

双波长等吸收法测定双氧水用废催化剂中钯的含量

韩守礼, 郭俊梅, 谭文进, 贺小塘, 李 琨, 李 勇, 刘 文, 吴喜龙, 王 欢, 赵 雨
(贵研资源(易门)有限公司, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 建立了双波长等吸收法测定双氧水用废催化剂中钯含量的方法, 优化了测定条件, 与 GB/T 23220-2009 分析方法进行了对照。结果表明, 在选定的条件下, 双波长法等吸收法较单波长法测定钯的选择性好; 测定样品中 251.6~5563.9 g/t 的钯, 相对标准偏差(RSD , $n=22$)为 0.387%~0.795%, 允许差($3S$)为 6~78 g/t, 相对允许差为 1.2%~2.3%; 样品加标准回收率 99.35%~100.55%。测定结果与 GB/T 23220-2009 分析方法的结果吻合。

关键词: 分析化学; 双波长等吸收分光光度法; 双氧水用废催化剂; 钯

中图分类号: O655.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)01-0053-05

Determination of Palladium Content in Spent Catalyst for Hydrogen Peroxide Production by Dual-Wavelength Equivalent Absorbance Spectrophotometry

HAN Shouli, GUO Junmei, TAN Wenjin, HE Xiaotang, LI Kun,

LI Yong, LIU Wen, WU Xilong, WANG Huan, ZHAO Yu

(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: A method for determination of palladium content in spent catalysts for hydrogen peroxide production by dual-wavelength equivalent absorbance spectrophotometry was established. Conditions for determination of palladium were systemic investigated and optimized. Effect of errors coming from coexisting ions on determination of palladium by dual-wavelength equivalent absorbance spectrophotometry and odd-wavelength spectrophotometry was compared, and results determined by the proposed method were compared with GB/T 23220-2009. Results indicated that the selectivity of dual-wavelength equivalent absorbance spectro-photometry is better than that of odd-wavelength spectrophotometry under chosen conditions. Palladium contents of 251.6~5563.9 g/t in hydrogen peroxide using spent catalysts were measured, and the relative standard deviation (RSD , $n=22$) was 0.387%~0.795%, permission deviation ($3S$) was 6~78 g/t, and relative permission deviation was 1.2%~2.3%, respectively. Recoveries of standard addition were 99.35%~100.55%. Analytical results of the proposed method were in reasonable agreement with those of GB/T 23220-2009.

Key words: analytical chemistry; dual-wavelength equivalent absorbance spectrophotometry; hydrogen peroxide spent catalysts; palladium

双氧水是一种重要的化工产品, 广泛用于造纸、食品、纺织、水处理、化学合成和分析等领域^[1]。在我国 500 万吨/年双氧水产量中, 95%以上采用氢化法制备, 在此制备过程中需要用到大量钯催化剂。

该催化剂以氧化铝为载体, 当其永久性中毒后成为铂族金属二次资源废料^[2-3]。我国双氧水行业每年更换的废钯催化剂约 800 t, 大量的钯需要进行回收利用。由于每批次物料钯回收量大, 且钯的含量和价

收稿日期: 2014-06-10

基金项目: 国家高技术研究发展计划基金(863 计划)(2012AA063203, 2012AA063207)、云南省科技创新强省计划项目(2011AA004)、中国有色金属行业标准制(修)订基金项目(2013-1624T-YS)。

第一作者: 韩守礼, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金、分析应用。E-mail: hsl750315@163.com

格均较高,故准确分析钯含量显得尤为重要。

分子筛、氧化铝基催化剂和汽车尾气净化催化剂中钯、铂或铑含量的测定,有行业标准^[4-5]和国家标准^[6]分析方法。催化剂中贵金属含量的测定也有系列报道^[7-11]。使用的方法包括原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法和双波长分光光度法等。原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法分析快速或可多元素同时测定,但均需预先富集、分离样品中共存的,或碱熔解样品引入的铝、硅、钠等干扰离子。而双波长分光光度法具有集分离与显色为同一步骤、测定显色体系中金属离子的总量、等吸收波长消除干扰离子影响等优点,结果准确、精密,选择性好,分析快速,操作简便,设备简单,易于掌握,适于在常规实验室中使用。

本文采用双波长等吸收分光光度法测定制双氧水用废催化剂中钯的含量,比较了共存离子对双波长与单波长测定钯结果的误差影响。并将本法结果与国家标准 GB/T 23220-2009 分析方法进行比较。

1 实验部分

1.1 主要试剂、仪器与装置

双光束紫外可见分光光度计(TO-1901,北京普析通用仪器有限责任公司);精密电子天平(Mettler Toledo,感量 0.1 mg);30 mL 聚四氟乙烯溶样罐(定制加工)。

钯标准贮存溶液(1.000 mg/mL):称取 0.1000 g 钯片(质量分数 $\geq 99.99\%$),于 200 mL 高型烧杯中,加入 5 mL 盐酸、1 mL 硝酸,盖上表面皿,置于电热板上低温加热溶解。加入 1 mL 氯化钠溶液,低温蒸发至近干;加 5 mL 盐酸,赶氮氧化物一次。加入 10 mL 盐酸,转入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

钯标准溶液(20.0 $\mu\text{g/mL}$):移取 5.00 mL 钯标准贮存溶液于 250 mL 容量瓶中,加 12.5 mL 盐酸,用水稀释至刻度,混匀即得。

二苄基二硫代乙二酰胺(DbDo)丙酮溶液(10 g/L);三氯甲烷;氯化钠溶液(250 g/L);盐酸(8.4 mol/L);盐酸;硝酸。上述所用试剂均为分析纯,实验室用水为蒸馏水。

1.2 实验方法

移取 120 μg 钯标准溶液于 50 mL 比色管中,加水至总体积约 10 mL,加 5 mL 盐酸,混匀,加 0.6 mL DbDo 丙酮溶液,混匀。于 40℃ 水浴中显色 20

min。取出,用大肚移液管准确加入 15 mL 三氯甲烷,振荡萃取 1 min,将溶液转入分液漏斗中静置分相,再将下层有机相放入另一分液漏斗中,加 10 mL 8.4 mol/L 盐酸,用力振荡洗涤 15 s,用干滤纸条吸干漏斗颈中水珠,将有机相放入 10 mL 干燥容量瓶中至近刻度,放置约 30 min,至溶液清亮。加入约 0.1 g 无水硫酸钠粉末,轻轻倒转容量瓶 3 次,混匀。转入 1 cm 吸收皿中,以试剂空白作参比,于选定波长下用双波长等吸收法测定络合物吸光度差($\Delta A = A_{454 \text{ nm}} - A_{548 \text{ nm}}$)。从工作曲线上查得钯量。

1.3 标准曲线的制作

分别移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL 钯标准溶液于 50 mL 比色管中,按“1.2”操作进行 3 次平行测定,标准曲线的线性范围均符合比尔定律,且相关系数(r)均为 1.0000。

2 结果与讨论

2.1 DbDo 显色剂用量选择

鉴于样品中钯含量较高,拟提高显色体系中钯量至 120 μg ,以减小分析误差,故需考察钯量与 DbDo 显色剂用量影响。以对应试剂空白作参比,测得 0.60、0.80、1.0 mL DbDo(更高量未做)-钯络合物吸光度差(ΔA)基本吻合,测得钯的绝对误差为 $-0.26 \sim +0.06 \mu\text{g}$ (相对误差为 $-0.22\% \sim +0.05\%$)。选择 DbDo 加入量为 0.60 mL。

2.2 显色盐酸酸度或用量选择

考察了不同盐酸酸度或用量对显色吸光度(ΔA)的影响。于显色盐酸酸度 3.6~5.0 mol/L (用量 4.5~6.2 mL),测得络合物吸光度差(ΔA)基本吻合,测得钯的绝对误差为 $-0.34 \sim +0.06 \mu\text{g}$ (相对误差 $-0.28\% \sim +0.05\%$)。选择盐酸酸度 4.0~4.8 mol/L (用量 5.0~6.0 mL)。

2.3 三氯甲烷萃取剂用量对络合物吸光度影响

实验表明,当三氯甲烷萃取剂用量为 10 mL 时,络合物吸光度值已超过光度法允许范围,且不稳定和偏低,测得钯的绝对误差为 $-2.26 \sim -0.34 \mu\text{g}$ (相对误差 $-1.88\% \sim -0.28\%$);当三氯甲烷萃取剂用量为 15 mL 时,络合物吸光度值在光度法允许范围内,且稳定,测得钯的绝对误差为 $-0.26 \sim +0.06 \mu\text{g}$ (相对误差 $-0.02\% \sim +0.05\%$)。选择三氯甲烷加入量为 15 mL。

2.4 萃取络合物溶液放置时间影响

考察了萃取操作中的现象,实验表明:萃取后有机相与水相产生乳浊现象,测得络合物吸光度值

略有偏高，随放置时间的增加，溶液逐渐清亮，测得络合物吸光度值略有降低；放置 25~35 min 后，吸光度值恒定，测得钯与加入值相差最小，绝对误差为-0.18~+0.06 μg (相对误差-0.15%~+0.05%)。选择萃取后放置 30 min 再进行测定。

2.5 共存离子对双波长等吸收法与单波长法测定钯结果的影响比较

制备双氧水用的催化剂载体为氧化铝，除含有铝、铁等贱金属外，有可能还混有含铂、铑等铂族金属元素，在分析方法的研究中应充分考虑。考察了单波长和双波长等吸收法中方法测定的差异，结

果列于表 1。由表 1 可知：① 采用萃取分离可消除一定量共存离子的影响，但单波长法的选择性较双波长等吸收法的差；② 于等量共存离子存在下，单波长法测得钯的绝对误差为-0.18~+26.97 μg (相对误差-0.15%~+22.48%)，双波长等吸收法测得钯的绝对误差为 -0.10~+0.84 μg (相对误差为 -0.08%~+0.70%)。③ 按照光度法分析误差要求，当测得值的相对误差<±5%时，即可用于样品分析。但对于交易物料量大的样品而言，分析误差越大对钯含量计算的影响越大，双波长等吸收法的相对误差远小于<±5%。故选择双波长等吸收法测定。

表 1 共存离子对双波长等吸收法与单波长法测定 120 μg 钯影响的比较

Tab.1 Influencing of coexisting ions on determination of 120 μg palladium with different spectrophotometries

加入干扰元素	加入量/μg	双波长等吸收法($\Delta A=A_{454\text{ nm}}-A_{548\text{ nm}}$)				单波长法($A=A_{454\text{ nm}}$)			
		测得 ΔA	测得 Pd/μg	绝对误差/μg	相对误差/%	测得 A	测得 Pd/μg	绝对误差/μg	相对误差/%
Al ³⁺	1000	1.499	119.82	-0.18	-0.15	1.501	119.82	-0.18	-0.15
	5000	1.502	120.06	+0.06	+0.05	1.504	120.22	+0.22	+0.18
Fe ³⁺	1000	1.508	120.54	+0.54	+0.45	1.512	120.84*	+0.84	+0.70
	5000	1.512	120.84	+0.84	+0.70	1.549	123.81*	+3.81	+3.18
Ni ²⁺	1000	1.503	120.14	+0.14	+0.12	1.513	120.94*	+0.94	+0.78
	5000	1.501	119.82	-0.18	-0.15	1.517	121.25*	+1.25	+1.04
Cu ²⁺	1000	1.506	120.38	+0.38	+0.31	1.514	121.01*	+1.01	+0.84
	5000	1.500	119.90	-0.10	-0.08	1.519	121.41*	+1.41	+1.18
Cr ³⁺	1000	1.508	120.54	+0.54	+0.45	1.515	121.09*	+1.09	+0.90
	5000	1.500	119.90	-0.10	-0.08	1.520	121.49*	+1.49	+1.24
Pt(IV)	50	—	—	—	—	1.505	120.30	+0.30	+0.25
	100	1.501	119.82	-0.18	-0.15	1.508	120.54	+0.54	+0.45
	1000	1.502	120.06	+0.06	+0.05	1.569	125.41	+5.41	+4.51
	5000	1.503	120.14	+0.14	+0.12	1.839	146.97	+26.97	+22.48
Rh(III)	100	1.503	120.14	+0.14	+0.12	1.514	121.01	+1.01	+0.84
	500	1.511	120.78	+0.78	+0.65	1.516	121.17	+1.17	+0.98
Ir(III)	100	1.504	120.22	+0.22	+0.18	1.515	121.09	+1.09	+0.91
	200	1.500	119.90	-0.10	-0.08	1.516	121.17	+1.17	+0.98
Ru(III)	100	1.509	120.62	+0.62	+0.52	1.512	120.84	+0.84	+0.70
	200	1.501	119.82	-0.18	-0.15	1.513	120.94	+0.94	+0.78

*注：加 0.5 mL 1 mol/L 氯化亚锡溶液(8.4 mol/L 盐酸)。

2.6 样品分析

分别称取约 0.3~1.0 g 试料于聚四氟乙烯溶样罐中，加 18 mL 盐酸、5 mL 过氧化氢，立即盖上罐内盖，旋紧外盖，放入烘箱中，于 150±5℃加热溶解 8 h 以上。取出，冷却至室温。开罐将试液及不溶渣全部转入 200 mL 烧杯中，盖上表面皿，置

于电热板上加热至小气泡冒尽，并微沸约 5 min。取下，用水吹洗表面皿和烧杯壁，置于电热板上低温蒸发至约 25 mL。取下，冷却至室温。用中速滤纸过滤试液于 100 mL 容量瓶中，并用水洗涤烧杯、沉淀各 8~10 次，用水稀释至刻度。混匀。按本文 1.2 进行测定操作，结果列于表 2。由表 2 可知，测

定 251.6、988.0、3459.9 和 5563.9 g/t 的钯，极差为 ±5.8~76.1 g/t、标准偏差(*S*)为 2~26 g/t、相对标准偏差(*RSD*)为 0.387%~0.795%、重复性限(*r*)为 6~74 g/t、允许差(3*S*)为 6~78 g/t，相对允许差为 1.2%~2.3%。

表 2 废催化剂样品分析结果(*n*=22)

Tab.2 Analytical results of spent catalysts samples (*n*=22)

编号	测得 Pd/(g/t)	平均值 /(g/t)	极差 /(g/t)	<i>S</i> /(g/t)	3 <i>S</i> /(g/t)	<i>RSD</i> /%	<i>R</i> /(g/t)	相对允 许差/%
2013-05 [#]	250.3, 255.0, 251.9, 253.4, 249.7, 249.2, 249.0, 254.5,	251.6	±5.8	2	6	0.795	6	2.3
	252.1, 250.2, 254.0, 250.0, 249.7, 250.1, 252.2,							
	254.3, 253.6, 249.9, 251.4, 251.1, 252.8, 249.8							
2012-17 [#]	988.2, 987.0, 990.5, 994.3, 978.8, 980.1, 986.0, 985.3,	988.0	±19.6	7	21	0.709	20	2.1
	979.5, 981.8, 998.6, 989.0, 987.2, 995.5, 998.0,							
	979.9, 979.0, 979.2, 993.4, 995.0, 992.3, 996.4							
GYZY GL-1 [#]	3449.0, 3435.8, 3465.5, 3472.8, 3466.6, 3475.0, 3461.8,	3459.9	±44.4	13	40	0.387	38	1.2
	3476.7, 3473.5, 3444.2, 3468.0, 3461.0, 3471.0, 3449.0,							
	3462.1, 3478.8, 3471.7, 3434.4, 3445.2, 3454.5, 3451.0, 3455.9							
2014-10 [#]	5592.0, 5601.1, 5557.9, 5548.3, 5526.8, 5525.0, 5543.0,	5563.9	±76.1	26	78	0.467	74	1.4
	5599.6, 5600.8, 5576.4, 5563.3, 5578.0, 5542.2, 5534.9,							
	5556.7, 5588.6, 5535.3, 5560.0, 5597.1, 5590.6, 5537.5, 5550.2							

2.7 样品加标准回收率分析

称取约 0.3 g 双氧水用废催化剂管理样品 (GYZYGL-1[#])于聚四氟乙烯溶样罐中，按本文 2.6 样品分析的操作进行。移取含一定量钯试液于 50 mL 比色管中，加入一定量钯标准溶液，按本文 1.2 操作进行测定，结果列于表 3。由表 3 可知，测定 40~100 μg 的钯标准，回收率为 99.35%~100.55%。

2.8 方法对照

将本方法测定的结果与国家标准 GB/T 23220-2009 分析方法进行对照，结果列于表 4。

表 3 样品(0.3027 g)加标准回收率

Tab.3 Recoveries of standard addition in 0.3027 g sample

取液 /mL	试液含 Pd/μg	加入标准 Pd/μg	测得 Pd/μg	测得标准 Pd/μg	回收率 /%
2.00	20.95	100.00	120.55	99.60	99.60
			121.06	100.11	100.11
			120.89	99.94	99.94
		80.00	100.58	79.63	99.54
			100.90	79.95	99.94
			101.33	80.38	100.48
5.00	52.36	60.00	112.01	59.65	99.42
			112.57	60.21	100.35
			112.69	60.33	100.55
		40.00	92.48	40.12	100.30
			92.33	39.97	99.92
			92.10	39.74	99.35

表 4 方法对照

Tab.4 Comparison of different spectrophotometries

样品	方法	测得 Pd 含量/(g/t)	平均/(g/t)	极差/(g/t)	<i>S</i> /(g/t)	<i>RSD</i> /%
2013-05 [#]	本法	250.3, 251.9, 249.7, 252.1, 252.2, 251.4	251.3	±2.5	1	0.398
	国标	255.0, 258.1, 250.0, 257.4, 253.6, 254.9	254.8	±8.1	3	1.18
2012-17 [#]	本法	988.2, 987.0, 985.3, 989.0, 987.2, 993.4	988.4	±6.4	3	0.304
	国标	990.0, 989.0, 981.4, 985.0, 988.3, 980.6	985.7	±9.4	4	0.456
GYZYGL-1 [#]	本法	3465.5, 3472.8, 3468.0, 3454.5, 3451.0, 3455.9	3461.3	±21.8	9	0.260
	国标	3449.0, 3440.1, 3485.0, 3462.7, 3457.9, 3528.0	3470.4	±87.9	32	0.922
2014-10 [#]	本法	5592.0, 5557.9, 5563.3, 5578.0, 5542.2, 5588.6	5570.3	±49.8	19	0.341
	国标	5582.9, 5598.0, 5527.4, 5608.3, 5565.6, 5632.0	5585.7	±104.6	36	0.645

由表4可知, 本法测定双氧水用废催化剂样品中251.3、988.4、3461.3和5570.3 g/t的钯, 极差为 $\pm 2.5 \sim 49.8$ g/t, 标准偏差(*S*)为1%~19%, 相对标准偏差(*RSD*)为0.260%~0.398%。结果符合甚至优于GB/T 23220-2009法规定的允许差(钯含量200~1000 g/t, 相对允许差6%; 1000~5000 g/t, 相对允许差3%)范围, 可满足生产分析的要求。

3 结论

双波长等吸收法的钯显色测定量(120 μg)大, 选择性好, 结果准确、精密, 与GB/T 23220-2009方法的测定结果相符, 满足大宗物料分析误差要求, 为物料平衡考察和公平、公正交易提供有力保障。

参考文献:

- [1] 李泽江. 我国双氧水生产技术与市场分析[J]. 精细与专用化学品, 2010, 18(11): 1-5.
Li Z. Production technology and market analysis of hydrogen peroxide in China[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2010, 18(11): 1-5.
- [2] 贺小塘, 郭俊梅, 王欢, 等. 中国的铂族金属二次资源及其回收产业化实践[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 82-89.
He X, Guo J, Wang H, et al. Reviews of platinum group metals secondary resource and recycling industries in China[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 82-89.
- [3] 贺小塘, 吴喜龙, 韩守礼, 等. 从Pd/C废料中回收钯及制备试剂PdCl₂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 PdCl₂[J]. Precious Metals, 2012, 33(4): 10-13.
- [4] 抚顺石油学院. SH/T 0684-1999 分子筛和氧化铝基催化剂中钯含量的测定 原子吸收光谱法[S]. 北京: 标准出版社, 1999.
- [5] 桂林矿产地质研究院. YS/T 835-2012 尾气净化用金属载体催化剂中铂钯铑量的测定 火焰原子吸收光谱法[S]. 北京: 标准出版社, 2012.
- [6] 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.
- [7] 林海山, 唐维学. 二次资源中贵金属分析方法最新应用[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 40-45.
Lin H, Tang W. Application of determination precious metals in secondary resources[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2011, 1(1): 40-45.
- [8] 张凤霞, 陈佑法, 张志刚, 等. 二次资源贵金属回收及检测方法进展[J]. 黄金科学技术, 2010, 18(4): 75-79.
Zhang F, Chen Y, Zhang Z, et al. Research progress in recovery and monitoring measure of noble metals from secondary resource[J]. Gold Science and Technology, 2010, 18(4): 75-79.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 徐莲, 沙娇, 黄瑶, 等. 火法富集汽车废催化剂浸出渣铑相样品的分解及其Pt、Pd、Rh的测定[J]. 贵金属, 2010, 31(3): 46-51.
Xu L, Sha J, Huang Y, et al. Dissolution of the sulfonium produced by pyro-concentration of the leaching residue of automobile exhausted catalysts and determination of Pt, Pd and Rh[J]. Precious Metals, 2010, 31(3): 46-51.