

Pd/C 催化剂及其冶金废料分解和测定的研究

黄 瑶, 沙 娇, 徐 莲, 李万春, 玉宝全, 赵云昆*

(昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106)

摘 要: 研究了 Pd/C 催化剂及其冶金废料分解和测定的问题。预先灼烧试样除去碳等杂质, 再用焦硫酸钾熔解, 溶解处理后分别以络合滴定法和分光光度法测定 Pd。灼烧损失空白 Pd/C 加标回收率为 99.4%~100.5%, 证明试样预先灼烧未引起 Pd 的损失。结果表明: 对于 Pd 含量高达 xx% 的样品, 尽管试样组成复杂也应采用丁二肟沉淀分离滴定法进行测定; 对于 Pd 含量 < 5% 的样品, 无论试样组成简单或复杂均应采用操作简便的光度法。

关键词: 分析化学; 分解; 测定; 钯; Pd/C 催化剂; Pd/C 废料

中图分类号: O655.24, O657.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)01-0070-05

Research on Dissolution and Determination for Pd/C Catalyst and Its Metallurgy Waste

HUANG Yao, SHA Jiao, XU Lian, LI Wanchun, YU Baoquan, ZHAO Yunkun*

(Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The problem of decomposing Pd/C catalyst and its metallurgical waste materials, and determining of Pd content in them were discussed. These samples were ignited previously in order to remove carbon and other impurities, and then melted further by using potassium pyrosulfate. After that, the Pd content in them were determined by using complexometric titration and spectrophotometry, respectively. For the blank samples of Pd/C which had been ignited, the recovery of standard addition was between 99.4%~100.5%. It proved that palladium in these samples was not lost by igniting previously. The research results indicated that when these samples of Pd content above xx%, even if the composition of samples were complex, the method for determination of Pd should also select butanedione dioxime precipitation titration. But for samples of Pd content below 5%, regardless of the specimen composed of simple or complex by spectrophotometry and easy operation.

Key words: analytical chemistry; dissolution; determination; Pd; Pd/C catalyst; Pd/C waste

Pd/C 等催化剂具有优良的催化活性和选择性, 广泛应用于医药、石油化工和汽车尾气净化等行业中^[1-2]。二次资源废料中贵金属的含量远远高于原矿, 从其中回收贵金属已受到人们的高度重视^[1-3]。Pd/C 催化剂及其冶金废料一般含有有机物、Fe、Al₂O₃ 等, 采用不同的试样分解和测定方法, 测得 Pd 含量有一定差异。因此, 选择适宜的方法, 准确、快速测定 Pd 含量, 对催化剂性能和冶金回收工艺的评价具有重要意义^[4-5]。Pd/C 试样的分解方法有

灼烧、通氢或甲酸还原、王水溶解法, 灼烧、Na₂O₂ 或焦硫酸钾熔解法等。专利^[6]采用 HCl-HNO₃ 微波直接消解法, 可避免因灼烧 Pd/C 催化剂产品引起 Pd 损失的问题。测定 Pd 含量为 0.x%~xx% 的方法有丁二肟重量法、丁二肟析出 EDTA 络合滴定法、DbDo 分光光度法、原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子发射光谱法(ICP-AES)等^[7-13]。

本文采用灼烧、焦硫酸钾熔解法分解样品, 丁二肟析出 EDTA 络合滴定法测定 Pd/C 催化剂中的

收稿日期: 2013-01-23

第一作者: 黄 瑶, 女, 助理工程师。研究方向: 贵金属分析研究。E-mail: 553721420@qq.com

*通讯作者: 赵云昆, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 贵金属分析研究。E-mail: yunkunzhao@gmail.com

Pd, DbDo 分光光度法测定 Pd/C 冶金废料中的 Pd。对试样中 Pd 的灼烧损失, 试样的分解和测定条件进行了比较及讨论。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SXZ-A-10 型马弗炉(郑州宏朗马弗炉有限公司); SGH-300 型高纯氢发生器(杭州科晓化工仪器设备有限公司); YFFK-50X330/120 管式氢还原炉(长沙科鑫炉业有限公司); 85-2 型恒温磁力搅拌器(常州国华电器有限公司); WX-8000 型微波消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司); UV-2450 型紫外可见分光光度计(日本岛津)。

Pd 标准溶液(A): (1.00 mg/mL, 50% HCl, 含少许 HNO₃); Pd 标准溶液(B): (20 μg/mL, 10% HCl); 丁二肟乙醇溶液(10 g/L); 氨水溶液(1%); EDTA 溶液(0.03 mol/L); Zn(NO₃)₂ 标准滴定溶液(0.01 mol/L); NaOH 溶液(200 g/L); NaCl 溶液(250 g/L); 二甲酚橙溶液(2 g/L); HAc-NaAc 缓冲溶液(pH≈5.8, 200 g 无水 NaAc, 20 mL 冰 HAc, 加水至总体积 1000 mL); DbDo 丙酮溶液(1%, 自制); 焦硫酸钾; CHCl₃。所用试剂均为分析纯, 水为去离子水, 器皿已校准。

1.2 实验方法

1.2.1 试样的溶解

Pd/C 催化剂或 Pd/C 冶金废料试样于 105℃ 烘干至恒重, 分别称取约 0.5 g (精确至 0.0001 g) 试样于 50 mL 瓷坩埚中, 置于马弗炉中低温灼烧至 700℃, 恒温 0.5 h, 取出, 冷却。加入 5~10 g 焦硫酸钾, 于电炉上加热, 其间多次摇动直至焦硫酸钾熔化, 将瓷坩埚置于预先升至 700℃ 的马弗炉中, 关闭炉门恒温 10 min, 取出, 冷却。加入 10 mL HCl, 待熔块松动后转入 250 mL 烧杯中, 用 HCl 和去离子水将瓷坩埚洗净, 将烧杯置于电炉上加热至熔块溶解, 取下, 用快速定量滤纸过滤到 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

1.2.2 试样的测定

1.2.2.1 滴定法

Pd/C 冶金废料: 移取适量试液于 250 mL 烧杯中, 加 HCl 至 0.30~0.50 mol/L, 加入 10 mL 丁二肟乙醇溶液, 搅动 1 min, 静置 30 min。过滤丁二肟-Pd 沉淀, 用 1% HCl 溶液洗涤烧杯和沉淀各 3 次, 用 1% 氨水洗脱丁二肟-Pd 沉淀于原烧杯中, 低温蒸至小体积。加 10 mL HCl、1 mL HNO₃、0.2 mL NaCl 溶液, 加热分解丁二肟-Pd 沉淀并蒸至湿盐状, 加 5

mL HCl, 低温蒸至湿盐状, 取下, 冷却。

Pd/C 催化剂: 移取适量试液于 250 mL 烧杯中。

分别于上述试液中, 调整酸度为 0.5 mol/L, 加 100 mL 水、5 mL EDTA 溶液, 搅动下加 20 mL HAc-NaAc 缓冲溶液, 加 7 滴二甲酚橙溶液, 滴加 NaOH 溶液至 pH≈5.8, 用 Zn(NO₃)₂ 标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变红色为终点, 不记数。

于滴定至第一终点的溶液中, 搅动下滴加 10 mL 丁二肟乙醇溶液, 并继续搅动 1 min, 静置 10 min。搅动加 10 mL CHCl₃ 至溶液清亮, 用 Zn(NO₃)₂ 标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变红色为终点。以此体积计算 Pd 的含量。

1.2.2.2 分光光度法

移取适量试液(Pd<40 μg)于 50 mL 比色管中, 加水至 10 mL, 加入 5 mL 盐酸, 混匀, 加入 0.6 mL DbDo 溶液, 混匀, 于 30~40℃ 水浴中放置 15 min。准确加入 10 mL 三氯甲烷, 振荡萃取 1 min, 将溶液移入分液漏斗中静置分相, 下层有机相放入另一分液漏斗中, 加入 10 mL 8.4 mol/L HCl 溶液, 用力振荡 10~15 s, 用干滤纸吸干漏斗颈中水珠, 放有机相入 10 mL 干容量瓶中, 加入 0.1~0.5 g 无水硫酸钠粉末, 混匀, 待溶液清亮。用 1 cm 吸收皿, 以试剂空白作参比, 用双波长等吸收光度法^[9]测定 Pd 有色络合物吸光度差($\Delta A_{\text{Pd}} = A_{454} - A_{548}$)。从工作曲线上查得 Pd 量, 计算 Pd 的含量。

2 结果与讨论

2.1 不同分解和测定方法对 Pd 测定的影响

由于 Pd/C 催化剂和 Pd/C 冶金废料含有大量的有机物、Fe、Al₂O₃ 或 C 等杂质, 故不同的分解方法, 对试样的分解和测定影响较大。由表 1 不同分解和测定方法对钯测定影响的实验结果可知: ① 灼烧试样后 Pd 被氧化, 在电热板上以王水直接溶解不完全, 使测定结果偏低。② 镍坩埚 Na₂O₂ 熔解试样完全, 但引入了大量的 Ni, 影响滴定终点的观察, 需预先用丁二肟-Pd 沉淀分离^[14], 操作较繁琐, 和分解费时, 且大量钠盐的存在会导致光度法测定偏低。③ 灼烧试样, 通氢还原, 在电热板上可以用王水完全溶解, 测定结果准确, 但操作较繁琐和分解费时。④ 微波直接消解, 钯炭分解不完全, 测定结果偏低、重现性差。并且, 在采取 HCl-HNO₃ 体系溶解时, 由于部分炭的分解导致溶液的背景颜色加深, 无法用容量法测定。⑤ 焦硫酸钾熔解试样完全, 测定结果准确, 操作简便, 且 DbDo 分光光度法和

丁二肟析出 EDTA 络合滴定法的测定结果吻合，本法适用于试样的熔解。⑥ DbDo 分光光度法选择性好，结果准确、操作简便、分析快速，用于 Pd/C 冶金废料等低含量(<5%)样品中 Pd 含量的测定。

表 1 不同的分解和测定方法对 Pd 测定结果的影响

Tab.1 Effect of different dissolution and determination methods on Pd determination

样品	分解方法	DbDo 光度法测 Pd/%		丁二肟析出-EDTA 络合滴定测 Pd/%	
		测定值	平均	测定值	平均
1# Pd/C 冶金 废料	灼烧、HCl-HNO ₃ 电热板溶解*	9.08, 9.11, 9.13, 9.09, 9.11	9.10	—	—
	Na ₂ O ₂ 熔解	14.59, 14.41, 14.72, 14.74, 14.49	14.59	15.04 15.05 15.08 15.07 15.13	15.07
	灼烧、通氢还原、HCl-HNO ₃ 电热板溶解	14.84, 14.86, 14.89, 15.00, 14.89	14.90	15.04, 15.08, 15.12, 15.10, 15.08	15.08
	灼烧、焦硫酸钾熔解	15.18, 15.21, 15.19, 15.18, 15.11	15.17	15.29, 15.21, 15.25, 15.23, 15.21	15.24
1# Pd/C	HCl-HNO ₃ 微波消解	2.42, 2.60, 2.51	2.51	—	—
	HCl-H ₂ O ₂ 微波消解	2.13, 2.19, 2.27	2.23	2.14, 2.22, 2.31	2.22
催化剂	灼烧、焦硫酸钾熔解	2.76, 2.76, 2.78, 2.73, 2.75	2.76	2.82, 2.84, 2.86, 2.83, 2.82	2.83

*溶解不完全。

2.2 焦硫酸钾熔解试样条件影响

经 2.1 实验后，选取焦硫酸钾作为样品熔解方法。使用含量为 3.00%的 Pd/C 催化剂，以析出-络合滴定法测定，考察了熔解温度、时间、熔剂用量和试样量对熔解的影响。

2.2.1 熔解温度的影响

分别选取 200、500、700 和 750℃进行熔解，结果列于表 2。由表 2 可见：熔解温度较低时，Pd 分解不完全，测定结果偏低且不稳定；温度过高(>700℃)熔解过程反应剧烈试样溅出。选择在 700℃灼烧可获得较好的效果。

表 2 熔解温度的影响(2# Pd/C 催化剂，熔解时间为 10 min，熔剂用量为样品量的 5 倍)

Tab.2 Effect of melting temperature(2# Pd/C sample, flux weights 5 times of sample, and melt for 10 min)

熔解温度/℃	Pd/%
200	1.63, 1.57, 1.68
500	2.29, 2.37, 2.34
700	2.98, 3.01, 2.98
750	2.68, 2.71, 2.69

2.2.2 熔解时间的影响

分别选取 3、5、10 和 15 min 进行熔解，结果列于表 3。由表 3 可见：熔解时间较短时，Pd 分解不完全，测定结果偏低；熔解时间过长，样品一直

⑦ 丁二肟析出-EDTA 络合滴定法结果准确、精密，且采用丁二肟-Pd 沉淀分离^[14]可去除较高含量 Fe(III)和 Al(III)等多种离子的干扰，适用于高含量(>5%)Pd/C 样品中 Pd 含量的测定。

处于高温熔融状态易溅出，结果同样偏低。选择熔解时间为 10 min 时可获得较好的效果。

表 3 熔解时间的影响(2# Pd/C 催化剂，熔解温度为 700℃，熔剂用量为样品量的 5 倍)

Tab.3 Effect of melting time (2# Pd/C sample, flux weights 5 times of sample, melt at 700℃)

熔解时间/min	Pd/%
3	2.53, 2.57, 2.48
5	2.69, 2.67, 2.66
10	2.98, 3.01, 2.98
15	2.88, 2.83, 2.89

2.2.3 熔剂用量的影响

分别选取 3、5、7 和 9 倍于试样量的熔剂进行熔解，结果列于表 4。

表 4 熔剂用量的影响(2# Pd/C 催化剂，700℃熔解 5 min)

Tab.4 Effect of solvent dosage (2# Pd/C sample, melt at 700℃ for 5 min)

熔剂用量(倍)	Pd/%
3	2.29, 2.23, 2.18
5	2.98, 3.01, 2.98
7	2.96, 2.98, 2.98
9	2.86, 2.83, 2.89

由表 4 可见，熔剂较少时，Pd 分解不完全；熔剂较多时，引入大量的盐，导致熔解过程中试样溅出。熔剂量为试样量的 5~7 倍时可获得较好的效果。

2.2.4 试样量的影响

经对比实验，对于组分相对简单的 Pd/C 催化剂，称取约 1 g 进行熔解；对于组分较为复杂的 Pd/C 冶金废料，为保证其灼烧及分解完全，应称取约 0.5 g 进行熔解。

表 5 灼烧试样 Pd 加标回收分析结果

Tab.5 Analytical results of recoveries of samples with standard addition of Pd

合成样	加入 Pd /mg	光度法测定 Pd		析出-络合滴定法测定 Pd	
		测定值/mg	回收率/%	测定值/mg	回收率/%
Pd/C-1	25.168	24.118, 24.278, 24.599	95.8~97.7	25.014, 25.117, 25.169	99.4~100.0
Pd/C-2	25.168	24.492, 24.706, 24.920	97.3~99.0	25.066, 25.117, 25.220	99.6~100.2
Pd/C-3	8.8088	8.5093, 8.6046, 8.6855	96.6~98.6	8.7383, 8.8194, 8.8528	99.2~100.5
Pd/C-4	8.8088	8.6062, 8.6855, 8.7295	97.7~99.1	8.7824, 8.7994, 8.8176	99.7~100.1

2.4 试样分析

称取一定量试样，按 1.2 实验方法进行操作。结果列于表 6。由表 6 可知：对成分相对简单的 Pd/C 催化剂试样，Pd 含量<5%时，分光光度法测得结果与析出-络合滴定法基本吻合。对成分相对复杂的

2.3 预先灼烧对试样中 Pd 损失的影响

称取约 1 g 活性炭于瓷坩埚中，加入 Pd 标准溶液(用 HCl 溶解 PdCl₂ 配制)和自制的专用添加剂，烘干，灼烧，焦硫酸钾熔解后进行测定，结果列于表 5。由表 5 可见：采用分光光度法和滴定法测得 Pd 的回收率分别为 95.8%~99.1%和 99.4%~100.5%，证明预先灼烧试样未引起 Pd 的损失。

Pd/C 冶金废料试样，Pd 含量≈10%时，析出-络合滴定法测得 Pd 结果和精密度与分光光度法的基本吻合；Pd 含量≈30%时，析出-络合滴定法测得 Pd 结果与分光光度法的绝对误差相差较大，滴定法的结果精密度相对较高。

表 6 样品分析结果

Tab.6 Analytical results of samples

样品	光度法测 Pd/%			析出-络合滴定法测 Pd/%		
	测定值/%	平均值/%	RSD/%	测定值/%	平均值/%	RSD/%
1 [#] Pd/C 催化剂	2.76, 2.76, 2.78, 2.73, 2.75	2.76	0.66	2.82, 2.84, 2.86, 2.83, 2.82	2.83	0.59
1 [#] Pd/C 冶金废料	9.96, 9.98, 9.96, 9.94, 9.98	9.96	0.17	10.09, 10.10, 10.08, 10.09, 10.10	10.09	0.083
2 [#] Pd/C 冶金废料	28.77, 28.93, 28.84, 28.69, 28.88	28.82	0.33	29.39, 29.29, 29.33, 29.36, 29.42	29.36	0.17

3 结论

Pd/C 催化剂及 Pd/C 废料含有大量杂质，给试样的溶解和 Pd 的测定带来较大影响，采用试样预先灼烧、焦硫酸钾熔解法，Pd 未有灼烧损失，且操作简便。

测定高含量(xx%)Pd 时，无论试样组成简单或复杂，应采用丁二肟沉淀分离滴定法。测定低含量 Pd(<5%)时，应采用光度法。

参考文献：

[1] 孙锦宜, 林西平. 环保催化材料与应用[M]. 北京: 化

学工业出版社, 2002: 79-125.
[2] 王广建, 丁浩, 宋美芹, 等. Pd/C 催化剂的失活机理与回收再生研究进展[J]. 工业催化, 2009, 17(5): 1-6.
Wang G, Ding H, Song M, et al. Advances in deactivation mechanisms and regeneration of Pd/C catalysts[J]. Industrial Catalysis, 2009, 17(5): 1-6.
[3] Shao Linjun, Du Yijun, Zeng Minfeng, et al. Ethanol-promoted reductive homocoupling reactions of aryl halides catalyzed by palladium on carbon (Pd/C)[J]. Appl Organometal Chem, 2010, 24: 421-425.
[4] Jagadeesh R V. Ru(III), Os(VIII), Pd(II) and Pt(IV) catalysed oxidation of glycyl-glycine by sodium N-chloro-p-toluenesulfonamide: comparative mechanistic

- aspects and kinetic modeling[J]. *J Phys Org Chem*, 2008, 21(10): 844-858.
- [5] 贺小塘, 吴喜龙, 韩守礼, 等. 从 Pd/C 废料中回收钯及制备试剂 PdCl_2 的新工艺[J]. *贵金属*, 2012, 33(4): 10-13.
- He X, Wu X, Han S, et al. Recovery of Palladium from Spent Pd/C Catalysts and Preparation of PdCl_2 [J]. *Precious Metals*, 2012, 33(4):10-13.
- [6] 郭焕如, 杨苏平, 黄贤平. 微波消解 ICP 法测定钯碳催化剂中钯含量的方法: 中国, ZL200710022937.9[P]. 2010-12-22.
- [7] 朱利亚, 周丽雯, 安中庆. GB/T 15072.4-2008 贵金属合金化学分析方法 钯、银合金中钯量的测定 二甲基乙二肟重量法[S]. 北京: 标准出版社, 2008.
- [8] 贵研铂业股份有限公司. YS/T 372.3-2006 贵金属合金元素分析方法 钯量的测定 丁二肟析出 EDTA 络合滴定法[S]. 北京: 标准出版社, 2006.
- [9] 贵研铂业股份有限公司. 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、铑量的测定 分光光度法[S]. 北京: 标准出版社, 2009.
- [10] 杨平平, 田新娟, 王辉, 等. 火焰原子吸收光谱法测定钯催化剂生产有机废液[J]. *冶金分析*, 2010, 30(1): 58-60.
- Yang P, Tian X, Wang H, et al. Determination of palladium in organic waster generated in the production of palladium calalyst by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(1): 58-60.
- [11] 魏笑峰, 蔡国辉, 肖益鸿, 等. 火焰原子吸收光谱法测定汽车尾气催化剂中 Pd 的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(12): 3409-3411.
- Wei X, Cai G, Xiao Y, et al. Determination of palladium in automobile exhaust catalysts by FAAS method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(12): 3409-3411.
- [12] 朱良. 碳钯催化剂中钯含量分析方法改进[J]. *山西化工*, 2010, 30(2): 47-49.
- Zhu L. Improvement of palladium content analysis method in carbon-palladium catalyst[J]. *Shan Xi Chemical Industry*, 2010, 30(2): 47-49.
- [13] 黎林, 雷双双, 陈云霞. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定车用催化剂中贵金属[J]. *冶金分析*, 2012, 32(9): 51-54.
- Li L, Lei S, Chen Y. Microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for determination of precious metal in vehicle-used catalytic converters[J]. *Metallurgical Analysis*, 2012, 32(9): 51-54.
- [14] 朱利亚, 赵忆宁, 金娅秋, 等. 金、银、铂、钯合金中钯的选择性滴定方法的研究与应用[J]. *贵金属*, 2007, 28(2): 40-44.
- Zhu L, Zhao Y, Jin Y, et al. Research and application of the method for selective titration of Pd in Au, Ag, Pt, Pd alloys[J]. *Precious Metals*, 2007, 28(2): 40-44.