

中等专业学校教学用书

冶金化学分析

冶金工业出版社

中等专业学校教学用书

冶金化学分析

太原冶金工业学校 林世光 主编

冶金工业出版社

中等专业学校教学用书

冶金化学分析

太原冶金工业学校 林世光 主编

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 18 7/8 字数 499 千字

1981年4月第一版 1981年4月第一次印刷

印数 00,001~8,800 册

统一书号: 15062·3640 定价 1.80 元

前 言

本书是根据冶金工业部1978年中等专业学校教材会议制订的冶金分析化学专业教学计划和冶金化学分析课程教学大纲编写的。

本书侧重阐述矿石分析和金属分析，以介绍国家（或部颁）标准测定方法为主，同时介绍一些生产中常用的方法和成熟的、行之有效的快速分析方法；对国内外一些新技术和新成就作了适当的介绍。本书重视基本原理的论述和分析步骤的剖析，注意培养学生独立思考和灵活运用能力。本书小字部分可供选择与参考使用。

本书由太原冶金工业学校林世光任主编，第一、四、六、八章由林世光编写，第二章由本溪钢铁学校关绍卿、刘绍勋编写，第三章由重庆钢铁学校傅俊英、夏梅英编写，第五章由长沙冶金工业学校乐俊时编写。

在编写过程中湘潭电校孙如相、重庆钢铁公司中心试验室、太原钢铁公司钢铁研究所及沈阳冶炼厂李肇庆等同志对本书初稿提出了许多宝贵意见，特此致谢。

本书匆促写成，限于编者的学识水平，书中一定有许多缺点、遗漏，甚至错误，欢迎读者批评指正。

编 者 1980年2月

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 冶金化学分析的特点与方法	1
第二节 基准试剂与标准试样的意义	3
第三节 分析结果的表示方法和数据的处理	4
第二章 干扰因素的消除方法	7
第一节 各种测定方法干扰的情况与消除方法	7
第二节 沉淀分离法	9
第三节 萃取分离法	25
第四节 离子交换分离法	49
第五节 色层分离法	62
第六节 掩蔽与解蔽	74
第三章 钢铁分析	88
第一节 概述	88
第二节 钢铁试样的采取与制备	91
第三节 钢铁试样的分解	96
第四节 碳的测定	99
第五节 硫的测定	107
第六节 磷的测定	112
第七节 硅的测定	126
第八节 锰的测定	134
第九节 铬的测定	140
第十节 钒的测定	150
第十一节 镍的测定	159
第十二节 钨的测定	165
第十三节 钼的测定	171
第十四节 钛的测定	177
第十五节 硼的测定	181
第十六节 钴的测定	187
第十七节 钢铁中碳、硫、硅、锰、磷五元素化学法自动化分析	192
第四章 硅酸盐分析	199
第一节 硅酸盐的种类及分析目的和意义	199

第二节	试样的准备	201
第三节	试样的分解	201
第四节	硅酸盐的系统分析方法	218
第五节	二氧化硅的测定	218
第六节	二氧化物的测定	231
第七节	氧化钙和氧化镁的测定	240
第八节	氧化锰的测定	248
第九节	五氧化二磷的测定	249
第十节	氧化亚铁的测定	249
第十一节	氧化钠和氧化钾的测定	250
第十二节	水分及灼烧减量	251
第十三节	硅酸盐全分析总和的计算与误差的分析	254
第十四节	硅酸盐的仪器分析方法	255
第五章	矿石分析	258
第一节	矿石试样的采取和制备	259
第二节	矿石试样的分解	265
第三节	铁矿石分析	275
第四节	锰矿石分析	290
第五节	有色金属矿石中铜的测定	295
第六节	有色金属矿石中铅的测定	307
第七节	有色金属矿石中锌的测定	319
第八节	有色金属矿石中锡的测定	330
第九节	有色金属矿石中钨的测定	338
第十节	有色金属矿石中钼的测定	346
第十一节	有色金属矿石中铋的测定	355
第十二节	有色金属矿石系统分析	360
第十三节	矿石的物相分析	365
第六章	有色金属及合金的分析	371
第一节	试样的采取	372
第二节	铜及合金的分析	373
第三节	铝及合金的分析	397
第四节	轴承合金的分析	404
第七章	稀有元素分析	409

第一节	概述	409
第二节	锆和铍	411
第三节	钛、锆和铪	414
第四节	钒、铌、钽	423
第五节	稀土元素	430
第六节	稀散元素	439
第七节	贵金属元素	448
第八章	分析方法的选择和制定	463
实验部分	474
实验一	钢铁中总碳量的测定——气体容量法	475
实验二	钢铁中总碳量的测定——乙醇、乙醇胺非水滴定容量法	485
实验三	钢铁中硫的测定——燃烧、碘酸钾容量法	489
实验四	钢铁中磷的测定——氟化钠、氟化亚锡直接光度法	494
实验五	钢铁中磷的测定——正丁醇、三氯甲烷萃取光度法	499
实验六	钢铁中硅的测定——草酸、硫酸亚铁铵钼蓝光度法	499
实验七	钢铁中锰的测定——过硫酸铵容量法	502
实验八	钢铁中铬的测定——过硫酸铵容量法	504
实验九	钢铁中钒的测定——高锰酸钾容量法	509
实验十	钢铁中钒的测定——钼试剂、三氯甲烷萃取光度法	512
实验十一	钢铁中镍的测定——丁二酮肟光度法	516
实验十二	钢铁中钨的测定——氯化四苯砷、硫氰酸盐—三氯甲烷萃取光度法	518
实验十三	硅酸盐系统分析 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 的测定)	521
实验十四	炉渣或熔剂中 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 的EDTA络合滴定测定	529
实验十五	铁矿石中全铁测定	533
实验十六	铁矿石中氧化亚铁的测定——盐酸、氟化钠分解重铬酸钾容量法	536
实验十七	铁矿中磷的测定——磷钼钒黄光度法	537
实验十八	铁、锰矿中锰的测定——高氯酸、硫酸亚铁铵容量法	540
实验十九	矿石中铜的测定——氟化氢铵快速法	542
实验二十	矿石中铅的测定——EDTA容量法 (不含钡试样)	545

实验二十一	矿石中锌的测定——一次分离EDTA容量法	548
附:	矿石中铜锌极谱法测定——氨性底液中铜锌连续测定	550
实验二十二	矿石中锡的测定——碘量法	551
实验二十三	矿石中钨的测定——硫氰酸盐光度法	555
实验二十四	矿石中钼的测定——硫氰酸盐光度法	557
实验二十五	矿石中铋的测定——硫脲光度法	559
实验二十六	粘土或其他硅酸盐岩分析——原子吸收分光光度法	560
实验二十七	铜合金中锡的测定——重量法	562
实验二十八	铜及合金中铈的测定——孔雀绿光度法	563
实验二十九	铜及合金中铋的测定——马钱子碱—碘化钾光度法	565
实验三十	铜合金中铜、锡、铅、锌的连续滴定——EDTA无氰分析法	566
实验三十一	铜合金中铝的测定——铬天青S光度法	569
实验三十二	铝合金中铁的测定——邻菲罗啉光度法	571
实验三十三	铝合金中镁的测定——铬变酸2R光度法	572
实验三十四	铝合金中锌的测定——二甲酚橙光度法	573
实验三十五	铝合金中铜的测定——铜试剂光度法	575
实验三十六	纯铝及铝合金中铝的测定——EDTA法	576
实验三十七	轴承合金中铈的测定—— KMnO_4 法	577
实验三十八	轴承合金中锡的测定——EDTA滴定法	578
实验三十九	金属铅和铅基合金中铅的络合滴定	579
实验四十	轴承合金中砷的测定—— KBrO_3 法	580
实验四十一	绿柱石等矿物中铍的测定——铍试剂Ⅲ光度法	581
实验四十二	含稀土矿物或矿渣中稀土总量的测定——草酸盐重量法	582
实验四十三	矿石中铈和铈色层分离与测定	584
实验四十四	烟道灰中锆的光度测定(溶剂萃取分离)	586

附录:

一、常用酸碱的浓度和比重(20°C)	588
二、滤纸的选择(国外出产的)	588
三、玻璃坩埚的规格及用途	589
四、溶液颜色与适用的滤光片	590
五、国际原子量表(1979年)	590
六、金属中气体的测定	592
七、金属中非金属夹杂物分析	593

第一章 绪 论

冶金化学分析是分析化学的一部分。它是研究冶金生产过程中各物料的组成及其含量的测定方法和有关理论的一门学科。

在冶金生产中，对原料的选择，冶炼工艺流程的控制，冶金产品的检验，新产品的试制以及三废（废气、废水、废渣）处理和利用等，都必须以冶金化学分析的结果为重要依据。

冶金化学分析是随着冶金工业的发展而逐步完善起来的。当代冶金工业的迅速发展，对冶金化学分析提出了更高的要求。例如，纯氧顶吹转炉炼钢，使冶炼时间由近十小时（平炉炼钢）缩短为几十分钟，这就要求能在很短的时间内分析出钢的成分。因此，出现了自动选样、光电直读光谱仪与电子计算机的联合体系，它在几十秒内能报出分析数据，确保了钢材的质量。又如X-荧光分析用于有色金属时只要5分钟就能测定二三十个元素，使原手工的分析方法变成连续自动化。不仅如此，而且与光、电、磁、声多种学科结合起来可完成复杂的分析测定任务。现代冶金化学分析不仅要作组分分析，而且还要作状态、价态、结构、微粒、微区、薄层、纵深等分析。这就必须应用近代物理学、数学、电子学的知识及近代激光、微波、真空、分子束、福里叶变换和电子计算机等新技术，使冶金化学分析从总体到微区，从表面、薄层到内部结构，从静止态到运动态，追踪观察微观单个原子动力学反应过程，进行分析检测。这样使冶金化学分析达到了快速自动、准确灵敏、简便高效和适应特殊分析的要求。

第一节 冶金化学分析的特点与方法

所有分析化学的测定方法基本上都能应用于冶金化学分析，但其本身还有下列特点：

1. 在符合冶金生产所需要的准确度下，要求分析迅速，

测定简便并易于重复。

2. 冶金工业所用原材料和生产的产产品数量大，且组成不均匀，这样只能从中取出少量试样进行分析，因此要求所取的样品必须代表全部被分析物料的平均成分。

3. 在分析冶金物料之前，要使之分解，成为便于分析的状态——溶液，其工作较分析化学中所用纯盐类为样品制成溶液要困难复杂得多。

4. 大多数冶金物料都含有很多杂质，在选择分析方法时，必须考虑到这些杂质的影响，在分析过程中应有消除杂质干扰的步骤。

此外，工厂中一个分析人员常常要同时进行若干种分析（可多达20种），有的要连续不断地进行。有的分析人员每班（即8小时内）要分析80次左右。这就要求要合理地安排分析作业流程，提高分析工作效率，保证不发生差错、事故等。

冶金化学分析中所用的分析方法，按科学上的分类与分析化学中的分类相同，可分为三类：1）化学分析法；2）物理化学分析法；3）物理分析法。本书以讲述化学分析法为主。

冶金化学分析中所用的分析方法按其在冶金工业生产上所起的作用可分为三类：1）标类法。这类方法是用来测定生产中原料及成品的化学组成，由所得结果来作为进行工艺上的计算、财务计算和评定产品质量等的依据，所以此种方法必须有较高的准确度。2）快速法。这类方法可以适当降低准确度，但要求快，主要用于控制生产过程，通常俗称炉前分析方法，是冶炼进程必不可少的。3）仲裁法或校核法。仲裁法是当甲、乙两方所作分析结果有分歧，以解决争议为目的的分析方法；校核法是工厂内部本身要复核某项分析结果而进行的分析方法。这些方法往往是原标类法中增添一些补充操作而使其精确度提高，要求由技术更高的分析人员进行。

各种冶金化学分析方法的准确度是不相同的。因此，测定一个试样的某种组分时，若采用不同方法，测得的结果不免有些出

入。此外，即使采用同一种方法，如果试剂纯度、仪器规格等等分析条件不同，所得的分析结果也不相同。为了使同一种试样中的同一组分的分析，不论是由何单位或任何具有合格分析技术的人员来做，所得的分析结果要十分接近，必须规定统一的分析方法，即称标准方法。这种标准方法都是十分准确可靠的方法，它还对进行分析的各种条件和制度（如取样方法和试剂的规格与配制）作出严格的规定。这样的标准方法世界各国都是由国家有关部门选定和批准并加以公布。我国的标准分析方法是由国家科学技术委员会或各个主管部审核批准的，称为国家标准和部颁标准。

冶金化学分析标准方法中，大都注明它的允许误差（或称公差），它是此分析方法所允许的平行测定的绝对偏差。这些数值都是通过许多次分析实践，并将所得数据经过数学处理而制订出来，生产上常用以作为判断分析结果合格与否的依据。一般规定两个平行测定结果的偏差不得超过方法的允许误差的规定，否则须重新测定。例如，用燃烧—碘量法测定钢铁中的硫，当硫含量在0.02~0.05%范围内，其允许误差是 $\pm 0.004\%$ ，如果平行测定所得结果是0.030%和0.039%则必须重做；如果所得结果是0.030%和0.036%，则取其算术平均值0.033%作为测定结果。

第二节 基准试剂与标准试样的意义

在冶金化学分析工作中，常常使用基准试剂与标准试样。所谓基准试剂乃是纯度极高的单质或化合物，一般至少相当于保证试剂（优级纯、一级品符号G、R），通常是光谱纯（符号S、P或E、P）或放射纯等；所谓标准试样乃是已经准确知道化学组成的天然样品或工业产品（如矿石、金属、合金与炉渣等），或者是用人工方法配制的人造试样。标准试样必须符合以下要求：
1）组成均匀；2）组成稳定不变；3）化学成分已准确地确定。

基准试剂可以由一般化学试剂提纯而得。标准试样是由国内

有关的研究机关或工厂实验室组织生产，标准试样中某些主要组分的含量是由有经验的分析工作者用最可靠的方法测定出来的，因此该含量可以认为是完全准确可信的。但在标准试样的保证单中除了指出这些主要组分的含量外，为了说明标准试样的化学组成，还注明各辅助元素的含量。在使用时必须注意区别这两种数据，不能把辅助元素含量当作十分准确的数据而在分析中作为标准。

基准试剂与标准试样的主要用途：1) 检查分析结果是否正确；2) 用作仪器的校准；3) 在各种仪器分析中用以制作工作曲线；4) 用来标定各种分析方法中标准溶液的浓度（基准试剂也可直接配制各种浓度的标准溶液）；5) 借以检查和改进分析方法。

基准试剂与标准试样的贮存应当特别注意，防止氧化、玷污和受潮。近来很多人都主张使用基准试剂，尤其是光度法测定制作工作曲线要比用标准试样为佳。在冶金化学分析里由于样品组成的复杂性，选用标准试样使其组成和结构等方面与被测试样相近，这样分析结果将不因组成和结构等方面的不同而不可靠。所以，在某种程度上来讲冶金化学分析中使用标准试样是受欢迎的。

第三节 分析结果的表示方法和数据的处理

冶金化学分析中，分析结果的表示方法常依被测元素在试样中的存在状态而定。例如合金中的铁用 $\text{Fe}\%$ 表示；而矿石中的铁一般用 $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ 表示。另外还要根据冶金工业生产上的需要，如铁矿石的铁的测定是为了了解铁矿石中全部铁的含量（这里包括各种存在状态的铁），其分析结果就用试样中含铁元素的百分数（ $\text{TFe}\%$ ）表示。又如分析硅酸盐和炉渣时，其中硅、铝、铁、钙、镁、锰等的分析结果分别用 $\text{SiO}_2\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ 、 $\text{CaO}\%$ 、 $\text{MgO}\%$ 、 $\text{MnO}\%$ 表示。这样写的理由是，硅酸盐本身就是二氧化硅和金属氧化物的复合物，因此，用氧化物表示分析结果在一定程度上反映了客观实在，便于检查分析结果的可靠

性。因为所有组分氧化物百分率的总和应为100%左右。

分析结果的表示还与试样聚集状态有关。气体试样中气体成分的分析结果常用体积百分比表示；液体试样的分析结果常用每升溶液中所含被测成分的重量来表示；固体试样的分析结果几乎全用被测组分的重量百分数来表示。气体或液体试样中被测组分含量很少即痕量时，其结果有时用ppm和ppb甚至ppt表示。ppm表示百万分之一 ($1\text{ppm}=10^{-4}\%$)；ppb (又用ppM) 表示十亿分之一 ($1\text{ppb}=1\text{ppM}=10^{-7}\%$)；ppt表示万亿分之一 ($1\text{ppt}=10^{-10}\%$)。

分析结果的准确度应当与所用方法和测量的准确程度相一致，即分析结果中只保留一位可疑数字。分析结果不仅说明被测组分的含量大小，而且还应表明分析结果的准确程度。

在一系列的分析数据中，常有个别数值偏离平均值较远，如不舍弃，将影响平均值的准确；但在主观上欲得分析数据的一致性，而又无充分理由，任意舍弃数值是不允许的。如果极端值是由于已知操作上的缺陷，保留它是不必要的；如偏离较大是由于偶然误差造成的，此时应该继续重复试验，以便校核。

一般在误差（偏差）具有常态分布且测定值在4个以上时，可以用下法决定舍弃：

$$\frac{\text{极端值} - \text{平均值(不包括极端值在内)}}{\text{标准差}} > 3$$

照此判断式计算结果，如大于3则该极端值应舍弃，否则，应保留。

下面以二苯碳酰二肼测铬为例。如用二苯碳酰二肼测定六价铬，六次测得值为0.105、0.115、0.116、0.128、0.115、0.116%，求其结果：

解：在这些测定值中，0.128一直显然特别大，是否应该舍弃呢？可以把它作为极端值，先按前分析化学中所求方法，求出：

$$\text{平均值} = 0.114 \qquad \text{标准差} = \pm 0.005$$

由此得到：
$$\frac{0.128-0.114}{0.005} < 3$$

故0.128一值不可舍弃，应与其它测得值一同平均，此时平均值为：0.116，分析结果表示为 $0.116 \pm 0.007\%$ 。

复习题与思考题

1. 什么是冶金化学分析？它与分析化学有何关系？
2. 冶金化学分析的特点是什么？它在祖国社会主义建设中起的作用是怎样的？

第二章 干扰因素的消除方法

第一节 各种测定方法干扰的情况与消除方法

对钢铁、矿石等组成复杂的试样进行测定时，必然会经常发生共存组分对测定的干扰，这种干扰往往严重影响定量测定的准确度，有时甚至可使测定无法进行。因此，当要求测定试样某一组分时，首先要考虑共存组分的种类与含量，从而确定消除共存干扰成分的方法和选用较佳的分析方法。

(1) 干扰成分引起干扰的原因：

1) 当干扰成分具有与被测组分相同反应时，发生干扰影响，使结果偏高，如钢铁中磷用磷钼蓝光度法测定时，砷也生成砷钼蓝而干扰测定。又如用EDTA滴定铝时，钛的存在可以与铝同时被滴定。

2) 当干扰成分能与被测组分直接结合，产生干扰影响，可使结果偏低，如用磺基水杨酸光度法测 Fe^{3+} 时， F^- 、 PO_4^{3-} 与 Fe^{3+} 形成无色络合物，而 Al^{3+} 又能与磺基水杨酸形成无色络合物而消耗显色剂，这些都会影响 Fe^{3+} 的光度测定。

3) 当干扰成分较快地与试剂反应（甚至破坏指示剂或显色剂），而使被测组分不产生反应。如强的氧化剂和还原剂存在时，因破坏指示剂或显色剂而影响测定，像中和滴定中，溶液里存在氯就会破坏甲基橙或甲基红指示剂，使测定无法进行；又如用BCO测铜时，若无柠檬酸， Fe^{3+} 就生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而干扰测定，影响光度测定。又如离子本身的颜色影响光度法等。

(2) 在冶金化学分析方法中，消除或减弱干扰的方法：

1) 将被测组分与杂质分离 分离方法通常有沉淀分离法，溶剂萃取分离法，离子交换分离法，色层分离法，蒸馏和挥发分离法以及电解分离法等。这里重点介绍溶剂萃取分离法和色层分

离法。

分离的要求是使被测组分与干扰成分分离，要达到干扰成分减少至不干扰的程度，被测组分在分离过程中尽量不损失。通常用回收率来表示，例如某元素A经分离后的回收率可表示为 $R_A = Q_A / (Q_A)_0$ ，式中 Q_A 为被分离出来的元素A的量， $(Q_A)_0$ 为原来试样中元素A的存在量。对常量成分要有 $>99\%$ 的回收率，而对微量成分也不要 $<90\%$ 。

2) 用掩蔽和解蔽的方法消除干扰。

3) 在上述处理方法不能消除干扰时，可以采用补偿的办法，如设空白值，增加对照，求出干扰曲线等。

(3) 在选择消除干扰的方法时，往往会遇到下面三种情况：

1) 大量与大量、大量与中量、中量与中量之间被测组分与干扰杂质的分离：一般合金和矿石的分析，试样中互相干扰元素都是大量的，在此不论单独取样测定其中某元素的含量，还是一次取样进行多种元素的系统分析，各元素之间相互分离都是主要的。一般可采用两种办法：一是将欲测元素分离出来然后进行测定。如矿石中镍的测定，将试样溶解后，在一定条件下将镍以丁二酮肟镍沉淀，然后用重量法或容量法进行测定；二是将干扰元素分离出去，然后在剩下的试液中测定欲分析的元素。如钢铁中稀土元素总量的测定，是将试样分解后，用甲基异丁酮萃取分离铁后，在水层中用偶氮胂Ⅲ光度测定稀土总量。

2) 大量与小量或痕量组分之间的分离或称富集：在纯金属中的微量杂质测定或矿石中稀有元素的测定，样品中某些元素是大量的（有时可达99%以上），这些大量元素的存在常常干扰痕量杂质的测定，因此须分离除去。对欲测定的痕量元素由于其量太小用一般方法灵敏度不高，为此必须进行富集。比如电解精铜中痕量的铈和铋，以氢氧化铁为载体，在氨性介质中使铜生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 络离子留在溶液中，而痕量的铈和铋富集在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 中，然后用适当的方法测出铈和铋。

3) 痕量与痕量之间的分离或富集: 与上述情况相似, 所不同的只是在除去大量元素以后, 痕量的杂质间的分离或富集, 常用色层分离法或萃取分离法。

还必须注意到选择消除干扰的方法与选择分析方法是紧密联系的, 如采用不同的分析方法进行同一元素的测定时, 则共存离子所产生的干扰情况亦不同, 因而所选用消除干扰的方法亦必然不同。同时还要考虑到所采取消除干扰的方法对后继各分析步骤的影响。这些都是选用消除干扰方法时必须考虑到的问题。

第二节 沉淀分离法

沉淀分离法是利用沉淀反应来进行分离的方法。根据溶度积原理, 在待测的试液中, 加入适当的沉淀剂, 使欲测组分沉淀出来。或将干扰元素析出沉淀而除去, 以达到除去干扰的目的。

利用沉淀反应以除去干扰组分的方法, 称为沉淀分离法。

沉淀分离法, 操作简单, 易于掌握, 适用于大批试样的分析, 特别是结合试样分解以除去干扰组分(例如, 用碱熔法分解试样后, 用水浸取, 就等于进行了一次氢氧化物沉淀分离), 所以在生产上应用较广泛。但是, 沉淀分离法需要过滤, 洗涤等操作费时较长, 某些组分的分离不够完全, 沉淀剂有时对下一步操作会有影响等。所以, 我们在实际工作中, 要充分掌握沉淀分离方法的基本规律, 以便正确地运用它来解决分析工作中的某些元素干扰的消除问题。

根据所加入的沉淀试剂的不同, 沉淀分离法可分为无机沉淀分离法(用无机试剂作沉淀剂)和有机沉淀分离法(用有机试剂作沉淀剂)两类。

一、无机沉淀剂分离

此法在无机定量分析中是比较经典的方法。经常采用的有氢氧化物沉淀法(所用沉淀剂为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH , ZnO 等能调节溶液酸度的试剂), 硫化物沉淀法[所用沉淀剂为 H_2S 、 Na_2S 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 等]、草酸盐沉淀法(所用沉淀剂为草酸铵)、磷酸盐