

## ICP-AES 测定等离子熔炼合金中的铂、钯和铑

刘伟, 刘文\*, 金云杰, 林波, 罗仙, 鲁俊余, 姚艳波, 马王蕊, 崇彪  
(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:** 建立了一种以碱熔-碲共沉淀分离、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测定等离子熔炼合金样品中铂、钯和铑含量的方法。研究了样品处理和测定条件。结果表明, 样品与过氧化钠混匀, 在 730℃ 马弗炉中保温 25 min 后, 熔融物可用稀盐酸完全浸出; 在盐酸介质中, 加入碲溶液和二氯化锡溶液微沸 30 min, 所得铂、钯和铑共沉淀充分; 在选定条件下, 对铂、钯和铑含量为 0.5~7.0、2.0~40.2 和 0.2~7.0 g/kg 的样品, 测定相对标准偏差(RSD)分别为 0.44%~1.52%、0.58%~1.06%和 0.61%~1.98%, 加标回收率分别为 99.4%~101%、99.1%~100.5%和 98.3%~101%。

**关键词:** 分析化学; 碱熔; 共沉淀; ICP-AES; 等离子熔炼; Fe-PGM 合金; 铂; 钯; 铑  
**中图分类号:** O655.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)02-0072-07

### Determination of Pt, Pd and Rh Contents in Plasma Smelting Alloy by ICP-AES

LIU Wei, LIU Wen\*, JIN Yunjie, LIN Bo, LUO Xian, LU Junyu, YAO Yanbo, MA Wangrui, CHONG Biao  
(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., State Key Laboratory Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** An ICP-AES method was established for determination of platinum, palladium and rhodium contents in the Fe-PGM alloy produced from plasma smelting process. Prior to ICP-AES measurements, the alloy was first pretreated by alkali fusion and then by tellurium co-precipitation separation. The conditions for the sample preparation and determination were investigated and optimized. When the alloy was fused with sodium peroxide in the muffle furnace at 730℃ for 25 min, the resulting melt could fully be dissolved in diluted hydrochloric acid. Slightly boiling the solution for 30 min after the addition of the tellurium reagent and SnCl<sub>2</sub> would enhance the precipitation of platinum, palladium and rhodium. Under given conditions and for the Fe-PGM alloy containing 0.5~7.0 Pt, 2.0~40.2 Pd, and 0.2~7.0 Rh in g/kg unit, RSD ( $n=7\sim9$ ) and the recovery of standard addition were found to be 0.44%~1.52%, 99.4%~101% for Pt, 0.58%~1.06%, 99.1%~100.5% for Pd, and 0.61%~1.98%, 98.3%~101% for Rh, respectively.

**Key words:** analytical chemistry; alkali fusion; coprecipitation; ICP-AES; plasma smelting; Fe-PGM alloy; platinum; palladium; rhodium

铂、钯和铑是用于汽车尾气净化催化剂中促使尾气排放物 CH<sub>4</sub>、CO 和 NO<sub>x</sub> 充分转化为无害成分的关键材料。报废的汽车尾气净化催化剂是重要的铂族金属(PGM)二次资源, 被称为“可循环再生的铂矿”。采用等离子熔炼技术<sup>[1]</sup>从二次资源中富集铂

族金属, 回收率达到 97%以上, 处理量大且污染小, 环境友好, 物料适应性广。等离子熔炼富集产物 Fe-PGM 合金中, 铁占 80%~90%、硅 1%~10%, 铂 0.05~1%、钯 0.2%~5%、铑 0.03%~1%, 此外还含有少量的锆、铈、磷和碳, 进一步精炼提纯后可生

收稿日期: 2016-08-31

基金项目: 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室项目(SKL-SPM-201541)、云南省地方标准制修订项目(DBZD-054-2015)。

第一作者: 刘伟, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属分析应用与研究。Email: liuweiyinkm@sina.com

\*通讯作者: 刘文, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金研究与生产。Email: hxt1130@163.com

产出海绵铂、海绵钯和铑粉产品。

Fe-PGM 合金的价值较高,铂、钯和铑含量的测定结果是 Fe-PGM 合金物料公平、公正交易的重要参考,同时也是生产过程中考察金属平衡的重要依据。因此,准确分析 Fe-PGM 合金中的铂、钯和铑含量具有十分重要的意义。对铂族金属的分析要求<sup>[2]</sup>,随着分析对象的变化和含量的不同,以及共存元素的复杂程度而有所区别。如含量>20%的铂族金属分析,相对允许差要求 $\leq 0.5\%$ ,通常采用重量法或容量法;含量 5%~20%时,相对允许差要求 $\leq 1\%$ ,常用容量法;含量 1%~5%时,相对允许差要求 $\leq 2\%$ ,可用容量法或仪器分析法。当含量<1%时,往往需要先分离铂族金属,再用仪器测定。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)具有多元素快速测定、较宽的线性范围、良好的精密度和检出限等优点,较原子吸收光度法和紫外可见分光光度法在铂族金属分析中应用更普遍、适用,应用于中低含量铂族金属多元素同时测定的研究报道<sup>[3-11]</sup>较多。由于 Fe-PGM 合金中铂、钯和铑含量范围的特殊性,重量法或容量法难以适用;原子吸收光度法和紫外可见分光光度法的线性范围相对较窄,且只能单元素逐个进行测定。采用 ICP-AES 法同时测定铂、钯和铑是最佳选择。

由于高温熔炼所得 Fe-PGM 合金抗腐蚀强,即使采用多种组合强酸、在高温高压下长时间溶解,均不能完全溶解样品。因此,本文对碱熔处理 Fe-PGM 合金样品进行了研究,考虑到碱熔后所得溶液共存元素干扰,盐效应严重,进一步研究了碲共沉淀分离富集铂、钯和铑的方法,使所得试液可用 ICP-AES 准确测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及设备

电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司 Optima 7000 DV 型 ICP-AES):中阶梯光栅+高紫外灵敏度  $\text{CaF}_2$  棱镜,光谱范围:160~900 nm,200 nm 处分辨率为 0.003 nm;振动盘式研磨仪(德国莱驰公司 RS200);马弗炉(上海意丰电炉有限公司 YFX 2/12 Q-GC);高铝坩埚(容积 30 mL);G3 玻砂漏斗(容积 60 mL)。

### 1.2 试剂及标准

过氧化钠、盐酸、盐酸(1+9)、硝酸等试剂均为分析纯,水为纯水。碲溶液(2.5 mg/mL,20%盐酸);

二氯化锡溶液(1 mol/L,30%盐酸)。铂标准贮存溶液、钯标准贮存溶液、铑标准贮存溶液[(1000  $\mu\text{g/mL}$ ,10%盐酸),国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院,国家标准溶液]。Fe-PGM 合金试验样:HF-23-150709-6(推荐值:铂 3.814 g/kg,钯 38.92 g/kg,铑 6.927 g/kg)。氩气(纯度不小于 99.99%)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 试样分解

样品研磨至 150 目,称取约 0.25 g 试样于高铝坩埚中,加入约 3 g 过氧化钠,搅拌,再覆盖约 2 g 过氧化钠,于 730℃马弗炉中熔融 25 min。取出,冷却。将高铝坩埚置于 400 mL 烧杯中,加 100 mL 水,盖上表面皿,放置至反应停止后,加入 40 mL 盐酸,用少量盐酸(1+9)洗净高铝坩埚内、外壁,置于电炉上加热至溶液清亮。

#### 1.3.2 碲共沉淀分离

加入 20 mL 碲溶液,加热至微沸,滴加 8 mL 二氯化锡溶液,盖上表面皿,保持微沸约 30 min,至沉淀絮凝,溶液清亮。取下,用水吹洗表面皿,用玻砂漏斗过滤,用水洗涤烧杯及沉淀各 3~5 次,弃去滤液。用 10 mL 热盐酸与硝酸混合酸溶解沉淀于原烧杯中,用水洗涤漏斗 3~5 次,洗涤液接于原烧杯中,盖上表面皿,低温蒸至湿盐状。取下,用水吹洗表面皿,加 20 mL 盐酸,转入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

#### 1.3.3 测定

待 ICP-AES 仪器运行稳定后,选择射频功率 1.2 kW、载气流速 0.2 L/min、保护气流速 0.8 L/min、冷却气流速 15 L/min、进样速率 1.5 mL/min、分析线波长为 Pt 265.945 nm、Pd 340.485 nm、Rh 343.489 nm。径向观测、预燃时间 30 s、积分时间 5 s、积分 2 次取平均值。

在上述选定的条件下,分别用配制好的混合标准工作溶液(铂和钯浓度均为 0.50、5.0、20.0 和 50.0 mg/L,铑浓度为 0.25、2.5、10.0 和 25.0 mg/L)进行标准化,测试分析试液,根据标准工作曲线自动进行数据处理并输出铂、钯和铑的测定浓度,再计算得出铂、钯和铑的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品分解方法的选择

铂族金属样品常用的溶解方法有酸溶和碱熔 2 种方式。实验研究对比了 Fe-PGM 合金样品的 4 种

分解方法: 1) 常压下王水加热溶解 6 h; 2) 消化罐盐酸-双氧水 150℃ 密闭消解 12 h; 3) 盐酸溶解+余渣碱熔; 4) 碱熔。

实验现象表明, 方法 1) 和 2) 均有黑色不溶渣, 不能使 Fe-PGM 合金样品充分溶解; 方法 3) 采用酸溶与碱熔相结合, 能将样品完全溶解, 但是样品分解耗时 6 h 以上, 处理流程过长, 操作繁琐。

采用方法 4), 在一般的碱熔条件下(700℃ 保温 15 min) 进行试验, Fe-PGM 合金熔融不完全。为此进行了提高温度、延长时间的熔融条件试验。称取 3 g 过氧化钠和 0.25 g 试样, 于高铝坩埚搅拌均匀, 再覆盖约 2 g 过氧化钠, 置于马弗炉中, 分别在 700、715、730、745、760、775℃ 下保温 25 min, 冷却。熔融物以水和盐酸浸出。从实验现象可以看出, 730℃ 以下熔融, 浸出后有不溶渣, 熔融不完全; 730℃ 熔融, 样品分解完全, 坩埚腐蚀轻微; 745℃ 以上, 熔融物会爬壁溢出, 对坩埚腐蚀较明显。最终选定样品熔融条件为 730℃ 保温 25 min。

## 2.2 样品量的选择

样品磨制到粒度 0.1 mm (150 目), 物料均匀性和样品代表性满足取样和分析要求<sup>[12]</sup>。依据切乔特经验公式  $Q \geq Kd^2$  (均匀性系数 K 取 0.02), 计算得到最低称样量  $Q$  为 0.2 g。

以 Fe-PGM 合金 HF-23-150709-6 为试验材料, 分别称取 0.1、0.2、0.3 和 0.4 g, 各做 3 份平行样, 按实验方法处理后测定铂、钯和铑, 结果列于表 1。

表 1 试样量实验结果 ( $n=3$ )

Tab.1 The experimental results of sample weights ( $n=3$ )

| 样量/g | 元素 | 平均值/(g/kg) | RSD/% | 较推荐值/% |
|------|----|------------|-------|--------|
| 0.1  | Pt | 3.797      | 1.8   | -0.45  |
|      | Pd | 38.93      | 1.3   | 0.03   |
|      | Rh | 6.909      | 1.5   | -0.26  |
| 0.2  | Pt | 3.831      | 0.64  | 0.45   |
|      | Pd | 38.88      | 1.2   | -0.10  |
|      | Rh | 6.937      | 0.64  | 0.14   |
| 0.3  | Pt | 3.815      | 0.82  | 0.03   |
|      | Pd | 38.89      | 1.2   | -0.08  |
|      | Rh | 6.913      | 0.78  | -0.20  |
| 0.4  | Pt | 3.769      | 1.0   | -1.18  |
|      | Pd | 38.62      | 1.1   | -0.77  |
|      | Rh | 6.886      | 0.83  | -0.59  |

由表 1 可知, 称样量 0.1 g 时, 铂、钯和铑结果

的相对标准偏差(RSD)接近 2%; 称样量 0.4 g 时, RSD 接近 1%, 但测定结果较推荐值偏低, 主要原因是称样过多不利于熔解和碲富集; 称样量少虽然有利于熔解和碲富集, 但是不能低于最低取样量。称样量取 0.2~0.3 g 时, 铂、钯和铑相对误差-0.20%~0.45%, RSD 接近 1%。为兼顾测定工作曲线的线性范围, 选择试样量为 0.25 g。

## 2.3 碲共沉淀分离铂、钯和铑的条件

碲共沉淀分离富集微量贵金属报道较多, 但是对于较高含量的铂、钯和铑的分离研究较少。文献[13]报道的碲共沉淀介质为 4~5 mol/L 的盐酸体系, 加入 10 mL 碲溶液(2.5 mg/mL)和 4 mL 二氯化锡溶液(1 mol/L), 加热微沸 30 min, 低于 5000 μg 铂、钯和 2000 μg 的铑的回收率均大于 98%。

本文考察了在 4 mol/L 的盐酸体系中, 更高含量的铂、钯和铑的碲共沉淀回收率。分别加入铂、钯各 10000 μg、铑 5000 μg, 设定 30 min 和 60 min 的共沉淀时间, 分别加入不同量的碲溶液和二氯化锡溶液, 处理后测定, 计算铂、钯和铑的回收率, 结果列于表 2。

表 2 不同碲共沉淀条件下铂、钯和铑的回收率

Tab.2 Recovery of platinum, palladium and rhodium under different Te co-precipitation conditions

| 共沉淀<br>时间/min | 碲溶液<br>体积/mL | 二氯化锡<br>体积/mL | 回收率/% |       |      |
|---------------|--------------|---------------|-------|-------|------|
|               |              |               | Pt    | Pd    | Rh   |
| 30            | 10           | 4             | 98.4  | 99.8  | 90.8 |
|               | 15           | 6             | 99.4  | 99.6  | 94.8 |
|               | 20           | 8             | 99.6  | 100.3 | 98.8 |
| 60            | 10           | 4             | 98.9  | 99.5  | 92.8 |
|               | 15           | 6             | 99.2  | 99.4  | 96.5 |
|               | 20           | 8             | 99.4  | 99.7  | 99.0 |

由表 2 可知, 10 mL 碲溶液和 4 mL 的二氯化锡溶液, 保持微沸 30 min, 铂、钯的回收率大于 98%, 铑的回收率 90%, 碲溶液和二氯化锡溶液分别增加至 1.5 倍和 2 倍时, 铑的回收率接近 95%和 99%; 共沉淀时间增加至 60 min 时, 在 3 种不同的试剂用量下, 铑的回收率均有一定的提高。根据实验结果, 本文选择的共沉淀条件为: 4 mol/L 的盐酸介质, 20 mL 碲溶液, 加热至微沸, 滴加 8 mL 二氯化锡溶液, 保持微沸 30 min。

根据 Fe-PGM 合金中的钯含量高、铂和铑含量低的实际情况, 加入钯 25000 μg, 铂、铑各 5000 μg,

在选定条件下进行共沉淀分离实验, 铂、钯和铑的回收率列于表 3。

从表 3 可知铂、钯和铑的共沉淀分离回收率均大于 98.5%, 表明此共沉淀条件应用于 Fe-PGM 合金中铂、钯和铑的分离, 回收率高, 满足分析要求。

#### 2.4 试液介质及其浓度的选择

于 5%、10%、15% 盐酸(V/V)介质中, 各 5  $\mu\text{g/mL}$  铂、钯和铑的测定结果列于表 4。

表 4 不同盐酸浓度下的测定结果

Tab.4 Determination results in different concentrations of hydrochloric acid

| 元素 | 加入值/<br>( $\mu\text{g/mL}$ ) | 测定值/( $\mu\text{g/mL}$ ) |         |         | 偏差/%   |         |         |
|----|------------------------------|--------------------------|---------|---------|--------|---------|---------|
|    |                              | 5% HCl                   | 10% HCl | 15% HCl | 5% HCl | 10% HCl | 15% HCl |
| Pt | 5.00                         | 5.082                    | 4.968   | 4.783   | +1.64  | -0.64   | -4.37   |
| Pd | 5.00                         | 5.139                    | 4.997   | 4.834   | +2.78  | -0.06   | -3.32   |
| Rh | 5.00                         | 5.153                    | 5.028   | 4.862   | +3.06  | +0.56   | -2.76   |

从表 4 可知, 与标准工作溶液介质(10%盐酸)匹配时, 测定结果的偏差为-0.64%~0.56%, 结果准确; 5%盐酸介质时, 偏差为 1.64%~3.06%, 结果偏高; 15%盐酸介质时, 偏差为-2.76%~-4.37%, 结果偏低。

最终共沉淀试液介质选择为 10%盐酸, 碲共沉淀物采用王水溶解, 浓缩赶硝, 制备成 10%盐酸介质, 试液中共存离子中有约 0.2 g/L 的碲, 对铂、钯和铑的测定均没有干扰。

#### 2.5 仪器工作条件的选择

研究了 ICP-AES 仪器不同的射频功率测定铂、钯和铑的工作曲线、实际的检出限和稳定性。设定射频功率为 1.0、1.1、1.2、1.3 kW, 其它条件参数按仪器推荐值设定, 测定铂、钯和铑标准工作溶液制作工作曲线, 测定空白 10 次, 考察不同射频功率对工作曲线和检出限的影响, 结果列于表 5。ICP-AES 法测定高浓度元素时, 还需要关注稳定性。稳定性除了受到试液介质(雾化效率)的影响, 射频功率也是重要影响因素。以 50.0  $\mu\text{g/mL}$  的铂、钯和 25.0  $\mu\text{g/mL}$  铑标准工作溶液, 分别在射频功率 1.0、1.1、1.2、1.3 kW 时, 平行测定 2 次, 谱线强度和相对标准偏差统计同样列于表 5。

由表 5 可知, 随着射频功率在 1.0~1.3 kW 逐渐升高, 铂工作曲线的斜率明显升高, 检出限下降; 钯和铑的工作曲线斜率和检出限变化不明显。不同的射频功率下, 0.5~50  $\mu\text{g/mL}$  的铂、钯和 0.25~25  $\mu\text{g/mL}$  铑工作曲线相关系数均>0.9999, 线性良好。

表 3 选定条件下碲共沉淀铂、钯和铑的回收率

Tab.3 Recovery of platinum, palladium and rhodium under selected Te co-precipitation conditions

| 元素 | 加入量/ $\mu\text{g}$ | 回收率/% |
|----|--------------------|-------|
| Pt | 5000               | 99.3  |
| Pd | 25000              | 99.8  |
| Rh | 5000               | 98.6  |

表 5 射频功率对工作曲线、检出限和谱线稳定性的影响

Tab.5 The influence of RF power on working curve, detection limit and stability

| 射频功率/kW | 元素分析线/nm  | 斜率    | 检出限/<br>( $\mu\text{g/mL}$ ) | 平均校正强度 | RSD/% |
|---------|-----------|-------|------------------------------|--------|-------|
| 1.0     | Pt265.945 | 3033  | 0.116                        | 151772 | 0.51  |
|         | Pd340.458 | 9583  | 0.053                        | 479254 | 0.71  |
|         | Rh343.489 | 15920 | 0.072                        | 334439 | 0.54  |
| 1.1     | Pt265.945 | 3440  | 0.095                        | 171976 | 0.62  |
|         | Pd340.458 | 10370 | 0.050                        | 518906 | 0.91  |
|         | Rh343.489 | 16780 | 0.066                        | 352176 | 0.57  |
| 1.2     | Pt265.945 | 3759  | 0.082                        | 188023 | 0.57  |
|         | Pd340.458 | 10990 | 0.045                        | 549417 | 0.88  |
|         | Rh343.489 | 17480 | 0.060                        | 367122 | 0.68  |
| 1.3     | Pt265.945 | 3935  | 0.080                        | 196747 | 0.75  |
|         | Pd340.458 | 11250 | 0.044                        | 562079 | 1.06  |
|         | Rh343.489 | 17800 | 0.060                        | 373564 | 0.98  |

射频功率从 1.0~1.3 kW 逐渐升高, 铂分析线强度明显增强, 钯、铑分析线强度增加不明显; 射频功率升高至 1.3 kW 时, 铂相对标准偏差变化不大, 钯、铑相对标准偏差增大至 1%, 表明稳定性有所下降。

通过上述实验选定仪器测定工作条件为: 射频功率 1.2 kW, 载气流速 0.2 L/min, 保护气流速 0.8 L/min, 冷却气流速 15 L/min, 进样速率 1.5 mL/min, 径向观测, 预燃时间 30 s, 积分时间 5 s, 积分 2 次取平均值。分析线波长为 Pt 265.945 nm、Pd 340.485

nm、Rh 343.489 nm。

## 2.6 方法精密度

分别测定不同批次 Fe-PGM 合金中的铂、钯和铑，统计平均值和相对标准偏差列于表 6。由表 6

可知，测得铂、钯和铑含量分别为 0.525~7.180、2.453~40.20 和 0.266~6.927 g/kg；相对标准偏差 (*RSD*,  $n=7\sim 9$ )分别为 0.44%~1.52%、0.58%~1.06% 和 0.61%~1.98%。

表 6 样品分析结果

Tab.6 Analysis results of the samples

| No.   | 元素 | 测得值/(g/kg)  | 平均值/(g/kg) | <i>RSD</i> % |
|-------|----|---|------------|--------------|
| HF-19 | Pt | 4.494, 4.510, 4.462, 4.482, 4.443, 4.538, 4.434               | 4.480      | 0.77         |
|       | Pd | 28.22, 28.14, 27.82, 28.22, 27.79, 28.25, 27.97               | 28.06      | 0.65         |
|       | Rh | 3.419, 3.396, 3.361, 3.375, 3.360, 3.420, 3.370               | 3.386      | 0.71         |
| HF-21 | Pt | 4.329, 4.379, 4.292, 4.343, 4.346, 4.297, 4.360, 4.368, 4.292 | 4.334      | 0.77         |
|       | Pd | 13.37, 13.46, 13.24, 13.48, 13.26, 13.38, 13.61, 13.49, 13.28 | 13.39      | 0.90         |
|       | Rh | 0.647, 0.656, 0.668, 0.653, 0.634, 0.656, 0.654, 0.652, 0.661 | 0.653      | 1.44         |
| HF-23 | Pt | 3.771, 3.830, 3.864, 3.808, 3.864, 3.752, 3.798, 3.821, 3.816 | 3.814      | 0.98         |
|       | Pd | 38.51, 39.23, 38.86, 39.28, 39.31, 38.71, 38.86, 38.49, 39.07 | 38.92      | 0.82         |
|       | Rh | 6.911, 6.990, 6.979, 6.970, 6.891, 6.940, 6.879, 6.852, 6.933 | 6.927      | 0.69         |
| HF-30 | Pt | 4.002, 4.012, 4.040, 4.022, 4.014, 3.949, 3.962, 3.970, 3.952 | 3.991      | 0.84         |
|       | Pd | 39.79, 40.36, 40.21, 40.50, 40.03, 40.30, 39.93, 40.39, 40.30 | 40.20      | 0.58         |
|       | Rh | 2.866, 2.865, 2.872, 2.860, 2.873, 2.835, 2.814, 2.862, 2.868 | 2.857      | 0.69         |
| HF-31 | Pt | 5.970, 6.049, 6.013, 6.012, 5.998, 6.038, 5.980               | 6.009      | 0.44         |
|       | Pd | 19.41, 19.96, 19.59, 19.62, 19.81, 19.56, 19.77               | 19.67      | 0.86         |
|       | Rh | 2.303, 2.303, 2.324, 2.328, 2.318, 2.336, 2.295               | 2.315      | 0.61         |
| HF-33 | Pt | 1.117, 1.138, 1.142, 1.154, 1.126, 1.116, 1.136               | 1.133      | 1.13         |
|       | Pd | 6.418, 6.557, 6.456, 6.512, 6.477, 6.423, 6.586               | 6.490      | 0.92         |
|       | Rh | 0.672, 0.679, 0.658, 0.668, 0.681, 0.662, 0.676               | 0.671      | 1.19         |
| HF-36 | Pt | 7.166, 7.237, 7.218, 7.181, 7.226, 7.173, 7.146, 7.098, 7.174 | 7.180      | 0.60         |
|       | Pd | 27.91, 28.12, 28.37, 28.17, 28.22, 27.86, 28.04, 27.96, 28.15 | 28.09      | 0.58         |
|       | Rh | 3.385, 3.427, 3.364, 3.367, 3.418, 3.353, 3.345, 3.352, 3.412 | 3.380      | 0.93         |
| HF-38 | Pt | 0.521, 0.520, 0.538, 0.536, 0.526, 0.518, 0.527               | 0.525      | 1.52         |
|       | Pd | 2.466, 2.457, 2.456, 2.412, 2.477, 2.486, 2.419               | 2.453      | 1.06         |
|       | Rh | 0.265, 0.264, 0.268, 0.258, 0.270, 0.276, 0.261               | 0.266      | 1.98         |

## 2.7 方法准确度

选取铂、钯和铑含量较低的 HF-21 样品，称取 3 份，每份 0.250 g，分别加入铂 500、1000、2000  $\mu\text{g}$ ，钯 2000、5000、10000  $\mu\text{g}$ ，铑 100、200、300  $\mu\text{g}$ ，按实验方法处理和测定。

选取铂、钯和铑含量较高的 HF-23 样品，称取

3 份，每份 0.250 g，分别加入铂 500、1000、1500  $\mu\text{g}$ ，钯 5000、10000、15000  $\mu\text{g}$ ，铑 500、1000、1500  $\mu\text{g}$ ，按实验方法处理，稀释 2 倍再测定，结果列于表 7。由表 7 可知，加标回收率分别为铂 99.4%~101%、钯 99.1%~100.5%、铑 98.3%~101%。

表7 样品加标回收率

Tab.7 Recoveries from the sample standard addition

| 元素 | HF-21              |                      |                    |                      |       | HF-23              |                      |                    |                      |       |
|----|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|-------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|-------|
|    | 本底值/ $\mu\text{g}$ | 加入标准值/ $\mu\text{g}$ | 测得值/ $\mu\text{g}$ | 测得标准值/ $\mu\text{g}$ | 回收率/% | 本底值/ $\mu\text{g}$ | 加入标准值/ $\mu\text{g}$ | 测得值/ $\mu\text{g}$ | 测得标准值/ $\mu\text{g}$ | 回收率/% |
| Pt | 1084               | 500                  | 1589               | 505                  | 101.0 | 953.5              | 500                  | 1452               | 498.5                | 99.7  |
| Pd | 3348               | 2000                 | 53366              | 1988                 | 99.4  | 9730               | 5000                 | 14685              | 4955                 | 99.1  |
| Rh | 163                | 100                  | 262                | 99                   | 99.0  | 1732               | 500                  | 2231               | 499                  | 99.8  |
| Pt | 1084               | 1000                 | 2092               | 1008                 | 100.8 | 953.5              | 1000                 | 1955               | 1001.5               | 100.2 |
| Pd | 3348               | 5000                 | 8352               | 5004                 | 100.1 | 9730               | 10000                | 19712              | 9982                 | 99.8  |
| Rh | 163                | 200                  | 365                | 202                  | 101.0 | 1732               | 1000                 | 2718               | 986                  | 98.6  |
| Pt | 1084               | 2000                 | 3075               | 1991                 | 99.6  | 953.5              | 1500                 | 2445               | 1491.5               | 99.4  |
| Pd | 3348               | 10000                | 13328              | 9980                 | 99.8  | 9730               | 15000                | 24802              | 15072                | 100.5 |
| Rh | 163                | 300                  | 458                | 295                  | 98.3  | 1732               | 1500                 | 3208               | 1476                 | 98.4  |

### 3 结论

1) 等离子熔炼所得 Fe-PGM 合金样品可用碱熔法溶解。称取 0.25 g 样品, 以过氧化钠为熔剂, 730℃保温 25 min 后, 用稀盐酸即可完全浸出。

2) 碲共沉淀法可以有效富集铂、钯和铑, 得到适于 ICP-AES 测定的试液。浸出液在 4 mol/L 盐酸介质中, 加入 20 mL 碲溶液, 加热至微沸, 加 8 mL 二氯化锡溶液, 保持微沸 30 min, 铂、钯和铑沉淀充分。

3) 在选定条件下, 采用 ICP-AES 测定具有较好的精密度和回收率。对铂、钯和铑含量分别为 0.5~7.0、2.0~40.2 和 0.2~7.0 g/kg 的样品, 相对标准偏差分别为 0.44%~1.52%、0.58%~1.06%和 0.61%~1.98%, 加标回收率分别为 99.4%~101%、99.1%~100.5%和 98.3%~101%。满足 Fe-PGM 合金生产回收的测定要求。

#### 参考文献:

- [1] 贺小塘, 李勇, 吴喜龙, 等. 等离子熔炼技术富集铂族金属工艺初探[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 1-5.  
HE X T, LI Y, WU X L, et al. Study on the process of enrichment platinum group metals by plasma melting technology[J]. Precious metals, 2016, 37(1): 1-5.
- [2] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 10-11.  
DONG S A. Modern analysis of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 10-11.
- [3] 谭文进, 贺小塘, 肖雄, 等. ICP-AES 法测定废催化剂

不溶渣中的铂、钯和铑[J]. 贵金属, 2015, 36(3): 72-77.

TAN W J, HE X T, XIAO X, et al. Rapid determination of platinum, palladium and rhodium contents in insoluble slag of fine chemical industry spent catalysts by ICP-AES [J]. Precious metals, 2015, 36(3): 72-77.

- [4] 何一芳, 张学彬. 共沉淀分离富集-ICP-AES 法测定铜灰渣中金、铂、钯[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 59-63.

HE Y F, ZHANG X B. Determination of gold, platinum, palladium in copper slag by ICP-AES with coprecipitation separation and enrichment[J]. Precious metals, 2014, 35(2): 59-63.

- [5] 刘伟, 刘文, 吴喜龙, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)快速测定砂铂矿中的铂、铱、钌、铑、钯和金含量[J]. 中国无机分析化学, 2013, 10(S1): 7-9.

LIU W, LIU W, WU X L, et al. Determination of platinum, iridium, ruthenium, rhodium, palladium and gold contents in platinum placer by ICP-AES[J]. Chinese journal of inorganic analytical chemistry, 2013, 10(S1): 7-9.

- [6] 孙国雄, 严瑾, 杨琳, 等. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定汽车陶瓷载体催化剂中的铂、钯和铑[C]//中国机械工程学会理化检验分会. 全国化学与光谱分析会议论文集. 太原: 全国化学与光谱分析会议, 2014.

SUN G X, YAN J, YANG L, et al. Determination of platinum, palladium and rhodium contents in ceramic carrier catalyst by ICP-AES with alkali fusion[C]//PTCAI, CMES. Symposium on Chinese Conference on Chemical and Spectral Analysis. Taiyuan: CCCSA, 2014.

- [7] 管有祥, 王应进, 吴晓峰, 等. 汽车尾气净化催化剂中

- 铂钯铑的分析火试金同时富集-ICP 测定[J]. 贵金属, 2010, 31(S1): 196-201.
- GUAN Y X, WANG Y J, WU X F, et al. Analysis of platinum, palladium and rhodium in auto-catalysts simultaneous enrichment by fire assay-ICP measurement [J]. Precious metals, 2010, 31(S1): 196-201.
- [8] 方卫, 胡洁, 赵云昆, 等. ICP-AES 测定汽车催化剂中 Pt、Pd、Rh 的干扰研究[J]. 分析试验室, 2009, 28(5): 86-90.
- FANG W, HU J, ZHAO Y K, et al. Study on effect of interference on determination of Pt, Pd, Rh in automobile catalysis by ICP-AES[J]. Chinese journal of analysis laboratory. 2009, 28(5): 86-90
- [9] DYACHKOVA A V, MALUTINA T M, ALEKSEEVA T Y, et al. Chemical preparation of samples of dead automobile catalyzers for subsequent determination of platinum, palladium, and rhodium using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma[J]. Inorganic materials, 2012, 48(14): 1272-1278.
- [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 S, CHEN Y X. 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] 中国汽车技术研究中心. 金属催化转化器中铂、钯、铑含量的测定方法: QC/T 968-2014[S]. 北京: 中华人民共和国工业和信息化部, 2014.
- China Automotive Technology Research Center. Determination methods of platinum, palladium and rhodium contents in metallic catalytic converters: QC/T 968-2014[S]. Beijing: Ministry of Industry and Information Technology, 2014.
- [12] 刘伟, 李勇, 刘文, 等. 等离子熔炼富集物 Fe-PGM 合金的取样方法研究[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 57-60.
- LIU W, LI Y, LIU W, et al. Study on sample preparation and sampling method for analysis of plasma melting Fe-PGM alloy[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 57-60.
- [13] 马媛. 铂族金属分离富集及测定技术研究[D]. 昆明: 云南大学, 2009.
- MA Y. Study on separation and enrichment of platinum group metals and its determination[D]. Kunming: Yunnan University, 2009.

\*\*\*\*\*

### 【上接第 71 页】

- [4] 朱学纯, 尹晓辉, 韦志宏, 等. 含 31 个元素铝基光谱标准样品的制备及定值结果[J]. 铝加工, 2009, 186(1): 4-9.
- ZHU X C, YIN X H, WEI Z H, et al. Preparation and certification result of spectrum standard samples containing 31 elements [J]. Aluminum processing, 2009, 186(1): 4-9.
- [5] 朱利亚, 杨光宇, 李楷中, 等. 微波密闭消解技术在处理 Rh、Ir 粉及其试样中的应用[J]. 贵金属, 2008, 29(1): 40-52.
- ZHU L Y, YANG G Y, LI K Z, et al. Application of microwave closed digestion technique in the treatment of difficultly dissolve Rh, Ir powders and their samples[J]. Precious metals, 2008, 29(1): 40-52.
- [6] 李光俐, 徐光, 何娇, 等. 多元光谱拟合 ICP-AES 法同时测定钯中 22 个杂质元素[J]. 贵金属, 2012, 33(2): 52-58.
- LI G L, XU G, HE J. et al. MSF for determination of 22 impurities in palladium by ICP-AES[J]. Precious metals, 2012, 33(2): 52-58.
- [7] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 41-51.
- DONG S A. Modern analysis of precious metals[M]. Beijing: Chemical industry press, 2007: 41-51.