

密闭消解-光度法测定乙醇胺羟基铂中的铂含量

沙 娇, 杨冬霞, 徐 莲, 黄 瑶, 李 权, 赵 力, 毕向光, 钱海富, 赵云昆*

(昆明贵研催化剂有限责任公司 贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室, 昆明 650106)

摘 要: 采用密闭法进行乙醇胺羟基铂的消解, 用氯化亚锡光度法进行样品中铂的测定。实验表明, 在 160℃ 聚四氟乙烯密闭消解罐中, 用 12 mL HNO_3 -3 mL H_2O_2 经 6 h 可消解 3 mL 样品; 在盐酸介质中, Pt(IV) 与 SnCl_2 反应生成稳定的橙黄色络合物, 在波长 403 nm 处进行分光光度法测定, 铂量在 0~20 mg/L 范围内符合朗伯-比尔定律。对乙醇胺羟基铂样品中 35.82~42.55 g/L 铂进行测定, 相对标准偏差(RSD)和样品加标准回收率分别为 0.072%~0.11% 和 99.3%~102.8%, 与电流滴定法和氯铂酸铵重量法的测定结果吻合。

关键词: 分析化学; 乙醇胺羟基铂; 铂; 消解方法; 分光光度法

中图分类号: O657.32, O652.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)01-0047-04

Determination of the Content of Platinum in Ethanol Amine Hydroxyl Platinum by Sealed Digestion and Spectrophotometry

SHA Jiao, YANG Dongxia, XU Lian, HUANG Yao, LI Quan,

ZHAO Li, BI Xiangguang, QIAN Haifu, ZHAO Yunkun*

(State-Local Joint Engineer Laboratory of Precious Catalytic Technology and Application,

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

Abstract: Using the sealed digestion method of ethanolamine hydroxyl platinum, and content of platinum in sample was determined by SnCl_2 spectrophotometry. The results showed that 3 mL ptoctanoate tlimer sample could be digested completely with 12 mL HNO_3 and 3 mL H_2O_2 at 160℃ in a PTFE Jar for 6 h. In hydrochloric acid medium, Pt(IV) - SnCl_2 forms a orange stable complex with stannous chloride. The platinum sample was determined by spectrophotometry at the wavelength of 403 nm, the result shows Beer's Law is obeyed in the range of 0~20 mg/L. The samples of hydroxyl ethanolamine platinum were determined for Pt content from 35.8~42.55 g/L, the relative standard deviations (RSD) and the recoveries of standard addtion are 0.072%~0.11% and 99.3%~102.8%, respectively. The result is coincided with that of the amperometric titration and ammonium chloroplatinate gravimetry.

Key words: analytical chemistry; ethanolamin ehdroxyl platinum; platinum; digestion methods; spectrophotometry

铂类化合物在化工、医药、电子等领域中具有广泛的应用^[1], 乙醇胺羟基铂 $[(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{OH})_6]$ 可作为前驱体, 用于多种汽车催化剂的制备, 在化工和催化剂行业有着重要的作用。铂是催化剂中的活性成分, 准确测定乙醇胺羟基铂中的铂

含量对催化剂产品质量的保证和生产工艺的控制具有重要意义。

乙醇胺羟基铂是金属有机化合物, 具有很强的稳定性, 故其的样品处理成为贵金属分析中费时和困难的一环^[2-3]。其常规分解方法需反复加入

收稿日期: 2015-06-25

第一作者: 沙 娇, 女, 工程师, 研究方向: 贵金属分析研究。E-mail: shajiaoli@163.com

*通讯作者: 赵云昆, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 贵金属技术研究。E-mail: yunkunzhao@163.com

H₂SO₄、HClO₄，高温发烟破坏有机物，样品处理过程中消耗试剂量大，排放的气体对环境污染较大，且处理过程中随时需要有人照看^[4-5]。文献[6]采用 HNO₃-H₂O₂ 密闭消解辛酸铑催化剂，样品分解完全、操作简便、消耗试剂量少和对环境污染小。

测定铂含量的方法较多，如适合于催化剂中微量和低含量铂的分光光度法(UV-Vis)^[7]、原子吸收法(AAS)^[8]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[9]等，适合于化合物和合金中常量铂测定的高锰酸钾电流滴定法^[10-11]、氯铂酸重量法^[12]等。但针对组成单一的乙醇胺羟基铂，上述方法过程冗长，手续繁琐。而采用氯化亚锡水相分光光度法操作简便，铂的测定量大，已用于氯铂酸、硅铝载体催化剂中铂的测定^[13-14]。

本文采用密闭酸消解法进行乙醇胺羟基铂的消解，以氯化亚锡水相分光光度法测定铂含量，比较了不同分解法对样品的分解影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

紫外-可见分光光度计(UV2450 型，日本岛津)；聚四氟乙烯压力溶样罐(30 mL)；电热鼓风干燥箱(GZX-9246MBE 型，上海博讯实业有限公司医疗设备厂)。

铂标准溶液($\rho_{\text{Pt}}=100 \mu\text{g/mL}$)。盐酸(HCl)；硝酸(HNO₃)；高氯酸(HClO₄)；过氧化氢(H₂O₂，30%)；氯化亚锡溶液($c(\text{SnCl}_2)=1 \text{ mol/L}$ ，3.6 mol/L HCl 介质)，用时现配；NaCl 溶液($\rho_{\text{NaCl}}=250 \text{ g/L}$)。所用试剂均为分析纯，水为纯水。

实验所用乙醇胺羟基铂为溶液样品，由昆明贵研催化剂有限责任公司提供。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的消解

移取 2.00 mL 样品于聚四氟乙烯压力溶样罐中，加入 12 mL HNO₃、3 mL H₂O₂，旋紧盖子，于 160℃ 烘箱中消解 6 h。取出，冷却，拧开盖子，将试液转移到 300 mL 烧杯中，加 2 mL NaCl 溶液，低温蒸发至湿盐状，并用盐酸赶除氮氧化物 3 次。加 10 mL HCl，转入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

1.2.2 显色测定

取 1.00 mL 待测溶液于 50 mL 容量瓶中，加入 12.5 mL HCl，加 5 mL SnCl₂ 溶液，用水稀释至刻度，

混匀，静置 1.5 h。转入 10 mm 比色皿中，以试剂空白为参比，在 403 nm 波长处，测定试液吸光度，从工作曲线上查得铂量。

2 结果与讨论

2.1 密闭消解条件的选择

2.1.1 试剂用量的选择

于一定温度、时间条件下，改变 HNO₃-H₂O₂ 的比例(1:1、2:1、3:1、4:1、5:1 和 1:2、1:3、1:4、1:5)，对样品($\rho_{\text{Pt}}=42.38 \text{ g/L}$)进行消解试验。结果表明，12 mL HNO₃-3 mL H₂O₂(4:1)至少可消解 3 mL 化合物；当消解温度为 160℃、时间为 6 h 时样品消解完全，测得 $\rho_{\text{Pt}}=42.35 \text{ g/L}$ 。选择消解试剂为 12 mL HNO₃-3 mL H₂O₂。

2.1.2 消解时间的选择

移取 2.00 mL 样品于聚四氟乙烯压力罐中，加入 12 mL HNO₃-3 mL H₂O₂，旋紧盖子，置于 160℃ 烘箱中，消解 4、6、8、12 h。测定结果表明，消解时间 > 4 h 时，有机物消解完全，测得 $\rho_{\text{Pt}}=42.35 \text{ g/L}$ ，选择消解时间为 6 h。

2.2 密闭消解法与其它分解法的比较

H₂O₂ 消解法消解样品，处理样品量小，铂的测定结果明显偏低，且重现性差；采用 H₂SO₄-HClO₄ 溶解法，结果准确且重现性好，但方法处理样品量小，需经高温发烟和反复加入试剂处理，工作气氛差；而 HNO₃-H₂O₂ 密闭消解法处理样品量大，结果准确且重现性好，操作简单，所耗试剂量小，对环境污染小，适合作为乙醇胺羟基铂的消解方法。

2.3 测定 Pt 的条件

2.3.1 吸收光谱的选择

Pt(IV)-SnCl₂ 为橙黄色络合物，实验所得 Pt(IV)-SnCl₂ 和试剂空白的紫外-可见吸收光谱如图 1 所示。

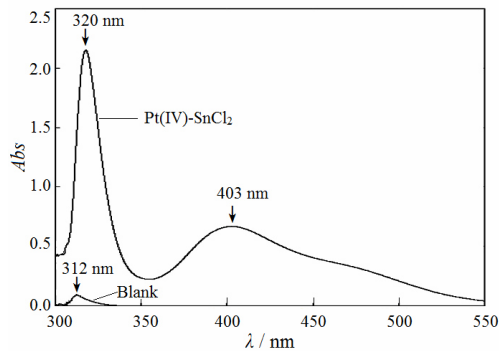


图 1 Pt(IV)-SnCl₂ 的紫外-可见吸收光谱

Fig.1 UV-Vis absorption spectrometry of Pt(IV)-SnCl₂

由图 1 可见，虽然在 320 nm 处有最大吸收峰，但此峰受到试剂空白光谱的干扰。为避免空白干扰，选择铂的测定波长为 403 nm，表观摩尔吸光系数为 $4.59 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.3.2 盐酸浓度影响

实验表明，盐酸酸度对溶液吸光度有影响。当盐酸浓度为 3~4 mol/L，吸光度值最大且稳定，测得样品铂含量为 42.35 g/L。选择酸浓度为 3~4 mol/L。

2.3.3 氯化亚锡溶液用量的影响

实验表明，显色剂氯化亚锡用量对溶液吸光度

有影响。对 50 mL 试液，当氯化亚锡溶液加入量在 4~8 mL 时，溶液吸光度最大且恒定，测得样品铂含量为 42.35 g/L。选择氯化亚锡溶液加入量为 5 mL。

2.3.4 显色放置时间的选择

实验结果表明，Pt(IV)-SnCl₂ 络合物的吸光度随时间延长而增大。加入显色剂氯化亚锡反应 1 h 后，测得吸光度最大且恒定，测得样品铂含量为 42.35 g/L。选择显色放置时间为 1.5 h。

2.3.5 校准曲线

分别移取 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 铂标准溶液于 50 mL 容量瓶中，按 1.2.2 的操作测定标准溶液吸光度，以铂量为横坐标，相应的吸光度值为纵坐标，绘制校准曲线。结果表明，铂量在 0~20 mg/L 范围内服从比耳定律。

2.3.6 方法准确度实验

准确移取一定量乙醇胺羟基铂样品($\rho_{\text{Pt}}=42.38 \text{ g/L}$)，按 1.2.1 方法进行消解后，定容至 100 mL 容量瓶中，分取一定体积于 50 mL 容量瓶中，加入一定量铂标准溶液，按 1.2.2 进行测定，由表 2 结果可知，铂的加标回收率为 99.3%~102.8%。

表 2 加标回收试验

Tab.2 Recovery of standard addition

试液铂含量/mg	铂加入量/mg	测得铂量/mg	回收率/%
0.280	0.600	0.894	102.3
0.224	0.600	0.821	99.5
0.321	0.600	0.938	102.8
0.342	0.400	0.737	99.3
0.308	0.400	0.711	100.4

2.4 实际样品分析及方法对比

按照实验方法对乙醇胺羟基铂样品中的铂含量进行测定，并与高锰酸钾电流滴定法、氯铂酸铵重量法结果进行对比，结果列于表 3。

表 3 样品

重量法测定结果吻合。

3 结论

本文采用密闭法进行乙醇胺羟基铂的消解, 用氯化亚锡光度法进行样品中铂的测定。结果表明:

1) 在 160℃ 聚四氟乙烯密闭消解罐中, 用 12 mL $\text{HNO}_3 \sim 3 \text{ mL H}_2\text{O}_2$ 经 6 h 可消解 3 mL 样品。

2) 在盐酸介质中, 用氯化亚锡光度法于 403 nm 处测定, 铂量在 0~20 mg/L 范围内符合朗伯-比尔定律。

采用本法对乙醇胺羟基铂样品中 35.82~42.55 g/L 的铂进行测定, 相对标准偏差(RSD)和样品加标回收率分别为 0.072%~0.11%和 99.3%~102.8%, 与电流滴定法和氯铂酸铵重量法测定结果吻合。密闭消解-光度法测定试剂用量少、环境污染小, 操作简便、快速, 可满足生产分析的要求。

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, 2006: 49-53.
- [2] 朱利亚, 胡秋芬, 刘云, 等. 微波消解技术在分析难处理贵金属及其物质中铑、铱、铂、钯的研究与应用[J]. 冶金分析, 2005, 25(5): 11-14.
ZHU L Y, HU Q F, LIU Y, et al. Research and application of microwave- assisted digestion technique for analysis of Rh, Ir, Pt, Pd in difficultly decomposed precious metals and their materials[J]. Metallurgical analysis, 2005, 25(5): 11-14.
- [3] MA Y H, PENG Y F, ZHU L Y, et al. Solid phase extraction and spectrophotometric determination of gold with 5-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)-rhodanine as chromogenic reagent[J]. South African journal of chemistry, 2005, 58: 116-119.
- [4] 朱利亚, 杨光宇, 刘云, 等. 微波消解技术在难处理贵金属(铂)化合物分析中的应用[J]. 分析科学学报, 2005, 21(6): 627-629.
ZHU L Y, YANG G Y, LIU Y, et al. Application of microwave-assisted digestion technique for platinum analysis in difficultly decomposed compounds of precious metals[J]. Journal of analytical science, 2005, 21(6): 627-629.
- [5] 李青. 炭载铂族金属催化剂中铂、钯、铑、钌的化学分析进展[J]. 贵金属, 2015, 36(4): 88-93.
LI Q. Advances in chemical analysis of Pt, Pd, Rh and Ru in PGM catalysts supported on carbon[J]. Precious metals, 2015, 36(4): 88-93.
- [6] 易秉智, 袁建良. 辛酸铑催化剂的消解及铑含量的测定[J]. 贵金属, 2013, 34(3): 66-68.
YI B Z, YUAN J L. The digestion of rhodium octanoate dimer catalyst and determination of Rh[J]. Precious metals, 2013, 34(3): 66-68.
- [7] 贵研铂业股份有限公司, 贵研催化剂有限公司. 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: GB/T 23277-2009[S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2009.
- [8] 单玲, 李俊花, 刘树文, 等. 用原子吸收光谱法测定催化剂中的铂[J]. 石油大学学报, 2004, 28(6): 120-122.
SHAN L, LI J H, LIU S W. et al. Determination of platinum in catalyst by atomic absorption spectrometry[J]. Journal of China university of petroleum, 2004, 28(6): 120-122.
- [9] 杨红晓, 张林群. ICP-AES 法测定活性炭负载型催化剂中铂镍的含量[J]. 应用化工, 2010, 39(11): 1778-1779.
YANG H X, ZHANG L Q. Analysis Pt Ni content in active carbon support catalysts by ICP-AES[J]. Applied chemical industry, 2004, 28(6): 120-122.
- [10] 贵研铂业股份有限公司. 贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法: GB/T 15072.3-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [11] 朱利亚, 陈云江, 赵辉. 微波消解和精密电流滴定法测定铂类化合物中的铂含量[J]. 贵金属, 2007, 28(3): 51-55.
ZHU L Y, CHEN Y J, ZHAO H, et al. Determination of platinum content in platinum compounds using microwave digestion and micro electricity titration method[J]. Precious metals, 2007, 28(3): 51-55.
- [12] 国家首饰质量监督检验中心. 铂合金首饰 铂钯含量的测定 氯铂酸铵重量法和丁二酮肟重量法: GB/T 19720.3-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [13] 王敏, 凌凤香. Pt/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂中铂含量测定的方法[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44(1): 17-19.
WANG M, LING F X. Determination of platinum in Pt/SiO₂-Al₂O₃ catalyst[J]. Physical testing and chemical analysis part B: chemical analysis, 2008, 44(1): 17-19.
- [14] 金珊, 吕娟, 谢莉. 分光光度法测定铂-铈催化剂中铈含量[J]. 分析实验室, 1999, 18(6): 42-45.
JIN S, LÜ J, XIE L. Spectrophotometric determination of rhenium in Pt-Re catalysts[J]. Analytical laboratory, 1999, 18(6): 42-45.