

重量法测定二次资源物料中高含量铑的研究

张航波, 李顺斌, 陶赛祥*, 贾贵发, 杨梅英, 杨 辉, 付仕梅
(贵研检测科技(云南)有限公司, 昆明 650106)

摘 要: 建立了一种二次资源物料中高含量铑的测定方法。对试样的前处理、干扰试验等进行了研究。试样通氢还原后于聚四氟乙烯消化罐中加 20 mL 盐酸、5 mL 过氧化氢密闭加热消解, 用硝酸六氨合钴重量法测定, 消解不完全的残渣采用 ICP-AES 测定后补正。方法精密度(*RSD*)在 0.29%~0.38% 之间, 加标回收率 99.56%~101.05%, 能较好地满足二次资源物料中高含量铑测定的精密度和准确度要求。

关键词: 分析化学; 重量法; 铑; 硝酸六氨合钴; 二次资源物料

中图分类号: O655.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0122-04

Study on gravimetric determination of high content rhodium in secondary resource materials

ZHANG Hangbo, LI Shunbin, TAO Saixiang*, JIA Guifa, YANG Meiyang, YANG Hui, FU Shimei
(Sino-Platinum Metals Testing Technology (Yunnan) Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: A method for the determination of high content rhodium in secondary resources was developed. The pretreatment and interference tests of the samples were studied. After hydrogen reduction, the samples were digested with 20 mL hydrochloric acid and 5 mL hydrogen peroxide in a Teflon digestion tank. The samples were determined by cobalt hexammonium nitrate gravimetric method. The incomplete residue was determined by ICP-AES and corrected. The precision of the method was 0.29%~0.38%, and the recovery rate was 99.56%~101.05%, which could meet the precision and accuracy requirements of the determination of high content rhodium in secondary resources.

Key words: analytical chemistry; gravimetric method; rhodium; cobalt hexammonium nitrate; secondary resource materials

铑制成的工业产品在加工和使用过程中产生的二次资源物料, 例如废汽车尾气净化催化剂、废铂铑网、铑化合物烧渣等进入了循环经济市场, 再生利用。目前从二次资源物料中回收再生得到的铑数量已远远超过了从矿石中提取的数量。近年来, 铑价格不断刷新创下历史新高, 二次资源中铑含量的准确测定对贸易双方以及冶金产品回收率界定具有重要意义。

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法(ICP-AES)^[1-3]、分光光度法(UV-Vis)^[4]、X 射线荧光光谱法(XRF)^[5]、原子吸收光谱法(AAS)^[6-7]、重量法^[8-9]等。分光光度法、电感耦合

等离子体原子发射光谱法等适宜测定范围为含铑 10% 以下, 对于 10% 以上试样来说, 方法的测定误差过大, 不能满足高含量铑的准确测定要求。随着铑价的不断攀升, 对铑的检测精度要求成为人们关注的焦点。

本文研究的二次资源物料主要来自汽车、石油化工、电子废料、首饰等行业, 常见共存元素及含量范围大致为, 铑(10%-40%)、钌(<15%)、钯(<20%)、银(<10%)、锡(<5%)、铁(<60%)、铝(<15%)、镉(<10%)、硅(<10%)、钛(<5%)、铬(<5%)、铜(<20%)、镍(<10%)、锌(<10%)、铅(<10%)。本文对该类物料的前处理及共存元素的影响进行研究, 拟采用通氢

收稿日期: 2022-09-13

基金项目: 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2023050237: 铂族金属二次资源分析技术及其评价研究)

第一作者: 张航波, 女, 助理工程师; 研究方向: 贵金属分析化学; E-mail: 1394491684@qq.com

*通信作者: 陶赛祥, 男, 工程师; 研究方向: 贵金属分析化学; E-mail: tsx@ipm.com.cn

还原后于聚四氟乙烯消化罐中加盐酸-过氧化氢密闭保温消解，在铑的氯络合物微酸性溶液中，采用硝酸六氨合钴使铑呈复盐 $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ 沉淀，重量法测定铑量。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

电子天平(感量 0.01 mg，Mettler Toledo XSR105/A 型)。

亚硝酸钠；过氧化钠；盐酸；过氧化氢(30%)；无水乙醇；乙醚；硝酸六氨合钴饱和溶液；硝酸六氨合钴洗液(3%， V/V)；亚硝酸钠洗液(1%水溶液)。均为分析纯试剂。

实验样品编号分别为 1#、2#。用 XRF 对样品进行半定量分析，结果列于表 1。

表 1 X 射线荧光半定量分析结果

Tab.1 Semi-quantitative analysis results of XRF /%					
元素	1#样品	2#样品	元素	1#样品	2#样品
Rh	17.5	12.9	CaO	0.4	0.2
Ru	2.9	0.2	TiO ₂	0.8	0.3
Pd	1.0	17.2	Cr ₂ O ₃	1.9	0.6
Ag	3.1	<0.01	MnO ₂	0.2	0.3
SnO ₂	4.3	3.8	Fe ₂ O ₃	15.4	8.7
Sb ₂ O ₃	6.1	2.9	Ni ₂ O ₃	0.6	8.3
BaO	0.1	0.1	CuO	14.1	<0.01
MgO	0.7	0.6	ZnO	4.8	3.1
Al ₂ O ₃	7.8	8.6	Au	0.3	0.2
SiO ₂	9.5	8.1	Pt	<0.01	15.3
P ₂ O ₅	5.8	4.2	W	<0.01	1.9
SO ₃	2.7	1.7	PbO	<0.01	0.8

1.2 样品预处理和消解

称取 0.1~0.3 g 试样于石英舟中，将石英舟置入石英管放入管式炉中。在氢气气氛下，于 200、500、800 °C 程序升温，升温速率为 10 °C/min，并在各温度段继续通氢气恒温 30 min，冷却后取出石英舟置于聚四氟乙烯消化罐中，加 20 mL 盐酸，5 mL 过氧化氢，放烘箱中，于 150±5°C 恒温消解 36 h，取出，冷却。

1.3 测定

1.3.1 完全消解的样品

试样消解完全后，将试液转入 400 mL 烧杯中，在电热板上低温加热至体积约 1 mL，取下，加水至

200 mL，再加热至 60 °C，加 5 g 亚硝酸钠，继续加热至溶液沸腾取下，冷却。用中速定量滤纸过滤，用亚硝酸钠洗液洗涤烧杯及沉淀各 10 次。滤液在电热板上加热至 60 °C，边搅拌边加入 25 mL 硝酸六氨合钴饱和溶液，继续搅拌至大量沉淀析出。保持微沸 10 min，取下，将烧杯浸入冷水中冷却 1 h。

用预先洗净、干燥、恒重好的 4 号玻璃砂芯坩埚抽滤，用硝酸六氨合钴洗液将沉淀完全洗入玻璃砂芯坩埚中，用无水乙醇洗 3 次，乙醚洗 1 次。将玻璃砂芯坩埚放入玻璃减压干燥器中，干燥 30 min，称重，再干燥，直至恒重。

1.3.2 不完全消解的样品

试样未完全消解时，过滤，用水洗涤烧杯及滤纸，滤液用上述重量法测定，滤纸及不溶渣置于 30 mL 高铝坩埚中，于马弗炉中从室温升至 750 °C 灰化，取出，冷却。加 5 g 过氧化钠，于马弗炉中 750°C 熔融 20 min，取出，冷却。将坩埚放入 300 mL 烧杯中，加 50 mL 水浸取，加 50 mL 盐酸中和，加 5 mL 过氧化氢煮沸，取下，冷却。将溶液转入 250 mL 容量瓶加水至刻度摇匀。用 ICP-AES 法^[10]测定渣中铑含量进行补正。

2 结果与讨论

2.1 前处理研究

2.1.1 试样消解方法对比

1) 碱熔体系。采用高铝坩埚，以过氧化钠作为熔剂进行碱熔试验。得到的试液中加入亚硝酸钠，溶液异常，有胶状水解物析出，过滤困难。在滤液中加入硝酸六氨合钴饱和溶液，析出沉淀状态异常，沉淀粒度不均匀，夹杂大颗粒。经测定，滤渣中约有 0.5%~6%不定量的铑，说明沉淀不完全，结果偏低。不宜作为二次资源物料的消解方法。

2) 酸溶体系。将试样通氢还原后，分别选用 HCl-H₂O₂ 和 HCl-HNO₃ 两种组合试剂，在烘箱温度 150±5 °C，消解时间 36 h 条件下，研究盐酸、过氧化氢体系与王水体系对铑溶解率的影响。结果如表 2、表 3 所列。

由表 2 和表 3 可知，HCl-H₂O₂ 组合方式溶解效果更佳，铑的溶出率更高。结果表明通氢还原后加盐酸-双氧水于聚四氟乙烯消化罐中密闭加热溶解为最佳选择。

2.1.2 酸度条件

硝酸六氨合钴使铑呈复盐沉淀的反应宜在低酸

表 2 HCl (20 mL)-H₂O₂ (5 mL)酸溶测定结果

Tab.2 Test results of HCl (20 mL)-H ₂ O ₂ (5 mL) acid solution			
样品编号	铈重量法测定/%	ICP-AES 补正/%	铈溶出率/%
1#	19.42	0.02	98.68
	19.57	0.03	99.44
2#	13.25	0.02	99.10
	13.35	0.04	99.85

表 3 HCl (18 mL)-HNO₃ (6 mL)酸溶测定结果

Tab.3 Test results of HCl (18 mL)-HNO ₃ (6 mL) acid dissolution			
样品编号	铈重量法测定/%	ICP-AES 补正/%	铈溶出率/%
1#	18.35	1.02	93.24
	18.37	1.15	93.34
2#	12.87	0.52	96.26
	12.07	0.97	97.76

性溶液中进行, 考察试液中盐酸剩余量对沉淀结果的影响, 取约 40 mg 铈, 加 5 g 亚硝酸钠, 25 mL 硝酸六氨合钴饱和溶液做条件试验。选择盐酸的大致剩余量约为蒸干、0.5、1、2、3 mL, 结果表明, 盐酸的剩余量在 0.5~2 mL 范围内, 测定相对误差最小。本试验确定盐酸的剩余量约为 1 mL。

2.1.3 亚硝酸钠用量

亚硝酸钠的加入可以消除共存元素铁、铝、镍等的干扰, 考察亚硝酸钠用量对沉淀结果的影响, 取约 40 mg 铈, 加入亚硝酸钠 1~7 g, 加 25 mL 硝酸六氨合钴饱和溶液。结果表明, 亚硝酸钠用量在大于 4 g 时, 测定相对误差最小。选择亚硝酸钠用量为 5 g。

2.2 共存元素干扰试验

二次资源物料成分比较复杂, 含有多种共存元素, 针对二次资源中存在主要元素, 设计不同共存元素干扰量进行试验, 考察对铈的测定是否有干扰。根据重量法测定铈含量的范围, 以测定铈量约为 20 mg, 在消解的试样中加入共存元素做干扰试验, 结果见表 4。由表 4 可知, 测定 20 mg 铈时, 60 mg 铂、40 mg 钯、15 mg 钌等共存元素不干扰铈含量的测定。铈严重干扰铈的测定结果。

继续取约 40 mg 铈, 分别加入不同量的铈标准溶液采用重量法测定铈, 用 ICP-AES 测定钴盐沉淀过滤后滤液中铈, 研究铈在重量法中是否定量沉淀。结果表明, 部分铈在钴盐沉淀过滤后的滤液中, 另有部分铈在铈复盐中, 干扰量不确定。将含铈与不含铈的铈沉淀复盐晶体采用 X 射线衍射仪(XRD)

表 4 共存元素干扰(Rh 19.25 mg)

Tab.4 interference of coexisting elements (Rh 19.25 mg)				
共存元素	加入量/mg	测得铈量/mg	绝对误差/mg	相对误差/%
Pt	60	19.26	0.01	0.05%
Pd	40	19.28	0.03	0.16%
Ir	10	25.45	6.2	32.21%
Ru	15	19.29	0.04	0.21%
Au	10	19.26	0.01	0.05%
Ag	20	19.27	0.02	0.10%
Cu	20	19.28	0.03	0.16%
Fe	60	19.21	-0.04	-0.21%
Pb	20	19.26	0.01	0.05%
Sn	10	19.22	-0.03	-0.16%
Cr	10	19.28	0.03	0.16%
Zn	20	19.26	0.01	0.05%
Al	20	19.26	0.01	0.05%
Ni	20	19.26	0.01	0.05%
Mn	10	19.30	0.05	0.26%
Ti	10	19.23	-0.02	-0.10%
Sb	20	19.26	0.01	0.05%

进行测试。结果显示, XRD 图谱上出现了铈元素的特征峰。铈和铈为同族元素, 原子体积和原子半径近似, 存在铈代替铈占据晶格上的某些位置的可能性, 或是铈在铈沉淀中机械吸附形成共沉淀, 生成了混晶。XRD 图谱还显示, 当有铈存在时, 衍射峰强度减弱弱, 复盐结晶性能降低。结合铈对铈的干扰量试验结果, 为保证重量法测得结果相对误差在 0.5%以内, 以沉淀铈量约为 40 mg 计算, 其中的铈量应不大于 0.35 mg。

2.3 方法精密度及方法对比试验

分别称取两种二次资源物料样品 11 份, 按本文方法进行处理及测定, 结果列于表 5。取 8 份样品消解、稀释后用 ICP-AES 法直接测定, 结果见表 6。

表 5 样品测定精密度

Tab.5 Determination precision of sample				/%
编号	测定值	平均值	RSD	
1#	19.62, 19.58, 19.60, 19.58, 19.69, 19.76, 19.70, 19.51, 19.68, 19.59, 19.70	19.64	0.38	
	13.35, 13.37, 13.29, 13.42, 13.41, 13.38, 13.32, 13.39, 13.34, 13.37, 13.33	13.36	0.29	

表 6 ICP-AES 测定结果

Tab.6 The results were determined by ICP-AES /%

编号	测定值	平均值	RSD
1#	19.65, 20.16, 19.50, 19.32,	19.73	1.37
	19.78, 19.82, 19.61, 20.01		
2#	13.33, 13.45, 13.53, 13.43,	13.41	0.93
	13.61, 13.25, 13.27, 13.38		

由表 5 和表 6 可知，两种二次资源物料中铈含量重量法测定的 *RSD* 为 0.29%~0.38%，ICP-AES 法 *RSD* 为 0.93%~1.37%。结果说明 ICP-AES 法测定结果重现性差，难于满足二次资源物料中高含量铈的测定准确度要求。因此对于铈含量高于 10%的二次资源物料，重量法测定结果更加准确可靠。

2.4 加标回收试验

采用向样品中加入不同量的铈标准溶液，按本文方法进行处理测定，计算加标回收率。结果见表 7。由表 7 可知，样品加标回收率在 99.56%~101.05% 之间，可以满足二次资源物料中高含量铈测定准确度要求。

表 7 样品加标回收试验结果

Tab.7 Results of sample standard addition recovery

编号	试样本 底值/mg	加入铈 量/mg	测得铈 量/mg	回收率/%
1#	20.68	16.49	37.25	100.49
	20.97	16.49	37.54	100.49
	21.36	16.49	37.83	99.88
	21.16	24.73	46.15	101.05
	20.61	24.73	45.26	99.67
	22.21	24.73	46.99	100.20
	24.16	32.98	57.27	100.39
	23.81	32.98	56.85	100.18
	20.35	32.98	53.21	99.64
	22.17	16.49	38.70	100.24
	21.83	16.49	38.27	99.70
	20.58	16.49	37.18	100.67
	24.42	24.73	49.31	100.65
	22.66	24.73	47.57	100.73
2#	21.52	24.73	46.14	99.56
	21.14	32.98	54.23	100.33
	22.48	32.98	55.63	100.52
	21.41	32.98	54.59	100.61

3 结论

1) 采用硝酸六氨合钴重量法测定二次资源物料中含铈量在 10%以上试样，用 20 mL 盐酸-5 mL 过氧化氢做溶剂，铈溶出率高。试液中盐酸的剩余量约为 1 mL、加入 5 g 亚硝酸钠为重量法沉淀之前处理的最佳条件。消解未完全的试样残渣采用 ICP-AES 测定补正。

2) 常见共存元素基本不干扰铈含量的测定，只有铈严重干扰铈的测定，部分铈与铈的复盐形成共沉淀而使结果偏高，且干扰量不确定。测定 20 mg 铈时含铈量需低于 0.35 mg。

3) 在优化条件下进行高含量铈的测定，方法精密度 0.29%~0.38%，加标回收率 99.56%~101.05%，可满足二次资源物料中高含量铈的测定要求。

参考文献:

[1] 张岩, 梁景程, 杨慧娟, 等. 三苯基磷中铈的测定 (ICP-AES 法)[J]. 辽宁化工, 2006, 35(9): 552-554.

[2] 李芬, 周西林. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铂铈合金中铈[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(5): 525-527.

[3] 杨晓滔, 王应进, 马媛, 等. ICP-AES 法测定碘化铈中的铈含量[J]. 贵金属, 2015, 36(4): 73-75.

[4] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 贵金属催化剂化学分析方法 汽车尾气净化催化剂中铂、钯、铈的测定分光光度法: GB/T 23519-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[5] 陈斌, 韩飞, 盛丽萍. X 射线荧光光谱法测定催化剂涂层中钯、铈的含量[J]. 化学工业与工程技术, 2011, 32(1): 56-57.

[6] 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铈[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(1): 87.

[7] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 尾气净化用金属载体催化剂中铂、钯和铈量的测定 火焰原子吸收光谱法: YS/T 835-2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

[8] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 贵金属合金化学分析方法 铂铈合金中铈量的测定 硝酸六氨合钴重量法: YS/T 561-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[9] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 铈化合物化学分析方法 第 1 部分: 铈量的测定 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.

[10] 刘伟, 刘文, 金云杰, 等. ICP-AES 测定等离子熔炼合金中的铂、钯和铈[J]. 贵金属, 2017, 38(2): 72-78.