

# 分析化学分解方法手册

〔德〕 鲁道夫·博克 著

谢长生 朱泳煊 陈文新 译 徐仲伦 校

FENXIHUAXUE  
FENJIEFANGFA  
SHOU CE

# 分析化学分解方法手册

〔德〕 鲁道夫·博克 编著

谢 长 生

朱 泳 煊 译

陈 文 新

徐 仲 伦 校

人 民 出 版 社

A Handbook of  
Decomposition Methods  
in Analytical Chemistry

RUDOLF BOCK

International Textbook Company

Printed in Great Britain by T. & A.  
Constable Ltd., Edinburgh

First published 1979

**分析化学分解方法手册**

〔德〕鲁道夫·博克 编著  
谢长生 朱泳煊 陈文新 译  
徐仲伦 校

贵州人民出版社出版  
(贵阳市延安中路5号)

贵州新华印刷厂印刷 贵州省新华书店发行

850×1168毫米 32开本 12.625印张 315千字

1982年5月第1版 1982年5月第1次印刷

印数1—6,000册

统一书号13115·33 定价1.70元

## 内容简介

本书总结了1978年以前有关的文献，较全面、系统、简要地阐述了无机、有机和生物样品的分解方法。按反应机理扼要地叙述了方法的原理、操作方法、待测元素在分解过程中的变化、所用的仪器设备，并评述了方法的优缺点，还以表的形式列举了大量实例。

全书共分六章：第一章绪论；第二章无化学反应的溶解；第三章供能分解；第四章用非氧化还原反应溶解和打开；第五章氧化分解；第六章还原分解。书末有溶解未知组成样品的系统方法、历史回顾和常用分解方法等三个附录及索引。

本书内容涉及很多天然物质和人工产品的分解方法。可供环保、冶金、地质、机械、石油、化工、建材、农林等科研及生产部门从事分析化学工作的人员使用，亦可供大专院校分析化学专业的师生参考。

## 译校者的话

样品的分解是定量化学分析的重要环节。其根本任务是使样品中的待测组分不受损失、不被沾污、全部转变为适宜测定的形式。分解方法选得是否恰当，不仅关系到分析结果的质量，也关系到测定前的分离流程。因此，确定恰当的分解方法常常是分析工作的关键。

有关样品分解方法的专著不多。鲁道夫·博克 (Rudolf · Bock) 编著的《分析化学分解方法手册》(A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, International Textbook Co. 1979) 是一部较全面、系统、简要地阐明无机、有机和生物样品分解方法的参考书。本书把样品的分解方法按反应机理分为若干类型，扼要叙述了方法的原理、待测元素在分解过程中的变化、所用的仪器设备，并评述了方法的优缺点及其具体应用。由于某些具体的分解方法不能截然划分为某一类型，所以本书有些地方有重复，但作为查阅用的手册，这也许不是一个缺点。作者在书中以表的形式简要地按样品对象、待测元素、分解试剂及条件，列举了行之有效的常用分解方法供读者查阅，使用十分方便。本书涉及到很多的天然物质和人工产品的分解方法，对广大无机、有机化学分析工作者有相当的实用价值。

本书总结了1978年以前，甚至追溯到18世纪的文献共约四千篇，其中主要是五十年代以后发表在期刊上的论文。考虑到书中对每种分解方法都作了简要的叙述，并列举了具体实例，因此

我们把书末所引的参考文献删去了以节省篇幅。

翻译本书时，曾得到中国科学院学部委员、地球化学研究所郭承基教授的帮助和支持，在此表示衷心的感谢。

我们是利用业余时间进行翻译的，由于时间仓促，水平有限，书的内容涉及面又较广，因此错误和不当之处难免，热忱希望读者批评指正。

**译校者**

1981年7月

# 序

本书德文版问世于1972年，从那以后在分解方法方面又有了许多重大的改进。自1959年以来，T.T.戈萨奇 (Gorsuch) 的基础研究对这项工作起了很大的促进作用。因此对原文作了扩写，有几部分还全部进行了重写。充实并增添了一些表。希望读者能直接应用表中所提供的资料，而无需查阅原文。不过，在必要时，也可以查阅书中所列的大量参考文献，进而获得更详细的资料。

我应当感谢伊恩·马尔 (Iain Marr) 博士，他精确地把复杂的德文译成了英文并增添了他自己宝贵的经验。H·拜尔曼 (Beyermann) 先生为我翻译了许多俄文书刊；H·屈内尔 (Kürner) 和 B·伯纳斯 (Bernas) 先生从各方面搜集资料并提供了仪器说明；W·克尔普 (Kelp) 先生在 I·达茨 (Datz) 女士和 J·默亨纳 (Möhener) 先生的帮助下清绘了图件；所有这些人均为本书做出了贡献，在此谨表示谢意。最后，对允许我复制图件的各杂志的作者和编辑们表示谢意。

附录 1—3 是新编的，许多同事从其本身的专业角度对附录提供了丰富的资料。他们的名字将在适当的地方出现，因为太多，在此就不一一提及了。

——鲁道夫·博克 (Rudolf Bock)

于佩尔兹塔

# 目 录

## 1. 绪论

|       |                |    |
|-------|----------------|----|
| 1.1   | 定义；文献          | 1  |
| 1.2   | 打开方法           | 1  |
| 1.2.1 | 在气体中用加热法打开     | 1  |
| 1.2.2 | 用液体溶解和打开       | 2  |
| 1.2.3 | 用熔融法打开         | 5  |
| 1.3   | 容器材料           | 6  |
| 1.3.1 | 玻璃             | 6  |
| 1.3.2 | 瓷              | 8  |
| 1.3.3 | 熔融石英           | 8  |
| 1.3.4 | 各种氧化物          | 9  |
| 1.3.5 | 金属             | 9  |
| 1.3.6 | 石墨             | 11 |
| 1.3.7 | 塑料             | 12 |
| 1.4   | 关于溶解和打开过程的误差来源 | 13 |
| 1.4.1 | 呈雾状或粉尘损失       | 13 |
| 1.4.2 | 挥发损失           | 14 |
| 1.4.3 | 吸附损失           | 16 |
| 1.4.4 | 与容器反应造成的损失     | 28 |
| 1.4.5 | 空白值            | 29 |

|           |                         |    |
|-----------|-------------------------|----|
| 1.4.6     | 泡沫的排除                   | 31 |
| 1.5       | 加速溶解和打开样品的过程——自动化       | 32 |
| 1.5.1     | 加速溶解和打开                 | 32 |
| 1.5.2     | 自动化                     | 34 |
| <b>2.</b> | <b>无化学反应的溶解</b>         |    |
| 2.1       | 溶解无机物的溶剂                | 37 |
| 2.2       | 溶解有机物的溶剂                | 37 |
| <b>3.</b> | <b>供能分解</b>             |    |
| 3.1       | 热分解                     | 39 |
| 3.1.1     | 无机样品的分解                 | 39 |
| 3.1.2     | 有机样品的分解                 | 39 |
| 3.2       | 电分解                     | 51 |
| 3.2.1     | 用火花放电分解有机化合物            | 51 |
| 3.2.2     | 用高能电子照射固体               | 51 |
| 3.2.3     | 电子和溶液间的相互作用             | 52 |
| 3.2.4     | 利用低压下气体中电子的碰撞<br>来离解和裂解 | 52 |
| 3.3       | 光解及射解                   | 53 |
| <b>4.</b> | <b>用非氧化还原反应溶解和打开</b>    |    |
| 4.1       | 用络合剂或离子交换剂溶解            | 55 |
| 4.1.1     | 用络合剂溶解                  | 55 |
| 4.1.2     | 用离子交换剂溶解                | 56 |

|       |                                                                      |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2   | 用氢氟酸、氟硼酸及氟硅酸溶解                                                       | 57 |
| 4.2.1 | 总论                                                                   | 57 |
| 4.2.2 | 用氢氟酸分解 (但随后不除去氟)                                                     | 59 |
| 4.2.3 | 用氢氟酸分解 (然后除去氟)                                                       | 62 |
| 4.2.4 | 用氟硼酸( $\text{HBF}_4$ )或氟硅酸( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )分解             | 64 |
| 4.3   | 氟化物熔融分解                                                              | 65 |
| 4.3.1 | 总论                                                                   | 65 |
| 4.3.2 | 用氟化铵( $\text{NH}_4\text{F}$ )和氟氢化铵 ( $\text{NH}_4\text{HF}$ )<br>分解  | 65 |
| 4.3.3 | 用氟氢化钾和氟化钾分解                                                          | 66 |
| 4.3.4 | 用氟硅酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) 和 氟硼酸钠<br>( $\text{NaBF}_4$ ) 分解 | 68 |
| 4.3.5 | 用“偏氟硼酸锂”和“偏氟硼酸钠”分解                                                   | 68 |
| 4.4   | 用盐酸、氢溴酸或氢碘酸溶解                                                        | 70 |
| 4.4.1 | 用盐酸溶解                                                                | 70 |
| 4.4.2 | 用氢溴酸溶解                                                               | 74 |
| 4.4.3 | 用氢碘酸溶解                                                               | 74 |
| 4.5   | 同氯化铵、溴化铵、碘化铵一起加热挥发                                                   | 75 |
| 4.6   | 用硫酸进行非氧化溶解                                                           | 78 |
| 4.7   | 用硫酸氢盐或焦硫酸盐熔融                                                         | 81 |
| 4.8   | 用磷酸溶解以及用磷酸盐熔融打开                                                      | 85 |
| 4.8.1 | 总论                                                                   | 85 |
| 4.8.2 | 用磷酸溶解                                                                | 86 |
| 4.8.3 | 用磷酸盐熔融分解                                                             | 87 |

|             |                                  |     |
|-------------|----------------------------------|-----|
| 4.9         | 用各种酸通过复分解反应溶解                    | 89  |
| 4.10        | 用硼酸、三氧化二硼或硼酸盐熔融                  | 89  |
| 4.10.1      | 总论                               | 89  |
| 4.10.2      | 用硼酸或三氧化二硼熔融                      | 90  |
| 4.10.3      | 用四硼酸钠熔融                          | 91  |
| 4.10.4      | 用四硼酸锂和偏硼酸锂熔融                     | 94  |
| 4.10.5      | 用其他硼酸盐熔融                         | 96  |
| 4.11        | 用酶分解                             | 97  |
| 4.12        | 热水解                              | 99  |
| 4.13        | 用碱金属氢氧化物或碳酸盐溶液, 氨、胼和<br>有机碱溶解和打开 | 103 |
| 4.14        | 用碱金属氢氧化物熔融                       | 104 |
| 4.15        | 用碱金属碳酸盐熔融                        | 110 |
| 4.16        | 劳伦斯·史密斯分解法                       | 118 |
| 4.17        | 其他熔融分解法                          | 121 |
| <br>5. 氧化分解 |                                  |     |
| 5.1         | 用氧或臭氧氧化                          | 122 |
| 5.1.1       | 基础知识                             | 122 |
| 5.1.2       | 在敞口器皿中干灰化                        | 123 |
| 5.1.3       | 在低压密闭容器中燃烧                       | 160 |
| 5.1.4       | 在常压或稍微增压的密闭容器中燃烧                 | 160 |
| 5.1.5       | 在高压密闭容器中燃烧                       | 175 |
| 5.1.6       | 在氧气或空气流中燃烧                       | 179 |
| 5.1.7       | 在火焰中燃烧                           | 188 |

|       |                     |     |
|-------|---------------------|-----|
| 5.1.8 | 用激发态氧或臭氧氧化          | 194 |
| 5.2   | 用氢离子氧化              | 197 |
| 5.3   | 用硝酸或氮的氧化物氧化         | 200 |
| 5.3.1 | 总论                  | 200 |
| 5.3.2 | 无机样品的氧化             | 201 |
| 5.3.3 | 有机样品的氧化             | 207 |
| 5.4   | 用金属硝酸盐熔融分解          | 211 |
| 5.4.1 | 总论                  | 211 |
| 5.4.2 | 在无机分析中的应用           | 215 |
| 5.4.3 | 在有机分析中的应用           | 215 |
| 5.5   | 用金属亚硝酸盐熔融分解         | 217 |
| 5.6   | 用硫酸氧化               | 218 |
| 5.6.1 | 总论                  | 218 |
| 5.6.2 | 金属、合金和无机化合物的氧化      | 218 |
| 5.6.3 | 有机样品的氧化             | 219 |
| 5.7   | 用硝酸加硫酸氧化            | 222 |
| 5.7.1 | 无机样品的氧化             | 222 |
| 5.7.2 | 有机样品的氧化             | 222 |
| 5.8   | 用氯酸、氯酸盐、亚氯酸盐和次氯酸盐氧化 | 225 |
| 5.8.1 | 总论                  | 225 |
| 5.8.2 | 用氯酸盐氧化无机物           | 226 |
| 5.8.3 | 用氯酸或氯酸盐氧化有机物        | 226 |
| 5.8.4 | 用亚氯酸盐或次氯酸盐氧化        | 228 |
| 5.9   | 用高氯酸氧化              | 228 |

|        |                                                   |     |
|--------|---------------------------------------------------|-----|
| 5.9.1  | 总论                                                | 228 |
| 5.9.2  | 爆炸的危险                                             | 230 |
| 5.9.3  | 无机物的氧化                                            | 231 |
| 5.9.4  | 有机物的氧化                                            | 233 |
| 5.10   | 用碘酸、碘酸盐和高碘酸盐氧化                                    | 239 |
| 5.10.1 | 用碘酸和碘酸盐氧化                                         | 239 |
| 5.10.2 | 用高碘酸盐氧化                                           | 240 |
| 5.11   | 用高锰酸钾氧化                                           | 241 |
| 5.12   | 用六价铬和 $K_2Cr_2O_7 + KIO_3 + H_2SO_4 + H_3PO_4$ 氧化 | 243 |
| 5.12.1 | 用 $CrO_3$ 或铬酸盐氧化                                  | 243 |
| 5.12.2 | 用 $K_2Cr_2O_7 + KIO_3 + K_2SO_4 + H_3PO_4$ 氧化     | 246 |
| 5.13   | 用过氧化氢氧化                                           | 247 |
| 5.13.1 | 总论                                                | 247 |
| 5.13.2 | 无机物的氧化                                            | 249 |
| 5.13.3 | 有机物的氧化                                            | 250 |
| 5.14   | 用过氧化钠氧化                                           | 253 |
| 5.14.1 | 总论                                                | 253 |
| 5.14.2 | 无机物的氧化                                            | 255 |
| 5.14.3 | 有机物的氧化                                            | 258 |
| 5.15   | 用过硫酸盐和其他的过氧化物氧化                                   | 261 |
| 5.15.1 | 用过硫酸盐氧化                                           | 261 |
| 5.15.2 | 用各种过氧化物氧化                                         | 262 |
| 5.15.3 | 用过氧酸氧化                                            | 263 |
| 5.16   | 用硫分解                                              | 263 |

|                |                           |     |
|----------------|---------------------------|-----|
| 5.16.1         | 总论                        | 263 |
| 5.16.2         | 弗赖贝格尔分解法                  | 264 |
| 5.16.3         | 用硫、 $H_2S$ 和 $S_2Cl_2$ 分解 | 265 |
| 5.17           | 用卤素或其化合物分解                | 267 |
| 5.17.1         | 氟化                        | 267 |
| 5.17.2         | 氯化                        | 268 |
| 5.17.3         | 溴化                        | 276 |
| 5.17.4         | 用碘氧化                      | 279 |
| 5.18           | 电解氧化                      | 280 |
| 5.18.1         | 总论                        | 280 |
| 5.18.2         | 金属样品的电解氧化                 | 280 |
| 5.18.3         | 夹杂物和结构组分的电解离析             | 283 |
| 5.18.4         | 有机物的电解氧化                  | 288 |
| 5.19           | 其他氧化分解方法                  | 288 |
| 5.19.1         | 氧化无机物的其他氧化剂               | 288 |
| 5.19.2         | 氧化有机物的其他固体氧化剂             | 289 |
| <b>6. 还原分解</b> |                           |     |
| 6.1            | 用氢或氨还原                    | 293 |
| 6.1.1          | 在无机分析中的应用                 | 293 |
| 6.1.2          | 在有机分析中的应用                 | 295 |
| 6.2            | 碳还原法                      | 298 |
| 6.2.1          | 在无机分析中的应用                 | 298 |
| 6.2.2          | 在有机分析中的应用                 | 299 |
| 6.3            | 用金属还原分解                   | 300 |

|        |                    |     |
|--------|--------------------|-----|
| 6.3.1  | 总论                 | 300 |
| 6.3.2  | 用金属熔融样品            | 301 |
| 6.3.3  | 用金属加碱分解样品          | 304 |
| 6.3.4  | 用溶解于液氨或胺中的金属分解样品   | 305 |
| 6.3.5  | 用有机金属化合物分解样品       | 305 |
| 6.4    | 其他还原分解方法           | 306 |
| 6.4.1  | 硫酸盐还原为 $H_2S$      | 306 |
| 6.4.2  | 用肼还原               | 306 |
| 6.4.3  | 用 $NaOH + NaCN$ 分解 | 307 |
| 6.4.4  | 用氢化钙分解             | 307 |
| 6.4.5  | 用氯化亚锡还原            | 307 |
| 6.4.6  | 用甲酸钠还原             | 308 |
| 6.4.7  | 用氢化铝锂还原            | 308 |
| 6.4.8  | 用 $NH_4H_2PO_2$ 还原 | 308 |
| 6.4.9  | 用硼氢化钠还原            | 308 |
| 6.4.10 | 用二价铬还原             | 308 |
| 附录 1   | 溶解未知组成样品的系统方法      | 309 |
| 附录 2   | 历史回顾               | 310 |
| 附录 3   | 在常规分析中行之有效的分解方法    | 312 |
| 索引     |                    | 349 |

# 1. 绪 论

## 1.1 定义; 文献

按人们一般的理解,“溶解”即是固体、液体或气体物质在低温下溶于适当的液体,同时伴有或不伴有化学反应的过程。在高温下分解(如果需要可以增加压力)即通常所谓的“打开”;当在熔融的溶剂中完成分解时仅用“打开”一词。这两个术语之间不可能划出一道明显的界限,例如用热的浓硫酸处理样品既可称为溶解,也可称为打开。

文献中对溶解和打开方法的全面评述不多。多勒扎尔(Dolezal)等概括了无机物的分解方法,而戈萨奇(Gorsuch)和格拉斯曼(Grassmann)论述了有机物的分解方法。在一些分析化学教科书中也有论述。哈里森(Harrison)评述了铁和钢的分析。

## 1.2 打开方法

### 1.2.1 在气体中用加热法打开

用气体作为试剂,在常压封闭容器里,如亨普尔(Hempel)所述的氧瓶(见 5.4.4),或在伯塞洛特(Berthelot)所述的高压钢弹里(见 5.1.5),或在气流中都可进行化学反应,后一种情况,样品通常放置在加热的水平管中的小舟内。4.2.1将讨论在氟化氢蒸汽中的分解。

### 1.2.2 用液体溶解和打开

选用液体试剂时，通常采用烧杯或锥形瓶。当初始反应容易冒泡或有溢出危险时，采用倾斜放置的凯氏长颈梨形烧瓶则特别有利。与酸反应时释出的恶臭难闻的蒸汽，采用在烧瓶上配一玻璃罩并与水抽气泵相连的方法，可满意地得到处理（图1.1）。

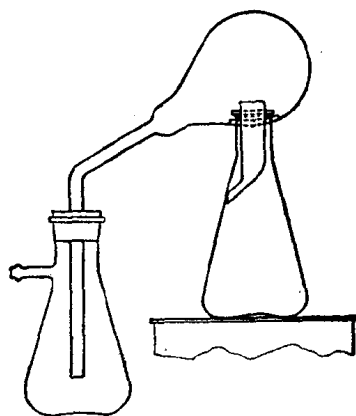


图1.1 在湿法分解时抽气除烟的装置

[G. F. Smith, *Anal. Chim. Acta*, 8, 397(1953)]

用来分解多个样品的类似装置，是在架上支放六个（最多）凯氏烧瓶，将瓶颈插入稍微倾斜的玻璃多支管的孔内，然后，将多支管与水泵相接以便排除蒸汽。

较难溶的物质往往能在高于溶剂沸点的温度下溶解，这既可在封闭的玻璃管中，也可在配有螺旋盖的小型金属增压器中进行。

最早采用封闭玻璃管的是米彻利希 (Mitscherlich) 和卡里乌斯 (Carius)。玻璃管的一端预先封闭好，使之成为厚度均匀的圆底，再放入样品和分解混合物，然后将另一端在火焰上拉长并熔封，接着将玻璃管在炉子上加热。重要的是，液面上方应留有足够大的空间，以防压力过高。当采用二元分解混合物，如硝