

文章编号:1673-9981(2008)01-0080-03

微波消解-萃取光度法测定高纯氧化铝中 SiO_2 的含量

游 玉 萍

(广州有色金属研究院分析测试中心, 广东 广州 510650)

摘 要: 采用微波消解溶样, 用正戊醇萃取硅钼蓝萃取光度法测定高纯氧化铝中 SiO_2 的含量. 该方法选择性好, 灵敏度高, 硅回收率为 96.0%~106%, 适用于高纯氧化铝中 SiO_2 含量为 0.0005%~0.010% 的测定.

关键词: 微波消解; 萃取光度法; 高纯氧化铝; 二氧化硅

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

高纯氧化铝由于具有良好的耐高温、耐腐蚀和电绝缘性能, 被广泛用于电子和精密陶瓷等行业中. 高纯氧化铝中的主要杂质是二氧化硅, 它对产品的微观结构和质量有影响^[1]. 因此, 对高纯氧化铝中二氧化硅的分析检测显得尤为重要. 高纯氧化铝中二氧化硅的含量通常为 0.0005%~0.010%, 对于低含量硅的检测, 一般采用正戊醇萃取光度法^[2-4]. 高纯氧化铝属于难溶解的陶瓷材料, 传统的溶样方法对空白产生严重干扰, 所以, 本文采用微波消解-萃取光度法测定高纯氧化铝中二氧化硅的含量.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

还原剂: 将 0.1 g 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸、1.0 g 无水亚硫酸钠和 0.2 mL 冰乙酸溶入 100 mL 水中配制而成.

二氧化硅标准液: 按常规方法配制, 储备液为 0.1 mg/L, 工作液为 0.005 mg/L, 将所配制的溶液保存于塑料瓶中.

其它试剂: 硫酸(高纯)、钼酸铵溶液(质量分数为 10%)、正戊醇(优级纯)、氨水(优级纯).

仪器: 日本产 U2001 型紫外可见分光光度计,

意大利产 ETHODS MILSTONE 微波消解炉.

1.2 试验方法

准确移取 1.00 mL 二氧化硅工作液于 100 mL 聚乙烯杯中, 加入 2.0 mL H_2SO_4 (2 mol/mL), 用水稀释至 37.0 mL, 在室温下加入 3.0 mL 钼酸铵溶液, 摇匀并放置 15 min, 再加入 10.0 mL 硫酸(1+1), 立即加入 3.0 mL 还原剂, 混匀并放置 10 min, 然后将此溶液转入 125 mL 分液漏斗中, 用 5.0 mL 水洗涤, 洗液并入分液漏斗中, 加入 10.00 mL 正戊醇, 振荡 1 min, 静置待分层后, 将硅钼蓝有机相移入 3 cm 比色皿中, 以正戊醇为参比, 用分光光度计在波长 810 nm 处测定吸光度. 随同试样做试剂空白试验.

2 结果与讨论

2.1 微波消解酸的选择

高纯氧化铝是一种难溶的陶瓷材料, 分别用盐酸、硝酸、王水、硫酸、磷酸及硫磷混酸作为消解酸进行了溶样试验. 试验结果表明, 用盐酸、硝酸和王水溶样的效果较差, 即使延长消解时间, 样品也不能完全分解. 用硫酸、磷酸和硫磷混酸溶样效果好, 样品在短时间内就可以完全分解. 由于磷酸对后续的分析会产生干扰, 因此选用 10.0 mL 硫酸(1+2)溶样.

收稿日期: 2007-01-08

作者简介: 游玉萍(1978-), 女, 湖北来凤人, 硕士.

2.2 微波消解程序的选择

高纯氧化铝的主要成分为 α -Al₂O₃, 其在较高的温度下才能分解. 微波消解试样的温度越高, 溶样所需要的时间越短, 溶样越彻底. 由于微波溶样是在密闭的条件下完成, 因此, 必须选择适宜的温度和时间, 以保证微波炉的正常使用和安全溶样. 通过试验, 最佳微波消解程序列于表 1.

表 1 最佳微波消解程序
Table 1 Optimal working condition of the microwave furnace for digestion

步骤	功率/W	消解时间/min	温度/℃	通风时间/min
1	300	10	200	5
2	500	30	230	5
3	250	5	200	5

2.3 微波消解与传统分解方法的比较

高纯氧化铝的传统分解方法为碱熔法和氧弹法, 将此两种方法与微波消解法作对比, 结果列于表 2.

表 2 三种分解试样方法的比较
Table 2 Comparison of three methods for decomposition

方法	试剂	容器	温度 /℃	时间 /min
碱熔法	0.5 g 硼砂 + 1.3 g 无水碳酸钠	铂坩埚	1000	30
氧弹法	8 mL 盐酸 (5+1)	聚四氟 乙烯杯	220	480
微波消解法	10 mL 硫酸 (2+1)	聚四氟 乙烯杯	200~ 230	45

由表 2 可知: 碱熔法需在 1000 ℃ 的高温炉中进行, 熔剂用量大, 而且硼砂和无水碳酸钠的纯度难以达到高纯试样分析的要求, 对于微量硅的分析检测, 试剂空白高, 测定结果不准确; 氧弹法采用聚四氟乙烯杯在氧弹中进行密闭溶样, 高纯盐酸容易制得, 降低了试剂空白, 但溶样时间长, 操作烦琐; 微波消解法克服了以上两种方法的弊端, 溶样时间短, 试剂空白低, 整个过程在密闭环境中进行, 样品被玷污的机会小, 是高纯氧化铝试样分解的首选方法.

2.4 硅钼酸的显色酸度

在不同的酸度中, 硅钼酸的存在形式不同. 当溶

液 pH 为 3.8~4.8 时, 硅钼酸主要以 α -硅钼酸形式存在; 当溶液 pH 为 0.7~1.8 时, 硅钼酸主要以 β -硅钼酸形式存在. 在可见光区中, β -硅钼酸的灵敏度高于 α -硅钼酸. 所以, 在光度分析中, 需控制硅钼酸显色的酸度, 使其以 β -硅钼酸形式存在. 按 1.2 试验方法步骤, 加入不同体积 H₂SO₄ (2 mol/mL), 研究酸度对硅钼酸显色的影响. 试验结果表明: 加入 1.0~3.0 mL H₂SO₄ 时, 硅钼酸显色完全且稳定; 随着硫酸加入量的增大, 吸光度逐渐减小. 所以, 选择 H₂SO₄ 的加入量为 2.0 mL 时硅钼酸的显色最佳.

2.5 硅钼酸的显色温度

硅钼酸的显色速度及稳定性与显色温度有很大关系. 按 1.2 试验方法步骤, 将不同温度下显色后的试剂空白差异 (以水为参比) 作比较. 结果表明: 在室温下硅钼酸的显色空白值较低且稳定. 所以, 选择室温下显色 15 min. 当室温低于 20 ℃ 时, 应在 20 ℃ 水浴中进行.

2.6 试剂空白

高纯氧化铝中二氧化硅的含量通常为 0.0005%~0.010%, 试验要求试剂空白要低. 由于市售氨水含硅高, 不能满足分析的要求, 因此, 需进一步制备提纯. 而正戊醇、还原剂和钼酸铵为优级纯, 试验证明试剂空白为零. 此外, 采用高纯硫酸密闭溶样, 避免了试样的污染, 也降低了试剂空白. 试验表明, 降低试剂空白后, 测量下限可达 0.01 mg/L.

2.7 工作曲线及线性范围

分别移取 0.050, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 mL 二氧化硅工作液于一组 100 mL 的聚乙烯杯中, 按 1.2 试验方法步骤, 测定试样的吸光度. 以二氧化硅含量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制二氧化硅工作曲线. 二氧化硅量在 0~1.25 × 10⁻³ mg/L 范围内符合比尔定律, 工作曲线线性良好, 线性相关系数 $r=0.9994$.

2.8 共存离子的干扰试验

高纯氧化铝中的主要金属杂质元素为铁、钾、钠、钙、镁、铜、钛、锰、钒、铬等, 它们的含量均低于 0.01%. 按 1.2 试验方法步骤, 分别加入以上干扰离子, 进行共存离子的干扰试验. 试验结果表明: 微波消解-萃取光度法的选择性较好, 加入的杂质元素均不干扰测定.

3 加标回收试验

按 1.2 试验方法步骤对高纯氧化铝中硅的含量进行测定, 并进行加标回收试验, 试验结果列于表 3.

表 3 加标回收试验结果

Table 3 Results for the recoveries in sample

样品含硅量/ μg	加入量/ μg	测得量/ μg	回收率/%
15.0	2.5	17.4	96.0
15.0	5.0	20.2	104.0
15.0	10.0	24.9	106.0
48.0	15.0	63.4	103.0
48.0	20.0	68.2	101.0

由表 3 可知, 硅回收率为 96.0%~106%. 表明本文试验方法的准确度较高.

4 样品分析

分别准确称取 0.50 g A 厂和 B 厂生产的高纯氧化铝(预先在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h), 置于微波消解罐中, 加入 10.0 mL 硫酸(1+2), 混匀, 盖上盖子, 置于微波炉中按最佳微波消解程序进行消解. 消解结束后, 冷却至室温, 将消解溶液转入 100 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀. 移取 20.00 mL 于 100 mL 聚乙烯杯中, 加入 1~2 滴对硝基酚, 振荡混匀, 用高纯氨水调至溶液显亮黄色, 再滴加 2.0 mol/L 硫酸至亮黄色刚好消失并过量 2.0 mL, 然后用水稀释至 37.0 mL, 按 1.2 试验方法步骤进行测定. 每个样品平行测定 11 次, 测定结果列于表 4. 由表 4 可以

看出, 本文方法的测定结果重现性较好, 准确度较高.

表 4 样品中 SiO_2 含量的测定结果

Table 4 Results for the determination of SiO_2 in sample

$w/\%$				
样品产地	测定值	平均值	标准偏差	相对标准偏差
A 厂	0.0029, 0.0028, 0.0029,	0.0030	2.55×10^{-4}	8.5
	0.0026, 0.0030, 0.0030,			
	0.0029, 0.0032, 0.0033,			
	0.0028, 0.0035			
B 厂	0.0098, 0.0095, 0.0090,	0.0096	3.82×10^{-4}	4.0
	0.0096, 0.0095, 0.0102,			
	0.0092, 0.0092, 0.0094,			
	0.0100, 0.0100			

5 结 论

采用微波消解-正戊醇萃取光度法测定高纯氧化铝中二氧化硅的含量, 选择性好、灵敏度高、试剂空白低、重现性较好、准确度较高. 适用于高纯氧化铝中 $w(\text{SiO}_2)$ 为 0.0005%~0.010% 的测定.

参考文献:

[1] 森川久. 加压酸分解-ICP-AES 测定高纯氧化铝中微量杂质元素[J]. 分析化学, 1986, 35(7): 636-640.
[2] 陈金魁, 裴存燕, 屈谓年, 等. GB/T 6609—2004 氧化铝化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
[3] 李俊, 计春雷, 张莲芝, 等. GB/T 6987—2001 铝及铝合金化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
[4] 张文诚, 程亚娟, 屈谓年, 等. GB/T 6610—2003 氢氧化铝化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.

Determination of SiO_2 in high-purity alumina by extractive spectrophotometry combined with microwave digestion

YOU Yu-ping

(Analysis and Testing Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The pentanol extraction and spectrophotometry were developed for the determination of trace SiO_2 in high-purity alumina in this paper. Samples were digested in microwave furnace. The method demonstrates well selectivity and sensitivity, which can be used in the determination of 0.0005%—0.010% of SiO_2 in high-purity alumina.

Key words: microwave digestion; extractive spectrophotometry; high-purity aluminum oxide; silicon dioxide