

氢气还原-ICP-AES法测定化工炉灰中的铑含量

罗靖迪¹, 李玉萍^{1*}, 杨晓滔¹, 罗仙², 金云杰², 邱磊¹, 马媛¹, 王应进¹
(1. 贵研检测科技(云南)有限公司, 昆明 650106; 2. 贵研资源(易门)有限公司, 云南 玉溪 651100)

摘要: 贵金属合金催化网在使用过程中产生含铑的化工炉灰中含有贵金属, 具有较高的回收价值。由于其含有有机物及氧化态铑样品难以消解。本文采用灼烧后氢气还原, 盐酸-过氧化氢溶液密闭消解, 所得溶液使用 ICP-AES 测定。结果表明, 测定铑含量为 0.01%~5.0% 的化工炉灰, 相对标准偏差(RSD) < 2% (n=7), 加标回收率为 95.50%~104.46%, 测定结果与管理样名义值吻合, 能够满足回收过程中贸易的分析要求。

关键词: 化工炉灰; 氢气还原; 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES); 铑

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0126-04

Determination of rhodium content in chemical catalytic furnace ash by ICP-AES after hydrogen gas reduction

LUO Jingdi¹, LI Yuping^{1*}, YANG Xiaotao¹, LUO Xian², JIN Yunjie², QIU Lei¹, MA Yuan¹, WANG Yingjin¹

(1. Sino-Platinum Metals Testing Technology (Yunnan) Co. Ltd., Kunming 650106, China;

2. Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Yuxi 651100, Yunnan, China)

Abstract: Chemical furnace ash was generated during the use of pernicious metal alloy catalytic net, which has high recovery value. Because of the ash contains organic matter and oxidized state Rhodium, it difficult to dissolve. In this paper, hydrogen was reduced after ignition, and hydrochloric acid-hydrogen peroxide solution was used for airtight digestion, the obtained solution was determined by ICP-AES. For Chemical catalytic furnace ash with Rhodium concentration range of 0.01%~5.0%, the relative standard deviation (RSD) was less than 2% (n=7), and the recovery was 95.50%~104.46%. The result were in agreement with the nominal values of quality control sample, meeting the requirement for recycling trade.

Key words: chemical catalytic furnace ash; hydrogen gas reduction; ICP-AES; rhodium

贵金属合金催化网是一类由贵金属合金制成的网状多相催化剂, 因其自身出色的催化性能多使用在硝酸、氢氰酸、己内酰胺等化工原料的生产中, 经过多年的发展在以铂为主体的基础上衍生了 Pt-Rh、PtPdRh、PtRhRe 等多系列的催化网^[1-5]。化工工业催化网长时间在高温高压环境中使用, 且时常伴随着气流的不断冲刷使表面的贵金属产生氧化、剥落的现象^[2]。这些损耗的贵金属随着气流, 沉降生产环节中的不同部位形成了含贵金属的炉灰, 具有较高的回收价值。这类炉灰中除贵金属铂、钯、

铑外, 主要含有铁、镍、硅、锰、钙、铬、铝等贱金属以及少量的有机附着物及残留的化合物等。

关于化工催化炉灰中的铑含量的测定鲜少有文献报道, 总体来看铑量的测定方法^[6]包括了重量法^[7]、分光光度法^[8-11]、原子吸收光谱法^[12-13]、电感耦合等离子体发射光谱法^[14]、极谱法^[15]等。对应不同含量的样品其分析步骤也不尽相同。在上述测定方法中, 硝酸六氨合钴重量法适用于含量较高(≥10%)的样品, 不适用于含量低的样品, 且操作过程相对繁琐、流程较长。分光光度法能够用于分

收稿日期: 2022-11-17

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: 罗靖迪, 男, 助理工程师; 研究方向: 贵金属分析化学; E-mail: ljingdi@ipm.com.cn

*通信作者: 李玉萍, 女, 硕士, 工程师; 研究方向: 贵金属分析化学; E-mail: lyp@ipm.com.cn

析常量、微量的铈含量, 但是其操作过程冗长, 且使用的有机萃取溶剂容易污染环境, 原子吸收法适合测定常量、微量铈, 但直接测定时由于原子化效率低和灵敏度不高的原因导致测定结果误差较大, 需要添加镧盐来提高其灵敏度和原子化效率。电感耦合等离子体原子发射光谱法, 其灵敏度高、干扰小、线性范围广等优点被广泛应用在常量、微量铈的测定中。

化工工业炉灰中含有一定量的有机物和积碳, 在样品处理时需要充分考虑有机物以及积碳的去除; 同时其使用环境常为高温、高压以及气氛环境, 铈存在不同程度的氧化, 直接使用盐酸、硝酸其浸出率不够理想, 难以将其完全溶出。本文采用灼烧去除有机物及积碳后氢气还原铈的氧化物, 在盐酸-双氧水中密闭消解。所得溶液通过 ICP-AES 测定铈量。

1 实验

1.1 试剂和设备

盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)、硝酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)、高氯酸($\rho=1.76\text{ g/mL}$)、水合肼($w\geq 80\%$)、过氧化氢($w\geq 30\%$)均为分析纯。氩气(纯度 $\geq 99.99\%$)。实验用水为一级水。实验样品为贵研(易门)资源有限公司提供的化工炉灰管理样。

实验所用铈标准储备溶液(1.000 mg/mL)采用高纯金属溶解配制, 其他储备溶液为自配或有证标准储备溶液。铈标准极差溶液浓度依次为: 0、0.50、2.50、10.00、25.00、50.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

实验使用的主要设备包括 DRZ 型箱式电阻炉(马弗炉)(上海实验电炉厂), 控温范围: 10~1000 $^{\circ}\text{C}$, 控温精度 $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。DL-101 型电热鼓风恒温干燥箱(天津市中环实验电炉有限公司)。SH-200 型氢气发生器(山东化工研究院)。EDXRF 能量散射 X 荧光光谱仪(美国热电公司)。

测定使用的电感耦合等离子体原子发射光谱仪 ICP-AES 为美国 Perkin Elmer 公司 Optima8300 型。该设备采用中阶梯光栅+石英棱镜二维分光, 200 nm 处分辨率 0.005 nm。每 6 min 测定 1 次, 仪器 1 h 测定 10 次的长短程稳定性(RSD)小于 1.0%。

1.2 实验方法

准确称取(精确至 0.0001 g)已在 105 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ 烘至恒重的试样 0.1~0.3 g, 置于干燥的石英舟中。移入马弗炉中, 稍开炉门, 在有氧条件下低温缓慢升温

至 700 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 0.5 h, 灼烧分解必须从室温开始, 阶梯式缓慢升温, 避免样品因温度变化过快飞溅导致损失。灼烧至有机物分解完全, 取出, 冷却至室温。将石英舟置于石英管中, 使用管式电炉室温缓慢升温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 进行氢气还原, 并在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 0.5 h。冷却后取出石英舟, 将样品连同石英舟一起放入聚四氟乙烯溶样罐中, 加 15 mL 盐酸, 5 mL 过氧化氢, 旋紧盖子, 放入烘箱中, 于 150 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ 下密闭加热溶解 24 h 以上。取出, 冷却至室温。开罐将溶液全部转入 200 mL 烧杯中, 置于电热板上加热至沸除去多余氯气。将溶液移入 100 mL 容量瓶中, 冷却, 用水稀释至刻度。摇匀后使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 样品处理方法选择

称取 0.1~0.2 g 样品, 对比了电炉直接酸溶、湿法消解炭后电炉酸溶、灼烧分解炭后电炉酸溶、碱熔、灼烧分解炭后通氢还原电炉酸溶、灼烧分解炭后通氢还原密闭酸溶共 6 种处理方法的溶解效果, 如表 1 所列。表 1 结果表明, 灼烧后氢气还原密闭酸溶的样品溶解最为彻底, 测定结果与管理样品名义值一致。

2.2 ICP-AES 测定条件

仪器的功率、雾化气及载气流速、进样泵速及观测高度等都会对测定的灵敏度、稳定性带来影响。因此, 选取了以上不同组合的条件进行实验, 选择 343.489 nm 和 346.204 nm 作为 Rh 的分析线, 铈标准级差溶液的工作曲线线性关系及标准溶液测定精密度, 实验结果表明仪器最佳工作条件为: 功率为 1.3 kW、冷却气 15 L/min、雾化气 0.55 L/min、载气 0.2 L/min、进样泵速 1.5 mL/min, 观测高度为 15 mm, 在此工作状态下工作曲线线性最优且标准溶液测定精密度最好。

酸度影响: 标准溶液和待测试液均为盐酸介质, 采用不同盐酸浓度下测定同等量待测元素的试验方法, 考察了 5%、10%、15%、20% 盐酸介质对 Rh 量测定的影响。结果表明, 随着酸度增加, 溶液粘稠度增大, 待测元素强度逐渐下降, 为使测定准确, 标准溶液与待测试液的介质浓度宜尽量匹配。最终确定 10% 盐酸介质作为测定条件, 此时重复性相对标准偏差小于 2%。

表 1 不同样品处理方法测定结果

Tab.1 Determination results of different sample processing methods

处理方法简述	溶样用试剂	耗时/h	样品编号	铑含量/%	实验现象
灼烧分解-通氢还原-密闭酸溶	15 mL HCl+3 mL H ₂ O ₂	24	A	0.042	清亮
			B	0.413	
			C	1.987	
		10	A	0.036	极少黑渣不溶
			B	0.379	
			C	1.94	
湿法消解炭-电炉酸溶	3 mL HClO ₄ +20 mL HNO ₃ (HNO ₃ 先加 10 mL, 冒烟后少量多次加入)	10	A	0.009	大量黑渣不溶
			B	0.083	
			C	0.807	
	15 mL HCl+3 mL H ₂ O ₂ +5 mL HNO ₃ (重复加试剂两次)	9	A	0.014	大量黑渣不溶
			B	0.086	
			C	0.432	
灼烧分解炭后水合肼还原-电炉酸溶	2 mL 水合肼+15 mL HCl+5 mL HNO ₃	10	A	0.026	大量黑渣不溶
			B	0.336	
			C	0.98	
碱熔	5 g Na ₂ O ₂ +30 mL HCl	7	A	0.032	清亮
			B	0.32	
			C	1.72	

共存元素的影响：使用 X 能量散射荧光光谱仪对样品灼烧除去有机物后的灰分进行成份考察，结果表明样品中主要存在元素 Al、Si、Ca、Mg、Fe、Zn 等，其中 Si 在盐酸-双氧水体系中的溶出率低，同时由于绝大多数化工催化网都是 Pt、Pd 系合金，所以同时进行了 Pt、Pd 共存的考察。在一定量 Rh 标准溶液中加入共存离子考察对测定的干扰情况，结果列于表 2。表 2 数据表明，50 倍量 Ca、Mg 和 100 倍量 Al、Fe 的存在对 Rh 的测定回收率在 97.78%~103.24% 之间，基本不影响 Rh 的测定结果。

表 2 共存元素的影响($\rho(\text{Rh})=10.00 \mu\text{g/mL}$)Tab.2 Influence of coexisting elements ($\rho(\text{Rh})=10.00 \mu\text{g/mL}$)

共存离子	加入量 ($\mu\text{g/mL}$)	测得 Rh 浓 度/($\mu\text{g/mL}$)	回收率/%
Ca(II)	500	9.850	98.50
Mg(II)	500	9.899	98.99
Al(III)1.00	1000	10.094	100.94
Fe(III)1.00	1000	9.832	98.32
Zn(II)1.00	1000	9.818	98.18
Pt(II)1.00	1000	9.830	98.30
Pd(II)1.00	1000	9.901	99.01

2.3 精密度实验

根据 3 种不同含量范围分别平行称取制备均匀的 9 份工业催化炉灰试样，按实验步骤进行前处理后测定 Rh 含量，3 个样品的相对标准偏差(RSD, $n=7$)分别为 1.87%、0.80%、1.38%，如表 3 所列。

表 3 精密度实验结果($n=7$)Tab.3 Experiment results for precision ($n=7$)

样品	Rh 含量测定值/%	平均值/%	RSD/%
A	0.042, 0.040, 0.041, 0.042,	0.041	1.87
	0.040, 0.041, 0.040		
B	0.412, 0.410, 0.413, 0.411,	0.413	0.80
	0.415, 0.420, 0.412		
C	1.950, 2.001, 2.043, 1.991,	2.00	1.38
	2.013, 1.997, 2.002		

2.4 加标回收实验

根据不同含量范围分别平行称取制备均匀的工业催化炉灰试样 9 份，加入本底值 1~3 倍的 Rh 标准溶液，置于电热板上低温蒸干后，使用上述选定的条件下进行前处理及 ICP-AES 测定，测定结果列于表 4。表 4 结果表明，方法的加标回收率为 95.50%~104.46%，满足生产分析要求。

表 4 加标回收实验结果

Tab.4 Recoveries of samples with standard addition

样品	本底/ μg	加标/ μg	测定/ μg	回收率/%
A	68.28	100	169.04	100.45
	60.44	100	160.01	99.73
	83.84	150	229.75	98.25
	85.52	150	236.70	100.50
	96.36	200	309.58	104.46
	83.92	200	290.34	102.27
	B	446.08	500	938.25
413.69		500	880.60	96.38
429.68		1000	1365.40	95.50
426.4		1000	136745	95.87
444.85		1500	1918.07	98.62
418.2		1500	1928.95	100.56
C		2237.4	2000	4264.38
	2128.5	2000	4277.69	103.61
	908.82	2000	2920.43	100.40
	948.42	2000	2979.17	101.04
	853.38	2500	3396.18	101.28
	780.12	2500	3341.92	101.88

3 结论

本文针对不同含量的化工炉灰进行了前处理方式的考察,表明氢气还原-盐酸双氧水密闭消解便捷高效,通过对样品中共存元素对 ICP-AES 测定过程中的影响考察,实验证明共存元素 Al、Si、Ca、Mg、Fe、Zn、Pt、Pd 不影响 Rh 元素的测定。本文所用方法可以用于化工炉灰中铑含量的测定,其测定含量范围: 0.01%~5.0%; 方法加标回收率: 95.50%~104.46%; 相对标准偏差(RSD)<2% (n=7)。该方法经实际应用简便高效,测定结果准确可靠。

参考文献:

[1] 孙锦宜. 工业催化剂的失活与再生[M]. 化学工业出版社, 2006.

- [2] 陶再仁. 从硝酸氧化炉灰中回收贵金属工艺的研究[J]. 山西化工, 1984(2): 3-7.
- [3] 宁远涛. 硝酸工业氨氧化反应铂合金催化网的百年发展: I. 氢氧化铂合金催化网的发展和某些技术进步[J]. 贵金属, 2008, 29(3): 60-65.
- [4] 黎玉盛, 谢宏潮, 巫小飞, 等. 氨氧化用铂合金催化网技术进展[J]. 贵金属, 2016, 37(S1): 19-22.
- [5] 宁远涛. 硝酸工业氨氧化反应铂合金催化网的百年发展: II. 氢氧化铂合金催化网的性质、表面状态和结构再造[J]. 贵金属, 2008, 29(4): 41-46.
- [6] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [7] 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 铂铑合金中铑量的测定 硝酸六氨合铑重量法: YS/T 561-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [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 铂钯铑合金中钯量及铑量的测定 丁二肟重量法、氯化亚锡分光光度法: YS/T 563-2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [9] 金人美. 溴化亚锡-二安替比林甲烷萃取分光光度法测定铑[J]. 分析试验室, 1986, 5(2): 18-21.
- [10] 李振亚. 贵金属冶金物料中微量钯、铂、铑的双波长分光光度法同时测定的研究[J]. 分析试验室, 1994, 13(1): 47-51.
- [11] 刘锡林. 铑(III)-溴酸钾-二溴对甲偶氮羧催化分光光度法测定微量铑[C]//全国光化学学术讨论会. 中国化学会, 2001.
- [12] 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、铑量的测定分光光度法: GB/T 23277-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [13] 马媛, 甘建壮, 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.
- [14] 王芝元, 李耀威, 黎志刚, 等. 火焰原子吸收法测定铑的研究[J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2013, 45(5): 78-82.
- [15] 张光, 张振义. 极谱法测定铑的铑(III)-5-Br-TAMB-CPC 配合物新体系及其作用机理的探讨[J]. 化学学报, 1991, 49(10): 993-997.