

## 湿法消解-ICP-AES 内标法测定铑派克废料中的铑

刘 伟, 刘 文\*, 张玉德, 金云杰, 林 波, 罗 仙, 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, 昆明 650106)

**摘要:** 建立了硝酸-硫酸-高氯酸分解样品、钇内标电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定铑派克废料中的铑含量的方法。对样品处理方法、湿法消解条件、测定精密度和再现性、方法准确度进行了研究。称取铑派克废料约 0.6 g, 用 9 mL 硝酸、0.5 mL 硫酸和 1 mL 高氯酸, 在 200°C 加热消解除去有机物, 盐酸溶解残渣, ICP-AES 测定样品中 100~1500 g/t 的铑, 相对标准偏差(RSD,  $n=9$ ) 为 0.41%~1.35%, 加标回收率 99.1%~99.7%, 满足生产测定的要求。

**关键词:** 分析化学; 湿法消解; ICP-AES; 内标法; 铑派克; 铑

**中图分类号:** O655.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)01-0071-05

### Determination of rhodium in rhodium parker waste by wet digestion - ICP-AES internal standard method

LIU Wei, LIU Wen\*, ZHANG Yu-de, JIN Yun-jie, LIN Bo, LUO Xian, MA Wang-rui, CHONG Biao  
(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** A determination method for rhodium content in rhodium parker waste by nitric acid-sulfuric acid-perchloric acid digestion and yttrium internal standard ICP-AES was established. The sample pretreatment method, wet digestion conditions, assay precision and reproducibility and its accuracy were investigated. Weighed about 0.6 g of rhodium parker waste, and the sample was digested to remove organic matter using 9 mL of nitric acid, 0.5 mL sulfuric acid and 1 mL of perchloric acid at 200°C, and the residue was dissolved with hydrochloric acid. 100~1500 g/t Rh in the resulted solution was determined by ICP-AES. The relative standard deviation (RSD,  $n=9$ ) was 0.41%~1.35%, and the recovery rates of standard addition were 99.1%~99.7%, which met the requirements of production determination.

**Key words:** analytical chemistry; wet digestion; ICP-AES; internal standard method; rhodium parker; rhodium

铑派克是三苯基膦乙酰丙酮羰基铑(ROPAC)的常用名, 是一种主要起加氢醛化、甲酰化和羰基化作用的均相催化剂<sup>[1]</sup>。采用铑派克催化剂的低压羰基合成工艺具有选择性高、反应快、成本低、条件温和等优点, 是目前世界上生产丁醇和辛醇的主要方法。使用后的铑派克催化剂有部分溶解于副反应产生的酯类、烃类等有机物中, 成为油状废料, 有机物和磷含量高, 铑的含量范围为 100~1500 g/t。

由于铑的资源稀缺、价格昂贵, 从各种铑废料中回收提取铑是铑的重要供应链之一。确定油状铑派克废料中铑含量, 是铑派克废料交易和回收提纯铑的重要前提条件。因此, 准确、快速测定铑派克废料中的铑含量具有重要意义。

对铑的分析要求, 随着分析对象的变化、金属含量高低的不同以及共存成分的复杂程度而有所区别。常用的铑含量的测定方法有化学法和仪器法<sup>[2]</sup>,

收稿日期: 2021-06-30

基金项目: 云南省重大专项科技计划(202102AB080007); 固废资源化专项(国家重点研发计划 2019YFC1907505)

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。E-mail: liuweiyinkm@sina.com

\*通信作者: 刘 文, 男, 高级工程师。研究方向: 贵金属冶金与分析技术研究。E-mail: liuwen@ipm.com.cn

如铑含量 > 5% 的铑化合物分析, 要求相对允许差  $\leq 0.5\%$ , 通常采用重量法(化学方法)<sup>[3]</sup>; 铑含量 < 5% 且共存成分较多的复杂废料, 要求测定相对允许差  $\leq 2\%$ , 可采用分光光度法(UV-vis)<sup>[4]</sup>、原子吸收分光光度法(AAS)<sup>[5]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)<sup>[6-9]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[10-11]</sup>等仪器分析方法。

ICP-AES 法具有多元素快速测定、线性范围宽、检出限低等优点, 在铂族金属分析中的应用较 AAS 法和紫外可见分光光度法更普遍、更快捷。但是由于铑的价格昂贵, 在废料交易中对铑的分析结果准确度和精密度要求较高, 而 ICP-AES 仪器固有的波动往往在 2% 左右, 再叠加其它不确定因素, 测定结果波动甚至更高, 因此改善 ICP-AES 测定的稳定性成为测定铑急需解决的重要问题。传统的原子发射光谱法采用同时测定主元素内标线控制波动, 采用外加元素做内标的 ICP-AES 法也有报道, 文献<sup>[12]</sup>采用钇作内标元素 ICP-AES 测定碘化铑中 20% 的铑, 相对标准偏差  $RSD (n=5) < 1\%$ , 较不用内标的 ICP-AES 法精密度明显改善, 准确度接近测定铑的经典方法硝酸六氨合钴重量法。

本文针对铑派克废料, 为提高检测速度, 保证测定精密度、再现性和准确度, 采用硝酸+硫酸+高氯酸冒烟消解样品, 在试液和校准曲线溶液中加入一定量的钇, 用 ICP-AES 内标法测定铑含量方法准确、快速, 已应用于生产分析。

## 1 实验

### 1.1 试剂和样品

所用试剂盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸等均为分析纯试剂; 铑标准贮存溶液(1000  $\mu\text{g/mL}$ , 10% 盐酸介质)购自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院。仪器用氩气纯度大于 99.99%。实验用水为去离子水。

铑标准溶液(50.0  $\mu\text{g/mL}$ ): 移取 10.00 mL 铑标准贮存溶液于 200 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 盐酸, 用水稀释至刻度, 混匀。

钇标准溶液(100  $\mu\text{g/mL}$ ): 称取 0.5079 g 三氧化二钇于 200 mL 烧杯中, 加入 15 mL 盐酸, 低温溶解完全, 冷却。加入 90 mL 盐酸, 转入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

实验用铑派克样品为油状, 其中 sy-1# 样品(管理样)参考值 Rh 750 $\pm$ 10 g/t, SF03130-1#(管理样)参考值 Rh 360 $\pm$ 5 g/t, 其余样品为生产分析样品。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品试液制备

油状样品混匀后, 称取约 0.6 g 试样于 300 mL 烧杯中, 加入 3 mL 硝酸, 0.5 mL 硫酸, 盖上表面皿, 低温加热至冒白烟, 溶液变黑褐色, 加入 2 mL 硝酸, 加热至溶液清亮。取下, 冷却。加入 2 mL 硝酸、1 mL 高氯酸, 加热至冒白烟, 取下, 冷却, 补加 2 mL 硝酸, 加热至冒白烟, 溶液清亮后取下, 冷却。加入 10 mL 盐酸, 加热煮沸, 取下, 冷却。用水洗涤烧杯和表面皿, 转入 100 mL 容量瓶, 准确加入 1 mL 钇标准溶液, 定容, 摇匀。

#### 1.2.2 校准曲线溶液制备

移取一定量的铑标准溶液和钇标准溶液, 配制成一组钇的质量浓度均为 1.0 mg/L, 铑的质量浓度依次为 0、0.50、1.00、2.50、5.00 和 12.50 mg/L 的铑校准曲线溶液, 介质为(1+9)盐酸。

#### 1.2.3 测定

使用美国 PE 公司 Avio 500 型 ICP-AES 进行测定, 分析线为 Rh 343.489 nm, 内标线为 Y 371.029 nm。

电感耦合等离子体发射光谱仪运行稳定后, 选择射频功率 1.3 kW、载气流速 0.2 L/min、保护气流速 0.7 L/min、冷却气流速 12 L/min、进样速率 1.0 mL/min、径向观测、预燃时间 30 s、自动积分、积分两次取平均值。

在上述选定的条件下, 用配制好的校准曲线溶液进行标准化, 测定样品试液, 仪器根据校准曲线自动进行数据处理并输出铑的质量浓度, 再计算得出铑的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品处理方法对比

称取铑派克废料 sy-1# 样品 7 份, 按实验方法处理后测定铑。另外称取 6 份试样做对照, 采用传统的火试金富集 ICP-AES 法测定铑, 结果列于表 1 和表 2。

根据表 1 和表 2 的数据, 两种样品处理方式获得的结果与参考值吻合, 相对标准偏差(RSD)均小于 1%。对比两种处理方法, 火试金富集法取样量大, 需要用铅熔炼, 污染大, 加入铂、金保护灰吹, 成本高, 铑富集后金属扣溶解困难, 需要消化罐密闭溶解, 时间长, 操作繁琐, 劳动强度大; 湿法消解则成本低, 简便快速, 90 min 即可处理一批次样品。

表 1 湿法消解实验结果

Tab.1 Experimental results of wet digestion

序号	1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD/%
称样量/g	0.5669	0.5816	0.6303	0.6663	0.7323	0.7683	0.8242	/	/
Rh 测定值/(g/t)	758	750	755	758	751	750	753	754	0.47

表 2 火试金富集实验结果

Tab.2 Experimental results of fire assaying pre-concentration

样品序号	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD/%
称样量/g	5.3505	5.7798	5.4111	5.8106	5.1002	5.6285	/	/
Rh 测定值/(g/t)	756	753	756	753	756	755	755	0.20

选择称样量为 0.6 g, 采用湿法消解作为样品处理方法, 可以大大降低污染和成本, 提高分析速度。基于快速测定、绿色环保和节能降耗的原则, 确定采用湿法消解作为样品前处理方法。

## 2.2 湿法消解条件的选择

称取铈派克废料(sy-1#)样品 9 份, 分为 3 组, 使用 3 种条件进行湿法消解: 1) 150°C, 10 mL 硝酸加热 1 h, 再加 1 mL 高氯酸和 6 mL 硝酸反复冒烟除去有机物, 盐酸溶解残渣。2) 200°C, 5 mL 硝酸+0.5 mL 硫酸加热 0.5 h, 再加 1 mL 高氯酸和 4 mL 硝酸冒烟除去有机物, 盐酸溶解残渣。3) 200°C, 20 mL 硫酸加热 1.5 h, 滴加双氧水 20 mL, 加热 1.5 h, 盐酸溶解残渣。定容得到的试液按 1.2.3 的方法测定, 测定结果列于表 3。

由表 3 可见, 条件 1) 和条件 2) 消解效果较好, 所得结果与参考值吻合; 条件 3) 在消解过程中产生大量泡沫, 易粘附在烧杯上, 消解效果差, 所得结果偏低。条件 1) 使用的硝酸+高氯酸是常用的消解试剂组合, 但是发烟快、易蒸干, 高氯酸有爆炸的危险。条件 2) 中加入硫酸, 可以延长蒸干时间, 充

表 3 不同消解条件的比较

Tab.3 Comparison of different digestion conditions / (g/t)

消解条件	试剂	温度/°C	时间/h	平行样结果	平均值
1)	硝酸+高氯酸	150	2.0	763, 761, 744	756
2)	硝酸+硫酸+高氯酸	200	1.5	758, 752, 750	753
3)	硫酸+双氧水	200	3.0	627, 686, 615	643

分发挥高氯酸的氧化性, 提高消解效率, 避免发生爆炸; 样品中的有机物先被硫酸碳化, 再被高氯酸氧化去除。条件 2) 试剂用量小, 时间短, 故选择该法消解样品。

## 2.3 ICP-AES 测定精度的内标法改进

根据铈派克样品铈含量高低不同, 以 SF03130-1#, sy-1#两个样品为代表, 分别称取 9 份平行样, 按实验方法处理, 间隔 1 天进行第二次测定, 分别用内标法和常规法计算平均值的相对标准偏差(RSD), 结果列于表 4。

表 4 两种方法测定精密度的比较

Tab.4 Comparison of measurement precision by two methods

测定方法		SF03130-1#平行样结果/(g/t)	平均值/(g/t)	RSD/%
内标法	第一次	360, 365, 364, 363, 366, 360, 354, 363, 352	361	1.35
	第二次	358, 354, 358, 358, 360, 365, 352, 356, 356	357	1.04
常规法	第一次	345, 342, 338, 339, 347, 355, 355, 332, 346	344	2.21
	第二次	371, 367, 367, 364, 366, 367, 353, 352, 346	362	2.44
测定方法		sy-1#平行样结果/(g/t)	平均值/(g/t)	RSD%
内标法	第一次	742, 750, 740, 743, 749, 748, 748, 746, 745	746	0.46
	第二次	739, 745, 747, 748, 743, 748, 741, 744, 745	744	0.41
常规法	第一次	757, 757, 748, 759, 759, 751, 740, 748, 741	751	0.99
	第二次	728, 740, 727, 735, 736, 743, 731, 720, 725	732	1.02

由表 4 可以看出, 含铑量越高, *RSD* 越小, 即测定精密度越高。对两个不同样品, 内标法测定的 *RSD* 仅为常规方法的一半左右, 具有更好的测定精密度。内标法两次测定结果的偏差明显小于常规方法, 具有更好的再现性。

相比常规法, 内标法对两个样品两次测定的再现性和精密度均明显改善。原因在于, 湿法消解后的铑派克样品试液中共存磷、硫、氯和未完全分解的有机物, 不同平行样试液其浓度存在差异, ICP-AES 测定时引起进样速率、雾化效率及激发效率的变化, 导致谱线强度波动, 精密度变差。加入铑作内标, 分析线与内标线的谱线强度同向波动, 通过内标线变化对分析线的变化进行补偿和修正, 从而改善样品测定的再现性和精密度。

## 2.4 方法准确度

用加标回收试验验证方法准确度。称取 3 份湿法油相 SF03130-1# 样品(参考值 360 g/t), 分别加入 2.0 mL, 5.0 mL, 10.0 mL 铑标准溶液, 按实验方法

处理后测定铑, 结果如表 5 所示。得到的加标回收率在 99.1%~99.7% 之间, 变化幅度仅为常规方法(97.7%~100.0%)的一半左右, 表明内标法具有更高的测定准确度。

表 5 加标回收试验

Tab.5 Recoveries of standard addition

称样量/g	试液中铑/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	加入铑/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	测得铑/ ( $\mu\text{g/mL}$ )		加标回收率/%	
			内标	常规	内标	常规
0.6086	2.191	1.00	3.182	3.175	99.1	98.4
0.5466	1.968	2.50	4.460	4.467	99.7	100.0
0.5836	2.101	5.00	7.061	6.985	99.2	97.7

## 2.5 实际样品分析

本方法已用于不同含量铑派克废料实际样品分析, 结果见表 6, 内标法测定结果精密度较常规法测定结果精密度有明显的改善。

表 6 铑派克样品测定结果

Tab.6 Determination results of rhodium parker sample

样品	测定方式	测定值/(g/t)	平均值/(g/t)	<i>RSD</i> /%
1#	内标法	104, 101, 104, 101, 102, 101, 102, 100, 101	102	1.29
	常规法	107, 105, 106, 105, 106, 103, 104, 106, 101	105	1.67
2#	内标法	606, 603, 604, 605, 600, 602, 605, 605, 614	605	0.61
	常规法	620, 619, 617, 616, 617, 606, 613, 605, 604	613	0.97
3#	内标法	1117, 1125, 1122, 1131, 1130, 1131, 1130, 1123, 1135	1127	0.48
	常规法	1113, 1123, 1117, 1119, 1130, 1118, 1118, 1126, 1158	1125	1.13

## 3 结论

1) 采用硝酸+硫酸+高氯酸冒烟消解铑派克样品, 2 h 内可完成样品消解, 便于后续测定; 相比之下, 火试金富集称样量大, 处理流程长。

2) 在试液和校准曲线溶液中加入定量铑作为内标, 用 ICP-AES 法测定铑派克废料中的铑, 相比不加内标的样品, *RSD* 降低一半左右, 加标回收率为 99.1%~99.7%, 测定精密度、再现性和准确度均明显提升。

3) 对含铑量为 100~1500 g/t 的样品, 测定相对标准偏差(*RSD*)均 $<1.5\%$ , 方法准确、快速, 已应用于生产分析。

## 参考文献:

- [1] 潘再富, 刘伟平, 陈家林, 等. 铂族金属均相催化剂的研究和应用[J]. 贵金属, 2009, 30(3): 42-49.  
PAN Z F, LIU W P, CHEN J L, et al. Research and application of platinum metals by plasma metal homogeneous catalysts[J]. Precious Metals, 2009, 30(3): 42-49.
- [2] 李继霞, 蒋凌云, 李俊, 等. 含铑物料中铑测定方法的研究进展[J]. 贵金属, 2014, 35(4): 88-91.  
LI J X, JIANG L Y, LI J, et al. Progress in rhodium determination method for rhodium-containing materials[J]. Precious Metals, 2014, 35(4): 88-91.

- [3] 全国有色金属标准化技术委员会. 铑化合物化学分析方法 第一部分: 铑量的测定 硝酸六氨合钴重量法: GB/T 34609.1-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.  
SAC/TC 243. Method for chemical analysis of rhodium compounds - Part 1: Determination of rhodium content - Gravimetric method with hexaammine cobalt nitrate: GB/T 34609.1-2017[S]. Beijing: Standard Press of China, 2017.
- [4] 易秉智, 陈剑峰, 姚田田, 等. 醋酸酐生产用废铑催化剂中铑的测定[J]. 贵金属, 2018, 39(4): 70-73.  
YI B Z, CHEN J F, YAO T T, et al. The determination of rhodium in waste rhodium catalyst for production of acetic anhydride[J]. Precious Metals, 2018, 39(4): 70-73.
- [5] 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 F, et al. Determination of trace Rh in organic residue by flame atomic absorption spectrophotometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(1): 87-88.
- [6] 郁丰善, 苏婧. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定丁辛醇废催化剂中的铑含量[J]. 中国资源综合利用, 2017, 35(11): 38-42.  
YU F S, SU J. Determination of rhodium in spent oxo-alcohols catalyst by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. China Resources Utilization, 2017, 35(11): 38-42.
- [7] 冯磊, 王勤隆, 王雷雷, 等. 硫酸氢钾熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定废铑氧化铝催化剂中铑[J]. 冶金分析, 2019, 39(4): 65-69.  
FENG L, WANG Q L, WANG L L, et al. Determination of rhodium in waste rhodium-aluminum oxide catalyst by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with potassium hydrogen sulfate fusion[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(4): 65-69.
- [8] 熊方祥, 曾浩. 铅试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定废催化剂中铑[J]. 矿冶工程, 2020, 40(4): 127-129.  
XIONG F X, ZENG H. Determination of rhodium in rhodium catalyst by lead fire assay and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(4): 127-129.
- [9] 谭秀丽, 左鸿毅. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铑炭催化剂中铑[J]. 湖南有色金属, 2020, 36(4): 66-69.  
TAN X L, ZUO H Y. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of rhodium in rhodium-carbon catalytic with microwave digestion[J]. Hunan Nonferrous Metal, 2020, 36(4): 66-69.
- [10] 朱鸭梅, 董耀, 梅婵, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定美罗培南中间体中的铑[J]. 化学分析计量, 2018, 27(4): 102-104.  
ZHU Y M, DONG Y, MEI C, et al. Determination of rhodium in meropenem intermediates by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(4): 102-104.
- [11] BOSCH C, SANCHEZ R F. Determination of rhodium : Since the origins until today ICP-AES and ICP-MS[J]. Talanta, 2007, 71(1): 1-12.
- [12] 杨晓滔, 王应进, 马媛, 等. ICP-AES 法测定碘化铑中的铑含量[J]. 贵金属, 2015, 36(4): 73-75.  
YANG X T, WANG Y J, MA Y, et al. Determination of rhodium in rhodium iodide by ICP-AES[J]. Precious Metals, 2015, 36(4): 73-75.