

含铑物料中铑测定方法的研究进展

李继霞, 蒋凌云, 李 俊, 于海斌, 李 晨
(中海油天津化工研究设计院, 天津 300131)

摘 要: 铑因其独特的电子结构而具有优良的催化性能, 广泛应用于环保材料、石油化工、精细化工、生物制药等领域。铑的含量直接影响含铑催化剂的催化效率, 因此, 对含铑化合物中铑含量的准确测定尤为重要。综合论述了不同类型铑催化剂及其铑含量范围适用的测定方法。

关键词: 分析化学; 铑; 测定; 痕量; 常量

中图分类号: O653, O657, TQ138.2⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)04-0088-04

Progress in Rhodium Determination Method for Rhodium-containing Materials

LI Jixia, JIANG Lingyun, LI Jun, YU Haibin, LI Chen
(CNOOC Tianjin Research and Design Institute of Chemical Industry, Tianjin 300131, China)

Abstract: Rhodium has been known for the good catalytic capability due to its unique electronic structure, and rhodium-based catalysts are used in the fields of environmental protection, petrochemical processing, fine chemical industry, biopharmaceutical, etc. The catalytic efficiency of rhodium catalysts is affected directly by rhodium content. As a result, accurate determination of the rhodium content is especially important. Methods for the determination of rhodium in rhodium catalysts of different types and varied contents are reviewed in the present paper.

Key words: analytical chemistry; rhodium; detection; trace analysis; macro-analysis

铂族金属具有外层和次外层轨道, 可以逐渐失去电子, 形成多种低价氧化态的独特电子结构, 当溶液中存在某些配体时, 它们能形成稳定的配合物, 并具有优良的催化性能, 被广泛应用于环保材料、石油化工、精细化工、生物制药等领域中。铑化合物及其配合物, 对于有机合成过程的氢化、羰基合成、酰甲氢化等反应极具活性, 其应用广泛。铑催化已经成为有机和催化科学中最为活跃的领域之一。催化效率是评价催化剂的重要指标, 而催化效率受铑含量的直接影响, 所以对含铑化合物中铑含量的准确测定尤为重要。

常用的含铑物料中铑含量的测定方法有化学法和仪器法 2 种。化学法包括滴定法^[1]、重量法^[2], 主要用于常量(>5%)铑的测定。仪器法包括原子吸

收^[3]、电感耦合等离子体质谱法^[4]、X 射线荧光光谱法^[5]等, 主要用于痕量(<10⁻⁶)至低含量(<5%)铑的测定。

1 化学法测定铑含量

1.1 酸碱滴定法

日本专利^[1]提出了根据中和反应形成的 pH 值拐点的原理, 利用碱性水溶液来滴定硫酸体系中铑含量的方法。其原理是 OH⁻和铑镀液中的硫酸中和反应形成第一个 pH 值拐点, 镀液中的硫酸完全中和后, OH⁻会与硫酸铑反应形成氢氧化铑, 生成沉淀, 形成另一个 pH 值拐点。但因氢氧化铑为两性物质, 此种方法终点较难判断, 误差较大。

收稿日期: 2013-11-20

基金项目: 海油发展科技基金项目(JDKJ-XMHT-YJ0803)、天津市科技支撑计划基金项目(09ZCKFGX02600)。

第一作者: 李继霞, 女, 高级工程师, 研究方向: 贵金属废催化剂再生回收、羰基合成反应催化剂制备。E-mail: nklijia@126.com

1.2 硝酸六氨合钴重量法

用硝酸六氨合钴与铑(III)生成复盐沉淀以测定铑含量的方法^[2],具有较好的准确度及精密度,一直作为铂铑合金中铑分析的国家标准,适用于体系较单一的样品中常量铑的测定。

该法称取含铑10~20 mg试样,于150℃烘箱中,用封管氯化法溶解,所得试样转移至烧杯蒸至近干,加400 mL水,加热至60℃左右,加亚硝酸钠,煮沸,剧烈搅拌下加入硝酸六氨合钴饱和溶液,至大量沉底析出,陈化10 min,冷却,于玻璃坩埚抽滤,洗涤,干燥后称量复盐沉淀。

辛酸铑催化剂为金属有机化合物,常规分解法采用反复加入硫酸、高氯酸高温发烟破坏有机物,样品处理过程中消耗试剂量大、操作条件差和对环境污染大。文献[6]于160℃烘箱中,用12 mL硝酸、3 mL过氧化氢,聚四氟乙烯消化罐消解4 h,方法可消解0.2 g样品,用硝酸六氨合钴重量法测定26.30%的铑含量,相对标准偏差为0.099%。

粗铑溶液往往含有大量的干扰离子造成分析误差,文献[7]分别采用亚硫酸还原沉淀、三烷基氧化磷(TAPO)萃取分离法和EDTA络合掩蔽法消除Au(III)、Ir(IV)、Fe(III)离子对测定铑的影响,并对其分离和掩蔽条件进行了系统的研究,于改进的条件下,测定10~30 mg的铑,相对误差 $\leq \pm 5\%$ 。

1.3 还原重量法

1.3.1 氢气还原测定铑

将石英舟在烘箱中烘至恒重,文献[8]称取5.0 g三碘化铑催化剂样品于石英舟中,将其放入马弗炉中,700℃保持4 h,取出冷却至室温。将其放入管式氢气还原炉中,先通氮气除去石英管中的空气,再通氢气还原,650℃保持2 h,维持氢气的氛围,冷却到200℃,改通氮气,冷却至室温,取出称量。用此方法测定5 g样品,铑含量约20%,相对标准偏差 $<1\%$ 。

1.3.2 硼氢化钠还原测定铑

准确称取20.0 g硼氢化钠及6.0 g氢氧化钠,溶解于烧杯中,用水定容至100 mL。再滴加到待测铑溶液中,还原成铑单质。完全还原后用无灰滤纸过滤,用蒸馏水洗涤沉淀至中性,并在650℃下灰化后用氢气还原,称重。此方法^[9]用来测定1000 mg/L铑溶液,相对偏差 $<0.2\%$ 。

2 仪器法测定铑含量

2.1 X射线荧光光谱(XRF)滤片法

X射线荧光光谱(XRF)滤片法具有不损失样品,分析曲线保存时间长等特点,近年来用于元素的定性、半定量分析得到迅速发展。

刘志强等^[10]用可调移液枪移取不同量的溶液建立了校准曲线,测定镀铑液中铑。用于0.50 g/L以上浓度的镀铑液的测定,相对标准偏差不大于2.1%。对于未知浓度的溶液,先移取少量溶液制片,如10 μ L,若检测不到,可在该纸片上继续滴加溶液并干燥。

宋焕玲等^[5]利用波长色散X射线荧光光谱仪直接测定有机溶液中铑含量。采用甲苯为溶剂的铑催化剂溶液做校准曲线标准样品,铑质量分数测量范围为0~1000 μ g/g,在总测量时间为20 s时,其检出限为2.2 μ g/g,相对标准偏差为0.94%。

2.2 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)

文献[11]提出了采用盐酸-硝酸(3+1)溶液10 mL和氢氟酸0.5 mL将含铑($w_{Rh} \leq 40\%$)的铂铑合金0.1000 g于微波消解仪中消解完全,在ICP-AES上,以343.489 nm波长为分析线,测定铂铑合金中的铑含量,方法的检出限为0.029 mg/L。此方法测定值与国家标准方法测定值的相对误差在0.10%~0.4%之间。此方法具有操作简便、分析结果准确的特点。

文献[12]采用等离子体发射光谱法测定三苯基磷中铑的含量。采用直接湿法和高压消化罐2种方法处理0.5 g样品,分析线波长为365.799 nm,积分时间10 s。此法简便、准确、快速,回收率为95%~104%,相对标准偏差 $<2.0\%$,检出限为0.0095 μ g/g。

2.3 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

文献[4]采用王水加热回流来消解含汽车尾气的环境尘土样品,此方法可以忽略干扰元素对铑的干扰;采用外标法,可忽略基体干扰,选择入射功率为1400 W,优化条件下Rh的检出限为0.42 ng/g,相对标准偏差低于2.5%,样品Rh的加标回收率为93%~95%。ICP-MS具有优良的仪器性能,具有高灵敏度、良好的精密度,低检出限,对实际样品的分析有好的抗干扰能力。

2.4 原子吸收分光光度法(AAS)

原子吸收法具有灵敏度高、干扰小、简便、快速等优点,作为尾气净化用金属载体催化剂中铑测定标准^[13]。试料采用盐酸超声波提取,保留滤液,沉淀用过氧化钠熔融,盐酸酸化处理,与滤液合并,作为样品溶液。在盐酸介质中经碲共沉淀富集分离铂、钯、铑,沉淀物用混合酸溶解后,用原子吸收光谱法测定铑浓度。

文献[3]采用浓硝酸,在130℃下,对含有铑的催化剂有机残液消解12 h,应用火焰原子吸收分光光度法测定了残液中的痕量铑。结果表明,0.5 g催化有机残液,测得铑的平均浓度1.15 mg/L,相对标准偏差为0.9%,回收率为95.3%~105.5%。

2.5 紫外分光光度法

根据芳香基团的紫外特性,可以采用紫外分光光度法测定含有芳膦配体铑络合物中的铑含量。郑萍等^[14]采用对照样品比较法,用三氯甲烷溶解三苯基膦氯化铑 $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}]$,并配制成0.1 mg/mL的溶液,在波长为350 nm测定吸光度,计算样品中的相对铑含量。此方法测定标准偏差为2%,对于测定芳膦配体铑络合物避免了将有机物消化转化的复杂操作,具有方法简单、快速、灵敏的特点。

2.6 催化光度法

在铑的催化光度法中,一般都研究它的催化作用,相应建立的是催化显色^[15]和催化褪色^[16]2种分析方法。宋学省等^[17]研究了铑(III)-水溶性苯胺蓝-溴酸钾体系阻抑动力学光度法测定痕量铑。在磷酸介质中,溴酸钾氧化水溶性苯胺蓝使其褪色,而铑(III)可阻抑此褪色反应,提出了在反应过程利用铑的阻抑作用测定铑含量的分析法。在2支10 mL比色管中,分别加入0.4 mL水溶性苯胺蓝溶液,0.4 mL 1.0 mol/L磷酸,其中一支加入适量的Rh(III)标准工作液或样品溶液(阻抑体系),另一支不加(非阻抑体系),然后再各加0.5 mL溴酸钾溶液,用水定容、摇匀,置于83℃水浴,加热4.5 min,取出后在冰水混合物中冷却3 min,用1 cm比色皿,在波长600 nm处,以水作参比,测定阻抑反应和非阻抑反应的吸光度 A 和 A_0 ,计算 $\lg(A/A_0)$,根据 $\lg(A/A_0)=k'\rho\text{Rh(III)}$ 计算^[18]铑浓度。方法具有设备简单、灵敏度高的优点。

3 结语

(1) 对于样品体系单一或共存离子少、含量低,

且铑含量较高的含铑物料,宜采用化学法,如:硝酸六氨合钴重量法,还原称重法。具有较好的准确度及精密度。

(2) 对于共存离子多、含量高,且铑含量低的含铑物料,宜选用仪器分析方法,如:ICP-AES法、AAS法等。具有灵敏度高、干扰小、简便、快速等优点。

参考文献:

- [1] 宫井, 迅吉. ロジウムメッキ液の定量分析: 日本, 629262[P]. 1987-01-17.
- [2] 冶金工业部贵金属研究所. GB/T1485-1979 铂铑合金化学分析方法[S]. 北京: 国家标准总局, 1979.
- [3] 韩梅, 程舫, 顾士芳, 等. 火焰原子吸收光谱法测定有机残液中的铑[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(1): 87-88.
Han M, Cheng F, Gu S, et al. Determination of trace Rh in organic residue by flame atomic absorption spectrophotometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(1): 87-88.
- [4] 施燕支, 贺闰娟, 王娟, 等. 敞口消解 ICP-MS 同时测定北京地区环境尘土样品中痕量铂、铑、钯的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(4): 741-746.
Shi Y, He G, Wang J, et al. Simultaneous determination of trace platinum, palladium and rhodium in environmental dust samples by ICP-MS after open-digestion[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(4): 741-746.
- [5] 宋焕玲, 陈革新, 李德志, 等. X 射线荧光光谱法测定羰化反应液及催化剂中的铑[J]. 分析试验室, 2009, 28(5): 80-82.
Song H, Chen G, Li D, et al. Direct determination of rhodium in OXO synthesis reaction solution and catalysts by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(5): 80-82.
- [6] 易秉智, 袁建良. 辛酸铑催化剂的消解及其铑含量的测定[J]. 贵金属, 2013, 34(3): 66-68.
Yi B, Yuan J. The digestion of rhodium octanoate dimer catalyst and determination of Rh[J]. Precious Metals, 2013, 34(3): 66-68.
- [7] 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): 30-36.
Yi B, Lu J, Yu H, et al. Selective determination of rhodium in crude rhodium solution[J]. Precious Metals, 2008, 29(4): 30-36.

- [8] 魏小娟, 刘秋香, 潘剑明, 等. 氢气还原法测定三碘化铑中铑含量[J]. 浙江冶金, 2012, 2(1): 19-20.
- [9] 肖耀坤, 张峰, 刘振华, 等. 铑电镀液中铑含量不同测定方法的比较[J]. 分析检测, 2005, 38(5): 68-71.
- [10] 刘志强, 牛飞, 白晓军, 等. X 射线荧光光谱滤片法测定铑液中铑含量[J]. 冶金分析, 2011, 31(12): 39-42.
Liu Z, Niu F, Bai X, et al. Determination of rhodium in rhodium plating solution by X-ray fluorescence spectrometric filter paper method[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(12): 39-42.
- [11] 李芬, 周西林. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铂铑合金中铑[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(5): 525-527.
Li F, Zhou X. ICP-AES Determination of rhodium in Pt-Rh alloy [J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Chemical Analysis, 2011, 47(5): 525-527.
- [12] 张岩, 梁景程, 杨慧娟, 等. 三苯基磷中铑的测定(ICP-AES 法)[J]. 辽宁化工, 2006, 35(9): 552-554.
Zhang Y, Liang J, Yang H, et al. Determination of rhodium in triphenylphosphine (ICP-AES method)[J]. Liaoning Chemical Industry, 2006, 35(9): 552-554.
- [13] 施意华, 卢启余, 王晟, 等. YS/T835-2012 尾气净化用金属载体催化剂中铂、钯和铑量的测定 火焰原子吸收光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [14] 郑萍, 潘再富, 姜婧, 等. 紫外分光光度法测定一氯三(三苯基膦)合铑(I)的含量[J]. 贵金属, 2010, 31(3): 43-45.
Zheng P, Pan Z, Jiang J, et al. Spectrophotometric determination of chlorotris triphenylphosphine rhodium(I) [J]. Precious Metals, 2010, 31(3): 43-45.
- [15] 陈吉书, 李祖碧, 徐其亨. 二安替比林对二甲氨基苯基甲烷-高碘酸钾催化光度法测定痕量铑[J]. 分析化学, 2001, 29(2): 208-211.
Chen J, Li Z, Xu Q. Catalytic spectrophotometric determination of trace rhodium with diantipyryl-(*p*-dimethylamino)-phenylmethane-KIO₄ system[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2001, 29(2): 208-211.
- [16] 郭洁, 杨志洁, 杨明惠, 等. 橙黄 G-高碘酸钾动力学光度法测定痕量铑[J]. 冶金分析, 2003, 23(6): 13-15.
Guo J, Yang Z, Yang M, et al. Kinetic spectrophotometric method for the determination of trace rhodium(III) with orange G and potassium periodate[J]. Metallurgical Analysis, 2003, 23(6): 13-15.
- [17] 宋学省. 铑(III)-水溶性苯胺蓝-溴酸钾体系阻抑动力学光度法测定痕量铑[J]. 冶金分析, 2010, 30(10): 51-53.
Song X. Determination of trace rhodium by inhibition kinetic spectrophotometry in rhodium(III)-water-soluble aniline blue-potassium bromated system[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(10): 51-53.
- [18] 李祖碧, 曹秋娥, 徐其亨, 等. 丁基罗丹明 B-高碘酸钾动力学光度法测定痕量铑[J]. 分析化学, 1999, 27(2): 198-201.
Li Z, Cao Q, Xu Q, et al. Kinetic spectrophotometric method for the determination of trace rhodium(III) with orange G and potassium periodate[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1999, 27(2): 198-201.