

# 微波密闭消解技术

湘潭大学 化学系

杨学群 编

二〇〇二年十二月

# 微波密闭消解技术

微波密闭消解技术是 20 世纪末分析化学中的一个重大革命。它一方面减轻了分析工作者的劳动强度，另一方面提高了分析的水平和质量。这就是革命，解放了生产力，提高了劳动生产的效率。

我们回顾一下，近 50 多年来，随着科学技术的进步，机械加工水平提高，电子技术、计算机技术的迅猛发展，研制出许多先进的分析仪器。就成份分析而言，有 AAS、ICP-AES、HPLC 等仪器。这些仪器分析方法，比起化学分析法来，灵敏度、准确度和精密度都大有提高，检出限更好，尤其是分析速度更是大大提高。如 AAS，只要作好标准曲线，十几个、几十个样品可以一个接一个的测，一小时测二、三十个样品不成问题，ICP-AES 还能多元素同时测定。仪器分析的速度比化学分析的速度快几倍，甚至几十倍。但是，AAS、ICP-AES 和 HPLC 等仪器方法和化学分析法一样，都要求把样品制备成溶液，这就需要消解试样。据统计，大多数定量分析技术，取样和前处理所耗时间占分析全过程时间的 60% 以上，人们在通风柜中用浓酸在电热板上分解样品，往往要花几十分钟甚至几个小时以上，这对于分析速度快的仪器方法来说，消解试样已经成为影响分析速度的主要障碍。

怎样才能加快消解速度、缩短制样的时间，已成为分析工作者迫切希望解决的问题。微波密闭溶样技术应运而生，并促成它迅速发展。

1975 年，Abu-samra 等首次用微波炉湿法消解了一些生物样品<sup>[1]</sup>，开始将微波加热技术应用到分析化学中。随后，也迅速用于其他方面：微波萃取、微波灰化、微波有机合成等。到 20 世纪末，世界发达国家已经普遍采用微波加热技术，取代沿用已久的电热板技术，推出一系列的微波加热设备。如美国 CEM 公司和意大利的 Milestone 公司是世界上生产微波仪器较早和销售量较大的公司，我国也都有他们的用户。20 世纪 90 年代初我国也自制了微波溶样仪器，上海、北京、西安等地生产的微波消解系统为众多用户使用，大大推动了我国微波消解技术的发展。

微波密闭消解大大缩短了溶样时间，使得仪器分析方法的优越性更加发挥出来，可说是如虎添翼。人们称微波密闭溶样技术是 20 世纪分析化学中的一个重大革命，因为它具有传统的溶样方法所无法比拟的优点。

## 一、微波密闭消解的优点

### 1. 加热快、升温高，消解能力强，大大缩短了溶样时间。

消解各类样品可在几分钟—二十几分钟内完成，比电热板消解速度快10-100倍。如凯氏定氮法消解试样需 3-6小时，用微波消解只需 9-18分钟，快20倍左右。还能消解许多传统方法难以消解的样品，如锆英石。快速消解的原因来自于微波对样品溶液的直接加热和罐内迅速形成的高温高压。这点我们后面还要讲。

### 2. 消耗酸溶剂少，空白值低。

消解一个样品一般只需 15ml 的酸溶液，只有传统方法用酸量的几分之一。因为密闭消解酸不会挥发损失，不必为保持酸的体积而继续加酸，节省了试剂，也大大降低了分析空白值，减少了试剂带入的杂质元素的干扰，空白值明显减小了。

3. 避免了挥发损失和样品的沾污，提高了分析的准确度和精密度，回收率实验获得令人满意的结果。

采用密闭的消解罐，避免了样品中或在消解过程中形成的挥发性组份的损失，保证了测量结果的准确性。也避免了样品之间的相互污染和外部环境的污染，适于痕量及超纯分析和易挥发元素（如As、Hg）的检测。电热板上加热挥发性成分跑掉了，空气中的灰尘等落入烧杯，或几个杯子靠近，溅出物相互污染。挥发损失少了，试剂带入的干扰元素少了，受污染的情况也减少了，自然回收率实验更满意。微波消解系统能实时显示反应过程中密闭罐内的压力、温度和时间三个参数。并能准确控制，反应的重复性好，准确度和精密度都提高了。

### 4. 降低了劳动强度，改善了工作环境。

过去，在电热板上煮酸，消解样品，尽管有通风柜，仍然是周围酸雾缭绕。不仅分析人员深受其害，也腐蚀了实验室内其他设备。现在在密闭的罐中消解，挥发的酸大大减少，有效的改善了分析人员的工作环境。由于消解样品的速度加快，分析时间缩短，同时分析的准确度与精密度又得以提高，显著的降低了劳动强度提高了工作效率。

### 5. 节省电的消耗，降低分析成本。

微波密闭消解不仅节省试剂，还节省电能。如：消解 1 克奶粉，用 800W微波加热，只需8 分钟消解完毕。而用 1.5KW 的电热板加热需 3 个小时，不仅时间缩短到1/22，耗电量也下降到1/26，降低了分析成本。

微波制样具有这许多优点，使它具有极强的生命力。

## 二、微波消解的原理

### 1. 什么是微波

微波是一种电磁波，是频率在300MHz—300GHz的电磁波，即波长在100cm至1mm范围内的电磁波，也就是说波长在远红外线与无线电波之间。微波波段中，波长在1-25cm 的波段专门用于雷达，其余部分用于电讯传输。为了防止民用微波功率对无线电通讯、广播、电视和雷达等造成干扰，国际上规定工业、科学研究、医学及家用等民用微波的频率为 2450 ± 50MHz。因此，微波消解仪器所使用的频率基本上都是 2450MHz，家用微波炉也如此。

### 2. 微波的特性

(1) 金属材料不吸收微波，只能反射微波。如铜、铁、铝等。用金属（不锈钢板）作微波炉的炉膛，来回反射作用在加热物质上。不能用金属容器放入微波炉中，反射的微波对磁控管有损害。

(2) 绝缘体可以透过微波，它几乎不吸收微波的能量。如玻璃、陶瓷、塑料（聚乙烯、聚苯乙烯）、聚四氟乙烯、石英、纸张等，它们对微波是透明的，微波可以穿透它们向前传播。这些物质都不会吸收微波的能量，或吸收微波极少。物质吸收微波的强弱实质上与该物质的复介电常数有关，即损耗因子越大，吸收微波的能力越强<sup>[2]</sup>。家用微波炉容器大都是塑料制品。微波密闭消解溶样罐用的材料是聚四氟乙烯、工程塑料等。

(3) 极性分子的物质会吸收微波（属损耗因子大的物质），如：水、酸等。它们的分子具有永久偶极矩（即分子的正负电荷的中心不重合）。极性分子在微波场中随着微波的频率而快速变换取向，来回转动，使分子间相互碰撞摩擦，吸收了微波的能量而使温度升高。

我们吃的食物，其中都含有水份，水是强极性分子，因此能在微波炉中加热。

下面，我们可以进一步理解微波消解试样的原理。

### 3. 微波消解试样的原理

称取0.2克-1.0克的试样置于消解罐中，加入约2ml的水，加入适量的酸。通常是选用HNO<sub>3</sub>、HCl、HF、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等，把罐盖好，放入炉中。当微波通过试样时，极性分子随微波频率快速变换取向，2450MHz的微波，分子每秒钟变换方向 $2.45 \times 10^9$ 次，分子来回转动，与周围分子相互碰撞摩擦，分子的总能量增加，使试样温度急剧上升。同时，试液中的带电粒子（离子、水合离子等）在交变的电磁场中，受电场力的作用而来回迁移运动，也会与临近分子撞击，使得试样温度升高。这种加热方式与传统的电炉加热方式绝然不同。（1）体加热。电

炉加热时，是通过热辐射、对流与热传导传送能量，热是由外向内通过器壁传给试样，通过热传导的方式加热试样。微波加热是一种直接的体加热的方式，微波可以穿入试液的内部，在试样的不同深度，微波所到之处同时产生热效应，这不仅使加热更快速，而且更均匀。大大缩短了加热的时间，比传统的加热方式既快速又效率高。如：氧化物或硫化物在微波（2450MHz、800W）作用下，在1min内就能被加热到摄氏几百度。又如MnO<sub>2</sub> 1.5克在650W微波加热1min可升温到920K，可见升温的速率非常之快。传统的加热方式（热辐射、传导与对流）中热能的利用部分低，许多热量都散发给周围环境中，而微波加热直接作用到物质内部，因而提高了能量利用率。（2）过热现象。微波加热还会出现过热现象（即比沸点温度还高）。电炉加热时，热是由外向内通过器壁传导给试样，在器壁表面上很容易形成气泡，因此就不容易出现过热现象，温度保持在沸点上，因为气化要吸收大量的热。而在微波场中，其“供热”方式完全不同，能量在体系内部直接转化。由于体系内部缺少形成气“泡”的“核心”，因而，对一些低沸点的试剂，在密闭容器中，就容易出现过热，见表1。

表 1 常用酸的沸点

条 件 \ 酸的种类	HCL(37%)w/w	HNO <sub>3</sub> (70%)w/w	HF(49%)w/w	王 水
常压下的沸点（ ）	110	120	108	112
0.7Mpa压力下的沸点（ ）	140	190	175	146

可见，密闭溶样罐中的试剂能提供更高的温度，有利于试样的消化。（3）搅拌。由于试剂与试样的极性分子都在2450MHz电磁场中快速的随变化的电磁场变换取向，分子间互相碰撞摩擦，相当于试剂与试样的表面都在不断更新，试样表面不断接触新的试剂，促使试剂与试样的化学反应加速进行。交变的电磁场相当于高速搅拌器，每秒钟搅拌  $2.45 \times 10^9$  次，提高了化学反应的速率，使得消化速度加快。

由此综合，微波加热快、均匀、过热、不断产生新的接触表面。有时还能降低反应活化能，改变反应动力学状况，使得微波消解能力增强，能消解许多传统方法难以消解的样品。

由上讨论可知，加热的快慢和消解的快慢，不仅与微波的功率有关，还与试样的组成、浓度以及所用试剂即酸的种类和用量有关。要把一个试样在短的时间内消解完，应该选择合适的酸、合适的微波功率与时间。下面介绍试样消解的一般方法。

### 三、微波消解试样的方法

建立对一种试样的微波密闭消解方法，要从三个方面着手考虑与选择：

1. 样品的称样量
2. 分解试样所用酸的种类及用量
3. 微波加热的功率与时间（压力与温度的设置）

在考虑上述问题时，我们必须对试样要有所了解。因为试样在微波场中吸收微波的能量、升温的快慢、产生压力的大小以及发生的化学反应的速度和程度都和试样的组成、浓度、性质有关。

因此在建立微波消解方法时，首先要对试样的性质有所了解，收集有关信息。如（1）样品基体的组成和化学性质；（2）待测元素的性质及含量的估计；（3）有关此类样品的分解方法、文献报导、工作经验，尤其是密闭消解的应用。

#### 1. 样品的称样量

我们在考虑称样量时，首先考虑后面的检测方法。是用化学法、AAS法、ICP-AES法还是其他方法。各种测定方法有不同的灵敏度和检测限。要求消解定容后的浓度要高于检测限。一般高于检测限几倍，几十倍更好，RSD就更小。同时还要考虑样品的均匀性和代表性，这将影响检测结果的准确性。上述两方面都希望称样量不能太小，要多一些好。

用微波消解还有一方面要考虑。从安全性来说，称样量要少些好，因为试样与酸在密闭系统中，反应产生的气体压力增大。样品量越多、产生的气体多，压力就大。如果反应很激烈，产生的气体非常快，使压力瞬间增大，就有引起爆炸的危险，所以要限制称样量。通常无机样品称样量为0.2-2 克，有机样品为0.1g-1克。

当然，还要看密闭消解的溶样罐的容积大小，罐大的称样量可多些。当加入酸后最初反应很激烈，产生气体较多时，为了安全，可以先在常压下反应，待反应平缓后再放入微波炉中消解。

#### 2. 消解所用酸的种类和用量

消解试样的目的是通过试样与酸反应把待测物变成可溶性物质。如金属元素变成可溶性盐，成为离子状态存在于溶液中。酸的用量以完成反应所需量即可。

消解试样使用最广泛的酸是 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等。这些都是良好的微波吸收体，它们在微波炉中的稳定性、沸点和蒸汽压以及与试样的反应，我们都应知道，下面简单介绍。

(1)  $\text{HNO}_3$  (比重1.42, 70%水溶液, w/w)

在常压下的沸点为 $120^\circ\text{C}$ 。在0.5MPa下, 温度可达 $176^\circ\text{C}$ , 它的氧化电位显著增大, 氧化性增强。能对无机物及有机物进行氧化作用。金属和合金可用硝酸氧化为相应的硝酸盐, 这些硝酸盐通常易溶于水。部分金属元素, 如Au、Pt、Nb、Ta、Zr不被溶解。Al 和Cr不易被溶解。硝酸可溶解大部分的硫化物。

硝酸消化的主要有机样品有: 饮料、植物、废水、聚合物等。

(2)  $\text{HCl}$  (1.19, 37%), 沸点 $110^\circ\text{C}$

$\text{HCl}$ 不属于氧化剂, 通常不用来消解有机物。 $\text{HCl}$ 在高压与较高温度下可与许多硅酸盐及一些难溶氧化物、硫酸盐、氟化物作用, 生成可溶性盐。许多碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐、硼酸盐和各种硫化物都能被盐酸溶解。

(3)  $\text{HClO}_4$  (72%), 沸点 $130^\circ\text{C}$

是一种强氧化剂, 能彻底分解有机物。但高氯酸直接与有机物接触会发生爆炸, 因此, 通常都与硝酸组合使用。或先加入  $\text{HNO}_3$  反应一段时间后再加入 $\text{HClO}_4$ 。 $\text{HClO}_4$ 大都在常压下的预处理时使用, 较少用于密闭消解中, 要慎重使用。

(4)  $\text{HF}$  (38.3%), 沸点 $112^\circ\text{C}$

在密闭容器中达 $180^\circ\text{C}$ , 会产生约0.8Mpa的分压, 能有效地使硅酸盐变成可挥发的 $\text{SiF}_4$ , 而留下其他要测量的元素。少量 $\text{HF}$ 与其他酸相结合使用, 可有效地防止样品中待测元素形成硅酸盐。

(5)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 沸点 $107^\circ\text{C}$

过氧化氢的氧化能力随介质的酸度增加而增加。 $\text{H}_2\text{O}_2$  分解产生的高能态活性氧对有机物质的破坏特别有利。使用时通常先加 $\text{HNO}_3$ 预处理后再加入 $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

(6)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.84, 98.3%), 沸点 $338^\circ\text{C}$

硫酸是许多有机组织、无机氧化物、合金、金属及矿石等的有效溶剂。它几乎可以破坏所有的有机物。但在密闭消解时要严格监控反应温度, 因为浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 在达到沸点温度时可能熔化聚四氟乙烯内罐, 浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的沸点是 $338^\circ\text{C}$ , 而聚四氟乙烯的使用温度不能超过 $240^\circ\text{C}$ 。所以, 一般不单独用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 而是与 $\text{HNO}_3$ 一起组合使用。

(7)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1.71, 85%), 沸点 $158^\circ\text{C}$

磷酸有较低的蒸气压, 在0.8MPa时温度可达 $240^\circ\text{C}$ 。热 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 适用于消解那些用 $\text{HCl}$ 消

解时会使某些特定痕量组分挥发损失的铁基合金,磷酸还可溶解铬矿、氧化铁矿、铝炉渣等。

以上介绍的都是单独的一种酸,在微波消解时,常常采用两种或两种以上的酸组合(混合)使用,消解效果更好。常使用的混合酸有以下几种。

(1) 水,  $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$  v/v

王水需现配现用。王水可用来溶解许多金属和合金,其中包括钢、高温合金钢、铝合金、铌、铬和铂族金属等。植物体与废水也常使用它来进行消化。王水可从硅酸盐基质中酸洗出部分金属,但无法有效的加以完全溶解。除王水外,硝酸和盐酸还常以另外的比例混合在一起使用,所谓的勒福特(Lefort)王水,也叫逆王水,是三份硝酸与一份盐酸的混合物。可用来溶解氧化硫和黄铁矿。

(2)  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ , 常用的比例为 1:1(v/v)

这种混酸的最高温度仅比单纯 $\text{HNO}_3$ 时的最高温度高10 左右。高温条件下,易于形成硫酸盐络合物,还具有脱水和氧化的性质。通常在完成最初的消化后,可加入 $\text{H}_2\text{O}_2$ 以完成消化。但是,只有当液量减少且冒 $\text{SO}_2$ 气体后才能添加 $\text{H}_2\text{O}_2$ 。用它消解的样品有:聚合物、脂肪及有机物质。

(3)  $\text{HNO}_3:\text{HF}$ , 常用比例为5:1(v/v)

用其他方法很难处理的一些金属和合金,能与这种混合酸反应而被溶解。这种混合酸对于溶解金属钛、铌、钽、锆、钨及其合金特别有效,也可用来溶解铌、锡及锡合金、各种碳化物及氮化物、铀及钨矿石、硫化物矿石及各种硅酸盐。

(4)  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$ , 常用的比例为1:1(v/v)

此种混合酸可在低压下产生极高的温度,因此要小心使用。 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 的作用是充当助溶剂。用于消解陶瓷,尤其是一些含铝高的陶瓷和耐火材料等。

(5)  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 混酸

先配制王水( $\text{HCl}:\text{HNO}_3=4:1$ ,v/v),再将王水: $\text{HF}=7:3$ (v/v)配制。或者以 $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{HF}=5:15:3$ 配制(v/v)。这种混酸适用于消解合金、矽酸盐、岩石、熔渣、沸石、玻璃、陶瓷等。

微波消解试样时要注意以下几点:

(1) 试样添加酸后,不要立即放入微波炉,要观察加酸后试样的反应。如果反应很激烈:起泡、冒气、冒烟等,需要先放置一段时间,等待激烈反应过后再放入微波炉升温。因



为反应激烈的情况下将盖盖上，密闭微波加热，容易引起爆炸。

对加酸后初期反应很激烈的试样，一次加酸的量不要太多，可将酸分几次加完。对于有的样品，可将酸加入试样中浸泡过夜，待到次日再放入微波炉中消解，效果会更好。

(2) 对于硫酸、磷酸等高沸点酸应在低浓度以及严格温控的条件下使用。

(3) 应尽量避免使用高氯酸。

(4) 由样品和试剂组成的溶液总体积不要超过 20ml。

(5) 对具有突发性反应和含有爆炸组分的样品不能放入密闭系统中消解。如：炸药、乙快化合物、叠氮化合物、亚硝酸盐等物质。

以上对消解所用酸的种类及性质作了介绍，下面介绍第三个内容。

### 3. 微波加热的功率与时间

分解试样所需的能量取决于样品的用量、组成、试剂（酸）的种类及用量、容器的耐压耐温能力以及炉内样品的个数。炉内样品个数多，所需的微波功率大、时间长。密闭体系中介质的离子强度和极性决定了加热速度，离子强度大，体系升温快。在微波溶样时，可采用预消解把样品组成中一些低分子的有机物、还原性强的有机物、具挥发性的物质在常压下先与酸反应或采用阶梯式升高加热功率的方法，避免因反应过于剧烈或分解产生大量的气体（如硝酸被分解成 $\text{NO}_2$ 等）而使压力骤升。实际使用时，先用低档功率、低档压力、低档温度，用短的加热时间，观察压力上升的快慢。经几次实验，当了解了消解试样的特性，方可一次设置高压、高温和长的加热时间。只要根据上述所介绍的方法，选择合适的消解条件，各种试样都能在短的时间内消解好。

## 四、微波消解仪器简介

现在国外生产微波消解仪器的厂家有很多，其中以美国的CEM公司和意大利的麦尔斯通公司生产销售的最多。国外仪器的技术先进，带有自动测温控温和自动测压控压的功能。所使用的最高压力可达10MPa，最高使用温度可达300℃。但国外设备价格昂贵，需要3万美元一台。相比之下，国产微波密闭消解设备虽然可使用的压力与温度不及国外设备的高，但基本上能满足消解样品的需要，而价格上却便宜许多。国内的生产厂家主要有上海屹尧分析仪器有限公司、上海新仪微波化学科技有限公司、北京美诚科贸集团等。

## 五、微波化学的崛起

20世纪30年代微波电子管的出现，开创了微波技术的发展。第二次世界大战期间与微波技术紧密相关的雷达技术有了飞速的发展。到1945年美国人发现了微波的热效应，两年后制成了世界上第一台微波炉。1973年微波消解技术首次用于分析化学中，开始了微波技术与化学相结合。人们认识到微波可以直接与化学体系发生作用从而促进各类化学反应的进行。微波萃取、微波消化、微波诱导催化反应（如：由于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 等无机载体不吸收微波，将微波直接传送到载体表面的催化剂上，使吸附其上的羟基、水、有机物分子激活，从而加速化学反应的进行，提高反应速度）、微波合成化学（如：在炉内进行酯化反应、水解、氧化和亲核取代反应等）等。一门新兴的前沿交叉学科——微波化学迅速崛起，它是利用现代微波技术来研究物质在微波场作用下的物理和化学行为的一门学科。微波化学实际上已成为化学学科中一个十分活跃而富有创新成果的新的研究领域，并已在环境保护、石油工业和冶金等部门获得广泛的成功与应用，显示出空前强大的生命力。还有许多的理论问题和应用问题有待大家去探索。

### 参考资料

1. Abu-samra, Morris J S, Koirttyohann S R. Wet ashing of some biological sample in a microwave[J]. Anal. Chem., 1975 47:1475-1477
2. 金钦汉主编，戴树珊、黄卡玛副主编，《微波化学》[M]，科学出版社，1999年。
3. [德]Rudolf Bock编著，陈长生等译，《分析化学分解方法手册》[M]，贵州人民出版社，1983年6月。
4. Kingston H.M. Jassic LB 编，郭振库等译，《分析化学中的微波制样技术——原理及应用》[M]，北京：气象出版社，1992年。
5. 朱利中，戚文彬 .微波消介技术在分析中应用[J] 冶金分析，1995, 15（1）：25
6. 陈莉月，徐立强 .密闭微波溶样方法的进展[J]，分析仪器，1997，（4），12
7. 袁东，但德忠，罗方若等，微波消解在环境分析中的应用及进展[J]，现代科学仪器，2000（3）：3
8. 郭满栋，马淑娟，王晓华，陶雪清，微波在分析化学及有机合成中的应用[J]，理化检验——化学分册，2002，38（3）：158。