

分析化学中试样分解方法手册

[德] 鲁道夫·博克 著

吴湘澍 王信予 译

中国标准出版社

分析化学中试样分解方法手册

[德] 鲁道夫·博克 著

吴湘澍 王信予 译

中国标准出版社

372

A Handbook of Decomposition Methods in
Analytical Chemistry
Rudolf Bock
translated and revised by
Iain L. Marr

分析化学中试样分解方法手册

〔德〕鲁道夫·博克 著
吴湘澍 王信予 译

*

中国标准出版社出版
(北京复外三里河)

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 14⁵/₈ 字数 415,800

1987年3月第一版 1987年3月第一次印刷

印数 1—10,000

*

书号: 15169·3-382 定价 4.25 元

*

科技新书目

143—188

出 版 说 明

试样分解是继取样之后必须进行的重要分析步骤。如果没有适宜的分解方法,即使有了代表性样品,有着灵敏可靠的测试仪器,即使分析人员十分小心操作,所得的结果也可能是徒劳的。可见,试样分解方法是一个值得深入探讨的问题。

本书全面、系统地讨论了试样的各种分解方法,包括在高温、高压下进行的各种分解方法。全书针对每种方法的实验条件、应用范围、优缺点、误差等一一作了介绍。涉及的试样包括矿物、冶金产品、化工产品、生物物质、食品、石油、建材等。本书可供化学化工、冶金、地质、环保、卫生、食品、建材等专业分析检验人员和大专院校师生参考。

本书原为德文版,书名是 *Aufschlußmethoden der Anorganischen und Organischen Chemie* (《无机和有机化学分解方法》),作者 R.博克 (R. Bock) 是德国梅因斯大学前分析化学教授。该书由美国亚伯丁大学讲师 I. 马尔 (Iain L. Marr) 博士译成英文。英译时除补充许多有价值资料外,部分章节重新改写,书名也改为 *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry* (《分析化学分解方法手册》)。中译本是根据此英文版译出的。

本书介绍了各类无机和有机物质的分解,虽然不完全局限于分析样品,但主要针对试样而言。为了使书名更加明确,中译本取名为《分析化学中试样分解方法手册》。

目 录

第 1 章 引言	(1)
1.1 定义; 文献	(1)
1.2 分解技术	(1)
1.2.1 用气态试剂加热分解	(1)
1.2.2 用液态试剂溶解和分解	(2)
1.2.3 熔融分解	(7)
1.3 容器材料	(8)
1.3.1 玻璃	(8)
1.3.2 瓷	(10)
1.3.3 熔融石英(透明石英)	(10)
1.3.4 各种氧化物	(11)
1.3.5 金属	(11)
1.3.6 石墨	(13)
1.3.7 塑料	(13)
1.4 溶解和分解过程的误差来源	(14)
1.4.1 以飞沫或粉尘的形式损失	(14)
1.4.2 挥发引起的损失	(16)
1.4.3 吸附引起的损失	(19)
1.4.4 与容器反应引起的损失	(30)
1.4.5 空白值	(31)
1.4.6 泡沫的消除	(32)
1.5 加速溶解和分解过程; 自动溶解和分解装置	(33)
1.5.1 加速溶解和分解	(33)

1.5.2 自动溶解和分解装置	(35)
-----------------------	--------

第2章 不发生化学反应的溶解作用..... (38)

2.1 无机物质用溶剂	(38)
-------------------	--------

2.2 有机物质用溶剂	(38)
-------------------	--------

第3章 供给能量的分解作用..... (40)

3.1 在热作用下的分解作用——热分解	(40)
---------------------------	--------

3.1.1 无机物质的分解	(40)
---------------------	--------

3.1.2 有机物质的分解	(40)
---------------------	--------

3.2 电分解作用	(52)
-----------------	--------

3.2.1 火花放电分解有机化合物	(53)
-------------------------	--------

3.2.2 固体用高能电子照射	(53)
-----------------------	--------

3.2.3 电子和溶液的相互作用	(53)
------------------------	--------

3.2.4 在低压下由气体中电子碰撞引起的电离作用和 分裂作用	(54)
--	--------

3.3 光分解作用和辐射分解作用	(54)
------------------------	--------

第4章 发生化学反应(不改变氧化态)的溶解和分

解作用	(56)
-----------	--------

4.1 用络合剂或离子交换剂溶解	(56)
------------------------	--------

4.1.1 用络合剂溶解	(56)
--------------------	--------

4.1.2 用离子交换剂溶解	(57)
----------------------	--------

4.2 用氢氟酸、氟硼酸和氟硅酸溶解	(58)
--------------------------	--------

4.2.1 概述	(58)
----------------	--------

4.2.2 用氢氟酸分解, 分解后不除去氟离子	(61)
-------------------------------	--------

4.2.3 用氢氟酸分解, 分解后除去氟离子	(64)
------------------------------	--------

4.2.4	用氟硼酸 (HBF_4) 或氟硅酸 (H_2SiF_6) 分解	(66)
4.3	氟化物熔融分解	(67)
4.3.1	概述	(67)
4.3.2	用氟化铵 (NH_4F) 和氟化氢铵 (NH_4HF_2) 分解	(67)
4.3.3	用氟化氢钾 (KHF_2) 和氟化钾 (KF) 分解	(68)
4.3.4	用氟硅酸钠 (Na_2SiF_6) 和氟硼酸钠 (NaBF_4) 分解	(69)
4.3.5	用“偏氟硼酸钠”和“偏氟硼酸锂” (sodium and lithium ‘metafluoroborates’) 分解	(69)
4.4	用盐酸、氢溴酸或氢碘酸溶解	(72)
4.4.1	用盐酸溶解	(72)
4.4.2	用氢溴酸溶解	(75)
4.4.3	用氢碘酸溶解	(76)
4.5	以氯化铵、溴化铵或碘化铵加热挥发	(77)
4.6	用硫酸进行非氧化性溶解	(79)
4.7	用硫酸氢盐或焦硫酸盐熔融	(82)
4.8	用磷酸溶解; 用磷酸盐熔融分解	(86)
4.8.1	概述	(86)
4.8.2	用磷酸溶解	(86)
4.8.3	在磷酸盐熔融物中分解	(88)
4.9	与其他酸复分解溶解	(90)
4.10	用硼酸、三氧化二硼或硼酸盐熔融	(90)
4.10.1	概述	(90)
4.10.2	用硼酸或三氧化二硼熔融	(91)
4.10.3	用四硼酸钠熔融	(91)
4.10.4	用四硼酸锂 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 和偏硼酸锂 (LiBO_2)	

熔融	(97)
4.10.5 用其他硼酸盐熔融	(98)
4.11 用酶分解	(98)
4.12 热水解	(101)
4.13 用碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐溶液、氢氧化铵、 胂和有机碱溶解和分解	(107)
4.14 用碱金属氢氧化物熔融	(108)
4.15 用碱金属碳酸盐熔融	(113)
4.16 Lawrence Smith 分解方法	(122)
4.17 其他熔融分解方法	(125)
 第 5 章 氧化分解方法	 (128)
5.1 用氧或臭氧氧化	(128)
5.1.1 基础知识	(128)
5.1.2 在敞口容器中干灰化	(129)
5.1.3 在密闭容器中在低压下燃烧	(167)
5.1.4 在密闭容器中在常压或略升高压力下燃烧	(168)
5.1.5 在密闭容器中在高压下燃烧	(185)
5.1.6 在氧气流或空气流中燃烧	(187)
5.1.7 在火焰中燃烧	(199)
5.1.8 用受激氧或臭氧氧化	(205)
5.2 用氢离子氧化	(209)
5.3 用硝酸或氮的氧化物氧化	(211)
5.3.1 概述	(211)
5.3.2 无机物质的氧化	(213)
5.3.3 有机物质的氧化	(218)
5.4 用硝酸盐熔融分解	(221)
5.4.1 概述	(221)
5.4.2 在无机分析中的应用	(224)

5.4.3 在有机分析中的应用	(224)
5.5 用亚硝酸盐熔融分解	(228)
5.6 用硫酸氧化	(228)
5.6.1 概述	(228)
5.6.2 金属、合金和无机化合物的氧化	(228)
5.6.3 有机物质的氧化	(229)
5.7 用硝酸-硫酸氧化	(232)
5.7.1 无机物质的氧化	(232)
5.7.2 有机物质的氧化	(232)
5.8 用氯酸、氯酸盐、亚氯酸盐和次氯酸盐氧化	(235)
5.8.1 概述	(235)
5.8.2 用氯酸盐氧化无机物质	(236)
5.8.3 用氯酸或氯酸盐氧化有机物质	(236)
5.8.4 用亚氯酸盐或次氯酸盐氧化	(238)
5.9 用高氯酸氧化	(238)
5.9.1 概述	(238)
5.9.2 爆炸的危险	(239)
5.9.3 无机物质的氧化	(241)
5.9.4 有机物质的氧化	(242)
5.10 用碘酸、碘酸盐和高碘酸盐氧化	(248)
5.10.1 用碘酸和碘酸盐氧化	(248)
5.10.2 用高碘酸盐氧化	(249)
5.11 用高锰酸钾氧化	(250)
5.12 用铬(VI)和重铬酸钾-碘酸钾-硫酸-磷酸氧化 ..	(252)
5.12.1 用三氧化铬或铬酸盐氧化	(252)
5.12.2 用重铬酸钾-碘酸钾-硫酸-磷酸氧化	(254)
5.13 用过氧化氢氧化	(255)
5.13.1 概述	(255)
5.13.2 无机物质的氧化	(257)
5.13.3 有机物质的氧化	(258)

5.14 用过氧化钠氧化	(261)
5.14.1 概述.....	(261)
5.14.2 无机物质的氧化.....	(263)
5.14.3 有机物质的氧化.....	(266)
5.15 用过硫酸盐和其他过氧化物氧化	(270)
5.15.1 用过硫酸盐氧化.....	(270)
5.15.2 用其他过氧化物氧化.....	(271)
5.15.3 用过氧酸氧化.....	(271)
5.16 用硫的分解反应	(272)
5.16.1 概述.....	(272)
5.16.2 Freiburger 分解方法	(272)
5.16.3 用硫、硫化氢和二氯化二硫 (S_2Cl_2) 分解...	(274)
5.17 用卤素或卤素的化合物分解	(275)
5.17.1 氟化作用.....	(275)
5.17.2 氯化作用.....	(276)
5.17.3 溴化作用.....	(284)
5.17.4 用碘氧化.....	(287)
5.18 电解氧化	(288)
5.18.1 概述.....	(288)
5.18.2 金属试样的电解氧化.....	(288)
5.18.3 杂质和主要成分的电解分离.....	(291)
5.18.4 有机化合物的电解氧化.....	(296)
5.19 其他氧化分解方法	(296)
5.19.1 无机物质用的其他氧化剂.....	(296)
5.19.2 有机物质用的其他固体氧化剂.....	(297)

第6章 还原分解方法..... (301)

6.1 用氢或氨还原	(301)
6.1.1 在无机分析中的应用	(301)

6.1.2	在有机分析中的应用	(302)
6.2	用碳还原	(307)
6.2.1	在无机分析中的应用	(307)
6.2.2	在有机分析中的应用	(308)
6.3	用金属还原分解	(308)
6.3.1	概述	(308)
6.3.2	试样用金属熔融	(309)
6.3.3	用金属和碱分解试样	(312)
6.3.4	用溶于液氨或胺中的金属分解试样	(313)
6.3.5	用有机金属化合物分解试样	(313)
6.4	其他各种还原分解方法	(314)
6.4.1	硫酸盐还原为硫化氢	(314)
6.4.2	用肼还原	(315)
6.4.3	用氢氧化钠-氰化钠分解	(315)
6.4.4	用氢化钙分解	(315)
6.4.5	用氯化亚锡还原	(315)
6.4.6	用甲酸钠还原	(315)
6.4.7	用氢化铝锂还原	(316)
6.4.8	用次磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$) 还原	(316)
6.4.9	用氢硼化钠还原	(316)
6.4.10	用铬(Ⅱ)还原	(316)
附录	适用于例行分析的分解方法	(317)
参考文献		(362)

第 1 章 引 言

1.1 定义；文献

“dissolution”（溶解）通常理解为固态、液态或气态物质在低温下溶于适当的液体，包括发生或不发生化学反应。“Opening-out”（分解）一般意味着在高温下，必要时增加压力所产生的分解作用（decomposition）。如果分解（decomposition）是在熔化的熔剂中进行，则只能使用词组“to open out”。这两个术语不可能明确区分，例如，用热浓硫酸处理试样，可称之为溶解（dissolution），也可以称为分解（opening-out）。

文献中很少有综述溶解和分解方法的资料。Doležal 等人（1.1），以及 Gorsuch（1.2）和 Grassmann（1.3）分别讨论适用于无机物质和有机物质的各种方法。在一些分析化学教科书中，对此课题也作了介绍（1.4）。Harrison（1.4a）概括了钢铁分析中试样的溶解和分解。

1.2 分解技术

1.2.1 用气态试剂加热分解

用气体作为试剂的分解反应可以在常压下，于密闭容器内〔例如 Hempel（1.5）所述的氧瓶，见第 5.1.4 节〕，或在高压下，于金属弹内〔如 Berthelot（1.6）和第 5.1.5 节所述〕，或在某种气流中进行。对后一种情况，待分解物质通常盛于小舟中，小舟置于水平加热管内。第 4.2.1 节叙述了在氟化氢蒸气中分解。

1.2.2 用液态试剂溶解和分解

当选用的试剂是液体时，一般使用烧杯或锥形瓶。若反应初期溶液倾向于起泡或飞溅，则采用称为基耶达烧瓶（1.7）、使用时斜置偏离垂直方向的长颈梨形烧瓶尤其有利。在这烧瓶上安装玻璃罩，并将玻璃罩与水抽气泵相连接，便可满意地排除与酸反应时释出的、能造成麻烦和令人讨厌的气体（图 1.1）。

有人介绍了与此类似的装置，供在基耶达烧瓶中进行多试样分解之用：将烧瓶（多至六个）安放在支座上，使烧瓶瓶颈伸进略为倾斜的玻璃导管的孔中，然后将导管与水抽气泵连接以便排除蒸气（1.8，1.9）。

较难溶的物质常常可以在高于溶剂沸点的温度下，在封闭玻璃管内（1.10）或在带螺旋盖的小金属弹内溶解。

封闭玻璃管的应用可追溯到 Mitscherlich（1.11）和 Carius（1.12）的研究工作。试样和分解试剂置于玻璃管中，玻璃管的一端预先封闭使呈厚度均匀的圆形，另一端在火焰中烧熔并密封，然后将玻璃管在炉中加热。重要的是管内液体上面必须留有足够的空间，否则将达到极大的压力。对于二组分的分解混合物，例如硝酸和水，蒸气压不但决定于温度和混合物的组成，而且也决定于液体上面空间的体积，因为留下的液相的成分取决于已蒸发的量。

因为存在着爆炸的危险，封闭玻璃管中分解混合物照例只加热至 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，有时高达 400°C ，由于爆炸的危险性从未完全排除，玻璃管最好放入牢固的防护钢套内，后者置于专门设计的炉子中。在玻璃管冷却后，用小火焰加热玻璃管拉细部位的一点，使管内正压力通过玻璃软化时形成的小孔安全地解除，再用玻璃刀划痕，将玻璃管拉细部分断开，并将管内液体倒出。管子的尺寸和形状见第 5.3.3 节。

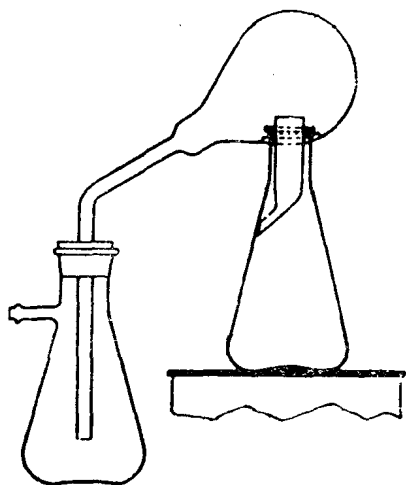


图 1.1 湿法分解过程借抽气除去烟雾的装置

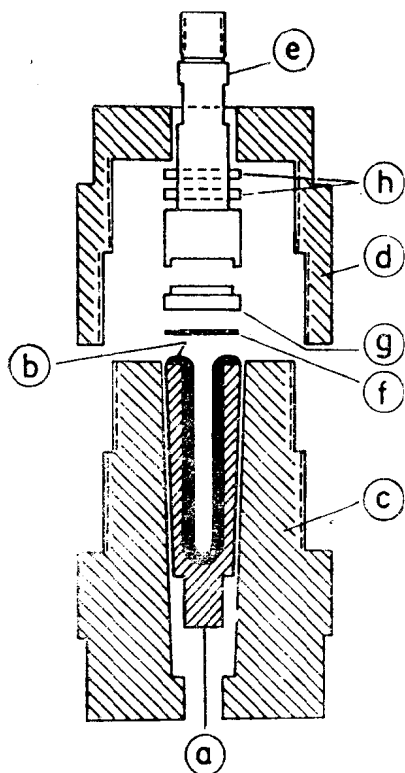


图 1.2 氢氟酸分解用的衬铂坩埚和金属弹
a—锥形镍铬坩埚；b—铂衬里；c—耐蚀镍基合金弹体；
d—钢螺旋盖；e—柱塞；f—铂片；g—铜垫片；h—垫圈

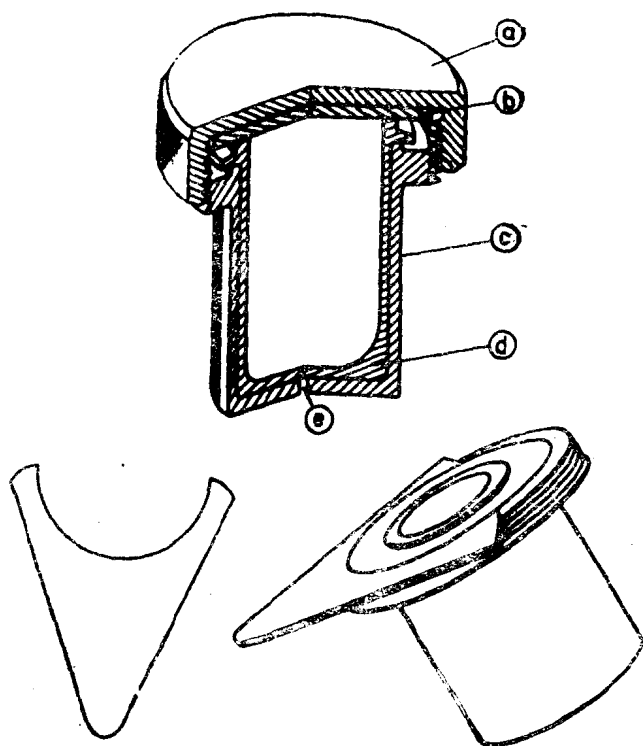


图 1.3. 氢氟酸分解用的聚四氟乙烯衬里钢弹

上图：钢弹全图 a—螺旋盖；b—垫片；

c—钢弹；d—聚四氟乙烯衬里；

e—气孔

下左图：倾液“口”（聚四氟乙烯）

下右图：倾液状态

Liebig (1.13) 提出如果将封闭的玻璃管置于略微大些的钢管中，然后在玻璃管与钢管之间注入乙醚或石油醚（不完全充满），再将钢管完全密封，这样可以减少玻璃管炸裂的危险性。加热时玻璃管四周产生很大的压力，在某种程度上相当于管内的压力。

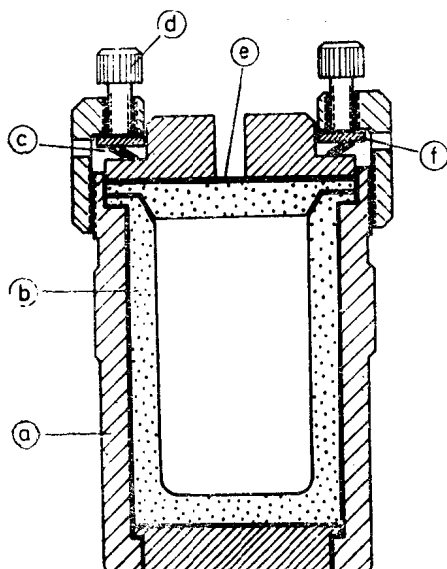


图 1.4 酸加压分解用的金属弹

a—弹体；b—带盖聚四氟乙烯杯；
c—弹簧；d—螺钉；e—安全隔板；
f—压环

打开封闭玻璃管不甚方便，解决这个问题的一种尝试是使用一端厚壁的管子，然后将其磨平并用压在其上的垫片密封（1.14）。不过，近期普遍建议采用带螺旋盖的、用铂或聚四氟乙烯衬里的小钢弹。聚四氟乙烯衬里材料适于在 250°C 以下采用，如果在加压下反复使用，加热温度只能达到约 150°C 。铂衬里可用于更高的温度。用电磁搅拌器搅拌弹内分解混合物（1.15）或使弹体旋转（1.16）均能缩短反应时间。图 1.2~1.4 表示文献中叙述的许多金属弹的若干类型。