

痕量金属的光度测定概况

痕量金属的比色测定第 I 部分

第三分册

〔美〕 E.B. 桑 德 尔

〔日〕 大 西 宽

地 质 出 版 社

痕量金属的光度测定概况

痕量金属的比色测定第 I 部分(第四版)

(第 三 分 册)

[美]E.B.桑德尔 [日]大西 宽 著

李松筠 曾华琰 杨师慎 曾 实 译

张良彩 李松筠 李连仲 校

地 质 出 版 社

Photometric Determination of Traces of Metals
General Aspects
Fourth Edition of Part I of
Colorimetric Determination of Traces of Metals

E. B. Sandell

University of Minnesota (Retired)

Hiroshi Onishi

University of Tsukuba

1978

痕量金属的光度测定概况

痕量金属的比色测定第1部分(第四版)

(第三分册)

[美] E. B. 桑德尔 [日] 大西 宽 著

李松筠 曾华玲 杨师慎 曾实 译

张良彩 李松筠 李连仲 校

*

责任编辑: 关 英

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本: $850 \times 1168^{1/32}$ 印张: $12^{1/2}$ 字数: 332,000

1985年9月北京第一版·1985年9月北京第一次印刷

印数: 1—2,065册 定价: 3.55元

统一书号: 13038·新95

译 者 的 话

E. B. Sandell 所著“痕量金属比色分析”一书自 1944 年初版问世以来,已经作了两次修订。大家公认这是一本有关金属比色分析的佳作。近十多年来,痕量金属元素的分析方法研究又有了很大的发展。1978 年 Sandell 与日本著名分析化学家大西宽合作对第三版的第 I 部分作了全面修改,增添了许多新的内容,并改名为“痕量金属的光度测定”出版第四版。第四版内容十分丰富一开始即较全面地阐述了痕量分析应该注意的有关问题(如污染、损失、采样和试样分解方法)。书中除对分光光度和荧光光度分析法在痕量金属分析中的地位和作用作较详细地叙述外,还对有机光度试剂作了较全面的分类介绍,而且还对共沉淀、萃取、离子交换和挥发等分离方法在痕量金属分析中的应用作了系统介绍。全书基本上总结和引述了 1977 年以前的文献,各章节的内容都反映了有关方面当时的最新研究成果,因而它对我国广大分析化学工作者以及高等院校有关专业的师生都将是一本很有价值的参考书。

本书原文篇幅较大,译文分三册出版,第一分册为概述,包括原书的第 1—5 章,第二分册为有机光度试剂,内容系原书的第 6 章,此二书已由地质出版社出版。本分册是第三分册为分析分离方法,包括原书的第 7—10 章。

本分册译文分工:绪言,第 7 章李松筠、曾华琰译,第 8 章杨师慎译,第 9 章曾实译,第 10 章李松筠译。全书由张良彩,李松筠、李连仲校。

由于我们知识和外语水平所限,译文中错误和不当之处,希读者批评指正。

目 录

第一分册 (已出版)

- 第一章 痕量分析: 光度分析法的作早
- 第二章 痕量分析的污染和损失
- 第三章 取样和试样的分解
- 第四章 无机痕量分析中的分光光度法与荧光分析法
- 第五章 无机显色剂和测定形式

第二分册 (已出版)

- 第六章 有机光度试剂

第三分册 分析的分离方法

- 绪 言 1
- 第七章 沉淀和共沉淀 6
- 第八章 色谱法 离子交换 19
- 第九章 液-液萃取 129
 - A. 液-液萃取 一般原理—无机物质 129
 - B. 液-液萃取 螯合物 213
 - C. 液-液萃取 离子缔合试剂 305
 - D. 液-液萃取分离的基本原理 359
- 第十章 挥发 376

绪 言

分离就是用适当的方法把样品中的组分 A、B… 离析成各占单独的空间范围。在分析中, 显然主要是因为大部分测定方法缺乏选择性, 所以必须将给定组分从共存的干扰组分中分离出来。其次, 分离过程可将痕量组分从大量的样品或大体积的溶液中浓缩或富集, 使之存在于小体积溶液里, 以便进行灵敏的或更为精密的测定。这样浓集痕量组分, 就可能同时分离除去对最后的测定有干扰的组分。

分析中的分离有两个基本要素:

1. 样品历经分离过程后欲测组分 A 的回收程度。
2. 组分 A 与样品中其他组分 B、C… 分离的程度。

在指定的分离步骤中, A 的回收程度用回收系数 R_A 表示:

$$R_A = \frac{Q_A}{(Q_A)_0}$$

式中 $(Q_A)_0$ 是称取的样品中 A 的含量, Q_A 是分离出来的 A 的量。如有必要, 所得商数可乘以 100 以得出百分回收率。

定量分析中所要求的 R_A 值, 通常视样品中 A 的相对含量而定。当 A 是大量组分时, R_A 应 ≥ 0.999 。当 A 为小量组分 (0.01—1%) 时, R_A 通常应 > 0.99 ; 当 A 为痕量组分时, 对 R_A 的值要求相同, 不过若 $A < 10^{-3}$ 或 $10^{-4}\%$ 时, $R_A > 0.95$ 是可容许的。

A、B 两组分互相分离的程度可从分离因数^[1]求得。我们将 B (不要的组分) 对于 A 的分离因数定义为这样的一个数值: 即用它乘以 B 与 A 的最初比值就能得到最后的比值:

$$\frac{Q_B}{Q_A} = S_{B/A} \frac{(Q_B)_0}{(Q_A)_0}$$

所以,

$$S_{B/A} = \frac{(Q_A)_0}{(Q_B)_0} \times \frac{Q_B}{Q_A} = \frac{R_B}{R_A}$$

在定量分析工作中, $R_A \sim 1$, 所以

$$S_{B/A} \sim R_B$$

要求的分离程度决定于:

1. B 与 A 的最初比值, $(Q_B)_0 / (Q_A)_0$ 。

2. Q_B/Q_A 的最大可容许值, 这个比值决定于测 A 时 B 的干扰程度以及所要求的准确度。

假定的光度法测定 A 时, B 的吸光度与等重量的 A 的吸光度相同, 因而 $1\mu\text{gB}$ 就可当作 $1\mu\text{gA}$ 来计算。于是, 如果要求 B 所产生的误差不超过 1% (10‰), 则对于 B 与 A 的各种最初比值, 其分离因数需要具有下列数值:

$(Q_B)_0 / (Q_A)_0$	$S_{B/A} (= R_B)$
1	$< 10^{-2}$
10^2	$< 10^{-4}$
10^4	$< 10^{-6}$
10^6	$< 10^{-8}$

(分离因数按照其定义, 是放射化学家所用的污染消除因数的倒数)。

在痕量分析中分离因数的值必须常常是很小的。当然, 对给定组分的最后测定, 可以用选择一种与待测组分反应灵敏而与样品中可能存在的其他组分不反应的试剂的办法来使其具有尽可能高的选择性。使用差示络合剂(掩蔽作用)或调节 pH, 可有助于降低痕量分析中严格分离的需要性。有时, 改变溶液中存在的一种或几种元素的氧化状态也可达到这个目的。

直接和间接的分离: 通常, 在光度分析中, 把样品全部制备成水溶液, 然后通过下述两种方式之一进行必要的组分分离。在那种称之为直接分离的方式中, 待测组分被分离进入或分离成一种新相(例如通过沉淀、共沉淀、萃取、等等), 而其他组分被留存于原溶液中。这就需要选择性的分离反应。这种处理方法

的优点是有可能使最后的体积很小，因而不致降低灵敏度。在间接分离中，是使干扰组分转入或构成新相，而让待测组分留在原溶液里。虽然这种处理方法有时有其优越性，但一般是次于前一方法。特别当干扰组分是大量组分时，严格要求把它们完全分离除去。沉淀法是不可靠的，即使大量组分形成的沉淀是够难溶时也是如此。因为待测痕量组分可能发生共沉淀。如能用挥发分离方法（这种情况在无机分析中很少遇到）则只要挥发性足够大对大量组分的分离可能优于其他方法。不混溶溶剂萃取法有其局限性，因为被萃取的物质在有机溶剂中的溶解度有限，或者萃取系数小，不合要求，因而需要多萃取几次。所用萃取剂应该是选择性不强的（如铜铁试剂、二乙基二硫代氨基甲酸盐），以便将尽可能多的金属同时除去。所需相对大量的试剂可能使空白值增大。尽管如此，间接分离法还是有用的，特别是对于那些缺乏选择性的直接分离反应的元素如碱土金属。该法中最后得到的水溶液体积较大，这一缺点可用萃取光度法减轻。当要在一种基体元素（例如较纯的金属）中测定多种痕量元素时，间接分离法可能是引人注意的。

在以后的各章里，将按照以下的分类，讨论无机痕量分析中的分离问题，特别是关于金属方面的：

1. 涉及沉淀和共沉淀的方法（第7章）
2. 色谱法，重点放在离子交换，它是无机痕量分析中最重要的一类色谱法（第8章）。
3. 液—液萃取（9A—9D章）。
4. 挥发法（第10章）

在过去30或40年里，在萃取和色谱分离方法方面^[2]作了大量的工作，在涉及痕量元素的分离问题上，这些方法很可能首先得到考虑。基于沉淀和共沉淀的方法应用比较有限，但还未过时。挥发法可应用于As、Sb、Sn、Ge、Hg、Re、Ru、Os以及许多非金属。此法常能达到准确的分离效果，所以有价值。

纯化学及应用化学联合会的微量化学技术及痕量分析委员会

作过调查^[3]，从 188 个实验室对流动调查表的答复可看出，在 70 年代初期及中期，无机痕量分析中对各类分离方法的使用的相对程度如下表所示：

方法类型	采用此法的实验室数目
液—液萃取	79
离子交换	21
沉淀	18
蒸馏和升华	8
电沉积	5

注解：

1. 这里指的不是某些工作者(所谓)的分离因数，他们把分离因数这个名词用于分配系数之比率 α (液—液萃取中则为萃取系数 E)。A, B 互相分离的程度不能从 α 列式或计算得来，如此使用这名词是不当的，是会导致混乱的 (详见 9D 章，注 1)。我们需要的是这样一个系数，应用它，能够得到任何 (一步或多步) 分离中 A, B 量的比率的变化。此处所定义的分离因数 S 就是这样的。E. B. Sandell 早在 1950 年就用此 S 系数来讨论液—液萃取分离，[Anal. Chim. Acta, 4, 504 中 (1950)]。G. Günzler, C. Fischer 和 P. Mühl (见 Dyrssen, Liljenzin, Rydberg 的 *Solvent Extraction chemistry* 第 620 页) 称 α (他们用 β 代表) 为常规分离因数，而用积分分离因数这一名词表示 (A 的萃取百分率) / (B 的萃取百分率) 之比，其中 A 比 B 易被萃取。我们更进一步，不再称 α 为分离系数。虽然 α 不是分离系数，但 α 在分离上显然是很重要的。在多步分离中如果能够给出分配系数的正确数值，则 α 与 1 相差越大，分离就越容易。见 9D 章 D。

2. 铜系和稀土元素，Li, Rb, Cs, Fr, Be, Ra, Ga, In, Tl, Ge, Se, Te, Po, Ag, Au, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, 及铂族金属的分离方法在 J. Korkisch 的 *Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions* (Pergamon, Oxford, 1969) 一书中有论述。该书也研究了共沉淀和蒸馏的方法并有 4000 篇参考文献，是一本适用实际分析工作者的书。E. W. Berg 的 *Physical and Chemical Methods of Separation*

(McGraw-Hill, Newyork, 1963) 是课程教科书。关于其它近来出版的分离方面的书籍, 见 J. I. Dinnin, *Anal. Chem.*, **49**, 34R(1977) (述评, 无机的和地质样品)。

3. 这就是第一章中第40页 (见译文第一分册第40页) 所说的调查表。

第 七 章

沉 淀 和 共 沉 淀

I. 沉淀	(6)
II. 共沉淀和聚合	(11)
A. 聚合、吸附和包藏	(12)
B. 混合晶(固溶体)的形成	(27)
C. 化合物的形成	(37)
注释	(38)

I. 沉 淀

沉淀法(不用聚集剂)有时用于从一个样品的大量组分(或有干扰的小量组分)中分离出痕量组分,如前所述,有下列两种可能:

1. 使痕量组分沉淀,而大量组分留于溶液中。
2. 使大量组分沉淀,而痕量组分留于溶液中。

上述第一种方法较好,但是可能由于沉淀形式有明显的溶解度而不能应用。离子型沉淀的溶解度是三种型体的浓度总和:沉淀的组成离子、未离解的分子(代表分子溶解度或固有溶解度)及形成的络离子(例如由于沉淀剂离子过量而引起的)。通过加入过量的同离子有可能使组成沉淀的离子在饱和溶液里的浓度降到很低的数值,但是在同一溶剂中在恒定的离子强度下分子的溶解度保持不变。使离子溶解度降到可以忽略不计所需要的过量同离子的浓度,可能由于络合物形成而使溶解度大大增加。沉淀的溶度积常数可能使人对沉淀的不溶性产生错误的印象。例如,虽然 HgS (黑辰砂)的 K_{sp} 是 10^{-51} ,但在 20° (所有温度均以 $^\circ\text{C}$ 表示)和 $\mu=1$ 时为 H_2S 所饱和,并与固体 HgS 处于平衡的 $\text{pH}0-5$ 的

水溶液中，汞的浓度是 $\sim 0.1^{-1}M$ ，即大约20微克Hg/升^[1]在这样的溶液中，汞几乎全部以 $Hg(HS)_2$ （可视为 H_2HS_2 ）存在。 Hg^{2+} 的浓度可以忽略（1吨溶液中有一个离子）， HgS 的固有溶解度不超过 $\sim 1 \times 10^{-9}M$ 。降低 H_2S 浓度可以降低酸溶液中 HgS 的溶解度。在此溶液（ $pH 0-5$ ）中，如果 H_2S 的浓度降到 $10^{-3}M$ ）约为室温下饱和溶液中 H_2S 的浓度的0.01）， $HgS(=[Hg(HS)_2])$ 的溶解度就变成 ~ 0.2 微克Hg/升。

一此沉淀在 $20^{\circ}-25^{\circ}$ 的固有溶解度列如下表（来自不同的来源）

	溶解度 M	微克金属/升
$AgCl$	2.25×10^{-7}	24
Hg （金属）	3×10^{-7}	60
$Fe(OH)_3$	$< 2 \times 10^{-9}$	< 0.1
$Bi(OH)_3$	5×10^{-6}	1450
$Co(OH)_3$	$< 5 \times 10^{-8}$	< 3
$Pb(OH)_2$	6×10^{-5}	12,500
$Ni(HDx)_2$ （二甲基乙二脒盐）	1×10^{-6}	60
$Cu(HDk)_2$ （二硫脲盐）	8×10^{-3}	0.5
$CuDz$	$< 6 \times 10^{-8}$	< 3.7
$ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ （8-羟基喹啉盐）	3×10^{-8}	2
$CuOx_2$	3×10^{-7}	19
$FeOx_3$	1.6×10^{-7}	9

假定经沉淀和洗涤手续后溶液体积为100毫升，显然即使将过量的 Cl^- 控制到生成最少量的 $AgCl_2^-$ ，并且 Ag^+ 可以忽略，也还有几微克的 Ag 不能成氯化银析出。对于痕量汞来说，金属汞也不是合适的沉淀形式。需要用适当的聚集剂来降低实际溶解度（11页）。有时金属螯合物的固有溶解度很低，可借以使微克量的金属定量沉淀^[2]，但最好还是用聚集剂。不过，大多数螯合物可被有机溶剂萃取，所以对于它们，沉淀法并不常用。

在分离中，当使大量组分沉淀时，考虑溶解度的重要性较小了，但绝不是不重要。而此时，痕量组分可能随大量不溶物质共

沉淀而损失，则成为关键性的问题。这种类型的沉淀分离必然受到怀疑。但有时确实也能令人满意。有些沉淀，例如卤化银，并没有显著的能带下大部分其它金属的趋势，所以这个方法不能全盘否定。当大量组分是很纯的金属或合金的主成分时，将大量组分沉淀这种方法有时可以有效地应用。为便于测定许多痕量元素而将基体元素除去的这种可能性是引人注意的。例如把银沉淀为氯化银已经应用于金属银中的Cu、Cd、Zn、Ni和Co⁶³²的测定。

测定金属镍中的痕量钴时，可以把大部分镍沉淀为高氯酸六氨合镍。钴（Ⅲ）氨络合物留于溶液中。Jackwerth和Graffmann^[4]研究了把银沉淀为AgCl、AgBr、AgI、AgSCN、AgCN、AgBrO₃及AgIO₃时许多重金属的共沉淀现象。从分析的观点看，Ag沉淀为AgCl是最有意义和最重要的。这里总结一下关于这种分离形式的研究结果。取银（~1克）的0.25 M HNO₃溶液，于室温下加入小于和大于当量体积的各种不同量的NaCl溶液。最后总体积是60毫升。每一次沉淀时都有250微克痕量金属存在。在离心液中测定这些痕量金属。下列元素没有发生明显的共沉淀，>95%留于溶液中：

Ni	Cu	In	Ce(Ⅲ和Ⅳ)
Co	U(Ⅵ)	Cr(Ⅲ)	Sn(Ⅳ)
Mn	Fe(Ⅲ)	Rh	Th
Zn	Ga	La	

发生共沉淀的元素以及它们在加入50%过量的氯化物以后留存于溶液中的百分数如下：

Pb13	Hg(Ⅱ)9
Cd36	Tl(Ⅰ和Ⅲ)16和2
Pd(Ⅱ)21	Bi4

这些金属可认为是被吸附的，因为加入过量的Ag⁺可释出它们，回收率为95%，以下几种除外：

Pd70	Tl(Ⅲ)75
Tl(Ⅰ)90	Bi88

(这些数字为回收百分率)。在等当点附近, AuCl_4^- 被强烈吸附; 稍过量的 Cl^- 可将其释出 $\sim 90\%$ 。 AgIO_3 与 AgCl 不同, 能带下大部分上述元素, 并且加入 Ag^+ 不能从沉淀中将吸附元素的大部分释出。共沉淀看来不是由于生成混合晶(Doerner-Hoskins 结合类型)的缘故。

有人在使大部分铅成为硫酸铅除去以后, 用光谱法测定了金属铅中许多痕量金属^[5]。也有人用甲酸从硝酸溶液中沉淀金属汞后, 测定了汞中的痕量元素^[6]。有些金属如 Au、Ag、铂族金属、Cu 和 Hg 易于电解沉积, 可以预料, 在此条件下, 不被电解还原的金属不会严重地污染这些沉积的金属。关于汞阴极的使用见 10 页。

更换溶剂以使水溶性盐类沉淀可作为一种除去样品中一种或几种基体元素的大部分的方法。例如在 0°C 时于氯化铵溶液中通入 HCl 至饱和止, 则大部分的钛沉淀为 $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$, 大部分铝沉淀成 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在铅的水溶液中加入 HNO_3 , 可使大量的铅沉淀为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。加入可混溶的有机溶剂, 有时可使要除去的元素大部分成为一种合适的盐而分离掉。这样一些方法可能只适用于除去基体元素的大部分, 残余的毫克(或再多一些的)量, 可能需要用另外的分离方法除去。对较粗大的晶体, 吸附一包藏型的共沉淀可能很少, 但是由于混合晶的形成而使微量组分损失, 这种情况是可能发生的, 需要校正。

当痕量元素与基体元素发生明显的共沉淀时, 可以用再沉淀的方法, 但这是很讨厌的, 因为耗费时间较多, 并会使溶液体积增大^[7]。从均匀溶液中进行沉淀有助于得到更纯的沉淀^[8]。痕量元素与基体沉淀必需不要形成固溶体。

要除去基体元素而不使痕量组分受到严重损失, 用熔融的方法比用沉淀法好。这样得到的较紧密, 吸附力较弱的不溶物质。例如用碳酸钠熔融硅酸盐, 然后浸取, 可使 Cr、V、Mo 进入溶液, 在含 Fe、Ca、Mg 及其他金属的残渣中没有明显的滞留。

在沉淀大量或基体组分时, 有机试剂不如无机试剂使用得

多，但有时也是有用的^[9]。

有人试验了通过冷冻析出大部分水使很稀的水溶液浓缩^[10]。

电解沉积^[11]：在痕量分析中，不用试剂的沉淀法，就是用电解法这种方法在直接或间接分离中（尤其是后者），有时有优越性。有人曾将很少量的Cu^[12]、Pb^[12]、Hg^[13]、Zn^[13]、Ag^[14]及Au、在铂或其他金属阴极上沉积分离出来。Hg因为稍溶于水，不能完全沉积出来，除非阴极发生汞齐化作用。有一种专门仪器用于从大体积（250毫升）溶液中沉积出痕量金属，可以从5克Al中分离出0.1毫克Zn，从5gNi中分离0.1毫克Cu，等等^[15]。铅可在阳极沉积为PbO₂，但似乎难以达到定量的回收^[16]。在铂阳极上Ti可以沉积为Ti₂O₃^[17]。

多种不必要的高含量重金属可以用汞阴极电解有效地分离除去^[18]。在稀硫酸溶液中，在没有特别控制阴极电位的情况下，Fe、Cr、Ni、Co、Zn、Cd、Ga、In、Ge、Cu、Sn、Mo、Re、Bi、Ti、Ag及铂族金属（Ru和Os除外）均能沉积在汞里，而象Ca、Mg、Al、Ti、W、Zr、P，稀土金属V和U这些元素则定量地留存于溶液中^[19]。在冶金物料中测定痕量的上述后一批元素时，本法特别有用。例如测定钢中的铝时用汞阴极电解法能极好地分离除去干扰元素铁。最后残留的痕量沉积元素并不总是容易除去的，即使很细心地处理也会有微克量残留于溶液中^[20]。也会有微克量的单质汞由于其原子溶解度而进入溶液。如果这点痕迹量的存在对以后采用的光度法有干扰，就得采取必要措施。一般说来，基体元素沉积时，在电解条件下应该留于溶液中的元素并不发生共沉积，即不会观察到共沉淀—当（固体）沉淀形成时一发生的那种现象。

应用控制电位电解法，就有可能用汞阴极作其他有用的分离。例如可以从锌基合金的盐酸溶液中，把Pb和Cd（及Cu）沉积在汞里；阳极溶出法可将Pb和Cd转入水溶液里，而Cu留于汞中^[21]。但是这样的分离较多的是为了极谱测定而仅为分离目的本身的则较少。

痕量浓度的贵金属如 Ag、Au 及 Pt 能 不经过电解而收集在金属汞里^[22]。用这方法可使这些金属与铜分离。

有人报道了可用于除去大量基体元素的各种形式的汞阴极电解槽。可以用机械或电磁搅拌器搅拌汞和水溶液以加速金属的沉积。用水冷却的槽使用起来很便利。图7—1所示的槽在市场上可以买到^[23]。在大约 1.5 小时内，可以从 100 毫升 0.1 N 硫酸溶液中除去 5 克铁。

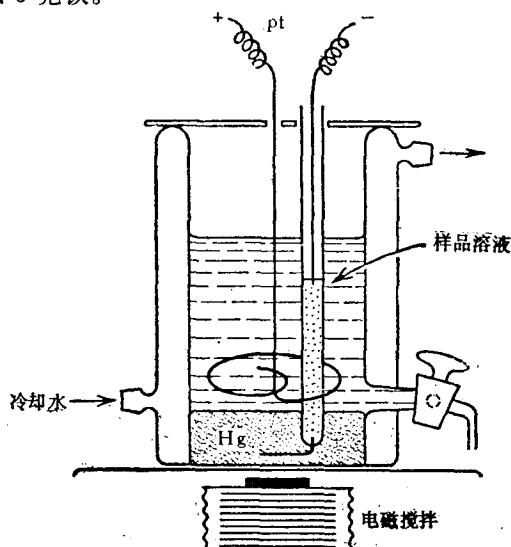


图 7—1 具有电磁搅拌器的汞阴极电解槽
根据 Mizuike (Morrison, *Trace Analysis*, P. 141)

II. 共沉淀和聚合

通常对共沉淀的理解是指在正常情况下本来能溶解的物质但在指定条件下被某种沉淀物带下。不溶物质被沉淀带下来则可称为聚合*。例如，氢氧化铝沉淀可用来聚合少量的氢氧化铁。我

* 聚合原文为, gathering, 聚集, 原文为 Collect.

们已经看到要使一种痕量物质自己定量的沉淀也许不可能。但是可以将这痕量组分聚集（共沉淀或聚合）于少量适当的微溶性物质中。聚集剂通常是通过沉淀剂的加入而在溶液中形成的。但有时也加入预先形成的聚集剂。聚集剂通过各种方式起作用，如吸附痕量组分与它形成混合晶（固溶体），或与它结合生成不溶的化合物。

选择聚集剂时，最主要的要求是痕量组分的回收率足够高。聚集剂对以后痕量组分的测定不应有干扰，假如有干扰，应该易于清除（如通过挥发），或者易于掩蔽。聚集剂的需要量应该小（毫克级），这样痕量组分以外的物质被带下来的量可降到最低限度。聚集作用的选择性是非常需要的。另外还要求聚集剂易于过滤，易于溶解。

在给定情况下发生的聚集作用的机理并不总是清楚的，而且的确可能涉及几种机理。甚至在共沉淀和聚合之间也不可能划一条界线。对这些过程还远未了解清楚。就共沉淀而论，有两种不同类型的反应过程是痕量分析者特别感兴趣的：

1. 颗粒极细因而每单位重量的表面积很大的沉淀（“非晶形”沉淀），在其表面上吸附痕量组分。

2. 由于生成固溶体，更明显的是由于生成混合晶，痕量组分混入沉淀颗粒（往往是微晶）。

一般说来，混合晶的形成是痕量分析中唯一重要的包藏（封入沉淀颗粒内）类型。被吸附物质不规则地插入后，由于晶体的快速成长，造成微晶内包藏，这种非平衡现象在重量分析中是有害的，但对聚集痕量元素却没有意义。可以想见，这种类型的包藏在沉淀为“非晶形”时，能起较为重要的作用。

A. 聚合、吸附和包藏

在某些聚集过程中，聚合无疑是一个重要的机理。在这种情况下，痕量组分与沉淀剂所形成的沉淀很难溶，聚集剂的主要作用可能是将痕量组分拖带下来。如果不加聚集剂，则此痕量组分可