

微波消解方法在贵金属分析中的应用

张健¹, 王爱莲²

(1. 山东明昂盛鑫材料有限公司, 泰安 271000; 2. 泰安市泰山区安监局, 泰安 271000)

中图分类号: O657.36

文献标识码: B

文章编号: 1001-4020(2008)05-0488-02

贵金属包括铂族元素和金银共 8 种。铂族金属对酸的化学稳定性比所有其它金属都高, 其中钌和铑、铑、铱对酸的化学稳定性特别高, 不仅不溶于普通酸, 甚至也不溶于王水, 钯和铂能溶于王水。钯是铂系元素中最活泼的一个, 可溶于浓硝酸和热硫酸。金一般只溶于王水。银是贵金属中最活泼的, 能溶于硝酸和热的浓硫酸, 但因生成氯化银沉淀而不溶于王水^[1]。由于贵金属的溶解困难, 在贵金属的分析中, 样品制备显得尤为重要, 因为制备过程中的掺杂问题, 许多试验者选择固体粉末直接检测方法, 使贵金属的检测准确度和灵活性差, 并因基体效应增加了基体匹配的难度。

微波消解的温度达 300 ℃, 操作压力可达 5.3 MPa 以上, 容器耐压压力 10 MPa。这使得微波消解的应用领域不断扩大。因为温度可达到 200 ℃ 以上, 就可以使用更多合适的试剂, 比如氧化性酸, 如硝酸在 80~100 ℃ 也就是高于它的沸点时氧化性会显著提高。溶解贵金属铑, 所用试剂为盐酸和过氧化氢的混合酸, 温度设定在 150 ℃。

1 消解方法

1.1 化学溶解法

金溶于王水, 银溶于硝酸、浓硫酸溶液中, 铂的主要溶剂是王水, 钯能溶于硝酸及王水中。铑铱不溶于任何酸碱或王水中, 极细的钌或铑上能溶于次氯酸钠溶液中。化学溶解法只能溶解易溶贵金属。

1.2 热压分解法^[2]

按所使用的容器不同, 可分为玻璃法(管封氯溶法)、特氟隆衬里钢套法、高压强罐溶法等, 将物料装入容器中, 加入王水或盐酸与氧化剂的混合溶液, 在 300 ℃ 以下可溶解难溶贵金属合金。缺点是处理量小, 因易爆裂, 安全性没有保障而无法推广使用。

1.3 熔融浸出法

铑能溶于熔融的硫酸氢钠中, 铱能溶于熔融的氢氧化钠-过氧化钠或硝酸钾-氢氧化钾中, 然后溶解浸出。钌也可采用熔融浸出的办法, 缺点是速度慢, 引入杂质比较严重。

1.4 碎化法

加入一种易溶于酸的金属将金属碎化成粉末。

1.5 粉状物直接测定

采用直流电弧等方法直接激发光谱测定。

1.6 中温氯化法

将物料与 4~5 倍的氯化钠混合置于石英管内的石英舟中。氯气经洗涤干燥后送入加热的石英管中, 在 600~700 ℃ 下氯化 8~12 h, 主要用于含铑铱物料的溶解。缺点是时间长, 环境差, 产物收集繁琐。

1.7 电化溶解法

此法只能用于金属及合金的溶解。

1.8 合金化法

贵金属与金属铝和铁高温熔炼, 贵金属与铝铁合金化, 然后用酸溶解。此方法掺杂, 损耗大^[3]。

1.9 微波消解法

微波消解法实际是热压分解法的一种, 因其开辟了新的溶解领域, 微波的使用, 赋予此方法极大的生命力。微波是频率在 300 MHz~300 GHz 的电磁波, 微波加热不同于常规加热方式, 后者用外部热源通过热辐射由表及里的传导加热, 微波加热是材料在电磁场中由介质损耗引起的体加热。加热能力部分取决于样品和介质的耗能因子, 耗能因子是由样品和介质的离子传导和偶极子转动决定, 并非所有物质都可用微波加热。微波加热可使反应在密闭中进行, 反应产生的气体形成高压, 加速了反应速度。

2 分析应用

在贵金属分析溶解方法中, 微波消解是最快最准确的方法, 特别是含贵金属物质的杂质含量测定,

收稿日期: 2007-01-11

• 488 •

克服了其他方法的掺杂问题,分析的数据易于重复,具有原样品的代表性,制样的方便性。微波消解和电感耦合等离子体(ICP)的联合使用使直流电弧发射光谱法不再占优势主导地位。微波消解具有以下优点:微波对样品的激活使样品溶解更容易;溶样快速,一般仅需几 min 到十几 min;易挥发元素(如砷,汞,铅,硒等)不损失;试剂用量少,测定空白低;自动

控制,条件相同;对环境污染低;微波的高频振动,搅拌加速;不污染样品;易于重复,减少人为误差。

3 微波消解与常规消解空白来源比较

微波消解与常规消解空白来源比较见表 1。

微波消解法只用微波消解,不用另行加热;其他方法用的试剂、试验用水远大于微波消解法,需高温熔融,加热溶解。

表 1 易污染元素空白来源分析

Tab. 1 Analysis of sources of several easily contaminating elements

元素 Element	微波消解法的污染源 Contamination sources in micro-wave assisted sample digestion	其他方法的污染源 Contamination sources in other methods of sample digestion	元素 Element	微波消解法的污染源 Contamination sources in micro-wave assisted sample digestion	其他方法的污染源 Contamination sources in other methods of sample digestion
Si	溶样容器为氟特隆,污染源只有少量试剂和试验用水	玻璃容器,瓷坩埚,试剂,试验用水,熔剂	Cr	溶样容器为氟特隆,污染源只有少量试剂和试验用水	瓷坩埚,试剂,试验用水,熔剂环境,通风设备,加热设备
Al	溶样容器为氟特隆,污染源只有少量试剂和试验用水	瓷坩埚,试剂,试验用水,熔剂	Cu	溶样容器为氟特隆,污染源只有少量试剂和试验用水	瓷坩埚,试剂,试验用水,熔剂
Ca	溶样容器为氟特隆,污染源只有少量试剂和试验用水	瓷坩埚,试剂,试验用水,熔剂	Ni	溶样容器为氟特隆,污染源只有少量试剂和试验用水	镍坩埚,试剂,试验用水,熔剂环境,通风设备,加热设备
Fe	溶样容器为氟特隆,污染源只有少量试剂和试验用水	瓷坩埚,试剂,试验用水,熔剂环境,通风设备,加热设备	Pb	溶样容器为氟特隆,污染源只有少量试剂和试验用水	瓷坩埚,试剂,试验用水,熔剂

4 消解设备

现有的微波消解装置特别是国外的产品已比较成熟地运用于溶解领域,这些设备有准确的温度和压力传感系统,并能采集数据后迅速反馈给微波发生装置,以达到控制微波发射功率的目的^[4]。

参考文献:

[1] 周全法. 贵金属深加工及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2002:173-175.

[2] 黎鼎鑫,王永录. 贵金属提取与精炼[M]. 湖南:中南大学出版社, 2003:30-33.
[3] 余建民. 贵金属萃取化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:13-19.
[4] 阎军. 微波溶样技术的进展[J]. 现代仪器, 2001,(2): 4-7.

(上接第 487 页)

[49] Lu Y B, Sun C R, Pan Y J. Journal of Separation Science[J], 2006,29(2):314-318.
[50] Shi S P, Jiang D, Zhao M B, et al. Journal of Chromatography A[J], 2007,852(1/2):679-683.
[51] Chu X, Sun A L, Liu R M. Journal of Chromatography A[J], 2005,1097(1/2):33-39.
[52] 屈 毅,杨悦武,郭治昕,等. 化学工业与工程[J], 2007,24(1):48-51.
[53] 潘 霞,曹学丽,董银卯,等. 色谱[J], 2005,23(1):96-99.
[54] Yao S, Li Y, Kong L Y. Journal of Chromatography

A[J], 2006,1115(1/2):64-71.
[55] Li L, Tsao R, Liu Z Q, et al. Journal of Chromatography A[J], 2005,1063(1/2):161-169.
[56] Du Q Z, Li L, Jerz G. Journal of Chromatography A [J], 2005,1077(1):98-101.
[57] Ha Y W, Lim S S, Ha I J, et al. Journal of Chromatography A[J], 2007,1151(1/2):37-44.
[58] Lu J J, Wei Y, Yuan Q P. Journal of Chromatography B[J], 2007,857(1):175-179.
[59] Zhou T T, Fan G R, Hong Z Y, et al. Journal of Chromatography A[J], 2005,1100(1):76-80.