EDTA+HF
飘尘	10∶1+VO_3^-	铂	900/熔至清亮	0.5%HNO_3+EDTA
岩石、飘尘	7∶1	铂	950/10	4mim
岩石、土壤	5∶1	铂	950/15	10%HNO_3
炼铜残渣	6∶1	石墨	950/10	1mol·l^{-1}HNO_3
岩石	2.5～5∶1	铂	1000/（3+3）	1.5mol·l^{-1}HCl
陶瓷物质	6∶1	铂	1000/15	稀HCl
岩石	5∶1	铂	950/15	稀HNO_3
炉渣、水泥灰		石墨		稀HCl

属。必须在1200℃熔融时，应使用铂坩埚。

用偏硼酸锂熔融分解试样的示例见表4-13。

4. 其他含硼的熔剂

这类熔剂有偏硼酸钠（$NaBO_2 \cdot H_2O$）、硼酸锂（$Li_2B_4O_7$）、偏硼酸钙（$Ca(BO_2)_2$）、偏硼氟酸钠（$Na_2B_2F_2O_3$）等。

七、还原性熔剂

为了分解某些很稳定的矿物（如锡石），在分解用的熔剂中加入适当的还原剂进行熔融。熔融过程中，待测组分被还原成金属。此种反应多数是使用碱性熔剂，在一定条件下生成的金属又重新为熔剂所熔融。通常，反应产物易溶于水和稀无机酸。

重金属（包括铅、铜、锑和铋）的氧化物用这种方法易于还原。方法常用于贵金属（银和金）及铂族金属的测定。向样品加入氧化铅和还原剂，被还原和熔融的铅熔解贵金属。在容器底部形成铅扣，用此法富集贵金属并与灰吹相结合的方法，是中世纪已闻名的最古老的分析方法。由于称取的样品多，这就保证了样品的代表性，因此这种方法（铅试金法）至今还被采用。

处理样品分两个阶段。首先样品与混合熔剂混匀，置于耐火粘土坩埚中，在电炉中熔融，此时样品熔解，加入的一部分氧化铅被还原成金属铅。碳酸钠、硼砂、二氧化硅和一部分氧化铅与样品中的其他组分造渣，此时银、金和铂族元素的化合物被还原成金属，同时进入铅扣。反应结束后，熔铅聚集在坩埚底部。由炉中取出坩埚，趁热将坩埚内容物倒入预先准备好的铁模中，冷却后，取出铅扣。

1. 分离与富集的根据

（1）金、银及部分铂族金属在熔融的金属铅中有极大的溶解度，而在适当成分的熔渣中几乎不溶。

（2）由于熔铅和熔渣的比重不同，熔铅以合金形式吸收全部金、银、铂、钯、铑，由于比重较大而下沉，锇、钌、铱不与铅生成合金，但由于比重大亦下沉，熔渣轻而上浮，于是含贵金属的铅合金与熔渣完全分离。

（3）由于铅易于氧化，可以用空气中的氧使之氧化成氧化铅，并用灰皿将其吸收而与贵金属分离。

（4）金、银及铂族元素在稀硝酸中溶解性不同，银能完全溶解，而金及铂族元素不溶。

2. 主要熔剂及其作用

熔融用的混合熔剂的组成，取决于分析样品组成的特性。碳酸钠、硼砂、二氧化硅以及氧化铅作为熔剂配料的主要成分，有时还用小麦粉、木炭粉、硝酸钾、氧化钙、氟化钙、铁钉或食盐等与熔剂配合使用。

（1）氧化铅（即密陀僧）是火试金主要的试剂之一，熔点为883℃，其主要作用如下：

第一，氧化铅被还原剂还原生成金属铅，是贵金属的捕集剂：

$$2PbO + C \longrightarrow CO_2 + 2Pb$$

第二，氧化铅是一种易熔的碱性熔剂，能与SiO_2及其他酸性氧化物反应生成易熔的化合物，易于造渣：

$$PbO + SiO_2 \longrightarrow PbSiO_3$$

由此可见，PbO对SiO_2的亲和力极强，若样品及混合料中SiO_2的量不足，则坩埚本身所

含二氧化硅及其他酸性物将会被其夺取。时间久了坩埚就会被其腐蚀产生漏洞而损失。

第三，氧化铅极易放出氧气，与碳、硫、硫化物、铁等共热时将使它们氧化，本身还原成铅，有氧化作用和脱硫作用，可作为氧化剂和脱硫剂。例如：

$$3PbO+ZnS \xlongequal{} ZnO+SO_2-3Pb$$

（氧化作用及脱硫作用）

氧化铅不应含 Ag、Au、Bi。

(2) Na_2CO_3是强有力的碱性熔剂，熔点为852℃，其主要作用如下：

第一，碳酸钠能与矿样中的酸性氧化物如 SiO_2、B_2O_3、P_2O_5、As_2O_5、SO_2等反应生成较易熔的化合物，例如：

$$SiO_2+Na_2CO_3 \xlongequal{} Na_2SiO_3+CO_2$$

因而可使硅酸盐分解。

第二，Na_2CO_3能与硫及碱金属硫化物作用生成硫酸盐，故有脱硫作用。如采用 Na_2CO_3-K_2CO_3混合使用，能使熔炼温度降低，其作用力更强。

(3) 硼砂 ($Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$) 是一种易熔性的酸性熔剂，在加热时先行熔化随后变成无水化合物，其主要作用如下：

降低熔炼温度，在低温熔融时可帮助矿石造渣，有降低熔渣熔点的作用；能与金属氧化物作用生成复盐，为金属氧化物的优良熔剂，例如：

$$CuO+Na_2B_4O_7 \xlongequal{} Cu(BO_2)_2\cdot 2NaBO_2$$

在熔炼即将结束时，能使熔融物的粘度减小，利于熔铅下沉。

(4) 石英粉是一种强的酸性试剂，其主要作用如下：

第一，与矿样中的金属氧化物化合生成硅酸盐，组成熔渣的主要成分，例如：

$$CaO+SiO_2 \xlongequal{} CaSiO_3$$

第二，保护坩埚，降低氧化铅对坩埚的侵蚀作用，但用量不宜过多，否则增加操作困难，且部分金属留在熔渣中难以分离出来。

可用玻璃粉 (Na_2SiO_3) 代替石英粉。

然后，将所得的铅扣放入预热的多孔灰皿中，加热、熔融的氧化铅绝大部分被灰皿吸收（只有很小一部分挥发除去），此时，在灰皿中可得到一颗金属合金。从皿中取出合金粒，供以后分析用。

八、坩埚的选择

由于熔融是在高温下进行的，因而熔剂具有极大的化学活泼性，所以选择坩埚就成为很重要的问题。选择坩埚，不仅要保证熔融时坩埚不会损坏，而且要保证分析的准确度。表4-14所列可供选择坩埚参考，“+”号表示能用，“—”号表示不能用。

表4-14所列的选择方法也不是绝对的。众所周知，Na_2O_2会严重地腐蚀瓷坩埚，一般不能使用，而应选用镍或铁坩埚熔融试样，但是如果腐蚀瓷坩埚而引入的硅，不影响或稍经处理后不影响欲测组分的测定，是可以用的。

表4-14 常用熔剂和坩埚材料和选择

熔剂	熔剂加入量（试样重的倍数）	坩埚材料						
		Pt	Ag	Fe	Ni	铂	石英	刚玉
Na_2CO_3	6—8倍	+	−	+	+	−	-	+
$Na_2CO_3+K_2CO_3$	6—8倍	+	−	+	+	−	−	+
Na_2O_2	6—8倍	−	−	+	+	−	−	+
NaOH	6—8倍	−	+	+	+	−	−	−
$K_2S_2O_7$	8—12倍	+	−	−	−	+	+	−
Na_2CO_3+MgO	10—14倍	−	−	−	−	+	+	+

§4-5 烧结分解法

熔融分解方法，虽然可以分解所有自然界中产出的岩石、矿物或矿石样品，可是由于熔融分解过程中使用了较高的温度，因而不可避免地要侵蚀分解所用的器皿，甚至有时熔融物与器皿之间也发生部分元素的交换作用，这些都给以后的分析造成了一定的困难。因此，分析工作者曾深入地研究过另外一种分解手段，这种手段与熔融法不同之处是把熔剂的量限制到最低，严格地控制分解时的温度，反应最后得到的产物应是易溶于无机酸或水的疏松的烧结块，这就是许多实验室经常使用的烧结分解法。这种方法尽管克服了熔融分解法的某些不足之处，但是方法在应用上有很大的局限性。样品烧结分解能否达到预期的目的，取决于烧结的条件（熔剂及其用量，烧结温度及时间等）和样品的性质，同时也与待测元素的特性有密切关系。

从物理化学的观点来看，烧结属于固相反应。固态物质之间当温度低于其熔点或单个组分的离解温度时，没有气相或液相也能进行反应。例如某些金属在温度低于其共熔混合物的熔点时，彼此扩散形成固熔体。这种类型的反应的机理可粗略地解释为：在化学上能够相互作用的两种结晶物质，在其直接接触的地方形成单分子层的反应产物。随着温度的增高，在晶格里的粒子振动更剧烈。因此加热粉状混合物时，晶格中的离子或分子由于增加振幅，可能相互交换位置，这一瞬间就是所谓内部扩散的开始，反应也就开始。扩散把反应的产物从两相间移出，未反应的物质又接触发生反应，就这样边移出边接触边反应。

可以用分子或离子热运动来解释固态下物质的烧结和反应。因为，固体表面原子的能量高于晶体结构内部原子的能量，具有大表面的粒子处于非平衡状态，趋向于降低表面能，以便实现具有最低表面能的分布。在常温下，由于扩散速度很慢，这个过程不易觉察到，如果给振动中的原子或离子提供足够的热能以克服晶格能，粒子面接触区域的原子或离子便进行交换，最终达到正常的统计分配。虽然整个过程相当慢，但是，结构中微小的非均匀性（如位移或空穴）都会大大加快这个过程。除了体积内部的扩散，粒子的界面和表面上也同样有扩散，它们扩散速率的比值取决于温度。在较低或中等温度时，界面扩散占优势，它比体积内部扩散速率大几个数量级。体积内部扩散系数 D_v 与粒子界面扩散系数 D_b 之比与温度的关系为：

$$D_v/D_b=k\cdot\exp\left(-\Delta U_V+\Delta U_b\right)/RT \tag{4-5}$$

式中，ΔU_v 与 ΔU_b 分别表示内部和界面的扩散活化能；R 是气体常数；T 为绝对温度（K）；k 为常数。随着界面上离子位置的改变，同时发生化学反应，从而使离子扩散进入晶体体积内。

反应通常形成新的晶体，即重结晶。晶格激发所需的最低温度称为内扩散温度，可用物质熔融的绝对温度的分数表示，对大多数化合物，可达到50—70%。内扩散把反应产物从接触区域移开，以便反应继续进行，这种扩散对固体混合物起到了搅拌作用。

由于固体反应混合物扩散很慢，所以固体之间的反应也进行得很慢，因而在实际条件下，反应通常不能进行到底。参加反应物质的反应能力取决于它们的制备方法和粒度、气相或液相的存在、机械因素、外加化合物等等，而在个别情况下还依赖于离子的极化。

固体物质的反应能力取决于某些气体的存在，虽然这些气体与固体物质之间不进行化学反应。气体可以渗入晶格中，溶解在物质里，这就增加或减弱了物质的反应能力。例如，由氧化钙和二氧化硅生成硅酸钙时，预先在三氧化硫气氛中灼烧石英可减少石英的活性。但相反在空气中或者在二氧化硫或氧气中灼烧石英，则可增加其活性，促使它与氧化钙的反应。其他能与反应物质形成固熔体或中间产物的杂质也有相似的作用。

在气相或液相里，固相反应快得多，这是由于加速了扩散作用或者是由于急剧增加了接触面积之故，此时的反应面积亦即固体微粒的总面积。通常反应的结果得到液体产物，这层产物是在固体物质表面，其厚度随时间增加，反应的方向和速度既取决于这层分子的性质和运动的速度，也取决于两相界面作用的速度，归根结底决定于原来分解物质的特性。

固体物质烧结时由于它们离解和熔化的结果出现气相或液相。在许多情况下由于一种反应物与存在的某些气体组分起反应，形成气体产物。例如还原性混合物组分中的碳和混合物固体组分只部分地起反应，主要是与以气体状态存在着的氧和二氧化碳起反应，此时变成一氧化碳，一氧化碳然后起还原剂的作用。

加入能够形成低共熔混合物的物质可以改变固体物质之间的反应速度。大多数情况下反应过程中释出的热量足以得到低共熔合金。在固相里进行的作用仅仅是反应的开始，它进行得很缓慢，当出现液相时反应才大大地加速。但是有时形成的液相不但不能起加速作用，反起阻碍作用。例如当混合物的固体组分与气相反应时，固体微粒表面上的一层液体薄膜会阻碍气体进入到微粒里去。

如果固体物质之间反应所形成的只是固溶体，那么在作用过程中所有组分的活性保持一定。由此可见（某些特殊情况例外）这样的反应不可能达到平衡状态。在这样的体系里，假如原来的物质完全耗尽，可以认为反应是充分的。固相反应向降低体系自由能的方向进行。固体物质间的反应引起熵的变化不大，实际上可以忽略，因为这些反应与体系的热平衡降低有关，所以通常反应是放热的。

固体物质之间的反应有各种物理和化学作用同时发生，这就使揭示控制反应动力学的一般规律复杂化。因为实际上反应经常在固相和液相之间进行，有时也在固相和气相之间进行，形成气相和液相的速度与许多因素有关，因此，固相中的反应不容易总结出一种公式。迄今为止还没有足够的资料来解释许多现象以及某些因素对烧结作用和速度的影响。

一、用过氧化钠烧结

过氧化钠作为熔剂具有很强的分解能力，但由于它严重地侵蚀坩埚使其应用受到了很大的限制。若在低温下用过氧化钠烧结，有可能分解某些难分解的矿物。如在坩埚中进行烧结，只要样品中不含硫化物，温度不超过500℃，坩埚受到的侵蚀是微不足道的。如果严格控制烧结温度在510±10℃或520℃±10℃，使用一次铂的损失约1mg。现有的资料，对于温度的要求还不一致，但严格控制温度是十分重要的，指示温度的仪表一定要经过校正。另外，试剂质量也

是一个比较重要的因素。

二、用碳酸钠烧结

用碳酸钠熔融分解样品引入的大量碱金属盐类，可能成为配位滴定法、火焰光度法测定某些元素和重量法测定硅酸时产生误差的来源。因此近年来许多工作者都提出减少熔剂用量，用烧结法分解样品，但是目前的实验资料，还很难对这种分解方法作出正确的评价。这是因为要对这种方法进行评价，必须使用挑选出来的纯矿物。在已发表的文献中对于同类型矿石的分解效果有很大的出入，可能多半是由于待测样品的矿物组合变化所引起的。

样品完全分解取决于分析样品和所用试剂的粒度、烧结温度和时间，以及两种物质混合的程度。

三、用碱金属碳酸盐和二价金属氧化物的混合物烧结

经常用碱金属碳酸盐和二价金属氧化物（主要是镁、钙和锌的氧化物）的混合物烧结法分解硫化物、氧化物、硅酸盐以及固体可燃性有机岩类。所用混合物的组成主要由实验确定，并且根据反应的条件经常有所改变。

通常认为二价金属的氧化物与硅酸和一些挥发性的氧化物起反应形成难熔盐。此外，这种疏松的产物可使混合物保持在烧结状态。碱金属碳酸盐与一些挥发性氧化物（SO_2、SO_3、SeO_2）作用形成稳定的相应酸的盐类。

1. 用碳酸钠-氧化镁烧结

可按不同的比例混合：

Na_2CO_3和 MgO（1∶1）——分解耐火材料

Na_2CO_3和 MgO（4∶1）——分解岩石中的铬

K_2CO_3和 MgO（3∶1）——分解沥青、页岩中的砷。

碳酸钠和氧化镁（1∶2）的混合物国外通称艾斯卡试剂。最初用来缓缓地灰化煤以测定硫，后来被发展用以分解硫化物。烧结过程中，空气中的氧把硫化物中的硫氧化成硫酸盐，为了促使硫定量地氧化，可在烧结剂中增添一点氧化剂如氯酸盐、硝酸盐或高锰酸盐。

艾斯卡试剂能分解某些矿石及测定煤中的硫，即全硫的测定，其主要反应如下：

$$4FeS_2+11O_2=\!=\!=2Fe_2O_3+8SO_2$$

$$SO_2+Na_2CO_3=\!=\!=Na_2SO_3+CO_2\uparrow$$

$$Na_2SO_3+[O]=\!=\!=Na_2SO_4$$

$$BaCl_2+Na_2SO_4=\!=\!=BaSO_4\downarrow+2NaCl$$

至于氧化镁在其中的变化为：

$$MgO+SO_2=\!=\!=MgSO_3$$

$$MgSO_3+[O]=\!=\!=MgSO_4$$

MgO、ZnO 的作用，因为它们具有熔点高的特点，可预防 Na_2CO_3在灼烧时熔化；并使试剂保持着松散的状态；能使矿物氧化更快且更完全；反应产生的气体亦容易逸出，还可使硅结合为硅酸锌，用水浸取时留在难溶的残渣中，滤液酸化后加入氯化钡即可进行硫的测定。但是，矿样中重晶石较高时有分解不完全之虑。游离硫存在，会有部分损失的可能。故有的采用碳酸钠-氧化锌-高锰酸钾混合熔剂和适当提高碳酸钠比例至50%左右，可以避免上述缺点。用氧化镁代替氧化锌其效果相同。加入高锰酸钾的目的是供给新生态氧；

$$2KMnO_4 \xrightarrow{\Delta} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

上述分解方法，也可用于硼、硒、氯和氟的测定。

分解多在无盖的瓷坩埚或刚玉坩埚中进行，于800—850℃的马弗炉中烧结1.5—2.5h。如果加入高锰酸钾，为防止高锰酸钾分解过剧逸出氧气造成飞溅，应在200—300℃左右保持半小时，然后升温至700—800℃烧结1h。

2. 用氧化钙和氧化钙-高锰酸钾烧结

矿样和氧化钙或氧化钙-高锰酸钾混合熔剂混匀后应在100℃以下进炉，于650—700℃烧结2h，用水提取后，铼以过铼酸盐转入溶液，而钼、钨分别形成钼酸钙、钨酸钙和铁等一些金属氧化物一同留在难溶残渣中。烧结时间过长（>1h）或温度高于700℃，均能引起铼的损失。

氢氧化钙-硝酸钾亦被用来烧结分解含铼矿物。

3. 用锌粉或锌粉-氯化铵烧结

锌粉烧结主要用来分解锡矿石：

$$SnO_2 + 2Zn \longrightarrow 2ZnO + Sn$$

反应析出的锡和锌形成合金。

锌粉-氯化铵亦主要用来分解锡矿石，可以同时使砷、锑等挥发除去，所以适用于较复杂的矿样中锡的测定。锌粉-氯化铵与矿样的反应是复杂的，可能按下式进行：

$$NH_4Cl \longrightarrow HCl + NH_3\uparrow$$

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + 2[H]$$

$$As_2O_3 + 12[H] \longrightarrow 2AsH_3\uparrow + 3H_2O$$

$$SnO_2 + 4[H] \longrightarrow Sn + 2H_2O$$

$$Sn + Zn \longrightarrow Sn(Zn)$$

4. 用碳酸钠-硫磺烧结

碳酸钠和硫磺在300℃左右反应生成低熔点的硫化钠：

$$2Na_2CO_3 + 3S \longrightarrow 2Na_2S + 2CO_2 + SO_2$$

主要用来分解砷、锑矿物。用水浸取，砷、锑、钼、锡以硫代酸盐形式转入溶液和绝大多数金属离子分离。例如对辉锑矿（Sb_2S_3）的分解反应：

$$2Sb_2S_3 + 6Na_2CO_3 + 9S \longrightarrow 4Na_3SbS_3 + 6CO_2 + 3SO_2$$

与锡石的反应如下：

$$2SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 9S \longrightarrow 2Na_2SnS_3 + 3SO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow$$

烧结的温度应逐渐升高，先于300℃左右作用，反应生成硫化钠后，再升温至400—450℃进行烧结。反应可在瓷坩埚、石英坩埚或刚玉坩埚中进行。

5. 用碳酸钙和氯化铵烧结

为了测定碱金属，史密斯（Smith）提出了用碳酸钙和氯化铵的混合物烧结分解硅酸盐的方法，这是著名的史密斯法。方法基于在高温时，碳酸钙热解离形成氧化钙：

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2\uparrow$$

与硅石以及某些碱金属的硅酸盐和铝酸盐起作用，形成硅酸钙和铝酸钙：

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

$$Al_2O_3 + CaO \longrightarrow Ca(AlO_2)_2$$

加入的$CaCO_3$与岩石中的其他酸性氧化物形成对应的硼酸、磷酸、硫酸以及其他酸的钙盐。在酸和加入的碱反应之前，反应混合物中的氯化铵发生热离解。在此阶段形成气体氯化氢，气体氯化氢与析出的碱起作用。对于碱性长石这个反应一般如下表示：

$$2KAl(Si_3O_8)+6CaCO_3+2NH_4Cl=\!=\!=6CaSiO_3+6CO_2+Al_2O_3+2NH_3+2KCl+H_2O$$

测定碱金属时史密斯法比湿式分解法方便，因为反应的混合物加热到100℃的过程中，氧化镁和二氧化硅牢固结合在一起，用水提取后留在不溶物里，这样就没有必要以碱式碳酸盐形式或以8-羟基喹啉盐形式再分离镁。而这一步是通常用湿式分解岩石测定碱金属时不可缺少的。分解可在一般坩埚中或史密斯坩埚中进行。为了避免碱金属氯化物因挥发而造成损失，将坩埚置于石棉板的圆孔中，坩埚1/4部分露在石棉板上使其不与火焰接触，将一盛有冷水的小铂皿放在坩埚盖上，使其保持冷却。

本法的分解能力较弱，因此样品与混合物的接触面应尽可能大，预先应该在玛瑙乳钵中将样品与混合物充分研磨混匀。使用的试剂不应含有碱金属，碳酸钙通常用碳酸铵沉淀钙离子来制备，氯化铵用两次升华来提纯。要求试样粒度≤200网目，称样宜小于0.5g，烧结温度控制于750—800℃为宜。温度过高，烧结物结块，不易浸出。碳酸钙用量为试样的8—10倍，而氯化铵用量应是碳酸钙重量的1/10—1/6。氯化铵用量过多，升温至500—600℃即可能喷溅或因生成过多的氯化钙而使烧结物坚硬，以至浸出困难、结果偏低。

本分解方法原用于重量法测定钾和钠（即所谓史密斯法），要求在指形坩埚内分解。由于熔剂在高温下不与坩埚材料作用，因而国内一些实验室用镍或瓷坩埚作为容器，实践证明是可行的。

史密斯烧结法不能用于测定锂、铷和铯时分解样品，因为这些金属不能全部变成可溶盐，在下一步分离时将引起损失。

§4-6 其他分解法

一、燃烧法和热解法

在矿石分析中，燃烧法主要用于分解矿石中的碳和硫，最后用气体容量法或滴定法测定。

将样品放在1150—1200℃的管式电炉中进行燃烧，使样品中各种形式的硫分解为二氧化硫而逸出，被水吸收后成为亚硫酸，以淀粉为指示剂，用碘标准溶液进行滴定。反应如下：

燃烧：$MS_2=\!=\!=MS+S$（M为二价金属）

$$S+O_2=\!=\!=SO_2$$

$$2MS+3O_2=\!=\!=2MO+2SO_2$$

$$2MSO_4=\!=\!=2MO+2SO_2+O_2$$

吸收：$SO_2+H_2O=\!=\!=H_2SO_3$

滴定：$H_2SO_3+I_2+H_2O=\!=\!=H_2SO_4+2HI$

燃烧温度及助熔剂：为使分解完全和降低分解温度，常需加入石英粉、铜、氧化铜、锡和氧化铁作为助熔剂。

燃烧温度低于1000℃时，分解速度较慢，因而一般都控制在1100—1200℃左右，此时各种硫化物、铁、铜、铅、锌及其他不含碱土金属的硫酸盐均能分解，产生二氧化硫和三氧化硫，但由于硫酸钙和硫酸钡的分解温度分别为1200℃和1500℃，所以，试样中如含有此类硫

酸盐矿物，则不能分解，但试样中如同时含有足够量的SiO_2或Fe_2O_3，则它们可起助熔剂作用，使此类硫酸盐的分解温度降到1100℃（硫酸钙）及1300℃（硫酸钡），其主要反应如下：

$$CaSO_4+SiO_2=\!=\!=CaSiO_3+SO_3$$

$$BaSO_4+SiO_2=\!=\!=BaSiO_3+SO_3$$

$$3CaSO_4+Fe_2O_3=\!=\!=3CaO+Fe_2(SO_4)_3$$

$$3BaSO_4+Fe_2O_3=\!=\!=3BaO+Fe_2(SO_4)_3$$

此外，当有碳酸钙存在时，由于在燃烧过程中生成硫酸钙（据推论，其他碱土金属盐，可能有和碳酸钙类似的作用），因此也应加以考虑。所以如试样含有碱土金属，而其中所含之二氧化硅及三氧化二铁又少时，则必须加入助熔剂和提高燃烧温度，使它分解完全。

热分解法主要用于分解氟矿物测定氟。此法基于氟化物在高温下与过热水蒸汽起水解反应生成氟化氢逸出，和其他元素分离。热解的温度与所用的助熔剂种类有关，如使用五氧化二钒时，为525℃，使用三氧化钨时，为825℃，使用八氧化二钾时，为1000℃，使用石英粉则温度不能低于1200℃。分解在管式炉中进行，一端通入水蒸汽，而另一端导入吸收液。方法简易，快速。

二、升华法

这是测定汞的最常用的分解方法。将试样与铁粉混合在斐氏管中加热，汞即还原为单体，成蒸气冷凝于管壁上，即可和其他元素分离，有关的反应式如下：

$$HgS+Fe=\!=\!=FeS+Hg$$

$$Hg+4HNO_3=\!=\!=Hg(NO_3)_2+2NO_2+2H_2$$

但有人认为铁粉还原升华汞不能完全蒸发和升华为黑色的产物，所以建议用氧化铜代替铁粉，亦有建议用氧化钙的，认为氧化钙不仅可将镉等干扰元素分离，而且可防止碳质样品析出游离碳：

$$HgS+O_2\text{（空气）}=\!=\!=Hg+SO_2$$

$$4HgS+4CaO=\!=\!=4Hg+3CaS+CaSO_4$$

碘化铵升华法曾用于分解含锡矿物和土壤沉积岩，使锡以碘化物状态冷凝于管壁。但此时汞、锑、砷和少量铅、锌等亦同时升华。大量低熔点物质如钾、钠等影响锡的定量升华。

上面仅就矿石分析的常用分解方法作了粗浅介绍，另外如超声波、高温氯化法亦已用于矿物的分解。物相分析中溶（熔）剂的选择性分解近年来也有了较大的发展。

熔融分解矿样操作的应注意以下几个问题：

（1）选用熔剂时，对熔剂的沸点（熔点）和性质需先有所了解。更应注意到混合熔剂的熔点是较单独使用纯粹熔剂为低。

（2）在用熔剂分解矿样时，一般下铺一层熔剂，上面再盖一层，即将已称重的矿样置于铺有熔剂的坩埚中，加入熔剂后，充分搅匀，再覆盖一层。熔矿时间按矿种不同而增减。

（3）在用碱性熔剂进行熔融时，常使用混合熔剂，其作用可归纳为：降低熔点；加强氧化作用；降低反应进行的剧烈程度，防止爆炸和飞溅；使熔块疏松，浸出时易脱落。

（4）浸取碱性熔块时，切忌用浓酸，因反应产生大量的热，容易引起损失。

（5）试样的主要组成若具有多种氧化态，则熔融时，需加入氧化剂或还原剂。一般用氧化剂较多。经常使用的有Na_2O_2、KNO_3和$KClO_3$等。

含有锰和铬的矿物岩石用Na_2O_2（或NaOH等）碱性熔剂分解，用水浸之后，分别成铬

酸、锰酸（或高锰酸）存在于溶液中。

$$Cr_2O_3+3Na_2O_2=\!=\!=2Na_2CrO_4+Na_2O$$

$$2MnO_2+2Na_2O_2=\!=\!=2Na_2MnO_4$$

$$3Na_2MnO_4+2H_2O=\!=\!=2NaMnO_4-MnO_2+4NaOH$$

为了除去锰的干扰，可在冷的碱性溶液中加入少量过氧化钠或在热的碱性溶液中加入酒精，使锰还原为二氧化锰。加入 Na_2O_2 的反应是：

$$Na_2O_2+2H_2O=\!=\!=2NaOH-H_2O_2$$

$$2NaMnO_4+3H_2O_2=\!=\!=2MnO_2\downarrow+3O_2\uparrow+2NaOH-2H_2O$$

加入酒精的反应是：

$$Na_2MnO_4+C_2H_5OH=\!=\!=CH_3CHO+MnO_2+2NaOH$$

或

$$4NaMnO_4+3C_2H_5OH=\!=\!=3CH_3COONa+4MnO_2\downarrow+NaOH+4H_2O$$

主要参考文献

〔1〕《岩矿分解方法》编写组，岩矿分解方法，科学出版社，1979。

〔2〕Zdeněk Šulcek, Pavel Povondra, Methods of Decomposition in Inorganic Analysis, CRL Press, Inc, 1989。

〔3〕Rudolf Bock, A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, International Textbook Company, 1979。

〔4〕《岩石矿物分析》编写组，岩石矿物分析（第三版），第一分册，地质出版社，1991。

〔5〕聚金芳、张兆祥，地质实验室，1990，6（6），356。

第五章　定量分离法

§5-1　概　　述

现代科学技术的成就极大地丰富和发展了岩矿分析，同时也对岩矿分析提出了更高的要求。岩矿分析中要求测定的项目越来越多，要求测定的含量越来越低，工作的难度越来越大。理想的分析方法是直接从样品中测量待测的组分的含量。但现有的测定方法在选择性和灵敏度方面都是有局限性的，测定前的分离与预富集经常是不可缺少的。

当共存元素干扰待测组分时，必须采取分离步骤。例如，铁与稀土共存时，不能直接用发射光谱法测定稀土的含量，因为铁的谱线多，干扰稀土的谱线。需要预先将铁与稀土元素分离。当所选用方法的检出限达不到测定的要求时，必须将待测组分进行预富集。例如，1 l 海水中只有 1—2μg 铀，往往难以直接测定。若将 1 l 海水中的铀定量萃取到 10ml 的有机相中，等于将铀的浓度提高了 100 倍，这就可以解决测定方法灵敏度不够的困难。预富集亦可认为是分离的一种，即从大量基体物质中将待测的少量物质集中到一较小体积中。综上所述可知，分析中的分离技术是为了达到二个目的：一是提高方法的选择性，二是提高方法的灵敏度。

近年来，分离技术领域的理论研究取得了很大的进展，分离方法和技术发展很快，目前已形成了一门新的科学——分离科学。岩矿分析中分离与富集占有十分重要的地位。岩矿分析常用的分离方法有：沉淀与共沉淀分离法、液-液萃取分离法、浮选分离法、挥发和蒸馏分离法、吸附分离法、疏基棉分离法、萃取色谱分离法、离子交换及其他色谱分离法等。

以上各类分离方法几乎都是利用混合物中不同组分在两相中的分配系数不同来实现的。例如，沉淀分离是利用待测组分和干扰组分溶解度不同，将待测组分与干扰组分分别转入水相与固相的分离方法。液-液萃取则是利用待测组分与干扰组分在两个不相混溶的液相之间有不同的分配达到分离之目的。概言之，多数化学分离方法都是将待分离的两组分分别转入不同的两相中，随着两相的分离，待测组分与干扰组分得以分离。图 5-1 是根据物质在不同相的分配而拟定的分离方法示意图。

在分离过程中，或多或少要损失一些待测组分，这可由其回收率测出。

待测组分在分离中的回收率为：

$$\text{回收率}=\frac{\text{分离后测得的含量}}{\text{原有的含量}}\times 100\%$$

例如，100μg 的铝，按分离方法的步骤处理后，测得 96.5μg 铝，则铝的回收率为 $\frac{96.5}{100}\times 100\%=96.5\%$。

回收率应该达到多少才算定量回收呢？要根据分析的允许误差和试样中该组分的含量而定。一般对于含量为 1—10%的组分，回收率≥99%可算定量回收；对于微量组分，回收率为

95%或90%，也可认为达到了定量回收的要求。

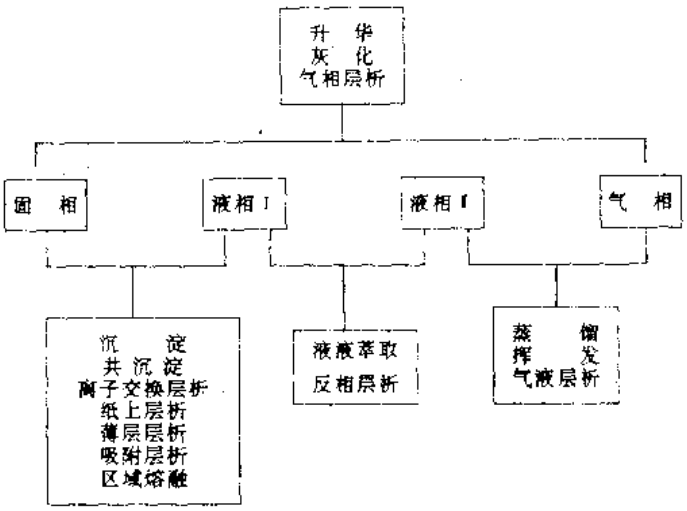


图 5-1 分离方法与两相间的分配

§5-2 沉淀与共沉淀分离法

沉淀分离法是在溶液中加入一种沉淀剂，通过沉淀反应使待分离的离子以固相化合物形式析出。该化合物能否从溶液中析出取决于它的溶解度或溶度积。沉淀分离法是一种沿用已久的方法，适用于常量分析中大批试样的分析。在痕量分析中此方法的应用有一定的局限性，但选择适当的沉淀条件，也可用来沉淀基体组分，将痕量组分定量地保留在溶液中。

在沉淀分离中，采用溶解度小、分子量大的有机沉淀剂可以提高沉淀反应的选择性和灵敏度。

在沉淀形成时，往往发生共沉淀现象，在重量法和沉淀分离中，这是应当力求避免的。但共沉淀现象可以使一些本来不应析出沉淀的痕量组分夹杂于沉淀之中，这点又为分离与预富集痕量组分创造了条件。

一、沉淀分离法

1. 无机沉淀剂分离法

一些离子的氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、草酸盐、磷酸盐和卤化物具有较小的溶解度，借此可以进行沉淀分离。

（1）氢氧化物沉淀分离法：利用氢氧化物进行沉淀分离，是岩石矿物分析中常用的分离方法之一。根据各种氢氧化物的溶度积，可以大致计算出各种金属离子开始析出沉淀和沉淀完全时溶液的 pH 值。

控制溶液 pH 值的方法有氢氧化钠法、氨水-铵盐法、金属氧化物和碳酸盐法以及有机碱法。

氢氧化钠（钾）可使两性的氢氧化物溶解而与其他氢氧化物沉淀分离。

氨水-铵盐组成的缓冲溶液可调节溶液的 pH 值为 8—10，使高价离子沉淀而与一、二价的金属离子分离；另一方面，Ag^{+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cd^{2+}等离子因形成氨配离子而留在溶

液中。

氧化锌悬浊液在氢氧化物沉淀中也可作为沉淀剂。ZnO 在水溶液中存在下列平衡：

$$ZnO+H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+}+2OH^-$$

当溶液中酸性较强时，ZnO 中和溶液中的酸而溶解；当溶液中碱性较强时，$[OH^-]$与 Zn^{2+} 结合成 $Zn(OH)_2$。因而可使溶液 pH 控制在 6 左右，从而使某些高价离子定量沉淀。

其他难溶化合物如 $CaCO_3$、$BaCO_3$、HgO、MgO 等的悬浊液，也可以用来控制溶液的 pH 值，作为氢氧化物沉淀分离中的沉淀剂，它们可以控制的 pH 值在 6—8 范围内。

有机碱，如吡啶、苯肼、苯胺、六次甲基四胺、尿素等，它们与其共轭酸组成的缓冲溶液，可以控制溶液的 pH 值。

(2) 硫化物沉淀分离法：硫化物沉淀的性质、各种金属离子硫化物沉淀的完全程度、相互分离的情况及沉淀反应的条件均在“分析化学”课程中讨论，本文不再重复此部分内容。

(3) 其他难溶盐沉淀分离法：硫酸盐中仅 Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Ra^{2+}和 Pb^{2+}的硫酸盐较难溶，利用这个性质，可使它们与其他离子分离。

能与氟化物作用形成难溶氟化物的金属离子有 Th^{4+}、RE^{3+}、U^{4+}、碱土金属离子；在有大量 K^+、Na^+时，能形成氟化物沉淀的有 Al^{3+}、Ti^{4+}和 Zr^{4+}。在沉淀分离中有实际意义的有 ThF_4、REF_3和 K_3AlF_6 沉淀。

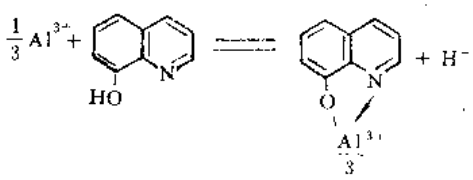
氟化物中除 Ag^+、Tl^+、Hg^{2+}、Pb^{2+}外都可溶于水，利用这一性质，可使上述离子与其他金属离子分离。$PbCl_2$ 的溶解度较大，沉淀不完全。

2. 有机沉淀剂分离法

在无机分析中，应用有机沉淀剂进行沉淀分离，具有很多优点。比如，沉淀完全、选择性高、吸附杂质少等。

有机沉淀剂可分为形成螯合物的沉淀剂和形成离子缔合物的沉淀剂。

(1) 形成螯合物的有机沉淀剂：这类有机沉淀剂是一种螯合剂。一般含有两种基团，一种是酸性基团，如—OH、—COOH、$—SO_3H$、—SH 等，这些基团中的 H^+可被金属离子置换；另一种是配位基团，如$—NH_2$、$\diagdown N —$、=NH、=CO、=CS 等，这些基团以配位键与金属离子结合。通过酸性基团与配位基团的共同作用，有机沉淀剂与金属离子生成电中性的微溶的螯合物。例如，8-羟基喹啉与 Al^{3+}的沉淀反应：



形成的螯合物是电中性的，分子中有较大的疏水性基团，所以难溶于水。

这类有机沉淀剂很多，常见的还有：铜试剂、铜铁试剂、邻氨基苯甲酸、安息香肟、丁二肟、水杨醛肟等等。

(2) 形成离子缔合物的有机沉淀剂：这类有机沉淀剂在溶液中电离形成大分子量的阳离子或阴离子，它们与带有相反电荷的离子结合，生成疏水性的离子缔合物。例如，氯化四苯钾可与某些配阴离子或含氧酸根形成离子缔合物：

$$2(C_6H_5)_4As^+ + [HgCl_4]^{2-} \rightleftharpoons [(C_6H_5)_4As]_2 \cdot HgCl_4 \downarrow$$

$$(C_6H_5)_4As^+ + MnO_4^- \rightleftharpoons (C_6H_5)_4As \cdot MnO_4 \downarrow$$

同理，某些体积庞大的有机阴离子也可以沉淀某些阳离子。例如，四苯硼化钠与钾离子反应：

$$B(C_6H_5)_4^- + K^+ \rightleftharpoons KB(C_6H_5)_4 \downarrow$$

四苯硼化钠也可与铷、铯和铵离子发生沉淀反应。

一种有机沉淀剂，能否与某一离子生成沉淀，取决于沉淀剂本身的结构，也与该离子的性质与反应的条件有关。

沉淀分离中常用的沉淀剂与分离情况见表 5-1。

表 5-1 沉淀分离常用试剂举例

沉淀剂	沉淀条件	沉淀元素 溶液中不沉淀的离子
硫化氢	$c(HCl)=0.2-0.5 mol \cdot l^{-1}$	Cu, Ag, Cd, Hg, Pb, Bi, As, Sb, Pd, Re, Ge, Sn, Mo, Se, Te, Au, Pt Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, V, Tl, In, W, Zn
硫化钠	pH>9	Cu, Ag, Cd, Hg, Pb, Bi, Mn, Cr, Fe, Ni, Co, Zn Sn, Al, Ca, Sr, Ba, Mg
氨　水	pH7—8 不含 F^-, BO_2^-	Al, Cr, $Mn^{2)}$, Fe, Co, Ni, Zn, Tl, In, Ga, U, Cu, Ag, Cd, Hg, Pb, Bi, Ti, Be, Th, Sc, Zr, Nb, Ta, $Si^{3)}$, $Sb^{3)}$, $As^{3)}$, $V^{3)}$, $P^{3)}$, $W^{3)}$, $Mo^{3)}$, $Se^{3)}$, $Te^{3)}$, Sn Ca, Sr, Ba, Mg
氨水-氯化铵	浓溶液沉淀 pH>12	$Al^{3)}$, Cr, Fe, $Mn^{2)}$, Hg, Pb, Bi, Ti, Zr, U, Si, Sb, As, Sn, Th, RE Ni, Co, Zn, Cu, Ag, Cd, V, W, Mo, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Ge, G_2
氢氧化钠-氰化钠	强碱性 浓溶液沉淀	Fe, Mn, Co, Ni, Ti, Zr, Th, RE, Cu, Ag, Cd, Hg, Bi, U, In, Mg Al, Cr, Zn, Pb, Sb, Sn, P, V, Ge, GA, W, Mo, Be
乙酸钠	pH5.6	Cr, Hg, U, O_s, Fe, Ti, Al, Zn, Bi, Zr, Th, Ga, In, Tl, Pd, Ce Ni, Co, Zn, Mn, Cu, Ca, Sr, Ba, Mg
尿	pH1.8—2.9	Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Cd, Al, Ga, Th
吡　啶	pH6.5	Fe, Al, Cr, Ti, Zr, V, Th, Ga, In, Mn, Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Ca, Sr, Ba, Mg
六亚甲基四胺-铜试剂	浓溶液沉淀	Cu, Ag, Cd, Hg, Pb, Sb, Bi, Co, Zn, U, Fe, Ti, Zr, Cr, Al, Mn, In, Tl Zn, Mo, V, Ca, Sr, Ba, Mg, Ce
苯甲酸铵[4]	pH3.8	$Be^{6)}$, $Cu^{6)}$, $Pb^{6)}$, $Sn^{6)}$, $Ti^{6)}$, $U^{6)}$, Fe, Cr, Al, Ce^{4+}, Sn^{4+}, Zr Ba, Cd, Ce^{3+}, Co, Fe^{2+}, Li, Mn, Mg, Hg^{2+}, Ni, Sr, V^{4+}, Zn
丁二肟	酒石酸铵溶液	Be, Fe, Ni, Pd, Pt^{2+} Al, As, Sb, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Sn, Zn
8-羟基喹啉[5]	1. 乙酸铵溶液	$Sb^{6)}$, $Cr^{6)}$, $Au^{6)}$, $Ir^{6)}$, $La^{6)}$, $O_s^{6)}$, $Ru^{6)}$, $Rh^{6)}$, $Sc^{6)}$, $Sn^{6)}$, $V^{6)}$, $RE^{6)}$, Al, Bi, Cr, Cu, Co, Ga, In, Fe, Hg, Mo, Ni, Nb, Pd, Ag, Ta, Th, Ti, W, U, Zn, Zr, Sb^{5+}, As, Ge, Ce, Pt, Se, Te

续表 5-1

沉淀剂	沉淀条件	沉淀元素 溶液中不沉淀的离子
8-羟基喹啉[5]	2. 氨性溶液 pH7. 5	Al,Be,Bi,Cd,Ce,Cu,Ga,In,Fe,Mg,Mn,Hg,Nb,Pd,Sc,Ta, Th,Ti,U,Zr,Zn,RE $Sb^{3)}$,$Ba^{6)}$,$Ca^{6)}$,$Sr^{6)}$,$Co^{6)}$,$Ag^{6)}$,$Ir^{6)}$,$Pb^{6)}$,$Mo^{6)}$,$Ni^{6)}$,$O_3^{6)}$,$Ti^{6)}$,$Sn^{6)}$ $W^{5)}$,$V^{6)}$,Cr,Au
铜铁试剂[7]	强酸性溶液 10%矿物胶	W,Fe,Ti,V,Zr,Bi,Mo,No,Ta,Sn,U^{4+},Pd K,Na,Ca,Sr,Ba,Al,As,Co,Cu,Mn,Ni,P,U(VI),Mg
辛可宁	酸性溶液 $c(H^+)$= 0. 15—3. 9mol·l^{-1}	Zr,Mo,Pt,W
苦杏仁酸[8]	c(HCl)= 2. 5—3mol·l^{-1}	Zr Al,Ba,Bi,Ce,Cd,Cr,Cu,Fe,Mg,Mn,RE,Sr,V,$No^{9)}$, $Ta^{9)}$,$Ti^{9)}$,$W^{9)}$,$Sb^{9)}$,$Sn^{9)}$,Th
苯肼酸	c(HCl)= 1mol·l^{-1}	Zr Al,Be,Bi,Cu,Fe,Mn,Ni,Zn,RE
丹宁[10]	8%或15%盐酸 (加动物胶)	Nb,Ta Al,Fe,Mn,Sb,Sn,Th,Ti,U
草酸	盐酸或硝酸 pH1—2. 5	Th,$RE^{11)}$, Ag,Ba,Bi,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,Al,Mn,Ni,Pb,Sr,U(VI),Zn, $Ti^{12)}$,$Zr^{12)}$
草酸	pH4. 5	$Ca^{11)}$ Mg 等

1) 仅就与试剂相关的元素而言，并未将全部元素列入；

2) 有氧化剂如 H_2O_2，溴水存在时，沉淀方完全；

3) 有铁时共沉淀；

4) 在pH2—2. 8的盐酸或硝酸介质中，用苯甲酸沉淀钍，可与稀土、铍、镁、锶、钙、锰、铜、铅、锌、镉、钴、镍、铀分离；

5) 借助于草酸、盐酸羟胺和EDTA，在pH4—6溶液中，用8-羟基喹啉沉淀钙，可与铌、钽、铁、铪、锰、钛、钼、镍、铝、铜、锌和镉等分离；

6) 沉淀不完全或部分沉淀；

7) 在0. 6—2mol·l^{-1}或1. 8—5mol·l^{-1}盐酸中，铌、钽、铪、钛（Ⅳ），锡（Ⅳ），铀（Ⅵ），钒（Ⅴ），铁（Ⅲ），钨（Ⅵ），铀（Ⅵ）可用铜铁试剂沉淀，而与铝、钴（Ⅱ），镍（Ⅱ），锌，锰（Ⅱ），磷（Ⅴ），铀（Ⅵ），铬（Ⅲ）等分离；

8) 也可在盐酸溶液中进行，但沉淀后要消化4h，并放置过夜；

9) 沉淀时发生水解玷污沉淀，可预先用 K_2CO_3-KOH 熔样分离，沉淀时再用酒石酸或柠檬酸掩蔽其残余量；

10) 丹宁法不能分离大量钙，铝，锡，此种试样可在碱熔后用15%NaCl溶液提取过滤与铌，钽分离；

11) 钙、钍、稀土均能被草酸同时沉淀；

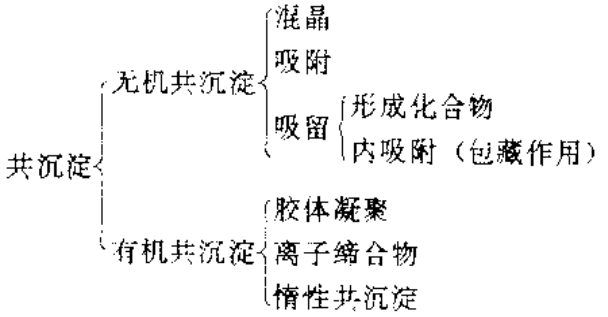
12) 钛、铪在量大时可部分带下。

在沉淀分离中，为了减少其他元素的共沉淀和改善沉淀的物理性质，常采用均匀沉淀与浓溶液沉淀的方法。例如，利用尿素的水解，使草酸随溶液pH值的升高而缓慢地产生 $C_2O_4^{2-}$，从而使 Ca^{2+} 生成晶粒粗大的草酸钙沉淀。在小体积中，加入大量的氯化铵与氨水，使某些金属的水合氧化物沉淀。由于体积小、电解质浓度大有利于胶体的凝聚；盐类离解的大量离子可以夺走大量水分子，铵离子与杂质离子发生吸附竞争，因此沉淀中水分子和杂质大大减少，沉淀致密易于过滤洗涤。浓溶液沉淀法用于 Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 的分离，成功地用于岩石分析中。

二、共沉淀分离法

在沉淀分离中，凡化合物未达到溶度积，而由于体系中其他难溶化合物在形成沉淀过程中引起该化合物同时沉淀的现象称为共沉淀。共沉淀是沉淀分离中普遍存在的现象，致使沉淀常常不纯净。但是，利用溶液中的某种沉淀析出时，可将共存于溶液中的某些痕量组分一起沉淀下来。这样，就解决了某些痕量组分因受溶解度限制而不能用沉淀法进行分离或浓集的问题。例如，测定某水样中的铅。该水样1 l约含1μgPb^{2+}，用直接沉淀的方法较为困难。蒸发浓缩的方法虽能增大Pb^{2+}的浓度，但其他离子也同时浓缩。可在1 l水样中加入碳酸钠，水样中大量存在的Ca^{2+}生成$CaCO_3$沉淀，由于$CaCO_3$的表面吸附作用，可使存在于水溶液中微量的Pb^{2+}定量共沉淀下来，再将沉淀用10ml酸溶解，则Pb^{2+}的浓度提高了100倍。这里的$CaCO_3$称为载体，这种方法称为共沉淀分离法。

按共沉淀剂的性质，共沉淀方法可分为无机共沉淀和有机共沉淀两大类：



1. 无机共沉淀

无机共沉淀中的吸附共沉淀与混晶共沉淀在岩矿分析中应用较广，下面讨论这两种类型。

(1) 利用表面吸附进行共沉淀：由于吸附作用而产生共沉淀是最普遍的一种类型。产生吸附共沉淀的原因，是由于晶体表面的离子的电荷的不完全平衡所引起的。晶体表面的离子和被吸附的离子之间具有成键作用，因此产生的吸附主要是化学吸附，沉淀表面吸附的离子是具有一定选择性的。根据 Paneth-Fajans-Hahn 吸附原则，沉淀表面优先吸附与晶格离子生成溶解度较小的化合物的离子。例如，在 AgI 表面上 Ac^-比 NO_3^-易被吸附，因为 AgAc 比 $AgNO_3$ 的溶解度小。此外，还有两个支配吸附作用的因素，一个是沉淀表面优先吸附与沉淀晶格离子能生成电离度较小的化合物的离子。例如，H_2S 的电离度较小，所以金属硫化物强烈吸附 H^+。另一个因素是沉淀表面容易吸附易变形的离子。例如，AgI 对溶液中 I^-的吸附能力相当强，只有当溶液中 $[Ag^+] > 1000\,[I^-]$ 时，才能等量地吸附 Ag^+与 I^-这两种离子。

吸附作用主要在沉淀表面进行，所以沉淀的量一定时，沉淀的颗粒愈小，它的总表面积愈大，吸附量自然就愈多。无定形沉淀较晶形沉淀吸附量大，细小的晶形沉淀较粗大的晶形沉淀吸附量大。对于一定的沉淀物，在一定的温度下，在单位重量的沉淀上被吸附的共沉淀的量与共沉淀物在溶液中的浓度有关，符合 Freundich 吸附等温式，即

$$\frac{x}{m} = Kc^{\frac{1}{n}}$$

式中，x 为被吸附的痕量组分的质量；m 为吸附剂（沉淀）的质量；c 为被吸附的痕量组分在溶液中的浓度；n、K 为常数，由沉淀与被吸附物的性质决定。

常用的吸附共沉淀剂（即载体）有：

氢氧化物：这类载体应用广泛。如 $Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$、$Zr(OH)_4$、$Mg(OH)_2$、$In(OH)_3$等非晶形沉淀。其中以 $Fe(OH)_3$应用最广，常用于水溶液中痕量组分的富集。水合二氧化锰常用作痕量铋的载体，也可用于 Sn、Sb、Tl、Au、Mo 等元素的分离与富集。

硫化物：如 PbS、SnS_2、CdS 等是常用的载体。混合硫化物也可用作载体。

单质的碲与硒常用作贵金属的载体。如用 $SnCl_2$还原碲盐生成单质碲，可富集银与金。

此外，很多难溶物质可作为共沉淀的载体。如银、铊(I)和汞(I)的卤化物可用来共沉淀痕量的金、银、汞和铜。微溶的硫酸盐可用作共沉淀痕量铅和其他元素的载体。铁、镧和钙的磷酸盐分别用于共沉淀铝、钙和镁以及铍。

(2) 利用混晶进行共沉淀：各种晶形沉淀，都有一定的晶体结构。如果痕量组分的离子半径与构晶离子的半径相近，所形成的晶体结构相同，则痕量组分与晶形沉淀极易生成混晶。具有分析意义的混晶有：

$(Ba、Pb)SO_4$，$(Ba、Ra)SO_4$，$(Ba、Ra)CrO_4$，$Ba(SO_4、CrO_4)$，$Ag(Cl、Br)$，$MgNH_4(PO_4、AsO_4)$，$(Cu、Zn)Hg(CNS)_4$等。

当沉淀过程达到平衡非常缓慢时，对共沉淀有利。晶体形成的方式是在晶核上逐层沉积，每一层固体在它形成的一刹那间和周围的溶液保持平衡。由于在整个沉淀过程中溶液的组成连续不断变化，所以晶体的组成从中心到表面也是连续不断变化的。在这种不均匀的固体-溶液体系中，共沉淀离子在沉淀和溶液之间的总分布服从对数分布定律（即 Doerner-Hoskins 定律）：

$$\log\frac{[Tr]_0}{[Tr]_p}=\lambda\log\frac{[c]_0}{[c]_p} \tag{5-1}$$

式中，$[Tr]_0$和 $[Tr]_p$分别表示沉淀前、后共沉淀离子在溶液中的浓度；$[c]_0$和 $[c]_p$分别表示沉淀前、后载体在溶液中的浓度，λ是对数分配系数。

如果沉淀作用进行时，沉淀和溶液之间可假定已完全建立了平衡，共沉淀的离子均匀分布在载体的晶体中，它在溶液和主晶体之间的分配服从均匀分布定律（即 Chlopin 定律）：

$$\left(\frac{[Tr]}{[c]}\right)_{晶体}=D\left(\frac{[Tr]}{[c]}\right)_{溶液} \tag{5-2}$$

式中，$[Tr]$是共沉淀离子的浓度，$[c]$是载体的浓度，D是均匀分配系数。

要确定共沉淀是均匀分布还是非均匀分布，可应用实验方法对共沉淀离子在溶液和沉淀间的分配作为载体沉淀百分率的函数来进行研究。若 D 是常数，则是均匀分布体系；若 λ 是常数而 D 是变数，则是非均匀体系（即对数分布体系）。

混晶共沉淀分离法往往比吸附共沉淀法有较高的选择性。例如，用 CaC_2O_4作载体，可以使稀土元素发生共沉淀，用于矿石、钢铁中微量稀土的富集。又如，在酸性溶液中，用 LaF_3作载体使 Th^{4+}发生共沉淀，可用于纯铀中微量钍的测定。

2. 有机共沉淀

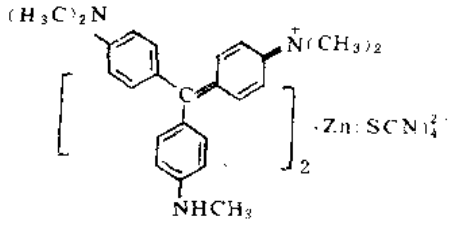
采用有机共沉淀剂分离和富集痕量组分，有两个显著的特点。一是有机的载体可以借灼烧而挥发除去，不致于污染沉淀而影响以后的测定；二是有机试剂一般以非极性或极性很小的分子形式存在，当它与金属离子反应生成难溶性的螯合物或其他难溶性化合物时，沉淀表面一般没有电场，因此它表面吸附能力比较弱，分离的选择比较高。同时，有机试剂的分子量较大，能达到较高的灵敏度。

关于有机共沉淀的作用机理，大致可分为以下三种类型：

(1) 利用胶体的凝集作用进行共沉淀：属于这种类型的有机共沉淀剂有动物胶、丹宁、辛

可宁等．它们常用于硅酸、钨酸、铌酸和钽酸等含氧酸的共沉淀。例如，在硝酸介质中，部分钨酸以带负电荷的质点存在于溶液中，不易凝聚。而辛可宁（$C_{19}H_{22}N_2O$）是一种生物碱，在酸性溶液中，是带正电荷的胶体溶液。因此，把辛可宁加入到钨酸胶体溶液中，一方面由于电性中和，使胶体凝聚；另一方面又以本身的大分子胶体凝聚，把钨酸定量地共沉淀下来。又如在20%—25%盐酸介质中，用丹宁水解法可使铌、钽共沉淀，而与其他杂质如钡、锰、铝、锶等分离。

（2）形成离子缔合物进行共沉淀：某些金属离子能与中性配位体或阴离子配位体形成稳定的配离子，这种配离子能与带有相反电荷的有机离子生成难溶的离子缔合物，进入具有相似结构的载体而被共沉淀下来。痕量Zn^{2+}的共沉淀就是这种类型的例子。Zn^{2+}与SCN^-形成$Zn(SCN)_4^{2-}$，进而与甲基紫形成缔合物：

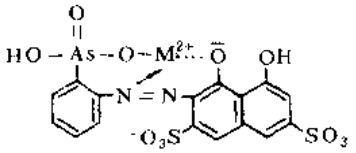


此缔合物进入载体共同沉淀下来。载体是甲基紫与SCN^-的缔合物。

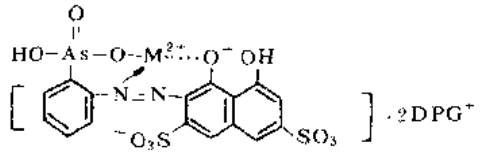
又如Fe^{2+}可与中性配位剂1，10-邻二氮菲形成配阳离子，这种配阳离子可与某些有机酸的阴离子酸根形成缔合物，而有机酸与1，10-邻二氮菲的沉淀可作此缔合物的载体。

（3）形成螯合物进行共沉淀：许多金属离子能与有机螯合剂形成螯合物，进而以螯合物形式进入载体而被共沉淀。这种螯合物可以是不溶于水的，也可以是水溶性的。若是后者，则需加入增水性的有机物，使生成电中性的离子缔合物，然后随载体共沉淀析出。可溶性的金属离子的偶氮胂盐的共沉淀机理便是此类型。

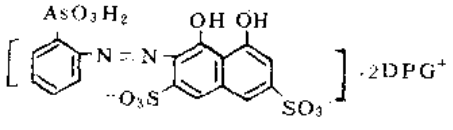
金属离子的偶氮胂盐：



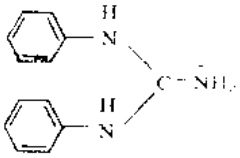
电中性的缔合物：



载体是：



式中 DPG 是二苯胍：



又如，用8-羟基喹啉及铜试剂等螯合剂沉淀海水中微量 Ag^+、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}等离子时，由于这些离子含量极微，实际上沉淀不能生成。如果加入酚酞的乙醇溶液，由于酚酞在水溶液中析出，可以使上述金属离子形成的螯合物共沉淀下来。这里的酚酞本身并不与其他物质配合，所以称为惰性共沉淀剂。这种类型的共沉淀剂有 β-萘酚、酚酞。这类型的共沉淀与萃取过程相类似，因此又称为“固体萃取”共沉淀。

活性炭和光谱纯电极碳粉也可以包括在共沉淀剂的范畴，因为分析前蒸发分离痕量组分的溶液时常用它们作载体。

3. 影响共沉淀的一些因素

(1) 溶液 pH 的影响：调节 pH 值可达到选择性共沉淀的目的。无论对有机共沉淀还是无机共沉淀，pH 都有很大的影响。酸度可以改变共沉淀剂本身的存在状态与带电性，也可以改变被共沉淀物的存在状态，影响共沉淀分离的效果与选择性。

(2)掩蔽剂的使用：掩蔽剂的存在可消除某些干扰离子的影响，从而提高选择性。如在 EDTA 存在时，用碘化银共沉淀痕量汞，可与其他杂质如锌、镉、铜等分离。

(3) 共存离子的存在：对交换吸附来说，共存离子有竞争作用，所以共存离子的影响不可忽略。如铵盐的存在往往会抑制某些离子的吸附，从而提高共沉淀的选择性。

(4) 试剂的选择性：所用试剂的选择性高亦可达到选择性共沉淀之目的。如丁二肟是镍和钯的选择性试剂，因此丁二肟镍能选择性共沉淀痕量钯，而与毫克量的银、金、铂、铝、铁分离。

(5) 其他因素：进行沉淀时的温度、沉淀方式、加入试剂的顺序和速度、搅拌时间与放置时间等因素对共沉淀分离与富集的效率和选择性都会有影响。

表5-2、5-3、5-4分别列举了氢氧化物作载体共沉淀痕量元素、混晶共沉淀及有机共沉淀的部分实例。

表5-2 氢氧化物载体共沉淀痕量元素

收集剂	沉淀剂	共沉淀的痕量组分	样品
Al	氨水	稀土元素	岩石，同 Ca 和 Mg 的分离
Al	氨水	Co、Cr、Zn、Ru、Sb (V)	
Al_2O_3	超声波	Ag、Au、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sn、Zn	镓、砷、砷化镓
Bi+C	KOH	As、Bi、Cr、Cu、Ga、Ge、In、Mo、Pb、Sb、Sn、Te、Ti、V、W、Zn	镉
Cd	NaOH	Al、Fe、Mg、Mn	钙
Cu	8-羟基喹啉	As、P	
Fe	氨水	Bi、Pb	高纯金属
Fe	氨水	Pb	水、牛奶等
Fe	氨水	Ge	磷灰岩
Fe	$(NH_4)_2CO_3$	稀土元素、Se	同 U、Zr、Th 分离

续表5-2

收集剂	沉淀剂	共沉淀的痕量组分	样品
Fe	氨水	Pu	
Fe+Mg	NaOH	Be、Bi、Cd、Co、Cu、Ni、Pb、Zn	天然水
Fe	铜铁试剂	Ti、V、Zr	矿泉水
Fe或Al	8-羟基喹啉	Ag^+、Be^+、Cd^+、Co^+、Cr^+、Cu、Ga、Ge^+、Mo、Ni、Pb^+、Sn^+、Ti、Tl、V^+	植物和生物物质、土壤溶液
Fe	NaOH	Ga（Ⅲ）、Ru、Co	
Fe	铜铁试剂+丹宁酸+结晶紫	Mo	土壤溶液
Fe(Ⅲ)+Fe(Ⅱ)	氨水	Al,Co,Sb,Ti,V,W,Zr	钢铁
La	氨水	Pu	水、牛奶等
La	氨水	Al、Au、Bi、Fe、Pb	银
La	氨水	As、Bi、Fe、Sb、Se、Sn、Te	铜
Mg	NaOH	Sn（Ⅱ）、Sn（Ⅳ）	天然水
Mg	含有EDTA的NaOH	Bi、Fe	铅
水合MnO_2		Bi、Sb、Sn、Pb	
水合MnO_2		Sb、Sn	
水合MnO_2		Tl^+	金属、合金
水合MnO_2		Mo	海水
水合MnO_2		^{103}Ru、^{106}Ru、^{54}Mn、^{60}Co	海水
水合MnO_2		Bi	铜
水合MnO_2		Sn	
水合MnO_2		W	
水合MnO_2		Bi、Pb	镍
Th	NH_3水	Mo	海水
多种收集剂	多种沉淀剂	Ag、Bi、Pb、Sb、Se、Sn	半导体

此表摘自：J. MINCZEWSKI著，陈永兆等译，无机痕量分析的分离和预富集方法，地质出版社，1986年。

表5-3 利用混晶共沉淀分离或富集微量组分的实例[3]

被共沉淀离子	载体	沉淀条件	备注
Ra^{2+}	$BaSO_4$	微酸性溶液	Pb^{2+}、Sr^{2+}也能共沉淀，所得的沉淀，可用EDTA的碱性溶液溶解。
Rb^+、Cs^+	$NaK_2Co(NO_2)_6$	酸性溶液	海水及制盐系统中Rb^+、Cs^+的富集和测定。但Rb^+、Cs^+和K^+在一起，再分离比较困难。
Be^{2+}	$BaSO_4$	微酸性溶液	用于钨钢中Be测定。
稀土元素	MgF_2	pH=0.5—1	测定矿石、钢铁中微量的稀土元素。
稀土元素	CaC_2O_4	微酸性溶液	同上
Pb^{2+}	$SrSO_4$	微酸性溶液	测定铜合金中的微量Pb。
Th^{4+}	LaF_3或CaF_2	酸性溶液	纯铀或纯铀化合物中微量Th的测定。

表5-4 有机试剂共沉淀痕量元素举例

收集剂	共沉淀的元素
	形成配阴离子
甲基紫硫氰酸盐	Cu、Zn、Mo、U
丁基若丹明硫氰酸盐	V、Mo、W
二苯胍硫氰酸盐	Nb、Bi、Re、Fe、Co
甲基紫碘化物	Cu、Cd、Hg、Pb、Sb、Bi
二苯胍碘化物	Tl（Ⅲ）
亚甲基蓝碘化物	In
	形成的化合物与沉淀剂一起共沉淀
二苦胺铵	K、Rb、Cs
四苯硼酸铵	K
	形成的内配合物与试剂-甲基紫或试剂-结晶紫沉淀物一起共沉淀
偶氮胂Ⅰ	Sc、RE、Am
茂偶氮	W、Pu
铬黑T	Cr
4-二甲基偶氮苯-4′-胂酸	Zr、Hf
	形成的内配合物与过量的配合剂沉淀物一起共沉淀
对-二甲基氨基偶氮苯胂酸	Zr
茜素	Pu
邻氨基苯甲酸	Zn
2-巯基苯并咪唑酮	Ag、Au、Hg、Sn、Ta
1-亚硝基-2-萘酚	Zn、Ce、Zr、U、Fe、Co、Ru、Pu
8-羟基喹啉	Ce、Pr、Pu
硫乙酰替萘胺-[2]	Au、Ag、Hg、Zn、Tl、In、Hf、Sn、Ta、W、Cr、Mn、Co、Os、Ru、Ir
玫棕酸钾	Ba、Ce、La、Pr、Ra、Sr、Pu
铜铁试剂	Ti、V、Zr
对-二甲基氨基苄叉若丹宁	Ag
硫脲	Pt、Pd、Rh

收集剂	共沉淀的元素	
	形成的内配合物与中性试剂一起共沉淀	
	配合剂	元素
2,4-二硝基苯胺	双硫腙	Cu、Au、Ag、Zn、In、Sn、Pb、Co、Ni
酚酞	双硫腙	Ag、Cd、Co、Ni
酚酞	8-羟基喹啉	Ag、Cd、Co、Ni
2-萘酚	8-羟基喹啉	Ag、Cd、Co、Ni
联苯	8-羟基喹啉	Ag、Cd
萘	8-羟基喹啉	Ni
对-硝基甲苯	8-羟基喹啉	Ag、Cd、Ni
酚酞（2-萘酚、百里酚酞、二苯胺）	8-羟基喹啉	Zr、Hf
酚酞	硫乙酰替萘胺-[2]	Ag、Cd
二苯胺	硫乙酰替萘胺-[2]	Rh
二苯胺	硫代苯甲酰胺	Pt、Pd、Rh、Ir
2,4-二硝基苯胺	α-偶酰二肟	Ni
	形成胶态化合物	
甲基紫+丹宁酸	Be、Ti、Sn、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W	
丹宁酸+明胶	Ca、Ba、Ra、Pb、U、Ge	
用8-羟基喹啉、双硫腙或二甲基二硫代氨基甲酸盐处理过的活性炭	Cu、Pb	
活性炭+氯化水质素	Ag、Au、Be、Bi、Co、Cr、Cu、Ga、Ge、In、La、Mo、Nb、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Ta、Te、V、W、Y、Yb、Zn	
光谱电极炭粉	Ag、Au、Bi、Ca、Co、In、Ni、Pb、Sb	
光谱电极炭粉	Ag、Al、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Mg、Mn、Ni、Pb、Zn	
活性炭和锌试剂、双硫腙或硫化物	Cu（Cd基体），Ag、Bi、Cd、Co、Cu、In、Ni、Pb、Zn（Mg基体），Cu、Cd、Co、Ni、Pb（Al基体）	
活性炭和乙基黄原酸钾	Ag、Bi、Cu、Co、Cd、In、Pb、Ni、Tl、Fe、Hg（Zn基体）	
活性炭和乙基黄原酸钾	Bi、Cd、Co、Cu、Fe、In、Ni、Pb、Tl、Zn（Mn基体）	
活性炭和吡咯烷二硫代氨基甲酸盐	Ag、Bi（Co和Ni基体）	

此表摘自J. MINCZEWSKI著，陈永兆等译，无机痕量分析的分离和预富集方法，地质出版社，1986年。

§5-3 液-液萃取分离法

液-液萃取是利用物质在不相混溶的两个液相间的转移来实现分离的。分离过程中使不相混溶的两相密切接触，以使不同物质分别进入到两相之中，随着两液相的分离达到物质分离之目的。这种分离方法简便、快速，既可用来分离大量组分，又可用于痕量元素的分离与预富集，因此应用十分广泛。

一、基本原理

1. 分配定律

液-液萃取是一个化合物从一液相转移到另一与其不相混溶的第二液相的过程。在实际分析应用中，一相通常是水，另一相是适宜的有机溶剂，这里讨论的仅仅涉及这种体系。

萃取发生在两相三元体系的过程。它服从 Gibbs 相律，在一定温度和压力下，这样的体系有一个自由度，这意味着在两相中溶质的浓度是相互关联的。大量实验证明，达到平衡后，若溶质在两相中存在的形式相同，则在一定温度下，该溶质在两相中的浓度的比值为一常数。物质在两相之间的这种规律称为 Nernst 分配定律。

$$K_D = [A]_{(有)}/[A]_{(水)} \tag{5-3}$$

式中，$[A]_{有}$ 及 $[A]_{水}$ 分别表示达到平衡时溶质 A 在有机相及水相中的浓度，K_D 称为分配系数。

分配定律可用热力学证明，设 A 溶于两相后，两相的化学势数据为：

$$\mu_{(有)} = \mu^0_{(有)} + RT\ln a_{(有)} \tag{5-4}$$

$$\mu_{(水)} = \mu^0_{(水)} + RT\ln a_{(水)} \tag{5-5}$$

式中，$\mu_{(有)}$与 $\mu_{(水)}$分别为两相溶有溶质 A 后溶液的化学势；$\mu^0_{(有)}$与 $\mu^0_{(水)}$分别为两相溶剂的标准化学势；R 为气体常数；T 为绝对温度；$a_{(有)}$与 $a_{(水)}$为两相中溶质 A 的活度。

当溶质 A 在两相中的分配达到平衡时，两相的化学势必相等，即

$$\mu_{(有)} = \mu_{(水)}$$

则

$$\mu^0_{(有)} + RT\ln a_{(有)} = \mu^0_{(水)} + RT\ln a_{(水)} \tag{5-6}$$

$$\ln \frac{a_{(有)}}{a_{(水)}} = \frac{\mu^0_{(水)} - \mu^0_{(有)}}{RT}$$

所以

$$\frac{a_{(有)}}{a_{(水)}} = e^{\frac{\mu^0_{(水)} - \mu^0_{(有)}}{RT}} = K_D^T = \frac{[A]_{(有)}}{[A]_{(水)}} \cdot \frac{\gamma_{(有)}}{\gamma_{(水)}} = K_D \cdot \frac{\gamma_{(有)}}{\gamma_{(水)}} \tag{5-7}$$

式中，K_D^T 称为热力学分配系数，$\gamma_{(有)}$与 $\gamma_{(水)}$分别表示 A 在两相中的活度系数。由此可见，K_D 只是一个近似的常数，只有当 $\gamma_{(有)}/\gamma_{(水)}$为1时，$K_D$ 才等于热力学常数 K_D^T。

因此，分配定律只有在低浓度下才正确，而且溶质在两相中存在的分子形式必须相同。在满足这些条件时，分配系数在一定温度下为一常数。

2. 分配比

在实际的萃取工作中，被萃取的物质往往在一相或两相中发生离解、聚合以及和其他组分发生化学反应等等，因此溶质在水相和有机相中常具有多种存在形式，此时就不能简单地用分配系数来说明整个萃取过程的平衡问题。另一方面，分析工作者主要关心的是存在于两相中的溶质的总量，因此有必要引入一个表示溶质 A 在两相中以各种形式存在的总浓度的比值，即分配比 D。

$$D = \frac{\text{溶质 A 在有机相中的总浓度}}{\text{溶质 A 在水相中的总浓度}} = \frac{[A_1]_{(有)} + [A_2]_{(有)} + \cdots [A_i]_{(有)}}{[A_1]_{(水)} + [A_2]_{(水)} + \cdots [A_j]_{(水)}} \tag{5-8}$$

式中，$[A_1]_{(有)}$、$[A_2]_{(有)}\cdots [A_i]_{(有)}$与 $[A_1]_{(水)}$、$[A_2]_{(水)}\cdots [A_j]_{(水)}$分别表示溶质 A 在有机相与水相中各种化学形式的浓度。只有在简单的体系中，溶质在两相中的存在形式相同时，分配比 D 才与分配系数 K_D 相等。在实际工作中，情况往往比较复杂，分配比 D 常常不等于 K_D。

例如苯甲酸在苯和水之间的分配，在水相中，苯甲酸（HBz）部分电离，而在苯中又通过羧基形成的氢键，部分地二聚化：

$$HBz \rightleftharpoons H^+ + Bz^- \qquad (水相)$$

$$2HBz \rightleftharpoons (HBz)_2 \qquad (苯相)$$

对于各种组分，HBz、Bz^-与$(HBz)_2$都有其K_D值，即$K_{D(HBz)}$、$K_{D(Bz^-)}$与$K_{D[(HBz)_2]}$，分配比D则等于：

$$D=\frac{[HBz]_{(有)}+2[(HBz)_2]_{(有)}}{[HBz]_{(水)}+[Bz^-]_{(水)}} \tag{5-9}$$

若以K_a、K_ρ分别表示HBz在水相的离解常数和在有机相中聚合平衡常数，则：

$$K_a=\frac{[H^+]_{(水)}[Bz^-]_{(水)}}{[HBz]_{(水)}},\quad K_\rho=\frac{[(HBz)_2]_{(有)}}{[HBz]^2_{(有)}}$$

将K_a与K_ρ代入式（5 9），则得到苯甲酸在两相中的分配比D：

$$D=\frac{K_{D(HBz)}(1+2K_\rho\cdot[HBz]_{(有)})}{1+K_a/[H^+]_{(水)}} \tag{5-10}$$

式中，$K_{D(HBz)}=\dfrac{[HBz]_{(有)}}{[HBz]_{(水)}}$。

从（5-10）式中可知，苯甲酸的分配比与$[H^+]_{水}$与$[HBz]_{有}$有关，说明分配比是随萃取条件的变化而改变的。因而改变萃取条件，可使分配比按照人们所需的方向变化。

3. 萃取率

萃取率是表示萃取程度的，萃取率E是被萃物萃取到有机相中的百分率。

$$E=\frac{\text{欲萃物 A 在有机相中的总量}}{\text{欲萃物 A 在两相中的总量}}\times 100\%$$

$$=\frac{[A]_{(有)}\cdot V_{(有)}}{[A]_{(有)}\cdot V_{(有)}+[A]_{(水)}V_{(水)}}\times 100\%$$

上式中分子分母均除以$[A]_{(水)}$和$V_{(有)}$，则得

$$E=\frac{D}{D+\dfrac{V_{(水)}}{V_{(有)}}}\times 100\% \tag{5-11}$$

当$V_{水}=V_{有}$时，

$$E=\frac{D}{D+1}\times 100\% \tag{5-12}$$

式中，$[A]_{(有)}$与$[A]_{(水)}$分别代表萃取体系达到平衡时，欲萃物A在有机相与水相中的总浓度；$V_{(有)}$与$V_{(水)}$分别代表有机相和水相的体积；$V_{(有)}/V_{(水)}$称为相比。从上式可知，D越大，相比越大，欲萃物A进入有机相的比率越大，萃取越完全。相比为1时，E完全取决于D，E与D的关系可用图5-2表示。

增加有机溶剂的用量，提高相比，可以提高萃取率，但欲萃物在有机相中的浓度会降低，而且要消耗过多的有机溶剂。所以在实际工作中常采取连续几次萃取的方法，来提高萃取率。

设$V_{(水)}$ml水相中，溶质A的质量为m。如用$V_{(有)}$ml有机相进行一次萃取，以m_1表示第一次萃取后溶质A在水溶液中剩余的质量，则转入有机相的质量为(m_0-m_1)，其分配比D为

$$D=\frac{[A]_{(有)}}{[A]_{(水)}}=\frac{\dfrac{m_0-m_1}{V_{(有)}}}{\dfrac{m_1}{V_{(水)}}}$$

$$m_1=m_0\left(\frac{V_{(水)}}{DV_{(有)}+V_{(水)}}\right)=m_0\left(\frac{1}{D\dfrac{V_{(有)}}{V_{(水)}}+1}\right)$$

如果再用$V_{(有)}$ml新鲜的有机相，进行第二次萃取，并以m_2表示经第二次萃取后溶质在水相中

剩余的质量，则

$$m_2 = m_1\left(\frac{V_{(水)}}{DV_{(有)}+V_{(水)}}\right)$$

$$= m_0\left(\frac{1}{D\dfrac{V_{(有)}}{V_{(水)}}+1}\right)^2$$

如果每次用$V_{(有)}$ml 新鲜有机相继续萃取，经过n次萃取后，水相中剩余溶质的质量为m_ng，则

$$m_n = m_0\left(\frac{1}{D\dfrac{V_{(有)}}{V_{(水)}}+1}\right)^n \qquad (5\text{-}13)$$

从(5-13)式可知，分配比D与相比$V_{(有)}/V_{(水)}$都对m_n有影响。

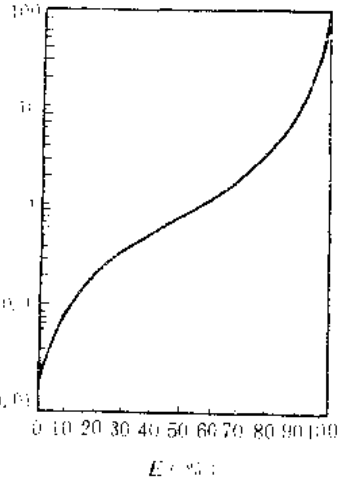


图5-2 E与D的关系曲线

例5-1 有10ml 含碘1mg 的水溶液，用9ml CCl_4萃取：(1) 全量一次萃取；(2) 每次用3ml CCl_4萃取，共萃取3次，求水溶液中剩余的碘量，并比较萃取率。($D=\dfrac{[I_2]_{(CCl_4)}}{[I_2]_{(水)}}=85$)

解：(1) $m_1=1\times\left(\dfrac{10}{85\times9+10}\right)=0.013$ (mg)

一次萃取的萃取率 $E_1=\dfrac{1-0.013}{1}\times100\%=98.7\%$

(2) $m_3=1\times\left(\dfrac{10}{85\times3+10}\right)^3=0.000064$ (mg)

萃取3次，总萃取率 $E_3=\dfrac{1-0.000064}{1}\times100\%=99.99\%$

由此可见，相同量的有机溶剂，分几次萃取比一次萃取的效率高。但也必须注意，增加萃取次数会增加萃取操作的工作量和操作中引起的误差。

4. 分离因子 (S_f)

上面讨论的是一种物质在两相中的分配，而在分离中，总是有两种或两种以上物质同时存在，而有待于分离。为了定量描述两种元素彼此之间的分离效率，一般用分离因子S_f来表示。其定义为：

$$S_f=\frac{D_1}{D_2}$$

式中，D_1与D_2分别表示两种溶质M_1与M_2的萃取分配比。

采用单级萃取时，若希望M_1的萃取率高于99%，M_2的萃取率低于1%，对于相比为1的萃取体系，则要求分离因子大于10^4。

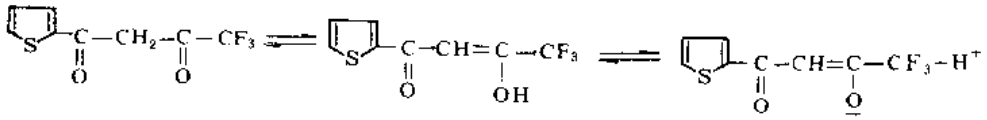
二、萃取体系的类型

萃取体系的分类方法很多，国内外不少学者对萃取体系提出了各种不同的分类方法。徐光宪科学地总结了各种分类方法，根据萃取机理或萃取过程中生成的萃合物的性质，将萃取体系分为六大类，即：简单分子萃取、中性配合萃取、螯合萃取、离子缔合萃取、协同萃取及高温萃取。

1. 简单分子萃取体系

这类萃取体系的特点是，被萃物在水相和有机相中都以中性分子的形式存在，溶剂与被萃物之间没有化学结合，也不需外加萃取剂。例如，碘分子(I_2)在水与CCl_4的分配。某些萃取

剂本身在水相与有机相中的分配也属于简单分子萃取。例如，噻吩甲酰三氟丙酮（HTTA）在螯合萃取中常作为萃取剂，它本身在水相与苯中的分配属于简单分子萃取。在此类萃取过程中，并非不允许有任何化学反应存在，如 HTTA 在水溶液中会发生电离：



但萃取过程却是中性分子 HTTA 在两相之间的物理分配，HTTA 与溶济 C_6H_6之间无化学反应。

又例如，OsO_4在水与 CCl_4之间的分配，也属于简单分子萃取类型，OsO_4在有机相中能聚合为 $(OsO_4)_4$：

$$4OsO_{4(有)} = (OsO_4)_{4(有)}$$

OsO_4在水相中存在两性的电离平衡：

$$OsO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2OsO_5 \begin{matrix} \rightleftharpoons H^+ + HOsO_5^- \\ \rightleftharpoons HOsO_4^+ + OH^- \end{matrix}$$

但决定它是简单分子萃取体系的关键是 CCl_4从水相中萃取的是中性分子 OsO_4，并且 CCl_4与 OsO_4之间无化学结合。

简单分子萃取又可接照被萃物性质的不同分为：

（1）单质萃取；

（2）难电离无机化合物的萃取；

（3）有机化合物的萃取。

2. 中性配合萃取体系

这类萃取体系的特点是：

（1）被萃物是中性分子，如 $UO_2(NO_3)_2$，虽然在水相中它可能以 UO_2^{2+}、$UO_2(NO_3)^+$、$UO_2(NO_3)_2$、$UO_2(NO_3)_3^-$等多种形式存在，但被萃取的只是中性分子 $UO_2(NO_3)_2$。

（2）萃取剂本身也是中性分子，如磷酸三丁酯（TBP）。

（3）萃取剂与被萃物结合，生成中性配合物，如 $UO_2(NO_3)\cdot 2TBP$。

3. 螯合萃取体系

这类萃取体系的特点是：

（1）萃取剂是一弱酸 HA 或 H_nA，它在水相与有机相有一定的分配，一般在有机相的溶解度较大。

（2）在水相中金属离子以阳离子 M^{n+}形式存在。

（3）在水相中 M^{n+}与 HA 或 H_nA 生成中性螯合物 MA_n 或 $M(HA)_n$。

（4）生成的中性螯合物难溶于水，可被有机溶济萃取。

4. 离子缔合萃取体系

这类体系的特点是：金属以配阴离子的形式与带正电荷的萃取剂形成离子缔合物进入有机相；或者金属离子以配阳离子的形式与带负电荷的萃取剂形成离子缔合物进入有机相。

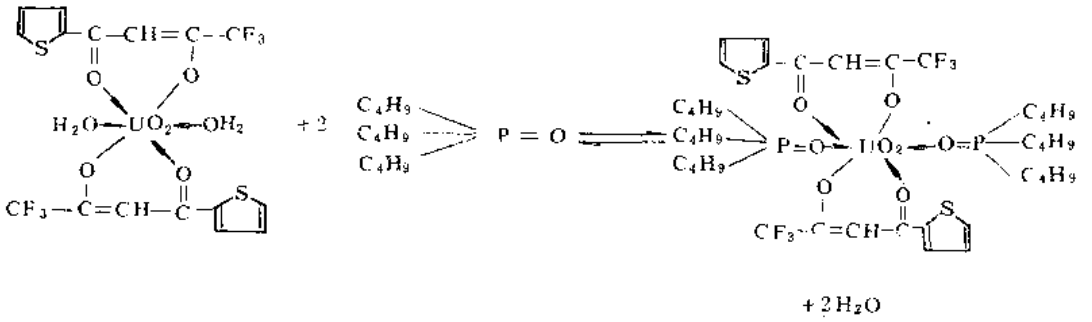
5. 协同萃取体系

用两种或两种以上的萃取剂的混合物同时萃取某一金属离子或其他化合物时，如果被萃

取物的分配比显著大于每一种萃取剂在相同条件下单独使用时的分配比之和，这就是所谓的协同萃取效应。与此相反，若混和萃取剂萃取时的分配比显著小于每一种萃取剂单独使用时分配比之和，则称为反协同效应。

例如，以0.02mol·l^{-1}的噻吩甲酰三氟丙酮为萃取剂，从0.01mol·l^{-1}的硝酸水溶液中将硝酸铀酰萃取到环已烷中，分配比为0.063。在相同条件下以三丁基氧化膦为萃取剂萃取时，分配比为38.5。若采用噻吩甲酰三氟丙酮与三丁基氧化膦作混合萃取剂，则分配比为1000。这是因为混合萃取剂发挥了协同萃取作用。

协同萃取的机理比较复杂，在多数情况下，是由于混合萃取剂与金属离子形成了疏水性更强的加合配合物。就上例而言，可能是三丁基氧化膦取代了HTTA-UO_2^{2+}螯合物中配位的水分子。增强了螯合物的疏水性，使萃取分配比大大提高。



协同效应在萃取中具有十分重要的意义，它是改变萃取能力有效手段之一。主要的协同萃取体系见表5-5。

表5-5 主要的协同萃取体系[4]

类别		实例
二种不同类型萃取剂组成的协萃体系	螯合与中性萃取剂	$PuO_2^{2+}/H_2O-HNO_3/\begin{matrix}TTA\\TBP\end{matrix}$ 环已烷 $Th^{4+}/H_2O-HNO_3/\begin{matrix}PMBP\\TBPO\end{matrix}$ 苯
	酸性磷与中性萃取剂	$UO_2^{2+}/H_2O-H_2SO_4/\begin{matrix}HDEHP\\TBP\end{matrix}$ 煤油
	螯合与胺类萃取剂	$Th^{4+}/HCl-LiCl/\begin{matrix}TTA\\TOA\end{matrix}$ 苯
	酸性磷与胺类萃取剂	$UO_2^{2+}/H_2O-H_2SO_4/\begin{matrix}HDEHP\\R_3N\end{matrix}$ 煤油
	中性磷与胺类萃取剂	$Am^{3+}/H_2O-HNO_3/\begin{matrix}TOA\\TOPO\end{matrix}$ 环已烷
二种相同类型萃取剂组成的协萃体系	螯合与螯合萃取剂	$RE^{3+}/H_2O-HNO_3/\begin{matrix}HAA\\TTA\end{matrix}$ 苯
	中性磷与中性磷萃取剂	$RE^{3+}/H_2O-HNO_3/\begin{matrix}TOPO\\TBPO\end{matrix}$ 煤油
三种不同类型萃取剂组成的协萃体系	酸性磷、中性磷与胺类萃取剂	$UO_2^{2+}/H_2O-H_2SO_4/\begin{matrix}HDEHP\\TBP\\R_3N\end{matrix}$ 煤油

6. 高温液-液萃取体系

高温液-液萃取体系包括熔融盐萃取、熔融金属萃取和高温有机溶剂萃取。

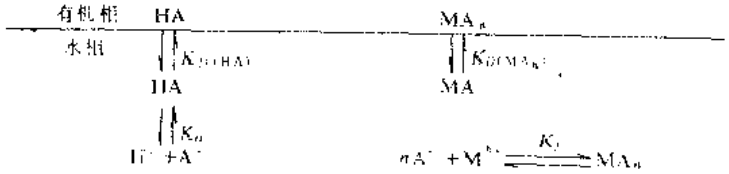
高温有机溶剂萃取，又称为固态萃取法。它是利用一种分子量较大、常温下为固体的有机化合物，如萘（熔点81℃）或联苯（熔点70.5℃）等，在加热熔化到液态时，可以从水溶液中定量地萃取某些金属螯合物。当温度降低后，熔化的有机化合物又以固体的形态析出。干燥后溶于适当的有机溶剂中，再用合适的方法测定；或者压饼后用X-射线荧光光谱法测定。这种方法特别适用于萃取疏水性的、热稳定的金属螯合物，在岩矿分析，特别是贵金属分析中是一个值得推广和引人重视的研究课题。

下面分别介绍分析中常用的几种萃取体系与萃取剂。

三、酸性配合和螯合萃取

1. 酸性配合和螯合的萃取平衡

酸性萃取剂在整个萃取过程中的基本反应可以简单地概括如下：



萃取过程中存在着下列平衡：

（1）酸性萃取剂HA在两相间的分配

$$HA_{(水)} \rightleftharpoons HA_{(有)}$$

$$K_{D(HA)} = \frac{[HA]_{(有)}}{[HA]_{(水)}} \tag{5-14}$$

式中$K_{D(HA)}$为HA的分配系数。

（2）酸性萃取剂HA在水相中的离解平衡

$$HA_{(水)} \rightleftharpoons H^+_{(水)} + A^-_{(水)}$$

$$K_a = \frac{[H^+]_{(水)}[A^-]_{(水)}}{[HA]_{(水)}} \tag{5-15}$$

式中K_a为HA的离解常数。

（3）水相中金属离子M^{n+}与A^-的形成反应

$$M^{n+}_{(水)} + nA^-_{(水)} \rightleftharpoons MA_{n(水)}$$

$$K_f = \frac{[MA_n]_{(水)}}{[M^{n+}]_{(水)}[A^-]^n_{(水)}} \tag{5-16}$$

式中K_f为配合物MA_n的稳定常数。

（4）生成的配合物MA_n在两相间的分配

$$MA_{n(水)} \rightleftharpoons MA_{n(有)}$$

$$K_{D(MA_n)} = \frac{[MA_n]_{(有)}}{[MA_n]_{(水)}} \tag{5-17}$$

式中$K_{D(MA_n)}$为MA_n在两相间的分配系数。

假定：在有机相中M^{n+}仅以金属配合物MA_n形式存在；在水相中M^{n+}不发生其他配合、水解、聚合等反应；在反应的平衡常数方程式中，可用浓度代替活度。当萃取达到平衡后，整

个萃取过程的分配比等于：

$$D_M=\frac{\text{有机相中 } M^{n+}\text{的总浓度}}{\text{水相中 } M^{n+}\text{的总浓度}}=\frac{[MA_n]_{(有)}}{[M^{n+}]_{(水)}+[MA_n]_{(水)}}$$

如果 MA_n 在水相中的浓度 $[MA_n]_{(水)}$ 很小，可忽略不计，则

$$D_M=\frac{[MA_n]_{(有)}}{[M^{n+}]_{(水)}} \tag{5-18}$$

整个萃取反应的总反应式如下：

$$M^{n+}_{(水)}+nHA_{(有)}\rightleftharpoons MA_{n(有)}+nH^{+}_{(水)}$$

当反应达到平衡时，设萃取平衡常数为 K_M，则

$$K_M=\frac{[MA_n]_{(有)}[H^+]^n_{(水)}}{[M^{n+}]_{(水)}[HA]^n_{(有)}} \tag{5-19}$$

将（5-18）代入（5-19）式，得：

$$K_M=D_M\cdot\frac{[H^-]^n_{(水)}}{[HA]^n_{(有)}} \tag{5-20}$$

将（5-14）、(5-15)、(5-16）与（5-17）式代入（5-19）式，整理后可得：

$$K_M=K_{D(MA_n)}\cdot K_f\cdot\left(\frac{K_a}{K_{D(HA)}}\right)^n \tag{5-21}$$

将（5-18）式代入（5-21）式，整理后得：

$$D_M=K_{D(MA_n)}\cdot K_f\cdot\left(\frac{K_a}{K_{D(HA)}}\right)^n\cdot\frac{[HA]^n_{(有)}}{[H^+]^n_{(水)}} \tag{5-22}$$

(5-22）式是萃取金属离子 M^{n+} 过程中，各种重要因素对金属离子的分配比 D_M 的影响关系式。

对于同种被萃取的离子、同一溶剂和萃取剂，$K_{D(HA)}$、K_f、K_a 与 $K_{D(MA_n)}$ 都是常数，设 $K'=K_{D(MA_n)}\cdot K_f\cdot\left(\frac{K_a}{K_{D(HA)}}\right)^n$，$K'$ 为常数，(5-22）式可写成：

$$D_M=K'\frac{[HA]^n_{(有)}}{[H^+]^n_{(水)}} \tag{5-23}$$

如果平衡时萃取剂浓度一定，则 $[HA]_{(有)}$ 为常数，(5-23）式可以写成：

$$D_M=K''\cdot[H^+]^n_{(水)} \tag{5-24}$$

式中 $K''=K'\cdot[HA]^n_{(有)}$。

2. 萃取条件的选择

下面根据 (5-22)、(5-23)、(5-24）式讨论螯合物萃取过程中影响分配比 D_M 的主要条件。

(1）酸性配位剂（或螯合剂）：螯合物的稳定常数 K_f 越大，则生成的螯合物越稳定，萃取率就越高。因此应选用能生成稳定常数较大的螯合物的螯合剂。

$K_{D(HA)}$ 越小，$K_{D(MA_n)}$ 越大，则 M^{n+} 的萃取平衡常数 K_M 就越大，在溶液中 pH 值维持不变时，也可以得到较大的分配比。因此所选择的萃取体系中，螯合剂的分配系数越小越好，螯合物的分配系数越大越好。

螯合剂通常为弱酸性物质，它的离解常数 K_a 越大，越易溶于水中，水相中 A^- 的浓度就越大，越有利于螯合物的生成，所形成的螯合物越易溶于有机相，则分配比越大。所以常选用离解常数较大的螯合剂。

M^{n+} 的萃取性能取决于螯合剂 HA 在有机相中的浓度 $[HA]_{(有)}$。$[HA]_{(有)}$ 越大，则分配比越大。因此在实际工作中，常采用提高螯合剂用量的办法来增大分配比以提高萃取率。

(2）溶液酸度：由 (5-24）式可以看出，如果用同一螯合剂和同一萃取溶剂萃取某种离子，

而所用螯合剂浓度相同时，则分配比 D_M 只和酸度有关。H^+浓度越小、分配比就越大，越有利于萃取。

已知：

$$D_M = K''[H^+]^{-n}_{(水)}$$

$V_{(水)} = V_{(有)}$ 时，

萃取率
$$E = \frac{D}{1+D} \times 100\%$$

于是
$$D = \frac{E}{1-E} = K''[H^+]^{-n}_{(水)}$$

故
$$\lg D = \lg E - \lg(1-E) = \lg K'' + n\mathrm{pH} \qquad (5\text{-}25)$$

由（5-25）式可知，用同一螯合剂和萃取溶剂萃取某种离子时，萃取率只和pH值有关。萃取率和pH值之间的关系曲线如图5-3所示。由图可见如果其他的萃取条件相同，只改变被萃取离子的种类，则由于 K_f、$K_{D(MA_n)}$的数值改变，K''的数值不同，于是所得到的 E 和 pH 的关系曲线形状与原来曲线的形状相似，但位置不同。

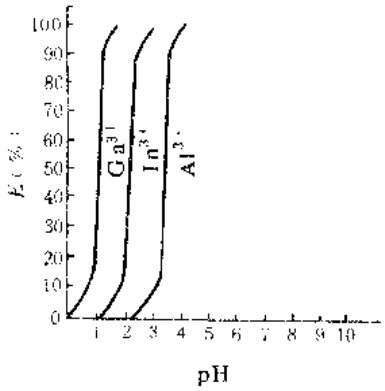


图5-3 在三氯甲烷萃取镓、铟和铝的8-羟基喹啉盐中，E 与 pH 的关系曲线

显然，两种离子在萃取中的 K_f、$K_{D(MA_n)}$相差越大，二条曲线距离越远，控制适当的pH值，可以使两种离子完全分离。由图5-3可见，如果溶液的pH值控制在2.5附近，那么当 Ga^{3+}、In^{3+}全部被萃取时，Al^{3+}尚留在溶液中，Ga^{3+}、In^{3+}和 Al^{3+}就可以定量分离。当 K_f、$K_{D(MA_n)}$差别较小，仅依靠控制酸度不能完全分离时，可以采用掩蔽剂消除干扰或采用反萃取的方法除去干扰离子。

为了给多种金属离子的选择性萃取提供依据，常利用 $pH_{1/2}$的数据进行比较和选择。$pH_{1/2}$是 $D=1$时的 pH 值，此时如果相比为1，则萃取率为50%。当有机相中萃取剂的浓度一定时，$pH_{1/2}$是一定值，这点可由下式得到证实：

$$D = \frac{E}{1-E} = K' \frac{[HA]^n_{(有)}}{[H^+]^n_{(水)}}$$

$$\lg D = \lg \frac{E}{1-E} = \lg K' + n\lg[HA]_{(有)} + n\mathrm{pH}$$

由于 $E=50\%$，所以 $\lg \frac{E}{1-E}=0$。只要 $[HA]_{(有)}$一定，此时 pH，即为 $pH_{1/2}$，这只与 K' 有关。而 K'对于选定的萃取体系是一常数，与金属离子浓度无关，随 K_f、$K_{D(MA_n)}$的不同而不同。因此 $pH_{1/2}$与金属离子的属性有关，它是指定的萃取平衡的一个特征数值，它能指出被萃取离子在一定条件下的萃取曲线的大致位置，在萃取分离上有重要的意义。$pH_{1/2}$的值在分析化学手册中可以查到。当然，不能以过高的增大 pH 来达到提高分配比的目的，否则有可能引起金属离子水解或引起其他的干扰，反而会降低萃取率，甚至使萃取分离无法进行。图5-4是 $CHCl_3$萃取双硫腙-Zn^{2+}螯合物的萃取曲线。由图可知，当 pH<6时，萃取率较低；但 pH 值大于10，因生成 ZnO_2^{2-}，萃取率也很低，最适宜萃取的 pH 范围是6.5—10.0。

(3) 萃取溶剂：许多与水互不相溶的有机溶剂，都可以用作萃取溶剂。大致分为以下几类：

醚类：常用的是乙醚和异丙醚。乙醚沸点低，容易挥发，而且微溶于水。异丙醚与水的互溶性较小，常被采用。

酯类：常用的有乙酸乙酯、乙酸戊酯、磷酸三丁酯等。

酮类：常用的有丙酮、甲基异丁酮、乙酰丙酮等。

醇类：高级醇常用来萃取其他溶剂所不能萃取的物质，但是高级醇略溶于水。常用的有丁醇、异戊醇、戊醇等。

惰性溶剂：常用的有三氯甲烷、四氯化碳、苯、甲苯、环己烷等。它们与水很容易分开。

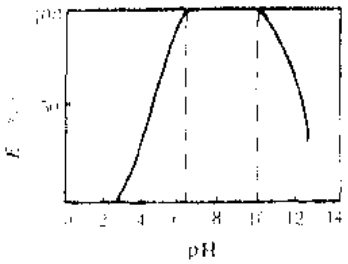


图5-4 $Zn(D_2)_2$萃取率与pH的关系曲线

萃取溶剂的结构和性质不同，对萃取能力影响较大，因此，在实际分析工作中如何选择适当的溶剂，是一个极为重要的问题。选择萃取溶剂时一般要考虑以下几个问题：

（Ⅰ）选择的溶剂必须具有较高的选择性。即所选择的溶剂对欲萃取的离子分配系数应尽量的大，而对要分离的其他干扰离子的分配系数应尽量的小。

（Ⅱ）选择溶剂时，要考虑到萃取分离后，溶剂应易于回收精制，同时要考虑是否能顺利地从溶剂层中分离出溶质进行测定，或在溶剂层中直接进行测定。如果溶质不挥发且在加热时也不分解，则可采用蒸馏或蒸发的办法除去溶剂。因此选择溶剂时要考虑溶剂的沸点。沸点太低，在操作中容易挥发；沸点太高，蒸馏温度也必须高，可能导致试样分解成操作困难。

（Ⅲ）两种溶剂的密度相差不大时，容易形成乳浊液，这对萃取分层不利，选择溶剂时应加以注意。

（Ⅳ）为了使水相和有机相迅速分层，应选择界面张力较大的溶剂。

（Ⅴ）应当尽可能选择与水完全不互溶的有机溶剂。

（Ⅵ）溶剂本身很稳定，还要尽可能选择无毒、不易燃烧的有机溶剂。

有时为了提高萃取率，也常采用混合溶剂。如，醇与醚混合溶剂，一般可用来萃取硫氰酸盐溶液中的钴和铁等。有时为了改变萃取剂的组成，常加入有机稀释剂。如用季铵盐从盐酸溶液中萃取锌时，可用三氯乙烯作稀释剂。

（4）干扰离子的消除：

（Ⅰ）控制酸度

控制适当的酸度，可以选择性地萃取一种离子，或连续萃取几种离子，使它或它们与干扰离子分离。例如在含有Hg^{2+}、Bi^{3+}、Sn^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}的溶液中，用双硫腙-CCl_4萃取Hg^{2+}，若控制溶液的pH=1，这时Hg^{2+}可被定量地萃取，而Bi^{3+}、Sn^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}不被萃取；若要分离出Cd^{2+}，则控制溶液pH为9—10，此时Cd^{2+}留在溶液中，其余离子均被有机溶剂萃取（参见图5-5）。

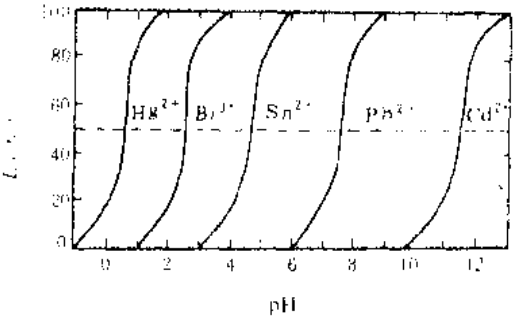


图5-5 双硫腙-CCl_4萃取几种金属离子的萃取曲线

（Ⅱ）使用掩蔽剂

当控制溶液酸度不能消除干扰时，可利用掩蔽的方法。例如在pH2—5用双硫腙-苯萃取汞，若有Ag^+共存，可用KCN掩蔽Ag^+；若用双硫腙-CCl_4萃取Ag^+，控制溶液的pH为4—5，加入EDTA，则除Hg^{2+}、Au^{3+}外，许多金属离子都不被萃取。

3. 几种重要的螯合萃取剂

（1）8-羟基喹啉：这是一种常用的有机试剂，在沉淀分离中它是重要的有机沉淀剂，在液-液萃取中它是常用的萃取剂。

8-羟基喹啉可以和 Al^{3+}、Bi^{3+}、Co^{2+}等多种金属离子反应生成疏水性螯合物，这些螯合物难溶于水却易溶于有机溶剂，一般可用氯仿萃取。利用各种离子与8-羟基喹啉生成的螯合物的分配系数各不相同，可以控制不同条件，达到分离的目的。

(2) 噻吩甲酰三氟丙酮（TTA）：TTA 是应用较为广泛的萃取剂之一，它对50多种元素的萃取性能已被系统地研究过。

TTA 通常有两种互变异构体，即酮式和烯醇式。当作为萃取剂时，烯醇式离子极易与金属离子形成易萃取的六元环螯合物。

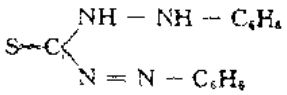
TTA 分子中因为有三氟甲基存在，使其烯醇式具有较强酸性，因此与其他 β-二酮类试剂相比，它可在酸性更强的介质中萃取金属离子，以避免金属离子的水解干扰，提高了萃取的选择性。

(3) 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮-5（PMBP）：PMBP 也是 β-二酮类萃取剂，它对于镧系、锕系和碱土金属是一种优良的萃取剂。

(4) 乙酰丙酮（AA）：AA 也是 β-二酮类萃取剂，它可与 Al^{3+}、Be^{2+}、Cr^{3+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Ca^{2+}、In^{3+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}等形成螯合物，可用 $CHCl_3$、CCl_4、C_6H_6和二甲苯萃取，也可以用 AA 直接进行萃取，这时 AA 既是萃取剂，又是萃取溶剂。

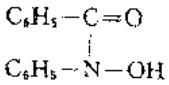
(5) 二乙基胺二硫代甲酸钠（DDTC）：最初用此试剂作 Cu^{2+}的沉淀剂，因此又被称为铜试剂。它可与 Cu^{2+}、Hg^{2+}、Ag^{+}、Cd^{2+}、Bi^{3+}、Co^{2+}、Fe^{3+}等多种离子形成螯合物，被 CCl_4或乙酸乙酯萃取。

(6) 双硫腙：双硫腙的结构式为



它在水溶液中形成的互变异构体与金属离子形成螯合物，用 CCl_4作溶剂，可萃取 Ag^{+}、Au^{3+}、Bi^{3+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}等离子。

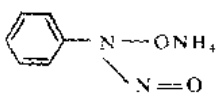
(7) N-苯甲酰-N-苯胲（BPHA）：BPHA 是羟氨衍生物中最为重要的一种分析试剂。它的结构式为：



在强酸介质中它能与多种金属离子形成难溶于水易溶于有机溶剂的配合物。BPHA 的氯仿溶液从强盐酸介质中能定量萃取 Ti(Ⅳ)、Zr(Ⅳ)、Hf(Ⅳ)、V(Ⅴ)、Nb(Ⅴ)、Ta(Ⅴ)、Mo(Ⅵ)、W(Ⅵ)、Sn(Ⅳ)和 Sb(Ⅲ)等金属离子。

BPHA 可用于岩矿样品中连续分离多种元素。例如，在 W(Ⅵ)、Zr(Ⅳ)、Ti(Ⅳ)和 Nb(Ⅴ)共存液中，在2—4mol·l^{-1}盐酸介质中，能将上述元素同时萃取到 BPHA-苯中，然后用柠檬酸反萃 W(Ⅵ)，再用较强的硫酸溶液反萃取 Zr(Ⅳ)，继而用 H_2O_2-H_2SO_4反萃 Ti(Ⅳ)，而 Nb(Ⅴ)仍留在有机相中。

(8) N-亚硝基苯胲胺：此试剂最初用来沉淀铜和铁，故又称为铜铁试剂，结构式为：



它可以和多种金属离子形成疏水性螯合物。例如用氯仿溶液可萃取 Al^{3+}、Sb^{3+}、Cu^{2+}、

In^{3+}、Fe^{3+}、Mo(Ⅵ)、Co^{2+}、Nb(Ⅴ)、Ti(Ⅳ)等离子，用乙醚可萃取 U(Ⅵ)，用乙酸乙酯可萃取 Ce(Ⅳ)、Nb(Ⅴ)、Sn^{2+}等离子。

(9) 1-亚硝基-2-萘酚：1-亚硝基-2-萘酚，作为常用的螯合萃取剂，在一定酸度条件下，用 CCl_4可萃取 Co^{2+}，用 $CHCl_3$可萃取 Cu^{2+}、Fe^{3+}、Th^{4+}等离子，用异戊醇可萃取 UO_2^{2+}等离子。

四、离子缔合萃取

这类萃取体系中，被萃物是疏水性的离子缔合物。离子缔合物若能结合相当数量的疏水基团，并且体积较大，那么它的疏水性较强。无论是金属的阳离子、金属的配阴离子或某些酸根离子，都能形成可被萃取的离子缔合物。

下面对几种重要的离子缔合萃取类型分别进行介绍。

1. 金属阳离子的离子缔合萃取

要使金属阳离子生成疏水性的离子缔合物，一般的方法是使水合金属阳离子与适当的有机配位体作用，生成没有配位水分子或很少配位水分子的配阳离子，然后与大体积的阴离子缔合。例如，Cu^+与2，2′-双喹啉（Bq）生成 $Cu(Bq)_2^+$配阳离子，它与 ClO_4^-等阴离子可生成疏水性的离子缔合物，被异戊醇萃取。

2. 金属配阴离子或无机酸根离子的离子缔合物萃取

许多金属离子具有形成配阴离子的能力，如 $GaCl_4^-$、$FeCl_4^-$、$TlBr_4^-$等，许多无机酸在水溶液中也以阴离子形式存在，如 WO_4^{2-}、VO_3^-、ReO_4^-、MnO_4^-等，为了萃取这些阴离子，通常采用一种大分子量的有机阳离子，这类阳离子一般称为鎓型基，如铵（RNH_3^+）、钾（R_4As^+）、锌（ROH_2^+、R_2OH^+、R_2COH^+）等，在一定条件下，这些阳离子与金属配阴离子或无机酸根离子形成可被萃取的离子缔合物。

例如，在0.1—1.0mol·l^{-1}HCl 溶液中，Tl^{3+}与 Cl^-生成 $TlCl_4^-$，当加入甲基紫作萃取剂时（甲基紫在酸性介质中以阳离子形式 RH^+存在），RH^+与 $TlCl_4^-$发生反应：

$$RH^+ + TlCl_4^- \rightleftharpoons [RH^+ \cdot TlCl_4^-]$$

此离子缔合物可用苯或甲苯萃取。

对于金属配阴离子，形成鎓盐而被萃取的方法是直接采用含氧的活性溶剂，如乙醚、乙酸乙酯、甲基异丁酮、磷酸三丁酯等。因为这些溶剂含有能与 H^+或其他阳离子生成配键的基团，因此，这些溶剂可直接参加萃取反应。

形成鎓盐的条件有：

(1) 有机溶剂必须是含氧的，这是形成鎓盐的必要条件；

(2) 必须在高酸度下才能生成鎓盐，在不含氧的强酸溶液中，含氧有机溶剂可形成鎓离子；

(3) 金属离子首先必须生成不与水亲和的配阴离子，如 $FeCl_4^-$、$GaCl_4^-$等，然后它们再与鎓离子生成鎓盐。

生成的鎓盐根据相似物互溶原理，可以溶解于本身溶剂中，亦可溶解于与它互溶的其他有机溶剂中。

例如，在盐酸溶液中用乙醚萃取 Fe^{3+}。在6mol·l^{-1}HCl 溶液中，$Fe(H_2O)_6^{3+}$形成水合氯铁酸阴离子：

$$Fe(H_2O)_6^{3+} + 4Cl^- \rightleftharpoons Fe(H_2O)_2Cl_4^- + 4H_2O$$

乙醚（以 R_2O）表示在此盐酸溶液中生成鎓离子：

$$R_2O+H_3O^+ \rightleftharpoons R_2OH^+ + H_2O$$

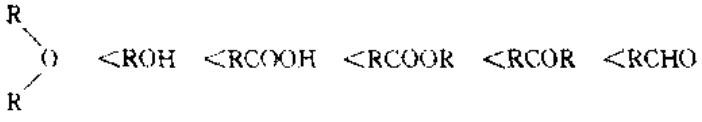
$Fe(H_2O)_2Cl_4^-$ 转化为溶剂化合物：

$$Fe(H_2O)_2Cl_4^- + 2R_2O \rightleftharpoons Fe(R_2O)_2Cl_4^- + 2H_2O$$

生成可被萃取的锌盐：

$$R_2OH^+ + Fe(R_2O)_2Cl_4^- \rightleftharpoons [R_2OH^+ \cdot Fe(R_2O)_2Cl_4^-]$$

有机溶剂分子中氧键的性质对锌盐的形成有较大的影响，形成锌盐的能力按以下次序增加：

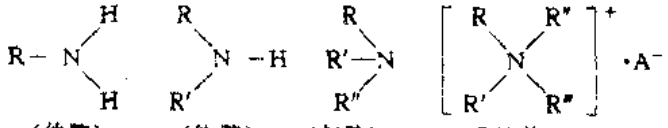


（醚类） （醇类） （酸类） （酯类） （酮类） （醛类）

3. 液体阴离子交换剂——高分子胺作为离子缔合萃取剂的萃取

各种高分子胺也是离子缔合萃取剂。高分子胺是指分子量较大的长碳链有机胺类化合物。由于分子中有大的疏水性烷基，所以疏水性强，通常将它们溶于适当的有机溶剂中，以便萃取。

胺类萃取剂是指氨分子中三个氢原子部分或全部为烷基取代，分别得到伯胺、仲胺、叔胺和季铵盐，其结构如下：



（伯胺） （仲胺） （叔胺） （季铵盐）

此处 R、R′、R″、R‴代表不同的或相同的烷基，A^- 代表无机酸根，如 Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-} 等。

伯、仲、叔胺的分子中都具有孤对电子的氮原子，能和无机酸的 H^+ 形成稳定的配位键而生成相应的铵盐。这些铵盐和季铵盐中的阴离子与水溶液中的金属配阴离子发生交换，形成可被萃取物进入有机相。如正三丁胺在 HCl 溶液中，生成下列形式铵盐：

$$RNH_2 + HCl \rightleftharpoons RNH_3^+ \cdot Cl^-$$

如果溶液中有 Ag^+，它与高浓度的 Cl^- 生成 $AgCl_2^-$，然后 $AgCl_2^-$ 与上述的铵盐中的 Cl^- 发生交换：

$$\underset{\text{（水相）}}{AgCl_2^-} + \underset{\text{（有机相）}}{RNH_3^+ \cdot Cl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{（有机相）}}{(RNH_3^+ \cdot AgCl_2^-)} + \underset{\text{（水相）}}{Cl^-}$$

上述的萃取过程与阴离子交换剂的交换反应相似，所以这类高分子胺萃取剂也称为“液体阴离子交换剂”。

4. 离子缔合物的萃取平衡

离子缔合物萃取平衡比较复杂，要导出一个具有一般性的分式说明分配比与萃取条件的关系是比较困难的。现以氯化四苯砷为萃取剂萃取高铼酸根为例，讨论分配比与其他因素的关系。

在整个萃取过程中，存在着下列平衡：

(1) $(C_6H_5)_4AsCl$ 的离解：

$$(C_6H_5)_4AsCl_{(水)} \rightleftharpoons (C_6H_5)_4As^+_{(水)} + Cl^-_{(水)}$$

$$K_a = \frac{[(C_6H_5)_4As^+]_{(水)}\,[Cl^-]_{(水)}}{[(C_6H_5)_4AsCl]_{(水)}} \qquad (5\text{-}26)$$

式中 K_a 为 $(C_6H_5)_4AsCl$ 的离解常数。

(2) $(C_6H_5)_4As^+$ 与 ReO_4^- 的缔合反应：

$$(C_6H_5)_4As^+_{(水)}+ReO_4^-{}_{(水)}\rightleftharpoons(C_6H_5)_4AsReO_{4(水)}$$

$$K_f=\frac{[(C_6H_5)_4AsReO_4]_{(水)}}{[(C_6H_5)_4As^+]_水\ [ReO_4^-]_{(水)}} \tag{5-27}$$

式中 K_f 为 $(C_6H_5)_4AsReO_4$ 的稳定常数。离子缔合物在水中溶解度极低，几乎全部进入 $CHCl_3$ 中。

(3) $(C_6H_5)_4AsCl$ 在两相中的分配：

$$(C_6H_5)_4AsCl_{(水)}\rightleftharpoons (C_6H_5)_4AsCl_{(有)}$$

$$K_{D(ACl)}=\frac{[(C_6H_5)_4AsCl]_{(有)}}{[(C_6H_5)_4AsCl]_{(水)}} \tag{5-28}$$

式中 $K_{D(ACl)}$ 为 $(C_6H_5)_4AsCl$ 的分配系数。

(4) $(C_6H_5)_4AsReO_4$ 在两相中的分配：

$$(C_6H_5)_4AsReO_{4(水)}\rightleftharpoons (C_6H_5)_4AsReO_{4(有)}$$

$$K_{D(AB)}=\frac{[(C_6H_5)_4AsReO_4]_{(有)}}{[(C_6H_5)_4AsReO_4]_{(水)}} \tag{5-29}$$

式中 $K_{D(AB)}$ 为 $(C_6H_5)_4AsReO_4$ 的分配系数。

当萃取达到平衡后，整个萃取过程分配比等于

$$D=\frac{[(C_6H_5)_4AsReO_4]_{(有)}}{[ReO_4^-]_{(水)}+[(C_6H_5)_4AsReO_4]_{(水)}}$$

由于 $(C_6H_5)_4AsReO_4$ 在水相中溶解很少，其浓度比水相中的 $[ReO_4^-]$ 小得多，可以忽略不计，于是：

$$D\approx\frac{[(C_6H_5)_4AsReO_4]_{(有)}}{[ReO_4^-]_{(水)}}$$

将 (5-27)、(5-29) 式代入上式，得到

$$D=\frac{[(C_6H_5)_4AsReO_4]_{(有)}}{[ReO_4^-]_{(水)}}=K_{D(AB)}\cdot K_f[(C_6H_5)_4As^+]_{(水)} \tag{5-30}$$

由 (5-26)、(5-28) 式，得到

$$[(C_6H_5)_4As^+]_{(水)}=\frac{K_a\cdot[(C_6H_5)_4AsCl]_{(有)}}{A_{D(ACl)}\cdot[Cl^-]_{(水)}}$$

将上式代入 (5-30) 式，得到

$$D=\frac{K_f\cdot K_{D(AB)}\cdot K_a}{K_{D(ACl)}}\cdot\frac{[(C_6H_5)_4AsCl]_{(有)}}{[Cl^-]_{(水)}} \tag{5-31}$$

上式表明分配比 D 不仅与被萃取离子，萃取剂及萃取溶剂的性质有关，还与萃取剂在有机相的浓度与水相中 Cl^- 的浓度有关。当萃取剂的浓度增加而 $[Cl^-]_水$ 降低时，分配比 D 增加，D 不受 pH 改变的影响，因为铼酸是强酸。

这类离子缔合萃取体系，一般用于分离和分析比较大的单电荷阴离子，如 ReO_4^-、MnO_4^-、TcO_4^-、ClO_4^-、IO_4^- 等。

五、中性配合萃取

以磷酸三丁酯 (TBP) 为代表的中性配合萃取剂是研究最多、应用最广的一类萃取剂。

1. 中性磷氧萃取剂的类型及萃取性能

中性磷氧萃取剂的通式是：

$$\begin{array}{c} G \\ | \\ G-P=O \\ | \\ G \end{array}$$

其中基团 G 代表烷基 R、烷氧基 RO 或芳香基，$\diagup P=O$ 键是萃取功能基团，它和金属盐类形成的萃合物是通过氧原子上的弧对电子和金属原子生成配键：

$$m\begin{array}{c} G \\ | \\ G-P-O \\ | \\ G \end{array}+MX_n \rightleftharpoons \left(\begin{array}{c} G \\ | \\ G-P=O \\ | \\ G \end{array}\rightarrow\right)_m MX_n$$

配键 O→M 越强，则 $G_3P=O$ 的萃取能力越强。如果 G 是烷氧基，由于它有电负性大的氧原子，所以拉电子的能力强，这样使 $\diagup P=O$ 键的氧原子的电子云密度减小，使它和金属原子生成配价键的能力减弱。反之，如果 G 是 R 基，它拉电子能力弱，于是 $\diagup P=O$ 键的氧原子的配位能力增强，其萃取能力也就强。所以中性磷氧萃取剂的萃取能力按下列次序增加：

$$(RO)_3P=O < \begin{array}{c} (RO)_2P=O \\ | \\ R \end{array} < \begin{array}{c} R_2P=O \\ | \\ OR \end{array} < R_3P=O$$

2. 中性磷氧萃取剂的基本反应

中性磷氧萃取剂 $G_3P=O$ 的萃取反应都是通过 $\diagup P=O$ 键的氧原子与金属原子或氢原子配位或生成氢键

$$G_3P=O\rightarrow M,\quad G_3P=O\cdots H-O-H,\ G_3P=O\rightarrow H^+X^-$$

现分别讨论如下：

(1) 与水分子的反应：中性磷氧萃取剂，例如 TBP，与水生成1:1的配合物，它是通过氢键缔合而形成的。

(2) 与酸的反应：中性磷氧萃取剂能萃取酸，通常生成1:1的配合物，当水相酸度增高时，还能生成1:2、1:3的配合物。

TBP 萃取酸的次序如下：

草酸～醋酸>$HClO_4$>HNO_3>H_3PO_4>HCl>H_2SO_4

这一顺序与阴离子水化能的增加次序大致相似，即 SO_4^{2-} 的水化能最大，表示水分子与 SO_4^{2-} 结合能力最强，所以 TBP 对 H_2SO_4 萃取能力最小。

(3) 萃取金属硝酸盐的反应：中性磷氧萃取剂萃取金属硝酸盐的反应主要属于中性配合萃取机理，即通过磷氧键的氧与金属原子配位，形成中性配合物。

(4) 萃取金属配阴离子的反应：中性磷氧萃取剂萃取金属卤配阴离子的反应比较复杂，除中性配合萃取机理外，锌盐萃取的机理更为重要。

3. 影响萃取率的各因素

以 TBP 萃取硝酸铀酰为例，讨论影响萃取率的因素。

(1) 硝酸浓度的影响：由图5-6可见，分配比 D 随酸度增加。开始时增加，当硝酸浓度为5—6mol·l^{-1}时，D 有最大值，然后下降。开始 D 的增加，是由于酸度增加，NO_3^- 浓度增加，有利于铀的萃取。但随着硝酸浓度增加，硝酸本身的萃取也增加，成为铀萃取的竞争者，这时自

由的 TBP 浓度下降，因此 D 也下降。

（2）铀浓度的影响：水相中铀的浓度很低（$\leqslant 10^{-3}$mol·l^{-1}），铀的分配比与铀浓度无关。但当铀浓度较高时，D 随水相铀浓度的增加而降低。

（3）TBP 浓度与稀释剂性质的影响：水相中硝酸浓度固定时，D 随 TBP 浓度增加而增加。

稀释剂不同时对 D 有很大影响。以苯、环已烷、四氯化碳为溶剂时，D 较大。如以氯仿、正辛醇为稀释剂，D 要小十几倍。

（4）温度的影响：温度升高，D 下降，表明 TBP 萃取铀的反应是一个放热反应。

（5）盐析剂的影响：TBP 萃取硝酸铀酰，常加入本身不被萃取的无机硝酸盐作为盐析剂，以提高铀的分配比。盐析剂浓度愈大，D 越高。

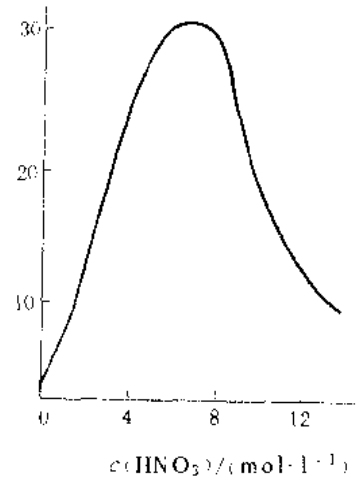


图5-6　硝酸浓度对 D 的影响

各种硝酸盐盐析作用强弱大致按下列次序：$Al(NO_3)_3>Fe(NO_3)_3>Zn(NO_3)_2>Cu(NO_3)_2>Mg(NO_3)_2>Ca(NO_3)_2>LiNO_3>NaNO_3>NH_4NO_3>KNO_3$。这次序表明：离子价数愈高，盐析效应愈大；价数相同离子，半径愈小，盐析作用愈大；对于二价离子，过渡金属离子（即具有 d^x 结构离子）比具有 d^0 结构离子的盐析作用强，如 $Cu^{2+}>Mg^{2+}$。

（6）阴离子的影响：除 NO_3^- 以外的其他阴离子，如 SO_4^{2-}、F^-、$C_2O_4^{2-}$ 等，由于它们能与 UO_2^{2+} 发生配合作用，形成不被 TBP 萃取的配合物，使 D 下降。与铀形成的络合物愈稳定，其影响也愈显著。它们的影响次序为：

$$Cl^-<C_2O_4^{2-}<F^-<SO_4^{2-}<PO_4^{3-}$$

六、萃取速率

多数液-液萃取过程通常进行得很快，例如，胺类、中性磷类和含氧萃取剂的萃取速率是很快的。这些萃取剂与水相经过激烈的振摇，一分钟左右即建立分配平衡。但亦有些萃取体系，如螯合萃取剂对某些金属离子的萃取，速率较低。萃取的速率一般取决于反应速度及扩散速度。

根据生成金属螯合物反应的一般动力学方程式，可将螯合萃取反应速率表示为：

$$v=\frac{d[M^{n+}]}{dt}=K\cdot[M^{n+}]_{(水)}\cdot[HA]_{(有)}\cdot[H^+]^{-1}_{(水)} \qquad (5\text{-}32)$$

K 为速率常数。式 (5-32) 是简化的表示式，它仅适用于金属离子量很少，而螯合剂是过量、并预先经过平衡，在萃取过程中浓度变化不大的情况。

萃取速率与水相中金属离子浓度、氢离子浓度和有机相中萃取剂的浓度有关。除此以外，不同稀释剂对萃取速度亦有明显影响。水相中不同配位体或其他阴离子的存在，可与萃取剂、金属离子之间存在着复杂的配合竞争，对萃取速率也会产生影响。

七、液-液萃取分离技术

1. 萃取方式

常用的萃取方式有三种，即间歇萃取法、连续萃取法和逆流萃取法。分析化学中经常用前

两种。对于某种试样中某些组分的萃取分离，应选用哪一种萃取操作较为合适，这要根据被萃取组分的分配系数和可能存在的干扰组分，以及它们之间的分离系数决定。

(1) 间歇萃取法：间歇萃取法是最简单的，也是在分析化学中应用最广泛的萃取方法。这种方法是将一定体积的欲萃取分离的试液，加入适量的萃取剂与一定体积的萃取溶剂，放置在分液漏斗中，塞好分液漏斗，不断振荡，直至达到平衡为止。静置，使水相和有机相分层后，轻轻转动分液漏斗下面的活塞，使水相层或有机相层流入另一容器中，这样，两相就彼此分离。

这种萃取方法比较简便，如被萃取组分的分配比相当大，与杂质离子的分离因子也很大，一次萃取就可以完全分离。如果被萃取离子的分配比较小，一次萃取不完全，则应进行二次或几次萃取，即在水相中再次加入新鲜有机相，重复操作，然后把萃取后的有机相合并，以便测定。混入有机相中的杂质离子，可采用反萃取和洗涤等方法除去。

(2) 连续萃取法：对于分配比相当小的体系，应用分批萃取法，难以达到定量分离的目的，这时可采用连续萃取法。所谓连续萃取法就是将萃取过的有机溶剂在蒸馏瓶中加热蒸馏出来，经冷凝管冷却后再滴入水相，萃取后又流进蒸馏瓶中。在整个萃取过程中，有机溶剂得到反复循环使用，而被萃取物质则连续地收集在蒸馏瓶中。图5-7是用于溶剂比水轻的连续萃取器，而图5-8是用于溶剂比水重的连续萃取器。

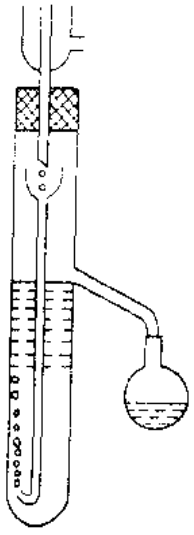


图5-7 用于有机溶剂比水轻的连续萃取器

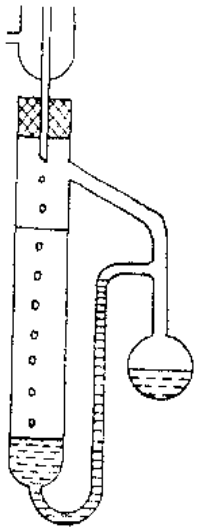


图5-8 用于有机溶剂比水重的连续萃取器

连续萃取法既具有多次萃取的高效率，又不增加劳动强度和有机溶剂的消耗，所以是很值得推广的萃取方法。但上述装置一般适于较易挥发的有机溶剂。如果所用溶剂不易挥发，则改用连续从储液瓶中加入新鲜萃取溶剂的办法，也可连续进行萃取操作。

在连续萃取过程中，萃取率的高低，除取决于两液相的粘度和对到达平衡有影响的其他因素（如分配比、两相的相对体积等）外，在很大程度上，还取决于两相接触面的面积和两

相作用的时间。因此，在有些萃取器中常附有搅拌设备，或在加入溶剂的地方，增设细孔玻璃板等，使溶剂分散成细小液滴，进入萃取室中，与被萃取溶液充分接触。

（3）逆流萃取法：逆流萃取就是两种液相以相反方向互相流过而进行萃取的过程，这种方法已广泛应用于物质的分离或提纯中。逆流萃取分离法，特别适用于分配比或分离因子较小的物质之间的分离，适当增加萃取级数能得到更好的分离效果和较高的回收率。但在分离少量的、性质相近的难分离混合物时，需用级数很多的萃取器，在操作上显然很不方便。因此，目前多用萃取色谱分离技术代替多级逆流萃取，从而大大提高了分离效率。

2. 萃取的操作技术

以下介绍间歇萃取法的操作技术。

（1）分液漏斗的准备：常用的是60—100ml 容积的锥形分液漏斗，要求颈部比较细长，以利于两相分离。

分液漏斗的活塞和顶塞应紧密，不能漏水漏气，使用前应先加水振荡，确证不漏水后方能使用。活塞应涂抹凡士林，使它转动灵活。

（2）振荡：手工操作时，每只手操作一份，用食指按住顶塞，大姆指和中指握住球部，剧烈地上下振荡。挥发性较大的萃取溶剂，在振荡时会产生大量的溶剂蒸气。如不注意排气，试液就可能冲出而使分析失败。分液漏斗的顶部和顶塞各有一个小孔，转动顶塞可将小孔打开或关闭。在振荡时应将小孔闭住。排气时，慢慢将小孔打开。

振荡所需时间，取决于达到萃取平衡的速度。一般30s 到数分钟不等，应通过实验确定。分析大批试样时，可用振荡器代替手工操作。

（3）分层：萃取后应让溶液静置一下，待其分层，然后打开顶部小孔，转动活塞，将两相分开。注意不要让被测组分损失，也不要让干扰组分混入。

在两相交界处有时出现一层乳浊物，可能是：

(i) 一相在另一相中高度分散，形成乳浊现象；

(ii) 反应中产生某种化合物，既难溶于有机相，也难溶于水相，以致在界面上出现沉淀；

(iii) 金属离子水解析出胶状沉淀。

由于形成乳浊现象的原因很多，应作具体分析，找出解决办法。例如，在岩矿分析中，用乙酸乙酯萃取磷钼蓝进行比色测定时，由于乙酸乙酯微滴分散在水相中，形成乳浊状，分层较慢，影响分析速度。如果加入少量乙醇，即可降低水与乙酸乙酯间的表面张力，使乙酸乙酯液滴迅速与水相分开。

此外，增加有机溶剂用量，加入大量电解质，或改变溶液的酸度，都可使乳浊现象消失。

（4）洗涤：在萃取时，除了被萃取物质进入有机相外，其他物质也可能进入有机相。杂质被萃取的程度决定于其分配比。如果杂质的分配比很小，被萃取的程度很小，则通常不必改变萃取条件，通过洗涤就可将其除去。

洗涤液一般相当于空白溶液，其基本组成与用有机溶剂萃取前的试液相同，但不含试样。将分出的有机相与洗涤液一起振荡时，由于杂质的分配比很小，杂质很容易转入水相中去。在洗涤时，被萃取物质也会损失一些，但在分配比较大的前提下，只要洗涤次数不太多（1—2次），一般不至于影响分析结果。

萃取完毕后，应将有机溶剂废液集中保存，以便回收。在实验过程中，如需要蒸发除去有机溶剂，应在水浴或电热板上进行，避免使用明火，以防发生事故。

3. 液-液萃取在岩矿分析中的应用

液-液萃取法在岩矿分析中应用十分广泛。它不仅可以用来萃取待测组分，也可萃除干扰组分。萃取过程常常将待测组分从体积较大的水相中，转移到体积较小的有机相中，所以可以预富集待测组分，大大提高测定的灵敏度。此外，液-液萃取可与很多仪器分析法直接配合使用。

§5-4 离子交换分离法

离子交换分离法是现代分析化学中重要的化学分离技术之一。它是利用离子交换剂与溶液中的离子进行交换作用，使欲测组分与干扰组分分离的方法。

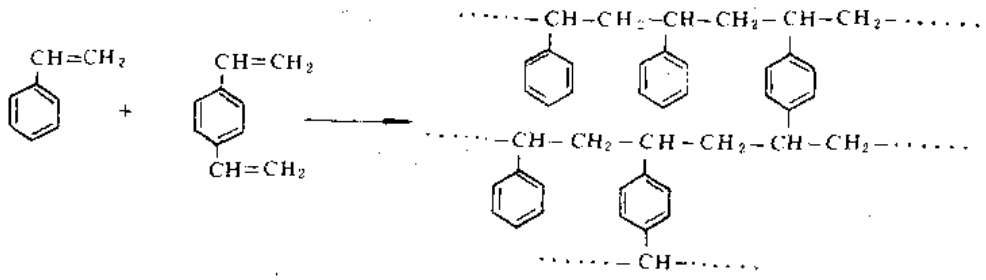
离子交换是自然界存在的一种普遍现象，从人类远古时代起，就有用沙滤器净化海水及饮用水的记载，但最早确认离子交换现象则是在1850年。到本世纪初，人工合成的无机离子交换剂问世，比较成功的例子是用人工泡沸石来软化水。在离子交换剂的发展史上，最重要的大事之一，是1935年首次合成了有机离子交换树脂，这为人们获得性质优良的离子交换剂开辟了新的途径。目前工业生产的离子交换树脂种类很多，离子交换技术已广泛地应用于大量干扰元素的除去、微量元素的分离和富集、纯化水及纯化化学试剂等工作中。

所谓离子交换就是指离子交换剂中可被交换的离子与试液中带相同电荷的离子间的交换作用。

一、离子交换剂的类型

离子交换剂
- 无机离子交换剂：海绿砂、泡沸石、磷酸锆、磷酸铵等
- 有机离子交换剂
  - 碳质离子交换剂：磺化煤
  - 离子交换树脂
    - 阳离子交换树脂
    - 阴离子交换树脂

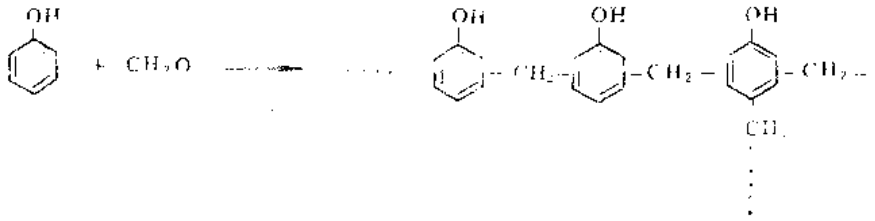
离子交换树脂是一种高分子聚合物，具有三度空间的网状结构，这网状结构的树脂骨架十分稳定，对于酸、碱、某些有机溶剂和一般的弱氧化剂都不起作用，对热也比较稳定。在网状结构的骨架上有许多可以电离、可被交换的基团，如磺酸基（$-SO_3H$）、羧基（$-COOH$）、季铵碱（$\equiv NOH$）等。离子交换树脂的骨架，目前最常用的是苯乙烯-二乙烯苯的共聚物。它是通过苯乙烯和二乙烯苯的单体经聚合反应合成：



将所得到的聚合物用浓硫酸磺化，在聚合体内引入磺酸基团。这种树脂称为聚苯乙烯型强酸性

阳离子交换树脂。

还有一类缩聚树脂的骨架是由苯酚、甲醛经缩合反应而制得的：



离子交换树脂的种类很多，根据树脂上可被交换的活性基团的不同，可以把树脂分为阳离子交换树脂、阴离子交换树脂和特殊交换树脂。

1. 阳离子交换树脂

这类树脂的活性基团是酸性基团，如磺酸基（$-SO_3H$）、次甲基磺酸基（$—CH_2SO_3H$）、磷酸基（$—PO_3H_2$）、羧基（—COOH）、酚基（—OH）等。按活性基团酸性强弱，又可分为强酸性阳离子交换树脂、弱酸性阳离子交换树脂和混合型阳离子交换树脂。

（1）强酸性阳离子交换树脂：这类树脂是以具有强酸性活性基团$—SO_3H$为其特征的。若以R代表网状骨架部分，则可写成$R—SO_3H$。聚苯乙烯型强酸性阳离子树脂就属于这一类。因为磺酸基是强酸性基团，因此在溶液中完全离解，在酸性、中性或碱性溶液中都能与阳离子进行交换。

（2）弱酸性阳离子交换树脂：这类树脂具有弱酸性的活性基团—COOH和—OH，这类树脂受外界酸度的影响较大，—COOH在pH>4，—OH在pH>9.5时，才具有离子交换能力。这类树脂在岩矿分析中应用较少。

（3）混合型阳离子交换树脂：这类阳离子交换树脂兼含有上述二种阳离子交换树脂的活性基团，如酚醛型磺酸基阳离子交换树脂就属于这一类离子交换树脂。它既含有磺酸基$—SO_3H$，又含有酚基—OH。

2. 阴离子交换树脂

这类树脂的活性基团是碱性基团，如季铵基[$—N(CH_3)_3$]、伯胺基（$—NH_2$）、仲胺基[$—NH(CH_3)$]、叔胺基[$—N(CH_3)_2$]等，它们水化后，分别形成可以离解OH^-离子的基团：$—N(CH_3)_3OH$、$—NH_3OH$、$—NH_2CH_3OH$、$—NH(CH_3)_2OH$。这些基团都具有碱性，都含有可电离的OH^-离子，能与其他的阴离子进行交换。这类树脂按照活性基团的碱性强弱，可分为强碱性阴离子交换树脂和弱碱性阴离子交换树脂。

（1）强碱性阴离子交换树脂：这类树脂的活性基团具有强碱性，如$—N(CH_3)_3OH$。活性基团在水溶液中电离出OH^-，OH^-能与阴离子进行交换。这类树脂是浅黄色球状体，对酸、碱、氧化剂，某些有机溶剂都比较稳定。在酸性、中性和碱性溶液中都能进行交换，在岩矿分析中应用较广。

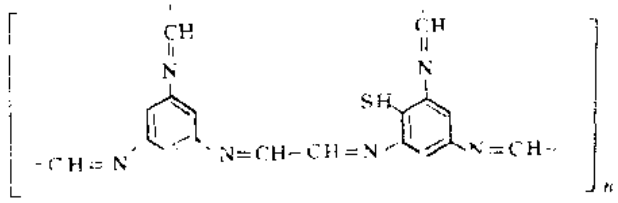
（2）弱碱性阴离子交换树脂：这类树脂的活性基团具有弱碱性，如$—NH_3OH$、$—NH_2CH_3OH$和$—NH(CH_3)_2OH$，活性基团上电离的OH^-可以和其他阴离子进行交换。此类树脂对OH^-的亲和力大，在碱性溶液中失去离子交换的能力，岩矿分析中应用较少。

3. 特种离子交换树脂

除了上述的普通离子交换树脂外，还有具有选择性的螯合离子交换树脂，具有氧化还原

性质的电子交换树脂，具有高速交换性能的巨孔离子交换树脂，薄壳离子交换树脂等。

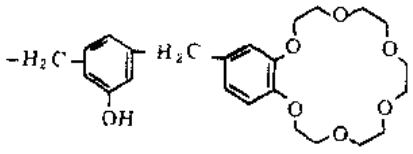
（1）螯合型离子交换树脂：这类树脂是在离子交换树脂中引入某些能与金属离子发生螯合反应的有机试剂（螯合剂）的特征基团而形成的，具有选择性交换能力的离子交换树脂。这种树脂，不仅保持着一般的离子交换树脂所具有的优点，而且具有螯合剂所特有的高选择性。例如螯合剂乙二醛-双-［邻巯基缩苯胺］对 Au^{3+} 有较高的选择性，将此螯合剂引入离子交换树脂中，便形成具有对金有选择性的螯合树脂。该树脂具有这样的结构：



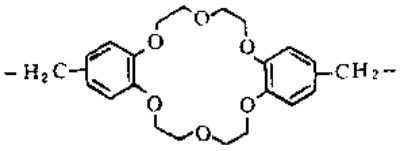
此树脂有很高的选择性，可用来富集海水中的金。这类树脂能有效地解决性质彼此相似的离子的分离和微量组分的富集问题，因而目前得到迅速发展。

（2）大环聚醚及穴醚类树脂：大环聚醚类及穴醚类化合物，亦称冠醚类化合物。由于它们对碱金属、碱土金属等有特殊的选择性，近年来在对其配合物的研究以及在金属离子分离中的应用已引人注目。在离子交换分离法中，不但有人将这类试剂作为有机淋洗剂用于分离金属离子和同位素，而且已经合成了许多含有大环聚醚基团的树脂。例如，用不同的大环聚醚类化合物与甲醛及苯酚等缩聚反应，可制备出含氧数为4、5、6、7和8的冠醚树脂。它们有如下结构形式：

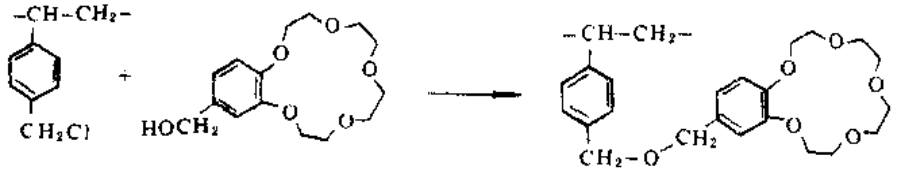
苯基18-冠-6树脂



二苯基18-冠-6树脂



利用共聚反应也可制得相应的冠醚树脂，例如，由下列反应可得到苯基15-冠-5树指。



冠醚类树脂严格地讲并不是离子交换树脂，但它们所含有的冠醚结构能够与阳离子配位结合。它一方面表现出对阳离子选择性的吸附性能。另一方面，为了保持电中性，在吸附阳离子的同时也会吸附等量阴离子。目前冠醚树脂已用于分离 LiCl-NaCl-KCl，$^{85}SrCl_2$-$^{152}EuCl_3$-$^{133}BaCl_2$，$^{90}Y(NO_3)_3$-$^{90}Sr(NO_3)_2$，$FeCl_2$-$FeCl_3$，NaCl-NaBr-NaI-NaSN 等。

(3)巨孔离子交换树脂：这类树脂颗粒内部有较大的交联网孔和比表面，孔径一般在20nm以上，可以吸附较大的离子或有机物，交换速度快。

(4)电子交换树脂（氧化还原树脂）：它既不是阳离子交换树脂，又不是阴离子交换树脂，而是能使某些离子发生氧化还原反应的离子交换树脂，交换过程是电子的转移，因此也称为氧化还原树脂。例如聚乙烯氢醌树脂，该树脂的标准氧化还原电位 $E_0=+0.23V$，不同离子通过该树脂时，根据其还原电位，可能被氧化，也可能被还原。这种树脂常用于除去水中的氧，能还原铁离子、铁氰酸根离子等。

还有离子交换膜，它是用膜状离子交换树脂代替常用的离子交换树脂，主要是在电化学中作选择性透膜。

(5)萃淋树脂：萃淋树脂是一种含有液态萃取剂的树脂，是以苯乙烯-二乙烯苯为骨架的大孔结构和有机萃取剂的共聚物。在液-液萃取中常用的一些萃取剂，如中性和酸性磷酸酯、酯肪胺、脂肪族和芳香族肟等，都可用来制备该类树脂。它们对金属离子的选择性主要由所含有的萃取剂决定。在实际使用中它们兼有离子交换法和萃取法的优点。从分离的机理来看，主要属于萃取分配色谱，因此有关萃淋树脂的制备、性质与应用，将在萃取色谱法中另作阐述。

二、离子交换树脂的性质

离子交换树脂的性质，主要由树脂上所带有的活性基团及构成网状骨架的有机化合物的性质决定。

1. 外形

离子交换树脂一般为淡黄色、乳白色、黄、褐、黑色球状物。有的树脂在交换过程中会发生颜色变化。

2. 粒度

树脂颗粒的大小，对离子交换性能有一定影响。一般说来，颗粒小，交换速度快。但颗粒太小时流经树脂的溶液流速减慢。树脂的粒度通常以筛的网目表示，如60目、100目等。

3. 交联度与溶胀性

从聚苯乙烯型磺酸基阳离子交换树脂的合成中，可以看到，苯乙烯聚合只会制得长链的聚苯乙烯；用二乙烯苯与苯乙烯共聚合，才能得到具有网状结构的聚合物。这种分子与分子之间的相互联结称为“交联”，二乙烯苯是交联剂。离子交换树脂中，所含交联剂的重量百分数，称为交联度。通常，树脂的交联度用符号“X”表示，标有“X-4”、“X-8”和“X-10”的树脂，分别表示树脂的交联度为4%、8%和10%。一般使用的离子交换树脂的交联度都比较大，如10%，这样的树脂在水中的溶解度很小。但是，交联度也不宜过大，过大时树脂中的网状结构过于紧密，网间的空隙过小，会阻碍外界离子扩散到树脂的内部，降低离子交换反应的速度。

将干燥的树脂浸泡于水溶液中，水便渗透到树脂中，使树脂的体积膨胀，这种现象称为树脂的溶胀。一般强酸性和强碱性离子交换树脂的溶胀性大。交联度小的树脂溶胀性也大。

4. 交换容量

交换反应是在树脂的活性基团上发生的，单位体积（或质量）的离子交换树脂中活性基团的多少，决定离子交换树脂交换能力的大小。一般称这种能力为树脂的交换容量。交换容量通常用每克干树脂或每毫升溶胀后的树脂能交换的离子（如 H^+）的物质的量来表示。例如，某氢型磺酸型阳离子交换树脂的交换容量为5.2m mol（H^+）·g 干树脂。若转化成钠型后，因1g氢型树脂将增重至1.114g，由此可以算出钠型树脂的交换容量为4.7m mol（H^+）·g^{-1}干树脂。

为了避免由此造成的混乱，一般阳离子树脂的交换容量均指每克干燥的氢型树脂所交换的H^+的物质的量（单位用 m mol）；而阴离子树脂则以每克干燥的氯型树脂所交换的Cl^-的物质的量（单位 m mol）来表示。

交换容量的测定方法很多，常用的方法如下：

(1) 柱法：阳离子交换树脂的交换容量的测定方法，是将交换柱中装入一定重量的H^+型阳离子树脂，让一定量且过量的氢氧化钠标准溶液流过交换柱，直至树脂上的H^+完全交换下来，用盐酸标准溶液滴定流出液中过剩的氢氧化钠，根据盐酸标准溶液消耗的体积，计算该树脂的交换容量。阴离子交换树脂的交换容量的测定方法，是将交换柱中装入一定重量的Cl^-型阴离子树脂，让硝酸钠溶液流过，直至所有Cl^-由树脂上淋洗下来，用$AgNO_3$标准溶液滴定流出液中的Cl^-，根据消耗的$AgNO_3$溶液的体积，计算该树脂的交换容量。

(2) 平衡法：称取一定量的H^+型阳离子交换树脂于干燥锥形瓶中，加入准确且过量的 NaOH 标准溶液，将锥形瓶盖紧摇动，放置过夜。然后分取部分溶液，用 HCl 标准溶液滴定，计算出该树脂的交换容量。

5. 有效 pH 范围

离子交换树脂所具有的酸性基团或碱性基团，在水溶液中离解程度不一，溶液中的酸度会影响它们的离解，从而影响交换作用。因此不同活性基团的树脂必须在一定的 pH 范围内进行交换工作，此 pH 范围就是树脂的有效 pH 范围（见表5-6）。

表5-6 树脂的有效 pH 范围[1]

树　脂	活 性 基 团	有 效 pH 范 围
阳离子交换树脂	$-SO_3H$	>2
	$-COOH$	>6
	$-OH$	>10
阴离子交换树脂	$-N(CH_3)_3OH$	<12
	$-NH_3OH$	<4

6. 稳定性

各种离子交换树脂在溶液中或空气中加热时，它们表现的稳定性不相同。一般阳离子交换树脂比阴离子交换树脂稳定，盐式的离子交换树脂比H^+式OH^-式的离子交换树脂耐热得多。

在实际分析中使用离子交换树脂时，绝大多数情况是在室温下进行，只有在测定水分时才需将离子交换树脂在105℃烘干。因此，热稳定性的问题不甚重要。但在将粗颗粒的离子交换树脂破碎为细颗粒的过程中，应尽可能防止温度升高，以免改变树脂的性能。因此最好不要用磨盘碎样机破碎。

温度升高对离子交换树脂的影响有两方面：一是交联度的损失；一是活性基团的损失。影响的程度决定于温度和加热的时间，也决定于离子交换树脂上可交换离子的种类和环境。

一般的离子交换树脂不被强碱溶液和非氧化性的强酸溶液破坏。加热能促使H^+式的阳离子交换树脂或OH^-式的阴离子交换树脂分解。一般的离子交换树脂有抗耐普通氧化剂的作用，但能被重铬酸钾溶液和高锰酸钾溶液等强氧化剂破坏，也能被热的浓度高于2.5mol·l^{-1}的硝酸溶液破坏。酚醛树脂的稳定性比聚苯乙烯树脂差。过氧化氢溶液能缓慢地破坏树脂。

三、离子交换平衡及动力学

1. 道南理论（Donnan Theory）

对于离子交换过程的解释有各种理论，目前一般公认的是道南理论。该理论把离子交换树脂看作是一种具有弹性的凝胶，它能吸收水分而溶胀。溶胀后的离子交换树脂的颗粒内部可以看作是一滴浓的电解质溶液，树脂颗粒和外部溶液之间的界面可以看作是一种半透膜，膜的一边是树脂相，另一边为外部溶液相。树脂内活泼基团上离解出来的离子和外部溶液中的离子一样，可以通过半透膜往来扩散；树脂网状结构骨架上的固定离子，以 R^- 表示（例如强酸性阳离子交换树脂上的磺酸根离子），当然它是不能扩散的。

如果将 H^+-型阳离子交换树脂浸入于 HCl 溶液中，则树脂上电离出来的 H^+ 可以扩散透过半透膜进入外部溶液，而外部溶液中的 H^+ 和 Cl^- 也可以扩散透过半透膜进入树脂相。当膜内外的 H^+ 和 Cl^- 扩散透过半透膜的速度相等时，离子交换过程达到了平衡状态，溶液中的 H^+ 和 Cl^- 的浓度不再改变。道南理论认为质量作用定律也适用于离子交换过程，于是可得到如下的关系式：

$$[H^+]_{(内)} \cdot [Cl^-]_{(内)} = [H^+]_{(外)} \cdot [Cl^-]_{(外)}$$

式中，$[H^+]_{(内)}$ 与 $[Cl^-]_{(内)}$ 为树脂相中 H^+ 和 Cl^- 的浓度；$[H^+]_{(外)}$ 与 $[Cl^-]_{(外)}$ 为外部溶液中 H^+ 和 Cl^- 的浓度。由于膜两边的电荷必呈中性，所以：

$$[H^+]_{(外)} = [Cl^-]_{(外)},\quad [H^+]_{(内)} = [Cl^-]_{(内)} + [R^-]$$

因此：

$$[Cl^-]^2_{(外)} = [Cl^-]_{(内)} \cdot ([Cl^-]_{(内)} + [R^-])$$

由于膜内有较多的固定离子 R^- 存在，因此：

$$[Cl^-]_{(外)} \gg [Cl^-]_{(内)},\quad [H^+]_{(内)} \gg [H^+]_{(外)}$$

这就是说，由于树脂相中固定离子的排斥作用，到达平衡时外部溶液中的 Cl^- 浓度大大超过树脂相中 Cl^- 的浓度；而树脂相中 H^+ 的浓度大大超过外部溶液中 H^+ 的浓度。也就是说，阳离子可以进入阳离子交换树脂进行交换，而阴离子则不能。这就是阳离子交换树脂交换阳离子而不交换阴离子的理由。

2. 离子交换亲和力

离子交换树脂对不同的离子有不同的亲和力。人们曾用不同的方法或理论去解释，均未获得令人满意的结果。因为离子交换的亲和力不仅决定于离子本身的性质和发生离子交换的环境，也与离子交换树脂的性质有关。到目前为止，一种解释离子交换亲和力比较令人满意的理论是离子水化理论。根据这一理论，假设水溶液中的离子是水化的，而且离子水化程度是直接正比于离子的电荷或价态，反比于离子的裸半径。因为离子交换是受库仑力支配的，因此，离子交换亲和力正比于离子所带的电荷，而反比于水合离子的半径。

表5-7列出了部分阳离子的水化作用与离子半径间的关系。其中，r 代表离子裸半径，Z 代表离子所带的电荷数。

尽管用离子水化理论来解释离子交换亲和力的规律还不够完善，只是一些经验规律，但这些经验规律仍是十分有用的。

这些经验规律是：

(1)在室温的低浓度水溶液中，离子交换亲和力随交换离子的价数增大而增大。例如，$Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$。

表5-7 部分阳离子的水化作用和离子半径的关系[7]

离子	裸半径 (nm)	水化半径 (nm)	(Z/r)	水化作用 强 弱	离子	裸半径 (nm)	水化半径 (nm)	(Z/r)	水化作用 强 弱
Li^+	0.068	1.00	1.3	↑	Cs^+	0.165	0.505	0.61	↑
Na^+	0.098	0.79	1.0	增	Mg^{2+}	0.089	1.08	2.2	增
K^+	0.133	0.53	0.75		Ca^{2+}	0.177	0.96	1.9	
NH_4^+	0.143	0.537	0.69	大	Sr^{2+}	0.134	0.96	1.6	大
Rb^+	0.149	0.509	0.67		Ba^{2+}	0.149	0.88	1.4	

(2) 在室温的低浓度水溶液中，等价离子的离子交换亲和力随着水化离子半径的减小而增大。

例如，$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$，

$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$

(3) 树脂对 H^+ 和 OH^- 的亲和力，随离子交换树脂中活性基团的酸或碱性的强弱，有很大的差别。

在强酸性阳离子交换树脂上，H^+ 的亲和力较小，一价阳离子的离子交换亲和力顺序一般为：

$$(CH_3)_4N^+ < Li^+ < H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

但在弱酸性阳离子交换树脂上，H^+ 比其他阳离子具有更大的亲和力。

在强碱性阴离子交换树脂上，OH^- 的亲和力较小，其亲和力顺序一般为：

$F^- < OH^- < OAc^- < HCO_3^- < Cl^- < NO_2^- < CN^- < Br^- < CrO_4^{2-} < NO_3^- < HSO_4^- < I^- < C_2O_4^{2-} < SO_4^{2-}$ < 柠檬酸根离子

但在弱碱性阴离子交换树脂上，OH^- 有最大的亲和力，其亲和力顺序一般为：

$F^- < Cl^- < Br^- < I^- \sim OAc^- < MoO_4^{2-} < PO_4^{3-} < AsO_4^{3-} < NO_3^-$ < 酒石酸根离子 < 柠檬酸根离子 $< CrO_4^{2-} < SO_4^{2-} < OH^-$

在有络合剂存在时，离子交换的亲和力大小的顺序会改变。此外，离子交换树脂交联度的大小也会改变离子交换的选择性。

3. 选择系数

当溶液中金属离子和离子交换树脂进行交换时，建立了下述平衡：

$$nH_r^+ + M_s^{n+} \rightleftharpoons M_r^{n+} + nH_s^+$$

$$K_{M-H} = \frac{[M^{n+}]_r\,[H^+]_s^n}{[M^{n+}]_s\,[H^+]_r^n} \tag{5-33}$$

式中，$[M^{n+}]_r$ 与 $[H^+]_r$ 分别表示平衡时 M^{n+}、H^+ 在树脂相中的浓度；$[M^{n+}]_s$ 与 $[H^+]_s$ 分别表示平衡时 M^{n+}、H^+ 在溶液中浓度；K_{M-H} 称为离子交换反应平衡常数，又称为离子交换反应选择系数，它表示 H^+ 型树脂对金属离子的亲和力的大小。

同样，推广到对于带正电荷分别为 n_1 与 n_2 的两种离子 M_1 和 M_2 之间的交换反应，其选择系数为：

$$K_{M_1-M_2} = \frac{[M_2]_r^{n_1} \cdot [M_1]_s^{n_2}}{[M_1]_r^{n_2} \cdot [M_2]_s^{n_1}} \tag{5-34}$$

4. 分配比

由于选择系数受许多因素的影响，不易测定。在实际工作中，常用分配比（D）这个实验值来表示选择性。当树脂与溶液放在一起时，某一离子 M^{n+} 和树脂进行离子交换反应达到平衡后，M^{n+} 在两相中有一定的分配关系。M^{n+} 在树脂相和溶液相中的浓度之比称为该离子的分配比：

$$D=\frac{[M^{n+}]_r}{[M^{n+}]_s}=\frac{\text{每克干树脂中 } M^{n+} \text{ 离子的物质的量}}{\text{每毫升溶液中 } M^{n+} \text{ 离子的物质的量}}$$

D 相当于萃取分离的分配比。根据 D 值，可以选择适当的交换树脂和淋洗溶液，使某些组分定量地吸附在树脂上，另一些组分基本不被吸附，从而达到分离的目的。分配比与离子交换树脂的种类及淋洗剂的种类和浓度等因素有关。

对于任何一个给定体系，如果已知选择系数、树脂的交换容量和溶液中离子的浓度，则可计算出 D，它们之间的关系如下：

$$nH_r^+ + M_s^{n+} \rightleftharpoons M_r^{n+} + nH_s^+$$

$$K_{M-H}=\frac{[M^{n+}]_r \cdot [H^+]_s^n}{[H^+]_r^n \cdot [M^{n+}]_s}=D\frac{[H^+]_s^n}{[H^+]_r^n} \tag{5-35}$$

所以：

$$D=K_{M-H}\cdot\frac{[H^+]_r^n}{[H^+]_s^n} \tag{5-36}$$

例5-2　2克 H^+ 式阳离子交换树脂，与含有0.001mol·l^{-1} Ca^{2+} 的50ml mol·l^{-1}HCl 溶液一起振荡，计算平衡时残留在溶液中的 Ca^{2+} 的百分数。已知 $K_{Ca-H}=\frac{[Ca^{2+}]_r \cdot [H^+]_s^2}{[H^+]_r^2 \cdot [Ca^{2+}]_s}=3.2$，树脂交换容量为5m mol·g^{-1} ($H^+$)。

解：假设绝大部分 Ca^{2+} 都进入树脂，则

$$[H^+]_r=(2\times5-2\times50\times0.001)/2=4.95\text{m mol}\cdot g^{-1}$$

$$[H^+]_s=0.1+2\times0.001=0.102\text{m mol}\cdot ml^{-1}$$

$$D=\frac{[Ca^{2+}]_r}{[Ca^{2+}]_s}=K_{Ca-H}\cdot\left(\frac{[H^+]_r}{[H^+]_s}\right)^2$$

$$=3.2\times\left(\frac{4.95}{0.102}\right)^2=7536$$

$$\frac{\text{溶液中的 } Ca^{2+}}{\text{树脂中的 } Ca^{2+}}=\frac{1}{7536}\times\frac{50}{2}=\frac{1}{301}$$

所以，平衡时残留在溶液中 Ca^{2+} 的百分数为 $\frac{1}{301+1}=\frac{1}{302}=0.33\%$。

计算结果表明，绝大部分 Ca^{2+} 都进入树脂的假设是合理的。

用（5-36）式可以由选择系数计算分配比，但在交换体系中如有配位剂存在，变化因素很大，计算很复杂，只能提供近似数值。用实验测得的数值更符合实际情况。

5. 分离因子

（1）树脂对不同离子 M_1 与 M_2 的分离因子：如果溶液中存在着二种金属离子 M_1 与 M_2，并假设它们带有相同的电荷，这二种离子和离子交换树脂进行交换反应，达到平衡后，它们之间的分离程度可用分离因子来表示。分离因子 S 等于 M_1、M_2 两种离子在该条件下分配比的比值：

$$S_{M_1-M_2}=\frac{D_{M_1}}{D_{M_2}}=\frac{\frac{[M_1]_r}{[M_1]_s}}{\frac{[M_2]_r}{[M_2]_s}}=\frac{[M_1]_r}{[M_2]_r}\cdot\frac{[M_2]_s}{[M_1]_s} \tag{5-37}$$

两种离子性质相差越大，S 值就越大于或越小于1，这两种离子越易分离；两种离子性质相差越小，S 值就越接近于1，离子之间越难分离。例如 Cs^+ 与 Na^+ 虽然价态相同，但离子半径相差较大，用强酸性阳离子交换树脂分离时，$S_{Cs^+-Na^+}=1.43$。稀土元素由于离子半径相近，它们之间的分离因子很接近于1，表5-8列出相邻稀土元素之间的分离因子。

表5-8 相邻稀土元素之间的分离因子[7]

La－Ce	Ce－Pr	Pr－Nd	Nd－Sm	Sm－Eu	Eu－Gd	Tb－Dy	Dy－Ho	Er－Tu	Tu－Yd	Yd－Lu
1.025	1.110	1.027	1.153	1.016	1.183	1.003	1.156	1.053	1.018	1.005	1.004	1.072

从表5-8可知，仅利用稀土元素之间的分离因子的差别，用离子交换法进行分离是比较困难的。如果加入适当的试剂，改变稀土离子的存在形式，扩大它们之间的差别，改变分离因子的大小，使分离因子远离1，则能收到良好的分离效果。

(2) 配位剂存在下的分离因子：如果溶液存在两种带相同电荷的金属离子 M_1 和 M_2 以及某种配位剂 HL，假设 M_1 与 M_2 与 HL 可形成 M_1L 与 M_2L 的配合物。为了简化计算，假定水相中仅存在一种形式的配合物。那么，在配位剂 HL 存在时，这两种金属离子的分离因子可由以下计算式导出。

$$M_1L_s+nH_r^+=H_nL_s+M_{1r}$$

$$M_2L_s+nH_r^+=H_nL_s+M_{2r}$$

$$D_{M_1}=\frac{[M_1]_r}{[M_1]_s+[M_1L]_s}$$

$$D_{M_2}=\frac{[M_2]_r}{[M_2]_s+[M_2L]_s}$$

设配位剂 HL 存在时，M_1 与 M_2 的分离因子为 $\alpha_{M_1-M_2}$，则可得到下式：

$$\alpha_{M_1-M_2}=\frac{D_{M_1}}{D_{M_2}}=\frac{[M_1]_r\cdot([M_2]_s+[M_2L]_s)}{[M_2]_r\cdot([M_1]_s+[M_1L]_s)} \tag{5-38}$$

$$M_{1s}+L_s\rightleftharpoons M_1L_s,\qquad K_{f(M_1L)}=\frac{[M_1L]_s}{[M_1]_s[L]_s}$$

所以

$$[M_1L]_s=K_{f(M_1L)}\cdot[M_1]_s\cdot[L]_s \tag{5-39}$$

同理

$$[M_2L]_s=K_{f(M_2L)}\cdot[M_2]_s\cdot[L]_s \tag{5-40}$$

式中 $K_{f(M_1L)}$、$K_{f(M_2L)}$ 为 M_1L、M_2L 的稳定常数。

将 (5-39)、(5-40) 式代入 (5-38)，得到分离因子

$$\alpha_{M_1-M_2}=\frac{[M_1]_r[M_2]_s(1+K_{f(M_2L)}[L]_s)}{[M_2]_r[M_1]_s(1+K_{f(M_1L)}[L]_s)}$$

$$=S_{M_1-M_2}\frac{1+K_{f(M_2L)}[L]_s}{1+K_{f(M_1L)}[L]_s}$$

当配合物 M_1L 与 M_2L 很稳定时，则 $K_{f(M_1L)}\gg1$、$K_{f(M_2L)}\gg1$，上式可简化为

$$\alpha_{M_1-M_2}=S_{M_1-M_2}\frac{K_{f(M_2L)}}{K_{f(M_1L)}} \tag{5-41}$$

即在强配位剂存在下，两元素之间的分离因子等于树脂对这两种元素的分离因子和这两种元素与配位剂形成络合物的稳定常数之比的乘积。

对于相邻的稀土元素，$S_{Z-(Z+1)}=1$ (Z 表示稀土元素原子序数)；而选择合适的配位剂，即

$\alpha_{Z-(Z+1)}=S_{Z-(Z+1)}\dfrac{K_{f(Z+1)}}{K_{fZ}}$，可以提高稀土元素之间的分离因子，提高分离效果。

例如，求以 EDTA 为配位剂时 Pr—Nd 的分离因数。$S_{Pr\ Nd}=1.027$，$K_{f(PrY)}=10^{15.49}$，$K_{f(NdY)}=10^{16.61}$

解：$\alpha_{Pr-Nd}=S_{Pr-Nd}\dfrac{K_{f(NdY)}}{K_{f(PrY)}}=1.027\times\dfrac{10^{16.61}}{10^{15.49}}$

$\alpha_{Pr-Nd}=1.66$

6. 离子交换动力学

与液-液萃取反应相比较，离子交换反应发生在固液相之间，反应速度比较慢，故反应速度对于分离效率的影响较大。

离子交换树脂可看作是凝胶状的颗粒，当溶液中的离子 A 与树脂内的离子 B 发生交换反应时，整个反应过程将经历以下五个步骤：

(1) 离子 A 从外界溶液进入树脂的表面。在树脂颗粒周围总附着一层相对静止的液膜，离子 A 必须通过扩散才能穿过这层静止液膜而达到树脂表面，这一过程称为膜扩散过程。

(2) A 离子从树脂表面进入树脂内部，进而达到交换位置的过程。这一过程主要是通过离子在溶胀了的树脂颗粒内部的扩散运动而实现的。通常称为粒扩散过程。

(3) 进入交换位置的外界离子 A 与树脂内离子 B 发生交换反应。这一步属于化学交换过程。

(4) 通过交换反应所交换出的离子 B 从树脂颗粒内部扩散到树脂表面的过程。这一过程也属粒扩散过程。

(5) 离子 B 从树脂颗粒表面，再扩散穿过树脂颗粒周围的液膜，进入外界溶液。这一过程又属膜扩散过程。

在上述五个步骤中，第(1)和第(5)步是两个方向相反的膜扩散过程。按照电中性原理，它们必定以相同的速度进行。同样理由，第(2)和第(4)两步是两个方向相反的粒扩散过程，也必定是按同样速度进行。这样，离子交换过程可看作由膜扩散、粒扩散以及化学交换反应三部分组成。化学交换反应速度通常比扩散速度要快得多。因此离子交换的反应速度实际上主要由膜扩散过程和粒扩散过程决定。

影响离子交换速率的主要因素有：

(1) 树脂颗粒大小：树脂颗粒愈小，则交换速度愈快。因为从膜扩散而言，树脂颗粒愈小，其比表面就愈大，每单位质量的树脂可能有更多的离子通过膜扩散到达树脂表面，使总的膜扩散过程加快。而从粒扩散过程而言，树脂颗粒愈小，离子在树脂内所需扩散距离缩短，也使粒扩散过程加快。当然，树脂颗粒大小对于粒扩散过程的影响要比膜扩散过程更大。

(2) 树脂交联度：树脂交联度愈大，则反应速度愈慢。这主要是由于交联度增加时，树脂溶胀性差，使树脂内网孔减小。由此影响离子在树脂内的粒扩散速度。

(3) 温度：升高温度将加快离子交换速度。因为这对于离子的粒扩散过程或膜扩散过程都是有利的。但两者比较起来，温度对粒扩散的影响更大。

(4) 溶液的浓度：在比较稀的溶液中，交换反应速度的决定步骤可能为膜扩散过程。因此在较低的浓度范围内，随着溶液浓度的增加，膜扩散过程加快，将使整个反应速度增加。但是随着溶液浓度的进一步增加，则交换过程的速度将同时受到粒扩散和膜扩散过程的支配。当溶液浓度进一步增加时，则粒扩散过程将逐渐成为反应速度的决定步骤，从而将使交换速度趋于一极限值。

(5) 其他因素：除上述各种因素外，溶液搅拌的速度和树脂的类型等因素也将影响离子交换速度。例如，搅拌速度愈快，则愈有利于提高交换速度。弱酸或弱碱性树脂，它们的溶胀性比较小，交换速度也比较慢。但大孔结构的树脂，虽然它们溶胀性并不很大，由于其骨架网孔大，因而交换速度仍很高。

还应指出，在非水介质中，特别是在非极性溶剂中，离子交换速度通常都是非常缓慢的。其原因之一是非极性溶剂中树脂溶胀性很小。另外，也可能因为在非极性溶剂中可交换离子仍被键合于树脂内功能团上，而未能自由扩散的缘故。

四、离子交换技术

离子交换的操作技术，可分为静态交换和动态交换两种。静态交换是将离子交换树脂放于盛有试液的容器中，不断搅拌或放置一段时间，到达平衡。动态离子交换法又常称为柱上离子交换分离法，这种方法在分析中应用较多。为此，以下主要讨论柱上离子交换分离技术中的有关问题。

1. 树脂的选择与处理

(1) 树脂类型的鉴别：在岩矿分析中应用最多的是强酸性阳离子交换树脂和强碱性阴离子交换树脂。

使用树脂时，若需要鉴别树脂类型，可参考图5-9所示的鉴别方法：

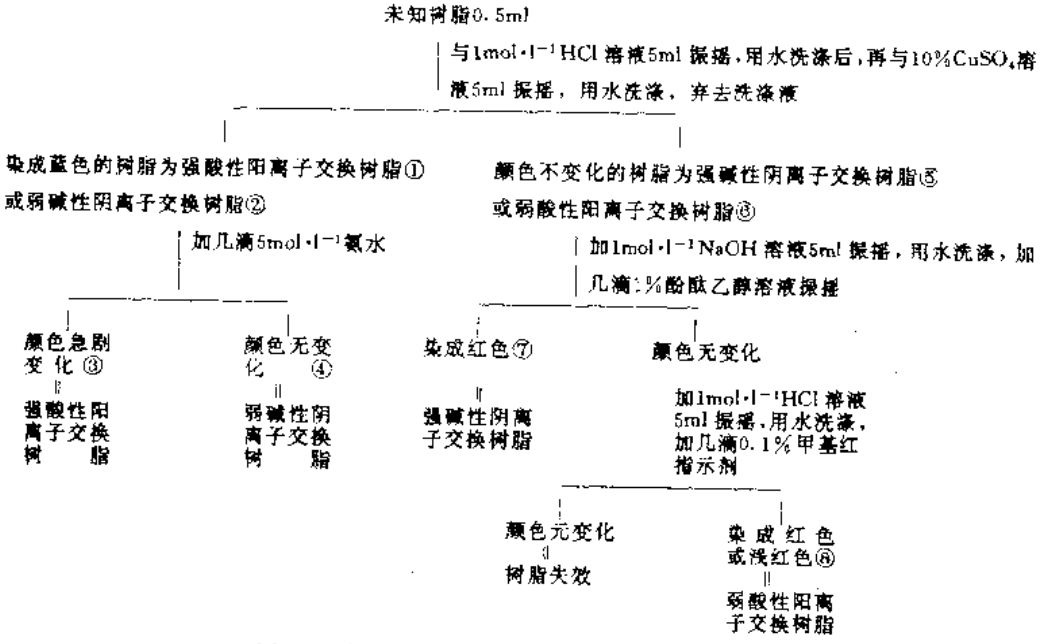


图5-9 离子交换树脂的鉴别方法[7]

①因吸着$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$而呈现蓝色；②活性基中的氮原子与Cu^{2+}配位，出现与$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$相似的蓝色；③由于树脂中的$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$转变为$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$；④因原来活性基中的氮原子与Cu^{2+}结合而形成的产物颜色已相当深；⑤不吸着Cu^{2+}；⑥在较小的pH值下，不吸着Cu^{2+}；⑦强烈地吸着酚酞的阴离子，并产生红色；⑧强烈地吸着甲基红的阴离子，并产生红色。

(2) 树脂型式：离子交换树脂上可交换的离子可以根据需要制备。例如，若用HCl处理过的阳离子交换树脂，可得到H^+型的；用NaCl或NH_4Cl溶液处理过的树脂，可得到Na^+型或

NH_4^+型的。阴离子交换树脂若用NaOH处理，可得到OH^-型的，若用NaCl溶液处理，可得到Cl^-型的。

由于在强酸性阳离子交换树脂上，对H^+的亲和力很小，因此H^+易和其他阳离子发生交换反应，所以一般都采用H^+型强酸性阳离子交换树脂。但是，如果在交换过程中要严格控制酸度，则一般多采用NH_4^+型强酸性阳离子交换树脂。阴离子交换树脂，通常采用OH^-或Cl^-型的强碱性阴离子交换树脂，由于这类树脂对OH^-或Cl^-的亲和力小，易为其他离子所交换。

(3)树脂的粒度：树脂的粒度一般用树脂在水中溶胀后能够通过的筛孔大小来表示。市售树脂大部分为16—40目，100—200目，200—400目。应用时根据不同的需要进行粒度的选择。颗粒小的树脂交换速度快，易于达到交换平衡，分离效果较好。因此岩矿分析中常采用80—100目或100—200目的树脂，分离性质相似的元素或微量元素可采用200目以上的树脂。但树脂过细时会使淋洗液阻力过大，流速减慢。

(4)树脂的处理：市售的或使用后的树脂都含有杂质，使用前必须经过净化处理。首先将树脂(无论是阳离子交换树脂还是阴离子交换树脂)用3—5mol·l^{-1}HCl溶液浸泡1—2天，然后用去离子水洗涤至洗出液呈中性。此时，阳离子交换树脂以H^+型存在，阴离子交换树脂以Cl^-型存在。若要其他型式的树脂，可用相应的溶液对树脂进行转型处理。

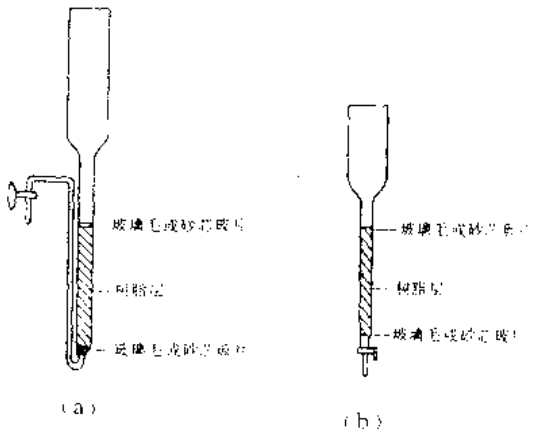


图5-10 交换柱

2. 柱上离子交换分离法的装置及操作技术

图5-10所示是最简单的离子交换柱，交换柱也可用滴定管代替。树脂在装柱前，应先用水浸泡溶胀。交换柱中先充以水，在柱下端铺一层玻璃毛，将柱下端旋塞稍打开一些，将已溶胀的树脂和水一道慢慢装入柱中，让树脂自动下沉构成树脂层。在装柱与交换洗脱过程的始终，切勿让上层树脂暴露在空气中，而应始终浸泡在试液或淋洗液中。图5-10(a)的装置比(b)稍复杂些，它的优点是流出口高于树脂层上部，上部溶液不会流干，能保证树脂始终浸没在液面下。如果树脂层中夹入空气泡，溶液则不能均匀经树脂层流过，而会产生"沟流现象"，使交换、淋洗不完全，影响分离效果。

交换柱准备完毕后可开始交换。将待分离的溶液缓缓倾入交换柱，调节旋塞，使溶液按需要的流速流出交换柱。

交换完毕后，进行洗涤。洗涤的目的是把未发生交换作用的离子洗下。洗净后的交换柱可

以进行洗脱，即将交换的离子从树脂上洗脱下来，在洗脱液中测定该组分。

例如，分离 Fe^{3+} 与 Al^{3+}，可在9mol·l^{-1}的 HCl 溶液中进行。此时，铁以 $FeCl_4^-$ 存在，铝以 Al^{3+} 存在，如果采用阴离子交换树脂分离铁与铝，$FeCl_4^-$ 被树脂交换后吸留在树脂上。而 Al^{3+} 可被9mol·l^{-1}的 HCl 溶液洗涤时洗涤下来。将 Al^{3+} 洗尽后，再用1mol·l^{-1}的 HCl 溶液洗脱，此时 $FeCl_4^-$ 转变为阳离子 Fe^{3+} 而被洗脱。

3. 柱上离子交换过程及交换条件的选择

用柱上操作的方法进行离子交换分离时，待交换的试液不断地流入到交换柱中，柱中的树脂层，从上至下，一层一层地依次被交换。若以"＋"表示未交换的树脂，以"○"表示已交换的树脂，当交换作用进行到某一时刻时，在柱中的树脂分布状况可用图5-11(a)表示。在交换柱的上层一段树脂已全部被交换；下面一段树脂完全没有交换；中间一段部分已交换，部分未交换。中间这一段称为"交界层"。

如果此后继续使试液流入交换柱中，交换反应就继续向下进行，交界层中的树脂逐渐被全部交换，交界层下面的树脂也开始被交换。也就是说，交界层逐渐向下移动。如果以 c_0 表示试液中待交换离子的原始浓度，以 c 表示在树脂层某一高度时溶液中待交换离子的浓度，那么随着交界层的逐渐下移，图5-11(b)中浓度比与高度间的关系曲线也不断向下移动。最后交界层的底部到达树脂层的底部。从交换作用开始直到这一点为止，流入交换柱的溶液中待交换的离子全部被交换了，在流出液中待交换离子的浓度等于零。假如待交换的溶液还继续加入交换柱中，交换作用还可以进行，但是交换作用不能进行完全，在流出液中开始出现未被交换的离子。因此交界层底部到达交换层底部的这一点称为"始漏点"或"穿漏点"。到达始漏点时，交换柱的交换容量称为"始漏量"，而柱中树脂的全部交换容量称为"总交换量"。由于到达始漏点时，交界层中尚有部分未被交换的树脂，所以始漏量总是小于总交换量。

如果以 c' 代表流出液中待交换离子的浓度，以 c'/c_0 为纵坐标，流出液体积为横坐标作图，可得到图5-12所示的曲线，此曲线称为始漏曲线。图中 e 为始漏点。

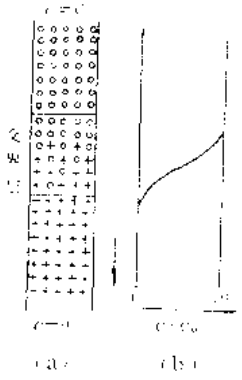


图5-11　离子交换树脂交换过程示意图

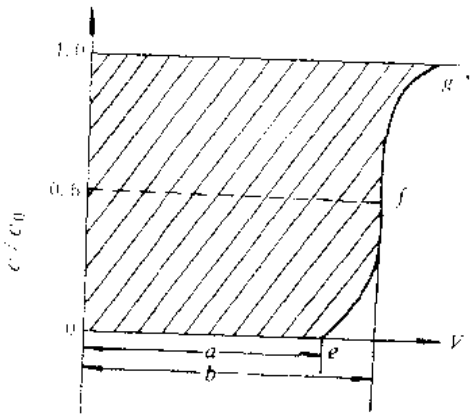


图5-12　始漏曲线

一定量的树脂装入交换柱后，柱总交换量是个定值，而始漏量却受很多因素的影响。

在分离时，加入的试液中待交换离子的含量一定要小于始漏量，所以说，始漏量是柱交换中十分重要的参数。

下面简单讨论影响始漏量的各种因素。

(1)被交换离子的种类。被交换离子与树脂的亲和力大，则容易交换，始漏曲线中 efg 这条曲线的斜率就较大，始漏量比较大。

(2)树脂颗粒大小。树脂颗粒大，内扩散慢，不易达到交换平衡，始漏量就小。

(3)溶液的流速。流速大，不易达到交换平衡，始漏量小。

(4)温度。温度较高，可使交换作用进行较快，容易达到平衡，始漏量大。

(5)交换柱的形状。对于一定量的树脂，交换柱内径小些，交换柱中树脂层厚度大些，始漏量也大。

在选择工作条件时，希望用较少量的交换树脂，有较大的始漏量。

4. 洗脱过程及洗脱条件的选择

使被交换到树脂上的离子重新回到液相的过程称为洗脱。洗脱是通过洗脱剂淋洗树脂而完成的。淋洗是离子交换分离的关键，洗脱剂可以是各种不同浓度的酸或碱，也可以是不同类型的配位剂(如柠檬酸、乳酸、水杨酸、氨三乙酸、乙二胺四乙酸盐等)。洗脱作用是使交换到树脂上的离子，根据树脂对它们的亲和力的不同，或与洗脱剂生成的配合物的稳定性不同，逐个从树脂上解吸下来。树脂对离子亲和力最小的离子，或与洗脱剂配合能力最强的离子，首先被洗脱下来，然后其他离子依次被洗脱下来，达到分离的目的。

洗脱过程中交换柱流出液中被洗脱离子浓度的变化，可以用洗脱曲线表示。洗脱曲线是以流出液体积为横坐标，流出液中被洗脱离子的浓度为纵坐标，而作的曲线。洗脱开始时，树脂层最上层的离子被洗脱下来，流到树脂层的下层，遇到未交换的树脂时，又被树脂交换上去，如图5-13(a)所示。开始洗脱时，流出液中离子浓度较低，随着洗脱剂的不断加入，流出液中离子浓度逐渐增大，然后又逐渐减少，直至全部解脱，流出液中无该离子。在洗脱过程中，不断地测定流出液中离子的浓度，将此离子浓度对流出液的体积作图，就可得到图5-13(b)所示的洗脱曲线。洗脱曲线所包围的面积，即为从交换柱上淋洗下来的该离子总量。如果把它收集起来，即可测定该离子的含量。如果试液中有多个组分需要彼此分离，则要求各组分的洗脱曲线的峰宽较窄，而且洗脱峰的距离应相差较远，这样各组分的洗脱曲线才不至于相互重叠，要有较好的分离效果，必须考虑以下各因素：

(1)待分离的离子在树脂相与液相中的分配比：在洗脱过程中，分配比较大的组分，较易被树脂相吸留，洗脱曲线中的洗脱峰出现较迟；而分配比较小的组分，不易被树脂相吸留，容易被淋洗液洗脱，故洗脱峰出现较早。所以说，待分离的组分的分配比必须要有一定的差别，才能分离开。此外，洗脱峰的峰宽与离子的扩散系数、流动相的流速等动力学因素有关。

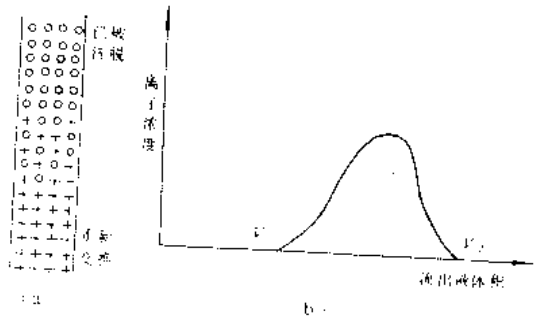


图5-13 淋洗过程和淋洗曲线

(2)交换柱大小的选择：交换柱交换容量的大小，应按待分离样品的量而定。一般样品的含量不应超过柱容量的1%。加入样品量过多，使分离效果变坏。

交换柱的长度对分离效果也有影响。柱的长度增加，可以提高分辨率，使相邻的洗脱峰之间的距离增大。但另一方面，洗脱峰的宽度也将随柱长的增加而加大，而且交换柱过长，还会使

流速减慢。此外，交换柱的直径过大，对一定量的树脂而言，会降低树脂柱的高度，不利于分离。

(3)离子交换树脂的选择：离子交换树脂对于分离效果起决定性的作用，所以应根据待分离组分在树脂相与溶液相中分配比的大小选择适当的树脂。以下主要讨论树脂的粒度、交联度对分离效果的影响。

减小树脂的粒度，有利于提高分离时的分辨率。树脂交联度增加时，使树脂对不同离子的亲和力的差别变大，因而提高分离因子，有利于分离。但交联度太大，会降低柱效率。

(4)洗脱剂的选择：正确选择适当的洗脱剂，是利用交换柱能否得到良好分离效果的关键之一。

洗脱剂的种类很多，常用的洗脱剂大致可分为三类：无机酸、碱、盐类化合物的水溶液，各种有机配位剂，无机酸或盐类的水溶液和有机溶剂的混合体系。

(5)流速的影响：流速对分辨率的影响，有不同的方式。一般来说，随着流速降低，会使分辨率变好。但由于树脂内纵向扩散会影响分离的效果，因而在某些情况下，随流速增加分辨率也可能有所改善。

五、离子交换分离法的应用

岩矿分析中，离子交换分离法应用十分广泛，主要应用于水的纯化、干扰组分的分离和稀溶液的浓缩。选用选择性好的螯合树脂或萃淋树脂，能使性质十分相似的元素分离。

例如，测定铬铁矿中Fe_2O_3、Al_2O_3时，铬的存在干扰测定，可将试样分解后，将铬转变为CrO_4^{2-}形式，使Fe^{3+}、Al^{3+}与CrO_4^{2-}通过阴离子交换柱，此时铬被树脂交换，Fe^{3+}、Al^{3+}不能交换而留在溶液中。又如，测定岩石矿物样品中的铍时，欲消除铁、铅、钛等元素干扰，可选择Na^+型强酸性阳离子交换树脂进行交换分离。将溶液的pH调节至3.5，加入EDTA和H_2O_2，利用Be^{2+}不易与EDTA络合而Fe^{3+}、Al^{3+}、Ti^{4+}能形成稳定配合物的性质，Be^{2+}被树脂吸附，而其他离子不被吸附，被吸附的Be^{2+}再用3mol·l^{-1}的盐酸洗脱，收集淋洗液即可测定Be^{2+}。又如，用717型强碱性阴离子交换树脂分离铁、钛、钨、锆与铌、钽。在30%HCl-20%H_2F_2溶液中，这些离子形成氟络阴离子，将含有这些离子的试液通过交换柱，使其吸附在树脂上，然后用15%HCl-10%H_2F_2溶液淋洗铁、钛、钨、锆而与铌、钽分离，用2mol·l^{-1}HCl-1mol·l^{-1}NH_4Cl-0.07mol·l^{-1}H_2F_2淋洗铌，再用2mol·l^{-1}NH_4Cl-1mol·l^{-1}NH_4F淋洗钽。

近年来发展的树脂相分光光度法把离子交换分离与测定结合起来，设计了快速、简单、选择性好的分析方法。例如，用717型强碱性阴离子交换树脂可将双硫腙-汞的有色配合物交换到树脂上，将吸附了双硫腙-汞的配合物的树脂移入0.5cm吸收池中，直接用分光光度计测定吸光度。该方法可测定水中的汞，在0—10μg/250ml范围内线性关系良好。

六、无机离子交换剂

有机离子交换树脂以其独有的特点在分离中占有重要的地位。但是强烈的放射性辐射与高温，可使有机离子交换树脂分解、破坏，以致丧失交换能力。这样就使科学工作者对抗辐射耐高温的无机离子交换剂发生了兴趣。

无机离子交换剂的种类很多，可按结构和形态或组成来分类。按组成可分为六大类：水合金属氧化物、难溶性杂多酸盐、高价金属难溶性酸式盐、难溶性亚铁氰化物和高铁氰化物、天然无机材料及合成硅铝酸盐及其他类。现将研究与应用较多的几类作一简单介绍。

1. 水合金属氧化物

有许多金属的水合氧化物，如 ZrO_2、SnO_2、ThO_2、Cr_2O_3、Al_2O_3、Bi_2O_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MoO_3和 WO_3等，都发现有离子交换性能。这些水合氧化物是通过氧键而交联的。在酸性介质中，氢氧基团是部分电离的，此时氧化物就成为带正电荷的，其功能团就像弱碱性阴离子交换剂一样，这时的交换容量随 pH 值减小而增大；在碱性介质中，这些氧化物带负电荷，功能团就像弱酸性阳离子交换剂一样，此时的交换容量随 pH 值增大而增大。对许多水合氧化物来说，阴离子交换和阳离子交换的 pH 范围是有重叠的，即在某一个 pH 范围内，阳离子和阴离子都有一定的交换容量。但是，每一种水合氧化物都有一个阳离子的交换容量与阴离子的交换容量相等时的 pH 值，这个 pH 值就称之为这个水合氧化物的等电点。例如 ZrO_2、SnO_2的等电点分别是 pH6.7与4.8。

值得注意的是，因为多数水合氧化物在酸或碱中溶解度太大，因此不适合作离子交换剂，周期表中第Ⅳ族的氧化物溶解度较小，如 ThO_2、TiO_2、ZrO_2等可利用作为交换剂。ZrO_2虽在强酸中可溶解，但在 pH＞2时，溶解度很小。

2. 杂多酸盐

较常用的杂多酸盐交换剂有磷钼酸铵、磷钨酸铵、砷钼酸铵、磷钼酸喹啉和硅钨酸铵等。这类离子交换剂有如下特性：

(1) 对碱金属及 Ag^+、Tl^+、Hg_2^{2+}有较大的交换能力。其分配系数随碱金属元素离子的裸半径增大而增大。

(2)碱金属相邻两元素的分离因子比在强酸性阳离子交换树脂上的分离因子大10倍以上。

(3) 对其他离子，在酸性溶液中几乎不被吸附，而在中性溶液中，则能被强烈吸附。

3. 高价金属的难溶性酸式盐

现已发现，高价金属锆、钍、铈、铝、锡（Ⅳ）、铋、铬及钽的磷酸盐、砷酸盐、锑酸盐、钒酸盐、硒酸盐、钼酸盐、钨酸盐、硅酸盐、铬酸盐、草酸盐、碳酸盐、硫化物等都可以作为无机离子交换剂。其中应用较多的是磷酸锆、砷酸锆、钨酸锆、磷酸钍。磷酸锆的离子交换性能研究较多。许多研究表明，合成方法不同，可以得到不同结构的磷酸锆，制成后干燥的温度不一样，对离子的分配系数也不一样。磷酸锆对 Rb^+、Cs^+有很强的吸附能力，Tl^+也有类似情况，碱土金属离子在酸性溶液中也能强烈地吸附，但磷酸锆对稀土元素的吸附都很差，因此可以在上述元素存在下将稀土与之分离。

七、螯合树脂

作为特种树脂类型的螯合树脂，不仅保持着一般离子交换树脂所具有的优点，而且具备着选择性好的特点，因此专门进行介绍。

所谓螯合离子交换树脂是将具有选择性的有机试剂的特征基团或具有选择性的有机试剂引入交联聚合物的骨架上，成为具有选择性交换能力的离子交换剂。它能选择性地与金属离子形成螯合物，所以称为螯合离子交换树脂，简称螯合树脂。

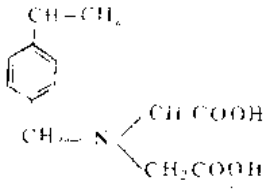
根据树脂和螯合剂结合的方式不同，可把螯合树脂分为合成螯合树脂（简称螯合树脂）和负载螯合树脂（或者称为螯合形成树脂）。

1. 合成螯合树脂

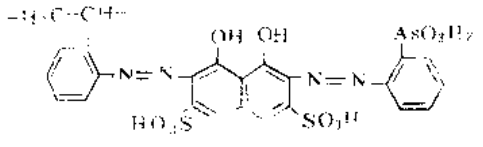
它是通过加聚或缩聚反应将分析功能团引入树脂的母体骨架上，或者是利用固体聚苯乙烯，通过氯甲基化或硝化、还原和重氮化等步骤将含有分析功能团的有机试剂引入高聚物骨

体的骨架上。例如，含8-羟基喹啉树脂、乙二醛 双-［邻巯基缩苯胺］螯合树脂等就是通过加聚或缩聚反应合成的螯合树脂。

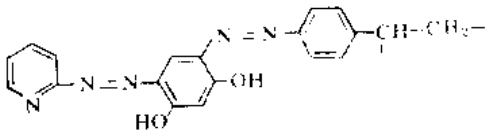
下列类型的树脂，如（Ⅰ）含氨羧基团；（Ⅱ）含偶氮胂-Ⅰ树脂；（Ⅲ）聚苯乙烯-azo PAR树脂；（Ⅳ）含2-羟基乙硫醇基团树脂等，是在固体聚苯乙烯上引入分析功能团的螯合树脂。



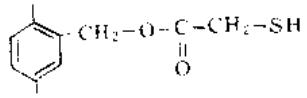
（Ⅰ）



（Ⅱ）



（Ⅲ）



（Ⅳ）

合成螯合树脂的优点是选择性好，稳定性好、分析功能团与母体结合牢固，树脂使用寿命长。缺点是不易合成，作为商品出售的螯合树脂种类不很多。

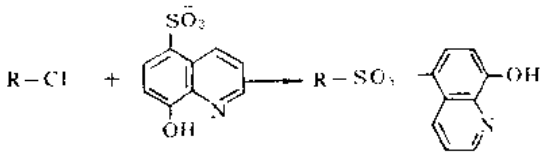
2. 负载螯合树脂

负载螯合树脂既具有选择性好的特点，又具有制备方法简单等优点，因此引起了人们关注、应用范围较广。

（1）树脂对螯合剂的吸附机理：

（i）阴离子交换：水溶性螯合剂分子上的磺酸根、羧酸根等阴离子基团与强碱性阴离子交换基团之间发生交换。交换反应可以发生在螯合物形成之前、也可发生在螯合物形成之后。因此在操作程序中有“先吸着、后螯合”与“先螯合、后吸着”的区别。这两种方式用于富集痕量金属离子时，吸附条件和效果一样。第一种方式还可以用于高含量基体中微量元素的富集分离，适用于稳定性较好、有合适洗脱剂洗脱吸附在树脂上的金属离子的负载树脂。采用这种方法，负载树脂可反复使用。第二种方式适合于水样中痕量元素的富集，某些螯合物反应条件苛刻，或者反应速度很慢，可采用这种先形成螯合物再吸附富集的方式。

例如，8-羟基喹啉-5-磺酸可与阴离子交换树脂发生交换，制成8-羟基喹啉-5-磺酸的螯合形成树脂：



另有资料报道，可在pH6—7的介质中，将水样中微量离子 Zn^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{3+} 与8-羟基喹啉-5-磺酸螯合剂先形成螯合物，再将生成的螯合物溶液以一定的流速通过浸胀的

大孔强碱季胺Ⅰ型树脂柱。交换完毕后，用1mol·l^{-1} HNO_3洗脱，洗脱液供原子吸收法测定金属离子的含量。

(ii) 吸附作用：将交联聚合物浸泡在含有螯合剂的溶液中，交联聚合物溶胀后，将螯合剂吸附在其中。如含有二硫腙、PAN 等有机螯合剂的凝胶树脂属于这种类型。

3. 螯合树脂的类型

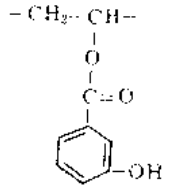
螯合树脂的选择性主要取决于分析功能团的选择性。按照树脂上结合的有机螯合剂的种类来看，螯合树脂的种类繁多，现作一简要介绍。

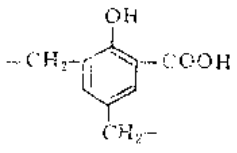
(1) 冠醚类螯合树脂：冠醚大体上可分为单环冠醚、穴醚或多环冠醚、杂环冠醚和线型醚等。

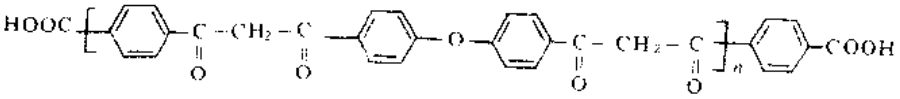
(2) 偶氮类：带芳香环的螯合物，经硝化、还原、重氮化后，可与许多络合剂偶合成为螯合树脂。如变色酸类、茜素类、双硫腙、乙二醛双缩(2-羟基苯胺)、水杨酸类、亚硝基萘酚等等。

(3) 氨基羧酸类：乙二胺四乙酸能与许多金属离子生成稳定的螯合物，按照类似结构制备的螯合树脂也具有很强的配合能力。

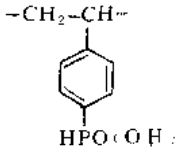
(4) 水杨酸型及 β-二酮类，如：

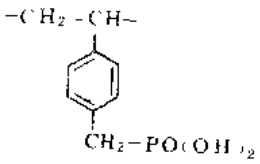


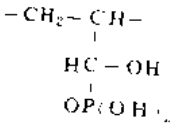


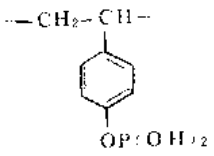


(5) 膦酸类：膦酸及亚膦酸类树脂对 UO_2^{2+}、Fe^{3+}、Pb^{2+}等离子的配合能力很强，其结构如下：

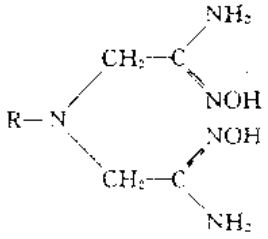
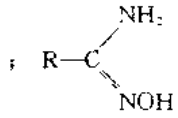




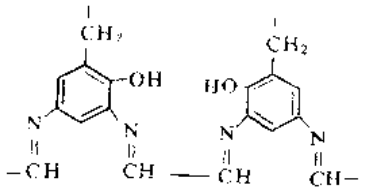
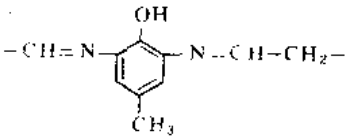


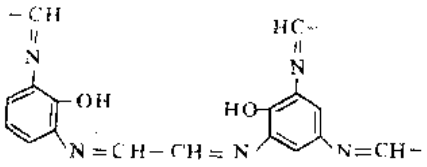


(6) 肟类：肟能与 Ni^{2+}、Co^{2+}、Fe^{3+}等配位，联双肟的配合性更强，而当肟基邻近存在胺、酮、酚、酯基等时，此性能更加突出。这类树脂有以下结构：

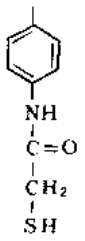
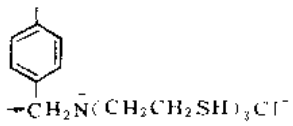
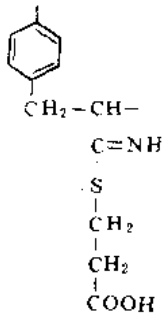
(7) 席夫碱类：邻位带羟基的席夫碱类树脂，对 UO_2^{2+}、Au^{3+} 等金属离子有特殊的配合能力，其结构有以下几种类型：



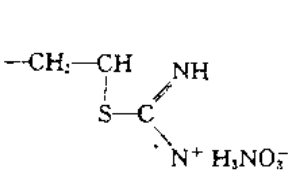
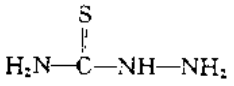
(8) 氨基硫代甲酸盐：该树脂的选择性与铜试剂相似。

(9) 巯基胺类：此类树脂与很多贵金属有特殊的选择性，其结构举例如下：

(10) 巯基树脂：与金、银、汞等金属离子配合性强。

(11) 硫脲型：有以下结构：

此外，还有8-羟基喹啉类、胍类、硝基氨基苯酚、连苯三酚、噻唑、吡咯、多胺、多醚、酰胺类等很多类型，其结构与对应的配合剂相同或者有一些改变，其选择性与对应配合剂相似。

4. 螯合树脂的应用

螯合树脂的种类繁多，应用范围很广，螯合树脂对溶液中微量的金属离子能选择性吸附，有效地分离与富集不同的金属离子，因此在岩矿样品和水样中有广泛应用。在离子交换比色法中螯合形成树脂也有很多应用实例。即利用螯合形成树脂与被测金属反应后产生的特征颜色，直接将树脂相进行分光光度法测定。

表5-9列举了离子交换树脂、螯合树脂的应用实例。

表5-9 离子交换树脂、螯合树脂及负载螯合树脂的应用[4]

树脂类型	分离元素	应用
一般树脂：		
大孔离子交换树脂（阳、阴）	U^{6+}（阴-D235），Th^{4+}（阳-D033）	水中 $ng\cdot g^{-1}$ 级 U、Th 的富集
阳离子交换树脂	Gd，Sm，Dy，Eu/Zr	锆铌合金中 $pg\cdot g^{-1}$ 级稀土富集
	Gd，Sm，Dy，Eu/UF_6，U_3O_8	核纯铀中 $ng\cdot g^{-1}$ 级稀土富集
阴离子交换树脂	La/Ce/Pr/Nd/Pm/Sm/Eu/Gd	单稀土分离
阳离子交换树脂（YSG-SO_3Na 型）	Am/Cm/Pm	锕系元素分离
大孔阴离子交换树脂（D296型）	Cd，Cu，Fe，Mn，Ni	地面水中重金属富集
阳离子交换树脂（721型）	Cr^{6+}	电镀厂废水、地表水中 Cr^{6+} 富集
阳离子交换树脂（717型）	Cr^{6+}	自来水、河水、井水
阳离子交换树脂（季胺型）	MoO_4^{2-}，$Mo_7O_{24}^{6-}$，$Mo_8O_{26}^{4-}$	钼的吸附机理研究
阳离子交换树脂（强酸1×8）	Fe/Cd/Ga	矿石
阴离子交换树脂（Amborlite CG-400）	SiO_3^{2-}	钨、氧化钨中痕量硅
阴离子交换树脂（717型）	I^-	岩矿
螯合树脂：		
聚乙烯苄胺二硫代甲酸钠	重金属的富集	合成及螯合性能研究
氨基（β-羟基）甲酸酯及亚磷酸酯	Au^{3+}	吸附性能研究
NK8310（南开大学）	Au^{3+}	铜精矿
双-硫脲苯乙烯基苯	贵金属/常见元素及稀土等	阳极泥、矿样、钢材
x-胺基吡啶交联聚苯乙烯（AP）	Au^{3+}	湖水、模拟海水
大孔膦酸树脂	In^{3+}/Cu^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}，Ni^{2+}	吸附性能研究
	Ga^{3+}/Cu^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}，Ni^{2+}	吸附性能研究
PAR 螯合树脂	UO_2^{2+}	铀矿废水
EDTA 型大孔螯合树脂（D401）	Mo/W	钨中微量钼
负载螯合树脂：		
三氯偶氮胂	Th^{4+}	高纯 Y_2O_3、La_2O_3、纯铀、水
偶氮氯膦 I	UO_2^{2+}	铀矿、废水
偶氮氯膦 II	RE（15个元素富集）	地质，岩石
偶氮胂 III	特性研究及 RE^-	矿样
PAN-S	Cu^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}，Ni^{2+}	

§5-5 纸色谱和薄层色谱分离法

一、色谱分析概述

色谱法又称为色层法或层析法，是一种物理化学分离和分析方法。这种分离方法是基于物质溶解度、蒸气压、吸附能力、立体化学或离子交换等物理化学性质微小差异，使其在流动相和固定相之间的分配系数不同，而当两相作相对运动时，组分在两相间进行连续多次分配，从而达到分离的目的。色谱分析是现代分析化学中发展最快、应用最广的领域之一。

色谱法有许多类型，其主要分类方法如下：

1. 按两相的物理状态分类

用气体作流动相称为气相色谱，用液体作流动相称为液相色谱，而固定相可以是液体或固体，这样可组合成以下四种主要色谱类型：

气相色谱 ─ 气-固色谱
　　　　 ─ 气-液色谱

液相色谱 ─ 液-固色谱
　　　　 ─ 液-液色谱

2. 按固定相的形态分类

(1) 柱色谱：固定相装在色谱柱内称为柱色谱。

(2) 平板色谱：固定相呈平板状，它包括纸色谱和薄层色谱。用滤纸作固定相或者作固定相载体的色谱，称为纸色谱。固定相以均匀薄层涂铺在玻璃板上或塑料板上，或将固定相自身制成薄板状，称为薄层色谱。

3. 按分离过程物理化学原理分类

(1) 吸附色谱：用固体吸附剂作色谱固定相，样品各组分在吸附剂上吸附能力大小不同，因而吸附平衡常数不同，以此可将各组分分离。

(2) 分配色谱：用液体作固定相，利用试样组分在固定相中溶解、吸收或吸着能力不同，因而在两相间分配系数不同，以此可将组分分离。

(3) 离子交换色谱：用离子交换剂作固定相，分离离子型化合物的色谱方法。

(4) 凝胶色谱：用化学惰性的多孔性物质作固定相，试样组分按分子大小进行分离。

(5) 螯合色谱：利用待分离组分与螯合剂在色谱柱前或柱内形成螯合物的稳定性不同或与流动相、固定相作用力不同，因而分配系数不同，使组分分离，一般用于分离金属离子。若固定相为具有配合物或螯合物生成能力的有机液体或有机溶液，而流动相为水溶液，则称为萃取色谱。

(6) 亲和色谱：以共价键将具有生物活性的配位体（如酶、辅酶、抗体、激素等）结合到不溶性固体支持物或基质上作固定相，利用蛋白质或大分子与配位体之间特异的亲和力进行分离的液相色谱方法。它主要用于蛋白质和各种生物活性物质的分离、纯化。

色谱分析内容另设专门课程介绍，这里介绍的是平板色谱：纸色谱和薄层色谱。它们的特点是设备简单、便宜，操作方便，分离效率高，灵敏度也高，所以适用范围较广。

二、纸色谱法

纸色谱法是在滤纸上进行的层析方法。它的分离原理一般认为是分配色谱，滤纸作为惰

性载体，滤纸纤维素中吸附的水分为固定相。由于吸附水有部分是以氢键缔合形式与纤维素的羟基结合在一起的，在一般条件下难以脱去，因而纸色谱不但可用与水不相混溶的有机溶剂作流动相，也可以用与水混溶的溶剂作流动相。实际上纸色谱的分离原理往往是比较复杂的，除了分配作用外还可能包括溶质分子和纤维素之间的吸附作用，以及溶质分子和纤维素上某些基团之间的离子交换作用。

纸色谱的操作是取层析用滤纸，在接近纸条的一端点上欲分离的试液，然后将滤纸悬挂于层析筒内，如图5-14（a）。并让纸条下端浸入流动相中，纸色谱中的流动相称为展开剂。由于滤纸的毛细管作用，展开剂在纸上渗透展开，试液中各组分在两相中不断地进行无数次重复抽提、溶解的过程，这个过程称为展开。展开进行一定时间，可以有效地把各组分分离开。如果试液中各组分是有色的，则在滤纸上可以看到各组分的色斑；如无色，则可用其他方法使之显色，而后判断其位置，如图5-14（b）。

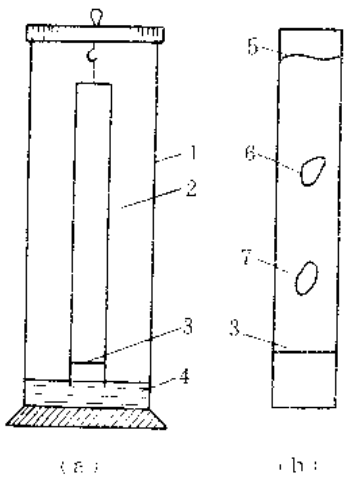


图5-14　纸色谱分离法

1—色谱箱；2—纸条；3—原点；4—展开剂；5—前沿；6、7—显斑

1. 比移值 R_f 与溶剂的选择

在纸色谱中，待分离组分随着流动相不断向前移动，由于它们在两相中的分配系数不同，所以移动的距离亦不同。通常用比移值 R_f 表示各组分移动的相对距离。比移值定义为：

$$R_f=\frac{\text{组分斑点中心移动的距离 (cm)}}{\text{展开剂前沿移动的距离 (cm)}}$$

进行纸色谱分离时，如组分在水相中溶解度大，则展开时移动距离小，即 R_f 值小；若组分在水相中溶解度小，则 R_f 值大。因此为了对多种组分同时进行有效的分离，应选择对各种组分有不同溶解度的溶剂作为展开剂。

根据“相似相溶”的原理，一般有机物能溶于有机溶剂中，其溶解度却有差别。大部分无机盐难溶于有机溶剂中，因此，如何增加无机物在有机溶剂中的溶解度在无机纸色谱中是十分重要的问题。在无机纸色谱中，常常加入配位剂，使之与无机离子生成配合物，这种配合物在有机溶剂中有较大的溶解度。如在分离 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Co^{2+} 时，用丁醇-丙酮-浓盐酸体系作展开剂，由于浓盐酸与这些无机离子可形成配合物，因此在上述展开剂中展开时能有明显的分离效果。为此在纸色谱中掌握无机化合物在有机溶剂中的溶解性能很有必要。例如：

（1）碱金属的氯化物在甲醇中有相当的溶解度，氯化钙则可溶于乙醇中。

（2）某些硝酸盐如 $UO_2(NO_3)\cdot 3H_2O$ 可与丙酮、乙醚等形成加合物。

（3）贵金属离子及铁的氯化物可溶于含盐酸的醚、酮、醇类中。

（4）一些金属的硫代硫酸盐在有过量硫代硫酸盐存在时，可溶于醇、醚、酯类溶剂中。

（5）8-羟基喹啉、乙酰丙酮、吡啶、2，4，6-三甲基吡啶等能和许多金属离子生成配合物，所以在无机离子分离时，常选用丙酮、丁醇、乙醚等溶剂作为展开剂。

如单向展开分离效果不够好时，可采用双向色谱，即将试液点在方形滤纸的一角，先沿着一个方向展开，然后转90°角沿另一方向再展开，展开溶剂可以是相同的，也可以不同。图5-15是用磷酸三丁酯、甲基异丁酮和乙酸乙酯作展开剂分离稀土元素的双向色谱图。

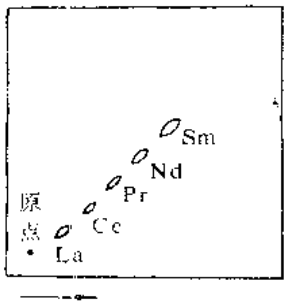


图 5-15　双向色谱图

2. 比移值 R_f 与分配系数 K_D 的关系

从图 5-16（a）可知，组分 A 的比移值 R_f 为

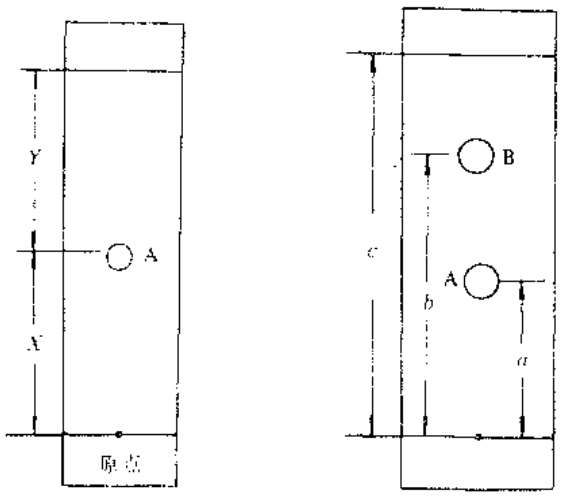
$$R_f=\frac{X}{X+Y} \tag{5-41}$$

式中，X 为斑点中心到原点距离，Y 为斑点中心到溶剂前沿的距离，故 $X+Y$ 表示原点到溶剂前沿的距离。

当组分 A 在流动相（有机相）中溶解度大时，X 值则大，即 X 值与组分 A 在流动相中的溶解度成正比。反之若 A 在固定相中溶解度大时，则 X 值小。组分 A 在这两相中溶解度的比值即为分配系数 K_D（设 A 在两相中以相同形式存在）。

$$K_D=\frac{c_{A,有}}{c_{A,水}}$$

R_f 与 K_D 之间的关系可用下式表示



（a）比移值 R_f 的计算　　（b）从 R_f 值计算纸条的长度

图 5-16　比移值的计算

$$R_f=\frac{X}{X+Y}=\frac{1}{1+Y/X}=\frac{1}{1+\alpha/K_D} \tag{5-42}$$

式中 α 是一个与滤纸有关的比例常数。

式（5-42）整理后，可得到下式：

$$\frac{1}{R_f}=1+\frac{\alpha}{K_D} \tag{5-43}$$

为了测量滤纸常数 α，可用某物质的分配系数 K_D 和纸色谱法中求出的 R_f 值代入（5-43）式中求出。

3. 比移值的作用及影响比移值的因素

（1）比移值 R_f 的作用：

(i) 根据 R_f 值，可判断各物质的分离效果。例如，分离 K^+、Rb^+、Cs^+ 可用盐酸饱和的苯酚作流动相，其 R_f 值分别是 K^+ 0.19，Rb^+ 0.26，Cs^+ 0.48；若用苯酚-甲醇-盐酸（质量：体积：体积=70：10：20）作流动相，则 R_f 值分别是 K^+ 0.00，Rb^+ 0.19，Cs^+ 0.46。由 R_f 值可知，后一个体系分离效果比前一个体系好。

(ii) 根据 R_f 值，可选择适当的滤纸长度。

例 5.3　某体系中，A 与 B 物质纸色谱中的 R_f 值分别是 R_f（A）=0.40，R_f（B）=0.50。展开后若两斑点直径均为 1cm，要求斑点最小距离为 1cm，(即两斑中心的距离为 2cm)，问应取多长的滤纸（参阅图 5.16（b））。

解：设前沿移动 c cm，A 斑点移动 a cm，B 斑点移动 b cm　据题意则有：

$$R_f\ (\mathrm{A}) = \frac{a}{c} = 0.40$$

$$R_f\ (\mathrm{B}) = \frac{b}{c} = 0.50$$

要求两斑点中心相距 2cm，则 $b-a=2$。所以，$c=20$ (cm)。即要达到题目分离要求，前沿至少上升 20cm，通常原点距滤纸下沿 4—5cm，前沿距滤纸上沿 2—3cm，因此滤纸长度为 26—28cm。

(2) 影响比移值的因素：

(i) 温度：由于 R_f 值与分配系数 K_D 有关，而 K_D 是随温度而改变的，因此温度将同样影响 R_f 值。

(ii) 滤纸的种类以及展开方式（上行或下行或环行展开）等对 R_f 都有一定的影响。

(iii) 其他影响：纯物质的 R_f 值与样品中混合物中单组分的 R_f 值常存在一定的偏差。这主要是由于共存物质相互影响所致。再则试样中的组分在溶液中的状态和性质对 R_f 也有一定影响。在分离无机物时常采用含有无机酸的展开剂，此时展开剂的酸度高低对 R_f 值也有影响。

4. 显色和测定

对于有色物质，展开后即可直接观察到各斑点的颜色；对于无色的物质，应用物理的或化学的方法使之显色。常用的化学方法是用喷雾器将适当的化学试剂喷在纸上，使其产生有色斑点。常用的物理方法是用紫外灯照射斑点，观察荧光斑点。显斑后的滤纸，称为色谱图。根据斑点的颜色和 R_f 值可以进行定性鉴定；借此斑点大小和颜色深浅还可以进行半定量分析。将斑点剪下，溶解或灰化后再溶解，然后再进行定量分析可测定各组分的含量。

5. 纸色谱法应用举例

纸色谱分离法设备简单、操作方便、试样需用量少，可以分离微量物质，因此广泛应用于有机化合物的分离和检出，但也可用于无机物质分离和检出，现将无机物质的分离举例列于表 5-10。

表 5-10　纸色谱法应用举例[7]

固定相	流动相	分离情况（R_f）
水	丁酮-甲基异丁酮-硝酸-水	可分离铀(~1)、钍(0.5)、钒(0.15)及稀土(0.0)
水	正戊醇-甲基异丁酮-硝酸-丁酮	可分离稀土(0.03)、铪(0.17)、锆(0.04)、钍(0.54)及铀(0.92)
水	丁酮:甲醇(2—3)	可分离 K^+、Na^+、NH_4^+、Li^+ 的氯化物

续表 5-10

固　定　相	流　　动　　相	分　　离　　情　　况(R_f)
水	浓盐酸-甲醇-正丁醇 甲基戊酮 (53－35＋5＋5)	可分离 K^+、Cs^+、Rb^+
水	2mol·l^{-1} HCl 饱和的苯酚	可分离 K^+、Rb^+、Cs^+、NH_4^+
水	甲基异丁酮-丁酮-氢氟酸-水(40＋40＋5＋15)	可分离铌、钽
水	甲基异丁酮-氢氟酸-硝酸(88＋8－4)	可分离铌、钽
磷酸三丁酯	4.6mol·l^{-1} NHO_3 含 0.1－0.3%的 H_2O_2	可分离铌、钽
水 (滤纸用 NH_4Cl 溶液处理)	磷酸三丁酯-正丁醇-二甲苯	可分离锆、铪
磷酸三丁酯	硝酸及硝酸盐溶液	可分离锆、铪

三、薄层色谱法

薄层色谱法又称为薄层层析法，是在 50 年代以后，在纸色谱和柱色谱的基础上发展起来的一种色谱分离法。此方法是将吸附剂均匀地铺在平滑的玻璃板（或聚酯片等）上、待干后在薄板的一端，离薄板边缘一定距离处点上试液，然后把薄板放到流动相（展开剂）中，由于薄层的毛细管作用，展开剂沿着薄层渐渐上升。由于试样中各组分在固定相和流动相之间的分配系数不同，因而随着流动相的移动各组分彼此相互分离。

与纸色谱和柱色谱法比较，薄层色谱有以下特点：装置简单、操作方便、展开速度快、分离效率高、灵敏度高；展开后可选用各种方法显色，甚至可以喷强腐蚀性的溶剂；薄层色谱可进行定性鉴定，也可进行定量测定。

1. 吸附剂

选择合适的吸附剂和展开剂是薄层色谱分离能否获得成功的关键。当然，吸附剂和展开剂的选择必须结合试样中各个组分的性质加以考虑，这和柱色谱相似。

薄层色谱用的吸附剂有硅胶、氧化铝、纤维素、聚酰胺、淀粉等。最常用的是氧化铝和硅胶，它们吸附能力强，可分离的试样种类多，薄层色谱用的吸附剂比柱色谱的粒度更细些。

（1）氧化铝：铺薄层时，若不加粘合剂，直接用干粉铺层，这样的薄板称“干板”或“软板”。也可以加煅石膏作粘合剂，这种混有煅石膏的氧化铝称氧化铝 G。用氧化铝 G 加水调成糊状，铺层活化后的薄板称为“硬板”。

干法铺层的氧化铝用 150—200 目，湿法铺层以 250—300 目较合适。吸附剂颗粒粗细对分离效果和展开速度均有影响。

市售薄层色谱用的氧化铝有：含煅石膏的 Al_2O_3-G，含荧光剂的 Al_2O_3-GF_{254}等，可以直接用来铺板。

（2）硅胶：硅胶的机械性能较差，必须加入粘合剂铺成硬板使用。常用的粘合剂有煅石

膏、聚乙烯醇、淀粉等。薄层色谱用硅胶的粒度在250～300目。

硅胶H，不含粘合剂，用时需另加粘合剂。硅胶G则是由硅胶和煅石膏混合制成的。硅胶GF_{254}是在硅胶中既混合有煅石膏又含荧光指示剂的，在254nm紫外光照射下呈黄绿色荧光。

硅胶薄层既可用于吸附色谱，又可用于分配色谱。主要区别在于制板时活化程度不同。前者活化程度较高，后者则低得多。

2. 展开剂

对于吸附色谱，主要根据极性的不同来选择流动相作展开剂。选择展开剂时除了考虑被分离组分的极性外，还应考虑吸附剂的活性。为了正确处理展开剂、被分离组分的极性和吸附剂的活性这三者的关系，曾经有人设计了薄层色谱条件选择图，见图5-17。

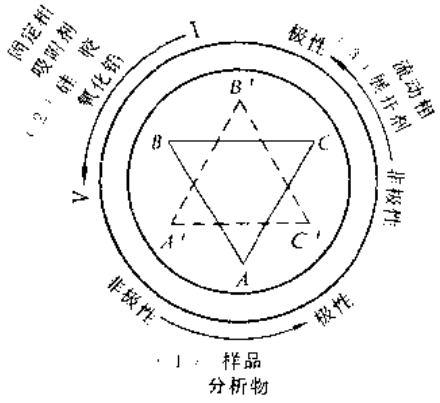


图5-17 薄层色谱条件选择图

图5-17中，有一个圆盘，上面有三种刻度：

（1）代表样品中分析组分的极性；

（2）代表吸附剂的活度（I级最强、V级最弱）；

（3）代表展开剂的极性。

圆盘中心有一个可转动的正三角形。在图5-17实线三角形所指示的位置是：A指向中等极性的被分析物组分，B指向中级活度的吸附剂。这时展开剂则由C指示的位置决定，即可选用中等极性的展开剂。

图中虚线三角形所示的位置，则表示非极性的分析物的组分、活度为I—II级的吸附剂，应选用非极性的展开剂。这个图仅说明选择展开剂的最简单最基本原则，可供选择时参考。

3. 检出与测定方法

检出方法同纸色谱，选择合适的显色剂喷雾显色。显色后的薄板可用淋洗或溶出的方法将样品从薄层上取下，然后用定量分析方法测定。也可直接测量斑点面积进行定量测定，近年来发展了薄层扫描技术，用薄层扫描仪直接扫描以进行定量测定。

§5-6 萃取色谱法

一、萃取色谱法概要

1. 萃取色谱法的特点

早期的液液分配色谱分离法是将水吸附在惰性支持体（如硅胶、滤纸）作为固定相，以有机溶剂流过支持体作为流动相，被分离的物质经过在两相中的多次的分配和解脱而获得分离。自50年代以来，随着液液萃取和离子交换色谱分离法的日益发展，各种选择性良好的萃取剂不断涌现，色谱分离的理论和技术也有很大的发展，这些都促使人们试图将液液萃取中的高选择性和色谱分离的高效性结合起来。于是诞生了一种新的色谱分离技术——反相分配色谱法，亦称萃取色谱法。

反相分配色谱法，与上述的正相分配色谱相反。在这种方法中，固定相是一种涂渍或键

合在一个多孔疏水性支持体上的萃取剂，流动相是合适的酸、碱或盐的水溶液。方法提出后，用于有机物分离获得了很大的成功，50年代末，方法广泛地用于无机物的分离。几十年来萃取色谱法研究发展很快，在无机物和放射性核素的分离中获得广泛的应用，主要是它具有以下特点：

(1) 萃取色谱以有机萃取剂为固定相，水溶液为流动相，比较容易选择合适的水相组分，以便使萃取分离的最佳条件有效地用于萃取色谱中。

(2) 在萃取色谱中，可用作固定相的萃取剂种类繁多。各种磷类、胺类、含氧的醚和酮类萃取剂，各种螯合萃取剂，甚至具有协同萃取作用的混合萃取剂都已应用到萃取色谱上。可以说，在液液萃取中出现了新的萃取剂，不久它就会用于萃取色谱中。例如，曾将冠醚类大环化合物用于萃取分离碱金属离子。不久，以这类化合物作固定相用于萃取色谱分离各种碱金属，获得了良好的结果。

(3) 萃取色谱分离效率高、方法简便，能有效地分离性质相似的元素。

(4) 与液-液萃取相比，因萃取剂被固定在惰性支持体上，用量很少，不仅可以节约大量的萃取剂和萃取溶剂，而且还提高了工作效率。

但是，萃取色谱法也有不足之处。此法的固定相对金属的吸附量较低，远不及有机萃取剂或离子交换树脂。其次，虽然一般的萃取色谱柱可以多次反复使用，但吸附在支持体上的萃取剂总有少量的被流动相带走，从而影响了色谱柱的寿命。此外，一些性能良好的色谱固定相制备手续比较麻烦。但是该方法选择性好，分离效率高的优点使之在痕量物质的分离中占有重要的地位。

2. 萃取色谱和液液萃取之间的关系

根据 Martin 和 Synge 提出的液相分配色谱理论，由吸附了一定量萃取剂的支持体装成的色谱柱，可以看作一系列盛有一定量有机相的小萃取器。在混合组分分离的过程中，被分离物从柱顶逐渐随流动相（水相）向下移动，它们不断地在有机相与流动相之间进行萃取和反萃取。液液萃取中分配比小的组分，在柱上滞留的时间短，将先被淋洗液带出；而分配比大的组分，滞留在柱上的时间长，将在以后随淋洗液流出。分配比相差较大的组分，分离效果较好；分配比相差较小的组分，分离效果较差。

3. 萃取色谱法的实验技术

萃取色谱按照操作方式不同，分为柱色谱、纸色谱和薄层色谱，纸色谱与薄层色谱已另外介绍，以下介绍应用最广的柱色谱的实验技术。

(1) 支持体的选择：用作支持体的物质有硅胶、硅烷化硅胶和硅藻土、玻璃粉、聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氯乙烯-醋酸乙烯共聚物和树脂类，如苯乙烯-二苯乙烯树脂，萃淋树脂，以及纤维粉。近来，泡沫塑料和橡胶以及玻璃纤维滤纸也被用作支持体。

作为性质优良的固定相的支持体，一般应满足下列要求：

(i) 支持体能保留较多的固定相，而且在淋洗中不易使固定相流失。能满足上述要求的支持体主要是一些经硅烷化处理的无机吸附剂。例如，具有多孔结构和比表面大的憎水性的硅藻土、硅胶和玻璃粉，它们不仅能保留较多的萃取剂，而且制成的色层粉在使用过程中能保持细小而稳定的颗粒，适宜于柱色谱中使用。

(ii) 支持体要具有良好的化学惰性。它们既不能被有机萃取剂所溶解，又不能被流动相所侵蚀。目前常用的一些含氟高分子聚合物，对很多无机试剂具有良好的化学稳定性。某些无

机吸附剂，如硅藻土、硅胶、氧化铝等都具有良好的化学稳定性，由于它们表面上存在不少羟基等活性基团，使支持体本身具有一定的吸附离子或交换离子的能力，影响分离效果。因此这类无机吸附剂需要经过硅烷化处理成憎水性的，才能成为优良的支持体。

(iii) 支持体要具有良好的物理稳定性。

(iv) 支持体要价格低廉，使用方便。

(2) 固定相的选择：在无机萃取色谱中，几乎各种有机萃取剂都可作为固定相，因此可根据待分离对象按液液萃取的原则选择可使用的萃取剂范围。此外，用于萃取色谱的固定相还应具有下列条件：

(i)作为固定相的萃取剂能牢固地被支持体吸附。通常选用的固定相都是具有高沸点的有机萃取剂，如 TBP、HDEHP 和长碳链脂肪胺等。若用某些固体螯合剂作为固定相，则选择合适的有机溶剂十分重要。至于一些低沸点易挥发的有机萃取剂，如分子量小的醚、酮和醇类，一般很少使用。

(ii) 作为固定相的萃取剂，必须在流动相中的溶解度很小。否则色谱柱的使用寿命不长。

(iii) 作为固定相的萃取剂，要有良好的化学稳定性和耐辐照（如分离放射性物质时）性质。

(3) 色谱柱的制备：色谱柱的制备包括色谱柱高度和柱径的选择以及装柱方法。前者的要求基本上与离子交换色谱柱相同，按被分离物质的化学性质及组分的含量而定。萃取色谱柱装柱方法常用的有两种：一种是先将作为固定相的萃取剂吸附在支持体上，制成色层粉，然后再用干法或湿法装柱；另一种是先将支持体粉末装柱，然后再将含有萃取剂的有机溶剂流过柱子，使固定相吸附在支持体上即可。前一种方法应用较为广泛。

(4) 流动相的选择：萃取色谱中流动相的选择，主要取决于所用的萃取剂以及被分离的对象的化学性质。参考各种金属离子在不同萃取剂和水相中的分配比，可对水相条件进行选择。但是，由于萃取色谱中吸附在支持体内的固定相性质不可能与液液萃取中有机相完全类同，而且在萃取色谱分离过程中还要考虑动力学因素。因此，在不少情况下仍需通过实验来选择流动相，以获得最佳的分离条件。

4. 萃取色谱法的应用

萃取色谱法包括的种类很多，应用也很广，表 5-11 列举了近几年来在地质样品中的部分应用实例。

表 5-11 萃取色谱分离及应用[6]

萃取剂	载体	分离元素	应用
磷类：	树脂	Au（ng·g^{-1}级）	地质样
TBP	泡沫塑料	Au（ng·g^{-1}级）	矿石
	聚四氟乙烯	Au（>0.1g·t^{-1}）	金矿
	硅胶	Mo/W、Ti、V、Ge、Fe、Cr	合金钢、矿物
	树脂	Re/Mo	辉钼矿焙烧气
	聚三氟氯乙烯	Ti（23ng·g^{-1}）	岩石、土壤、水样
	聚四氟乙烯	Tl/Fe、Cu、Zn、Pb、Mn、As、Sb、Cd、Mg 等	矿石
	树脂	Th	铀矿废水、地表水
	聚氨酯泡塑	U	矿样

续表 5-11

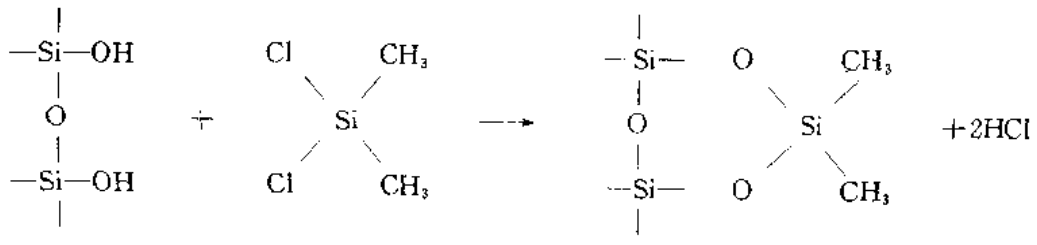
萃取剂	载体	分离元素	应用
磷酸三辛酯	聚三氟氯乙烯	Gd、Sm、Eu、Dy/U	铀化合物
P350（甲基膦酸二甲庚酯）	大孔树脂	Tl	岩石、矿石
	大孔树脂	Ga/In/Tl ($ng \cdot g^{-1}$)	岩石、矿物
	硅球	Au	矿石
	泡沫塑料	Au（静态富集）	矿石
P507	硅球	La/Ce/Pr/Nd	球铁、矿石
	树脂	La/Ce、Ho/Er、Gd/Tb、Dy	在线检测装置
	树脂	$\sum_{Cl}$, $\sum_{Y}$	岩矿
	树脂	Yb ($5pg \cdot g^{-1}$，静态富集)	水
	树脂	RE（14 个元素）	高纯氧化镨
P204	树脂	U/Th/RE	
二（2-乙基己基）磷酸酯	硅球	Au	矿样
P215	硅球	La-Nd/Nd-Gd/Gd-Ho Er-Lu	
	硅球	RE（13 个元素）	高纯氧化铕
	硅球	RE（14 个元素）	高纯氧化镨
胺类： N-1923 N-234 N-263	大孔树脂 硅球 泡沫塑料	Th Rh/Ir U（静态富集）	矿石 水
亚砜类： PTSO（二-对-甲苯基亚砜） DOSO（二正辛基亚砜）	硅球 聚氨酯泡塑	Au Au，Pb	矿石 矿石
β-二酮类： PMBP	树脂 泡沫塑料	RE/Sc/Th U（静态富集）	岩石 水
双硫腙	聚氨酯泡塑 聚四氟乙烯	Ag Hg/大量元素	 矿石

二、改性硅胶在痕量元素分离与富集中的应用

硅胶是萃取色谱中常用的支持体之一。经硅烷化处理和改性（吸附萃取剂的处理过程）处理后，具有其独到的特点，如机械强度大，不易破碎，表面的物理化学性质易于控制，稳定性好，可以再生，制备方法简单，吸附固定相的量较大等。因此在痕量元素的分离工作中有很大的意义，本节专门对之进行介绍。

1. 改性硅胶的制备

（1）硅烷化处理：经硅烷处理后的硅胶表面去除了亲水性的活性基团（--OH），而憎水性的多孔表面更易吸附作为固定相的有机萃取剂。用于硅烷化处理的有机硅化合物有：二甲基二氯硅烷（DMCS）和三甲基氯硅烷（TMCS）。现以 DMCS 处理硅胶表面为例说明硅烷化过程。硅胶表面的羟基与 DMCS 发生化学反应为：



硅烷化常用的方法有：

(i) 每100克粉状支持体加1--5gDMCS（100%），边加边搅拌，然后在120℃干燥2小时。此法简单，但支持体表面硅烷化可能不很均匀。

(ii) 将支持体浸泡在含0.5%—5%DMCS的已烷或乙醚溶液中，然后把过量的溶液倾倒除去，80℃左右干燥20—24小时。

(iii) 将一定粒度的支持体，经酸洗和水洗后，在120℃加热干燥，然后放入盛有DMCS的真空干燥器内，使支持体暴露在DMCS气氛中，经过3—4天后，取出支持体，用氯仿和甲醇洗涤多次，并在130℃干燥数小时备用。

(2) 改性硅胶的处理：改性硅胶的制备一般有两种方法。

方法1：将一定量的螯合剂溶于适当的有机溶剂（常用乙醇或丙酮）中，加入预处理过的硅胶，振荡，放置过夜，过滤，烘干，用水洗至溶液无色，烘干后放入真空干燥箱内干燥，聚乙烯瓶中保存。

方法2：用带有氨基官能团的硅烷处理硅胶，生成氨基硅胶，再经过适当化学反应，将螯合基团键合在硅胶上，制备成带有一定官能团的改性硅胶。

2. 改性硅胶的性质

(1) 大多数改性硅胶在pH0—7的水溶液中是稳定的，即在该pH范围内，试剂的洗脱率小于5%。当pH>11时，硅胶的骨架水解。大多数改性硅胶在空气中是稳定的，可在室温下保存。

(2) 萃取剂的吸收量：用方法1制得的改性硅胶的吸附量与试剂在有机溶剂中的溶解度成正比，即对同一种螯合剂来说，用溶解性好的有机溶剂溶解，能得到试剂吸附量较大的改性硅胶。例如，PAN，5-Br-PADAP在丙酮中溶解度比在乙醇中大，故用丙酮作溶剂，制得的改性硅胶对这些试剂的吸附量较大。

(3) 金属离子的吸附行为：改性硅胶吸附金属离子的能力与金属螯合物的稳定性有关，而螯合物的稳定性与溶液pH有关。故欲使改性硅胶对金属离子有较大的吸附量，必须注意选择最佳pH值。

金属离子在改性硅胶上的吸附达到平衡需要一定时间，随着时间增长，吸附量也随之增大。一定时间后，吸附量达到最大值。但对不同离子的吸附达到平衡的时间不同。利用吸附速度的差异，也可以分离不同离子。

(4) 洗脱剂的选择：常用的洗脱液有HCl、HNO_3、$HClO_4$、HAc、$Na_2S_2O_3$、KCN、硫脲等，还有用酸与有机溶剂、无机酸与配合剂混合液等。洗脱方式有两种：一是只洗下金属离子。根据金属离子在改性硅胶上的吸附量随pH而变化的性质，选择合适酸度的洗脱液分离金属离子。另外，可以选择配合剂来分离金属离子。例如，PAR改性硅胶可吸附Cu^{2+}、Ni^{2+}，只调节洗脱液的pH，很难使Cu^{2+}、Ni^{2+}分离。用0.2mol·l^{-1}硫脲（含0.005mol·l^{-1} HCl）洗脱时，因Cu^{2+}可与硫脲配合而被洗脱，Ni^{2+}不被洗脱，然后用0.05mol·l^{-1} $HClO_4$洗脱Ni^{2+}。第二种洗脱方式是洗下螯合剂与金属离子。有的金属与改性硅胶上的螯合剂形成极稳定的螯合物，用酸或络合剂均不能洗脱金属离子。这时可选用能溶解金属螯合剂的有机溶剂或有机溶剂与酸的混合洗脱液来洗脱。例如Co^{2+}被5-Br-PADAP改性硅胶吸附后，很难被洗脱，可选用丙酮与盐酸的混合液将金属的螯合物洗脱下来。

3. 改性硅胶的应用

用改性硅胶来富集、分离金属离子，设备简单，柱富集系数可达200倍以上，测定样品

中痕量金属离子能获得满意的效果。表 5-12 列出了改性硅胶应用的某些实例。

表 5-12 改性硅胶的应用举例

螯合剂（或官能团）	吸附量（每克硅胶）	富集、分离元素	吸附、洗脱条件	应用	测定方法
氨丙基[b] 乙二胺丙基[b]	0.4—0.7m mol	Pd、Ir、Pt、Fe、Co、Ni、Cu	pH1.65 上柱，3mol·l^{-1} HCl 洗脱	铂族元素与 Fe、Co、Ni、Cu 分离；测铂铝催化剂，金铂合金、金铂钯合金中的钯	分光光度法
2-[(5-溴-2-吡啶)偶氮]-5-二乙氨基酚[a]	43.2μmol	Cu、Ni	pH5.5 上柱，0.2mol·l^{-1} 硫脲（含 0.01mol HCl）洗脱 Cu，0.2mol·l^{-1} $HClO_4$ 洗脱 Ni	人工水样中 Cu、Ni 分离	分光光度法
p-二甲氨基亚苄基绕丹宁[a]	26±4μmol	Ag、Cu、Pd	pH2 上柱，0.1%硫脲（含 0.1mol·l^{-1} HCl）洗脱	海水	测 Pd 分光光度法，测 Ag，Au 用 γ-射线光谱法
铬黑 T[a]	23 或 46μmol	Mg、Cd、Ba、Al、Pb、Cu、Ag、Zn、Hg、Cr、Mn、Fe、Co、Ni	Co、Ni、Cu、Fe 在 pH＞1 上柱，其他在 pH＞3 上柱	水样，碱金属及铵盐分析试剂	测 Ba 用发射光谱法，测 Al，Cr 用分光光度法，测 Pb，Cd，Zn 用阳极溶出伏安法，其余用原子吸收法
8-羟基喹啉[b]	61μmol	Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb、Cr	pH8.0 上柱，1mol·l^{-1} HCl-0.1mol·l^{-1} HNO_3 混合液洗脱	海水	ICP-MS
同上[c]		Cu、Mn、Zn、Cd、Co、Ni、Fe、Pb	pH8.9 上柱，甲醇洗脱	海水	AAS
3-(1-咪唑基)丙基[b]	1.1m mol	Cu、Ni、Fe、Zn、Cd	0.1mol·l^{-1} HCl（含乙醇洗脱）	工业乙醇中 Cu、Ni、Fe、Zn、Cd 的富集与测定	AAS
1-亚硝基-2-萘酚[a]	20mg	Co（Ⅱ）	pH3.5 上柱，冰醋酸或丙酮＋HCl＝9＋1 洗脱	天然水	AAS

续表 5-12

螯合剂（或官能团）	吸附量（每克硅胶）	富集、分离元素	吸附、洗脱条件	应用	测定方法
4-（2-吡啶偶氮）-间苯二酚[a]	17.4μmol	Cu、Ni	pH4.5 上柱 0.25mol·l^{-1}硫脲（含 0.005mol·l^{-1} HCl）洗脱 Cu，0.05mol·l^{-1} $HClO_4$ 洗脱 Ni	合成水样	分光光度法
磺酸基[b]	0.20m mol	Zr、Ti	0.1～0.3mol·l^{-1} HCl 上柱，5mol·l^{-1}HCl 洗脱	Zr 与大量 Ti 分离	分光光度法
1-（2-噻唑偶氮）-2-萘酚[a]	10.1μmol	分离 Cu、Co	pH5.0 上柱，0.1mol·l^{-1}HCl 洗脱 Cu，丙酮＋6mol·l^{-1} HCl＝5＋1 混合液洗脱 Co	合成水样	分光光度法

注：表中 a——按方法 1 制备改性硅胶；b——按方法 2 制备改性硅胶；c——金属离子先与螯合剂络合后，再过柱。

三、萃淋树脂在分离中的应用

萃淋树脂也叫浸渍树脂，是 70 年代新发展起来的一类以多孔惰性聚合物为基体，经浸渍、吸附负载萃取剂后构成的活性聚合物。萃取剂以范德华引力吸附的形式，通过浸渍的方法包藏荷载于多孔树脂的内部。它兼有离子交换和溶剂萃取二种分离方法的优点。也有人把萃淋树脂归属到离子交换树脂之类。但从分离的机理来看，归属于反相分配萃取色谱更为恰当。

萃淋树脂的制备方法比较简单，几乎所有的萃取剂和多孔性材料都可使用，制备方法可表示如下：

$$\text{单体}+\underset{\text{(聚合反应)}}{\text{交联剂}} \xrightarrow[\text{稀释剂}]{\text{卤代烷等}} \text{萃淋树脂}$$

例如，p-507 萃淋树脂可采用如下方法合成：称取苯乙烯 58.3g 和二乙烯苯（含量 48%）41.7g，加入 1g 过氧化苯甲酰，待过氧化苯甲酰溶解后，再加入 40g 纯化过的 p-507，混合均匀，配制成油相。将上述油相加入到 80ml 含有明胶 12g、碳酸钙 0.4g 及适量的表面活性剂的水相中，搅拌分散，升温至 78℃，恒温 6 小时，然后冷却至 40—60℃，用蒸馏水反复洗涤产品，直至上层清液清澈为止。最后过滤，风干即可。

萃淋树脂的性能主要取决于萃取剂，也与树脂母体有关。装填在树脂内部的萃取剂对于金属离子的螯合作用基本不变。

与其他类型支持体制成的萃取色层粉比较，萃淋树脂具有以下优点：

（1）萃取剂能比较牢固地与载体结合，不易洗脱下来，因而使用寿命较长。

（2）萃淋树脂上的萃取剂吸附量较大。

（3）与硅胶、硅藻土等不定型多孔物质的支持体比较，萃淋树脂可制成珠体，有较大的

比表面，因而柱性能较好。

萃淋树脂可应用于：锕系、镧系元素及各种金属的富集、分离、回收、检测；放射性物质的分离、回收和检测；天然产物、海洋等资源的开发；废水处理、物资的回收等等。

萃淋树脂应用很广，限于篇幅，只举二例说明。例如，用苯乙烯-二乙烯苯树脂为骨架与磷酸三丁酯聚合而成的 TBP 萃淋树脂可以有效地分离铀、钍。若用 33%HNO_3 介质为上柱液，用（1+1）HCl 淋洗，可除去钍、锆，稀土干扰元素，而铀定量地吸附在柱上。然后用水可将铀洗脱下来。经此分离与富集处理后，用 5-Br-PADAP-磺基水杨酸-CTMAB 使铀（VI）显色，可测定矿石中 1.0×10^{-6}—5.0×10^{-4}g 铀。萃淋树脂柱可反复使用 15 次。又如，TBP 萃淋树脂用于矿石中微量金的富集与分离。选用 1mol·l^{-1} HCl 溶液将含金的矿石试液上柱，然后用 1mol·l^{-1} HCl 洗至无杂质离子（Fe^{3+} 洗净为止），接着用 0.2%Na_2HPO_4 洗至中性，再用 0.5%Na_2SO_3 溶液洗脱金，承接洗脱液供测定用，用水洗柱至中性，用 1mol·l^{-1} HCl 平衡后，柱子可重复再用。又如，1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5（简称 PMBP）是 β-二酮类优良的萃取剂，PMBP-溶剂萃取法已用于 50 种以上元素的分离和分析。将苯乙烯-二乙烯苯为骨架与 PMBP 的共聚物，即为 PMBP-萃淋树脂。该树脂用于稀土的分离有很好的效果，用 pH5.5 作上柱液酸度，用少量水洗涤，然后用 0.1mol·l^{-1} HCl 作稀土元素的洗脱液，能将稀土与基体钙分离。以取样 1g 计算，七种稀土元素的光谱法测定下限在 0.0025—0.1μg·g^{-1}之间，回收率为 84—115%。

§5-7 挥发分离法

挥发是物质从液态或固态转变到气态的过程。挥发作为一种化学分离方法可以有气化、蒸馏、升华等多种形式。气化是把欲分离组分变成气体从溶液中释放出来，而蒸馏是将欲分离组分变成气体先富集在蒸气相，然后在冷却时，挥发的组分又变成馏出液而分离的方法。升华是易挥发性的固态组分变成气体而与其他物质分离的方法。岩矿试样中利用挥发进行分离的例子很多，常用的氢化物挥发分离就是一例。挥发分离法也可以与测定方法直接联合使用。例如，测定石英砂中 SiO_2 的含量时，可直接用氢氟酸-硫酸处理试样，使硅以 SiF_4 形式逸出，根据处理前后试样的重量差，可测定 SiO_2 的含量。

一、气化法

被分离的物质以低沸点的单质或化合物存在，是获得气化挥发的必要条件。无机化合物的挥发性一般地随它们的键的共价程度增加而增加，某些配合物也有挥发性。因此常常借助于化学反应得到易挥发的物质。

利用低沸点的氢化物分离是目前化学分析与仪器分析中常用的挥发分离手段。元素周期表中 IVA 族的 Ge、Sn、Pb；VA 族的 As、Sb、Bi 和 VIA 族的 Se、Te、Po 都能形成对应的氢化物。其中，Sn、Sb、Te、Se 等的氢化物沸点很低，在 0℃左右或 0℃以下。因此，常温下这些氢化物很容易挥发。获得气态氢化物的方法主要有两种：一种是利用锌与酸作用得到初生态氢与元素反应；二种是用 $NaBH_4$ 还原盐酸介质中 Sn、Sb、Te 等，使之生成氢化物。

一些低沸点的卤化物也是挥发分离中常常利用的挥发形式。例如，铬能以 CrO_2Cl_2 的形式挥发逸出，一些氯化物的挥发温度列于表 5-13 中。

表 5-13　一些氯化物完全挥发的温度

化合物	温度（℃）	化合物	温度（℃）	化合物	温度（℃）
$GeCl_4$	86	$MoCl_5$	268	$SnCl_2$	606
$SnCl_4$	117	WCl_5	276	$TbCl_4$	900
$AsCl_3$	122	$HgCl_2$	302	$ScCl_3$	967
$TiCl_4$	136	$FeCl_3$	317	$MnCl_2$	1190
VCl_4	164	$HfCl_4$	317	$YbCl_3$	1200
$SbCl_5$	172	$ZrCl_4$	331	$CeCl_3$	1400
$AlCl_3$	180	WCl_6	337	$MgCl_2$	1400
$SbCl_3$	219	$TeCl_4$	394	KCl	1420
$TaCl_5$	234	$BiCl_3$	441	NaCl	1440
$NbCl_5$	243	$BeCl_2$	488	$CaCl_2$	1500

二、蒸馏法

能够进行蒸馏分离的化合物种类较多，其中最重要的无机化合物是氧化物与卤化物。

能形成易挥发的高价氧化物的元素是：Ru、Os、Ir、Tc、Re。

与卤素形成挥发性卤化物的元素有以下几类：

氟化物：B、Si

氯化物：Ge、As、Sn、Hg

溴化物：As、Se、Sn、Sb、Bi、Hg

在岩矿分析中用蒸馏分离的例子很多。例如，蒸馏法对锇、钌的分离是十分有效的。试样用过氧化钠熔解后，在硫酸介质中加入铋酸钠或高锰酸钾等氧化物蒸馏，钌与锇被氧化成 OsO_4 和 RuO_4 与其他组分分离，与水蒸汽一起挥发出来，选择不同的吸收剂分别吸收锇与钌。用燃烧法测岩石样中的硫时，将试样在高温下通氧加强热，使硫形成 SO_2 从试样中逸出，用淀粉溶液吸收，然后用碘量法测定吸收液中的 H_2SO_3。

三、升华法

某些无机物在适当的温度下可以升华，即由固态转变为气态。例如汞或汞的化合物与铁粉混合灼烧时，汞成为汞蒸气与其他物质分离，冷却后可用于测定。

又如将锡石与碘化铵混合加热时，锡可转变成 SnI_4 升华而与其他元素分离。

四、有机质的灰化

除去无机物中的有机物最简单的方法是灰化或氧化。碳和氢氧化为 CO_2（或 CO）和 H_2O，有机氮主要以游离氮的形式逸出。由于所有产物都是气体，因此可以认为灰化是以挥发作用为基础的分离方法。

灰化有两种基本技术，即干法灰化和湿法煮解。

最简单的干法灰化是在空气中使样品中有机部分燃烧。有时加入各种氧化剂克服难以灼烧的困难；有时加入特殊的添加剂用于防止灰化时某些组分的损失。

湿法灰化是用液体的氧化剂使有机物质氧化挥发，重要的氧化剂有浓硝酸、浓硫酸、高氯酸和过氧化氢。有时这些氧化剂可以联合使用。

五、气体扩散-流动注射分析法

流动注射分析中采用气体扩散法可测定微量试液中痕量的溶解气体。气体扩散法可用来测定室温下挥发的气体，如CO_2、SO_2、HCl、HF、HCN、CH_3COOH（在酸性溶液中）以及NH_3和低级胺（在碱性溶液中）。利用气化分离方法大大提高了流动注射分析的选择性。这是很有前途的痕量分析微量分离技术。

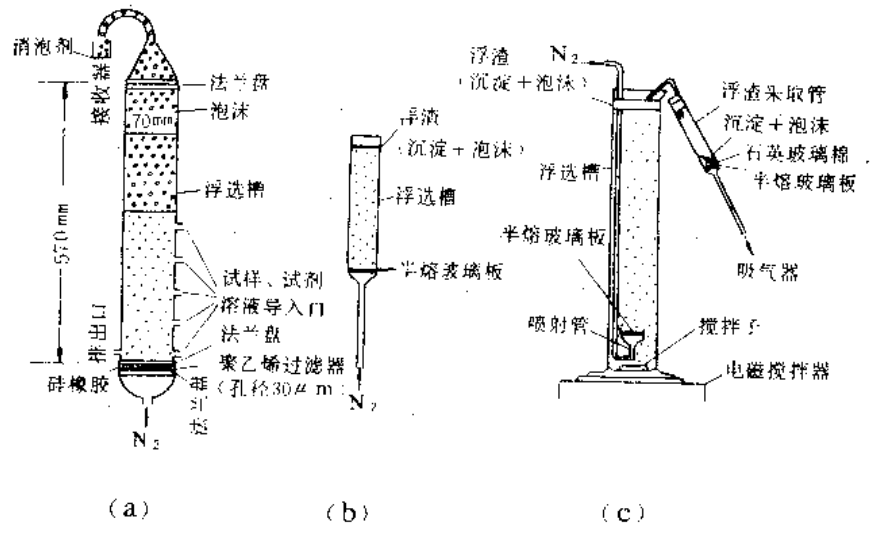
§5-8 泡沫浮选分离法

泡沫浮选分离法在选矿方面已获得显著成功。在分析中，作为痕量元素分离与预富集的一种有效手段也日益被人们重视。

所谓泡沫浮选分离就是在溶液中通入气体，产生气泡，使溶液中存在的某些物质（可能是离子、分子、胶体、固体颗粒）吸附或吸着在气泡界面，被上升着的气泡带到液面而达到分离的方法。

分析化学中常用的泡沫分离法有离子浮选、沉淀浮选和萃取浮选法三类。

图 5-18 为浮选装置，(a) 用于离子浮选；(b)、(c) 用于沉淀浮选。一般通过多孔板送入氮气或空气等气体，从而使其产生气泡。随着气泡上升，待测组分包含于液面上形成的泡沫层中而被分离。



(a) (b) (c)

图 5-18 起泡分离装置之例

一、离子浮选法

试液中的待分离组分以离子或配离子形式存在，加入与待分离的离子带有相反电荷的表面活性剂，二者形成离子对化合物。通入气体后，该离子对化合物附着于气泡界面上，被气泡带至液面，从而达到分离之目的。

例如，在 0.01—3.0mol·l^{-1}HCl 和 0.01mol·l^{-1}NaCl 溶液中，Au(Ⅲ)以 $AuCl_4^-$ 存在，

可用阳离子表面活性剂氯化十六烷基三甲铵浮选金面与Hg(Ⅱ)、Cd^{2+}、Zn^{2+}分离。又如，在1—5mol·l^{-1}HCl介质中，用1.28×10^{-3}mol·l^{-1}氯化十六烷基吡啶浮选，对于10^{-4}—10^{-5}mol·l^{-1}的Sb(Ⅲ)浮选率可达97%。

二、沉淀浮选法

沉淀浮选法是在溶液中加入某种沉淀剂，使欲分离的组分形成胶体沉淀，然后加入与胶体粒子相反电荷的表面活性剂，组成沉淀-表面活性剂-惰性气体体系，气泡上吸附的待分离组分与表面活性剂一同到达溶液的表面而与母液分离。例如，在pH1.6时，以带正电的氢氧化铁作捕集剂，吸附海水中微量的$UO_2(CO_3)_3^{4-}$，用阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠浮选可以富集海水中的铀。

也可不用表面活性剂，借沉淀作用进行浮选。如在pH1—2时，加入环已-1，2-二酮肟的乙醇溶液并通入氮气，可使Pd(Ⅱ)与银、金、铁、钴、镍、铂等分离。

影响泡沫浮选分离效率和选择性的因素较多，就无机物的浮选来说，其影响因素主要有：溶液的酸度、表面活性剂的种类和浓度、离子强度、络合剂的使用、气体流速和气通量等。

三、萃取浮选法

萃取浮选与溶剂萃取颇为相似，不同的是，萃取浮选时金属离子与某些有机配位剂形成既疏水又疏有机溶剂的物质，可以浮升至有机溶剂液面形成第三相，或者附着于分液漏斗内壁。弃去水相与有机相，可将浮选物溶于极性较强的有机溶剂中达到分离的目的。例如，在0.5mol·$l^{-1}$$HNO_3$介质中，硅与钼酸盐形成硅钼酸，与罗丹明B缔合生成多元配合物，可用异丙醚浮选分离，继而用乙醇溶解浮选物，可直接用分光光度法测定微量硅的含量。

浮选法能将大量试液中极微量的组分选择性地分离和浓缩，具有装置简单，分离效果好等优点，方法用于贵金属分离、废水分离等方面已得到较多的研究与应用。将此分离法与测定方法结合，可设计出选择性好灵敏度高的方法。

§5-9 巯基棉纤维分离法及活性炭分离法

一、巯基棉纤维分离法

巯基棉是近20年来发展起来的一种新型固体吸附富集剂。它可以定量吸附水溶液中多种重金属离子，具有富集倍数大、吸附效率高、吸附速度快、选择性好、解脱性能好等优点，而且制备手续简单、成本低。因而在痕量元素的分离和富集方面的应用得到迅速发展，也是近年来岩矿分析中常用的分离手段之一。

1. 巯基棉纤维的制备

巯基棉纤维是将巯基联结在棉花的大分子链上，制备的巯基棉吸附性能的好坏，取决于棉花纤维上巯基数量的多少。经实验表明，下述的制备方法效果较好。取硫代乙醇酸20ml、乙酸14ml，混匀，加入浓硫酸2滴。混匀并冷至室温后，加入脱脂棉4g浸湿，并于室温下放置24小时，然后用水洗至中性。挤干残存水，再放入37—38℃烘箱中烘干，放入棕色磨口瓶内保存备用。

2. 巯基棉纤维的性质

(1) 还原作用：因巯基属于还原性基团，所以易被氧化而破坏，在溶液中存在着强氧化剂时，巯基棉的吸附量明显降低。

(2) 光解作用：由于巯基的还原作用，导致巯基棉纤维在空气中或紫外光照射下易被氧化，而降低吸附量。因此，巯基棉应避光、密闭、在较好的温度下保存。

(3) 水解作用：当试液流过巯基棉纤维时，它会向溶液中释放少量的巯基，其水解速度与溶液的 pH 值、温度有关。碱性溶液中水解最快，温度升高水解速度加快。这种水解作用，会直接影响巯基棉纤维时金属离子的吸附。因为水解所产生的巯基，可以在溶液中与金属离子发生作用，使金属离子不易被纤维上的巯基吸附。为了减少水解对吸附的影响，一般使用巯基棉时用柱分离法。

3. 巯基棉纤维的吸附与解脱作用

巯基棉纤维对各种痕量元素的结合能力有明显的差异，其结合能力强弱顺序基本符合软硬酸碱的原则。下面列举 16 种金属离子在巯基棉纤维上的吸附强弱顺序：

$Pt(\text{Ⅳ})\approx Pd(\text{Ⅰ})>Au(\text{Ⅲ})\approx Se(\text{Ⅳ})>Te(\text{Ⅳ})>As(\text{Ⅲ})>Hg(\text{Ⅰ})\approx Ag(\text{Ⅰ})>Sb(\text{Ⅲ})>Bi(\text{Ⅲ})>Sn(\text{Ⅰ})>CH_3Hg^+>In(\text{Ⅲ})\approx Pb(\text{Ⅰ})>Cd(\text{Ⅰ})>Zn(\text{Ⅰ})$

当溶液中存在多种元素时，巯基棉优先吸附与之结合能力较强的元素，而且已被巯基棉吸附了的元素还可以被结合能力更强的元素所置换。这正是用巯基棉分离痕量元素的理论基础。

巯基棉纤维对痕量元素的结合能力除与元素的种类有关外，还与元素存在的状态及价态有密切的关系。因此巯基棉可以对不同价态、形态的痕量元素进行分离和预富集。

巯基棉对金属离子的吸附能力还直接与溶液的酸度有关，因为酸度既影响金属离子在溶液中的存在形式，也影响巯基与金属离子结合的能力大小。溶液酸度对吸附率的影响见表 5-14。

被巯基棉纤维吸附的元素，一般需洗脱下来，再进行测量。在洗脱过程中，可选用不同性质的洗脱液使某些元素得到进一步的分离。表 5-15 列举了不同元素的洗脱条件。

从表 5-15 可知，对吸附能力较弱的 Zn、Pb、In、Cu、Sn、Bi、Sb 等，只需在室温下用不同浓度的盐酸，即可定量洗脱。而对吸附能力很强的 Pt、Pd、Au、Se、Te 等，必须用浓盐酸、硝酸，并需加热才能定量洗脱。

4. 巯基棉纤维的实际应用

近年来，巯基棉纤维在国内外得到广泛的应用。实践证明，这是一种有效的痕量元素的分离方法.

(1) 贵金属的分离：金、银、铂、钯等贵金属元素的巯基棉分离方法是研究的重要课题之一。在分离贵金属中已取得了很满意的效果。例如，用巯基棉纤维富集化探样品中痕量银，并以 2ml $2mol\cdot l^{-1}$的 HBr 溶液洗脱，直接利用 ICP-AES 方法测定，方法选择性、灵敏度很好。用巯基棉富集地质样品中的痕量金，用石墨炉原子吸收光谱法测定，对0.01—0.0005g/t 范围的金，回收率为 90—115%。又如，在 $4mol\cdot l^{-1}$ HCl 介质中，可用巯基棉纤维定量吸附金、钯而与铑分离。

(2) 性质相近的元素的分离：对于性质相近的元素，如钨和钼、铜与锌、锑与铋、砷与锑等都可用巯基棉纤维进行有效的分离。例如，在 pH2—7 的条件下，让含大量钼及微量钨的混合液通过巯基棉纤维，钨可定量吸附，而钼不被吸附，用脉冲极谱催化法测定钨的检出下

限可达 0.001ng·g^{-1}，回收率在 90%以上。

表 5-14 溶液酸度对巯基棉纤维吸附作用的影响

酸度 / 离子	定量吸附酸度	完全不吸附酸度	推荐的吸附酸度
Ag（Ⅰ）	3mol·l^{-1}HNO_3—pH8	>6mol·l^{-1}HNO_3	0.1—0.001mol·l^{-1}HNO_3
Au（Ⅲ）	12mol·l^{-1}HCl—pH8		1—0.001mol·l^{-1}HCl
As（Ⅲ）	8—0.5mol·l^{-1}HCl	>10mol·l^{-1}HCl	1—0.5mol·l^{-1}HCl
Bi（Ⅲ）	0.3—0.1mol·l^{-1}HCl	>1mol·l^{-1}HCl	0.3—0.1mol·l^{-1}HCl
Co（Ⅱ）	pH7—9	pH<5	pH8—9
Cd（Ⅱ）	pH4.5—8	pH<2.5	pH5—6
Cu（Ⅱ）	pH2.5—8	>0.3mol·l^{-1}HCl	pH3—4
Hg（Ⅱ）	3mol·l^{-1}HCl—pH8	>6mol·l^{-1}HCl	0.5—0.001mol·l^{-1}HCl
CH_3Hg^+	pH2—8	>0.5mol·l^{-1}HCl	pH3—4
In（Ⅲ）	pH3.5—8	pH<2	pH4—5
Ni（Ⅱ）	pH7—9	pH<5	pH8—9
Pb（Ⅱ）	pH3.5—8	pH<2	pH4.5—5.5
Pd（Ⅱ）	12mol·l^{-1}HCl—pH5		1—0.01mol·l^{-1}HCl
Pt（Ⅳ）	12mol·l^{-1}—0.5mol·l^{-1}HCl（加 0.1%$SnCl_2$）		2—0.05mol·l^{-1}HCl（加 0.1%$SnCl_2$）
Se（Ⅳ）	12mol·l^{-1}HCl—pH3		1—0.1mol·l^{-1}HCl
Sn（Ⅱ）	pH1—8	>1mol·l^{-1}HCl	pH1.5—2
Sb（Ⅲ）	1mol·l^{-1}HCl—pH8	>4mol·l^{-1}HCl	0.5—0.001mol·l^{-1}HCl
Te（Ⅳ）	10mol·l^{-1}HCl—pH8		1—0.1mol·l^{-1}HCl
W（Ⅵ）	pH2—7		pH2—7
Zn（Ⅱ）	pH5—8	pH<3	pH5.5—7

此表摘自：张贵珠、史慧明，痕量分析，1986（1）。

表 5-15 部分痕量元素的洗脱方法

元素	定量洗脱的最低酸度	元素	定量洗脱的最低酸度
Ag（Ⅰ）	2mol·l^{-1}HCl	In（Ⅲ）	0.05mol·l^{-1}HCl
Au（Ⅲ）	HCl、HNO_3 混酸加热	Ni（Ⅱ）	0.01mol·l^{-1}HCl
As（Ⅲ）	热的浓 HCl	Pb（Ⅱ）	0.03mol·l^{-1}HCl
Bi（Ⅲ）	2mol·l^{-1}HCl	Pd（Ⅱ）	HCl、HNO_3 混酸加热
Co（Ⅱ）	0.01mol·l^{-1}HCl	Pt（Ⅳ）	HCl、HNO_3，0.2gNaCl 沸水加热
Cu（Ⅱ）	2mol·l^{-1}HCl	Sb（Ⅲ）	5mol·l^{-1}HCl
Cd（Ⅱ）	0.02mol·l^{-1}HCl	Sn（Ⅱ）	2mol·l^{-1}HCl
Hg（Ⅱ）	NaCl 饱和的 5molHCl	Se（Ⅳ）	HCl、HNO_3 混酸加热
Te（Ⅳ）	浓 HCl 加热	Zn（Ⅱ）	0.01mol·l^{-1}HCl

此表摘自：张贵珠、史慧明，痕量分析，1986，（1）。

砷与锑性质极为相似，在岩石样品中往往共存，利用巯基棉纤维吸附砷、锑后，选择合适的洗脱液，可将砷、锑很好地分离。又如，在 0.1—0.3mol·l^{-1} HCl 介质中，用巯基棉纤维可吸附 Bi、Sb，使它们与 Cu 分离，然后用 2mol·l^{-1}和 6mol·l^{-1} HCl 溶液分别洗脱 Bi 和 Sb，使 Bi、Sb 分离。

（3）不同形态、价态元素的分离与富集：巯基棉对无机汞、有机汞吸附能力截然不同，甲基汞只能在 0.01mol·l^{-1} HCl 酸度以下被定量吸附，而 Hg^{2+}在 0.01mol·l^{-1}至 3mol·l^{-1}

HCl 中可被定量吸附。因此可采用控制酸度的方法，使甲基汞与 Hg^{2+} 分离。

巯基棉纤维对不同价态的离子表现出不同的吸附能力，对元素的低价态可吸附的酸度范围宽，吸附力强；而对元素的高价态可吸附的酸度范围窄，吸附力较弱或者不吸附。根据吸附力的差异，可将不同价态的离子分离。例如，在 $1mol \cdot l^{-1}$ HCl 介质中，砷（Ⅲ）能被巯基棉纤维吸附，从而与砷（Ⅴ）分离。被吸附的砷（Ⅲ）可用热浓 HCl 洗脱。

5. 其他类型纤维在分离中的应用

巯基棉纤维问世以来，发展迅速，应用广泛，随之又研究出丹宁棉、黄原酯棉（简称 CCX）、二硫代氨基甲酸酯纤维等固体吸附剂纤维，用于元素的分离与富集，呈现出令人鼓舞的前景。尤其是黄原酯棉，像巯基棉一样，制备简单快速，成本低，分离效果好，使用方便。

（1）黄原酯棉的制备：棉花纤维能与氢氧化钠和二硫化碳作用：

$$[C_6H_{10}O_5]_n \cdot C_6H_9O_4OH + NaOH \rightarrow [C_6H_{10}O_5]_n \cdot C_6H_9O_4O \cdot Na + H_2O$$

（棉花纤维）　　（碱纤维）

$$[C_6H_{10}O_5]_n \cdot C_6H_9O_4ONa + CS_2 \rightarrow [C_6H_{10}O_5]_n \cdot C_6H_9O_4CSSNa$$

（黄原酯棉）

根据以上反应，可将脱脂棉处理后制成黄原酯棉。将脱脂棉撕碎，常温下浸在 20%NaOH 溶液中制成碱纤维。10 分钟后取出，抽滤，然后将碱纤维撕碎，放入 CS_2 中，搅匀，盖上表皿，放置约 10 分钟。待纤维呈浅黄色时，取出，先用蒸馏水洗至中性以除去游离的 CS_2 和 NaOH，再用无水乙醇洗涤，阴干，保存在干燥器中备用。

（2）黄原酯棉的性质及应用：黄原酯棉与黄原酸钠类似，容易与重金属离子发生络合作用，因而能吸附重金属离子，采用不同性质的洗脱剂可将吸附的金属离子解脱下来。例如，Au^{3+} 与黄原酯棉作用时，Au^{3+} 先被黄原酯棉还原为 Au^{+}，Au^{+} 再与黄原酯棉作用，牢固地吸附在纤维上。当用强酸或氧化剂洗脱时，金又溶解进入溶液之中。又如，使用黄原酯棉可以有效地富集溶液中痕量的 Cd^{2+}。先用 HCl 调节试液的酸度，使 pH 控制在 3.5 左右，用黄原酯棉吸附 Cd^{2+}，再以 5%HCl 溶液洗涤同时被吸附的杂质元素，然后用 HNO_3+HClO_4 消化，加热近干，用少量水溶解，使 Cd^{2+} 转移至溶液中。经过以上富集过程后，可用镉试剂分光光度法测定天然水中痕量镉的含量。

二、活性炭分离富集法

活性炭是吸附色谱中常用的吸附剂之一。目前利用活性炭在富集中作为痕量元素的载体，仍然受到人们重视。

炭经过高温处理，增加了表面积，并除去了在孔隙中的树胶一类物质后成为活性炭。它的组分是碳，作为多种痕量元素的载体，不会引起新的基体效应，这是它十分独特的优点。吸附有痕量元素的活性炭滤纸可作固体试样靶用于中子活化分析、X-荧光光谱分析，或粒子激发 X-光发射光谱分析等。也可以用酸来破坏痕量物质以及碳的活性表面，使痕量元素解吸后转入到溶液中。还可以直接将吸附了痕量组分的活性炭灼烧，使碳挥发而将痕量元素富集。

活性炭是一种具有很大内表面的多孔性物质，因此它具有极高的吸附能力。活性炭表面是一极其复杂的体系，它的吸附机理还有待进一步探讨。利用红外光谱以及化学反应已证明了活性炭表面的反应行为近似于某些含氧芳香族化合物。另一方面，电子自旋共振谱以及核磁共振谱的结果表明，在活性炭中存在具有 π 性质的自由未成对电子。这些电子可能作为给予体参加化学作用。对活性炭颗粒上双电层的结构及其组成的研究，定性解释了电解质对吸

附过程的影响，也解释了离子交换反应以及中性有机分子的竞争吸附。

活性炭对于难溶化合物和胶体的吸附机理比较容易解释，即活性炭起了高效的微孔滤层作用。但是活性炭对有些可溶性的配合物也能吸附，这如何解释呢？据了解，大部分能被活性炭吸附的可溶性配合物，其螯合剂分子都具有一个或几个苯环结构。这种吸附可能是由于金属配合物和活性炭结构中的 π 电子的相互作用而引起的。含硫螯合物同样也可被富集，这里硫的极化性有可能在与活性炭的结合中起了作用。离子交换反应可能导致从水溶液中吸附离子化合物。

与液液萃取相比，活性炭作为痕量元素的固体载体有其优点。此外，这种富集法成本低、操作简便，容易掌握，对痕量元素可获得高的回收率。活性炭在应用中的缺点是市售活性炭杂质多，提高了空白值，不利于降低检测限。

在酸性溶液中，甚至在稀王水溶液中，金能被活性炭强烈吸附。利用此方法可以富集地质试样中微量的金。

利用活性炭对氢氧化物的吸附，可以使水中痕量的 Cd、Cu、Ag、Bi、Co、In、Mg、Mn、Ni 等物质富集起来，用原子吸收法可测出纯水中的痕量杂质元素。

8-羟基喹啉负载活性炭可用于富集天然水中无机汞及有机汞。

用二苯基硫脲负载活性炭可富集痕量银。活性炭应用实例很多，只举以上几例说明。

§5-10 掩蔽和解蔽

在分析工作中，提高测定方法的选择性和特效性，是分析工作者始终重视并努力探讨的重要课题。但是，选择性试剂和所谓的特效试剂的分析反应终归是有限的和有条件的。为了避免和消除干扰组分对测定的影响，可以采用前面几节介绍的分离方法，即通过一定的操作手续，把被测组分与共存的干扰组分分离开。掩蔽则是不经过分离步骤，只是在反应体系中加入某种试剂，使干扰组分的浓度降低到不再干扰测定反应的程度，从而达到消除干扰的目的。掩蔽虽不是一种分离方法，但从消除干扰这一点来讲，和分离方法起的作用相同，而且手续简单，节省时间，因此乐于被分析工作者采用。

一、掩蔽和解蔽

1. 掩蔽

所谓掩蔽，就是利用被测组分与干扰组分化学性质的差异，于试液中加入适当的试剂或改变反应条件，虽不经分离，但能使干扰组分不再对被测组分发生干扰的过程。具有掩蔽作用的试剂称为掩蔽剂。显然，加入的掩蔽剂不应影响被测组分的测定。例如，EDTA 络合滴定法测定水样中钙、镁时，Fe^{3+}、Al^{3+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 等离子也会与 EDTA 反应，从而干扰钙、镁的测定。若在试液中加入适量的三乙醇胺和氰化钾，利用三乙醇胺与 Fe^{3+}、Al^{3+} 能形成稳定的配合物，而使铁、铝不再干扰钙、镁的测定。同样的道理，氰化钾可以掩蔽 Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}，使之不再与 EDTA 反应。这里的三乙醇胺、氰化钾都是掩蔽剂。

2. 解蔽

解蔽是指被掩蔽物质从其掩蔽形式释放出来，恢复其参加某种反应的过程。例如，在含有 $[Zn(CN)_4]^{2-}$ 的溶液中加入甲醛，$[Zn(CN)_4]^{2-}$ 配离子便被破坏而游离出 Zn^{2+}，这样恢复了 Zn^{2+} 与 EDTA 或其他试剂反应的能力。

$$4HCHO+Zn(CN)_4^{2-}+4H_2O\rightarrow Zn^{2+}+4H_2C\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}+4OH^-$$

二、掩蔽方式

分析化学中的掩蔽方式，最常见的有下列几种：

1. 沉淀掩蔽

加入掩蔽剂使干扰物质形成沉淀，这种方式，称为沉淀掩蔽。例如，在钙、镁共存时以EDTA滴定钙，可以调节溶液中pH，使pH值大于12，溶液中Mg^{2+}以氢氧化物形式沉淀，便可用EDTA直接滴定Ca^{2+}。沉淀掩蔽法常有以下缺点：某些沉淀反应进行不完全，掩蔽效率有时不高；沉淀反应通常伴随有共吸淀或沉淀作用，会影响待测组分的测定。

2. 配合掩蔽

在这种掩蔽作用中，掩蔽剂是一种配合剂。干扰离子与掩蔽剂形成比它和主试剂稳定性更高的配合物。这种掩蔽方式称为配合掩蔽。这是最常用和最重要的一种掩蔽方式。例如，用碘量法测铜时，Fe^{3+}对测定有干扰，若加入氟化物，使Fe^{3+}形成FeF_6^{3-}配离子，则Fe^{3+}不再干扰铜的测定。

3. 氧化还原掩蔽

当某种价态的共存离子对滴定有干扰时，利用氧化还原反应改变干扰离子的价态以消除干扰的方法，称为氧化还原掩蔽法。例如，用EDTA滴定Bi^{3+}、Zr^{4+}、Th^{4+}时，Fe^{3+}有干扰，加入还原剂抗坏血酸或盐酸羟胺，将Fe^{3+}还原为Fe^{2+}，因为Fe^{2+}-EDTA的稳定常数比Fe^{3+}-EDTA的小得多（$\lg K_{FeY^-}=25.1$，$\lg K_{FeY^{2-}}=14.3$），因此不再干扰滴定。

4. 动力学掩蔽

降低干扰物质与主试剂之间的反应速度，从而起到掩蔽作用的这一类方法，称为动力学掩蔽法。包括改变干扰物质浓度、控制反应条件、用催化剂加速主反应过程等等。例如，在室温下，Cr^{3+}与EDTA的反应要几天才能完成，因此在室温条件下可直接用EDTA滴定Fe^{3+}和Sn^{4+}，而Cr^{3+}不产生干扰。

三、解蔽方式

常见的解蔽方式有如下几种：

1. 酸度的调节

配合物的稳定性受pH值的影响很大。改变pH值可达到解蔽的目的。例如，在pH>7时，在EDTA存在下，Ba^{2+}不被硫酸盐所沉淀；若将pH调至5，Ba^{2+}即从Ba-EDTA配合物中释放出来，而Ba^{2+}与硫酸盐可形成沉淀。

2. 置换反应

这种方法是加入与掩蔽剂生成稳定络合物的解蔽剂，将被掩蔽的离子置换出来而达到解蔽的目的。例如，当二甲酚橙和Zr^{4+}（或Hf^{4+}）的显色反应被氟化物掩蔽时，加入铍或大量的铝，便能将Zr^{4+}（Hf^{4+}）置换出来，恢复Zr^{4+}（或Hf^{4+}）与二甲酚橙的显色反应。

3. 改变被掩蔽物的价态

一种掩蔽剂常与处于某一价态的某种金属离子形成很稳定的配合物，但在其他价态则不然。因此利用被掩蔽物价态的变化可进行解蔽。例如，在酸性溶液中硫代硫酸盐可将Cu^{2+}还原为Cu^+，并与Cu^+形成稳定的配合物$[Cu_2(S_2O_3)_2]^{2-}$，因而可以阻止Cu^{2+}与PAN[1-(2-吡

啶偶氮)-2-萘酚]的反应。但碱化溶液时，此配合物很容易被氧化为不稳定的二价铜的配合物$[Cu(S_2O_3)_2]^{2-}$，因此当 pH>7 时，虽有硫代硫酸盐存在，Cu^{2+}也能与 PAN 发生反应。

4. 破坏或除去掩蔽剂

在某些情况下，掩蔽剂能用化学或物理的方法破坏或驱逐，从而消除掩蔽作用。例如，硫氰酸根能掩蔽 Hg^{2+}，使之成为 $Hg(SCN)_4^{2-}$。在碱性溶液中，用过氧化氢和加热的方法氧化掩蔽剂——硫氰酸根，可使被硫氰酸根掩蔽的金属离子 Hg^{2+}解蔽出来。又如，加入硫酸或高氯酸蒸干可以除去 HF、HCl、HBr 等挥发性的掩蔽剂，从而达到解蔽的目的。

四、掩蔽效力的判断

在实际分析工作中，分析体系往往是非常复杂的，要正确选择掩蔽剂，使之恰如其分地掩蔽干扰离子，而又不给被测离子带来影响，并不是容易的事情。往往需要从理论上进行初步推断，然后靠实验方法来解决。

下面以配合掩蔽为例，介绍一些比较简便的判别掩蔽效力的方法：

1. 根据掩蔽剂与被掩蔽离子所形成的配合物的稳定性判别

在讨论金属离子与配位剂之间成键强度的内在因素时，“软硬酸碱”规律是一个重要的原则。即硬酸与硬碱、软酸与软碱所形成的配合物，通常比硬酸与软碱、软酸与硬碱形成的配合物要稳定得多。

Lewis 定义：凡能给出电子对的物质，均可统称为碱；能够接受电子对的物质，均可统称为酸。按此定义，所有配位体都可称为碱；而所有金属离子则可统称为酸。表 5-16 列举了作硬酸和软酸的金属离子，表 5-17 列举作为硬碱、中间碱和软碱的配位体。根据“软硬酸碱”原则可以定性判别配合掩蔽剂的掩蔽能力。但例外的情况也常有发生。

表 5-16 作为硬酸和软酸的金属离子

硬　　酸	居　间　酸	软　　酸
H^+、Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+ Be^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+} Al^{3+}、Sc^{3+}、Y^{3+}、La^{3+}、Ga^{3+}、In^{3+} Si^{4+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}、Th^{4+}、U^{4+} VO^{2+}、As^{3+} Cr^{3+}、MoO^{3+} Mn^{2+} Fe^{3+}、Co^{3+} 稀土金属离子	Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+} Cu^{2+}、Zn^{2+} Ru^{2+}、Rh^{3+}、Os^{2+}、Ir^{3+} Sn^{2+}、Pb^{2+} Sb^{3+}、Bi^{3+}	Cu^+、Ag^+、Au^+ Cd^{2+}、Hg^{2+}、Hg^+ Tl^+、Tl^{3+} Pd^{2+}、Pt^{2+}、Pt^{4+}

表 5-17 作为硬碱和软碱的配位体

硬　　碱	居　间　碱	软　　碱
H_2O、OH^-、F^-、Cl^-、SO_4^{2-} CO_3^{2-}、NO_3^-、PO_4^{3-}、$RCOO^-$ RO^-、ROH、R_2O	Br^-、NO_2^-、SO_3^{2-}、N_3^- NH_2、N_2H_4、RNH_2 吡啶、苯胺	I^-、CN^-、SCN^-、$S_2O_3^{2-}$ RS^-、RSH、R_2S、R_3P、 $(RO)_3P$

2. 掩蔽效力的定量判别

设 M、N 分别为被测离子和干扰离子，分析反应的主试剂为 Y、M、N 与 Y 都能形成 1∶1 的配合物：

$$M + Y \rightleftharpoons MY$$

$$N + Y \rightleftharpoons NY$$

配合物 MY、NY 的稳定常数分别为 K_{MY}、K_{NY}。当 K_{NY}与 K_{MY}相差不大，或 K_{NY}比 K_{MY}大时，干扰离子对测定有影响。为了消除干扰，加入配位掩蔽剂 A，此时，发生下列反应：

$$N + Y \rightleftharpoons NY$$

$$\downarrow A$$

$$NA$$

在此条件下，干扰离子与主试剂 Y 反应的配合物条件稳定常数 K'_{NY}有以下关系：

$$\lg K'_{NY} = \lg K_{NY} - \lg \alpha_{N(A)} \tag{5-50}$$

由此可见，掩蔽法的实质是降低干扰离子与主试剂反应的配合物的条件稳定常数。而且，$\lg \alpha_{N(A)}$值越大，条件稳定常数降低得越多，掩蔽效率也越高，所以又称 $\lg \alpha_{N(A)}$为掩蔽指数。

选择掩蔽剂 A 时，要求干扰离子与 A 生成稳定的配合物，但掩蔽剂 A 也可能与被测离子 M 发生反应，因此这需考虑掩蔽剂对被测离子的影响。要求掩蔽剂 A 与被测离子 M 的配合物稳定常数充分的小。例如，等物质量浓度的 M 和 N 溶液中，加入相同浓度的掩蔽剂 A，假设有 99%的 N 与 A 配合，而只有 1%的 M 与 A 配合，则：

$$[NA] : [MA] = 99 : 1$$

$$[N] : [M] = 1 : 99$$

所以，$\dfrac{K_{NA}}{K_{MA}} = \dfrac{[NA][M][A]}{[N][A][MA]} = \dfrac{[M][NA]}{[N][MA]} = \dfrac{99 \times 99}{1 \times 1} \approx 10^4$

即掩蔽剂与 M、N 形成的两种配合物稳定常数应相差 10000 倍。

五、掩蔽剂的选择及常用的掩蔽剂和解蔽剂

1. 对掩蔽剂的要求

优良的掩蔽剂应具备下述条件：

(1) 掩蔽效率高，而且不影响待测组分的测定；

(2) 掩蔽反应的速度较快；

(3) 掩蔽产物最好是无色的或浅色的；

(4) 掩蔽剂稳定、低毒、价廉。

2. 常用的掩蔽剂

常用的掩蔽剂可分有机掩蔽剂与无机掩蔽剂两大类。

有机掩蔽剂按其与金属离子键合原子不同又可分为以下几类：

(1) “氧氧”型：这类掩蔽剂主要包括羧酸类（醋酸、草酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸等）、多元醇、β-二酮类等。这类掩蔽剂广泛用于中性和微酸性溶液中。但在较高的 pH 值时，它们的配位能力更强。这类掩蔽剂中，应用最广的是羧酸类。柠檬酸盐和酒石酸盐的掩蔽作用主要是阻止高价金属离子的氢氧化物在碱性溶液中析出沉淀。如铝、铬、铁、钛、锑、锆和铍等等。柠檬酸盐的金属配合物比相应的酒石酸盐金属配合物要稳定得多。但在碱性介质中，酒石酸的配合能力较强。在 pH6—10 时，1mol·l^{-1}的柠檬酸盐可阻止 $CaCO_3$、$CaSO_4$ 或 MgF_2 沉淀。在 pH6.5—7.5 时，可掩蔽铋、铬、铁、钼、铌、锑、锡、钽、钍、钛、铀、钨和锆高价离子。用它在氨性溶液中掩蔽 Mn^{2+}时，必须有抗坏血酸或盐酸羟胺之类的还原剂存在，避免 Mn^{2+}被空气氧化成较高的价态而引起干扰。酒石酸的作用与之相似。

草酸盐在稀碱溶液中对 Al^{3+}、Fe^{3+}、Mn^{3+}、Th^{4+}的掩蔽作用比柠檬酸盐强。用草酸掩蔽锆也是比较理想的。

乙酰丙酮属于 β-二酮类含氧掩蔽剂。它的最大掩蔽效力是在 pH>9 时。但乙酰丙酮在碱性溶液中不稳定，所以常在酸性或近中性溶液中使用。pH 约等于 7 时，0.1mol·l^{-1}的乙酰丙酮可掩蔽 Al^{3+}、Fe^{3+}、Ga^{3+}、Hf^{4+}、Th^{4+}、U^{4+}、Zr^{4+}、Be^{2+}。在酸性介质中可掩蔽 M。

(2)“氮氮”型：多胺类“氮氮”型掩蔽剂（如乙二胺、二乙四胺等），由于其 pK 值较高，所以，一般只在 pH9.5 以上才获得最大掩蔽效力。因此，在使用时必须考虑到金属离子的水解作用。

“氮氮”型的邻二氮菲和 2，2′-联吡啶，特别是前者，近年来用作掩蔽剂获得了相当的重视。因其 pK 值较低，故可在酸性环境中使用。在 pH5.5 介质中，用 EDTA 滴定时，邻二氮菲可以有效地掩蔽少量的 Cd^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Mn^{2+}。有趣的是，在配位滴定中，少量的邻二氮菲还可克服铜、钴、铅等金属离子对二甲酚橙指示剂的“封闭”作用。

(3)“硫硫”型：这类掩蔽剂最重要的要数二巯基丙醇。在氨性溶液中它能掩蔽 Ag^{+}、Sb^{3+}、Sn^{2+}、As^{3+}、Bi^{3+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}等多种金属离子，但二巯基丙醇与 Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}等离子形成的配合物具有较深的颜色。此试剂较贵，且有恶臭，所以使用巯基乙酸较多。

(4)“氮氧”型：这类掩蔽剂包括氨基酸类、甘氨酸、三乙醇胺以及氨基多羧酸类。其中较重要的是氨基多羧酸类。

EDTA 作为此类掩蔽剂中杰出的代表，它具有广泛的应用。

三乙醇胺也是此类掩蔽剂中常用的试剂之一。可用于配合滴定中阻止少量 Fe^{3+}、Al^{3+}、Mn^{2+}沉淀。使用时最好是在酸性介质中先加入三乙醇胺，然后再提高 pH 值，这样可以避免形成难溶的胶质沉淀。当用三乙醇胺的浓氨性溶液掩蔽 Fe^{3+}时，由于产生胶状氢氧化铁而使溶液经常出现黄色或棕色。如果将欲滴定的部分 EDTA 与三乙醇胺一道加入微酸性溶液中，随后再加氨水或碱，则溶液几乎无色。三乙醇胺还可在滴定 Ca^{2+}、Mg^{2+}时作 Bi^{3+}的掩蔽剂。在有三乙醇胺存在时，以 H_2O_2 氧化 Co^{2+}为 Co^{3+}，则可在浓氨溶液中直接用 EDTA 滴定 Ni^{2+}。三乙醇胺的钴、铜、锰配合物有颜色。

(5)“硫氧”型：这类掩蔽剂中常见的是巯基乙酸，在氨性介质中，它可与 Ag^{+}、Bi^{3+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Sn^{2+}、Tl^{3+}等离子生成稳定的无色或浅色配合物，与 Co^{2+}、Ni^{2+}形成深色配合物。往往用巯基乙酸代替剧毒的氰化物使用，它比二巯基丙醇稳定，价格较低，因此应用较二巯基丙醇广泛。

(6)“硫氮”型：这类掩蔽剂有硫脲、氨基硫脲、双硫腙、半胱氨酸等。

硫脲和氨基硫脲对铜、汞的掩蔽有特效。硫脲常用在强酸性介质中掩蔽 Cu^{2+}，也可用于 Tl^{3+}的掩蔽。

巯代乙醇胺在 pH10 左右对 Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}的掩蔽十分有效，而且无色无毒。

双硫腙与很多金属离子都有强的配位能力，但多数都有较深的颜色。

常见的无机掩蔽剂有以下几类：

(1) 氰化物：氰化物的强掩蔽效力是众所周知的，它与碱土、稀土和高价阳离子配合倾向很小，但与周期表 I B 族、II B 族、VIII族元素所形成的配合物都很稳定。它致命的弱点是有剧毒。为了避免生成氢氰酸，常在碱性、氨性介质中使用。

(2) 卤化物：卤离子作为掩蔽剂的一大特点是除强酸中 F^- 以外，其掩蔽效力与溶液 pH 无关（CNS^- 具有同样性质）。F^- 能掩蔽如 Al^{3+}、Fe^{3+}、Ge^{4+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}、Th^{4+}、Sb^{5+}、Sn^{4+}、Ti^{4+}和稀土（pH5—5.5 时）的高价阳离子，以及 Ca^{2+}与 Mg^{2+}。因 KF 溶解度不大，所以有人用 K_2CO_3 与 NH_4F 混合使用。

Cl^-、I^-常限于掩蔽铜、汞、银等金属离子，在 pH1.3—1.4 时，25%的 NH_4Cl 热溶液可掩蔽大量的 In^{3+}。

(3) 其他无机离子：CO_3^{2-} 能用于 pH8－10.5，用 EDTA 滴 Zn 时掩蔽铀（Ⅵ）。

OH^-常在强碱性溶液中借生成铝酸盐、铅酸盐和锌酸盐而掩蔽铝、铅、锌等离子。降低 pH 时即可解蔽。

PO_4^{3-} 可掩蔽 Fe^{3+}、Ce^{4+}等离子。

焦磷酸盐在 pH8 时，可掩蔽 Fe^{3+}、Al^{3-}、Cr^{3+}。

SO_4^{2-} 在 pH≤2 时，可掩蔽 Th^{4+}；pH4--5 时，可掩蔽 Ti^{4+}。

$S_2O_3^{2-}$ 可掩蔽 Cu^{2+}、Hg^{2+}、Pt^{4+}、Tl^{3+}。

氨水在 pH>10 时，是 Cu^{2+}、Hg^{2+}、Tl^{3+}、Ag^+、Zn^{2+}、Ni^{2+}、Cd^{2+}和 Co^{3+}的有用的掩蔽剂。

3. *常见掩蔽剂和解蔽剂*

常见的掩蔽剂及某些解蔽剂的主要应用举例见附录。

主要参考文献

[1] J. Minczewski, J. Chwastowska and R. Dybczynski, Translation Editor: Mary R. Masson, First published in 1982 by Ellis horwood Limited, Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis.

[2] 王应玮、梁树权，分析化学中的分离方法，科学出版社，1985.

[3] 罗镇光，分离技术导论，武汉大学出版社，1990.

[4] 秦启宗等，化学分离法，原子能出版社，1984.

[5] 徐光宪等，萃取化学原理，上海科学技术出版社，1984.

[6] 程介克、刘锦春，无机色谱分析，分析试验室，1989，8(4)，18—34.

[7] 张鹤，岩石矿物分析，地质出版社，1986.

第六章　硅酸盐岩石分析

§6-1　概　　述

一、硅酸盐在自然界的存在

地球的外壳，主要由硅酸盐岩石组成。按质量计，地壳组成的85%以上都是硅酸盐。

硅酸盐类的矿物在自然界分布非常广泛，它们是火成岩、沉积岩、变质岩的主要组成部分。硅酸盐中由于硅氧四面体以不同的方式结合，形成了种类繁多的硅酸盐类矿物，已知的硅酸盐类矿物不下800种，约占已知矿物种类的1/3。

按二氧化硅的含量不同，硅酸岩岩石可分为酸性岩、中性岩、基性岩和超基性岩。

1. 酸性岩

酸性岩中SiO_2的含量大于65%，为硅酸过饱和岩石。其中含有过量的以石英形式或以无定形存在的二氧化硅。主要岩石有花岗岩、流纹岩、石英斑岩等。对含SiO_2大于78%的富含石英的硅酸高度饱和的岩石，如细晶花岗岩、石英岩等，有人主张另划一类为超酸性岩。

2. 中性岩

中性岩中二氧化硅全部结合成硅酸盐形式。SiO_2含量为52%—65%。主要岩石有闪长岩、闪长斑岩、安山岩等。

3. 基性岩

基性岩中二氧化硅含量不饱和，SiO_2含量为45%—52%。主要岩石有辉长岩、辉绿岩、玄武岩等。

4. 超基性岩

超基性岩中二氧化硅含量很不饱和，SiO_2含量低于45%。主要岩石有橄榄岩、辉岩、角闪岩等。

按SiO_2含量划分，粘土和黄土也属硅酸盐岩石范畴。在以上几类岩石中，除SiO_2含量以外，其他金属氧化物含量也有明显的变化。在酸性岩中，Al_2O_3的含量约为10%—16%，钾、钠氧化物的含量约为7%—8%，钛含量不高，碱土金属含量较低，铬、镍、锰通常不存在。中性岩中含有较高的铝和碱金属、碱土金属的含量亦较高。在基性和超基性岩中，钙和镁含量较高，并含有镍、铬和亚铁，钒常存在于基性或超基性岩石中，锶、钡则常存在于中性或酸性岩石中。

二、硅酸盐岩石的成分

硅酸盐岩石和矿物的种类很多，其化学组成也各不相同，周期表中的大部分天然元素几乎都可能存在于其中。组成硅酸盐矿物和岩石的成分中最主要的元素是氧、硅、铝、铁、钙、

表 6-1 硅酸盐岩石和硅酸盐矿物中基本成分和浓度范围

成 分	浓度(%)	成 分	浓度(%)
SiO_2	30--80	H_2O	0—10
Al_2O_3	0--30	TiO_2	0--5
Fe_2O_3	0--10	P_2O_5	0—1.5
FeO	0—10	MnO	0—1
MgO	0—50	CO_2	0—2
CaO	0—20	F	0--3
Na_2O	0--15	S	0--1
K_2O	0--15		

本表摘自：S. Abbey，Reviews in Analytical Chemistry，1977，3，183。

镁、钠、钾，其次是锰、钛、硼、锆、锂、氢、氟等。各组分的含量变动很大，如表 6-1 所示。

1962 年我国黎彤、饶纪龙分析了数百个硅酸盐岩石（岩浆岩）试样，它们的平均化学组成为（以百分含量表示）：

SiO_2	60.76	Al_2O_3	14.82	Fe_2O_3	2.63
FeO	4.11	MgO	3.70	CaO	4.54
Na_2O	3.49	K_2O	2.98	H_2O^+	1.05
TiO_2	1.00	P_2O_5	0.35	MnO	0.14
CO_2	0.43				

三、硅酸盐分析项目

在地质工作中，经常要求进行岩石组分的全分析，其主要目的是为了了解岩石内部组分的含量变化，元素在地壳内的迁移情况和变化规律，岩浆的来源，阐明岩石的成因等问题。

在岩石中含量（以氧化物表示）超过 1%的成分称作“主成分”，含量在 0.01%至 1.00%之间成分，称作“次要成分”，低于 0.01%的成分称作“痕量元素”。通常的岩石全分析包括主成分和次要成分。

岩石的全分析项目一般为：SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、FeO、MgO、CaO、Na_2O、K_2O、H_2O^+、H_2O^-、TiO_2、P_2O_5、MnO、CO_2。

有时还要求测定 SO_3、Cl、F、SrO、BaO，或者还要求测定痕量元素：B、V、Cr、Ni、Co 等。

§6-2 硅酸盐岩石试样的分解

一、氢氟酸分解

氢氟酸与二氧化硅作用生成挥发性的化合物四氟化硅或氟硅酸，所以氢氟酸是分解硅酸

盐试样十分有效的试剂，大多数硅酸盐岩石矿物试样均能被氢氟酸分解。氟化物存在对某些元素测定有干扰，故在试样分解后，应将氟除去。为此，常将氢氟酸与其他无机酸混合使用，特别是高沸点的无机酸，加热蒸发时可以除去氢氟酸。

氢氟酸-硝酸分解样品，可促使样品中硫化物、有机物、亚铁和其他还原物质氧化。

氢氟酸-硫酸分解样品，溶样温度较高，试样易分解完全。硫酸蒸发冒烟温度高，可以彻底除尽氢氟酸。但是，如果试样中碱土金属和铅的含量较高时，因硫酸存在，会与这些金属离子形成难溶的硫酸盐，给以后的分析带来麻烦。铝与铁的硫酸盐，在冒烟的温度过高时，也会脱水，形成难溶解的物质。

氢氟酸-高氯酸分解样品，试样分解较完全。由于溶液蒸发冒烟温度较硫酸冒烟的温度低，残渣不易跳溅损失。金属的高氯酸盐大多易溶于水，但钾、铷、铯的高氯酸盐水溶性较小，所以在测钾、铷、铯时，不应使用高氯酸。使用氢氟酸-高氯酸溶样时要注意安全，一般先加硝酸，氧化试样中的还原性物质，再加高氯酸，使用高氯酸溶样的通风管道需注意定期用水冲洗。

此外，使用氢氟酸-硫酸或氢氟酸-高氯酸分解硅酸盐试样时，由于硫酸或高氯酸存在，可使钛、锆、铌、钽等转化为硫酸盐或高氯酸盐，以防止这些元素生成氟化物部分挥发损失。

用氢氟酸分解试样，可在铂坩埚或聚四氟乙烯塑料坩埚中进行，也可用聚四氟乙烯塑料容器进行高压封闭溶样或用聚碳酸酯塑料容器进行低压溶样，此时硅不会形成易挥发的物质而保留在溶液中。

二、无水碳酸钠熔融分解

无水碳酸钠与硅酸盐共熔时发生复分解反应，生成易溶性的硅酸钠、铝酸钠、铬酸钠、锰酸钠、磷酸钠等盐类，经盐酸酸化后，得到硅酸和金属氯化物。

熔样时，熔剂的用量取决于岩石的性质，如为酸性岩，熔剂用量约为试样的 5—6 倍，如为基性岩石，则需增加熔剂用量。熔样前先将试样与熔剂仔细混匀，并在表面覆盖一层熔剂，然后逐渐升温，一般在 950—1000℃熔融 30—40 分钟。分解时使用铂坩埚。使用铂坩埚时，一定要遵守铂器皿使用规则。含重金属的试样不能直接在铂坩埚中熔融，以免损坏坩埚。遇此情况，先用王水处理试样，分解重金属并洗净王水后，将其不溶残渣进行熔融。

三、氢氧化钠（钾）熔融分解

氢氧化钠、氢氧化钾分解硅酸盐岩石试样能力较强，石英也能与之迅速作用，生成可溶性硅酸盐。氢氧化钠、氢氧化钾熔点均较低，可在较低温度（500—600℃）下分解试样。但由于分解温度较低，有些难分解的样品分解不完全，为了提高分解能力，有时加入少量过氧化钠共熔。通常用镍、铁、银或石墨坩埚在 600℃左右熔融 15 分钟。试样与熔剂的比例为 1∶8—1∶10。若用银坩埚熔样，会引入少量 Ag^+，重量法测 SiO_2 时，AgCl 会玷污沉淀，可采用较浓的盐酸洗涤沉淀，使银形成银氯配离子而除去。

四、过氧化钠熔融分解

过氧化钠是一种强氧化性的碱性熔剂，分解硅酸盐岩石样能力极强，许多较难被酸或其他熔剂分解的硅酸盐矿物，如锡石、铬铁矿等，都能被过氧化钠分解，用过氧化钠熔融分解样品时，能将一些元素的低价化合物氧化为高价状态。如铬被氧化为六价，硫化物、砷化物

被氧化为硫酸盐、砷酸盐。

试样与熔剂以1∶6—1∶8的质量比在铁、镍、刚玉坩埚中进行熔样。熔样温度650—700℃，熔融10—15分钟。熔样时对坩埚侵蚀严重，因此常采用过氧化钠与碳酸钠或氢氧化钠混合物熔融分解，或采用过氧化钠低温烧结分解法，以减轻对坩埚的侵蚀。烧结温度控制在540℃以下时，对铂坩埚损耗较小。

过氧化钠虽然有很强的氧化能力和分解效力，但因它强烈侵蚀坩埚带入大量杂质给分析造成不便，又因过氧化钠本身纯度不高，所以在全分析中不常使用。

五、偏硼酸锂等含锂硼酸盐熔融分解

锂盐熔剂分解试样最大的优点，是可以在制备液中测定钾和钠。

偏硼酸锂为非氧化性酸性熔剂，熔融分解时，可在铂坩埚中进行，900—1000℃熔融15分钟。偏硼酸锂熔融的缺点是熔融后熔块不易提取。

锂盐熔剂只含有原子序数低的元素，所以，试样熔融分解后的熔块，可以直接进行X-射线荧光分析。把熔块研成粉末，可直接进行发射光谱分析。

六、焦硫酸钾熔融分解

焦硫酸钾为酸性熔剂，不能直接用来分解硅酸盐岩石试样，而多是用来熔融氢氟酸处理后或碳酸钠熔融后的残渣以及灼烧后的二三氧化物沉淀。熔融反应在瓷坩埚中进行。

§6-3 硅酸盐分析系统

硅酸盐岩石分析中，需要测定的项目比较多，在多年的分析工作中，人们设计了不同的分析系统，努力做到同一份称样中，通过试样分解、分离、掩蔽等手续，测定多种组分。

已有的分析系统很多，以下介绍经典分析系统、碱熔系统和酸溶系统。

经典分析系统基本是在重量法的基础上设计的，分析过程对干扰物质进行了完善的分离，尽管分离和测定方法操作费时，分离效果不尽完善，但有的方法仍是至今还在使用和易于掌握且有成效的分析分离手段。目前的所谓经典系统已在原有的基础上进行了改进，增加了重量法以外的其他化学分析法。图6-1列举出经典分析系统中的一种方案。

试样用无水碳酸钠在铂坩埚中熔融分解，熔块用水提取，盐酸酸化，两次盐酸蒸干，脱水，灼烧，称重，再用氢氟酸-硫酸处理，使硅形成SiF_4逸去，根据损失的量确定SiO_2的含量。残渣用$K_2S_2O_7$熔融处理，水提取后，合并于滤液中。

将上述滤液用氨水沉淀，使Ca^{2+}、Mg^{2+}与铁、铝、钛等氢氧化物分离。用盐酸熔解沉淀，分别用磺基水杨酸光度法测定铁，用双氧水光度法测定钛，用EDTA-KF置换返滴定法测定铝。较早期的经典方法用重量法测定氨水沉淀后的二三氧化物*总量，然后测定铁与钛，用二三氧化物与铁、钛的差减法得到铝的结果。

在分离二三氧化物后的滤液中加入草酸铵，使钙以草酸钙沉淀，灼烧成氧化钙后，用重量法测定氧化钙。在分离草酸钙的滤液中，用磷酸氢二铵沉淀镁，灼烧成焦磷酸镁的形式，用重量法测定。

---

* 二三氧化物主要为铁和铝，其次是钛、磷、铬、钒以及稀土元素的氧化物。

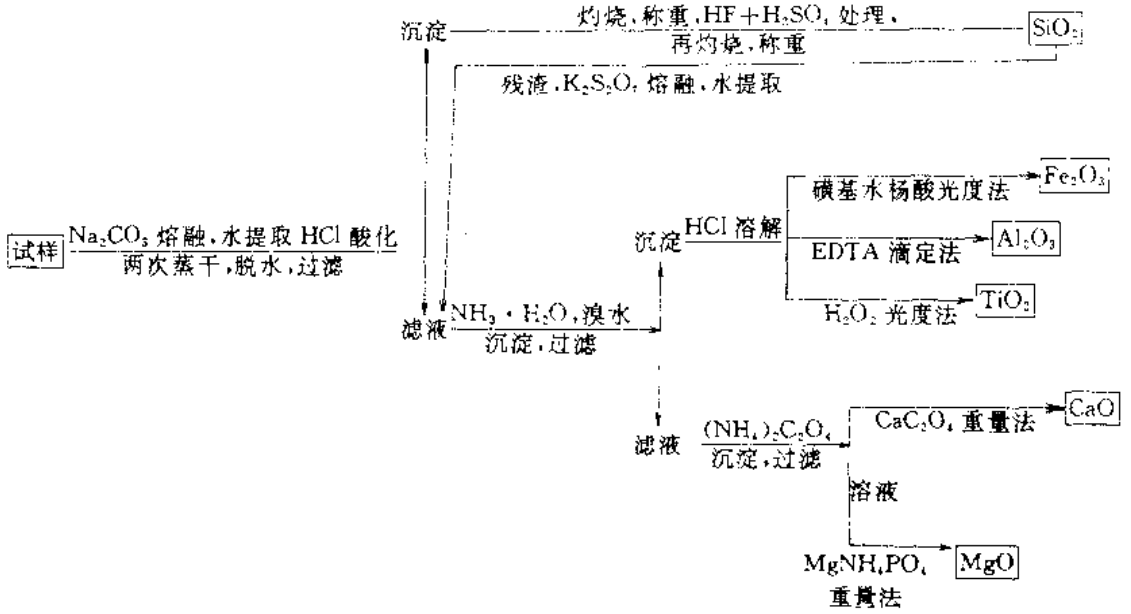


图 6-1　经典系统分析流程

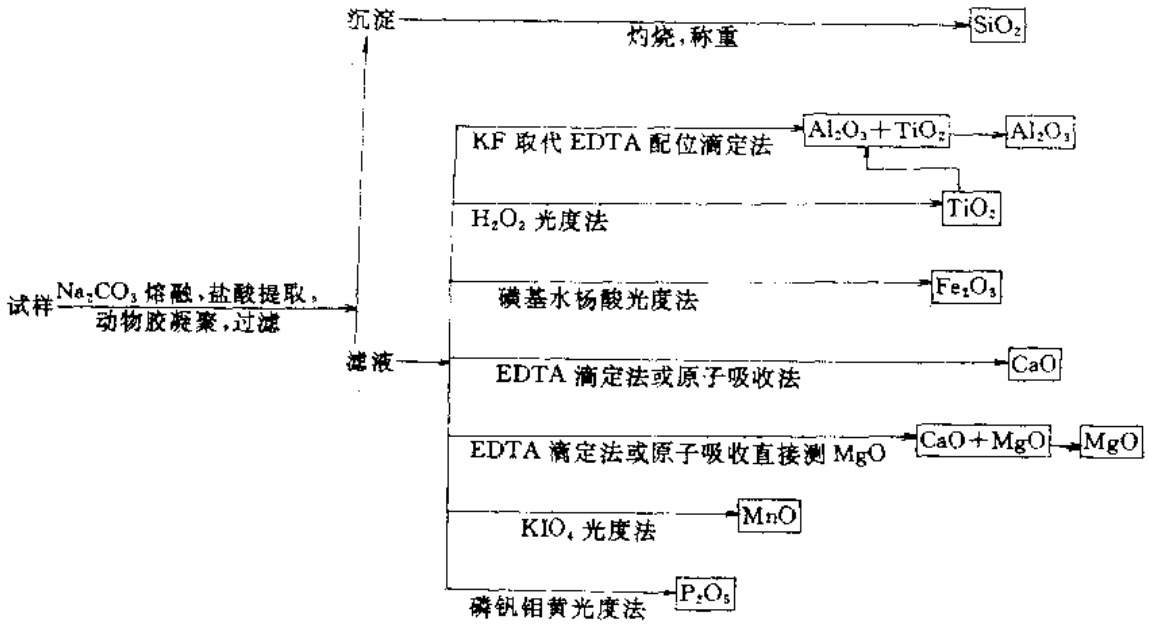


图 6-2　碳酸钠熔融快速分析系统

碱熔分析系统又分为碳酸钠熔融快速分析系统(见图 6-2)和氢氧化钠(钾)熔融或过氧化钠烧结快速分析系统(见图 6-3)。酸溶分析系统见图 6-4。

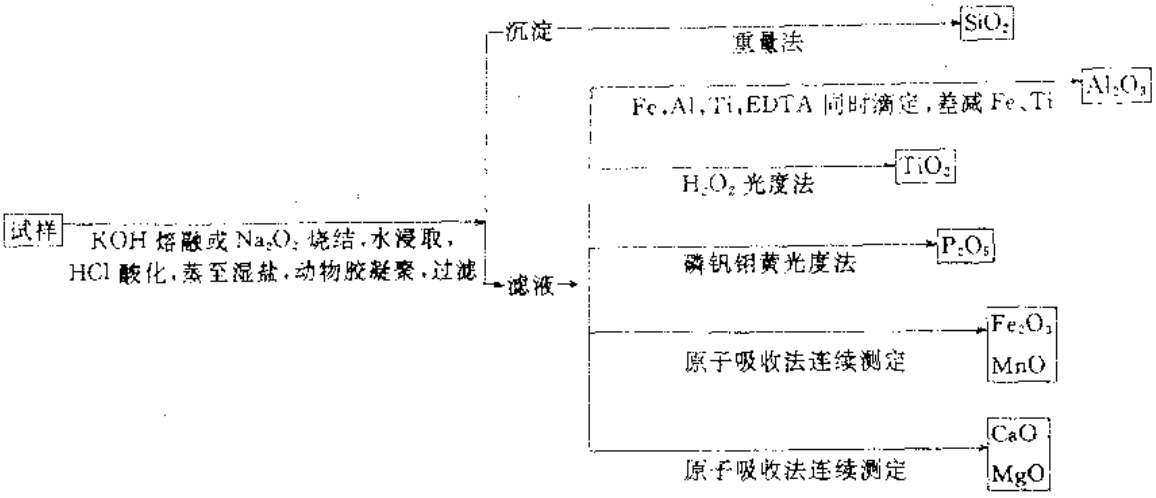


图 6-3　氢氧化钾熔融或过氧化氢烧结快速分析系统

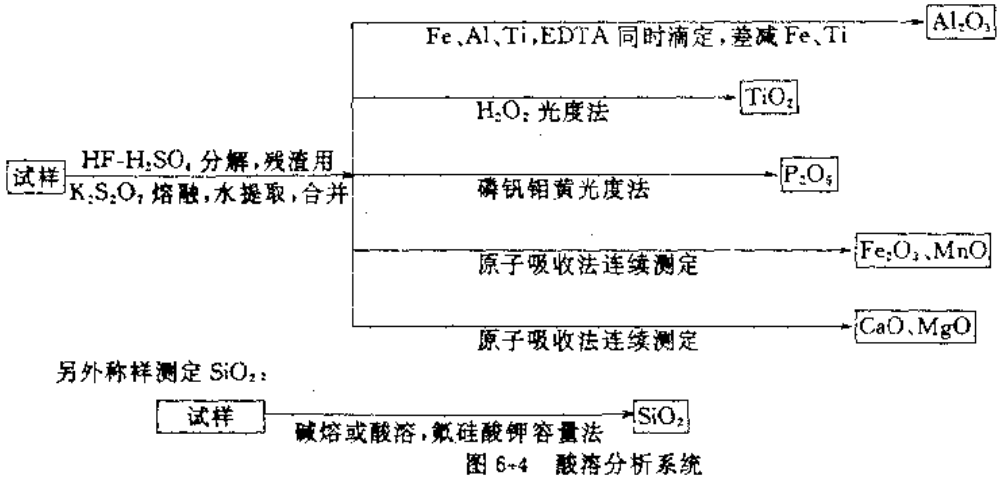


图 6-4　酸溶分析系统

§6-4　硅酸盐岩石主要项目的化学分析方法

一、二氧化硅

硅酸盐岩石中二氧化硅的测定方法很多，经典的方法是两次盐酸蒸干脱水重量法，为了提高分析速度，目前常采用动物胶凝聚重量法、聚环氧乙烷重量法和氟硅酸钾滴定法。此外，还有适用于高含量二氧化硅试样的氢氟酸挥发重量法，适用于测定滤液中微量硅的硅钼蓝光度法和 X-射线荧光光谱法等。

本节介绍两次盐酸蒸干脱水重量法、动物胶凝聚重量法、聚环氧乙烷重量法及硅钼蓝光度法。

1. 二次蒸干脱水重量法

硅酸盐矿物和岩石试样与无水碳酸钠熔剂混合后，在 950—1000℃熔融分解，试样中硅酸

盐全部转变为硅酸钠：

$$KAlSi_3O_8+3Na_2CO_3 \xlongequal{} 3Na_2SiO_3+KAlO_2+3CO_2$$

熔块用水提取，盐酸酸化后，硅酸钠转变为不易离解的偏硅酸和金属氯化物：

$$Na_2SiO_3+2HCl \xlongequal{} H_2SiO_3+2NaCl$$

$$KAlO_2+4HCl \xlongequal{} KCl+AlCl_3+2H_2O$$

溶解以后所形成的硅酸，一部分成白色片状的水凝胶析出，一部分则成水溶胶，以胶体状态留在溶液里。同时也有一部分以分子溶解状态存在，但这些单分子的硅酸，或快或慢地进行聚合作用，变成溶胶状态。

硅酸溶胶胶粒带有负电荷，是由于胶粒本身的表面层的电离而产生的。胶核$(SiO_2)_m$表面的SiO_2分子与水分子作用，生成H_2SiO_3分子，部分H_2SiO_3分子离解生成SiO_3^{2-}，而这些SiO_3^{2-}又吸附在胶粒的表面，使胶粒带负电荷(见图6-5)。设离解的H_2SiO_3为n个分子，则会产生n个SiO_3^{2-}和$2n$个H^+，这$2n$个H^+中有$2(n-x)$个处于吸附层内与胶核构成胶体粒子，其余$2x$个则分布在扩散层中，其结构示意如图6-6所示。

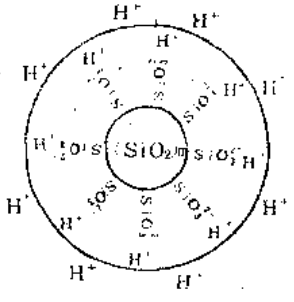


图6-5 硅酸胶团的结构

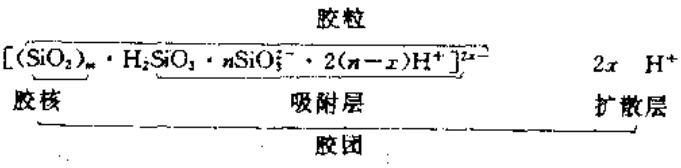


图6-6 硅酸胶团结构示意图

硅酸溶胶胶粒均带有负电荷，同性电荷相互排斥，降低了胶粒互相碰撞结合成较大颗粒的可能性。同时，硅酸溶胶是亲水性胶体，在胶体微粒周围形成紧密的水化外壳，也阻碍着微粒互相结合成较大的颗粒。因此硅酸可以形成较稳定的胶体溶液。

破坏水化外壳和加入强电解质或带有相反电荷的胶体，都可以促使硅酸胶体微粒凝聚。一次蒸干脱水只能沉淀二氧化硅97—99%，因此需将分离硅酸后的滤液进行第二次蒸干脱水。此时，滤液中残余的二氧化硅少于1mg。

蒸干脱水必须在酸性介质中进行，以免生成难溶的盐类或金属氧化物。通常使用盐酸介质。

蒸干脱水应在105—110℃，时间以1小时为宜。温度太低或时间过短，硅酸脱水不完全；温度太高或时间过长，硅酸易被许多杂质玷污，另一方面会形成可溶性的硅酸镁，在以后用盐酸洗涤沉淀时，又复溶解。这些因素都将影响二氧化硅的结果。

硅酸沉淀具有较强烈的吸附能力，脱水后析出的硅酸总夹带有铁、铝、钛等杂质，用热的稀盐酸溶液洗涤沉淀，可将大部分杂质洗涤除去。然后，再用热水洗涤沉淀中存在的氯离子。

洗涤沉淀的过程中，会有极少量硅酸沉淀复溶，因此洗涤操作要迅速，洗涤液用量不要过大。

洗涤结束后，将硅酸沉淀连同滤纸一起放入铂坩埚内，低温灰化。由于二氧化硅粉末在干燥状态时很轻，在灰化时应防止滤纸突然燃烧，以免二氧化硅微粒随气流逸出坩埚。同时，灰化

时氧气供应要充分，温度不宜升得过快，否则会有部分滤纸变成碳素，以后虽经强烈灼烧，也难以除去，致使二氧化硅结果偏高。

灰化后，升温至 1000—1100℃灼烧沉淀达到恒重。

二次盐酸蒸干脱水法得到的硅酸沉淀，经过滤、洗涤、灰化、灼烧后，仍会有少量杂质存在。杂质主要是铁、铝和钛的氧化物。因此，灼烧过的二氧化硅沉淀还需用硫酸和氢氟酸处理，加热使硅在氢氟酸作用下转变为四氟化硅而挥发逸去。

用氢氟酸处理二氧化硅时，加入硫酸有以下作用：

(1)防止生成的四氟化硅水解；

(2)使钛、锆、铌、钽等转变为硫酸盐，而不致因形成沸点较低的氟化物而挥发逸去；

(3)使 F^- 在酸性介质中形成氟化氢挥发除去。

氢氟酸、硫酸处理后的残渣经灼烧至恒重，减轻的重量则是纯二氧化硅的重量。残渣用焦硫酸钾熔融，用水提取，将溶液合并于二氧化硅的滤液中。

在分离硅酸时，尚有极少量可溶性硅酸进入滤液。因此，在精密分析时，可用分光光度法测定滤液中二氧化硅的含量，与重量法测得的二氧化硅合并。

当试样中含氟高于 0.3%时，对盐酸脱水蒸干法测定二氧化硅有影响，可在试样分解后的提取液中加入硼酸，使氟结合成 HBF_4，在以后蒸发溶液时，氟以 BF_3 形式逸去，不影响测定。

$$2H_2F_2+H_3BO_3 \longrightarrow HBF_4+3H_2O$$

$$2HBF_4 \longrightarrow H_2F_2\uparrow+2BF_3\uparrow$$

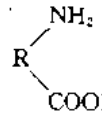
但溶液中过剩的硼会影响测定，因在硅酸脱水时，会有部分硼成硼酸状态混入硅酸沉淀中，灼烧时成为三氧化二硼。当用硫酸和氢氟酸处理时，三氧化二硼生成 BF_3 逸去，致使二氧化硅结果偏高。故需在沉淀灼烧后，用甲醇处理，使硼全部生成易挥发的硼酸甲酯逸去。

$$H_3BO_3+3CH_3OH \longrightarrow B(OCH_3)_3+3H_2O$$

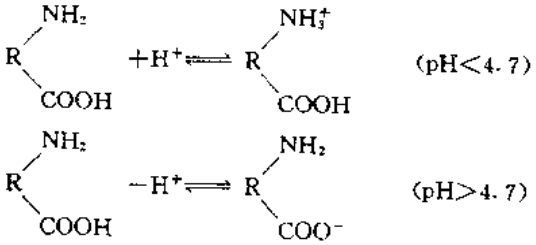
2. 动物胶凝聚重量法

二次蒸干脱水法是经典的测定二氧化硅的方法，虽然测得的结果准确，但二次蒸干脱水费时较长。若用动物胶作凝聚剂使硅酸沉淀，则只需将硅酸溶液一次蒸发至湿盐状，因而可以缩短分析时间。

动物胶是一种富含氨基酸的蛋白质，其结构可表示为：



在水中能形成胶体溶液。当溶液中 pH＞4.7 时，胶粒上的羧基离解而带负电荷；当溶液中 pH＜4.7 时，胶粒上的胺基能与 H^+ 结合而带正电荷。



当溶液 pH＝4.7 时，动物胶胶粒电荷为零，即体系处于等电态。

在较强的酸性溶液中，硅酸胶粒带负电荷，动物胶胶粒带正电荷。正负电荷相互吸引，发生

凝聚作用。此外，由于动物胶是一种亲水性很强的胶体，它能夺取硅酸胶粒周围的水分，破坏硅酸胶粒的水化外壳，促进硅酸凝聚。

硅酸凝聚的完全程度与凝聚时的酸度、温度及动物胶浓度有密切的关系。硅酸在浓的酸性溶液中，是一种聚合能力很强的胶体。动物胶也只有在 pH<4.7 的酸性溶液中才带有正电荷，因此凝聚必须在较浓的酸性溶液中进行。实验表明，凝聚时盐酸浓度 $c(HCl)$ 不应小于 8mol·l^{-1}。凝聚温度以 60—70℃为宜。因为温度过高时，动物胶在较强的盐酸溶液中会部分分解，而使凝聚能力减弱；温度过低时，动物胶夺取硅酸胶粒周围水分的能力减弱，硅胶颗粒碰撞的机会减少，从而使凝聚作用减缓。而且，温度过低时凝聚的硅酸会吸附较多的杂质而影响分析结果。凝聚时溶液中动物胶的浓度以 2.5—3.5mg·ml^{-1} 较为适宜。硅酸的浓度越大，越易于凝聚。因此，加入动物胶之前，先把溶液蒸发至湿盐状。加入动物胶后应充分搅拌，以使动物胶与硅酸凝聚作用加快。

硅酸凝聚后，加水溶解可溶性盐类时，加水量不宜过多，放置时间也不宜过长。因为凝聚的硅酸可能复溶。

动物胶水溶液不能长久放置，否则容易变成胶冻状或腐败变质，失去使硅酸凝聚的能力。一般应在临使用前配制。

动物胶凝聚法简便快速，但凝聚并不完全，二氧化硅的测定结果通常较两次盐酸脱水法略为偏低，对质量要求较严的分析，应回收滤液中可溶性的硅酸。

3. 聚环氧乙烷凝聚重量法

除前面叙述的动物胶为凝聚剂的方法以外，目前还有以聚环氧乙烷和以十六烷基三甲基溴化铵为凝聚剂的测定二氧化硅的方法。

用聚环氧乙烷为凝聚剂的重量法是快速而又准确的方法。含硅酸溶液不需蒸发至近干。溶液体积在 10—15ml 时，加入凝聚剂聚环氧乙烷，搅拌并放置 3—5min 即可过滤、洗涤、灼烧、称量二氧化硅的沉淀。二氧化硅回收率近 100%。凝聚时所需酸度范围较宽，可在 3—8mol·l^{-1} HCl 溶液中进行。滤液可用于铁、铝、钛、锰、钙、镁、磷等的测定。聚环氧乙烷的存在对测定无干扰。如需回收滤液中残留的硅酸，也不必破坏聚环氧乙烷，可直接用硅钼蓝光度法进行测定。

4. 硅钼蓝分光光度法

硅酸在酸性溶液中与钼酸铵生成黄色的可溶性的硅钼杂多酸 $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$，又称硅钼黄，可藉以进行硅的比色测定，简称为硅钼黄光度法。

$$H_4SiO_4+12H_2MoO_4 \rightleftharpoons H_8[Si(Mo_2O_7)_6]+10H_2O$$

但硅钼黄不够稳定，灵敏度也不够高。通常用还原剂将硅钼杂多酸还原为蓝色的硅钼杂多酸（简称硅钼蓝），再进行比色测定，这就是硅钼蓝光度法。

（1）显色条件的选择：硅酸在酸性溶液中能逐渐地聚合，以双分子聚合物、三分子聚合物等多种聚合状态存在。高聚合状态的硅酸不能与钼酸盐形成黄色硅钼杂多酸，仅单硅酸能与钼酸盐生成黄色硅钼杂多酸。因此，防止硅酸聚合是光度法测定二氧化硅的主要关键。

硅酸的聚合程度与溶液的酸度、温度、硅酸浓度及煮沸和放置时间有关。溶液的酸度越大，硅酸的浓度越高，加热煮沸和放置时间越长，则硅酸的聚合现象愈严重。

硅酸的浓度是对聚合程度影响最大的因素。因此，硅钼蓝光度法测定硅，多用于重量法测定二氧化硅后滤液中残留二氧化硅的回收测定。如用于岩石中含硅量的测定，则应减少取样量。

碱熔分解试样后，可采用返酸化的方法防止硅酸聚合，即将试样碱熔后的水浸取液倒入(1+1)或较稀的盐酸溶液中，使溶液pH在0.5—2之间，而不要用浓酸去酸化含硅的碱溶液，以避免溶液酸化过程中硅酸凝聚。

为了避免硅酸聚合成高聚合状态，也可以加入氟化物解聚。在酸性溶液中，氟化物可以使聚合硅酸变成氟硅配离子而解聚，然后再加入铝盐和钼酸铵，铝离子与氟离子形成配离子，硅充分转变成硅钼杂多酸。

黄色硅钼杂多酸有α-硅钼酸和β-硅钼酸两种形态，它们的吸光度差别较大，它们被还原成硅钼蓝后，吸光度差别也大。β-硅钼酸及其被还原成硅钼蓝后的灵敏度，都比α-硅钼酸高得多。α-硅钼酸和β-硅钼酸在溶液中的存在量，与溶液的酸度、温度和放置时间有关。在酸度较高的溶液中（pH1.0—1.8），硅酸与钼酸盐主要生成β-硅钼酸；在酸度较低的溶液中（pH3.8—4.8）主要生成α-硅钼酸；在pH1.8—3.8的溶液中则两种形态的硅钼酸都存在。在酸度较高的溶液中，β-硅钼酸可以迅速生成，但在室温下，会缓慢地、不可逆地转变成较稳定的α-硅钼酸。一般情况下，约需25—30h才能转变完全。增高温度可以加快转化速度，在100℃，只需30min即可转化完全。转化速度随溶液酸度的降低而增加，在pH3—4的情况下，30—60min即可全部转变成α-硅钼酸。

有资料介绍，在溶液中加入甲醇、乙醇、丙醇、丙酮等有机溶剂，可以提高β-硅钼酸的稳定性。丙酮还能增加它的吸光度，从而改善硅钼蓝光度法测定硅的显色效果。

在丙酮或乙醇存在的情况下，生成硅钼黄的酸度以$c(1/2H_2SO_4)=0.05—0.2mol\cdot l^{-1}$为宜。

用来还原硅钼黄为硅钼蓝的还原剂有：氯化亚锡、硫酸亚铁铵、抗坏血酸等等。

用抗坏血酸作还原剂时，还原时酸度以$c(1/2H_2SO_4)=0.36—7.2mol\cdot l^{-1}$为宜。酸度过低时，部分钼酸盐被还原。硅钼蓝对酸的适应性很强，加大酸度至8—9$mol\cdot l^{-1}$或稀释至0.1—0.2$mol\cdot l^{-1}$，都不会引起颜色的减褪。硅钼黄显色温度以室温20℃左右为宜；低于15℃时，需放置20—30min；15—25℃时需放置5—10min；高于25℃时放置3—5min即可。室温过低时，也可以在显色时加入沸水以提高温度。温度对硅钼蓝显色无影响，但温度低时反应较慢，一般加入还原剂后，放置5min可进行比色。

(2)干扰元素及其消除：PO_4^{3-}和AsO_4^{3-}与钼酸铵作用形成同样的黄色杂多酸，还原后也同样生成蓝色的杂多酸。Fe^{3+}存在时能与钼酸作用生成钼酸铁沉淀。增大还原时的酸度能消除磷和砷的干扰。还原酸度控制在4.5$mol\cdot l^{-1}$时，40μg P_2O_5或小于5mg的As（Ⅴ）不干扰测定，大于5mg的As（Ⅴ）则有影响。加入草酸能溶解钼酸铁沉淀。草酸根易使磷钼黄分解为$[MoO_3(C_2O_4)^{2-}]$，一般在10s左右就可分解完全。而硅钼黄比较稳定，一般在2min后才被分解。利用这一差异，可消除磷的干扰。故在加入草酸并摇动0.5—1min后，立即加入还原剂将硅钼黄还原。大于4mg的WO_4^{2-}，使结果偏低。

如有钛和锡存在，则由于生成硅钼黄时溶液酸度很低，会水解产生沉淀，带下部分硅酸而使结果偏低。用银坩埚熔矿时，还会带下一些银，微量银不影响测定，银量稍高时，胶态银会还原游离的钼酸而影响测定。可在加入钼酸铵后，滴加少量高锰酸钾溶液至呈微红色，以消除其干扰。氟量高时会腐蚀玻璃容器而使结果偏高，可加入硫酸铝消除其干扰。大量Cl^-使硅钼蓝颜色加深，大量NO_3^-使硅钼蓝颜色深度降低。

二、三氧化二铝

硅酸盐分析中，三氧化二铝的测定方法较多，主要有重量分析法，EDTA配位滴定法和

分光光度法。下面介绍氟化物取代 EDTA 配位滴定法与分光光度法。

1. 氟化物置换 EDTA 配位滴定法

Al^{3+} 与 EDTA 能形成十分稳定的无色配合物，但反应在室温下进行很慢，只有在沸腾时，才能较快的反应。在酸度不高时，Al^{3+} 容易水解，形成一系列多核羟基配合物：

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \xrightleftharpoons[-OH^-]{+OH^-} [Al(H_2O)_5OH]^{2+} \xrightleftharpoons[OH]{+OH^-} [Al_2(H_2O)_6(OH)_4]^{2+}$$

$$\xrightleftharpoons[-OH^-]{+OH^-} [Al_3(H_2O)_6(OH)_6]^{3+}$$

这些多核羟基配合物与 EDTA 反应缓慢，而且与 EDTA 形成的配合物组成比不定，无法定量测定，所以必须提高酸度以避免 Al^{3+} 的多核羟基配合物的形成。但是，加大酸度不利于 Al^{3+} 与 EDTA 的配位反应。此外，Al^{3+} 对二甲酚橙、铬黑 T 等指示剂有封闭作用，用 EDTA 直接滴定时，缺乏适当的指示剂。由于上述原因，EDTA 配位滴定法测 Al^{3+} 时，不能用直接滴定法，常用返滴定法，即在含 Al^{3+} 的试液中，加入过量的 EDTA，将溶液煮沸，使 EDTA 与 Al^{3+} 充分反应，然后用其他金属盐返滴定过量的 EDTA。因为 Fe^{3+}、Ti^{4+} 等离子干扰铝的测定，如不预先分离，所测得的结果是多元素的合量。因此采用氟化物置换法提高方法的选择性，即在试液中，加入过量的 EDTA 与 Al^{3+}、Fe^{3+}、Ti^{4+} 等配位用其他金属盐返滴定过量的 EDTA 后，再加入氟化物以置换 Al EDTA 配合物中的 EDTA，然后再用金属盐溶液滴定置换后释放出的 EDTA，从而测得铝的含量。此法选择性较高，但 Ti^{4+} 与 Al^{3+} 有相同的反应，故测定结果为铝、钛合量。此结果减去钛的含量得到铝的含量。

（1）酸度对 EDTA 与铝的配合反应的影响：Al^{3+} 与 EDTA 反应时，酸度过高，EDTA 配位能力减弱；酸度过低，虽然 EDTA 配位能力增强，但 Al^{3+} 会发生水解。

无论酸效应或水解效应，都会影响 Al^{3+} 与 EDTA 的配合，因此，Al^{3+} 与 EDTA 进行配合反应时，必须控制适当的酸度。根据计算，在 pH3－4 时，配合百分率最高。但为了返滴定剂中的金属离子与指示剂滴定时的需要，在返滴定法中，可将溶液 pH 值范围扩大至 pH6。

（2）返滴定剂的选择：用作返滴定剂的金属盐，其金属离子与 EDTA 配合物的稳定性应小于 Al^{3+} 与 EDTA 配合物的稳定性，但不能小于配位滴定的最低要求。Al^{3+}-EDTA 的稳定常数为 $10^{16.3}$，Co^{2+}-EDTA 的稳定常数为 $10^{16.31}$，Zn^{2+}-EDTA 的稳定常数为 $10^{16.50}$，Cd^{2+}-EDTA的稳定常数为 $10^{16.46}$，它们的稳定性虽较 Al^{3+}-EDTA 稍高，但由于 Al^{3+}-EDTA 的配合物惰性较强，不易为它们所取代，故可用作返滴定剂。特别是锌盐，是目前常用的返滴定剂。铅盐也常用作返滴定剂，滴定终点较锌盐敏锐，但在用氟化物置换滴定法测定铝时，在加入氟化物后，Pb^{2+} 会生成溶解度较小的氟氯化铅，在接近终点时出现混浊而影响滴定。同时，大量 SO_4^{2-} 存在时，铅会生成硫酸铅沉淀，影响滴定的进行，用 PAN 或 PAR 作指示剂时，用铜盐作返滴定剂，终点也较为敏锐。

（3）指示剂的选择：用作返滴定剂的金属盐不同，使用的指示剂也不同。

1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)和 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚(PAR)对铜的滴定有敏锐的颜色变化，在用铜盐作返滴定剂时，它们常被用作指示剂。PAN 与铜生成的红色配合物水溶性较差、滴定时变色反应缓慢，一般可在滴定时加热或加入乙醇以提高此配合物的溶解度，加快变色过程。PAR 分子中有亲水基团羟基，亲水性能较强，与金属离子生成的配合物易溶于水，用它作为指示剂进行滴定时，溶液可不加热。

以 PAN 作指示剂，用铜盐返滴定测定铝时，Cu^{2+} 与过量的 EDTA 产生的 CuY^{2-} 呈绿色，对滴定终点时生成的 Cu-PAN（红色）的观察有影响，影响的大小取决于 EDTA 过量的多少。

如EDTA过量多，生成的CuY^{2-}也多，终点将成为蓝紫色，甚至为蓝色；EDTA过量少时，生成的CuY^{2-}少，终点为紫红色。所以EDTA溶液的浓度及加入量应适当，不能过量太多或太少。由于试样中铝的含量高低不一，因此滴定终点的颜色不要强求一致。应以颜色发生突然变化时为终点。

二甲酚橙对锌、铅的滴定有敏锐的颜色变化，所以在用锌盐或铅盐作返滴定剂时，常用它作指示剂。铝对二甲酚橙有封闭作用，采用返滴定法或氟化物置换滴定法，可以消除铝的封闭作用。在测定时，如果在加入二甲酚橙后，溶液立即呈现红色，可能有两个原因，一是溶液酸度过低，pH>6.3，二甲酚橙本身显红色，此时应重新调节溶液酸度；一是溶液酸度适当（pH<6.3），但EDTA加入量不足，Al^{3+}与二甲酚橙形成红色配合物，由于此配合物比较稳定，有时再补加EDTA溶液，红色亦难以消退。

（4）干扰元素及其消除

（Ⅰ）Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}等均能与EDTA形成较稳定的配合物，干扰铝的测定。但在加入氟化物后，由于这些离子的氟配合物稳定常数较小，不能置换出EDTA来，而Al^{3+}的氟配合的稳定常数较大，能定量地置换出EDTA，因而可不受这些元素的干扰。如果采用返滴定法测定铝，则必须预先将这些元素分离除去。除去的方法一般是：试样经碱熔后，用水浸取，铝以偏铝酸盐形式进入溶液，铁、钛、锰、铜、镍、银等沉淀成氢氧化物而分离。

（Ⅱ）Ti^{4+}、Zr^{4+}、Sn^{4+}、Th^{4+}等也能与EDTA形成稳定的配合物，加入氟化物后，由于它们的氟配合物的稳定常数较大，也能释出等量的EDTA，因此，在用返滴定法或氟化物置换滴定法测定铝时，都必须予以消除。在一般硅酸盐岩石中锡、钍、锆含量均不高，只有钛的影响须加考虑。

通常先滴定铝、钛合量，再另取溶液测定钛含量，然后相减得铝含量。

钛量较高时，可采用铝、钛连续滴定的方法，即在含铝、钛的溶液中，先加入过量的EDTA，然后调节pH为4.2，用铜盐返滴定过量的EDTA，测得铝、钛合量。在滴定后的溶液中加入苦杏仁酸，煮沸使之与钛络合，置换出相应的EDTA，再用铜盐返滴定求出钛量，与铝、钛合量相减，求出铝含量。

为了消除钛的干扰，还可以采用掩蔽钛的方法。目前用来掩蔽钛的试剂有苯甲酰苯胲（铪试剂）、磷酸盐、乳酸、酒石酸等。根据资料介绍，乳酸在酸性溶液中为一良好的配合剂，掩蔽钛的能力很强。但溶液酸度对乳酸掩蔽钛的能力有一定的影响，溶液pH值增大时，钛-乳酸配合物的稳定性受水解反应的影响而降低，使乳酸掩蔽钛的能力逐渐减弱，以至消失。

（Ⅲ）锰在用返滴定法和氟化物置换滴定法测定铝时均有干扰。在pH4-6的弱酸性溶液中，锰与EDTA形成不稳定的配合物，在用金属盐返滴定过量的EDTA时，发生置换反应，终点不稳定。例如：以二甲酚橙为指示剂，用锌盐滴定EDTA，到达滴定终点时生成Zn-二甲酚橙红色配合物，但由于Mn-EDTA的存在，逐渐置换形成Zn-EDTA，而置换生成的Mn-二甲酚橙为无色，所以终点很快消失，使终点不稳定。因此，当锰量大于0.5mg时必须预先分离。可用苯甲酸铵、六次甲基四胺或氨水沉淀铝，使铝与锰分离；亦可用氢氧化钠熔融或用氢氧化钠溶液使铁、锰沉淀而与铝酸根分离。大量锰还可以用硝酸-氯酸钾沉淀除去。

（Ⅳ）PO_4^{3-}存在时，在pH5.4—6.0的溶液中，Al^{3+}会形成$AlPO_4$沉淀，使测定结果偏低。提高滴定酸度，在pH4.3的溶液中以铋盐返滴定，可以消除PO_4^{3-}的影响。

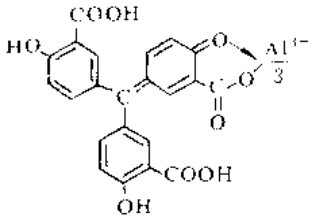
（Ⅴ）与EDTA形成有色配合物的离子，如CuY^{2-}蓝色，NiY^{2-}蓝色，CoY^{2-}红色，CrY^{-}

紫色。这些离子含量低时无干扰；含量高时影响终点的观察。

2. 分光光度法

铝与三苯甲烷类的酸性染料生成有色配合物.这些配合物广泛用于铝的分光光度法测定。

如铝试剂在 pH4.4 的乙酸盐缓冲溶液与 Al^{3+} 生成红色的配合物，借此进行比色、铁的干扰可用抗坏血酸还原消除。



又如铬天青S(缩写名为CAS)在 pH4.7 的乙酸盐缓冲溶液中与 Al^{3+} 生成紫红色配合物，最大吸收波长为 587nm，借此进行分光光度法测定。在有表面活性物质存在下，CAS 与 Al^{3+} 可形成灵敏度更高的胶束增溶配合物。

三、三氯化二铁

目前常用的测铁方法有滴定法、分光光度法和原子吸收分光光度法。下面简单介绍重铬酸钾氧化还原滴定法，EDTA 配位滴定法，分光光度法和原子吸收分光光度法。

1. 重铬酸钾氧化还原滴定法

在盐酸介质中，用氯化亚锡将铁还原成 Fe^{2+}，过量的 Sn^{2+} 用氯化汞氧化，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用标准重铬酸钾溶液滴定。此方法简便、准确，但使用了剧毒的汞盐。近年来，为了保护环境，在重铬酸钾法的基础上改进为无汞盐测定法。即在盐酸介质中，以钨酸钠为还原指示剂，用三氯化钛还原铁为 Fe^{2+}，加硫酸铜催化氧化过量的三氯化钛，用重铬酸钾标准溶液滴定。

2. EDTA 配位滴定法

Fe^{3+} 与 EDTA 可形成稳定的配合物（$pK=25.1$），而 Fe^{2+} 与 EDTA 的配合物不够稳定（$pK=14.3$），所以，事先将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，然后，在 pH1—1.5 的酸性介质中，以二苯胺磺酸钠作指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定。滴定到达终点时，溶液由红紫色变为黄色。

3. 磺基水杨酸分光光度法

铁的分光光度测定方法较多，目前常用的是以磺基水杨酸为显色剂的光度法。在 pH8—11 的氨性溶液中，Fe^{3+} 与磺基水杨酸生成稳定的黄色配合物，最大吸收波长是 420nm，且颜色强度与铁的含量成正比，可藉以进行铁的光度法测定。

Fe^{3+} 在不同的 pH 下可以与磺基水杨酸形成不同组成和颜色的几种配合物。在 pH1.8—2.5 的溶液中，可以形成红紫色的 $[Fe(SSA)]^{+}$.（SSA 为磺基水杨酸缩写），在 pH4—8 的溶液中，可以形成褐色的 $[Fe(SSA)_2]^{-}$；在 pH8—11.5 的氨性溶液中，可以形成黄色的 $[Fe(SSA)_3]^{3-}$；若 pH>12，则不能形成配合物，而生成氢氧化铁沉淀。

磺基水杨酸光度法适合于含铁 0.05—5%的试样中铁的测定。

铜、镍、钴、铬、铀和某些铂族元素，在中性或氨性溶液中与磺基水杨酸生成有色配合

物而影响测定。铜、钴、镍可用氨水分离。

锰在氨性溶液中易被空气中的氧氧化生成棕红色沉淀而影响测定。锰量不高时，可在氨水中和前加入盐酸羟胺还原，以消除其影响。大量钛生成的黄色，可加过量氨水消除。

在强氨性溶液中，磷酸盐、氟化物、氯化物、硫酸盐、硝酸盐等均不干扰测定。铝、钙、镁、稀土、钍和铍与磺基水杨酸生成可溶性无色配合物，消耗试剂，使铁显色不充分。因此，应加大磺基水杨酸的用量。一般在加入显色剂并调节溶液 pH8—11 之后，如溶液不出现浑浊（即无氢氧化物沉淀），就可以认为加入的显色剂量已足够。

光度法测定铁用的显色剂还有邻啡罗啉、2，2′-联吡啶、钛铁试剂、硫氰酸钾等。邻啡罗啉和 2，2′ 联吡啶与 Fe^{2+} 形成有色配合物，所以显色时必须先将试液中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+}；用钛铁试剂显色，可进行钛、铁连续测定；用硫氰酸盐显色，当用异戊醇或乙醚萃取比色时，也可以得到较好的灵敏度。但这些方法均不如磺基水杨酸法简便、快速、干扰元素少。

4. 原子吸收分光光度法

铁为多谱线元素，在波长 208.41nm 和 511.04nm 之间，主要吸收线就有 30 多条。其中强吸收线 248.33nm 线为分析时通常用的谱线。

铁是高熔点、低溅射金属，为了使铁空心阴极灯具有适当的发射强度，选用较高的灯电流。由于铁是多谱线元素，可用较小的通带，减少邻近谱线对测定的干扰。

铁的化合物在低温火焰中仅有一小部分原子化，为了得到足够的灵敏度，采用温度较高的火焰，通常采用空气-乙炔火焰，也可用空气-氢气火焰。因为铁的氧化物比较稳定，所以选用富燃烧气火焰效果较好。

在硅酸盐岩石中，一般共存元素对铁的测定不干扰，硅酸虽有干扰，但可选用分离硅酸后的滤液进行铁的测定，或者用氢氟酸溶样，使硅大部分挥发逸去。磷酸、硫酸浓度大于 3% 时使测定结果偏低。

四、二氧化钛

钛的测定方法较多，有配位滴定法，光度法和极谱法等。硅酸盐岩石中钛的测定，常采用分光光度法。

已有很多试剂被推荐用于钛的光度法测定，如过氧化氢、安替比林类试剂、钛铁试剂、PAR、PAN 以及三苯甲烷类染料等等。

过氧化氢法灵敏度较低、选择性不高，但方法简单快速，硅酸酸试样中含钛量较高时，可用此法测定二氧化钛的含量。二安替比林甲烷法灵敏度较高，摩尔吸光系数比过氧化氢法大 20 多倍，方法十分简便，重现性好，是目前常用的方法。钛铁试剂法灵敏度与二安替比林甲烷法相同，但干扰元素较多，但可用于钛、铁的连续测定，或者用双波长分光光度法同时测定钛与铁。

1. 过氧化氢光度法

在硫酸介质中，钛与过氧化氢生成过钛酸黄色配合物，其最大吸收波长在 420nm 处。在实际工作中可以在 400—450nm 波长范围内进行测定。在 50ml 溶液中含有 0—1000μg 二氧化钛时，其颜色强度与浓度成正比，可用于钛的光度测定。

（1）显色条件：钛与过氧化氢的反应可以在硫酸、硝酸、高氯酸或盐酸溶液中进行。在盐酸溶液中，当 Cl^- 浓度很大时，钛以阴离子 $TiCl_6^{2-}$ 状态存在，与过氧化氢作用时也形成黄色配阳离子，因此不宜在盐酸介质中显色。通常在 5—10% 的硫酸溶液中进行显色。酸度太小时，

TiO^{2+}盐易水解生成难溶性偏钛酸：

$$TiOSO_4+2H_2O=TiO(OH)_2\downarrow+H_2SO_4$$

影响钛与过氧化氢的的结合，使测定结果偏低。酸度过大时，又会促使过氧化氢分解，降低颜色强度。

钛与过氧化氢的配合物不很稳定，其离解常数为10^{-4}。如果过氧化氢的量不足，或由于过氧化氢分解而降低了浓度，则会使配合物显著地离解而颜色变浅。因此，在被测定溶液中应保证有足够量的过氧化氢存在。但过氧化氢存在量也不宜太多，否则，由于其分解而放出的氧气分散成细小的气泡，附着于比色池壁上，妨碍比色的进行。通常在50ml溶液中有3%过氧化氢2—3ml即可。

温度低时（10℃以下），显色产物稳定时间较长，但显色很慢；温度高（30℃以上）时，显色快，但显色产物稳定时间较短。通常在20—25℃进行显色，3min后颜色即达最大强度，稳定时间可达24h。

(2) 干扰元素及其消除：铌、钒、铬和铌在酸性溶液中能与过氧化氢生成有色配合物，影响测定。含量高时，可用氢氧化钾溶液沉淀钛（铁），而铌、钒、铬和大部分铌留在滤液中而与之分离。

铜、镍、钴和铁等有色离子含量高时有干扰。用氨水沉淀钛、铁，使铜、镍、钴均成络离子，过滤分离。Fe^{3+}在硫酸溶液中略带颜色，加入磷酸可使Fe^{3+}生成无色$[Fe(HPO_4)_2]^-$以消除其影响，(1+1)的磷酸4ml可掩蔽70mg的铁。

F^-在酸性溶液中能与钛生成稳定的配合物：

$$TiO^{2+}+6F^-+2H^+=TiF_6^{2-}+H_2O$$

影响钛与过氧化氢的反应，干扰测定。可用硫酸蒸发冒烟除去氟化物。

PO_4^{3-}能与钛生成配离子，减弱过氧化氢-钛络合物的颜色强度。因此，为了掩蔽铁的干扰而加入磷酸时，应控制用量。一般溶液中磷酸浓度以2%为宜，铁含量高时，可适当增加磷酸浓度。在标准系列中也必须加入等量的磷酸，以抵消其影响。

碱金属的硫酸盐，特别是硫酸钾大量存在时，会降低钛与过氧化氢配合物的颜色强度，可增大硫酸浓度至10%，并在标准系列中加入同样的盐类，以消除其影响。

2. 钛铁试剂光度法

在酸性介质中，铁与钛铁试剂形成黄色配合物，其最大吸收波长为410nm，摩尔吸光系数为15000 $l\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$。50ml溶液中含二氧化钛0—200μg时，符合比耳定律，可藉以进行光度测定。

在加入试剂后30—40min即可发色完全，并能稳定4h以上。

显色时酸度应严格控制在pH4.7—4.9范围内，一般以刚果红试纸为指示剂，用(1+1)氨水中和至黄色，再加入pH4.7的乙酸-乙酸钠缓冲溶液，然后加入钛铁试剂进行显色。Fe^{3+}与钛铁试剂作用生成蓝紫色配合物将干扰测定。如果在测定前出现蓝紫色，可加入少许次亚硫酸钠或抗坏血酸，使Fe^{3+}还原为Fe^{2+}，紫色即消退。但次亚硫酸钠的用量不能过多，并应避免强烈摇动，以防次亚硫酸钠分解而使溶液变浑。显色后，比色管应加塞，以免Fe^{2+}氧化。

铜、钒、钼、铬、钨等与钛铁试剂形成有色配合物，含量高时干扰测定。但在硅酸盐岩石中，这些元素一般含量甚微，可不考虑。铝、钙等能与钛铁试剂生成无色配合物，消耗试剂，使钛显色不完全，可增加钛铁试剂的用量，以消除这些元素的影响。

本方法灵敏度较过氧化氢法为高，适用于0.5%以下的二氧化钛的测定。

钛铁试剂还可用于钛、铁连续测定，在pH4.7—4.9的缓冲溶液中，Fe^{3+}与钛铁试剂形成蓝紫色配合物，于波长565nm处有最大吸收峰。比色测定铁后的溶液中，加入次亚硫酸钠或抗坏血酸，使Fe^{3+}还原成Fe^{2+}，溶液中蓝紫色消失而呈现钛配合物的黄色，可进行钛的比色测定。在50ml溶液中含0—500μg三氧化二铁、二氧化钛时，用铁钛试剂显色后，其颜色强度与浓度成比例关系。生成的配合物都很稳定，在20h以内，颜色强度无明显变化，本方法灵敏度高，可测至1μg二氧化钛和5μg三氧化二铁。

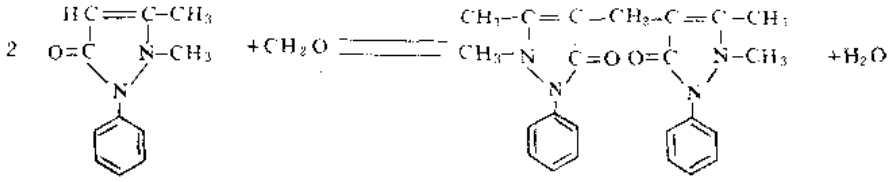
3. 二安替比林甲烷光度法

在$c(H_2SO_4)$为0.25—2mol·l^{-1}的硫酸或$c(HCl)$为0.5—4mol·l^{-1}的盐酸介质中，二安替比林甲烷与钛生成黄色配合物，摩尔吸光系数为14700 l·mol^{-1}·cm^{-1}可借此进行钛的光度法测定。

此法选择性较好，铬（Ⅵ）、钒（Ⅴ）、铈（Ⅳ）离子本身有颜色干扰钛的测定，可用抗坏血酸还原消除。当这些元素含量较高时，则应另取一份不加显色剂但其他条件完全与测定溶液相同的溶液作参比，以消除其影响。抗坏血酸还能有效地还原铁（Ⅲ），消除铁的干扰。在此条件下，10mg的铁（Ⅲ）、铅、钙、镁和铝离子，5mg的锰（Ⅱ）、镍、铜和锌，3mg的银，1mg的钴、砷（Ⅴ）、钨（Ⅵ）、钼（Ⅵ）、钒（Ⅴ）、铌、钽和镧，0.5mg的铀（Ⅵ）和锆，0.25mg锡（Ⅳ）均不干扰测定。

酒石酸、柠檬酸和少量硝酸对测定均无影响，但草酸使钛的显色物颜色减弱，可加入铜（Ⅱ）离子催化以消除其影响。F^-和H_2O_2干扰测定，高氯酸与试剂生成沉淀，不应存在。

二安替比林甲烷可按下法合成：称取安替比林于烧杯中，加入少量水及1—2ml(1+8)盐酸溶解，并按每克安替比林加3—4ml甲醛（~40%），在水浴上加热30—40h，然后将此温热的溶液用氨水中和至有氨味。此时即析出二安替比林甲烷，冷却，过滤，用水洗涤，烘干后即可使用，必要时可用乙醇重结晶一次。有关反应式如下：



（安替比林）　（甲醛）　（二安替比林甲烷）

本测定方法简便、条件易于控制、适用范围较广，可用于各种岩石、矿物中低含量钛的测定。

五、氧化亚铁

硅酸盐中铁（Ⅲ）通常与铝伴生，铁（Ⅱ）则通常与镁伴生。氧化亚铁的测定能帮助确定硅酸盐的类型和了解岩石的氧化程度。

如何避免在样品粉碎和分解过程中亚铁的氧化是测定亚铁的关键。

试样中若含硫化物及有机物质，则会导致亚铁的结果偏高。

1. 直接测定法

试样用氢氟酸-硫酸快速分解，剩余的F^-用饱和硼酸溶液消除。然后用重铬酸钾滴定溶液

中的Fe^{2+}。为了防止分解过程中亚铁被氧化，一般先加入近沸的硫酸，再加入氢氟酸，然后迅速加热至沸。大量混合酸气的存在能阻止空气进入而防止亚铁被氧化。

2. 间接测定法

试样在氢氟酸中浸泡而逐步分解。为了避免分解过程中亚铁被空气氧化，应先加入一定量的偏钒酸铵。试样分解时产生的亚铁离子立即被五价钒氧化。再用硫酸亚铁铵滴定剩余的偏钒酸铵，以此计算亚铁的含量。

分解试样在铂坩埚或塑料坩埚中进行，注入氢氟酸前先加入偏钒酸铵，并盖上盖子。试样分解完全后，将坩埚内溶液倒入饱和硼酸溶液中，加入一定量硫酸，立即进行滴定。

3. 含硫化物试样中亚铁的测定

试样中含有硫化物时，加酸分解时会产生硫化氢，将部分Fe^{3+}还原为Fe^{2+}，使测定结果偏高。因此在用硫酸-氢氟酸分解试样时，加入氯化高汞消除硫化物的干扰。硫化氢与氯化高汞以及硫酸汞生成$HgS \cdot HgSO_4$白色沉淀，在滴定亚铁时此化合物不消耗重铬酸钾。

此方法适用于含硫4%以下的试样。

六、氧化钙、氧化镁

氧化钙、氧化镁的测定方法较多，有重量法、滴定法、分光光度法及原子吸收法等等。

1. 重量法

在经典分析系统中，用草酸盐重量法测定氧化钙，焦磷酸镁重量法测定氧化镁。

在分离二、三氧化物和二氧化硅后的滤液中，Ca^{2+}与草酸铵或草酸形成草酸钙沉淀，然后将草酸钙灼烧成氧化钙，进行重量法测定。

草酸钙在冷水中溶解度很小，但在热水中溶解度显著增高。如果溶液中含有过量的$C_2O_4^{2-}$，则溶解度大大降低。在热的溶液或在用乙酸酸化的溶液中进行沉淀，则得到晶粒较大的沉淀，易于过滤和洗涤。

如果试样中含有锶和钡时，锶也会形成草酸盐与钙一起沉淀。分离锶和钙的方法是基于硝酸锶不溶于浓硝酸或无水丙酮中，而硝酸钙在此情况下是可溶解的。

镁与草酸根结合形成可溶性的配合物，降低了溶液中草酸根的浓度，使草酸钙溶解度增高。加入过量的草酸铵，可以改善这种情况。

草酸镁在一定情况下与草酸钙形成共沉淀，从而影响测定，可将钙在含有铵盐的酸性溶液中析出，然后用氢氧化铵慢慢中和。当钙含量低时，沉淀不易析出，可将沉淀放置一定时间，使沉淀颗粒逐渐变大而析出。但是，当镁的含量很高时，放置时间不宜太长，否则镁很可能共沉淀。通过两次沉淀可使钙完全与镁分离。

从分离草酸钙的滤液中，加入磷酸氢二铵溶液，在有过量氢氧化铵存在下，镁以磷酸铵镁$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$形式沉淀，此沉淀在1100℃灼烧后形成焦磷酸镁。

除磷酸铵镁沉淀外，$Mg(H_2PO_4)_2$、$MgHPO_4$、$Mg_3(PO_4)_2$及$(NH_4)_3PO_4$可能产生共沉淀。减少共沉淀的方法是将镁进行两次沉淀，同时严格控制铵盐以及磷酸氢二铵的用量。

第一次沉淀磷酸铵镁时，沉淀会夹杂溶液中的其他物质，如碱金属及锰离子等。进行两次沉淀可将这些杂质分离，但锰完全与镁一同沉淀。如果在沉淀前分离二、三氧化物时，未将锰一同分离除去，则应该用光度法测定焦磷酸镁中锰的含量，然后校正镁的结果。

沉淀灰化时要特别注意，必须在低温下尽可能把碳质烧掉。如果灰化作用过快，还原作用将使少量磷游离出来，这会损坏铂坩埚。因此灼烧沉淀最好在光滑的瓷坩埚中进行。

灼烧温度不能低于1000℃，否则得不到纯的焦磷酸镁。

2. EDTA配位滴定法

对于氧化钙、氧化镁含量较高的样品，常用此法进行测定。

EDTA与Ca^{2+}、Mg^{2+}在一定的pH下能形成稳定的配合物（Mg EDTA $pK=8.69$，Ca-EDTA $pK=10.69$），选择适当的条件，可以用EDTA滴定钙、镁。此法操作较重量法简单，但分析质量存在一定问题，如干扰元素对钙和镁的影响问题、钙与镁之间的相互干扰问题、滴定终点的准确辨认问题等，因此分析中要特别注意。采用化学方法分离干扰元素，能得到满意的结果，但钙与镁的分离方法手续复杂，未显示出EDTA滴定方法简单快速的优点。

（1）不经分离的钙、镁直接测定法：用DETA配位滴定法测定钙、镁时，铁、铝、钛、锰、钡、镍、钴、铜、铅、锌、铬等均干扰测定。当干扰元素含量较低时可用掩蔽法消除影响。最常用的掩蔽剂是三乙醇胺与氰化钾。三乙醇胺可掩蔽铁、铝、钛和锰，氰化钾可掩蔽银、汞、铜、镉、锌、钴、镍等有色金属离子。二巯基丙醇或L-半胱氨酸也能掩蔽有色金属离子，但效果不及氰化钾。氰化钾有剧毒使用时要特别小心，一定不能在酸性溶液中加入氰化钾，以免产生氰化氢。废液需经硫酸亚铁铵处理。氰化钾不能掩蔽铅，需用铜试剂掩蔽。钛量高（超过2mg）时不被三乙醇胺掩蔽，可加入苦杏仁酸掩蔽钛。

在pH=12滴定钙时，氢氧化镁会形成沉淀，沉淀吸附Ca^{2+}，使钙的测定结果偏低。同时，大量的氢氧化镁沉淀也会吸附指示剂，使终点不明显。为了解决镁对测定钙的干扰，可采取以下措施。

（Ⅰ）加入保护物质以阻止氢氧化镁沉淀。在大量镁存在下滴定钙时，可在滴定前加入糊精、蔗糖、甘油或聚乙烯醇等作氢氧化镁的胶体化隐蔽剂，以防止氢氧化镁凝聚。其中以糊精隐蔽法较为优越，可使30mg以下的氢氧化镁保持胶体溶液状态而不析出沉淀。这一方法能减少氢氧化镁对钙的吸附，但不能完全消除。

（Ⅱ）在氢氧化镁沉淀前用配位剂降低钙离子浓度。有两种方式：一是加入过量的EDTA，然后调节pH为12.5—13。用钙标准溶液滴定过剩的EDTA。二是加入一定量的EDTA络合大部分的钙（约95%），然后调节pH为12.5—13，加入适当的指示剂，再用EDTA滴至终点。

（Ⅲ）应用EGTA。一种方法是应用以下反应：

$$Ca^{2+}+Ba\text{-}EGTA+SO_4^{2-}\longrightarrow Ca\ EGTA+BaSO_4\downarrow$$

钙、钡、镁的EGTA配合物稳定常数的对数值分别为11.0、8.4和5.2。在以上反应中，镁不能从Ba-EGTA中取代钡，故可在钙和镁的溶液中加入多于钙的Ba-EGTA配合物和硫酸钠。反应结果生成Ca-EGTA和硫酸钡沉淀（不需过滤），溶液中的镁就可用EDTA按常法滴定。据资料介绍，此法允许有150倍的钙存在时滴定镁。

另一种方法是利用钙、镁与EGTA的配合物稳定常数相差较大，用较灵敏的指示剂进行钙的滴定。例如以钙黄绿素作指示剂，用EGTA滴定钙，然后用EDTA直接滴定镁。

配位滴定法测定钙、镁的指示剂很多，目前常用作滴定钙的指示剂有：钙黄绿素、钙试剂、钙指示剂、酸性铬蓝K等；常用作滴定镁的指示剂有：铬黑T、酸性铬蓝K等。

钙黄绿素是一种常用的荧光黄指示剂。在pH>12时，指示剂本身无荧光，但与Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Al^{3+}等络合即呈现黄绿色荧光。它对Ca^{2+}特别灵敏，可检出0.08μg的Ca^{2+}，因此，可用作滴定钙的指示剂，终点的现象是黄绿色荧光突然消失，溶液呈浅橙红色。但有时由于在合成或贮存时分解产生荧光黄，会使滴定终点仍有残余荧光。遇此情况，可用中性荧

光物质如吖啶加以遮盖，或进行提纯后再用。也可在滴定时加入少许百里酚酞或酚酞溶液，使终点的残余荧光为游离的百里酚酞或酚酞的紫红色所遮蔽，使终点明显。钙黄绿素也能与钾、钠产生微弱的荧光，而钠的这种作用又较钾为强，因此应避免引入钠盐，通常用氢氧化钾调节酸度。

酸性铬蓝K在酸性溶液中呈玫瑰红色，在碱性溶液中呈蓝色。它在碱性溶液中能与Ca^{2+}、Mg^{2+}形成玫瑰色的配合物，是较常用于钙、镁配合滴定的指示剂。为了使终点变化敏锐，常加入萘酚绿B（本身为绿色）作为衬色剂。酸性铬蓝K与萘酚绿B用量的比例，须根据试剂质量而定，应在使用前进行试验。

不经分离的钙、镁直接测定法是不分离干扰元素，采用掩蔽方法消除干扰元素的影响，然后进行钙、镁的滴定。即分取两份二氧化硅的滤，加入三乙醇胺，将其中一份溶液调至pH12.5—13，必要时滴加氰化钾溶液，选用适当指示剂，用EDTA滴定钙；另一份溶液调至pH10，以酸性铬蓝K与萘酚绿B为指示剂，用EDTA滴定钙、镁合量，减去钙量即得镁量。

（2）分离干扰元素后的钙、镁连续滴定法：对成分比较复杂、干扰元素含量较高的样品，用掩蔽法无法消除干扰，或者无法辨认终点，则必须预先分离干扰元素。

大量铁（每100ml中含量超过50mg）存在时，由于过多的胶态氢氧化铁生成，用三乙醇胺掩蔽铁，溶液呈棕色，影响终点的观察，而且铁的三乙醇胺配合物能破坏铬黑T。因此铁量大时必须预先分离，除一般使用的氨水沉淀法及六次甲基四胺沉淀法外，也可在pH＝5.5—6.5的醋酸盐溶液中使铁、铝水解成碱式醋酸盐沉淀而分离。

Mn^{2+}的三乙醇胺配合物易为空气氧化成Mn^{3+}的深绿色配合物，亦能分解铬黑T，故锰量大时也必须预先分离除去。一般加入铜试剂使锰成紫色难溶性化合物而沉淀，若锰量过高时沉淀不完全，可在硝酸溶液中，用氯酸钾使锰沉淀而分离除去。

在pH≥12的溶液中，二氧化硅含量大于5mg时，钙与硅酸生成硅酸钙沉淀，影响测定。一般在分离硅酸后的溶液中测定钙、镁，无此干扰。锶、钡存在时有干扰，可在滴定前加入硫酸钾使成硫酸盐沉淀以消除干扰。

用配合滴定法测定钙、镁，目前比较广泛采用六次甲基四胺-铜试剂小体积沉淀分离的方法以消除干扰元素。在六次甲基四胺溶液中（pH＝6.0—6.5），铝、钛、锡、铬、锆、钍等能沉淀成氢氧化物沉淀；铜试剂则能和汞、银、铜、钴、镍、铅、锌、镉、锑等形成配合物沉淀；Fe^{3+}先生成氢氧化物，然后转化为铁的铜试剂配合物沉淀。

在六次甲基四胺溶液中，有大量铁、铝存在时，磷、钒、铌亦可沉淀完全。Mn^{2+}在六次甲基四胺-铜试剂溶液中被空气中的氧氧化成Mn^{3+}与铜试剂生成紫红色沉淀，但锰含量高时沉淀不完全。

六次甲基四胺-铜试剂小体积沉淀分离法中析出的沉淀，结构紧密，含水较少。颗粒粗大，因此表面积较小，可以减少沉淀对钙、镁的吸附，故只需沉淀一次即能分离完全。

分离了干扰元素后，可采用连续滴定法测定钙、镁。即首先调节溶液pH至12，以酸性铬蓝K-萘酚绿B为指示剂，用EDTA滴定钙，然后将滴定钙后的溶液调节至pH10，再用EDTA滴定镁。

3. 原子吸收分光光度法

原子吸收分光光度法测定钙、镁，最大优点是可以简便地解决钙、镁互相之间的影响和其他元素的干扰问题。

用原子吸收分光光度法测定钙、镁，若喷雾时溶液中有一些阳离子和阴离子存在，钙、镁

会生成难挥发的化合物，使固体粒子的蒸发和自由电子的浓度减少而影响测定。铝、钛、铁、锆、铪、钍、铬、钒、铀以及硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐和其他一些阴离子，都有这种抑制作用。镁和铝在水溶液中生成尖晶石（$MgAl_2O_4$）粒子，已为X-射线衍射分析所证实。对这种干扰的消除，最好的方法是在溶液中加入释放剂和有机化合物。锶、镧的化合物常作为释放剂，8-羟基喹啉或EDTA可作为保护剂。在单独使用有机化合物时，不能完全消除干扰。将有机化合物和释放剂一起使用则消除干扰的效果良好。

（1）钙的测定方法：用氢氟酸、盐酸或高氯酸分解试样或分取分离SiO_2的滤液、在1%-HCl溶液中，加入氯化锶消除干扰，用空气-乙炔火焰进行测定。试液中200μg·g^{-1}镁、钠、钾、铝、锂、锰、钡，500μg·g^{-1}铁，100μg·g^{-1}铍、钴、铅、镉，50μg·g^{-1}铜、锌、铬、镍、铋、钒、铷、铯、钛，10mg·g^{-1}锆、钨、铌、锡、金，200μg·g^{-1}NH_4^+、SO_4^{2-}、F^-、CO_3^{2-}、BO_3^{3-}、NO_3^-、NO_2^-、Br^-、I^-，50μg·g^{-1}SO_3^{2-}、PO_4^{3-}等，对测定无干扰。盐酸浓度2%，高氯酸浓度6%，氯化锶10%对测定结果无影响。在原子吸收分光光度计上，于422.7nm波长处测量钙的吸光度。

（2）镁的测定方法：分离SiO_2后的滤液，或用氢氟酸、盐酸、高氯酸分解试样，在1% HCl溶液中，以空气-乙炔火焰进行测定。于285.5nm波长处测定镁的吸光度。

七、氧化锰

硅酸盐岩石中，锰的含量一般很低，通常采用分光光度进行测定。在酸性溶液中，将Mn^{2+}氧化成高锰酸是一灵敏的特效反应，籍高锰酸的紫红色测定锰的含量。原子吸收分光光度法测定锰简便快速，也是目前测定低含量锰的主要方法。

1. 分光光度法

根据分光光度法中采用的氧化剂的不同，可分以下三种方法：

（1）过硫酸铵-银盐法：在酸性溶液中，以硝酸银为催化剂，用过硫酸铵将Mn^{2+}氧化成紫红色的高锰酸，籍以进行比色测定：

$$2Mn^{2+}+5S_2O_8^{2-}+8H_2O \xrightarrow{AgNO_3} 2MnO_4^-+10SO_4^{2-}+16H^+$$

反应进行较快，一般煮沸2—3min即可完成，这是其优点。但在显色后，过剩的过硫酸铵分解放出的过氧化氢，可对高锰酸起还原作用，而使颜色消褪加快，这是其缺点。

（2）高碘酸钾法：在酸性溶液中，用高碘酸钾将Mn^{2+}氧化成紫红色的高锰酸，籍以进行比色测定：

$$2Mn^{2+}+5IO_4^-+3H_2O \longrightarrow 2MnO_4^-+5IO_3^-+6H^+$$

反应进行较慢，一般要将溶液煮沸并保温20min，才能氧化完全，锰量低时更难氧化，这是其缺点。但一经显色后，在过量的高碘酸钾存在下，将溶液放置暗处，最少可稳定一天以上。

（3）混合氧化剂法：称取1g高碘酸钾，加入100ml 12.5%硫磷混合酸，微热使之溶解，迅速冷却，再加入0.5g过硫酸铵及1.5ml 2%硝酸银溶液，搅拌均匀制成混合氧化剂。采用此混合氧化剂显色，可兼具过硫酸铵-银盐法和高碘酸钾法的优点：使Mn^{2+}较快地氧化成高锰酸，并使颜色保持稳定。

用过硫酸铵或高碘酸钾氧化Mn^{2+}的反应，须在硫酸和磷酸溶液中进行。锰含量较高时，硫酸酸度最好为5%—10%，对低含量锰，则以5%—6%为宜。酸度过大时显色不完全，酸度太小则发色很慢。在热溶液中发色较快，一般可在沸水浴上加热或煮沸，使发色完全。采用过硫酸铵作氧化剂时，加热煮沸还可以破坏过剩的过硫酸铵，以避免比色时由于过硫酸铵

的继续分解而产生小气泡影响测定。但煮沸时间不宜过久，煮沸过久会引起部分高锰酸的分解，使结果偏低。

显色前加入磷酸，可以通过配离子（$[Fe(HPO_4)_2]^-$的形成，消除Fe^{3+}的颜色干扰，并防止锰的碘酸盐或过碘酸盐及二氧化锰等沉淀的产生，从而保证Mn^{2+}顺利地氧化为高锰酸。但致酸中常含有还原性物质，以臻在加入磷酸并进行显色后，常常一经冷却，高锰酸的紫红色即逐渐消褪。为了除去磷酸中的还原性物质，可预先在磷酸中加入过氧化氢，并加热以氧化之，过剩的过氧化氢煮沸除去；也可加入硝酸，并加热至磷酸开始冒白烟、冷却后使用。

硫化物、亚硝酸盐、溴化物、碘化物、氯化物、草酸盐、有机物（如动物胶）以及其他还原性物质均有干扰。

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

$$4MnO_4^- + 12H^+ + 5C = 4Mn^{2+} + 5CO_2 - 6H_2O$$

可用硝酸或硝酸混合酸加热蒸发除去。

Fe^{2+}、As^{3+}、Sn^{2+}等离子具有还原性，因此它们能将高价锰还原为低价。但当过硫酸铵或高碘酸钾氧化Mn^{2+}时，它们也能被氧化而失去还原性，因而不影响测定。但若含量过高，则由于它们消耗氧化剂量大，应预先除去。

砷酸盐、硼酸盐、过氯酸盐、焦磷酸盐及氟离子均不影响测定。

Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}由于离子本身具有颜色而干扰测定，可在铁离子存在下，用氨水和过硫酸铵使锰形成水合二氧化锰沉淀而与之分离。

低价的铬、铈、钒在酸性溶液中，均可被氧化成橙色或黄色的高价状态而妨碍比色，但用光度计在波长510—550nm处测量时，它们的吸光度均极低，对测定影响甚微。

铋（Ⅲ）和锡（Ⅳ）易水解而干扰测定，但在硅酸盐岩石中，它们一般不存在，可不予考虑。Pb^{2+}含量高时，生成硫酸盐沉淀，影响比色，须预先使其沉淀成硫酸铅过滤除去。

本方法可测定0.005—1%的锰。

如果在分离二氧化硅后的滤液中测定锰，则可先在盐酸存在的条件下，用过氧化氢光度法测定钛，然后在溶液中加浓硝酸，加热蒸发至冒烟以除去盐酸并破坏有机物，用过硫酸铵或高碘酸钾显色以测定锰。

如果单独取样用氢氟酸-硫酸分解，则可先用过硫酸铵法或高碘酸钾法测定锰，然后在测定锰的溶液中、加过氧化氢将锰还原成低价，并与钛生成黄色络合物，藉以进行钛的光度法测定。

以上两种方法均为钛、锰连续测定的方法。

2. *原子吸收分光光度法*

取分离二氧化硅后的滤液，或将试样经氢氟酸、硝酸和高氯酸分解，在1%的盐酸介质中，于原子吸收分光光度计上，用空气-乙炔火焰进行测定。

溶液中6000μg·mg^{-1}的铁离子，4000μg·ml^{-1}的铝、锌离子，3000μg·ml^{-1}的镁、钠、铜离子，2000μg·ml^{-1}的钾、锶离子，1000μg·ml^{-1}的镍、锑（Ⅴ），500μg·ml^{-1}的铬、钒（Ⅴ）、钴离子，200μg·ml^{-1}的钼（Ⅵ）、汞、钙、砷（Ⅴ）对测定均无干扰。5%以内的盐酸、硝酸，10%以内的硫酸不影响测定。

该方法可用于铁和锰的连续测定。

八、五氧化二磷

硅酸盐岩石中，磷的含量一般很低，通常采用使磷生成磷钼杂多酸配合物的磷钒钼黄分

光光度法或磷钼蓝分光光度法。磷钒钼黄法颜色稳定、重现性好，常见的干扰元素经一定处理后可不影响测定。此方法较广泛地应用于矿石中磷的测定。磷钼蓝法对还原条件要求较严格，显色物不够稳定，砷、硅严重干扰测定，但方法灵敏度高，多用于低含量磷的测定。

近年来用原子吸收分光光度法间接测定磷已有研究和试用，将磷钒钼黄杂多酸配合物用异戊醇萃取以分离过量的钼，有机相喷入空气-乙炔火焰中，用吸收线331.3nm测定钼的吸光度，再换算出磷的量。方法简便快速、灵敏度高。对磷含量高的试样，可以改变空气-乙炔流量比或用钼的次灵敏吸收线进行测定。因此这方法测定的范围较宽。

1. 磷钒钼黄分光光度法

在硝酸溶液中，磷酸盐与钒酸铵、钼酸铵作用生成可溶性的黄色磷钒钼杂多酸，其颜色强度与磷的浓度成正比，借此可进行磷的比色测定。

$$2H_3PO_4+22\ (NH_4)_2MoO_4+2NH_4VO_3+46HNO_3$$
$$=\!=\!=P_2O_5\cdot V_2O_5\cdot 22MoO_3\cdot nH_2O+46NH_4NO_3+\ (26-n)\ H_2O$$

黄色磷钒钼杂多酸的最大吸收波长为315nm，通常选择在420nm处进行测量。

显色时，硝酸浓度$\varphi(HNO_3)$为4—10%为宜，酸度太低时，硅、砷会生成黄色硅钼酸、砷钼酸，干扰磷的测定；酸度大于10%时，磷显色缓慢，通常选择8%的硝酸介质较为适宜。用分离二氧化硅的滤液测磷，需要将溶液转化为硝酸溶液。单独取样测定时，可用氢氟酸-高氯酸分解试样。

温度对显色速度有影响，温度低时显色缓慢，并且颜色强度也极不一致，一般以20--30℃较为适宜。如果室温低时，可将溶液置水浴上热至20—30℃显色。显色15min后即可比色，但如有铋、钍、砷及氟化物存在时，它们会使发色速度减慢，故一般放置半小时后再行比色。

硅酸的影响与溶液的酸度、温度和放置时间有关。酸度低、温度高或放置时间长均会增加硅酸的影响。

少量铁在硝酸溶液中颜色不显著，但在盐酸溶液中形成三氯化铁的黄色干扰测定，故溶液中有盐酸存在时，必须反复用硝酸蒸干以驱逐盐酸。大量的Fe^{3+}能产生明显的黄色，使磷的结果偏高。Fe^{2+}虽近于无色，但它能还原显色剂中的钒和钼。因此铁量高时，宜用碱熔样，水浸取，过滤，使磷成可溶性磷酸盐转入溶液，铁成氢氧化铁沉淀而分离。但是，如果试样中钙、镁含量较高，则部分PO_4^{3-}将进入沉淀而使结果偏低。可用EDTA配合物掩蔽法消除钙、镁的影响。铁的干扰可用正戊醇萃取分离法消除。

大量砷的存在使发色缓慢，可在盐酸溶液中加入溴化物，加热使砷挥发除去。F^-也会延缓发色，可在酸性溶液中低温蒸干除去。

Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}等有色离子量高时影响比色，可用Fe^{3+}或Be^{2+}作载体，用氨水沉淀，使Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}形成可溶性的氨配离子而进入滤液与磷分离。Cr^{3+}的影响，可在硫酸溶液中，用过硫酸铵和银盐氧化成铬酸，再用铁或铍作载体用氨水沉淀分离。

Cl^-和SO_4^{2-}能减弱颜色强度，因此需驱除Cl^-，并避免使用硫酸。

磷钒钼黄光度法适用于各种含量磷的测定。微量磷可用正戊醇、异戊醇和乙酸乙酯等将黄色配合物萃取至有机相中进行比色。萃取光度法也适用于大量铁及有色离子存在的试样中磷的测定。

2. 磷钼蓝光度法

在酸性溶液中，磷酸与钼酸生成黄色的磷钼杂多酸，还原后生成可溶性的蓝色配合物磷钼蓝，可借以进行比色测定。

常用的还原剂有抗坏血酸、硫酸肼、二氯化锡、硫酸亚铁等。

$$H_3PO_4+12H_2MoO_4 \longrightarrow H_7[P(Mn_2O_7)_5]+10H_2O$$

$$H_7[P(Mo_2O_7)_5]+4FeSO_4+2H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$H_7\left[P\begin{matrix}Mo_2O_5\\(Mo_2O_7)_5\end{matrix}\right]+2Fe_2(SO_4)_3+2H_2O$$

在用磷钼蓝光度法测定磷时，显色酸度必须严格控制。酸度过低时，钼酸本身也能被还原而产生蓝色；酸度过高时，磷钼蓝会被分解破坏。酸度最好控制在 c(HCl) 为 0.3—0.7mol·l^{-1}的范围内，盐酸酸度大于 0.8mol·l^{-1}时磷钼蓝大部分被破坏，至 1.2mol·l^{-1}时，磷钼蓝即不能生成；盐酸酸度小于 0.3mol·l^{-1}时，游离的钼酸会被还原而显蓝色。通常在 0.7mol·l^{-1} HCl 的酸度下进行显色。

钼酸铵显色剂的加入量应力求准确，太少时发色慢，过多时可能有部分游离的钼酸被还原，使磷的测定结果偏高。

温度对显色速度有很大影响。煮沸可以使溶液很快发色完全，长时间煮沸会破坏还原剂。一般煮沸 1—3min 即可。

硅酸、砷酸能与钼酸形成类似的杂多酸，还原后也能生成蓝色的配合物，干扰测定。硅酸盐岩石系统分析中分离二氧化硅后的滤液中残留的硅酸量很小。如单独取样用氢氟酸-过氯酸处理，则大量硅挥发除去。少量硅的干扰可加入酒石酸，使生成稳定的配合物而消除。加入酒石酸还可以阻止游离钼酸还原而产生干扰。砷酸在硅酸盐岩石中一般不存在，可不予考虑。如果有砷存在，可加入碘化钾将 As^{5+} 还原为 As^{3+}，As^{3+} 无干扰。

铝、锰、钙、镁及少量的铁（15mg 以下）对测定无干扰。铁量在 1mg 以上时，会使测定结果偏低。

为了消除干扰，可采用正戊醇、异戊醇萃取光度法。为了省去显色时的加热手续，可采用铋盐或锑盐室温下催化磷的显色。

九、氧化钾、氧化钠

硅酸盐分析中，经典的测定钾钠的方法是重量法，由于分析手续繁杂，准确度较差，且试剂昂贵，因此此法已被淘汰。容量法有四苯硼化钠-汞-EDTA 法、钴亚硝酸钠-EDTA 法、四苯硼化钠-季胺盐法等，但这些方法应用很不广泛。目前通常用灵敏度高、快速简便的火焰光度法和原子吸收分光光度法。原子吸收分光光度法的干扰因素少，但准确度略低于火焰光度法。

1. 火焰光度法

钾、钠原子被火焰的热能激发，发出具有一定波长的辐射线。钾的火焰为紫色，波长为 766nm；钠的火焰为黄色，波长 589nm，可分别用 765—770nm（钾）和 588—590nm（钠）的滤光片将钾、钠的辐射线分离出来后，投射于光电池或光电管上产生光电流。其光电流的大小，取决于钾、钠在火焰中激发所发生的辐射线强度，而辐射线强度与钾、钠的含量有关。借检流计测量光电流的大小，与标准曲线进行比较，即可求出钾、钠的含量。

干扰元素的影响程度与滤光片质量有关，在使用性能良好的干涉滤光片时，500μg·g^{-1}的氧化铝、氧化铁、氧化钙、氧化镁对钾、钠的测定均无影响；当干涉滤光片性能较差时，100μg·g^{-1}以上的氧化钙的存在，使测定钠时辐射强度急剧增加，加入 3.4%硫酸铝溶液 10ml，可

抑制钙的辐射以消除干扰（铝的存在能抑制钙的辐射强度，这一现象有两种解释：一种是认为由于钙的辐射能大部分为铝所吸收而引起的；另一种是认为形成了高沸点的铝酸钙，$CaAl_2O_4$沸点1600℃，$Ca_3Al_2O_6$沸点1535℃）。铁、钙等含量较高时，可在用草酸或碳酸铵分离钙，用尿素分离铁后，再用火焰光度法测定钾、钠。

Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、CO_3^{2-}、NO_3^-、$C_2O_4^{2-}$等对钾、钠测定均无影响。PO_4^{3-}对钠的测定无影响，对钾的测定有影响，可于标准溶液中加入相应的磷酸盐以抵消其影响。

由于自吸现象，使钾、钠相互影响。但当钾、钠含量不太悬殊时，其相互影响不大，可忽略不计。在精确分析中或试样中钾、钠含量较为悬殊时，则应按试样中钾、钠的比例配制相应的标准溶液，绘制标准曲线进行比较。标准曲线的斜率随钾、钠浓度增高而减小，这一现象也是由于自吸的影响，使曲线呈弓形，精密度较差。因此，当钾、钠含量过高时，宜将溶液稀释后再进行测量，以减小误差。当样品中钾、钠含量较低时，也应相应地采用较低浓度的标准溶液作读数的标准点，以提高测定结果的精密度。

盐酸、硫酸浓度高时，会造成测定结果偏低，当$C(H^+)$为0.4mol·l^{-1}以下时，对测定钾、钠影响均不大。在硝酸溶液中测定时，分析结果的重现性较好。高氯酸使火焰不稳定，影响测定钾、钠的结果高低不一。铵盐含量高时，冷却后结晶于喷嘴口，妨碍测定的进行。

用氢氟酸-硫酸溶矿后，应注意赶尽F^-，以免留于溶液中侵蚀玻璃，使结果偏高。基于同一原因，制备成溶液后，宜尽快进行火焰光度测定。在系统分析中用氢氟酸-硫酸溶矿制备的溶液中，可以同时测定锰、钾、钠、磷，较为方便，与取二氧化硅滤液测定锰和磷比较，可省去赶盐酸等操作。

2. 原子吸收分光光度法

用原子吸收分光光度法测定钾、钠，干扰因素少，所有在火焰光度法中可能产生的辐射干扰，在原子吸收法中几乎全部消除。原子吸收法的灵敏度略低于火焰光度法，但已足以达到分析的要求。原子吸收法较火焰光度法有较好的精密度。加入过量易电离的元素如铯等，作为消电离剂，可以消除因电离而引起的干扰。有资料介绍，选择钾的次灵敏线404.4nm、钠的次灵敏线330.2nm，提高取样量，可得到良好的分析质量。

十、吸附水、化合水

根据水分与矿物、岩石的结合状态，一般可将水分分为吸附水和化合水。

吸附水以H_2O^-表示，亦称湿存水或湿度水。吸附水不属于岩石或矿物的组成，它通常存在于岩矿样品的表面或孔隙中，其存在量的多少与矿石的性质、试样颗粒的粒度及空气湿度有关。样品中吸附水的含量以其在105～110℃温度中烘至恒重时失去的重量计算。

吸附水并非矿物的内在固有成分，因而在计算试样的总和时，该组分不列入计算之列，其他项目的测定结果，均以烘干过的样品为基体（干基）计算结果。

化合水以H_2O^+表示，它包括结构水和结晶水。结构水以化合状态的氢或氢氧基存在于矿物的晶格中，结合非常牢固，在加热到一定温度时，才开始分解而放出水。例如绿帘石。

$$2Ca_2(Al,Fe)_3(SiO_4)_2(OH)\xrightarrow{\triangle}$$
$$4CaO+3Al_2O_3(3Fe_2O_3)+6SiO_2+H_2O$$

岩石中的结构水，因组成岩石的矿物不同，常需在不同温度范围内进行测定。

结晶水与矿物结合的稳定性较差，它是以H_2O分子状态存在于矿物的晶格中，如石膏$CaSO_4\cdot 2H_2O$、光卤石$KCl\cdot MgCl\cdot 6H_2O$等。这类试样加热到较低的温度（低于300℃）时

结晶水便可除去。

测定化合水时，如试样中含有在高温下才能分解出水分或分解出其他挥发性物质（氟、氯、硫）的矿物，则在灼烧前必须加入能降低排水温度，并能与其他挥发性物质化合的特种熔剂，如氧化铅、铬酸铅、钨酸钠等。使用前将这些熔剂进行灼烧、干燥处理，密封保存。

测定化合水的方法有：化合水双球管灼烧重量法和直接吸收重量法。前者的优点是简便快速，但玻璃管受熔点限制，有些造岩矿物的化合水在800—900℃不能全部释放，此时应该用直接吸收重量法测定。

1. 化合水管灼烧法

化合水管是由硬质玻璃制成的双球管，长150—200mm，内径6—8mm，末端具有放置试样的玻球，管子中间有一或二个供积水用的玻球，如图6-7中A管。测定前先将化合水管在105—110℃烘干，使管内水分完全排除。用干的细颈漏斗（如图6-7中B管），将试样倒入干的称量过的化合水管的末端球部，抽出细颈漏斗，将化合水管再称重，两次称量之差为所取试样重量。

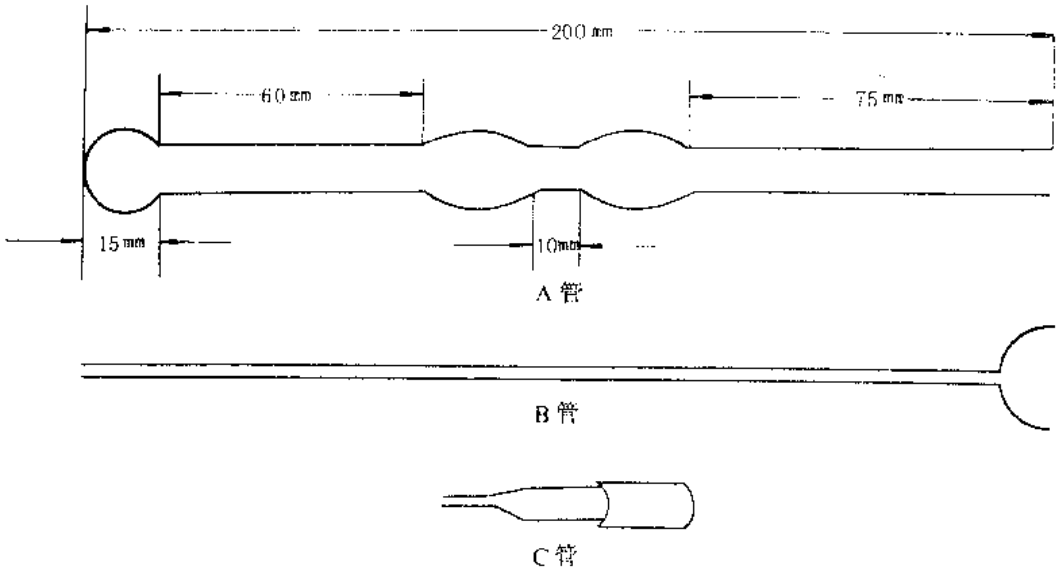


图6-7 化合水管

在化合水管开口的一端套上套有胶管的毛细管（如图6-7中C管），以防止加热时水分损失或空气中水分渗入。用浸过冷水的布条缠住玻管中间的玻球，用喷灯缓缓加热装有试样的玻球，并使化合水管保持水平状态，同时不断转动管子使试样受热均匀，并不时向湿布条滴加冷水，以防水蒸汽来不及冷凝而从管口逸出。当发现玻管中部有水滴凝结时，用强热灼烧15min，将装有试样的玻球溶化，并拉掉弃去。冷至室温，将湿布及毛细管取去，用干布擦干带水分的玻管外壁，称重，然后在105—110℃烘干、冷却、再称重。二次重量之差即为化合水量。

2. 直接吸收法

将试样放在1100℃的管式炉中加热，使水分排出，用无水氯化钙或无水高氯酸镁吸收水分，称重以测定水分。无水氯化钙中经常杂有氧化钙，而氧化钙能吸收二氧化碳，所以无水氯化钙事先要用二氧化碳饱和。

为了防止其他挥发性组分同时被吸收剂吸收，在试样与吸收装置之间装有灼烧过的氧化铅（PbO_2 和 Pb_3O_4 的混合物）和铬酸铅。

3. 改进重量法

改进重量法原理与直接吸收法相同，不同的是排出的水分不用氧化钙吸收，而是将水分冷凝于U型双球管中，称重后再将它烘干，再称重。两次重量之差即为水分重量。本法装置较直接吸收法简单，准确度相近。

十一、二氧化碳

硅酸盐岩石中二氧化碳含量很低，但仍是经常要求测定的项目之一。测定的方法有直接吸收重量法、气体体积测量法和非水滴定法。目前常采用重量法和非水滴定法。

试样若用酸分解，测定逸出的二氧化碳为试样中碳酸盐的碳；试样于高温管式炉中灼烧，测定逸出的二氧化碳为试样中的全碳。

1. 非水滴定法

根据酸碱质子理论，一种物质在某种溶液中所表现出来的酸（或碱）的强度，即在该溶剂中的离解度，不仅与酸碱的本质有关，也与溶剂的性质有关。有些弱酸（或弱碱）在水溶液中，无法进行酸碱滴定，但如果选择合适的非水溶剂，可使其酸度（或碱度）增大，顺利地进行滴定。

二氧化碳是一弱酸酐，在水中形成的碳酸是一种弱酸，但如果把它溶于适当的有机溶剂中，使其给出质子的倾向增加，就可以进行酸碱滴定了。一般把能使物质给出质子的倾向增强的溶剂称为碱性溶剂。弱酸性的二氧化碳溶于碱性溶剂（如乙醇胺、三乙醇胺、二甲基甲酰胺、二乙烯三胺等有机胺）中，有较大的给出质子的倾向，此时，有机胺是质子的接受体。

甲醇、乙醇属于两性溶剂，即它们给出和接受质子的能力相当。因这类溶剂介电常数比水小得多，所以可使二氧化碳在这些溶剂中的溶解度增大。即对二氧化碳的吸收率增加。在测定二氧化碳时，还常常加入丙酮作为惰性溶剂，以减弱体系的极性，降低表面张力，分散气泡，增强对二氧化碳的吸收能力。

非水滴定中，往往还需要加入稳定剂，特别是乙醇体系中生成的乙醇钾、碳酸乙基钾，溶解度很小，加入丙酮后，浑浊和沉淀的现象就更为严重。加入稳定剂可以防止体系中乙醇钾或碳酸乙基钾生成的浓度过大，并能促使生成者溶解。常用的稳定剂有乙二醇、丙三醇等。

非水滴定法可选用的溶剂较多，举三种说明如下：

(1) 甲醇-丙酮体系：将氢氧化钾溶于甲醇中，生成甲醇钾：

$$KOH+CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OK+H_2O$$

甲醇钾与二氧化碳反应，生成碳酸钾甲酯，或称碳酸甲基钾：

$$CH_3OK+CO_2 \rightleftharpoons H_3C-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^-K}{|}}{C}}$$

还有一种解释，是二氧化碳与甲醇充分接触时生成微酸性的配合物。

用百里酚酞-百里酚蓝混合指示剂判断终点。

此法的特点是溶液十分稳定，长期放置也不浑浊，终点十分敏锐，滴定液兼作吸收液，使用方便。缺点是甲醇蒸气有毒，须密闭使用，全部废气应导出室外。甲醇、丙酮均易燃，所以注意不要靠近热源。

(2) 乙醇-乙醇胺体系：氢氧化钾溶于乙醇，生成乙醇钾：

$$C_2H_5OH+KOH \rightleftharpoons C_2H_5OK+H_2O$$

吸收液进行吸收时，有机胺与二氧化碳作用。

$$R-NH_2+CO_2 \rightleftharpoons RNH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H$$

式中 R 代表有胺分子中除与二氧化碳直接反应的胺基以外的部分。

滴定时乙醇钾与氨基甲酸衍生物作用，生成碳酸乙基钾，有机胺被释放：

$$C_2H_5OK+RNH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H \rightleftharpoons C_2H_5-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-K + RNH_2$$

乙醇体系中加入有机胺，增强了二氧化碳的酸性，有利于二氧化碳的吸收，但因有机胺的碱性，在体系中具有一定的缓冲作用，因而影响了终点的敏锐性。为了使终点敏锐，常采用百里酚酞、甲基红混和指示剂，绿点由黄到绿，再由绿到蓝紫，有明显的突变。

乙醇体系无毒。由于有机胺引入，增强了对二氧化碳的吸收能力，这是该法的优点。

(3) 乙醇-二乙烯三胺体系：乙醇-二乙烯三胺是吸收二氧化碳的一种比较理想的吸收液，它本身无色，对二氧化碳吸收量较大，能定量吸收二氧化碳。用乙醇钾滴定时，终点变色明显。

化学反应如下：

$$NH_2C_2H_4NHC_2H_4NH_2+CO_2 \rightleftharpoons NH_2C_2H_4NHC_2H_4NHCOOH$$

$$KOH+C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OK+H_2O$$

$$NH_2C_2H_4NHC_2H_4NHCOOH+C_2H_5OK \rightleftharpoons NH_2C_2H_4NHC_2H_4NHCOOK+C_2H_5OH$$

非水滴定法仪器装置如图 6-8。

2. 重量法

试样用稀盐酸、磷酸或硫酸分解后，释出的二氧化碳被已称重的 U 形管中的吸收剂吸收。然后根据吸收管增加的重量测定试样中二氧化碳的含量。用钠石灰作二氧化碳的吸收剂。反应如下：

$$2NaOH+CO_2 \rightleftharpoons Na_2CO_3+H_2O$$

$$Ca(OH)_2+CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3+H_2O$$

测定过程和实验装置见图 6-9。

十二、灼烧减量

将样品在 1000℃灼烧 40min 后，冷却称重，再灼烧至恒重，灼烧前后样品重量之差为灼烧减量。

灼烧减量实际上是水分、挥发组分（主要是 CO_2、还包括 F、S、有机物质等），FeO 氧化后增重的综合结果。从灼烧减量提供的信息，可判断是否需要增测挥发性组分和水分。

在计算硅酸盐的百分总和时，如以灼烧减量的结果参加计算，则应对样品中各项组分在灼烧后的成分变化加以换算。

十三、硫

硅酸盐岩石中硫的含量不高，主要以硫化物和硫酸盐形式存在，通常测定全硫的含量。在

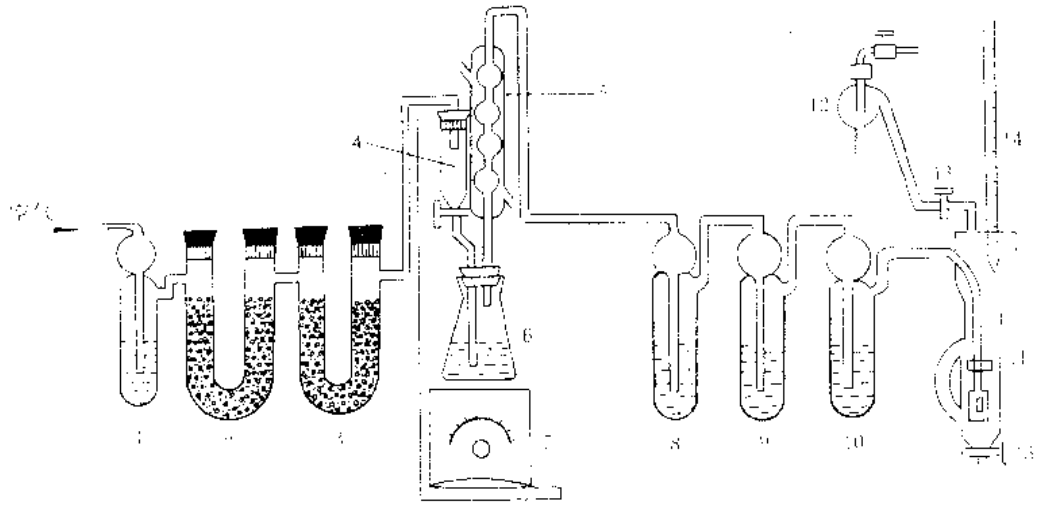


图 6-8　非水滴定容量法测定二氧化碳仪器装置

1—硫酸（除去空气中水分）；2—钠石灰（除去空气中二氧化碳）；3—烧碱石棉（除去空气中二氧化碳）；4—加酸器；5—球形冷凝管；6—锥形瓶；7—电炉；8—5%三氯化铝溶液（除去逸出的氯化氢）；9—5%硫酸铜溶液（除去逸出的硫化氢）；10—浓硫酸（除云逸出的水分）；11—二氧化碳吸收器（也可用普通洗气瓶）；12—抽气水泵；13—三通玻璃活塞；14—碱式滴定管；15—活塞

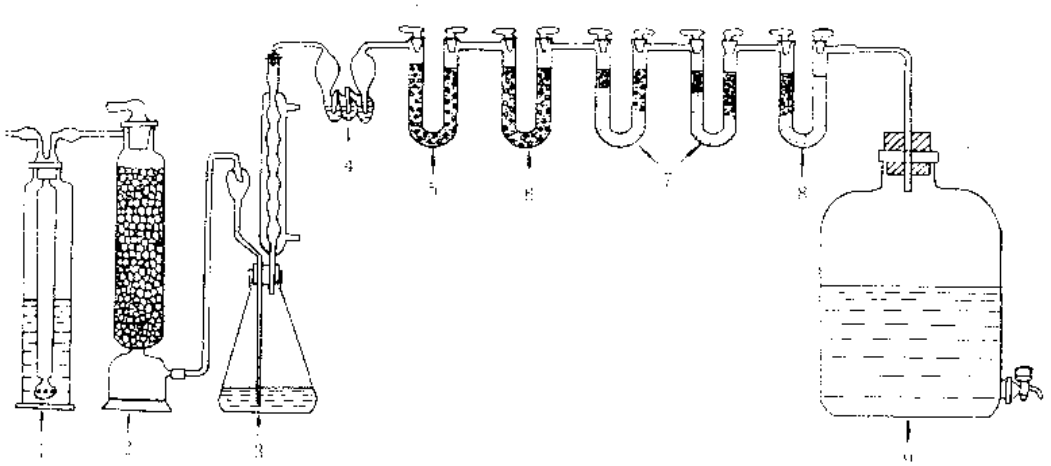


图 6-9　重量法测定二氧化碳仪器装置

1—硫酸洗气瓶（用来吸收空气中的水蒸汽）；2—钠石灰洗气瓶（用来吸收空气中的二氧化碳）；3—锥形瓶（分解试样用）；4—钾球管（内装硫酸，用来干燥逸出的二氧化碳）；5—U 形管（装入无水硫酸铜，用以吸收硫化氢及氯化氢）；6—U 形管（装入变色硅胶或无水氯化钙，用来吸收水分）；7—U 形管（用来吸收二氧化碳）；8—U 形管（一半装入钠石灰，一半装入氯化钙）；9—吸气水瓶

矿化岩石中，硫的含量可能较高，可用硫酸钡重量法测定，一般岩石样用燃烧碘量法测定硫。

1. 燃烧法

试样在管式高温内，于1250—1300℃高温气流中灼烧。硫化物、硫酸盐及可能存在的硫全部转化为二氧化硫气体逸出，将此气体导入吸收管内吸收，用滴定法测定。若用过氧化氢溶液为吸收液，则二氧化硫被氧化成硫酸，可用氢氧化钠酸碱滴定法测定；若用水作为吸收液，则二氧化硫转变为亚硫酸，可用碘量法测定。

$$2CuS+3O_2=2CuO+2SO_2\uparrow$$

$$4FeS_2+11O_2=2Fe_2O_3+8SO_2\uparrow$$

$$Fe_2(SO_4)_3=Fe_2O_3+3SO_3\uparrow$$

$$2SO_3\xrightarrow{>1000℃}2SO_2+O_2\uparrow$$

酸碱滴定法：

$$SO_2+H_2O=H_2SO_3$$

$$H_2SO_3+H_2O_2=H_2SO_4+H_2O$$

$$H_2SO_4+2NaOH=Na_2SO_4+H_2O$$

碘量法：

$$H_2SO_3+I_2+H_2O=H_2SO_4+2HI$$

对含硫量较高的样品，用酸碱滴定法较为适宜；对含硫量较低的样品，用碘量法较为适宜。

用燃烧法测定硫时，灼烧温度一般应控制在1250—1300℃。低于1000℃时，分解速度较慢。钙、锶的硫酸盐热分解温度较高，当此类矿物存在时，可加入一定量的二氧化硅或三氧化二铁作助熔剂，以降低其分解温度。氧化铜、金属锡、五氧化二钒也可作助熔剂。用燃烧法测定高含量硫时，测定结果往往比重量法低，其原因可能是：

（1）燃烧时所产生的部分三氧化硫未全部转化为二氧化硫。

（2）二氧化硫被瓷管未加热部分及连接部分所吸收。试样中水分在高温灼烧逸出后冷凝，也会吸收部分二氧化硫与三氧化硫，生成亚硫酸和硫酸附着于管壁。

（3）极少量的二氧化硫未被吸收液吸收。

（4）滴定过程中，亚硫酸有部分可能氧化。

因此用燃烧法测定硫时，一般采用含硫量与试样相近的标准试样进行标定，以减小误差。

燃烧法测硫装置如图6-10所示。

2. 重量法

通常用无水碳酸钠作熔剂分解样品，同时加入少许硝酸钾，使试样中硫全部氧化成硫酸盐，然后用水提取，在盐酸介质中加入$BaCl_2$，使$BaSO_4$沉淀，由$BaSO_4$重量计算硫的含量。

十四、氟

硅酸盐岩石中氟的含量变化很大，在酸性岩中含量较高，尤其是高钠含量的岩石。一般在硅酸盐岩石富含云母或角闪石时，都含有氟。氟在岩石中是以氟化物的形态存在的，而在硅酸盐岩石全分析中所有组分均以氧化物表示，所以在计算总和时，必须扣除与氟含量相当的那部分氧的量。

测定氟的方法有滴定法、光度法、离子选择电极法等方法。氟离子选择电极法简单、快速，在实际分析中应用最广。

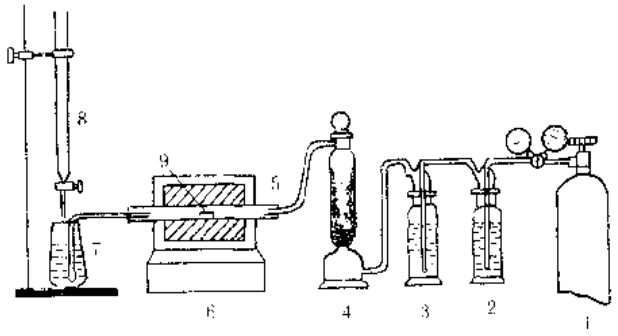


图 6-10　燃烧法测定硫的装置[21]

1—氧气钢筒（如用空气时，可连空气压缩机）；2—5%硫酸铜溶液洗气瓶（用以除去硫化氢）；3—5%高锰酸钾溶液洗气瓶（用以除去还原性气体）；（燃烧时如通入氧气时，2、3—两洗气瓶中装浓硫酸）；4—无水氯化钙干燥塔；5—橡皮塞；6—燃烧管炉；7—吸收用高型烧杯；8—漏定管；9—瓷舟

1. 氟的分离方法

比较成熟的氟的分离方法有蒸馏法和热解法。

蒸馏法是将试样分解后，在硫酸或高氯酸溶液中加入石英粉，在 135—145℃蒸馏，使氟以氟硅酸形式与其他元素分离。

$$2F^- + 2H^+ = H_2F_2$$

$$4HF + SiO_2 = SiF_4 - 2H_2O$$

$$3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + H_2SiO_3$$

用蒸馏法分离氟，费时较长，胶态硅酸、铝、锆的存在，会阻滞或妨碍氟的挥发。蒸馏法装置如图 6-11 所示。

热解法是将试样置于管式高温炉内，在高温灼烧的情况下，通入水蒸汽，使氟化物发生热解，以氟化氢的形式逸出与其他组分分离的方法。方法简便、快速，胶态硅酸、铝、锆存在不干扰。为了使氟的热分解作用完全，一般在灼烧试样时加入熔剂和助熔剂。常用三氧化二铋和五氧化二钒的混合物为熔剂，三氧化钨为助熔剂。热解法装置如图 6-12 所示。

2. 氟的测定方法

（1）分光光度法：氟的光度法有两种类型：一是利用 F^- 与某些金属离子的配合作用，使金属离子与显色剂形成的有色配合物受到破坏，通过褪色作用间接测定 F^- 的含量；一是利用 F^- 的生色作用，直接用光度法测定。

茜素红-锆分光光度法：茜素红在微酸性溶液中，能与锆生成红色配合物，在很稀的锆盐溶液中，形成透明的胶状溶液，F^- 与红色的茜素红-锆配合物作用时，可夺取配合物中的锆，形成更稳定的无色氟锆配离子，使茜素红-锆的红色随氟量的增加而成比例地减弱，以此进行氟的分光光度法测定。

茜素络合剂光度法：茜素络合剂在 pH4.3 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中，在有 F^- 存在时，能与镧、铈、镨、钕、钐、铕等稀土元素生成蓝色的异配体三元配合物，可以此进行氟的分光光度法测定。

（2）离子选择性电极法测定氟：试样用碱熔分解，水提取分离大部分金属离子，在 pH 为 6.5 的柠檬酸钠介质中，以氟离子选择性电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，在离子

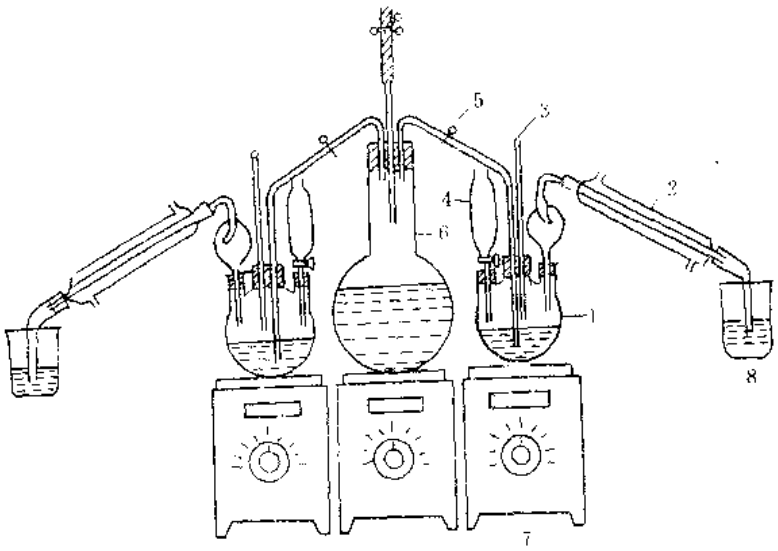


图 6-11　蒸馏法装置

1—三口烧瓶（内装试样熔融分解后的浸出液及石英粉）；2—冷凝管；3—温度计（200℃）；4—分液漏斗（内装硫酸）；5—中字夹；6—烧瓶（内装蒸馏水，发生水蒸汽用）；7—电炉；8—吸收液烧杯（内装蒸馏水 10ml、10%氢氧化钠溶液 0.5ml、酚酞指示剂 2 滴）

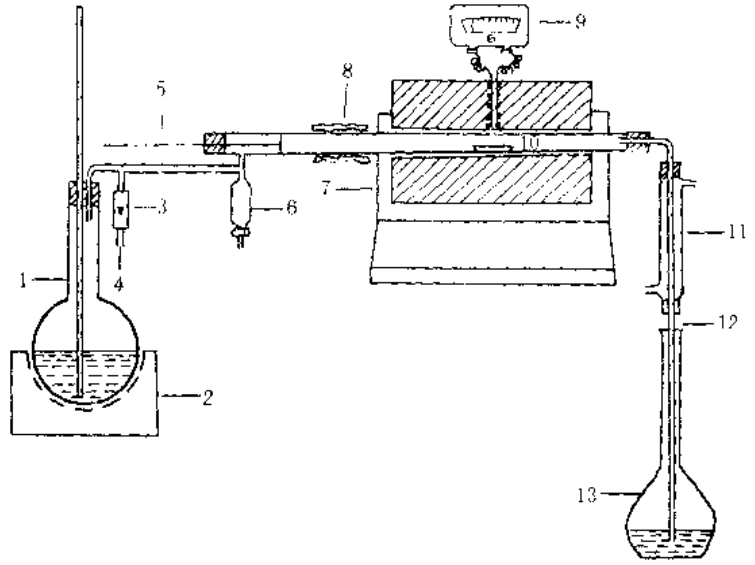


图 6-12　热解法装置

1—加热烧瓶；2—加热器；3—活塞；4—通入空气管；5—推瓷舟金属丝；6—缓冲装置；7—管式电炉；8—保温石棉；9—高温计；10—瓷舟；11—冷凝管；12—导管；13—吸瓶（内装蒸馏水，用以吸收热解产生的氟化氢气体）

计上测量溶液的电位差。根据响应电位与氟离子活度的关系，可测定出氟的含量。

能与氟生成稳定配合物的金属离子有干扰。在熔融分解提取后，硅酸盐岩石中的 Al^{3+} 仍存在于溶液中，不能与氟分离，因此用柠檬酸钠与铝配合，将氟释放出来。

§6-5 硅酸盐岩石次要项目的化学分析方法

硅酸盐岩石中遇到的元素很多，除§6-4介绍的主要项目分析方法以外，本节对次要成分的常用分析方法作一简要介绍。

一、氯

硅酸盐岩石中氯的含量很低，一般不高于0.3%，测定多用光度法、比浊法和离子选择性电极法。

1. 硫氰酸汞间接光度法

在硝酸溶液中，Cl^-能置换硫氰酸汞中的CNS^-，加入Fe^{3+}，使Fe^{3+}与游离出来的CNS^-发生显色反应，生成红色的硫氰酸铁配合物，用分光光度计测定，借此间接测出Cl^-的含量。

2. 氯化银比浊法

在稀硝酸溶液中，加入硝酸银，Ag^+与Cl^-生成乳白色胶状悬浊液，可进行比浊法测定。

3. 离子选择性电极法

测定Cl^-的选择性电极有多种类型，目前常用的是氯化银混以少量硫化银的压片电极，也有用银-氯化银极化膜电极的。银-氯化银极化膜电极使用寿命较短，但制作比较简便。

二、锂、铷

锂常用的测定方法是火焰光度法和光焰原子吸收分光光度法。测定铷常用的方法是火焰原子吸收分光光度法。

1. 火焰光度法测锂

锂的存在量甚微，常用火焰光度法测定。通常选用670.8nm谱线。锶在670.8nm附近产生分子带，故有强烈干扰，可加铝盐抑制。钙的分子带对锂的测定也有影响。可采用硫酸介质控制钙的溶解量。

2. 火焰原子吸收法测定锂、铷

试样用硫酸、氢氟酸加热分解，蒸干，制备成2%的硫酸溶液，以钾盐为电离缓冲剂，于原子吸收分光光度计上，在空气-乙炔火焰中原子化，用直接测定法分别测量锂670.8nm的原子吸收和铷780.0nm的原子吸收。

锂的测定范围是5—250$\mu g \cdot g^{-1}$，铷的测定范围是10—500$\mu g \cdot g^{-1}$。

三、钡、锶

钡、锶在硅酸盐岩石中多呈硫酸盐形式存在，含量不高。

1. 重量法测定钡

用氢氟酸-硫酸分解样品，把硅除去后，加水过滤除去可溶性硫酸盐。将残渣用碳酸钠熔融，水浸取，过滤。钡以碳酸钡形式留在滤纸上，用稀盐酸将沉淀溶解，加入硫酸沉淀钡。用重量法测定钡的含量。

2. 火焰原子吸收分光光度法测定锶

试样用氢氧化钠、碳酸钠熔融分解，滤出碳酸锶沉淀，制成2%硝酸溶液，以镧盐为释放剂，于原子吸收分光光度计上，在富燃的空气-乙炔火焰中原子化，用直接测定法测量锶

460.7nm 的原子吸收。

四、钴、铬、镍、钒

钴、铬、镍、钒多存在于超基性岩中。试样用 $NaOH+Na_2O_2$ 熔融，水提取，钴和镍留在沉淀里，铬和钒存在于溶液中。

1. 极谱法同时测定钴和镍

试样用碱熔后，滤出沉淀物，用盐酸将沉淀物溶解，制备成试液。在 pH8—9 的氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液中，以磺基水杨酸配合铁、铝、钛等元素，加入少量丁二肟，钴、镍产生灵敏的吸附催化电流，借此进行微量钴与镍的测定。镍和钴的峰电位分别约为 -1.03V 和 -1.18V（对饱和甘汞电极）。该方法简便、灵敏，钴镍之比在 12∶1 至 1∶50 范围内互不干扰。

也可用 $HCl-HNO_3-HF$ 分解试样，用 H_2SO_4 或 $HClO_4$ 冒烟后，用盐酸浸取，制备试液。

2. 4-[(5-氯-2-吡啶)-偶氮]-1,3 二氨基苯（简称 5-Cl-PADAP）光度法测定钴

在 pH5 的乙酸盐介质中，钴与 5-Cl PADAP 形成 1∶2 的红色配合物，加入盐酸后，转变为酒红色配合物，在波长 570nm 处，测量吸光度。

铜、镍、铁也与 5-Cl-PADAP 生成有色配合物，在沸水浴中加热时，铜、镍的配合物均被破坏，而钴的配合物有较大的惰性，不被破坏。铁的干扰可用磷酸消除。

3. α-呋喃二肟光度法测定镍

在 pH9—10 氨性介质中，镍与 α-呋喃二肟（又名 α-联糠肟）生成橙红色配合物，用苯萃取后呈黄色，于 440nm 波长处测量有机相吸光度。

铁、铝、钛、铜、锰等干扰测定，可加酒石酸钾钠、盐酸羟胺和硫代硫酸钠掩蔽消除其影响。

4. 间接极谱法测定钒

试样用碱熔分解，水提取，钒进入溶液与铁、钛、钴、镍等分离。

钒（Ⅴ）在微酸性的苯羟乙酸-氯酸钾溶液中，在加热情况下，能使苯羟乙酸分解成苯甲醛，本身被还原而生成钒（Ⅳ），溶液中的氯酸钾又可使钒（Ⅳ）氧化成钒（Ⅴ），在整个过程中，钒不被消耗，仅起催化作用。在一定的条件下，生成物苯甲醛的扩散电流与钒浓度（0.10—10.0μg 钒/25ml）成正比。从而间接测定钒的含量。

5. 催化极谱法测定钒

在 $0.1mol \cdot l^{-1}$ 乙酸-$0.2mol \cdot l^{-1}$ 乙酸钠缓冲液（pH 为 5），有 0.012%铜铁试剂存在时，钒产生灵敏的吸附催化电流，峰电位约为 -0.77V（对饱和甘汞电极）。钒的含量与峰高成线性关系。

6. 2-[(5-溴-2-吡啶)-偶氮]-5-二乙氨基苯酚（简称 5-Br-PADAP）分光光度法测钒

在 pH1.0—2.5 磷酸介质中，钒-过氧化氢-5-Br-PADAP 形成混配三元配合物，在 590nm 处配合物有最大吸收峰。用分光光度法可测定钒的含量。

7. 二苯碳酰二肼分光光度法测铬

在酸性介质中，铬（Ⅵ）与二苯碳酰二肼反应，生成可溶性的红紫色产物，于 530nm 附近波长处有最大吸收，可进行光度法测定。

钒对本法有干扰，当钒量少时，可在显色后放置 30min 消除影响；当钒量较高时（大于铬 10 倍以上），须沉淀分离。

五、铜

1. 铜试剂萃取分光光度法测定铜

在 pH 为 9 的溶液中，在掩蔽剂柠檬酸存在下，加入铜试剂（二乙基氨二硫代甲酸钠）与铅的苯溶液进行萃取，溶液中的 Cu^{2+} 取代铜试剂与铅的配合物中的铅，生成黄棕色配合物。测量有机相的吸光度。在此条件下，其他金属离子几乎均不干扰测定。

2. 火焰原子吸收法测定铜

试样经盐酸、硝酸分解数分钟后，再加入氢氟酸、高氯酸继续分解矿样，驱逐氟化氢后，制备成盐酸溶液，于原子吸收分光光度计上测定。

3. 极谱法测定铜

在 $3mol \cdot l^{-1}$ $NH_3 \cdot H_2O$-$1mol \cdot l^{-1}$ NH_4Cl 溶液中，铜能得到两个还原波。通常采用第二波为定量测定的依据。此底液可以同时测定锌和镉。

§6-6 硅酸盐岩石全分析结果的表示方法和总量的计算

一、分析结果的表示方法

岩石全分析报告中各主要成分均以氧化物表示分析结果。岩石全分析项目较多，按一定的顺序报出结果，有利于每组分的计算、对比。有文献提出的以下顺序，我们认为值得推广。即：SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、FeO、MgO、CaO、Na_2O、K_2O、H_2O^+、H_2O^-、CO_2。以上项目均以百分含量表示结果。

次成分元素的排列顺序差异较大，未作统一，也以百分含量表示结果。

痕量元素一般以元素的 $\mu g \cdot g^{-1}$ 报告结果。

全分析结果各组分百分含量的总和应不低于 99.30，不高于 101.20。对分析质量要求高的试样，总和应不不低于 99.50，不高于 100.75。如果分析结果缺少某些组分或有不能合理加和的组分结果，则不受此限制。

二、全分析结果总量的计算

1. 硫的氧相当的量的校正

岩石中的硫主要以硫代物和硫酸盐形式存在，因此在计算全分析总和时必须考虑硫的存在状态。

如果试样中全硫量与样品中黄铁矿(FeS_2)中的硫量相等，即试样中硫全部以 FeS_2 形式存在，则以 $w(FeS_2)/\%$ 形式表示结果，黄铁矿中的硫与铁不需另报结果。但黄铁矿中的铁量，应从全铁的测定结果中减去。

如果试样中的硫以黄铁矿和硫酸盐两种形式存在，则黄铁矿中的硫量以 $w(S)/\%$ 表示，黄铁矿中的 Fe 以 $w(Fe)/\%$ 表示，硫酸盐中的硫以 $w(SO_3)/\%$ 表示，这三者都可以计入总和。如果黄铁矿中的硫以 $w(S)/\%$ 表示，而黄铁矿中的铁以 $w(Fe_2O_3)/\%$ 的形式报出结果。那么计算总和时，应将额外加入的那部分氧的量减去。由于 2 个 FeS_2 相当于 1 个 Fe_2O_3，所以，这部分氧的量等于：

$$w(S)\times\frac{3M(O)}{4M(S)}=w(S)\times 0.3743$$

式中 $M(O)$、$M(S)$表示 O 与 S 的摩尔质量。

如果试样中的硫主要组成形式是磁黄铁矿（Fe_7S_8），而硫的结果以 $w(S)/\%$报出，磁黄铁矿中的铁以 $w(Fe_2O_3)/\%$形式表示，那么计算总和时，应将 Fe_2O_3 中额外加入的氧减去，因为 2 个 Fe_7S_8 相当于 7 个 Fe_2O_3，所以，这部分氧的量等于：

$$w(S)\times\frac{21M(O)}{16M(S)}=w(S)\times 0.6549$$

若磁黄铁矿中的铁以 $w(FeO)/\%$形式报出结果，那么计算总和时、应将 FeO 中额外加入的氧减去，这部分氧的量等于：

$$w(S)\times\frac{7M(O)}{8M(S)}=w(S)\times 0.4366$$

2. 氟、氯与氧相当的量的校正

岩石中氟、氯均以负一价离子与金属离子结合成氟化物和氯化物，但在报出结果，金属离子都以氧化物的形式表示，而氟、氯又另以元素形式报出结果。这样，在金属氧化物中有一部分氧便是额外加入的，在计算全分析总量时必须予以校正，即从总量中减去。

与氟相当的那部分氧的量等于：

$$w(F)\times\frac{M(O)}{2M(F)}=w(F)\times 0.4211$$

与氯相当的那部分氧的量等于：

$$w(Cl)\times\frac{M(O)}{2M(Cl)}=w(Cl)\times 0.2256$$

$M(F)$、$M(Cl)$分别表示 F、Cl 原子的摩尔质量。

3. 灼减量的校正

对于试样组成比较单纯的硅酸盐岩石，测定灼烧减量，可以省略水分、CO_2 等挥发性项目的测定。可以计入总和。

如果试样中硫化物、萤石、易氧化还原的金属氧化物（如 FeO、MnO_2 等）含量较高，或碳酸盐和硫化物共存时，测定灼烧减量没有意义。因为此时灼烧减量是多个反应的总效果，有氧化亚铁在高温灼烧时被氧化成三氧化二铁增加的量，有二氧化锰被碳质还原为低价锰的氧化物失去的量。硫化物和碳酸盐共存时，高温灼烧，会发生下列反应：

$$4FeS_2+11O_2\xrightarrow{>500℃}2Fe_2O_3+8SO_2$$

$$CaCO_3\xrightarrow{>876℃}CaO+CO_2$$

$$CaO+SO_2+\frac{1}{2}O_2=CaSO_4$$

如果试样中只含有黄铁矿而无碳酸盐时，可以测定灼烧减量，同时可以省略水分、CO_2 等项目的测定，但烧失量中应减去硫量，并加上与硫相当的氧的量。因为黄铁矿灼烧时，在失去 4 个硫原子的同时引入了 3 个氧原子。在全分析中硫的结果已单独报出，因此在减去硫量的同时，应加入相应的氧的量。即

$$w(灼烧减量)=w(测得的灼烧减量)-w(S)+w(S)\times\frac{3M(O)}{4M(S)}$$

4. 全分析总和计算实例

岩石的组成不同，全分析测定项目也不相同，下面讨论几种类型的岩石全分析的测定项目及总和计算方法。

(1) 硅酸盐岩石：

总量$=w(SiO_2)+w(Al_2O_3)+w(Fe_2O_3)-w(FeO)+w(MgO)+w(CaO)$

$-w(Na_2O)+w(K_2O)+w(TiO_2)+w(MnO)+w(P_2O_5)-w$(灼烧减量)

如果需要测定硫酸盐硫——SO_3、BaO、F、和Cl四项，则将此四组分计入总量，并减去氟和氯相当的氧的量。

如果需要测定H_2O^+、CO_2、C的含量，则灼烧减量无需测定，应将此三组分的含量计入总量。

(2) 含萤石的岩石：如果SiO_2与CaF_2两项之和已达95%以上，则有些组分如K_2O、Na_2O等的测定，可根据光谱半定量全分析的结果，予以删减。

总量$=w(SiO_2)+w(CaF_2)+w(CaO)+w(MgO)+w(Fe_2O_3)+w(FeO)$

$+w(Al_2O_3)+w(TiO_2)+w(P_2O_5)$

有时也可能需要测定K_2O、Na_2O、SO_3、MnO、CO_2等组分，测定结果计入总量。

(3) 不含磁黄铁矿、含黄铁矿的岩石：

总量$=[w(SiO_2)+w(Fe_2O_3)+w$(酸溶性FeO)$+w(FeS_2)+w(Al_2O_3)+$

$w(MnO)+w(TiO_2)+w(CaO)+w(MgO)+w(F)]$

$-[w(F)\times 0.4211+w$(测得的灼烧减量)$-w(S)+w(S)\times 0.3743]$

(4) 含磁黄铁矿、黄铁矿而不含其他硫化物矿物的岩石：总量计算基本同上，但总量中应减去Fe_7S_8中的硫相当于氧的量，即减去

$$\left(w(S)-w(FeS_2)\times\frac{2M(S)}{M(FeS_2)}\right)\times\frac{7M(O)}{8M(S)}$$

主要参考文献

[1] 张鼐，岩石矿物分析，地质出版社，1986。

[2] 中国地质大学（北京）化学分析室，硅酸盐岩石和矿物分析，地质出版社，1990。

[3]《岩石矿物分析》编写组，岩石矿物分析（第三版），第一分册，地质出版社，1991。

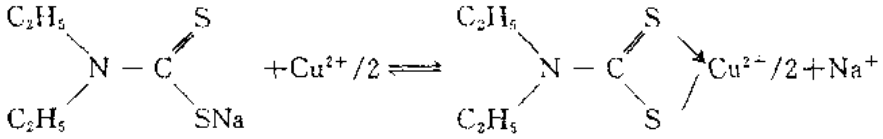
[4] WESLEY M. JOHNSON, JOHN A. MAXWELL, Rock and mineral Analysis, 1981。

第七章　实　　验

实验 1　铜试剂分光光度法测定矿石中的铜

一、方法原理

在 pH 为 5—8 时，二乙基氨二硫代甲酸钠(铜试剂)与 Cu^{2+} 可形成棕黄色的配合物：



加入动物胶作保护胶，在水相中用分光光度法测定铜。用氯化铵-氨水小体积沉淀分离法使铁、锰、铅、铝等干扰元素形成氢氧化物沉淀与铜分离。

二、主要试剂

1. 动物胶(glue)溶液，$\rho(glue)=5g\cdot l^{-1}$。称取 0.5g 动物胶溶于 100ml 热水中。

2. 氨水溶液，$\varphi(NH_3\cdot H_2O)=2\%$。

3. 铜试剂(DDTC)溶液，$\rho(DDTC)=1g\cdot l^{-1}$。0.1g 铜试剂溶于 100ml 水中。

4. 铜标准溶液。高纯铜片表面用 $\varphi(HNO_3)=10\%$的硝酸洗净，然后分别用水和无水乙醇洗涤，风干备用。称取已按上述方法处理的高纯金属铜片 1.0000g，置于 250ml 烧杯中，加 25 ml$\varphi(HNO_3)=20\%$的硝酸溶液，盖上表皿，微微加热溶解完全后，转入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(Cu^{2+})=1mg\cdot ml^{-1}$。

移取上述铜标准溶液 25.00ml，置于 500ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(Cu^{2+})=50\mu g\cdot ml^{-1}$。

三、分析步骤

称取 0.1000—0.2000g 矿样，置于 100ml 烧杯中，加数滴水润湿矿样，加 10ml 盐酸，加热溶解数分钟。稍冷却，加 3ml 硝酸，继续加热至样品分解完全，蒸发至无流动液体为止。加 3g 氯化铵，搅拌成砂粒状，加 10ml 氨水，搅拌均匀，用中速定性滤纸过滤。滤液用 100ml 容量瓶承接，沉淀用 $\varphi(NH_3\cdot H_2O)=2\%$的氨水溶液洗涤 7—8 次。弃去滤纸和沉淀，用水将滤液稀释至容量瓶刻度，摇匀。

分取上述滤液 5—20ml，置于 50ml 比色管中，加水至 40ml 左右，加入 1ml $\rho(glue)=5g\cdot l^{-1}$的动物胶溶液，缓慢摇匀。加 5ml $\rho(DDTC)=1g\cdot l^{-1}$的铜试剂溶液，释至刻度，在分光光度计上 450nm 波长处，以试剂空白为参比，测定吸光度。

四、工作曲线的绘制

分取 $\rho(Cu^{2+})=50\mu g \cdot ml^{-1}$的铜标准溶液 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml，分别置于 50ml 比色管中，加入与试样溶液中相同量的氨水和氯化铵，用水稀释至 40ml 左右，以下按分析步骤进行操作。以浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

五、分析结果的计算

$$w(Cu)=\frac{(m_1-m_0)\cdot V\times 10^{-6}}{m\cdot V_1}$$

式中，m_1 为从工作曲线上查得试样溶液中铜的量，μg；m_0 为从工作曲线上查得试样空白溶液中铜的量，μg；V 为试样溶液总体积，ml；V_1 为分取试样溶液的体积，ml；m 为称取试样量，g。

实验 2　不同分解方法分解矿样-重铬酸钾滴定法测定铁矿石中的全铁

一、方法原理

采用盐酸分解法、氢氟酸-硫酸分解法、磷酸分解法和过氧化钠熔融分解法四种不同方法分解矿样，比较各种分解方法的特点。

分解矿样后，将试样制备成盐酸介质溶液，用氯化亚锡还原三价铁，用氯化高汞与过量的氯化亚锡反应，用重铬酸钾标准溶液滴定法测定铁的含量。

二、主要试剂

1. 硫酸溶液，(1+1)。

2. 氯化亚锡，$\rho(SnCl_2)=100g \cdot l^{-1}$。取 10g 氯化亚锡溶于 30ml 盐酸中，用水稀释至 100ml。

3. 饱和氯化汞(Ⅰ)溶液。

4. 硫酸-磷酸混合酸，$H_2SO_4+H_3PO_4+H_2O$(1.5+1.5+7)。将 150ml 硫酸缓慢倒入 700ml 水中，冷却后，加入 150ml 磷酸。

5. 二苯胺磺酸钠(简称 DPAS)指示剂，$\rho(DPAS)=5g \cdot l^{-1}$。取 0.5g DPAS 溶于 100ml 水中，加数滴(1+1)硫酸溶液，澄清备用。

6. 重铬酸钾标准溶液。准确称取在 150°C 烘干 2h 的基准重铬酸钾 3.5119g，加水溶解后，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液滴定度 $T_{Fe/K_2Cr_2O_7}=4mg \cdot ml^{-1}$。必要时以铁标准溶液标定。

三、分析步骤

1. 盐酸分解法

称取矿样 0.2000g 于 250ml 烧杯中，用数滴水润湿，加 15ml 盐酸，盖上表皿，在电热板上加热，分解矿样 30min，取下。用少许水冲洗表皿及杯壁，趁热逐滴加入 $\rho(SnCl_2)=100g \cdot$

l^{-1}的氯化亚锡溶液，使溶液黄色消失，并过量2滴氯化亚锡溶液。迅速冷却，加入10ml饱和氯化汞(Ⅰ)溶液，摇匀，放置3—5min，加入10ml硫-磷混合酸，用水稀释至150ml，加入2—3滴二苯胺磺酸钠指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定至溶液呈蓝紫色为终点。记录重铬酸钾标准溶液消耗的体积。

2. 氢氟酸-硫酸分解法

称取0.2000g矿样于铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚中，加数滴水润湿矿样，加入3ml(1+1)硫酸，加入5ml氢氟酸，加热分解，经常摇动坩埚。待试样分解完全后，继续加热至冒浓白烟，取下，冷却。加少量水，温热使可溶性盐类溶解。将坩埚内盛物转入250ml烧杯中，洗净坩埚。加10ml盐酸，加热至近沸，趁热逐滴加入氯化亚锡溶液，以下操作同1。

3. 磷酸分解法

称取0.2000g矿样于250ml锥形瓶中，加少许水润湿，加8ml磷酸(或硫酸+磷酸(1+1)的混合酸10ml)，高温加热分解。试样分解后，取下，稍冷，加10ml盐酸，加热至近沸，逐滴加入氯化亚锡溶液，以下操作同1。

4. 过氧化钠熔融分解法

称取0.2000g矿样于刚玉坩埚中，加入3g过氧化钠，搅匀，再覆盖1g过氧化钠。将坩埚放入已升温至650—700℃的马弗炉中，在此温度下保持数分钟至试样熔融。取出，冷却。将坩埚放入250ml烧杯中，盖上表皿，加20ml水和15ml盐酸，待熔块溶解后，用水洗净坩埚和表皿，加热至近沸，取下，趁热逐滴加入氯化亚锡溶液，以下操作同1。

四、分析结果的计算

$$w(\mathrm{Fe})=\frac{T\cdot V}{m}\times 10^{-6}$$

式中，T为重铬酸钾溶液对铁的滴定度，$\mathrm{mg\cdot ml^{-1}}$；V为滴定时重铬酸钾标准溶液消耗的体积，ml；m为试样量，g。

实验3　四氯化碳萃取锗时酸度对萃取率的影响

一、方法原理

在盐酸介质中，四氯化锗能被四氯化碳萃取，萃取率随溶液中盐酸浓度的改变而变化。取几份锗含量相同而盐酸浓度不同的溶液，分别用四氯化碳进行萃取，用苯芴酮分光光度法测定萃取后锗的含量，计算不同酸度时的萃取率，从而找出萃取锗的最佳酸度范围。

二、主要试剂

1. 阿拉伯树胶(简称AG)溶液，$\rho(\mathrm{AG})=10\mathrm{g\cdot l^{-1}}$。1g阿拉伯树胶(或动物胶)溶于70—80℃的热水中，用水稀释至100ml。

2. 苯基荧光酮(简称PF)溶液，$\rho(\mathrm{PF})=0.5\mathrm{g\cdot l^{-1}}$。称取0.25g苯基荧光酮置于600ml烧杯中，加入300ml无水乙醇及25ml(1+6)硫酸溶液，搅拌，用乙醇稀释至500ml，摇匀。贮存于棕色瓶中。如有不溶物，则过滤。

3. 锗标准溶液。称取经600℃灼烧过的二氧化锗0.1441g，置于铂坩埚中，加2g碳酸钠，在850—900°高温中熔融10min。取出冷却，用少量水浸取，移入100ml容量瓶中，用(1+1)盐酸中和，用(1+4)盐酸溶液稀释至刻度。此溶液$\rho(Ge)=1mg\cdot ml^{-1}$。

移取上述锗标准溶液，逐次用(1+4)盐酸稀释至$\rho(Ge)=10\mu g\cdot ml^{-1}$的锗标准溶液。

4. 不同酸度的锗标准溶液。分取$\rho(Ge)=1mg\cdot ml^{-1}$的锗标准溶液4.00ml，分别用6、7、8、9、10$mol\cdot l^{-1}$的盐酸溶液稀释至1000ml，配制成不同酸度介质的锗标准溶液。这些溶液中含锗量相等，即$\rho(Ge)=4\mu g\cdot ml^{-1}$。

5. 四氯化碳。

三、分析步骤

取125ml分液漏斗5个，分别准确移入10.00ml6、7、8、9、10$mol\cdot l^{-1}$盐酸介质的$\rho(Ge)=4\mu g\cdot ml^{-1}$锗标准溶液，各加入20ml四氯化碳，萃取2min。静置分层，将有机相分别放入另外5个125ml的分液漏斗中，用20ml四氯化碳再萃取一次水相中剩余的锗。静置分层，将两次萃取的有机相合并，弃去水相。有机相用水反萃取两次，每次用水10ml，反萃取5min。

反萃取后的水相，合并于50ml容量瓶中。加入5ml盐酸，用水稀释至40ml，摇匀。加入2ml10$g\cdot l^{-1}$的阿拉伯树胶，加5.0ml0.5$g\cdot l^{-1}$的苯芴酮溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置30min。以试剂空白作参比，于530nm波长处测量吸光度。

四、工作曲线的绘制

于50ml容量瓶中，分别加入0、1.00、2.00、3.00、4.00ml$\rho(Ge)=10\mu g\cdot ml^{-1}$的锗标准溶液，各加入5ml盐酸，以下按分析步骤进行操作。

以锗的量作横坐标，吸光度作纵坐标绘制工作曲线。

五、分析结果的计算

从工作曲线上分别查得不同酸度下萃取的锗的量，按下式计算萃取率E，

$$E=\frac{m}{m_0}$$

式中，m为萃取后测得的锗量，μg；m_0为萃取前加入的锗量，μg；E为萃取率。

六、萃取酸度曲线的绘制

以介质中盐酸的浓度为横坐标，各盐酸浓度下的萃取率为纵坐标，绘制萃取酸度曲线，从曲线上找出萃取锗的最佳酸度范围。

实验4　离子交换树脂交换容量的测定

一、方法原理

氢型阳离子交换树脂上的H^+与氢氧化钠标准溶液的钠离子定量地进行交换，交换下来

的氢离子和溶液中的氢氧根结合生成水，使溶液中碱性减弱。以盐酸标准溶液滴定交换后的氢氧化钠溶液，可求出树脂上交换的氢离子的量，从而计算出树脂的交换容量。

二、主要试剂

1. 氢型阳离子交换树脂。将市售的732型阳离子交换树脂，用自来水反复漂洗，直至水清澈无泡沫。然后用去离子水浸泡4h，用2mol·l^{-1}盐酸浸泡1天。再用去离子水洗涤至中性，滤干水分，将树脂在40—60℃烘干备用。

2. 盐酸标准溶液，c(HCl)为0.1mol·l^{-1}左右。

3. 氢氧化钠标准溶液，c(NaOH)为0.1mol·l^{-1}左右。用基准的苯二甲酸氢钾标定氢氧化钠的浓度。标定方法如下：准确称取已在120℃烘干1—2h的基准苯二甲酸氢钾0.2—0.5g，置于250ml锥形瓶中，加入100ml热水使其溶解。加入酚酞指示剂2—3滴，用0.1mol·l^{-1}氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈粉红色。按下式计算氢氧化钠溶液的浓度：

$$c(\mathrm{NaOH})=\frac{m\times 1000}{204.2V}$$

式中，c(NaOH)为氢氧化钠标准溶液的浓度，mol·l^{-1}；m为称取的苯二甲酸氢钾的量，g；V为滴定时消耗的氢氧化钠标准溶液的体积，ml。

盐酸溶液可用氢氧化钠标准溶液标定。

4. 酚酞指示剂(简称P)，ρ(P)=1g·l^{-1}，乙醇溶液。

三、分析步骤

准确称取干燥的氢型强酸性阳离子交换树脂1.000g，置于250ml干燥的锥形瓶中。准确加入100.0ml氢氧化钠标准溶液，将锥形瓶盖紧，轻轻摇动，放置过夜。然后分取上层清液25.00ml，加酚酞指示剂2滴，用盐酸标准溶液滴定至红色褪去为终点。记下盐酸消耗的体积。

四、分析结果的计算

$$\text{交换容量}=\frac{(c_1V_1-c_2V_2)\times 4}{m}$$

式中，c_1为氢氧化钠标准溶液浓度，mol·l^{-1}；V_1为氢氧化钠溶液分取的体积，ml；c_2为盐酸标准溶液的浓度，mol·l^{-1}；V_2为滴定时盐酸标准溶液消耗的体积，ml；m为树脂的称取量，g。

实验5　离子交换树脂柱始漏量和总交换量的测定

一、方法原理

用氢型强酸性阳离子交换树脂装柱，将浓度为c_0的镁盐溶液从该交换柱上部流入，控制一定的流速，使镁盐溶液流经交换柱。在溶液流动过程中，溶液中Mg^{2+}逐步与树脂上的H^+发生交换反应。首先，上层树脂被交换，下层树脂未被交换，中间层树脂部分被交换，称为“交界层”。此时，流出液中不含Mg^{2+}。随着镁盐溶液的不断流入，被交换的树脂层越来越厚，交界层逐渐向柱下方移动。待交界层移到交换柱底部时，流出液中开始出现Mg^{2+}。此时称交

换过程达到了“始漏点”，此时树脂交换柱上被交换的离子(H^+)的物质的量称为始漏量。

继续加入镁盐溶液，流出液中 Mg^{2+} 的浓度 c 逐渐增大。不时用 EDTA 标准溶液滴定流出液中的 Mg^{2+}，以流出液体积为横坐标，以 c/c_0 为纵坐标，绘制的曲线称为交换曲线。

继续加入镁盐溶液，直至树脂完全被交换为止。然后用 $c(HCl)=1mol\cdot l^{-1}$ 的盐酸溶液洗脱交换柱中被树脂交换的 Mg^{2+}，并收集洗脱液，用 EDTA 滴定法测定洗脱液中 Mg^{2+} 的量，即为树脂交换柱的总交换量。

二、主要试剂

1. 强酸型阳离子交换树脂，氢型，40 筛目，40℃ 烘干。

2. 硫酸镁溶液，$c(Mg^{2+})=0.060mol\cdot l^{-1}$。称取 14.8g 硫酸镁($MgSO_4\cdot 7H_2O$)溶于 1000ml 水中。

3. EDTA 溶液，$c(EDTA)=0.060mol\cdot l^{-1}$。取 22.3g EDTA 二钠盐溶于 1000ml 水中。

4. 氯化铵-氨水缓冲溶液，pH=10。将 33.8g 氯化铵溶于 100ml 水中，加入 280ml 氨水，用水稀释至 500ml。

5. 对硝基苯偶氮间苯二酚(即镁试剂，简称 PNBA)溶液，$\rho(PNBA)=0.01g\cdot l^{-1}$。取 0.001g 镁试剂溶于 100ml $2mol\cdot l^{-1}$ 的 NaOH 溶液中。

6. 铬黑 T(简称 EBT)溶液，$\rho(EBT)=5g\cdot l^{-1}$。取 0.5g 铬黑 T 溶于 100ml 水中。

7. 硝酸银溶液，$c(AgNO_3)=0.1mol\cdot l^{-1}$。

三、分析步骤

1. 柱的自由体积的测定

取内径为 10mm、长 200mm 交换柱，下端填入玻璃毛或棉花。称取干燥的阳离子交换树脂 5.0g 置于 50ml 烧杯中，加入 20ml 水浸泡，将树脂和水一起加入交换柱中，使树脂层均匀自由沉降。装好的树脂层必须是均匀的，而且不能有气泡存在。在整个操作过程中柱内液面始终要高于树脂床的顶部。

使交换柱内的液面下降，尽量接近树脂床顶部(但不能低于树脂床顶部)，加入 0.5ml $1mol\cdot l^{-1}$ 的盐酸于树脂床顶部，然后用水淋洗，淋洗时流速控制在 4—5ml·min^{-1}。用量筒(内盛 6 滴 $0.1mol\cdot l^{-1}$ $AgNO_3$ 溶液)收集流出液，当量筒中有氯化银白色沉淀产生时，立即记下此刻流出液的体积 V_0。此体积即为柱的自由体积。

2. 始漏量的测定

用 100ml 量筒承接流出液，将 $0.060mol\cdot l^{-1}$ 的镁盐以 3—5ml·min^{-1} 流速通过交换柱，用镁试剂检验流出液中有无镁离子流出。如发现镁离子流出，立即记录此刻流出液的体积 V_1。然后，每收集 25ml 流出液，则用 EDTA 滴定法测定镁的浓度 c，直到流出液中镁离子的浓度与加入的镁盐浓度 c_0 相等为止。以流出液体积为横坐标，c/c_0 为纵坐标，绘制交换曲线。

3. 交换柱总交换量的测定

将以上被镁离子交换过的交换树脂床用水淋洗至无游离的镁离子。然后用 $1mol\cdot l^{-1}HCl$ 淋洗树脂，使树脂上被交换的镁离子返回到溶液中。收集淋洗液于 250ml 容量瓶中，待到淋洗液中不再有镁离子时停止淋洗。用水稀释淋洗液至容量瓶刻度。吸取 25.00ml 溶液，测定其中镁离子的浓度。

4. EDTA 滴定法测定步骤

将各份待测液置于 250ml 锥形瓶中，加 5ml 氯化铵-氨水缓冲溶液，加 2—3 滴铬黑 T 指示剂，用 EDTA 滴定液滴定至溶液变为蓝色为终点。

四、分析结果的计算

始漏点体积 $=V_1-V_0$

镁离子浓度：$c(Mg^{2+})=\frac{c\cdot V_2}{V}$

总交换量：$n(H^+)=\frac{2cV_4\cdot V_5}{V_3}$ (m mol)

式中，V_1 为开始检出镁离子时流出液体积，ml；V_0 为柱自由体积，ml；c 为 EDTA 的浓度，$mol\cdot l^{-1}$；V_2 为滴定流出液时消耗的 EDTA 溶液的体积，ml；V 为流出液的体积，ml；V_3 为分取的淋洗液体积，ml；V_4 为测定总交换量时，滴定淋洗液时所消耗的 EDTA 溶液的体积，ml；V_5 为淋洗液的总体积，ml。

实验 6　离子交换色谱法分离铁、钴、镍

一、方法原理

在 $c(HCl)=9mol\cdot l^{-1}$的介质中，钴(Ⅱ)和铁(Ⅲ)能形成 $CoCl_4^{2-}$ 和 $FeCl_6^{3-}$，而镍(Ⅱ)以阳离子 Ni^{2+}形式存在。用阴离子交换树脂柱可将钴、铁与镍分离。

用 $c(HCl)=3mol\cdot l^{-1}$的盐酸溶液淋洗时，$CoCl_4^{2-}$ 转变成 Co^{2+}，因而从阴离子交换树脂上淋洗下来；再用 $0.5mol\cdot l^{-1}$的盐酸淋洗，可使 $FeCl_6^{3-}$ 转变成 Fe^{3+}，因而被淋洗下来。

二、主要试剂

1. 717 型阴离子交换树脂。将市售 717 型阴离子交换树脂晾干、研磨，筛选出 100—150 目的树脂，用 $3mol\cdot l^{-1}$盐酸浸泡一昼夜，倾去盐酸，用去离子水洗至中性，浸于水中备用。

2. 盐酸溶液，$c(HCl)$分别为 9、3、$0.5mol\cdot l^{-1}$。

3. 锌标准溶液，$\rho(Zn)=1mg\cdot ml^{-1}$。用(1+1)盐酸洗涤锌片表面，用水洗净，再用丙酮冲洗，于 110℃ 干燥。称取按上述方法处理的高纯锌片 0.5000g 溶于 5ml(1+1)盐酸中。冷却后，转移至 500ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。

4. EDTA 标准溶液，$c(EDTA)=0.02mol\cdot l^{-1}$，取 EDTA 二钠盐 7.4g 溶于 300—400ml 温水中，冷却，稀释至 1000ml，摇匀。

标定方法：吸取锌标准溶液 25.00ml，置于 250ml 锥形瓶中。加入 10ml pH=10 的氯化铵-氨水缓冲溶液，加水 20ml，加铬黑 T 指示剂少许，用 EDTA 滴定。

5. 二甲酚橙(XO)溶液，$\rho(XO)=5g\cdot l^{-1}$。

6. 铬黑 T 指示剂，0.010g 铬黑 T 和 1g 氯化钠，研磨均匀保存于干燥器中备用。

7. 磺基水杨酸(SSA)溶液，$\rho(SSA)=50g\cdot l^{-1}$。

8. 六次甲基四胺(简称 HMA)，$\rho(HMA)=200g\cdot l^{-1}$。

9. 氯乙酸($CH_2ClCOOH$)溶液，$c(CH_2ClCOOH)=2mol\cdot l^{-1}$。

10. 铁、钴、镍离子混合试液，用氯化铁(Ⅲ)、氯化钴(Ⅱ)和氯化镍配制，介质中盐酸

的浓度为 $c(HCl)=9mol \cdot l^{-1}$。$\rho(Co^{2+})$、$\rho(Ni^{2+})$、$\rho(Fe^{3+})$均为 $1mg \cdot ml^{-1}$。

11. 丁二酮肟(DMG)乙醇溶液，$\rho(DMG)=10g \cdot l^{-1}$。

12. 硫氰酸钾，固体。

13. 丙酮。

14. 亚铁氰化钾$[K_4Fe(CN)_6]$溶液，$c[K_4Fe(CN)_6]=0.3\ mol \cdot l^{-1}$。取 110g 亚铁氰化钾溶于 1000ml 水中。

三、分析步骤

用处理过的 717 型阴离子交换树脂装柱，树脂床约高 11cm，调节柱下的螺旋止水夹，使流速控制为 $0.5ml \cdot min^{-1}$。待液面下降临近树脂床顶部时，分次加入 $9mol \cdot l^{-1}$盐酸，加入量共 20ml。待 $9mol \cdot l^{-1}$盐酸流过树脂柱后，吸取 5.0ml 铁、钴、镍混合试液加在树脂床顶部，用 250ml 锥形瓶收集流出液。

取 20ml $9mol \cdot l^{-1}$盐酸，分次缓缓加入交换柱中，每次 5ml。待淋洗近结束时，取 1 滴流出液于点滴板上，加 1 滴氨水和 1 滴丁二酮肟溶液，检验镍离子是否洗脱完全。流出液待测镍用。

另取 250ml 锥形瓶收集流出液，取 20ml $3mol \cdot l^{-1}$盐酸，分次缓缓加入交换柱中，每次 5ml。待淋洗近结束时，取 1 滴流出液于点滴板上，加少许硫氰酸钾固体，加 2 滴丙酮，检验钴离子是否洗脱完全。收集的流出液待测钴用。

另取 250ml 锥形瓶收集流出液，取 40ml $0.5mol \cdot l^{-1}$盐酸，分次缓缓加入交换柱中，每次 5ml。待淋洗近结束时，取 1 滴流出液于点滴板上，加入 1 滴亚铁氰化钾溶液，检验铁离子是否洗脱完全。

各分离组合的测定方法如下：

1. 镍的测定

取镍的淋洗液，加 2 滴酚酞指示剂，用 $6mol \cdot l^{-1}$氢氧化钠溶液中和至红色，再滴加 $6mol \cdot l^{-1}$盐酸至红色褪去，再过量 5 滴。加入 20.00ml EDTA 标准溶液，加入 5ml $200g \cdot l^{-1}$的六次甲基四胺，使溶液 pH 为 5—5.5。加 4 滴二甲酚橙指示剂，以锌标准溶液滴定溶液中过剩的 EDTA，溶液由黄变为橙红色为终点。记录锌标准溶液消耗的体积。

2. 钴的测定

取钴的淋洗液，按测镍的方法测定钴的含量。

3. 铁的测定

将 $6mol \cdot l^{-1}$氨水滴加到铁的淋洗液中，直至氢氧化铁沉淀析出。再滴加 $3mol \cdot l^{-1}$盐酸至沉淀刚好溶解，此时溶液 pH 为 2—2.5，加 10ml $2mol \cdot l^{-1}$氯乙酸，控制 pH 在 1.5—1.8，加热至 50—60°C，加 2ml $50g \cdot l^{-1}$的磺基水杨酸，以 EDTA 标准溶液滴定至黄色为终点。

四、分析结果的计算

$$分离后镍的质量(mg)=(20.00T-V_{Zn} \cdot c_{Zn})\times\frac{58.69}{65.38}$$

式中，T 为 EDTA 溶液对锌的滴定度，1ml EDTA 相当 Tmg 的锌；V_{Zn}为滴定时消耗的锌标准溶液体积，ml；c_{Zn}为锌标准溶液浓度，1ml 含 1.000mg 锌。

$$分离后钴的质量(mg)=(20.00T-V_{Zn} \cdot c_{Zn})\times\frac{58.93}{65.38}$$

分离后铁的质量(mg)$=V_{EDTA}T\times\frac{55.85}{65.38}$

式中，V_{EDTA}为滴定时消耗的 EDTA 体积，ml。

$$回收率(R)=\frac{分离后镍(钴、铁)的量}{加入合和试液中镍(钴铁)的量}$$

实验 7　液-液萃取分离-罗丹明 B 分光光度法测定镓

一、方法原理

在 $c(HCl)=6mol\cdot l^{-1}$的盐酸溶液中，镓形成 $GaCl_4^-$，$GaCl_4^-$ 与罗丹明 B 的阳离子缔合形成离子缔合物。此缔合物可用苯-乙醚定量萃取，并呈现稳定的红紫色，借此进行分光光度法测定试样中镓的含量。在此条件下，铁(Ⅲ)、锑(Ⅴ)、铊(Ⅲ)、金(Ⅲ)等均与罗丹明 B 生成红色缔合物干扰镓的测定。在水相中加入还原剂三氯化钛，可消除上述离子的干扰。

二、主要试剂

1. 镓标准溶液，$\rho(Ga)=100\mu g\cdot ml^{-1}$。称取高纯三氧化二镓 0.1344g，置于 250ml 烧杯中，加入 20—30ml(1+1)盐酸，于水浴中加热溶解，溶解完全后，用(1+1)盐酸将溶液转入 1000ml 容量瓶中，用(1+1)盐酸稀释至刻度，摇匀。

移取上液，用(1+1)盐酸逐次稀释至 $\rho(Ga)=1\mu g\cdot ml^{-1}$的镓标准溶液。

2. 罗丹明 B(简称 RhB)溶液，$\rho(RhB)=5g\cdot l^{-1}$。取 0.5g 罗丹明 B 溶于 100ml(1+1)盐酸中。

3. 苯+乙醚混合溶剂，(3+1)，将苯和乙醚按 3∶1 体积比混合于干燥的容器中。

4. 三氯化钛溶液，$\varphi(TiCl_3)=15\%$。

5. 氢氧化钠。

6. 盐酸溶液，(1+1)。

三、分析步骤

称取 0.2000g 试样置于镍坩埚中，滴加几滴无水乙醇，加入 2—3g 氢氧化钠，置于马弗炉中，从低温升温至 650℃，并保持 30min 取出，冷却，将坩埚置于 250ml 烧杯中，热水浸取熔块，洗出坩埚，用盐酸中和至氢氧化物沉淀溶解，再过量 7ml，在低温电热板上将溶液蒸发至近干。取下冷却，用(1+1)盐酸溶解可溶性盐，转移至 50ml 容量瓶中，用(1+1)盐酸稀释至刻度，摇匀，澄清。

分取 10.00ml 清液置于 25ml 带塞比色管中，加 1ml 盐酸、1ml 15%三氯化钛溶液，摇匀，放置 5min。加入 2ml $5g\cdot l^{-1}$的罗丹明 B 溶液，摇匀。加入 6.0ml 苯+乙醚混合溶剂，盖上管塞，萃取 1min。静置分层后，用干燥的玻璃吸管小心吸取有机层置于 0.5cm 干燥的比色杯内，以试剂空白为参比，于 562nm 波长处测量吸光度。

四、工作曲线的绘制

取 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00ml $\rho(Ga)=1\mu g\cdot ml^{-1}$的镓标准溶液，置于 25ml 带塞比色管中，用(1+1)盐稀释至 10ml，加入 1ml 盐酸，以下按分析步骤进行操作。

五、分析结果的计算

按实验 1 计算结果的公式计算 $w(Ga)$。

实验 8　纸色谱法分离铌和钽及其测定

一、方法原理

试样用氢氟酸-王水分解，将制备的试液涂在色层纸上，用甲基异丁酮-丁酮-氟氢酸-水作展开剂进行展开。因钽、铌的氟络离子的比移值较大，分别为 0.9 和 0.6，而其他杂质元素，如锰、铜、锡、铅、汞、铬、铁、钙、钴、镍、锌、钍、锆、锑、钒及稀土元素等的比移值很小，所以展开后，钽、铌与杂质元素分离效果很好。谱带用丹宁水溶液显色，色层纸顶端淡黄色的是钽带，中间橙黄色的是铌带，原点附近显黑色，是杂质带。

将分离后的铌带剪下，将铌转移到溶液中，用硫氰酸盐萃取光度法进行测定；将分离后的钽带剪下，将钽转移到溶液中，用丁基罗丹明 B 萃取光度法进行测定。

二、主要试剂和设备

1. 色层纸，3 号、中速，裁成 20×26cm 大小，长边顺着纸纹的方向。

2. 色层箱。可用塑料的密封色层箱，或者用干燥器代用。干燥器内层涂上一层石蜡，以防氢氟酸腐蚀。

3. 氢氟酸十王水，(5+1)。先将硝酸与盐酸按 1∶3 比例混合制成王水，然将氢氟酸与王水按 5∶1 体积比混合，贮存于塑料瓶中。

4. 甲基异丁酮。

5. 甲基异丁酮十丁酮＋氢氟酸＋水展开剂(40＋40＋5＋15)。

6. 丹宁(tannin)溶液，$\rho(\text{tannin})=20g\cdot l^{-1}$。

7. 酒石酸(简称 tart)溶液，$\rho(\text{tart})=60g\cdot l^{-1}$。

8. 测铌混合液。取 60g 氯化亚锡溶于 500ml 盐酸后，溶完后，用水稀释至 700ml 左右。加 100g 三氯化铅，溶解后用水稀释至 1000ml。

10. 乙酸乙酯。

11. 铌标准溶液，$\rho(Nb_2O_5)=100\mu g\cdot ml^{-1}$。称取 0.0100g 经 800℃ 灼烧过的五氧化二铌，置于石英坩埚中，加入 4g 焦硫酸钠加热熔融，冷却，将坩埚置入 250ml 烧杯中，用 $150g\cdot l^{-1}$ 的酒石酸溶液 40ml 加热浸取。冷却，移入 100ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

吸取上述溶液 10.00ml，转入 100ml 容量瓶中，加入 1ml(1＋1)硫酸溶液，用 $60g\cdot l^{-1}$的酒石酸溶液稀释至刻度，摇匀，转入塑料瓶中保存。此溶液 $\rho(Nb_2O_5)=10\mu g\cdot ml^{-1}$。

12. 氟化钾溶液，$\rho(KF)=150g\cdot l^{-1}$。

13. 硫酸溶液，(3+2)。

14. 丁基罗丹明 B(简称 BRhB)溶液，$\rho(BRhB)=2g\cdot l^{-1}$。称取 0.2g 丁基罗丹明 B 溶于 100ml 水中。

15. 钽标准溶液，$\rho(Ta_2O_5)=100\mu g \cdot l^{-1}$。称取 0.0100g 在 800℃ 灼烧过的光谱纯五氧化二钽置于石英坩埚中，加入 4g 焦硫酸钠熔融。取出坩埚，冷却，将坩埚放入 250ml 烧杯中，用 150g·l⁻¹酒石酸溶液 40ml 加热提取，洗出坩埚，在 90℃ 搅拌 30min。冷却，移入 100ml 容量瓶中，滴入氢氟酸 1 滴，用水稀释至刻度，摇匀。立即转入塑料瓶中保存 3 个月。

吸取上述溶液 10.00ml，转入 500ml 容量瓶中，加入 5ml(1+1)硫酸溶液，用 60g·l⁻¹酒石酸溶液稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(Ta_2O_5)=2\mu g \cdot ml^{-1}$。

16. 硫氰酸钾　$\rho(KSCN)=200g \cdot l^{-1}$。

三、分析步骤

准确称取 0.1—0.2g 试样，置于塑料坩埚中，用少许水润湿，加 3—5ml 氢氟酸-王水混合溶剂，在低温加热分解约 1h，溶样过程经常摇动坩埚，蒸发至 1—2ml。冷却后，用塑料吸管将试液分次涂于色层纸离底边 5cm 处，用少量甲基异丁酮洗坩埚 2—3 次，将洗涤液也涂在色层纸上。每涂一次样都用电吹风吹干。试样涂完后，将色层纸卷成圆筒状，放入已盛有 30—40ml 展开剂的塑料烧杯内(不能使涂液带浸入展开剂)。将塑料烧杯放入预先用展开剂蒸气饱和的色层箱中，进行展开。待展开剂离色层纸顶端约 2—3cm 时，取出色层纸，在空气中风干，放入盛有氨水的密封器皿中，用氨气中和纸上的酸(不能将色层纸浸入氨水中)。约 5min 后，取出色层纸，待色层纸上氨气逸出后(约 2—3min)，将 20g·l⁻¹的丹宁溶液喷在色层纸上。纸上显示出钽带、铌带和杂质带。

将色层纸上的铌带用剪刀剪下，并剪成小纸片，置于带塞的 50ml 比色管中，加入 10ml 60g·l⁻¹的酒石酸溶液，加 15ml 测铌混合液，不断振荡后，放置 1h，使铌全部浸出。加入 5ml 200g·l⁻¹的硫氰酸钾溶液，放置 10—20min，加入 10ml 乙酸乙酯，振荡 120 次，静置分层后，再放置 20min。用干燥吸管吸取有机相，以试剂空白作参比，在分光光度计 380nm 波长处，测量吸光度。

将色层纸上的钽带用剪刀剪下，置于铂坩埚中，加几滴硫酸和硝酸，于低温烘干后，在 600℃灰化。残渣用水润湿，加 4—6ml 氢氟酸，加热溶解。分解完全后，蒸至近干，加 5ml 300g·l⁻¹的酒石酸，以少量水稀释，加热溶解，移入 25ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取 5ml 溶液，置于 25ml 无硼玻璃比色管中，加 5ml(3+2)的硫酸，摇匀。冷却后，加 1ml 2g·l⁻¹丁基罗丹明 B 溶液，摇匀。用塑料吸管加入 1ml 150g·l⁻¹氯化钾溶液，放置 10min 后，加 8ml 苯，振荡比色管 25 次。静置分层后，准确吸取 4.0ml 有机相，放入预先盛有 1ml 无水乙醇的 10ml 带塞比色管中，摇匀。放置 30min 后，于分光光度计 555nm 波长处，以试剂空白作参比，测量吸光度。

四、工作曲线的绘制

测定铌的工作曲线：取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00ml $\rho(Nb_2O_5)=10\mu g \cdot ml^{-1}$的标准溶液，分别置于 50ml 比色管中。用 60g·l⁻¹的酒石酸溶液稀释至 10ml，加入 15ml 测铌混合液，加入 5ml 200g·l⁻¹硫氰酸钾溶液，以下按分析步骤进行操作。

测定钽的工作曲线：取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml $\rho(Ta_2O_5)=2\mu g \cdot ml^{-1}$的五氧化二钽标准溶液，分别置于 25ml 无硼玻璃比色管中，用 60g·l⁻¹酒石酸溶液稀释至 5ml，加 5ml(3+2)的硫酸，以下按分析步骤进行操作。

五、分析结果的计算

$$w(Nb_2O_5,Ta_2O_5)=\frac{m_1V\times10^{-6}}{mV_1}$$

式中，m_1 为从工作曲线上查得的试样溶液中五氧化二铌的量，μg；m 为试样量，g；V 为试液总体积，ml；V_1 为分取试液的体积，ml。

实验 9　薄层色谱法分离钾、铷、铯

一、方法原理

用混法铺层法将层析硅胶均匀铺在玻璃板上。铺板的涂铺器和铺层方法见图 7-1 和 7-2。图 7-1(a)是涂铺器，(b)是涂铺器的侧面剖视图，(c)是铺层时的情况。图 7-2 是简易制作的涂铺器。

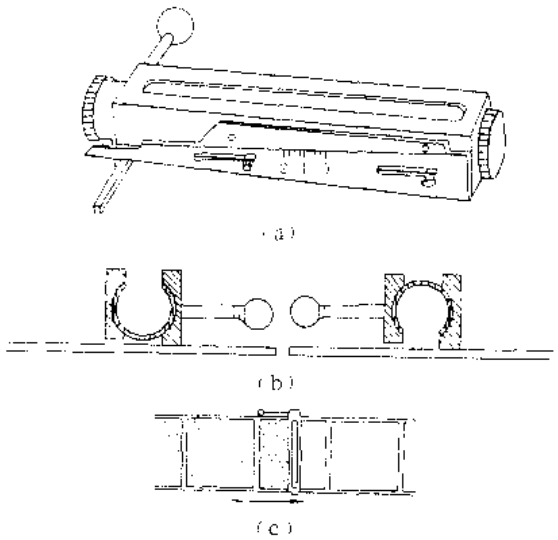


图 7-1　涂铺器及铺层

待薄板活化后，将钾、铷、铯的碘化物的混合溶液点在薄板的下端，以含碘的硝基甲烷-苯作展开剂。由于钾、铷、铯在固定相(即硅胶上吸附的水分)和流动相(即展开剂)两相之间的分配系数不同，所以展开后，比移值不同。钾、铷、铯的比移值分别为 0.36、0.47、0.55。借此可将三者分离。

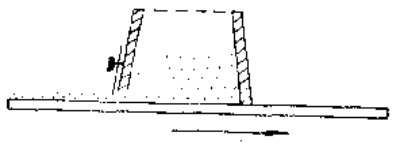


图 7-2　简式涂铺器

二、主要试剂

1. 玻璃板，7×18(cm)。
2. 层析筒。

3. 层析用硅胶，200目。

4. 展开剂：硝基甲烷－苯(35+65)。每100ml混合液中加入I_2 1.27g。

5. 钾标准溶液，$\rho(K^+)=5mg \cdot ml^{-1}$。称取1.064g碘化钾溶于少许(9+1)的甲醇溶液中，加入1ml 2mol·l^{-1}氢碘酸，移入50ml容量瓶中，用(9+1)甲醇溶液稀释至刻度。

6. 铷标准溶液，$\rho(Rb^+)=5mg \cdot ml^{-1}$。称取0.6212g碘化铷，以下操作同钾标准溶液的制备。

7. 铯标准溶液，$\rho(Cs^+)=5mg \cdot ml^{-1}$，称取0.4887g碘化铯，以下操作同钾标准溶液的制备。

8. 钾、铷混合离子溶液。将1.064g碘化钾与0.6212g碘化铷放在同一烧杯中，以下操作同钾标准溶液制备。此溶液1ml含钾、铷离子各5mg。

9. 铷、铯混合离子溶液。将0.6212g碘化铷与0.4887g碘化铯置于同一烧杯中，以下操作同钾标准溶液制备。此溶液1ml含铷、铯各5mg。

三、分析步骤

取7cm×18cm玻璃板两块，洗净晾干，取200目层析硅胶5g，置于小烧杯中，加水12ml，调匀，用涂铺器或手工铺板。薄板在平台上放置20min，然后在烘箱中105℃烘30min，取出后在空气中放置20min。备用。

在一块硅胶薄板上，距底边2cm处，分别滴上1滴钾标准溶液、1滴铷标准溶液和1滴钾、铷混合溶液。每滴试液之间相隔一定的距离。

在另一板硅胶薄板上，如上述点样方式，分别滴上铷、铯、铷和铯三种溶液。

将两块点样后的薄板放入盛有展开剂的层析筒中，薄板底端浸入展开剂1—1.4cm，盖紧层析筒盖，进行展开。待溶剂前沿上升至15cm时，取出薄板，记下斑点及前沿位置，测量斑点及前沿距原点的距离。

四、分析结果计算

根据实验结果，按下式计算比移值：

钾(铷、铯)的比移值：$R_f=\frac{A}{B}$

式中，A为钾离子(或铷、铯离子)展开后斑点中心到原点的距离，cm；B为展开剂前沿到原点的距离，cm。

实验10　偶氮胂Ⅲ分光光度法测定稀土总量

一、方法原理

试样经碱熔后，以三乙醇胺溶液提取。稀土氢氧化物沉淀，用盐酸溶解，制成试液。

在pH=5.5的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中，PMBP与稀土离子生成的配合物能被苯萃取。为了防止钛、锆等金属离子水解析出沉淀，可在调节pH前加入磺基水杨酸。同时被萃取的还有钍、铀等离子，用甲酸-8-羟基喹啉溶液反萃取时，稀土元素转入水相而与钍、铀等元素分离。

pH2.5—3.0时，稀土离子与偶氮胂Ⅲ形成稳定的蓝绿色的配合物，借此用分光光度法测

定稀土的含量。

二、主要试剂

1. 过氧化钠。

2. 三乙醇胺(简称 TEA)溶液，$\varphi(TEA)=5\%$。

3. 盐酸，(1＋9)和 $\varphi(HCl)=5\%$。

4. 含过氧化氢盐酸溶液，1000ml(1＋4)的盐酸溶液中加入 10ml 过氧化氢。

5. 氢氧化钠溶液，$\rho(NaOH)=10g\cdot l^{-1}$。

6. 盐酸羟胺溶液，$\rho(NH_2OH\cdot HCl)=100g\cdot l^{-1}$。

7. 磺基水杨酸(简称 SSA)溶液，$\rho(SSA)=400g\cdot l^{-1}$。

8. 混合指示剂，取溴甲酚绿 0.15g，甲基红 0.05g，溶于 30ml 乙醇中，加水 70ml，混匀。

9. 氨水(1＋4)。

10. 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，pH＝5.5。称取无水乙酸钠 164g，加水溶解后，加入 16ml 冰乙酸，用水稀释至 1000ml，用 pH 计检查 pH。

11. 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮(简称 PMBP)苯溶液，$c(PMBP)=0.01mol\cdot l^{-1}$。取 PMBP2.8g 溶于 1000ml 苯中。

12. 抗坏血酸。

13. 8-羟基喹啉的甲酸溶液，pH2.4—2.8，称取 0.15g 8-羟基喹啉于 1000ml $\varphi=1\%$的甲酸溶液中。

14. 偶氮胂Ⅲ(简称 A-Ⅲ)水溶液，$\rho(A-Ⅲ)=1g\cdot l^{-1}$。

15. 稀土氧化物标准溶液，称取于 850℃灼烧 1h 的、按一定比例配制的铈、镧、钇氧化物 0.1000g，加 5ml 盐酸及几滴过氧化氢，加热溶解。冷却后，移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(RE_2O_3)=200\mu g\cdot ml^{-1}$。

取上述溶液稀释成 $\rho(RE_2O_3)=10\mu g\cdot ml^{-1}$的标准溶液。

三、分析步骤

称取 0.2000g 试样于刚玉坩埚中，加入过氧化钠 3—4g，搅匀后再覆盖约 1g 过氧化钠，在 700℃高温炉中熔融 5—10min。取出冷却，将坩埚放入预先盛有 80ml $\varphi=5\%$三乙醇胺的烧杯中。用水洗出坩埚，充分搅拌、煮沸，放冷，用中速定性滤纸过滤，以 $10g\cdot l^{-1}$的氢氧化钠洗烧杯及沉淀 7—8 次。沉淀用热的 20ml 含过氧化氢的(1＋4)盐酸溶解，用 50ml 容量瓶承接，再用 $\varphi=5\%$盐酸洗烧杯 2—3 次、洗滤纸 4—5 次，用水稀释至刻度，摇匀。

吸取上述溶液 2—5ml 于分液漏斗中，用水补足至 10ml。加入 1ml $100g\cdot l^{-1}$盐酸羟胺，1ml $400g\cdot l^{-1}$磺基水杨酸，加 2 滴混合指示剂，用(1＋4)氨水调节至溶液刚变成绿色，然后用(1＋9)盐酸调节使溶液出现橙色，此时 pH 应为 5 左右。加入 3ml pH＝5.5 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液，加 15ml $0.01mol\cdot l^{-1}$的 PMBP 苯溶液，振荡 1min。放置分层后，彻底弃去水相，再加 3ml pH＝5.5 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液，振荡 5s。分层后弃去水相，用水吹洗分液漏斗颈部内壁，放尽残余水相。向有机相内加入 10mg 抗坏血酸，准确加入 15ml pH＝2.4 的反萃取液，振荡 1min。静置分层后，将水相转入干燥的比色管中，加入 $1.0ml\ 1g\cdot l^{-1}$的偶氮胂Ⅲ溶液，摇匀后，在分光光度计 660nm 波长处，以试剂空白作参比测量吸光值。

四、工作曲线的绘制

分取 $\rho(RE_2O_3)=10\mu g\cdot ml^{-1}$稀土氧化物的标准溶液 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00ml，分别置于分液漏斗中，用水补足至 10ml 体积，以下按分析步骤进行操作。

以稀土氧化物浓度为横坐标，以吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

五、分析结果的计算

按实验 1 的计算公式计算 $w(RE_2O_3)$。

实验 11　银-邻二氮菲-溴邻苯三酚红三元配合物分光光度法测定银

一、方法原理

中性溶液中，银离子与邻二氮菲-溴邻苯三酚红形成离子缔合物，该缔合物在 630nm 波长处有最大吸收。加入少量动物胶可使缔合物在溶液中稳定 4h。100 倍量的 EDTA 存在时，可消除多数共生元素的干扰，但铀(Ⅳ)、钍(Ⅳ)、铌(Ⅴ)、金(Ⅲ)及氰根离子、硫化硫酸盐对测定有干扰。

二、主要试剂

1. 硝酸，(1+1)

2. 盐酸，(1+1)。

3. 硫酸(1+1)；(1+2)。

4. 氢氧化钠溶液，$\rho(NaOH)=100g\cdot l^{-1}$。

5. 酚酞指示剂，$\rho(P)=1g\cdot l^{-1}$的乙醇溶液。

6. EDTA 溶液，$c(EDTA)=0.1mol\cdot l^{-1}$。取 3.7g EDTA 二钠盐溶于 100ml 水中。

7. 乙酸铵溶液，$\rho(NH_4Ac)=200g\cdot l^{-1}$。

8. 邻二氮菲(简称 phen)溶液，$c(phen)=10^{-3}mol\cdot l^{-1}$。取 49.5g 邻二氮菲溶于 250ml 水中。

9. 溴邻苯三酚红(简称 BPR)水溶液，$c(BPR)=10^{-3}mol\cdot l^{-1}$。取 BPR288mg，加入 50g 乙酸铵，加水溶解(可微微加热)，冷却，用水稀释至 500ml。

10. 动物胶溶液，$\rho(glue)=10g\cdot l^{-1}$。取 1g 动物胶，溶于 100ml 热水中。

11. 银标准溶液，$\rho(Ag)=100\mu g\cdot ml^{-1}$。称取 0.1575g 优级纯硝酸银溶于水中，加 1ml 硝酸，转入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。

吸取上液 10.00ml 移入 100ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液 $\rho(Ag)=10\mu g\cdot ml^{-1}$。

三、分析步骤

称取试样 0.2000—2.000g，置于 150ml 烧杯中。加 20ml(1+1)硝酸，20ml(1+1)盐酸，盖上表皿，于电热板上加热分解。待煮沸 30min 后，取下表皿，蒸发至近干。再加入 5—10ml (1+1)硝酸，5ml(1+1)硫酸，加热蒸发至冒浓白烟。取下冷却，用氨水中和并过量 5ml，加

热近沸，取下冷却，移入100ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，干过滤。

取过滤后清液10—50ml于150ml烧杯中，加入0.5g硫酸钠和5ml硝酸，加热蒸干。取下，加入少量水溶解盐类，加入酚酞指示剂1滴，用100g·l^{-1}氢氧化钠中和至溶液变红色，再滴加(1+2)硫酸至溶液恰好无色。

于50ml比色管中，加入5ml 0.1mol·l^{-1} EDTA溶液，2ml 200g·l^{-1}的乙酸铵，5ml 10^{-3} mol·l^{-1}的邻二氮菲溶液，2ml 10^{-3}mol·l^{-1}溴邻苯三酚红溶液，1ml10g·l^{-1}动物胶溶液，5ml乙醇。每加入一种试剂，均需摇匀。将制备好的试样溶液转入此比色管中，用水稀释至刻度。于分光光度计630nm波长处，以试剂空白为参比，测量吸光度。

四、工作曲线的绘制

取一系列50ml比色管，按分析步骤中显色部分步骤进行操作，再分别加入ρ=10μg·ml^{-1}银的标准溶液0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00ml，以下手续按分析步骤进行。

以银的浓度为横坐标，以吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

五、分析结果的计算

按实验1的计算公式计算w(Ag)。

实验12　动物胶凝聚重量法测定二氧化硅

一、方法原理

试样用氢氧化钠熔融，盐酸浸取，蒸至湿盐状。加入盐酸，用动物胶凝聚硅酸，过滤，洗涤，灼烧至恒重，称量。

二、主要试剂

1. 动物胶溶液，ρ(glue)=10g·l^{-1}。取1g动物胶溶解于100ml 70℃的水中，用时现配。
2. 盐酸溶液，φ(HCl)=2%。

三、分析步骤

称取0.5000g试样，置于干燥的镍坩埚中，加数滴无水乙醇润湿，加5g氢氧化钠，将坩埚置于马弗炉中，盖上坩埚盖，从低温开始升温，于550℃熔融20min。取出冷却，将坩埚放入250ml烧杯中，加入热水30—40ml，浸出熔块。洗出坩埚和坩埚盖，加入20ml盐酸，将烧杯放在低温电热板上，蒸发至湿盐状。取下冷却，小心用玻棒压碎盐块，加入10ml盐酸，搅拌均匀，加热微沸1min。加入7ml 10g·l^{-1}的动物胶，充分搅拌1min，于低温电热板上保温10min。取下用水冲洗表皿及杯壁，加热水25ml左右，搅拌使可溶性盐类溶解，用中速定量滤纸过滤。滤液收集于250ml容量瓶中(供Fe、Al、Ti、Ca、Mg等项目测定用)，将沉淀全部转到滤纸上，用热的φ(HCl)=2%盐酸洗涤沉淀与烧杯各数次。用橡皮擦头或一小片定量滤纸擦净烧杯，用热水洗涤沉淀和滤纸至无氯离子(可用10g·l^{-1}硝酸银溶液检查)。将滤纸连同沉淀一起转入已恒重的瓷坩埚中，低温灰化后，于1000℃灼烧1h。取出稍冷后，放入干燥器中，冷却20min，称重。再在同样温度下灼烧30min直至恒重。

四、分析结果计算

$$w(SiO_2)=\frac{G_1-G_2}{G}$$

式中，G_1 为坩埚与沉淀重，g；G_2 为坩埚重，g；G 为试样重，g。

实验 13　聚环氧乙烷重量法测定二氧化硅

一、方法原理

试样用无水碳酸钠熔融，盐酸浸取，蒸发至小体积。加入聚环氧乙烷使硅酸凝聚，过滤，洗涤，灼烧至恒重。沉淀用氢氟酸、硫酸处理，使硅以四氟化硅形式挥发除去，再灼烧至恒重。处理前后重量之差为二氧化硅量。残渣用焦硫酸钾熔融，水提取并入二氧化硅滤液中，经解聚后用钼蓝光度法测定滤液中残余的二氧化硅，将沉淀中和滤液中二氧化硅的量相加，即为试样中二氧化硅含量。

二、主要试剂

1. 无水碳酸钠。

2. 盐酸溶液，(1+1)，$\varphi(HCl)=5\%$，$c(HCl)=1mol\cdot l^{-1}$。

3. 聚环氧乙烷熔液，$1g\cdot l^{-1}$，0.1g 聚环氧乙烷置于 100ml 水中，搅拌、放置过夜，过滤后使用。

4. 硫酸，(1+1)。

5. 氢氟酸。

6. 焦硫酸钾。

7. 氢氧化钠溶液，$\rho(NaOH)=100g\cdot l^{-1}$。储存于塑料瓶中。

8. 钼酸铵溶液，$\rho[(NH_4)_2MoO_4]=50g\cdot l^{-1}$。储存于塑料瓶中。

9. 抗坏血酸溶液，$\rho(VC)=50g\cdot l^{-1}$。

10. 二氧化硅标准溶液。称取 0.2000g 预先经 1000℃ 灼烧 1h 的高纯二氧化硅，置于铂坩埚中。加入 4g 无水碳酸钠，混匀，放入高温炉中在 1000℃ 熔融 1h。取出冷却后，放入塑料杯中用热水浸取，用水洗净坩埚与盖，移入 1000ml 容量瓶中，迅速用水稀释至刻度，摇匀。立即转入干燥的塑料瓶中保存。此溶液 $\rho(SiO_2)=200\mu g\cdot ml^{-1}$。

移取上述溶液 10.00ml，置于 100ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。立即转入干燥的塑料瓶中保存。此溶液 $\rho(SiO_2)=20\mu g\cdot ml^{-1}$。用时现配制。

11. 酚酞指示剂，$\rho(P)=1g\cdot l^{-1}$，乙醇溶液。

三、分析步骤

称取 1.0000g 试样置于预先盛有 6g 无水碳酸钠的铂坩埚中，搅拌均匀，再覆盖 1g 无水碳酸钠，盖上铂坩埚盖，放入马弗炉中，在 1000℃ 熔融 40min。取出冷却，用滤纸擦净坩埚外壁，放入 250ml 烧杯中，盖上表皿，慢慢加入 50ml(1+1)的盐酸，待剧烈反应停止后，加热使熔块脱落，洗出坩埚和坩埚盖。如有结块，用玻璃棒小心压碎。盖上表皿，放在沸水浴

上蒸发至约 10ml，取下。冷却，加 10ml 盐酸，加 5ml 1g·l^{-1}的聚环氧乙烷溶液，搅匀，放置 5min，加水约 30ml，搅拌使可溶性盐类溶解。用中速定量滤纸过滤，滤液收集于 250ml 容量瓶中，将沉淀全部转入滤纸上，用 $\varphi=5\%$的盐酸洗涤烧杯与滤纸各数次，并用橡皮擦头和一小片定量滤纸擦净玻璃棒和烧杯，再用水洗沉淀和滤纸至无氯离子(用 10g·l^{-1}硝酸银溶液检查)。

将滤纸连同沉淀放入铂坩埚中，低温灰化。将铂坩埚放入高温炉中，在 1000℃灼烧 1h。取出稍冷后，放入干燥器中，冷却 20min，称重。再在同样温度下反复灼烧 30min 直至恒重。沿坩埚壁加 3—5 滴水润湿沉淀，加 10 滴(1—1)硫酸、5ml 氢氟酸，加热蒸发至白烟冒尽。将坩埚连同残渣置于 1000℃马弗炉中灼烧 30min，取出稍冷后，放入干燥器中，冷却 20min，称重，再在同样温度下反复灼烧 30min 直至恒重。两次重量之差为沉淀中二氧化硅量。

残渣用 1—2g 焦硫酸钾在 600—700℃熔融 5min，加数毫升水及几滴(1+1)盐酸加热溶解，并入收集滤液的 250ml 容量瓶中，冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。此滤液保留供测定其他项目用。

分取上述滤液 10.00ml 置于 50ml 聚四氟乙烯烧杯或 30—50ml 铂坩埚中，加 10ml 100g·l^{-1}的氢氧化钠溶液，搅匀，放于电热板上加热微沸 2—3min。取下冷却，加 1 滴酚酞指示剂，先用(1+1)的盐酸中和大量的碱后，再用 1mol·l^{-1}稀盐酸中和至红色褪去，并过量 6ml，移入 100ml 容量瓶中。加入 10ml 无水乙醇，摇匀。加 5ml 50g·l^{-1}钼酸铵，摇匀。放置 20min，加 10min(1+1)的硫酸，摇匀。放置 10min 后，加 5ml 5%抗坏血酸，摇匀。用水稀释至刻度，摇匀。放置 1h 后，用 2cm 比色皿，于分光光度计 660nm 处以试剂空白作参比测量吸光度。从工作曲线上查得相应的二氧化硅量。

四、工作曲线的绘制

取 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml $\rho(SiO_2)=20\mu g\cdot ml^{-1}$的标准溶液，分别置于盛有 10ml 1mol·$l^{-1}$盐酸的 100ml 容量瓶中，加水至 40ml 左右，加 10ml 无水乙醇，摇匀。以下步骤按滤液中显色手续进行。以浓度为横坐标，吸光度作纵坐标，制备工作曲线。

五、分析结果的计算

$$w(SiO_2)=\frac{(m_1-m_2)-(m_3-m_4)}{m}+\frac{(m_5-m_0)v\times 10^6}{mV_1}$$

式中，m_1为处理前沉淀与坩埚重，g；m_2为处理后残渣与坩埚重，g；m_3为处理前空坩埚重，g；m_4为处理后空坩埚重，g；m_5为从工作曲线上查得试样滤液中二氧化硅量，μg；m_0为从工作曲线上查得试样空白溶液的二氧化硅量，μg；V为试样滤液总体积，ml；V_1为分取试样滤液的体积，ml；m为试样量，g。

实验 14　氟化钾取代 EDTA 配位滴定法测定三氧化二铝

一、方法原理

分取二氧化硅滤液，在盐酸介质中，加入过量 EDTA 使之与铁、铝、钛等金属离子配位。调节溶液 pH，使 pH=6，以二甲酚橙作指示剂，用锌盐标准溶液滴定过量的 EDTA，然后加

入氟化钾取代与铝、钛配合的 EDTA。再用锌盐标准溶液滴定释放出来的EDTA，记录锌标准溶液的消耗量，此为铝、钛合量，从中减去已由其他方法测得的钛量，即得铝的含量。

二、主要试剂

1. EDTA 溶液，c(EDTA)=0.02mol·l^{-1}。7.44g EDTA 二钠盐，溶解于水中，适当加热。冷却后加水至 1000ml，摇匀。

2. 氢氧化铵，(1+1)。

3. 乙酸-乙酸铵缓冲溶液，pH≈6。1000ml 水中含 60g 乙酸铵和 2ml 冰醋酸。

4. 三氧化二铝标准溶液。准确称取 0.5293g 高纯金属铝片(预先用(1+1)盐酸洗净表面，然后分别用水和无水乙醇洗涤，风干后备用)，置于烧杯中，用 20ml(1+1)盐酸溶解，移入 1000ml 容量瓶中，冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(Al_2O_3)$=1mg·ml^{-1}。

5. 乙酸锌标准溶液。称取 4.4g 乙酸锌($Zn(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$) 溶解在水中，用(1+1)乙酸调节至 pH6，过滤，加水至 2000ml。

乙酸锌标准溶液的标定：取 10.00ml 三氧化二铝的标准溶液，置于 200ml 烧杯中，以下按试样分析步骤进行操作。计算乙酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度。

6. 刚果红试纸。

7. 二甲酚橙(ρ=2g·l^{-1})水溶液。

8. 氟化钾溶液，ρ=200g·l^{-1}。贮存于塑料瓶中。

三、分析步骤

分取二氧化硅滤液 10—25ml，置于 250ml 烧杯中。加入 25ml 0.02mol·l^{-1} EDTA 溶液，用水稀释至 150ml 左右。放入一小片刚果红试纸，用(1+1)氨水调至刚果红试纸变红色。盖上表皿，加热煮沸 2—3min。取下，加入 10ml pH=6 的乙酸-乙酸铵缓冲溶液，冷却，用水冲洗表皿及烧杯内壁。加 2—3 滴二甲酚橙溶液，用乙酸锌标准溶液滴定至溶液刚变为橙红色为终点(不计读数)。然后加入 5ml 200g·l^{-1}的氟化钾溶液，搅匀，用玻棒压住刚果红试纸，小心煮沸 3min。取下立即用流水冷却，补加 1—2 滴二甲酚橙溶液，用乙酸锌标准溶液滴定至橙红色为终点，记下读数。此结果为铝、钛合量，减去钛量后才能得制铝的含量。

四、分析结果计算

$$w(Al_2O_3)=\frac{(V_1-V_0)\cdot T\cdot V\times 10^{-3}}{m\cdot V_2}-w(TiO_2)\times 0.6381$$

式中，V_1 为滴定试样溶液消耗的乙酸锌标准溶液体积，ml；V_0 为滴定试样空白溶液消耗的乙酸锌标准溶液体积，ml；T 为乙酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度，ml·ml^{-1}；V 为二氧化硅滤液的总体积，ml；V_2 为分取试液体积，ml；0.6381 为二氧化钛对三氧化二铝的换算因数。

实验 15　二安替比林甲烷分光光度法测定二氧化钛

一、方法原理

在 $c(H_2SO_4)$为 0.25—2mol·l^{-1}或 c(HCl)为 0.5—4mol·l^{-1}的介质中，钛(Ⅳ)与二安替

比林甲烷形成黄色配合物，可借此进行钛的分光光度法测定。铝、钙、镁、锰不干扰测定，铁(Ⅲ)、铬(Ⅵ)、钒(Ⅴ)和铈(Ⅳ)离子干扰测定，可加入抗坏血酸还原消除。

本法适用范围较广，可用于各种岩石、矿物中的低含量钛的测定。

二、主要试剂

1. 抗坏血酸溶液，$\rho(VC)=20g\cdot l^{-1}$。用时现配。

2. 二安替比林甲烷(简称 DAPM)溶液，$\rho(DAPM)=10g\cdot l^{-1}$。取 1g 二安替比林甲烷溶于 100ml $c(HCl)=2mol\cdot l^{-1}$的盐酸溶液中。

3. 二氧化钛标准溶液。称取 0.5000g 预先经 1000℃灼烧的光谱纯二氧化钛(TiO_2)，置于铂坩埚中。加 10g 焦硫酸钾，在 650℃熔融 10—15min。取出冷却，放入 400ml 烧杯中，用 φ—5%的硫酸加热浸取。熔块脱落后，洗出坩埚，加热使溶液透明，冷却，移入 1000ml 容量瓶中，用 φ=5%硫酸稀释至刻度，摇匀。此溶液为 $\rho(TiO_2)=0.5mg\cdot ml^{-1}$的二氧化钛标准溶液。

分取上述二氧化钛标准溶液 10.00ml，置于 100ml 容量瓶中，用 φ=5%的硫酸稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(TiO_2)=50\mu g\cdot ml^{-1}$。

三、分析步骤

分取测定二氧化硅后的滤液 5—10ml，置于 50ml 容量瓶中，加 5ml $20g\cdot l^{-1}$的抗坏血酸溶液，摇匀。放置 5min 后，加入 20ml $10g\cdot l^{-1}$的二安替比林甲烷溶液，用水稀释至刻度，摇匀。1h 后，在分光光度计 450nm 波长处，以试剂空白为参比测量吸光度。

四、工作曲线的绘制

分取 0、2.00、4.00、6.00、8.00ml $\rho(TiO_2)=50\mu g\cdot ml^{-1}$的二氧化钛标准溶液，分别置于 50ml 容量瓶中。加入 2ml(1+1)盐酸，加水稀释至 20ml 左右，加入 5ml $20g\cdot l^{-1}$抗坏血酸溶液，以下操作同分析步骤。以浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

五、分析结果的计算

按实验 1 的计算公式计算 $w(TiO_2)$。

实验 16　磺基水杨酸分光光度法测定三氧化二铁

一、方法原理

在 pH8—11.5 的氨性溶液中，三价铁离子与磺基水杨酸生成黄色配合物，可进行光度法测定。

二、主要试剂

1. 氨水，(1+1)。

2. 磺基水杨酸(SSA)溶液，$\rho(SSA)=200g\cdot l^{-1}$。

3. 三氧化二铁标准溶液。称取 0.6994g 高纯铁丝，溶解于 10ml 盐酸中，移入 1000ml 容

量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(Fe_2O_3)=1mg\cdot ml^{-1}$。

取上述三氧化二铁标准溶液 10.00ml 置于 100ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(Fe_2O_3)=100\mu g\cdot ml^{-1}$。

三、分析步骤

吸取测定二氧化硅的滤液 5—10ml，置于 50ml 容量瓶中。加 5ml $200g\cdot l^{-1}$的磺基水杨酸溶液，滴加(1+1)氨水，使溶液呈黄色并过量 2ml。用水稀释至刻度，摇匀，以试剂空白为参比，在分光光度计上 425nm 波长处测量吸光度。

四、工作曲线的绘制

分取 $\rho(Fe_2O_3)=100\mu g\cdot ml^{-1}$的三氧化二铁标准溶液 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml 分别置于 50ml 容量瓶中，以下按分析步骤进行操作。以浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

五、分析结果的计算

该方法通过碱熔分解样品，沉淀二氧化硅，在滤液中测定铁的含量。在分析过程中 Fe^{2+} 已被氧化为 Fe^{3+}，所以按此方法测得的是样品中全铁的量。

按实验 1 的计算公式计算 $w(Fe_2O_3)$。

实验 17　邻二氮菲分光光度法测定三氧化二铁

一、方法原理

用盐酸羟胺还原铁(Ⅲ)为铁(Ⅱ)，在 pH2—9 范围内，Fe^{2+}与邻二氮菲生成红色配合物，以此进行光度法测定。

二、主要试剂

1. 盐酸羟胺溶液，$\rho(NH_2OH\cdot HCl)=50g\cdot l^{-1}$。
2. 酒石酸溶液，$\rho(tart)=50g\cdot l^{-1}$。
3. 邻二氮菲溶液，$\rho(phen)=5g\cdot l^{-1}$。取 0.5g 邻二氮菲溶于 100ml(1+1)乙醇中。
4. 三氧化二铁标准溶液，配制方法同实验 16。
5. 乙酸钠溶液，$\rho(NaAc)=250g\cdot l^{-1}$。

三、分析步骤

分取测定二氧化硅滤液 5—10ml，加水至近 50ml，加 5ml $50g\cdot l^{-1}$盐酸羟胺溶液，摇匀。放置片刻，加 2ml $50g\cdot l^{-1}$酒石酸溶液、5ml $5g\cdot l^{-1}$邻二氮菲溶液和 20ml $250g\cdot l^{-1}$的乙酸钠溶液，用水稀释至刻度，摇匀，以试剂空白为参比，在分光光度计上 510nm 波长处测量吸光度。

四、工作曲线的绘制

取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml $\rho(Fe_2O_3)=20\mu g\cdot ml$ 的三氧化二铁标准

溶液分别置于100ml容量瓶中，加水至近50ml，以下按分析步骤进行操作。以浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

五、分析结果的计算

该法测得的是试样中全铁的含量。按实验1的计算公式计算$w(Fe_2O_3)$。

实验18　EDTA配位滴定法测定氧化钙和氧化镁

一、方法原理

用六次甲基四胺-铜试剂沉淀分离法分离干扰元素后，取一份溶液，将pH调节为12.5，以酸性铬蓝K-萘酚绿B为混合指示剂，用EDTA标准溶液滴定钙。滴定前加入糊精抑制氢氧化镁沉淀对钙离子和指示剂的吸附；另取一份溶液，调节pH为10，用EDTA标准溶液滴定钙、镁含量，减去钙量即得镁量。

二、主要试剂

1. 六次甲基四胺。

2. 铜试剂溶液，$\rho(DDTC)=20\ g\cdot l^{-1}$。

3. 氯化铵-氨水缓冲溶液，pH=10。称取67.5g氯化铵溶于200ml水中，加入氨水570ml，用水稀至1000ml。

4. 氢氧化钾溶液，$\rho(KOH)=200g\cdot l^{-1}$。

5. 酸性铬蓝K-萘酚绿B混合指示剂。将0.2g酸性铬蓝K与0.34g萘酚绿B溶于100ml水中(根据试剂质量，以实验确定混合比例)。

6. 氧化钙标准溶液。称取0.8924g预先在120℃干燥2h的高纯碳酸钙($CaCO_3$)，置于400ml烧杯中。加10ml水，盖上表面皿，从烧杯嘴慢慢加入30ml(1+1)盐酸。溶解完后，加热煮沸除尽二氧化碳，取下冷却，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液$\rho(CaO)=0.5mg\cdot ml^{-1}$。

7. EDTA滴定液，$c(EDTA)=0.01mol\cdot l^{-1}$。称取3.72g EDTA二钠盐，加水300—400ml和$4mol\cdot l^{-1}$氢氧化钠溶液25ml，加热溶液，然后调节pH为7—8。冷却，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

EDTA滴定液的标定：吸取20.00ml氧化钙标准溶液，于250ml烧杯。用水稀释至100ml，加入1滴$0.5g\cdot l^{-1}$甲基红指示剂，有$200g\cdot l^{-1}$氢氧化钾中和至黄色并过量5ml。加入酸性铬蓝K-萘酚绿B指示剂5滴，用EDTA滴定液滴定至溶液由红色变为蓝色为终点。按下式计算EDTA溶液的浓度：

$$c(EDTA)=\frac{20.00\times 0.5000}{56.08V}(mol\cdot l^{-1})$$

式中，V为EDTA滴定液消耗的体积，ml。

8. 甲基红指示剂(简称MR)，$\rho(MR)=0.5g\cdot l^{-1}$，乙醇溶液。

三、分析步骤

吸取分离二氧化硅后的滤液100ml，置于250ml烧杯中，在电热板上加热蒸发至湿盐状。

取下冷却后，加入固体六次甲基四胺2—3g，搅匀，加入10—20ml 20g·l^{-1}铜试剂，搅拌，加水至体积约为30ml，使可溶性盐溶解，将沉淀连同溶液一同移入100ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，供测定钙、镁用。

1. 氧化钙的测定

吸取干过滤的上述溶液25.00ml，置于250ml烧杯中，用水稀至100ml。加入1滴甲基红指示剂，用200g·l^{-1}氢氧化钾中和至黄色出现并过量5ml，加入5滴酸性铬蓝K-萘酚绿B混合指示剂，立即用EDTA滴定液滴定至溶液由红色变为蓝色为终点。记录EDTA消耗体积(V_1)。

2. 氧化镁的测定

吸取干过滤的溶液25.00ml，置于250ml烧杯中。加入10ml pH=10的氯化铵-氨水缓冲溶液，加入5滴酸性铬蓝K-萘酚绿B混合指示剂，立即用EDTA滴定液滴定至溶液由红色变为纯蓝色为终点，记录EDTA滴定液消耗的体积(V_2)，V_2为EDTA滴定钙、镁的合量所消耗的体积。

四、分析结果计算

$$w(\mathrm{CaO})=\frac{c_{\mathrm{EDTA}}\cdot V_1\times 0.05608}{m\times V/V_0}$$

式中，c_{EDTA}为EDTA滴定液浓度，mol·l^{-1}；V_1为滴定氧化钙时消耗EDTA的体积，ml；V为分取试液的体积，ml；V_0为滤液总体积，ml；m为试样量，g。

$$w(\mathrm{MgO})=\frac{c_{EDTA}(V_2-V_1)\times 0.04030}{m\times V/V_0}$$

式中，c_{EDTA}为EDTA滴定液浓度，mol·l^{-1}；V_2为EDTA滴定钙、镁合量所消耗的体积，ml；V_1为EDTA滴定钙所消耗的体积，ml；V_0为滤液总体积，ml；V为分取试液的体积，ml；m为试样量，g。

实验19　火焰原子吸收分光光度法测定氧化钙和氧化镁

一、方法原理

分离二氧化硅后的滤液，制成2%的盐酸溶液，加锶盐作释放剂消除干扰，于原子吸收分光光度计上，以塞曼效应校正法或连续光谱灯背景校正法校正背景。在空气-乙炔火焰中原子化，用直接测定法测量钙在422.7nm的吸光度和镁在285.2nm的吸光度。

二、主要试剂

1. 盐酸，(1+1)。

2. 氯化锶溶液，$\rho(SrCl_2)=50mg\cdot ml^{-1}$。152g氯化锶($SrCl_2\cdot 6H_2O$)溶解在水中，再加水至1000ml，摇匀。

3. 氧化钙标准溶液。称取0.8924g预先在120℃干燥2h的高纯碳酸钙($CaCO_3$)，置于400ml烧杯中。加10ml水，盖上表皿，从烧杯嘴慢慢加入30ml(1+1)盐酸。溶解完全后，加热煮沸除尽二氧化碳，取下冷却，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液$\rho(CaO)=0.5mg\cdot ml^{-1}$。

移取 10.00ml 上述氧化钙标准溶液，置于 100ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(CaO)=50\mu g \cdot ml^{-1}$。

4. 氧化镁标准溶液。称取 0.5000g 预先经 1000℃ 灼烧 2h 的高纯氧化镁(MgO)，置于 200ml 烧杯中。加 10—20ml 水，小心加入 30ml(1+1)盐酸。溶解完全后，冷却，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(MgO)=0.5mg \cdot ml^{-1}$。

移取 10.0ml 上述氧化镁标准溶液，置于 250ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(MgO)=20\mu g \cdot ml^{-1}$。

三、分析步骤

吸取分离二氧化硅后的滤液5—50ml，置于100ml容量瓶中，补加(1+1)盐酸至溶液 $\varphi(HCl)=2\%$。加水至 50—60ml，加 10ml 氯化锶溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

1. 氧化钙的测定

在原子吸收分光光度计上，调节波长为 422.7nm，光谱带宽 0.7—1.3nm，点燃空气-乙炔火焰，用水调零，测量钙的吸光度。

2. 氧化镁的测定

在原子吸收分光光度计上，调节波长为 285.2nm，光谱带宽度为 0.7—1.3nm，点燃空气-乙炔火焰，用水调零，测量镁的吸光度。

四、工作曲线的绘制

1. 氧化钙工作曲线的绘制

取 0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00、16.00、20.00ml $\rho(CaO)=50\mu g \cdot ml^{-1}$的氧化钙标准溶液，于一系列 100ml 容量瓶中。加水至 50—60ml，加 4ml(1+1)盐酸，以下按分析步骤进行操作。

以氧化钙量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

2. 氧化镁工作曲线的绘制

取 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml $\rho(MgO)=20\mu g \cdot ml^{-1}$的氧化镁标准溶液，于一系列 100ml 容量瓶中，加水至约 50—60ml。加入 4ml(1+1)盐酸，以下按分析步骤进行操作。

五、分析结果的计算

按实验 1 的计算公式计算 $w(CaO)$与 $w(MgO)$。

实验 20　重铬酸钾滴定法测定氧化亚铁

一、方法原理

试样用氢氟酸-硫酸分解，用硼酸与试液中剩余的氟离子发生配合反应。在硫酸-磷酸介质中，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾滴定法测定溶液中亚铁的含量。

二、主要试剂

1. 硫酸，(1+1)。

2. 硫酸-磷酸混合酸，$H_2SO_4+H_3PO_4+H_2O(1.5+1.5+7)$。

3. 重铬酸钾标准溶液。称取 0.6825g 已在 150℃ 干燥 2h 的重铬酸钾于 250ml 烧杯中，用水溶解后，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液滴定度 $T_{FeO/K_2Cr_2O_7}=1mg \cdot ml^{-1}$。

4. 饱和硼酸溶液。

5. 二苯胺磺酸钠指示剂，$\rho(DPAS)=5g \cdot l^{-1}$。取 0.5g 二苯胺磺酸钠溶解于 100ml 水中，加 1—2 滴(1—1)硫酸。

三、分析步骤

称取 0.1000—0.5000g 样品，置于铂坩埚中，加 2—3 滴水润湿，加入 5ml 氢氟酸和 10ml 近沸的(1+1)硫酸，放在电炉上(上铺石棉板)，加热煮沸 10min。取下，立即将坩埚内盛物转入预先盛有 150ml 左右新煮沸冷却的水和 25ml 饱和硼酸的烧杯中，加入 10ml 硫、磷混合酸，2 滴二苯胺磺酸钠指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定至紫色为终点。记录重铬酸钾标准溶液消耗的体积。

四、分析结果的计算

$$w(FeO)=\frac{(V-V_0)\cdot T}{m}$$

式中，V 为滴定试样溶液消耗的重铬酸钾标准溶液的体积，ml；V_0 为滴定试样空白溶液消耗的标准重铬酸钾溶液的体积，ml；T 为重铬酸钾标准溶液对 FeO 的滴定度，$mg \cdot ml^{-1}$；m 为试样量，g。

实验 21　磷钒钼黄分光光度法测定五氧化二磷

一、方法原理

在 $\varphi(HNO_3)=5—8\%$的硝酸溶液中，正磷酸盐与钒酸铵、钼酸铵生成可溶性的磷钒钼黄色杂多酸，借此进行光度法测定。

二、主要试剂

1. 硝酸。加热至沸除去黄色的氧化氮。冷却后使用(简称无色硝酸)。

2. 钒钼酸铵显色剂。称取偏钒酸铵 1.35g 和钼酸铵 45g，置于 1000ml 烧杯中，用 500ml 热水(50—60℃)溶解，冷却后加入 120ml 无色硝酸，然后用水稀释至 1000ml，搅匀，过滤后贮存于棕色瓶中。

3. 五氧化二磷标准溶液。称取 0.9586g 预先经 110℃ 烘干 2h 的高纯磷酸二氢钾(KH_2PO_4)，置于 250ml 烧杯中。加水溶解后，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(P_2O_5)=0.5mg \cdot ml^{-1}$。

吸取上述溶液 10.00ml，置于 100ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(P_2O_5)=50\mu g \cdot ml^{-1}$。

三、分析步骤

吸取分离二氧化硅后的滤液 20—50ml，置于 150ml 烧杯中。加入硝酸 5—10ml，于电热板上加热蒸发至干，再加 3—5ml 硝酸，蒸发至干，赶净氯离子。加入 2.5ml 无色硝酸，用水稀释至约 30ml，加热溶解盐类，移入 50ml 比色管中，加入 10ml 钒钼酸铵显色剂，用水稀释至刻度，混匀。放置 30min 后，在分光光度计上于 420nm 波长处，以试剂空白为参比测量吸光度。

四、工作曲线的绘制

取 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 ml $\rho(P_2O_5)=50\mu g \cdot ml^{-1}$的五氧化二磷标准溶液，分别置于 50ml 比色管中，加入无色硝酸 2.5ml，以下按分析步骤进行操作。

五、分析结果的计算

按实验 1 的计算公式计算 $w(P_2O_5)$。

实验 22　钼蓝分光光度法测定五氧化二磷

一、方法原理

在 1.4—1.8mol·l^{-1}盐酸介质中，有酒石酸钾钠存在下，以乙醇为稳定剂，加入钼酸铵使磷酸根离子生成磷钼杂多酸，再用抗坏血酸将磷钼杂多酸还原为磷钼蓝。在分光光度计 700nm 波长处测量吸光度。

二、主要试剂

1. 硫酸，(1+1)。

2. 盐酸，(1+1)。

3. 钼酸铵溶液，$\rho[(NH_4)_2MoO_4]=50g \cdot l^{-1}$。取 5g 钼酸铵溶于水中，过滤，用水稀释至 100ml。

4. 酒石酸钾钠溶液，$\rho=400g \cdot l^{-1}$。40g 酒石酸钾钠溶解于水中，过滤，加水至 100ml。

5. 抗坏血酸溶液，$\rho(VC)=50g \cdot l^{-1}$。

6. 五氧化二磷标准溶液。称取 0.1917g 预先经 105℃ 干燥 2h 的高纯磷酸二氢钾(KH_2PO_4)，置于 250ml 烧杯中，加水溶解后，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(P_2O_5)=100\mu g \cdot ml^{-1}$。

移取 20.00ml 上述五氧化二磷溶液，置于 200ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(P_2O_5)=10\mu g \cdot ml^{-1}$。

三、分析步骤

称取 0.2000g 试样置于铂坩埚中，以几滴水润湿，加入 1ml(1+1)硫酸，10ml 氢氟酸。置于电热板上低温加热分解，并蒸发至冒白烟。取下，冷却，用水冲洗坩埚内壁，再低温加热至硫酸冒尽。取下，加 2ml(1+1)的盐酸及 5—10ml 水，加热提取，移入 50ml 容量瓶中。用

水稀释至刻度，摇匀，放置澄清。

分取 5—20ml 清液，置于 100ml 容量瓶中，加 15ml(1+1)盐酸、2ml40%的酒石酸钾钠溶液、10ml 50g·l^{-1}的钼酸铵溶液、10ml 乙醇，每加一种试剂都需摇匀，控制体积为 60ml 左右，放沸水浴上加热 5min。取下，立即加入 10ml 50g·l^{-1}的抗坏血酸溶液，摇匀。放置 5—10min 后，放入冷水中冷却，用水稀释至刻度，摇匀。在分光光度计上 700nm 波长处，以试剂空白为参比，测量吸光度。

四、工作曲线的绘制

分取 $\rho(P_2O_5)=10\mu g \cdot ml^{-1}$的五氧化二磷的标准溶液 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、7.50、10.00ml，分别置于 100ml 容量瓶中，以下按分析步骤进行操作。以浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

五、分析结果的计算

按实验 1 的计算公式计算 $w(P_2O_5)$。

实验 23　高碘酸钾分光光度法测定氧化锰

一、方法原理

分取二氧化硅的滤液，用硝酸破坏有机物，用硫酸冒烟赶尽氯离子，制成 $\varphi(H_2SO_4)=5$—10%的硫酸溶液。加高碘酸钾将锰氧化成紫红色的高锰酸，籍此进行光度法测定锰。显色前加入磷酸，消除 Fe^{3+}的颜色的影响。

二、主要试剂

1. 高碘酸钾。

2. 硫酸，(1+1)；$\varphi(H_2SO_4)=5\%$。

3. 磷酸，(1+1)。

4. 氧化锰标准溶液。称取 0.7745g 预先经 $\varphi=5\%$的硫酸处理，再用乙醇洗净、风干的高纯金属锰，置于烧杯中。加 100ml $\varphi=5\%$硫酸，加热溶解。冷却，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(MnO)=1mg \cdot ml^{-1}$。

分取上述氧化锰标准溶液 25.00ml，置于 250ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(MnO)=100\mu g \cdot ml^{-1}$。

分取 20.00ml 每毫升含 100.0μg 氧化锰的标准溶液，置于 100ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 $\rho(MnO)=20\mu g \cdot ml^{-1}$。

三、分析步骤

分取 10—50ml 二氧化硅滤液，置于 100ml 烧杯中，加入 2ml 硝酸和 2ml(1+1)硫酸，加热至冒浓白烟。取下冷却，用水冲洗烧杯壁，再蒸发至冒浓白烟，取下冷却。加入 5ml(1+1)硫酸及 5ml(1+1)磷酸，加水 30ml，加入高碘酸钾 0.3g，盖上表皿，沸水浴加热至紫红色出现后再保持 20min。取下冷却，移入 50ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。在分光光度

计上，于525nm波长处，以试剂空白为参比测量其吸光度。

四、工作曲线的绘制

取0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml $\rho(P_2O_5)=20\mu g \cdot ml^{-1}$的氧化锰标准溶液或0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00ml $\rho(P_2O_5)=100\mu g \cdot ml^{-1}$的氧化锰标准溶液，分别置于100ml烧杯中，加入5ml(1+1)硫酸及5ml(1+1)磷酸，以下按分析步骤进行操作。以氧化锰浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

五、分析结果的计算

按实验1的公式计算$w(MnO)$。

实验24　火焰光度法测定氧化钾和氧化钠

一、方法原理

试样用氢氟酸-硫酸分解，制成$\varphi(HNO_3)=1\%$的溶液，在火焰光度计上，钾用766nm滤光片、钠用598nm的滤光片进行测定。

二、主要试剂

1. 硫酸，(1+1)。

2. 硝酸，(1+1)。

3. 氧化钾标准溶液。称取1.5829g经过500—600℃灼烧的高纯氯化钾(KCl)，置于烧杯中。用水溶解后，移入1000ml容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液$\rho(K_2O)=1mg \cdot ml^{-1}$。

移取上述标准溶液20.00ml，置于200ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液$\rho(K_2O)=100\mu g \cdot ml^{-1}$。

4. 氧化钠标准溶液。称取1.8859g经过500—600℃灼烧的高纯氯化钠(NaCl)，置于烧杯中。用水溶解后，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液$\rho(Na_2O)=1mg \cdot ml^{-1}$。

移取上述溶液20.00ml，置于200ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液$\rho(Na_2O)=100\mu g \cdot ml^{-1}$。

三、分析步骤

称取试样0.2000g，置于铂坩埚中，用几滴水润湿，加1ml(1+1)的硫酸、10ml氢氟酸，再加5ml(1+1)硝酸，加热分解直至冒白烟。取下冷却，用水冲洗坩埚内壁，再加热蒸发至白烟冒尽。取下冷却，加2ml(1+1)硝酸，加5—10ml水，温热使可溶盐类溶解。取下冷却，移入100ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

分取部分上述溶液，置于100ml容量瓶中，补加(1+1)硝酸，使100ml体积溶液中硝酸浓度为$\varphi=1\%$，用水稀释至刻度，摇匀。

打开火焰分光光度计空气通路，再打开乙炔(或其他燃气)通路，然后点火，调节空气和燃气比，使火焰达到所需的火焰状态，用766nm滤光片和589nm滤光片分别测量检流计上试

液中的钾和钠的读数。

四、工作曲线的绘制

分取不同量的氧化钾标准溶液，分别置于100ml容量瓶中，加2ml(1+1)硝酸，用水稀释至刻度，摇匀。以下按分析步骤进行操作。

分取不同量的氧化钠标准溶液，分别置于100ml容量瓶中，加2ml(1+1)硝酸，用水稀释至刻度，摇匀。以下按分析步骤进行操作。

以氧化钾或氧化钠浓度为横坐标，以检流计上的读数为纵坐标，绘制工作曲线。

五、分析结果的计算

按实验1计算公式计算$w(Na_2O)$和$w(K_2O)$。

几点说明

1. 本章采用法定计量单位。根据中华人民共和国国家标准GB3102.8—86的规定，现将本章中用到的几种浓度表示方法叙述如下：

(1)物质B的体积分数，用符号φ_B表示，$\varphi_B=\frac{x_B V_{m,B}}{\sum_A x_A V_{m,A}}$。式中，$V_{m,B}$、$V_{m,A}$分别是纯物质B、A在相同温度和压力下的摩尔体积；$x_B$、$x_A$分别是物质B和A的物质的量分数。

对于溶质B为液体的溶液来说，φ_B表示溶质B在溶液中的体积分数，人们常习惯用“%”表示。如$\rho(HCl)=10\%$，表示100ml盐酸溶液中，含浓HCl 10ml。

(2)物质B的物质量浓度，通常称物质B的浓度，用符号c_B表示，单位为$mol\cdot l^{-1}$。如$c(H_2SO_4)=2mol\cdot l^{-1}$，表示1 l溶液中含有基本单元为$H_2SO_4$的物质的量为2mol。

(3)物质B的质量浓度，用ρ_B表示，即物质B的质量除以混合物的体积。例如$\rho(Mn^{2+})=10\mu g\cdot ml^{-1}$，表示1ml该溶液中含$Mn^{2+}$ 10μg。对于溶质为固体的溶液、元素标准溶液或基准溶液，用ρ_B表示浓度比较简便。

根据孙丕均等编的“实验室法定计量单位实用手册”建议，用ρ_B表示元素标准溶液的浓度时，只写整数，或只保留小数点后的非零数字，而不考虑有效数字的有关规定。

(4)物质B的质量分数，用w_B表示，即物质B的质量与混合物的质量之比。

(5)以V_1+V_2形式表示浓度。如HCl(1+2)即为1体积的浓HCl和2体积的H_2O相混合。两种以上溶液与H_2O按体积V_1、V_2、V_3……相混时，可以表示为$V_1+V_2+V_3+\cdots\cdots$的形式。

(6)滴定度(T)。尽管量和单位的国家标准中没有列入这个量，但在滴定分析中仍常用这种表示方式。滴定度可以定义为：每单位体积的标准滴定液相当于被测组分的质量。常用的单位为$mg\cdot ml^{-1}$、$\mu g\cdot ml^{-1}$等。如$T_{Fe_2O_3/K_2Cr_2O_7}=2mg\cdot ml^{-1}$，即1ml $K_2Cr_2O_7$标准滴定液相当于2mg的Fe_2O_3。

2. 为防止重复，实验中所指的水均指蒸馏水或去离子水。实验中所指的试剂是具有一定纯度的分析试剂。实验中未注明浓度的盐酸、硫酸、氢氟酸等试剂系指浓盐酸、浓硫酸、浓氢氟酸等。

主要参考文献

[1]《岩石矿物分析》编写组，岩石矿物分析（第三版），第一分册，地质出版社，1991。

[2] 张鹤主编，岩石矿物分析，地质出版社，1986。

[3] 孙丕均等，实验室法定计量单位实用手册，中国标准出版社，1992。

附录 1　阳离子的掩蔽剂[7]

被掩蔽的阳离子	掩　　蔽　　剂
Ag（Ⅰ）	CN^-、I^-、Br^-、Cl^-、SCN^-、$S_2O_3^{2-}$、NH_3、TU、TGA、DDTC、BHEDTC、cit、TSC、BAL
Al（Ⅲ）	F^-、BF_4^-、Ac^-、甲酸盐、cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、丙二酸盐、葡萄糖酸盐、水杨酸盐、SSA、钛铁试剂、EDTA、TEA、AA、BAL、OH^-、甘油、HQSA、甘露醇
As（Ⅲ，Ⅴ）	S^{2-}、BAL、二巯基丙磺酸钠、cit、tart、$NH_2OH \cdot HCl$、OH^-
Au(Ⅰ)	CN^-、I^-、Br^-、Cl^-、SCN^-、$S_2O_3^{2-}$、NH_3、TU、BHEDTC、TGA、DDTC、TSC、cit、BAL、用 SO_2 还原
Ba(Ⅱ)	CDTA、EDTA、EGTA、cit、tart、DHG、F^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}
Be(Ⅱ)	cit、tart、EDTA、钛铁试剂、SSA、AA、F^-
Bi(Ⅲ)	I^-、SCN^-、$S_2O_3^{2-}$、Cl^-、F^-、OH^-、DDTC、TGA、二巯基丙磺酸钠、BAL、BHEDTC、MPA、DMSA、MSA、半胱氨酸、Dz、TU、cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、钛铁试剂、SSA、NTA、EDTA、PDTA、TEA、DHG、VC、DTCA、三磷酸盐
Ca(Ⅱ)	NTA、EDTA、EGTA、DHG、cit、tart、F^-、BF_4^-、多磷酸盐
Cd(Ⅱ)	I^-、CN^-、$S_2O_3^{2-}$、SCN^-、DDTC、BHEDTC、BAL、二巯基丙磺酸钠、半胱氨酸、MPA、DMSA、DMPA、BCMDTC、Dz、TGA、cit、tart、丙二酸盐、氨基乙酸、DHG、NTA、EDTA、Pb-EGTA、NH_3、Tetren、1，10-phen、DTCA、DTCPA
Ce(Ⅳ)	F^-、PO_4^{3-}、$P_2O_7^{4-}$、cit、tart、DHG、NTA、EDTA、钛铁试剂、还原剂
Co(Ⅱ)	CN^-、SCN^-、$S_2O_3^{2-}$、F^-、NO_2^-、cit、tart、丙二酸盐、钛铁试剂、氨基乙酸、DHG、TEA、EDTA、TGA、DDTC、BHEDTC、DMPA、DMSA、MPA、BAL、NH_3、en、tren、Tetren、penten、1，10-phen、丁二酮肟、H_2O_2、三磷酸盐、二巯基丙磺酸钠
Cr(Ⅲ)	甲酸盐、AC^-、cit、tart、钛铁试剂、SSA、DHG、NTA、EDTA、TEA、F^-、PO_4^{3-}、$P_2O_7^{4-}$、三磷酸盐、SO_4^{2-}、$NaOH+H_2O_2$、氧化至 CrO_4^{2-}、以 VC 还原
Cu(Ⅰ)	NH_3、en、tren、Tetren、penten、1，10-phen、cit、tart、钛铁试剂、氨基乙酸、DHG、吡啶羧酸、ADA、NTA、EDTA、HEDTA、S^{2-}、TGA、DDTC、DMSA、DMPA、MPA、BCMDTC、BAL、TSC、CN^-、二氨基硫脲、半胱氨酸、TU、$S_2O_3^{2-}$、$SCN^-+SO_3^{2-}$、I^-、VC+KI、N_2H_4、$NH_2OH \cdot HCl$、$Co(CN)_6^{3-}$、NO_2^-
Fe(Ⅱ，Ⅲ)	cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、丙二酸盐、NTA、EDTA、TEA、甘油、AA、钛铁试剂、SSA、DHG、OH^-、F^-、PO_4^{3-}、$P_2O_7^{4-}$、S^{2-}、三硫代碳酸盐、$S_2O_3^{2-}$、BAL、DMSA、二巯基丙磺酸钠、MSA、MPA、BHEDTC、TGA、HSA、CN^-、以 VC 还原、SO_3^{2-}、$NH_2OH \cdot HCl$、$SnCl_2$、氨基磺酸、TU、1，10-phen、2，2-联吡啶
Ga(Ⅲ)	cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、SSA、EDTA、OH^-、Cl^-、二巯基丙磺酸钠
Ge(Ⅳ)	$C_2O_4^{2-}$、tart、F^-
Hf(Ⅳ)	$C_2O_4^{2-}$、cit、tart、NTA、EDTA、CDTA、SSA、TEA、DHG、PO_4^{3-}、$P_2O_7^{4-}$、F^-、SO_4^{2-}、H_2O_2

续表

被掩蔽的阳离子	掩　　蔽　　剂
Hg(Ⅱ)	CN^-、Cl^-、I^-、SCN^-、$S_2O_3^{2-}$、SO_3^{2-}、cit、tart、NTA、EDTA、TEA、DHG、乙黄原酸钾、半胱氨酸、TGA、BAL、二巯基丙磺酸钠、TU、DDTC、BHEDTC、CMMSA、MPA、DTCA、DMSA、TSC、tren、penten、以 VC 还原
In（Ⅲ）	tart、EDTA、TEA、F^-、Cl^-、SCN^-、TGA、二巯基丙磺酸钠、TU
Ir（Ⅳ）	CN^-、SCN^-、cit、tart、TU
La（Ⅲ）	cit、tart、EDTA、钛铁试剂、F^-
Mg（Ⅱ）	cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、钛铁试剂、乙二醇、NTA、EDTA、CDTA、TEA、DHG、OH^-、F^-、BF_4^-、PO_4^{3-}、$P_2O_7^{4-}$、六偏磷酸盐
Mn（Ⅱ）	cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、钛铁试剂、SSA、NTA、EDTA、CDTA、TEA、DHG、TEA+CN^-、F^-、$P_2O_7^{4-}$、三磷酸盐、CN^-、BAL、氧化至 MnO_4^-、以 $NH_2OH \cdot HCl$ 或 N_2H_4 还原至 Mn^{++}
Mo（Ⅵ）	cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、钛铁试剂、AA、NTA、EDTA、CDTA、DHG、F^-、H_2O_2、三磷酸盐、SCN^-、甘露醇、氧化至 MnO_4^-、VC、$NH_2OH \cdot HCl$
Nb（Ⅴ）	cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、钛铁试剂、F^-、OH^-、H_2O_2
Nd（Ⅲ）	EDTA
NH_4^+	HCHO
Ni（Ⅱ）	cit、tart、丙二酸盐、NTA、EDTA、SSA、DHG、氨基乙酸、吡啶羧酸、ADA、F^-、CN^-、SCN^-、DDTC、BCMDTC、BHEDTC、乙基黄原酸钾、TGA、DMSA、DMPA、NH_3、tren、penten、1,10-phen、丁二酮肟、三磷酸盐
Os（Ⅳ）	CN^-、SCN^-、TU
Pa（Ⅳ）	H_2O_2
Pb（Ⅱ）	Ac^-、cit、tart、钛铁试剂、NTA、EDTA、TEA、DHG、OH^-、F^-、Cl^-、I^-、SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、DTCA、TGA、BAL、乙基黄原酸钾、二巯基丙磺酸钠、DMSA、DMPA、MPA、DDTC、BCMDTC、BHEDTC、PO_4^{3-}、三磷酸盐、氯化四苯胂
Pd（Ⅱ）	CN^-、SCN^-、I^-、NO_2^-、$S_2O_3^{2-}$、cit、tart、NTA、EDTA、TEA、DHG、HAA、NH_3、TU
Pt（Ⅱ）	CN^-、SCN^-、I^-、NO_2^-、$S_2O_3^{2-}$、cit、tart、EDTA、TEA、DHG、AA、TU、NH_3
RE（Ⅲ）	cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、EDTA、CDTA、F^-
Rh（Ⅲ）	cit、tart、TU
Ru（Ⅲ）	CN^-、TU
Sb（Ⅲ）	cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、TEA、F^-、Cl^-、I^-、OH^-、S、$S_2O_3^{2-}$、BAL、乙基黄原酸钾、二巯基丙磺酸钠
Sc（Ⅲ）	F^-、tart、CDTA

续表

被掩蔽的离子	掩蔽剂
Se(Ⅳ)	F^-、I^-、S^{2-}、SO_3^{2-}、cit、tart、还原剂
Sn(Ⅱ,Ⅳ)	cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、EDTA、TEA、F^-、Cl^-、I^-、OH^-、PO_4^{3-}、TGA、BAL、二巯基丙磺酸钠、以溴水氧化
Sr(Ⅱ)	cit、tart、NTA、EDTA、DHG、F^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}
Ta(Ⅴ)	cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、CDTA、F^-、OH^-、H_2O_2
Te(Ⅳ)	cit、tart、F^-、I^-、S^{2-}、SO_3^{2-}、还原剂
Th(Ⅳ)	Ac^-、cit、tart、SSA、TEA、DHG、NTA、EDTA、CDTA、DTPA、F^-、SO_4^{2-}、4-磺基苯胂酸、钛铁试剂、AA
Ti(Ⅳ)	cit、tart、葡萄糖酸盐、SSA、TEA、DHG、NTA、EDTA+H_2O_2、CDTA、钛铁试剂、甘露醇、VC、7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸、OH^-、SO_3^{2-}、F^-、H_2O_2、PO_4^{3-}、三磷酸盐
Ti(Ⅰ,Ⅱ)	cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、TEA、DHG、NTA、EDTA、TGA、Cl^-、CN^-、$NH_2OH \cdot HCl$、BHEDTC、二巯基丙磺酸钠
U(Ⅵ)	$(NH_4)_2CO_3$、cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、AA、SSA、EDTA、F^-、H_2O_2、PO_4^{3-}
V(Ⅴ)	tart、$C_2O_4^{2-}$、TEA、钛铁试剂、甘露醇、EDTA、CN^-、H_2O_2、氧化至VO_4^{3-}、以VC或$NH_2OH \cdot HCl$还原
W(Ⅵ)	cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、钛铁试剂、甘露醇、EDTA、CDTA、F^-、PO_4^{3-}、SCN^-、H_2O_2、三磷酸盐、氧化至WO_4^{2-}、以$NH_2OH \cdot HCl$还原
Y(Ⅲ)	CDTA、F^-
Zn(Ⅱ)	cit、tart、乙二醇、丙三醇、NTA、DHG、EDTA、CDTA、NH_3、tren、CN^-、penten、1,10-phen、氨基乙酸、OH^-、SCN^-、$Fe(CN)_6^{4-}$、BAL、TGA、二巯基丙磺酸钠、Dz、PAN、三磷酸盐、甘油
Zr(Ⅳ)	cit、tart、$C_2O_4^{2-}$、苹果酸盐、水杨酸盐、SSA、连苯三酚、钛铁试剂、TEA、DHG、NTA、EDTA、CDTA、F^-、CO_3^{2-}、$SO_4^{2-}+H_2O_2$、PO_4^{3-}、$P_2O_7^{4-}$、OH^-、半胱氨酸-偶氮胂、酸茜素磺酸

附录 2　阴离子和电中性分子的掩蔽剂[7]

被掩蔽的阴离子和电中性分子	掩　　蔽　　剂
H_3PO_3	F^-、tart 和其他羟基酸、多元醇、果糖
Br^-	Hg^{2+}、Ag^+
Br_2	酚、SSA
BrO_3^-	以 N_2H_4、SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、或 AsO_2^- 还原
柠檬酸盐	Ca^{2+}
CrO_4^{2-}、$Cr_2O_7^{2-}$	以 $NH_2OH \cdot HCl$、N_2H_4、SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、AsO_2^- 或 VC 还原
Cl^-	Hg^{2+}、Sb^{3+}
Cl_2	SO_3^{2-}
ClO^-	NH_3
ClO_2^-	以 $S_2O_3^{2-}$ 还原
ClO_3^-	以 SO_3^{2-}、$NH_2OH \cdot HCl$ 还原
CN^-	Hg^{2+}、HCHO、$CH_3CH(OH)_2$、过渡金属离子
EDTA	Cu^{2+}、H_2O_2+热(钼酸作催化剂)
F^-	H_3BO_3、Al^{3+}、Be^{2+}、Zn^{4+}、Th^{4+}、Ti^{4+}、Fe^{3+}
$Fe(CN)_6^{3-}$	$NH_2OH \cdot HCl$、N_2H_4、$S_2O_3^{2-}$、AsO_2^-、VC
硼　　酸	丙三醇、甘露醇、葡萄糖及其他多元醇
I^-	Hg^{2+}、Ag^+
I_2	$S_2O_3^{2-}$
IO_3^-	SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、N_2H_4
IO_4^-	SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、N_2H_4、AsO_2^-、VC、MoO_4^{2-}
MnO_4^-	以 $NH_2OH \cdot HCl$、VC、N_2H_4、$S_2O_3^{2-}$、$S_2O_3^{2-}$、AsO_2^- 或 $H_2C_2O_4$ 还原
MoO_4^{2-}	cit、$C_2O_4^{2-}$、F^-、H_2O_2、SCN^-+Sn
NO_3^-	脲素、对氨基苯磺酸、Co^{2+}、氨基磺酸
$C_2O_4^{2-}$	MoO_4^{2-}、MnO_4^-、Ca^{2+}

续表

被掩蔽的阴离子和电中性分子	掩　　蔽　　剂
PO_4^{3-}	tart、Fe^{3+}、Al^{3+}
S	CN^-、S^{2-}、SO_3^{2-}
SO_3^{2-}	Hg^{2+}、$KMnO_4+H_2SO_4$、HCHO
$S_2O_3^{2-}$	$MnO_4^-+H_2O_2+H_2SO_3$
SO_4^{2-}	Cr^{+3}+热、Ba^{2+}、Th^{4+}
SCN^-	Ag^+
Se及其阴离子	S^{2-}、SO_3^{2-}、四氨基联苯
酒石酸盐	$Cu^{2+}+H_2O_2$
Te	I^-
WO_4^{2-}	cit、tart
VO_3^-	tart

附录 3　常用解蔽剂[7]

掩蔽剂	离　子	解　蔽　剂
NH_3	Ag^+	Br^-、H^+、I^-
CO_3^{2-}	Cu^{2+}	H^+
Cl^-(浓)	Ag^+	水
CN^-	Ag^+	H^+
	Cd^{2+}	H^+、HCHO(OH^-)
	Cu^{2+}	H^+、HgO
	Fe^{2+}	HgO、Hg^{2+}
	Hg^{2+}	Pb^{2+}
	Ni^{2+}	HCHO、HgO、H^+、Ag^+、Hg^{2+}、Pb^{2+}；卤化银
	Pd^{2+}	HgO、H^+
	Zn^{2+}	$CCl_3CHO \cdot H_2O$、H^+、HCHO
[illegible]	Al^{3+}	F^-
EDTA	Ba^{2+}	H^+
	CO^{2+}	Ca^{2+}
	Mg^{2+}	F^-
	Th^{4+}	SO_4^{2-}
	Ti^{4+}	Mg^{2+}
	Zn^{2+}	CN^-
	各种离子	$MnO_4^- + H^+$
乙二胺	Ag^+	SiO_2(非晶形)
F^-	Al^{3+}	OH^-、Be^{2+}
	Fe^{3+}	OH^-

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸

附录中符号注解(按出现顺序)：

TU——硫脲
TGA——巯基乙酸
DDTC——二乙基氨荒酸盐
BHEDTC——双(2-羟乙基)二硫代氨基甲酸盐
cit——柠檬酸
TSC——氨基硫脲
BAL——2，3-二巯基丙醇
Ac^-——醋酸根
tart——酒石酸
SSA——磺基水杨酸
EDTA——乙二胺四乙酸
TEA——三乙醇胺
AA——乙酰丙酮
HQS——5-磺基-8-羟基喹啉
CDTA——环已烷二胺四乙酸
EGTA——乙二醇双(2-氨基乙基)醚-N，N，N′，N′-四乙酸
DHG——N，N-二羟乙基甘氨酸
MPA——巯基丙酸
DMSA——二巯基丁二酸
MSA——巯基丁二酸
Dz——双硫腙
PDTA——1，2-丙二胺四乙酸
VC——维生素 C
DTCA——氨基二硫代乙酸
NTA——氨三乙酸
DMPA——二羟甲基丙酸
BCMDTC——双(2-羟乙基)-氨荒酸盐
Tetren——四乙五胺
1，10-phen——1，10-邻二氮菲
DTCPA——β-氨基二硫代丙酸
en——乙二胺
tren——三乙四胺
penten——五乙六胺
ADA——邻氨基苯甲醛-N，N-二乙酸
HEDTA——羟乙二胺四乙酸
TSC——氨基硫脲
HSA——羟基丁二酸
CMMSA——羟甲基巯基丁二酸
DTPA——二乙基三胺五乙酸