



全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教学指导委员会审定

分析化学

朱灵峰 主编



中国农业出版社

全国高等农业院校教材
全国高等农业院校教学指导委员会审定

分 析 化 学

朱灵峰 主编



中 国 农 业 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 朱灵峰主编. —北京: 中国农业出版社,
2003.2

全国高等农业院校教材

ISBN 7-109-08171-0

I. 分... II. 朱... III. 分析化学 - 高等学校 - 教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 106954 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100026)

出版人: 傅玉祥

责任编辑 彭明喜

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2003 年 2 月第 1 版 2003 年 2 月北京第 1 次印刷

开本: 787mm×960mm 1/16 印张: 19

字数: 340 千字

定价: 25.30 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

主 编 朱灵峰(河南农业大学)
副主编 王文保(安徽农业大学)
李建颖(天津农学院)
陈安家(山西农业大学)
参 编 (按姓氏笔画排)
石 军(天津农学院)
白 玲(江西农业大学)
刘金龙(山西农业大学)
陆瑞利(安徽农业大学)
周玲妹(河南农业大学)
高 岐(河南农业大学)

内 容 简 介

本教材是全国高等农业院校“十五”规划教材,按照构建 21 世纪高等农林教育体系本科化学教学内容改革精神编写。全书共分十二章,主要内容包括定量分析误差及分析数据处理、各类滴定分析(酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定)、重量分析、吸光光度分析、电位分析等内容。为了适应学科发展和 21 世纪教学改革需要,本教材在保证化学分析应有内容的基础上,适当增加仪器分析和电子计算机在分析化学中的应用等内容,适当反映近代研究成果,体现农林院校的特点。全书重点突出,基本理论叙述清楚,概念准确。每章均有内容提要,例题、思考题与习题选编得当,方便读者学习。

读者对象:农业院校各有关专业的学生及从事分析化学教学和科研的相关专业人员阅读参考。

前 言

本书为高等农业院校“分析化学”课程的教科书,适用于农林院校各有关专业的教学,也可供医学、轻工、农产品加工、水产等各类院校的师生参考。

本教材的编写成员是经全国高等农业院校教学指导委员会和中国农业出版社共同审定,在全国范围内以竞聘方式产生出来的,其参编学校教师均是长期从事分析化学教学和科研的一线人员,具有较高的学术水平和丰富的教学实践经验。

本教材立足于分析化学的基础知识点,充分考虑农业院校学生的特点,为适应化学学科发展和 21 世纪教学改革要求,在保证化学分析应有比重的基础上,适当扩充和强化了滴定分析部分的内容,增加了仪器分析、分离方法、电子计算机在分析化学中的应用等内容。编者力求在教材的科学性、先进性、可读性上下功夫,力求反映化学学科的最新进展及化学与农业科学、生命科学的联系,使本教材具有较高的科学性、先进性、系统性和一定的趣味性。

全教材注重基本理论、基本知识和基本实验技能的教学,理论联系实际,注重对学生的分析问题、综合解决问题、创新思维能力的培养和提高。在编写中,力求做到重点突出,基本原理叙述清楚,概念准确,语言简练,深入浅出,各章均附有与农业、生命科学有关的例题、思考题和习题,方便教学和自学。全书计量单位均采用 SI 单位制。

本教材由朱灵峰主编,参加本教材编写的有安徽农业大学王文保、陆瑞利(第四、五章);天津农学院李建颖、石军(第六、十一章);山西农业大学陈安家、刘金龙(第二、三章);江西农业大学白玲(第八章);河南农业大学朱灵峰、高岐、周玲妹(前言、绪论、第一、七、九、十、十二章)。全书由正、副主编审稿,最后由朱灵峰统稿、修改和定稿。

由于编写时间仓促,编者水平有限,书中难免有错误和不足之处,欢迎同行和读者批评指正。

编 者

2002 年 10 月

目 录

前言

绪论	1
一、分析化学的任务和作用	1
二、分析方法的分类	2
三、分析化学的发展趋势	4
四、定量分析的一般过程	5
第一章 定量分析误差及分析数据的处理	12
第一节 定量分析误差	12
第二节 提高分析结果准确度的方法	20
第三节 有限次分析数据的处理	22
第四节 有效数字	31
第二章 滴定分析概论	36
第一节 滴定分析概述	36
第二节 滴定分析方法和滴定方式	37
第三节 滴定分析的标准溶液	39
第四节 滴定分析法的有关计算	42
第五节 化学试剂的一般知识	48
第三章 酸碱滴定分析法	51
第一节 酸碱平衡	51
第二节 酸碱指示剂	62
第三节 滴定曲线和指示剂的选择	67
第四节 酸碱滴定分析的应用	76
第四章 配位滴定分析法	85
第一节 配位滴定法概述	85

第二节	配位平衡	89
第三节	配位滴定法的基本原理	95
第四节	金属指示剂	100
第五节	提高配位滴定选择性的方法	104
第六节	配位滴定分析的应用	107
第五章	氧化还原滴定分析法	112
第一节	条件电势	112
第二节	氧化还原反应进行的方向、程度和速度	114
第三节	氧化还原滴定的基本原理	118
第四节	氧化还原滴定方法及应用	124
第六章	沉淀滴定分析法	136
第一节	沉淀滴定分析法概述	136
第二节	沉淀滴定曲线	136
第三节	银量法滴定终点的确定	139
第四节	沉淀滴定分析的应用	146
第七章	重量分析法	149
第一节	沉淀法概述	150
第二节	沉淀的溶解度及其影响因素	151
第三节	沉淀的形成及影响沉淀纯度的因素	155
第四节	沉淀条件的选择	160
第五节	有机沉淀剂	162
第六节	沉淀析出后的处理	164
第七节	重量分析实例及计算	167
第八节	挥发法	169
第八章	吸光光度分析法	172
第一节	吸光光度分析概述	172
第二节	吸光光度分析的基本原理	173
第三节	显色反应及其条件的选择	178
第四节	吸光光度分析方法及仪器	182
第五节	光度测量误差及测量条件的选择	185

第六节 吸光光度分析的应用	190
第九章 电位分析法	197
第一节 电位分析法概述	197
第二节 电位分析法的基本原理	198
第三节 直接电位法	202
第四节 电位滴定法	206
第五节 离子选择性电极	211
第十章 定量分析的分离方法	219
第一节 概述	219
第二节 沉淀分离法	220
第三节 萃取分离法	223
第四节 离子交换分离法	228
第五节 色谱分离法	231
第十一章 几种现代仪器分析方法简介	234
第一节 原子吸收光谱分析法	234
第二节 原子发射光谱分析法	238
第三节 红外光谱分析法	243
第四节 荧光分析法	246
第五节 极谱分析法	249
第六节 气相色谱分析法	253
第十二章 计算机在分析化学中的应用	259
第一节 计算机与分析技术及分析仪器	260
第二节 应用实例	261
附录	271
一、中华人民共和国法定计量单位	271
二、相对原子质量(原子量)	274
三、化合物的相对分子质量	275
四、弱酸在水中的离解常数(25℃)	278
五、弱碱在水中的离解常数(25℃)	280

六、金属离子与 EDTA 配合物的 $\lg K_f^\ominus(25\text{ }^\circ\text{C})$	280
七、标准电极电势(25 $^\circ\text{C}$)	281
八、部分氧化还原电对的条件电势(25 $^\circ\text{C}$)	284
九、难溶化合物的溶度积常数(25 $^\circ\text{C}$)	286
十、常见化合物俗名或别名	287
主要参考文献	294

绪 论

一、分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质的化学组成的分析方法及相关理论的科学。分析化学的任务是确定组成物质的化学成分(元素、离子、基因或化合物)——定性分析;测定物质中各组分的相对含量——定量分析;确定物质分子内原子的空间排列(分子结构或晶体结构)及其对物质化学性质的影响——结构分析。在日常分析工作中,若分析的对象是未知物,则首先进行定性分析,确定物质的组成,其次是选择合适的分析方法进行定量分析,测定物质中各组分的含量。一般情况下,被分析的物质大多是已知的,仅是由于生产工艺和产地的不同,造成各组分相对含量的差异,此时,只需选择有效的分析方法,准确测定各组分的相对含量。若被分析的样品为未知结构的物质,则不仅需要定性分析和定量分析,还需要进行结构分析。

分析化学是化学学科的一个重要分支,对化学各学科的发展和进步起着重要的作用,许多化学定律和理论都是用分析化学的方法确定和建立的。诸如原子分子论的创立,原子量的测定,元素周期律的建立及质量作用定律、定比定律、倍比定律,等等。任何学科只要涉及化学现象,都要应用分析化学。例如,矿物学、地质学、海洋学、冶金学、天文学、医学、生物学、农学、考古学,等等。在国民经济建设和科学研究中,分析化学的作用更加显著。在工业上,原材料的选择和加工、生产工艺流程的控制与管理、产品的质量检验、环境的检测及“三废”的处理和利用,新型高效催化剂的研制、新工艺及技术革新的探索研究等均需以分析结果为依据,制订合理优化的生产和实验程序,确保产品质量。在尖端科学和国防建设中,人造卫星、核武器的研制及原子能材料、半导体材料、超纯物质中痕量杂质的分析、核能利用、基因工程、超导及纳米材料等均需分析化学的理论和技術。在农业上,土壤的普查、农作物营养诊断、配方施肥、生态农业、优良品种选育、农副产品质量检验和深加工、化肥与农药的检验及残留量检测、水质分析、动物营养及饲料添加剂的分析等都普遍应用分析化学。在国际贸易方面,进出口原材料及成品的质量检验,动植物检疫等都离不开分析化学。因此,人们常将分

析化学称为生产的“眼睛”。它在工业、农业、国防和科学技术现代化进程中起着极其重要的作用,在一定程度上反映一个国家的科学技术水平。

二、分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、测定原理、试样用量、操作方法和具体要求的不同,分析方法可分为以下几种。

(一) 结构分析、定性分析和定量分析

结构分析是研究物质的分子结构或晶体结构,通过测定物质分子中原子的空间排布和连接方式或晶体结构参数,揭示物质的内在结构与其发生的物理、化学性质的本质联系。定性分析是鉴定物质由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成的,给出分析对象的化学成分。定量分析是测定分析样品中各组分的含量。

(二) 无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机化合物,主要测定无机物试样的化学成分和各成分的相对含量,必要时进行物相分析。有机分析的对象是有机化合物,虽然组成有机物的元素数目不多,但此类物质的种类繁多且结构复杂,所以不仅要元素定性、定量分析,更重要的是做官能团分析和结构分析。

(三) 化学分析和仪器分析

1. 化学分析法 化学分析是以物质发生的化学反应为基础的分析方法。根据反应的类型和操作方法的的不同,化学分析法又分为:

(1) 容量分析法:根据被测定物质与标准溶液发生化学反应的计量关系和滴定所消耗已知准确浓度的标准溶液的体积求得被测组分含量的方法,也称为滴定分析法。依据不同的反应类型,滴定分析法又可分为酸碱滴定法、沉淀滴定法、氧化还原滴定法、配位滴定法等。滴定分析法的特点是操作简便、快速,准确度较高,所用仪器设备简单,投资较少,广泛应用于生产和科学研究之中。

(2) 重量分析法:通过化学反应及一系列操作步骤使试样中待测组分转化为另一种纯净且组成固定的沉淀,借助分析天平称量并计算出该组分含量的分析方法叫重量分析法。重量分析法的准确度可达到 0.1%~0.2%,但操作繁杂,分析速度较慢。

化学分析法历史悠久,常用于测定含量大于 1% 的高含量和中等含量的组分,是分析化学的基础,又称为经典分析法。这是本课程的主要学习内容,以后各章将分别详细讲述。

2. 仪器分析法 使用特殊的精密仪器设备,以物质的物理性质和物理化学

性质为基础的分析方法,称为仪器分析法。最主要的仪器分析方法有:

(1) 光学分析法:光学分析法是利用物质的光学性质进行测定的方法。通常包括:

①吸光光度法:根据物质对光的选择性吸收而进行测定的分析方法。如比色法、可见和紫外吸光光度法、红外吸光光度法。

②发射光谱分析法:该法是根据物质受到势能或电能激发后所发射的特征光谱来进行定性和定量分析的方法。如原子发射光谱法、火焰分光光度法。

③原子吸收光谱法:该法是根据被测物质产生的原子蒸气对其特征谱线的吸收作用来进行分析的方法。

④荧光分析法:根据在紫外线照射下某些物质产生荧光的强度大小来测定待测物质含量的分析方法。如分子荧光、磷光分析法等。

此外,还有激光拉曼光谱法、光声光谱法、化学发光分析法等。

(2) 电化学分析法:利用物质的电学或电化学性质来测定物质组分含量的方法,称电化学分析法。通常包括:

①电重量分析法:通过电解,称量待测组分在已知质量的电极上以游离态或氧化物状态析出的量而求算含量的方法。

②电容量分析法:根据被测组分与标准滴定剂发生的化学反应而导致溶液的电导、电流、电位发生变化而建立的分析方法,称为电容量分析法。如电导滴定法、电流滴定法、电位滴定法。

③电位分析法:该法是通过测定无电流情况下两极间的电位差而确定被测物含量的分析方法。随着离子选择性电极的研制成功,该法迅速发展,应用前景广阔。

④极谱分析法:在极谱仪上通过对试液电解得到的电流—电压曲线而确定待测组分及含量的分析方法。

(3) 色谱分析法:利用物质吸附性质的不同而进行分离测定的方法称为色谱分析法。如薄层分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、电泳分析法等。

近年来,随着科学技术的快速发展,仪器分析的新方法、新技术层出不穷,发展日新月异。如质谱法、核磁共振波谱法、电子和离子探针微区分析法、色谱—库仑联用分析法、色谱—质谱—计算机联用分析法等。

仪器分析法的特点是简单、灵敏、快速、准确及自动化连续操作,特别适用于微量和痕量组分的测定。但仪器价格昂贵,操作及维修费用较高,维护及检修比较困难,且在使用时环境条件(如恒温、恒湿、防震等)要求苛刻。另外,在仪器测定前,被测样品一般需用化学方法进行一系列预处理(如溶解、富集、分离等),在对未知物测试时,常用已知的标准溶液作比较,而标准溶液又需化学分析法确

定。因此,化学分析法和仪器分析法密切相关,互为补充,前者是后者的基础。

(四) 常量分析、半微量分析和微量分析

根据分析试样的用量及操作方法不同,可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。一般情况下,无机定性分析采用半微量分析,定量分析多采用常量分析,仪器分析多采用微量分析和超微量分析。

方 法	试样质量/g	试液体积/mL
常量分析	>0.1	>10
半微量分析	0.01~0.1	1~10
微量分析	0.0001~0.01	0.01~1
超微量分析	<0.0001	<0.01

(五) 常量组分、微量组分和痕量组分分析

按照被测组分在样品中的相对含量可以分为常量组分分析(相对含量>1%)、微量组分分析(相对含量为0.01%~1%)、痕量组分分析(相对含量<0.01%)。需要说明的是,这种分类方法完全是人为划分的,随着科技水平的提高及测试手段的现代化而对微量和痕量组分的概念不断更新。当前,人们普遍认为组分的含量在 $10^{-7}\%$ ~1%间的分析为微量组分分析,而含量小于 $10^{-7}\%$ 的分析为痕量组分分析。

(六) 常规分析、仲裁分析和快速分析

根据分析目的和测试速度的不同又可划分为常规分析、仲裁分析及快速分析。常规分析是指一般化验室进行的日常生产分析,又叫例行分析。仲裁分析又称为裁判分析,往往是指不同单位对某一产品的分析结果产生争议时,要求权威部门采用公认标准的方法进行准确的分析,以判断原分析结果是否准确。快速分析是指在很短时间内获得准确测定结果的分析。

三、分析化学的发展趋势

分析化学是一门历史悠久且发展迅速的学科。它对人类的进步和科学技术的发展做出巨大的贡献。据统计,全世界分析化学专业期刊有上百种,国际会议平均每年十多次,学术论文的数量逐年递增,平均每年约为 10^9 篇,其中最有价值的论文占30%左右。随着生产和科学技术的迅猛发展,对分析化学不断提出快速、灵敏、准确、简便、专一等更多的高标准要求,同时也给分析化学提供了新理论、新技术、新方法和新仪器,经典的测试方法不断充实、更新和完善,仪器分

析名目繁多,大量涌现,使分析化学的面貌日新月异。尤其是20世纪70年代以来,随着环境科学、宇宙科学、生命科学和材料科学等学科不断发展,促成了痕量分析、超痕量分析、遥测分析技术的建立。另外,除了成分分析外,有时还要求提供有关组分的价态、状态、元素间的联系、结构上的细节、元素在微区中的空间分布等更多、更复杂的信息。随着不断涌现的各种新理论、新技术向分析化学渗透,如光学、声学、电学、真空技术、激光技术、电子工业、近代物理、电子计算机等应用于分析化学,大大提高了分析方法的灵敏度、分析的准确度和分析效率。智能化分析仪器的研制成功,对许多复杂和危险的生产过程可进行自动调控操作。总之,分析化学已进入一个空前发展时期,所覆盖的学科范围越来越宽广,它能从宏观到微观,从表面到内部,从总体到微区,从静态到动态,完成状态、价态、结构、形态,甚至能态的分析任务。分析化学总的发展趋势是:更灵敏、更快速、更准确、更专一,获得更多的宏观和微观化学信息。

四、定量分析的一般过程

定量分析的任务是测定试样中各组分的含量。通常包括以下步骤:取样、缩分、干燥、试样分解、干扰组分分离、测定和计算结果等。

(一) 取样与缩分

在进行实际分析工作时,首先是要选取具有代表被测物料的平均组成的样品。通常被测物料是大量且并非均匀的,而分析选取的试样量一般少于1g。如何做到选取这样少的样品组分含量代表数千吨的物料的含量呢?这是个十分重要的问题。如果所取样品的组成没有代表性,分析结果再准确也是毫无价值,甚至可能导致错误的结论,给生产和科研带来很大损失。因此,分析样品前,必须保证所取试样具有代表性。

分析对象多种多样,可能是固体、液体或气体,可能是均匀的或不均匀的。对组成比较均匀的水样、大气或化工产品等取样比较简单。对一些颗粒大小和组成不均匀的试样,如土壤、饲料、固体废弃物、矿石、种子等,选取有代表性试样是一项复杂而艰难的工作。通常使用的取样方法是,从大批物料中的不同部位和深度,选取多个取样点取样,取出一定数量大小不同的颗粒,作为平均试样。平均试样的采集量按照物料性质、均匀程度、数量、易破碎程度及分析项目的不同而异。通常按下述经验公式计算:

$$Q \geq Kd^a$$

式中:Q为平均试样的最低质量(kg);d为平均粒径(mm);a、K为经验常数,通常由实验求得,a值一般为1.8~2.5,K值一般取0.02~1。

对同一批号的固体产品,采样点(s)可按下式计算

$$s = \sqrt{\frac{N}{2}}$$

式中: N 代表被检物质的数目(件、袋、桶、包、箱等)。

按上述公式计算出的平均试样量大且很不均匀,必须经过粉碎、过筛使样品混合均匀。粉碎时应注意避免混入杂质,过筛时不得将未过筛粗粒去掉,应再粉碎直到全部过筛为止。

缩分的目的是使粉碎试样的量减少,同时又不失去其代表性。通常采用四分法进行缩分,即将粉碎后的试样放在钢板或光面纸上,四面翻动,充分混匀,堆成锥形,然后压成圆饼状,通过中心分为四等份,弃去对角的两份,保留余下的两份。如此缩分,直到所需要的用量为止。

(二) 试样的干燥

经过粉碎的试样具有较大的表面,很容易吸收空气中的水分,该吸附水称为湿存水。为了保持试样和原样品含水量一致,可以根据样品的性质采用在不同温度下烘干的方法除去湿存水后,再进行样品的分析测定。在具体分析工作中,对那些烘干时易分解或干燥后在空气中更易吸水的样品,则采用“风干”法干燥;对那些遇热易爆炸的样品,则只能在室温下,放在干燥器中除去水分。

(三) 试样的分解

定量分析通常采用湿法分析,即将试样分解后转入溶液中,然后再进行测定。制备试液时必须做到:试样完全溶解;分解过程中待测样品的被测组分及含量要保持不变;所用试剂及反应产物不干扰以后的测定。为此,根据试样性质的不同,应采用不同的分解方法,最常用的方法是溶解法和熔融法。

1. 溶解法 溶解法通常是指用水、稀酸、浓酸、混合酸作为溶剂分解试样的方法。

(1) 水溶:对可溶性无机盐如碱金属盐、铵盐、硝酸盐、大多数碱土金属盐和卤化物等,可以用蒸馏水为溶剂制备试液供分析测定用。

(2) 酸溶:常用的酸溶剂有盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、高氯酸、氢氟酸、混合酸等。

①HCl:HCl是分解无机物样品常用的溶剂之一,主要用于分解电位序在氢以前的金属、合金、碱性氧化物及弱酸盐,尤其适用于分解赤铁矿(Fe_2O_3)、辉锑矿(Sb_2S_3)、软锰矿(MnO_2)及碳酸盐等试样。

② H_2SO_4 :热的浓 H_2SO_4 具有强氧化性和脱水性,常用于分解独居石(Ce、La、Th) PO_4 、萤石 CaF_2 、砷化物及锑、钨、铀等矿物,分解和破坏土壤等样品中的有机物等。硫酸沸点较高(338℃),当HCl、 HNO_3 、HF、 HClO_4 等低沸点酸的阴

离子对测定有干扰时,常加入 H_2SO_4 并蒸发至冒 SO_3 白烟,使低沸点酸挥发除去。

③ HNO_3 :几乎所有的硝酸盐都易溶于水,硝酸常用于溶解硫化物, HNO_3 具有氧化性,溶解除金和铂族元素外的大多数金属。 Al 、 Cr 、 Ga 、 In 、 Th 等金属由于表面有保护性氧化膜而溶解很慢, Sn 和 Sb 与 HNO_3 作用,生成微溶性的 H_2SnO_3 及 HSbO_3 。

④ H_3PO_4 :磷酸常作为某些合金钢的溶剂,在高温时形成焦磷酸和聚磷酸,对金属离子有配合作用。 W^{6+} 、 Fe^{3+} 、 Mo^{6+} 等金属离子在酸性溶液中,都能与 H_3PO_4 形成无色配合物。钛铁矿(FeTiO_3)、铬铁矿(FeCr_2O_4)、铌铁矿($\text{FeMnNb}_2\text{O}_6$)等许多难溶性矿石均能被 H_3PO_4 分解。利用它的难挥发性可从盐溶液中蒸发排出挥发性无机酸,利用它的强脱水性可增强 H_2SO_4 的氧化性。需要注意的是:单独用 H_3PO_4 溶解样品时,加热时间不宜过长,否则会析出微溶性的焦磷酸盐,同时也会腐蚀玻璃,生成聚硅磷酸而粘结于皿底。

⑤ HClO_4 : HClO_4 的沸点为 $203\text{ }^\circ\text{C}$,蒸发至冒白烟时,可除去低沸点酸,且残渣加水后很容易溶解。浓热的 HClO_4 具有强氧化性和脱水性,能把 Cr 氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、钒氧化为 VO_3^- 、硫氧化为 SO_3^{2-} 。 HClO_4 是重量法测定 SiO_2 的良好脱水剂。热浓的 HClO_4 遇有机物会发生爆炸,当处理含有有机物试样时,应先用浓 HNO_3 蒸发破坏有机物,再加入 HClO_4 。

⑥ HF : HF 是一种配位能力较强的弱酸,常与 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 等混合使用,分解硅铁、硅酸盐、土壤样品及含钨、铌、钛等试样,并使样品中的硅生成挥发性的 SiF_4 。分解试样时,应使用聚四氟乙烯或铂金器皿,并在通风良好的情况下进行。

(3) 混合酸溶:

①王水:1 体积 HNO_3 和 3 体积 HCl 的混合物称为王水。能溶解 As 、 Sb 、 Hg 、 Pb 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Bi 、 Cu 、 Mo 的硫化物和 Se 、 Sb 等矿石,是 Pd 、 Pt 、 Au 、 W 、 Mo 等金属及 U 、 V 、 Ga 、 In 、 Ni 、 Cu 、 Bi 等合金的常用溶剂之一。

②逆王水:3 体积 HNO_3 和 1 体积 HCl 的混合物称为逆王水。可分解 Mn 、 Fe 、 Ge 的硫化物及 Mo 、 Ag 、 Hg 等金属。浓 H_2SO_4 、浓 HCl 和浓 HNO_3 的混合物称为硫王水,可溶解含硅较多的铝合金及矿物。

③ $\text{HF} + \text{HNO}_3$:可分解 Nb 、 Ti 、 Zr 、 Cr 、 Mo 、 W 等金属及其合金、氧化物、氮化物、硼化物和硅化物。

④ $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$:按不同的体积比在聚四氟乙烯或铂金器皿中混合,

可分解粉煤灰、土壤、钛铁矿和硅酸盐(如石英砂、水泥等)等样品。

⑤ $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ (少量):用于分解一些生物样品,例如动植物组织、毛发、尿液、粪便和铬矿石等样品。

⑥ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$:按 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 3$ (体积比)配制的混合溶剂,可用于粮食、植物、油料等生物样品的消解。在消解过程中,若加入 CuSO_4 、 K_2SO_4 及硒粉混合催化剂,可使消解完全、快速。

⑦ $\text{HCl} + \text{SnCl}_2$:主要用于分解褐铁矿、磁铁矿及赤铁矿。

(4) 碱溶:常用的碱溶试剂为 NaOH 、 KOH 、氨水等。例如用20%~30%的 NaOH 溶液可分解铝合金、白砷矿(As_2O_3)及酸性氧化物。溶解可在银、铂或聚四氟乙烯器皿中进行,以避免浓 NaOH 溶液腐蚀玻璃器皿。在分解铝合金的过程中,试样中的 Fe 、 Mg 、 Ni 、 Mn 、 Cu 等进入沉淀中, Al 、 Zn 、 Sn 、 Pb 和部分 Si 则形成含氧酸根离子而进入溶液中。另外,可用氨水溶解含 W 、 Mo 等矿物经过焙烧转化得到的氧化物试样。

2. 熔融法 将酸性或碱性熔剂与试样在高温下进行复分解反应,从而将试样中的组分全部转变为易溶于酸或水的化合物的方法称为熔融法。该法分解能力强。但由于熔融时所用大量的熔剂(一般为试样重的6~12倍)本身离子及夹带的杂质和坩埚等器皿被腐蚀产生的杂质会污染试液,使得分析反应复杂化且有可能干扰微量、痕量元素的测定。根据熔剂的不同,该法又可分为酸熔、碱熔、烧结三类。

(1) 酸熔法:常用的酸性熔剂有 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 KHSO_4 、 KHF_2 、 B_2O_3 、 V_2O_5 。用焦硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)或硫酸氢钾(KHSO_4)与碱性或中性的氧化物试样混合,在瓷坩埚中 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右高温下熔融,可分解铝、铁、铬、钛、锆、铌、钽等的氧化物矿石、粉煤灰、硅酸盐、炉渣及镁砂等中性和碱性耐火材料。在铂坩埚中用氟氢酸钾(KHF_2)与试样低温熔融,可分解钽和稀土化合物及硅酸盐。在铂坩埚中于 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 用 B_2O_3 熔融,可分解硅酸盐和许多金属氧化物。用 V_2O_5 作熔剂熔融,可分解含氮、硫、卤素的有机物,释放的气体能直接用试纸检验。

(2) 碱熔法:常用的碱性熔剂有 Na_2CO_3 (mp: $852\text{ }^\circ\text{C}$)、 K_2CO_3 (mp: $891\text{ }^\circ\text{C}$)、 KOH (mp: $360\text{ }^\circ\text{C}$)、 NaOH (mp: $328\text{ }^\circ\text{C}$)、 Na_2O_2 (mp: $460\text{ }^\circ\text{C}$)和它们的混合熔剂。多用于分解酸性试样。

Na_2CO_3 与 K_2CO_3 按1:1形成的混合物,称为 KNaCO_3 ,其熔点为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,用于分解硫酸盐、硅酸盐等。在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 左右用碳酸盐熔融时,空气中的 O_2 起氧化作用,在分解砷、铬、硫的矿物样品时,常采用 Na_2CO_3 加少量的 KNO_3 或 KClO_3 作为混合熔剂,其氧化产物为 AsO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 。