

辛酸铑催化剂的消解及其铑含量的测定

易秉智¹, 袁建良²

(1. 昆明云铜铂金有限公司, 昆明 654100; 2. 昆明坤贵金属材料有限公司, 昆明 650100)

摘 要: 提出了新的辛酸铑催化剂消解方法, 重点研究了消解法的条件, 比较了几种分解法及其铑含量测定的方法。结果表明: 使用聚四氟乙烯消解罐, 于 160℃, 12 mL HNO₃-3 mL H₂O₂ 消解 4 h, 能完全消解 0.1~0.2 g 样品。所用消解方法操作简便, Rh 不损失。采用硝酸六氨合钴重量法测定 26.30% 的铑含量, 相对标准偏差 0.099%。方法测定结果准确、精密。

关键词: 分析化学; 消解方法; 测定; 辛酸铑催化剂; 铑

中图分类号: O652.4, O655.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)03-0066-03

The Digestion of Rhodium Octanoate Dimer Catalyst and Determination of Rh

YI Bingzhi¹, YUAN Jianliang²

(1. Kunming Yunnan Copper Platinum Co. Ltd., Kunming 654100, China;

2. Kunming Kungui Noble Metal Materials Co. Ltd., Kunming 650100, China)

Abstract: A new digestion method of octanoate dimer catalyst was introduced, the conditions of digestion methods were emphatically studied. The different digestion processes and dissolution methods were compared. The results showed that 0.1~0.2 g Rh octanoate dimer sample could be digested completely with 12 mL HNO₃ and 3 mL H₂O₂ at 160℃ in a PTFE jar for 4 h. The operation of the digestion method was easy without of the Rh loss. The gravimetry with nitrate cobaltic hexamine was used to determinate the rhodium content of 26.30%, and the *RSD* was 0.099%. This method is accuracy and precision compared with other methods.

Key words: analytical chemistry; digestion methods; determination; rhodium octanoate dimmer catalyst; rhodium

辛酸铑是一种以羧基为桥基配体的双核二价铑, 属于新型的贵金属均相催化剂, 在环丙烷化^[1-2]、氢甲酰化^[3]等反应中催化效果突出。同时辛酸铑还作为很多复杂催化剂的前体^[4], 用于合成各种不对称铑催化剂等, 在化工和医药行业有着重要的作用。准确测定辛酸铑催化剂中铑的含量对保证辛酸铑产品质量具有重要意义。

辛酸铑催化剂是金属有机化合物, 其常规分解需反复加入 H₂SO₄、HClO₄ 高温发烟破坏有机物, 样品处理过程中所耗试剂量大, 操作条件差。本文采用 HNO₃-H₂O₂ 高温高压消解辛酸铑样品, 操作简便, 所耗试剂量少, 对环境污染小。铑的测定方法

可分为仪器分析和化学分析, 仪器分析使用分光光度计、原子吸收、ICP-AES 等设备, 适用于微量及痕量分析, 灵敏度高。化学分析用重量法, 适用于常量分析, 准确度高。辛酸铑催化剂中铑含量高, 消解后的溶液使用硝酸六氨合钴重量法^[5-6]测定铑含量, 方法准确、重现性好。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

聚四氟乙烯(PTFE)压力溶样罐; 101A-1 型恒温干燥箱(上海市崇明实验仪器厂); SHZ-D(III)循环水

式真空泵(巩义市予华仪器公司); 抽真空干燥器。

亚硝酸钠; HCl; HNO₃; H₂O₂; 硝酸六氨合钴饱和溶液; 硝酸六氨合钴洗液(0.05%); 无水乙醇; 乙醚。以上试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的酸消解

准确称取 0.1~0.2 g 试样于 PTFE 压力罐中, 加入 12 mL HNO₃ 和 3 mL H₂O₂, 旋紧盖子, 于 160℃ 烘箱中溶解 4 h 后, 取出冷却后旋开盖子, 将溶液移入烧杯, 浓缩至适当体积后, 转入容量瓶中定容。

1.2.2 铈的重量法测定

移取含铈10~30 mg的试液于600 mL烧杯中, 加水300 mL, 加热至约60℃, 加入5 g亚硝酸钠, 继续加热煮沸。于剧烈搅拌下, 加入20 mL硝酸六氨合钴饱和溶液, 继续搅拌至沉淀析出。置于低温电热板上保温陈化15 min, 然后将烧杯置于冷水中冷却1 h。用预先洗净干燥恒重好的4#玻砂坩锅抽滤: 用硝酸六氨合钴洗液将烧杯中的沉淀完全转移至坩锅中, 抽干后用洗液再洗涤沉淀2次, 用无水乙醇洗涤2次, 乙醚洗涤2次。将玻砂坩锅置于抽真空干燥器中干燥30 min(2次称量差小于0.30 mg), 坩锅前后重量之差乘以换算因子0.19054即得铈量。

2 结果与讨论

2.1 酸消解条件的选择

辛酸铈催化剂为金属有机化合物, 大量有机成分存在使得直接焚烧处理时易出现烧损, 使测定结果偏低, 宜选用酸消解转化为无机溶液后测定。实验以新合成辛酸铈产品为例, 采用 4 种不同方法分解样品后进行测定, 所选择消解条件如表 1 所示。

表 1 酸消解条件

Tab.1 Conditions for acid digestions

试剂	样品量/g	消耗试剂比例	消解时间/h	消解温度/℃
HNO ₃ -HCl	0.1~0.2	1:3	8	160
H ₂ SO ₄ -HClO ₄	0.1~0.2	2:1	8	160
HCl-H ₂ O ₂	0.1~0.2	3:1	8	160
	0.1~0.2	3:1	4	160
HNO ₃ -H ₂ O ₂	0.1~0.2	3:1	8	160
	0.1~0.2	3:1	12	160

2.2 分解方法的比较

采用 4 种不同的分级方法分解样品后采用硝酸

六氨合钴重量法进行测定, 以用户分析结果为参比, 结果如表 2 所示。

表 2 分解方法的比较

Tab.2 Comparison of different digestion methods

试剂	消解时间/h	测得 Rh/%
HNO ₃ -HCl	8	11.23, 9.98, 11.43, 9.78, 10.66
H ₂ SO ₄ -HClO ₄	8	26.31, 26.21, 26.25, 26.23, 26.30
HCl-H ₂ O ₂	8	8.64, 7.98, 9.66, 8.18, 9.71
	4	26.25, 26.30, 26.26, 26.26, 26.29
HNO ₃ -H ₂ O ₂	8	26.31, 26.29, 26.26, 26.33, 26.31
	12	26.27, 26.29, 26.26, 26.31, 26.28
用户测定	—	26.31

由表2结果可见, 采用HNO₃-HCl溶解法或HCl-H₂O₂消解法分解辛酸铈样品, 铈的测定结果明显偏低且重现性差; 采用H₂SO₄-HClO₄溶解法或HNO₃-H₂O₂消解法效果好, 结果稳定。但H₂SO₄-HClO₄溶解法需经高温发烟反复处理, 操作条件差、劳动强度大; HNO₃-H₂O₂消解法操作简便易掌握, 所耗试剂量小, 对环境污染小, 160℃溶解4 h后, 辛酸铈样品已消解完全。故选用HNO₃-H₂O₂消解法。

2.3 铈含量测定方法的比较

辛酸铈样品经 HNO₃-H₂O₂ 消解后, 分别采用硝酸六氨合钴重量法^[6]、光度法^[7]、原子吸收法^[8]对样品进行测定。光度法测定时需将样品溶液用 HCl 反复驱除 HNO₃ 转化为铈的氯化物后测定, 操作过程冗长。光度法、原子吸收等分析方法相对误差较大, 主要用于低含量样品的测定, 难于满足高含量辛酸铈产品的准确判定。表 3 为 3 种方法测定结果的比较。由表 3 数据可见, 采用硝酸六氨合钴重量法进行测定, 结果准确、重现性好, 精密度高。

表 3 不同方法测定结果的比较

Tab.3 Comparison of determination results by different

methods				
测定方法	测得 Rh/ %	平均测得 Rh/ %	SD /%	RSD /%
重量法	26.31, 26.29, 26.26, 26.33, 26.31	26.30	0.026	0.099
光度法	26.27, 26.29, 26.07, 26.13, 26.46	26.24	0.15	0.58
AAS 法	26.29, 26.34, 26.17, 26.37, 26.41	26.32	0.093	0.35

3 结论

辛酸铑催化剂是金属有机化合物,其常规分解法需要反复加入 H_2SO_4 、 HClO_4 高温发烟破坏有机物,样品处理过程中所耗试剂量大,操作条件差,采用 HNO_3 - H_2O_2 高温高压消解辛酸铑样品的方法,操作简便,所耗试剂量少,对环境污染小。辛酸铑催化剂中铑含量高,使用光度法、原子吸收法等仪器分析方法测定时,因其主要适用于微量及痕量测定,相对误差较大,不利于辛酸铑产品质量的准确判定。采用硝酸六氨合钴重量法进行测定,方法操作简便、准确、重现性好。

参考文献:

- [1] Huw M L Davies, Rebecca Calvo, Gulzar Ahmed. Type II: intramolecular annulations between vinylcarbenoids and furans[J]. Tetrahedron Letters, 1997, 38(10):1737-1740.
- [2] Huw M L Davies, Nicholas J S Hubyl. α -Hydroxyesters as chiral auxiliaries in asymmetric cyclopropanations by rhodium(II)-stabilized vinylcarbenoids[J]. J Am Chem Soc, 1993, 115(3): 9468-9479.
- [3] Albert Padwa, Ugo Chiacchio. Generation of vinylcarbenes by the intramolecular addition of α -diazo ketones to acetylenes[J]. J Org Chem, 1990, 55(2): 414-416.
- [4] Padwa A, Kassir J M, Xu S L. Cyclization reactions of rhodium carbene complexes[J]. J Org Chem, 1997, 62(6): 1642-1652.
- [5] 冶金工业部贵金属研究所. GB 1485-79 铂铑合金化学分析方法 铑量的测定[S]. 北京: 国家标准总局, 1979.
- [6] 易秉智, 卢军, 俞华英, 等. 粗铑溶液中铑的选择性测定[J]. 贵金属, 2008, 29(4): 30-33.
- [7] Yi Bingzhi, Lu Jun, Yu Huaying, et al. Selective determination of rhodium in crude rhodium solution[J]. Precious Metals, 2008, 29(4): 30-33.
- [8] 贵研铂业股份有限公司, 贵研催化剂有限公司. GB/T 23277-2009 贵金属催化剂化学分析方法 汽车尾气净化催化剂中铂、钯、铑量测定 分光光度法[S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2009.
- [9] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 284-310.

欢迎订阅 2014 年《黄金》

传播信息 传递经验 促进创新 服务行业

《黄金》于 1980 年创刊,是黄金行业的综合性科技期刊。主要报道黄金及其相关行业在矿业经济与管理、黄金市场、工业用金、黄金地质、采矿工程、机电与自动控制、选矿与冶炼、安全与环保、分析测试等方面的科研成果和综合评述,以及新理论、新技术、新工艺、新设备、生产管理经验等内容,同时还开辟了信息纵横(国内信息、国外信息)、读编往来等栏目。

《黄金》具有权威性,内容翔实,信息量大,实用性强,覆盖面广,现已遍布黄金、冶金、有色金属、黑色金属、地质矿产、化工、机械、核工业、耐磨、金融及金银饰品等行业。

《黄金》广告合理的价格定位,全方位的优质服务,为客户提供了理想的宣传平台。《黄金》广告现已融入到黄金行业及相关行业的专业学术会议中,是厂矿企业联系的桥梁和纽带,是生产、经营、销售的良师益友。通过《黄金》广告宣传,有助于树立企业形象,创出企业名牌,提高企业知名度,促进产品销售,增加企业效益。

《黄金》为月刊,国际标准连续出版物号 ISSN 1001-1277,中国标准连续出版物号 CN 22-1110/TF,国际期刊 CODEN 码 HANGFV,彩色封面,国际开本(A4),国内外公开发行,国内邮发代号 12-47。国外发行由中国国际图书贸易总公司代理,代号 M3331。全国各地邮局和我社发行部均可订阅。国内每册定价 15.00 元,全年 180.00 元。

地 址: 吉林省长春市南湖大路 6760 号 黄金杂志社
电 话: 0431-85514586 转 3235
网 址: gold.ccgri.com

邮 编: 130012
传 真: 0431-85521861
电子信箱: ggb3068@126.com

欢迎国内外新老朋友订阅《黄金》、洽谈《黄金》广告业务!

