

ICP-AES 法测定碘化铑中的铑含量

杨晓滔, 王应进, 马 媛, 杨梅英, 李 青, 方 卫*

(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: 采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解样品除碘, 王水溶解铑, 以钇为内标, ICP-AES 准确测定碘化铑中的铑含量。考察了样品消解处理和测定的最佳条件, 并与硝酸六氨合钴重量法进行了比较, 两者测定结果基本相符。方法精密度(RSD) $<1\%$ ($n=11$), 加标回收率 99.00%~101.14%。方法快速、简便。

关键词: 分析化学; 碘化铑; ICP-AES; 内标法; 铑含量

中图分类号: O657.31, O614.82⁺² **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)04-0073-03

Determination of Rhodium in Rhodium Iodide by ICP-AES

YANG Xiaotao, WANG Yingjin, MA Yuan, YANG Meiyang, LI Qing, FANG Wei*

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

Abstract: An accurate quantitative analysis method of rhodium in rhodium iodide with inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) was established. The sample, after the oxidation removal of iodine with $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ and dissolving by aqua regia, was determined by ICP-AES using yttrium as an internal standard. The relative standard deviations (RSD) of the method was $<1\%$ ($n=11$) and the recovery was between 99.00%~101.14%. The method is accurate, rapid and simple compared with the classic hexaammine cobalt nitrate gravimetry.

Key words: analytical chemistry; rhodium content; rhodium iodide; ICP-AES; internal standard

碘化铑作为催化剂被广泛用于醋酸、醋酐、乙二醇等羰基合成反应中, 作为羰基合成的主催化剂。近年来随着醋酸醋酐工业的发展, 碘化铑应用越来越广泛, 用量也不断增加。由于铑价格昂贵, 其含量不仅直接影响到催化剂的催化效率, 也影响到催化剂的制造成本, 因此对三碘化铑中铑含量的准确测定具有重要的意义。

铑含量的测定方法主要有电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)^[1-2]、分光光度(UV-Vis)^[3-4]、重量法^[5]、X 射线荧光光谱(XRF)^[6]、原子吸收光谱(AAS)^[7]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法等^[8]方法。对高含量铑的测定主要采用硝酸六氨合钴重量法^[9-10]。该法准确度高, 是公认的标准方法, 但是操作过程繁琐、耗时, 对人员的技能水平要求较

高, 不利于企业提高生产效率, 也难于满足碘化铑催化剂的产品质量控制和快速贸易需求。ICP-AES 法快速、易操作, 如果准确度和精密度得到保证, 不失为常量铑测定的有效手段。

本文采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 湿法直接消解碘化铑样品, 提高了样品溶解速度; 同时, 采用内标法控制 ICP-AES 仪器波动, 以提高检测的精密度和准确度。

1 实验

1.1 试剂

氩气($\omega_{Ar}>99.99\%$); 盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$); 硝酸($\rho=1.24\text{ g/mL}$); 高氯酸($\rho=1.76\text{ g/mL}$)为分析纯; 王水: 3 体积的盐酸与 1 体积的硝酸混合, 用时现配。

收稿日期: 2015-03-25

基金项目: 云南省应用基础研究计划重点项目(2012FA006)。

第一作者: 杨晓滔, 男, 助理工程师, 研究方向: 贵金属分析化学。E-mail: 824363838@qq.com

*通讯作者: 方 卫, 女, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属分析化学。E-mail: fw930@ipm.com.cn

铑标准贮备溶液: 1000 $\mu\text{g/mL}$, 铑标准贮备溶液: 1000 $\mu\text{g/mL}$, 均为国家级有证标准溶液。

铑标准级差溶液(铑内标): 分取一定量的铑标准贮备溶液于 100 mL 容量瓶中, 各加入 1 mL 铑标准溶液, 配制成系列标准级差溶液(10% HCl)。铑的质量浓度分别为 0.0、25.0、50.0、100.0、200.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.2 仪器及工作条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 PE, 5300DV ICP-AES): 200 nm 处分辨率: 0.005 nm; 仪器稳定性(RSD) $\leq 1.5\%$ (间隔 6 min, 10 次测定)。

测定条件: 发生器功率 1.2 kW; 冷却气流量 15 L/min; 辅助气流量 0.8 L/min; 载气流量 0.2 L/min; 进样泵速 1.5 mL/min; 观测高度为线圈上方 15 mm; 积分时间 5 s; 分析线 Rh 343.489 nm、Y 371.029 nm。

1.3 实验方法

称取 0.05 g (精确至 0.0001g) 碘化铑样品于 300 mL 烧杯中, 加 10 mL 硝酸, 于电热板上加热至碘分解完全, 无明显黄棕色烟后, 取下, 冷却, 加 1 mL 高氯酸, 加热至冒浓烟, 取下, 冷却, 加 20 mL 王水溶解盐类至溶液清亮。取下冷却后转入 100 mL 容量瓶中, 加入铑内标溶液 1 mL, 用水稀释至刻度, 混匀。在选定的仪器条件下依次测定标准级差溶液和样品溶液的发射强度值, 计算得到铑含量。

2 结果与讨论

2.1 样品消解方式选择

比较了传统的消化罐溶解和 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 湿法消解 2 种方式对铑测定结果的影响。结果表明, 2 种溶样方法所测得的铑结果一致。但消化罐溶解时间超过 8 h, 而 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 湿法消解耗时仅约 2 h, 故选用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 湿法消解法。

2.2 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 样品消解条件

2.2.1 温度的选择

硝酸除碘过程中温度过高时碘蒸发, 可能带走较细的碘化铑颗粒, 会导致测定结果偏低。通过对不同消解温度的试验, 本实验选择的最佳消解温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.2 HClO_4 用量的选择

HClO_4 是一种强氧化性酸, 高浓度 HClO_4 与有机样品大面积接触时会引起爆炸。因此, 需在样品与硝酸充分反应完全后加入, 其用量选择比较关键。实验考察了不同 HClO_4 用量对 Rh 含量的影响表明: 加入 0.5 mL 时试样不能完全溶解, 加入 1.0~2.0 mL 时结果一致, 故选用 HClO_4 的用量为 1 mL。

2.3 测定条件的选择

2.3.1 分析线的选择

铑常用分析谱线有 343.489、369.236、233.477、252.053 nm。其中, 343.489 nm 谱线具有光谱干扰小、基体效应小、基体背景值对其强度值影响甚微等特点。试验利用仪器自动扣除背景。从仪器显示的谱线轮廓可清楚看出背景扣除后均无干扰。

2.3.2 校准曲线的线性

以浓度为 0.0、25.0、50.0、100.0、200.0 $\mu\text{g/mL}$ 的铑标准工作溶液, 按仪器操作条件, 在波长 343.489 nm 处测定发射光谱强度, 绘制校准曲线, 结果表明铑浓度在 0~200 $\mu\text{g/mL}$ 范围内与强度呈良好的线性关系, 线性相关系数大于 0.99999。

2.3.3 加内标与不加内标的精密度对比

平行分取 10 份制备好的试液, 其中 5 份各加入 1 mL 铑标准溶液, 另外 5 份不加铑标准溶液, 于选定的仪器条件下进行测定, 结果列于表 1。从表 1 可见, 加内标后的测定精密度更好。

表 1 加内标与不加内标的铑测定结果对比

Tab.1 Comparison of rhodium determination results with and without internal standard

项目	未加内标	加内标
Rh/%	20.35, 20.44, 20.46, 19.79, 20.12	20.19, 20.13, 20.05, 20.04, 20.01
平均值/%	20.23	20.08
RSD /%	1.39	0.37

2.4 加标回收实验

平行称取碘化铑样品 2 份, 加入不同量的铑标准溶液, 按样品处理程序进行溶解, 按选定条件进行测定, 结果列于表 2。由表 2 可见, 样品中加入 79~105 $\mu\text{g/mL}$ 铑标准, 回收率为 99.00%~101.14%。

表 2 加标回收实验

Tab.2 Recovery of standard addition

序号	试液中铑/ ($\mu\text{g/mL}$)	加入铑标准/ ($\mu\text{g/mL}$)	测得铑标准/ ($\mu\text{g/mL}$)	回收率/%
1 $^{\#}$	104.84	79.01	184.5	100.82
2 $^{\#}$	103.16	75.06	178.9	100.91
3 $^{\#}$	104.94	75.20	181.0	101.14
4 $^{\#}$	103.68	79.01	181.9	99.00
5 $^{\#}$	100.08	105.35	205.0	99.06
6 $^{\#}$	102.96	99.98	203.1	100.16
7 $^{\#}$	107.51	100.03	207.6	100.05
8 $^{\#}$	99.41	105.35	204.1	99.37

2.5 ICP-AES 法与硝酸六氨合钴重量法结果比较

平行称取 11 份碘化铑样品进行消解、测定。并与硝酸六氨合钴重量法进行比对。结果见表 3。

表 3 不同方法测定结果对比

Tab.3 Comparison of different determination method		
项目	ICP-AES	重量法
Rh/%	19.78 ,19.76, 19.75, 19.82,	19.73, 19.75,
	19.84, 19.79, 19.76, 19.80,	19.76, 19.75,
	19.82,19.85, 19.84	19.71, 19.70
平均值/%	19.80	19.73
RSD/%	0.18	0.13

由表 3 可见，ICP-AES 法测定平均值比重量法仅相对偏高 0.3%，精密度(RSD)相当，可以满足碘化铑样品中铑量测定准确度的要求。由于 ICP-AES 法具有分析流程短、速度快的优点，适用于生产过程质量控制。

3 结论

采用 HNO₃-HClO₄ 湿法消解对碘化铑样品进行处理，ICP-AES 法测定碘化铑样品中的铑。样品处理和测定条件为：

(1) 样品消解：采用 HNO₃-HClO₄ 湿法在 150℃ 下消解除碘，加 1 mL 高氯酸冒烟，王水溶解铑。

(2) ICP-AES 测定：以钯为内标，采用 ICP-AES 法测定含量 20% 的碘化铑样品，相对标准偏差<1%，加标回收率为 99.00%~101.14%，检测结果能满足碘化铑中铑含量测定要求。本法具有分析流程短，速度快的优势，可应用于生产分析。

参考文献：

[1] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京：化学工业出版社，2007.

[2] 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的铑[J]. 理化检验 B: 化学分册, 2011, 47(5): 525-527.

Li Fen, Zhou Xilin. ICP-AES determination of rhodium in Pt-Rh alloy[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2011, 47(5):525-527.

[3] 李振亚，马媛，洪英，等. 汽车尾气净化催化剂中 Pt、Pd、Rh 含量的测定[J]. 贵金属, 2001, 22(2): 28-33.

Li Zhenya, Ma Yuan, Hong Ying, et al. Determination of trace Pt, Pd and Rh in automobile exhaust-gas purifying catalysts[J]. Precious Metals, 2001, 22(2): 28-23.

[4] 贵研铂业股份有限公司. GB/T 23519-2009 贵金属催化剂化学法分析方法 汽车尾气净化催化剂中铂、钯、铑的测定 分光光度法[S]. 北京：中国国家标准化管理委员会, 2009.

[5] 肖耀坤，张峰，刘振华，等. 电镀液中铑含量的不同分析方法[J]. 化工学报, 2006, 57(1): 66-70.

Xiao Yaokun, Zhang Feng, Liu Zhenhua, et al. Different analytical methods to determine rhodium in plating solution[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2006, 57(1): 66-70.

[6] 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(1): 19-20.

Wei Xiaojuan, Liu Qiuxiang, Pan Jianming, et al. Hydrogen reduction method determination of rhodium in triiodide rhodium content[J]. Zhejiang Metallurgy, 2012(1): 19-20.

[7] 马媛，甘健壮，李楷中，等. 原子吸收法测定镀铑铜丝废料中的铑[J]. 贵金属, 2008, 29(3): 37-39.

Ma Yuan, Gan Jianzhuang, Li Kaizhong, et al. Atomic absorption method for determination of rhodium in rhodium plating copper wire scrap[J]. Precious Metals, 2008, 29(3): 37-39.

[8] 施意华，靳晓珠，熊传信，等. 铑镍试金富集-电感耦合等离子质谱法测定地质样品中金铂钯铑铱钌[J]. 矿产与地质, 2009, 23(1): 92-95.

Si Yihua, Jin Xiaozhu, Xiong Chuanxin, et al. Nickel matte tries gold enrichment-inductively coupled plasma mass spectrometry determination of gold platinum rhodium palladium in geological samples iridium ruthenium[J]. Mineral Resources and Geology, 2009, 23(1): 92-95.

[9] 贵研铂业股份有限公司. YS/T 561-2009 贵金属合金化学分析方法 铂铑合金中铑量的测定 硝酸六氨合钴重量法[S]. 北京：中华人民共和国工业和信息化部，2009.

[10] 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 Binzhi, Yuan Jianliang. Octylic acid digestion of rhodium catalyst and the determination of rhodium content[J]. Precious Metals, 2013, 34(3): 66-68.