

文章编号: 1000-324X(2003)01-0509-04

微波酸消解 α - Al_2O_3 研究

吴显欣, 陈天裕

(中国科学院上海硅酸盐研究所无机材料分析测试中心, 上海 200050)

摘 要: 使用 MARS-5 微波高压消解系统采用 HCl 或 HNO_3 成功地溶解了 α - Al_2O_3 样品, 指出当溶剂温度上升至 240°C 时, HCl 或 HNO_3 对 α - Al_2O_3 样品具有较强的溶解能力. 当溶剂量固定时, 样品量的大小与溶样时间大致成正比关系. Al_2O_3 样品中 α 相比率越高, 消解时间越长.

关键词: 微波消解; α - Al_2O_3 ; HCl; HNO_3

中图分类号: O 654 **文献标识码:** A

1 引言

1975 年, Abu-Samra 等^[1]首次用微波炉湿法消解了一些生物样品, 从此微波技术在材料科学及分析化学中的应用得到了迅速发展. 与传统的加热消解样品相比, 微波消解样品最突出的优点是所用试剂少, 样品消解速度快, 可溶解一些难溶试样, 空白值低, 并且避免了易挥发元素的损失和样品的玷污. 这对于痕量元素分析具有很重要的意义.

α - Al_2O_3 属于难以溶解的无机材料之一, 一般采用碳酸钠-硼砂混合熔剂或磷酸-硫酸混合酸在铂金坩埚或石英烧杯中进行高温分解, 这样不仅操作烦琐, 并会产生较大的试剂干扰和空白. 利用微波消解来处理 α - Al_2O_3 也做过一些研究工作^[2~4]. 但一般均采用磷酸-硫酸混合酸或纯硫酸进行溶解, 这主要是因为硫酸的沸点较高, 在常压下可高达 338°C , 易于溶解一些难溶物质. 但是用磷酸-硫酸混合酸或纯硫酸来处理样品会导致空白值较高, 测试液粘度增大, 在等离子体发射光谱或火焰原子吸收光谱法中雾化效率降低, 测试结果灵敏度较差, 检出限较高.

本实验使用美国 CEM 公司的 MARS-5 微波高压消解系统处理 α - Al_2O_3 样品. 该仪器具有最新型的功率自动变频控制反应系统和准确的温度/压力传感技术, 可以在高温和高压下准确控制反应的进行. 使得采用沸点较低, 但纯度高、粘度小, 适用于痕量元素分析的 HCl 和 HNO_3 来消解 α - Al_2O_3 样品成为可能.

2 实验部分

2.1 实验仪器及试剂

MARS-5 微波高压消解系统 (美国 CEM 公司); ESP-1500 温度传感器、EST-300 压力传感器; XP-1500 高压内衬罐; HCl 和 HNO_3 均为优级纯或 MOS 级试剂, 水为去离子水; 高

收稿日期: 2002-01-10, 收到修改稿日期: 2002-02-28

作者简介: 吴显欣 (1974-), 男, 硕士. E-mail: xianxinw@163.net

纯氧化铝样品由上海市中远化工有限公司提供.

2.2 实验步骤

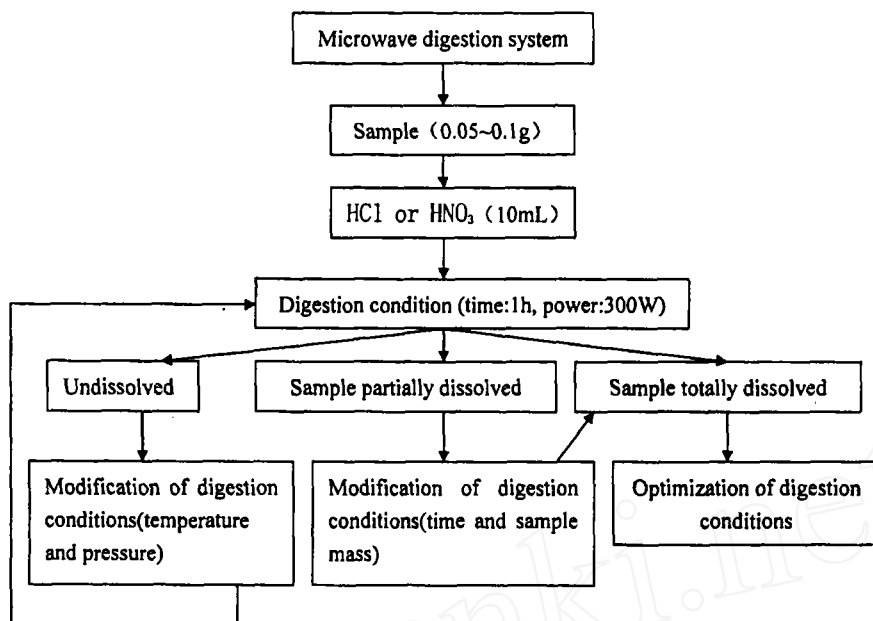


图 1 微波消解处理 α - Al_2O_3 实验流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the procedure for the microwave-assisted dissolution of α - Al_2O_3

3 结果和讨论

3.1 微波消解结果

α - Al_2O_3 样品按实验步骤进行消解. 当温度升高至 240°C 时, HCl 和 HNO_3 对样品均有较强的溶解能力. 固定溶剂量, 改变样品的量和消解时间, 进行一系列的实验, 所得结果如表 1 所示. 由于高压消解仪容器内衬罐的材料特性, 在 240°C 高温下消解时间不能超过 1h, 因此若要进行较长时间的消解必须待罐内溶剂温度冷却至室温, 将样品搅拌均匀, 再次升温消解.

表 1 的实验结果可见, 温度在溶样过程中具有重要的作用, 当溶剂温度上升至 240°C 时, 对 α - Al_2O_3 样品具有较强的溶解能力. 而当溶剂量固定时, 样品量的大小与溶样时间大致成正比关系. Al_2O_3 样品中 α 相比率越高, 消解时间越长. HCl 和 HNO_3 对样品的消解能力无明显差异, 但在相同的仪器功率作用下, 观察到 HNO_3 溶剂升温较快并且所需压力较小.

3.2 消解程序

下面分别给出了使用 10mL HCl (表 2) 或 HNO_3 (表 3) 溶剂对 α - Al_2O_3 进行微波消解的程序. 考虑到温度和压力较高, 故先升温至 220°C 待仪器稳定后再升温至 240°C 消解 1h.

表 1 微波消解 α - Al_2O_3 实验结果Table 1 Results obtained in the microwave-assisted dissolution of α - Al_2O_3

Sample	Sample mass /g	Acid /mL	Pressure /kPa	Temperature /°C	Time /h	Result
A	0.05	10HCl	3200	220	1	No dissolution
A	0.05	10HCl	3800	230	1	No dissolution
A	0.05	10HCl	4200	240	1	Total dissolution
A	0.1	10HCl	4200	240	1	Incomplete dissolution
A	0.1	10HCl	4200	240	2	Total dissolution
A	0.1	10HNO ₃	3000	240	1	Incomplete dissolution
A	0.1	10HNO ₃	3000	240	2	Total dissolution
B	0.1	10HCl	4200	240	1	Incomplete dissolution
B	0.1	10HCl	4200	240	2	Incomplete dissolution
B	0.1	10HCl	4200	240	2.5	total dissolution
B	0.05	10HCl	4200	240	1	Incomplete dissolution
B	0.05	10HCl	4200	240	1.5	Total dissolution
B	0.05	10HNO ₃	3000	240	1	Incomplete dissolution
B	0.05	10HNO ₃	3000	240	1.5	Total dissolution

* A- Al_2O_3 (85% α -phase), B- Al_2O_3 (98% α -phase).

表 2 HCl 微波消解程序

Table 2 Program of microwave-assisted HCl dissolution of α - Al_2O_3

Acid	Stage	Power/W	Ramp time/min	Pressure /kPa	Temperature /°C	Holding time/min
HCl	1	300	10	3200	220	2
	2	300	5	4200	240	60

表 3 HNO₃ 微波消解程序Table 3 Program of microwave-assisted HNO₃ dissolution of α - Al_2O_3

Acid	Stage	Power/W	Ramp time/min	Pressure /kPa	Temperature /°C	Holding time/min
HNO ₃	1	300	10	1500	220	2
	2	300	5	3000	240	60

3.3 时间 - 温度 - 压力曲线

MARS-5 微波高压消解仪属于第三代微波消解系统, 具有准确的温度 / 压力传感技术, 使得我们可以摆脱一般的消解功率、时间与反应结果之间的经验关系, 而建立起热力学参数 (温度、压力) 与反应结果之间的直接量化关系. 这也为我们进行更深入的工作提供了具体数据. 下面分别给出了 10m LHCl(图 2) 或 10mL HNO₃(图 3) 采用上面所示的微波消解程

序升温所得到的时间-温度-压力曲线. 实验证明当加入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品进行微波消解时, 时间、温度和压力之间的关系无明显差异, 这主要是因为 Al_2O_3 样品在消化过程中没有产生气态产物.

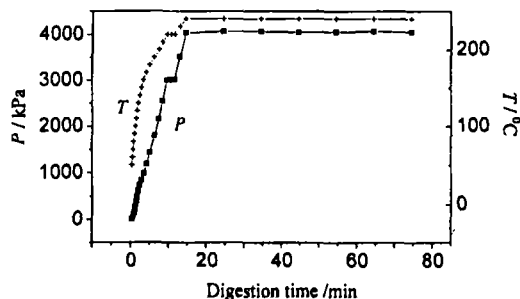


图 2 微波消解时间-温度-压力曲线 (HCl)

Fig. 2 Microwave digestion time-temperature-pressure curves (HCl)

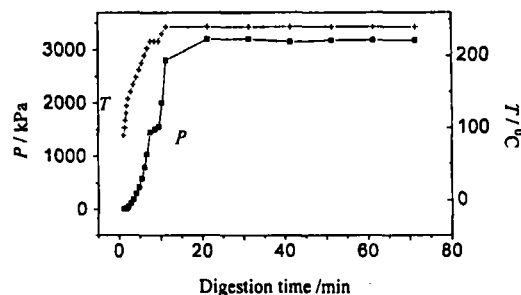


图 3 微波消解时间-温度-压力曲线 (HNO_3)

Fig. 3 Microwave digestion time-temperature-pressure curves (HNO_3)

4 结论

采用 HCl 和 HNO_3 高压微波消解 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品目前在国内外并无很成功的报道, 本实验系统做了这方面的研究工作, 指出当溶剂温度上升至 240°C 时, HCl 或 HNO_3 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品具有较强的溶解能力. 当溶剂量固定时, 样品量的大小与溶样时间大致成正比关系. Al_2O_3 样品中 α 相比率越高, 消解时间越长.

参考文献

- [1] Abu-Samra A, et al. *Anal. Chem.*, 1975, 47 (8): 1475-1477.
- [2] Tatar, et al. *Mikrochim. Acta*, 1993, 111: 45-52.
- [3] Matusiewicz, et al. *Mikrochim. Acta*, 1993, 111: 71-79.
- [4] Maria T. Larrea, et al. *J. Anal. At Spectrom.*, 1997, 12: 1323-1332.

Microwave-assisted Acid Dissolution of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

WU Xian-Xin, CHEN Tian-Yu

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: A method for the acid (HCl or HNO_3) dissolution of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by MARS-5 microwave digestion system was proposed. When the temperature of digestion system increased to 240°C , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample was dissolved by HCl or HNO_3 . When the digestion reagent mass was constant, the digestion time was directly proportional to the sample mass. The digestion time was prolonged when the ratio of α -phase in Al_2O_3 sample was increased.

Key words microwave digestion; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; HCl; HNO_3