

## 火试金-ICP-AES 法测定铑派克废液中的铑

金云杰, 罗 仙\*, 马王蕊, 刘 文, 罗 雄, 马尊敏, 柏苏源  
(贵研铂业股份有限公司 贵研资源(易门)有限公司, 昆明 650106)

**摘 要:** 铑派克废液中因含有机物、磷和盐类, 会影响其含量铑量的准确分析、测定。经对比试验采用火试金法进行样品前处理, 火试金熔炼富集过程中添加含铑量 3 倍的铂和 1 倍的金富集铑, 铑合金粒的密闭溶解; 得到的试液采用 ICP-AES 测定。对含铑量为 50~2000 g/t 的样品, 测定相对标准偏差( $RSD$ ) $<2\%$ , 加标回收率为 96.7%~101.3%, 满足生产分析要求。

**关键词:** 分析化学; 有机铑; 火试金; 合金粒; 溶解

中图分类号: O652.4; O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)S1-0130-04

### Determination of rhodium in rhodium parker waste liquid of by fire assay - ICP-AES

JIN Yunjie, LUO Xian\*, MA Wangrui, LIU Wen, LUO Xiong, MA Zunmin, BO Suyuan  
(Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** Rhodium parker waste liquid contains organic matter, phosphorus and salts, will affect the accurate analysis and determination of rhodium content. Through the comparison test, the sample is pre-treated by fire assay method. In the process of smelting and enrichment of fire assay, platinum with 3 times rhodium content and gold with 1 times 1 rhodium content are added to enrich rhodium, and rhodium alloy particles are sealed and dissolved. The test solution was determined by ICP-AES. The relative standard deviation ( $RSD$ ) of the samples with rhodium content ranging from 50 g/t to 2000 g/t was less than 2%, and the spiked recoveries are 96.7%~101.3%, which could meet the requirements of production analysis.

**Key words:** analytical chemistry; organic rhodium. fire assay; alloy grain; dissolve

铑派克广泛用做羰基合成醇化工的催化剂<sup>[1]</sup>。铑催化剂制备过程复杂, 价格昂贵, 废料有很高的回收价值<sup>[2]</sup>。乙酰丙酮三苯基膦羰基铑(I)用作丙烯羰基合成丁醛, 会生成很多副产物, 如酯类、芳烃等, 精馏过后这些副产物中会溶解一些乙酰丙酮三苯基膦羰基铑, 成为催化后废液, 称为铑派克废液。铑派克废液组成复杂, 含有大量有机物、磷和盐类, 含铑量在 50~2000 g/右, 含量相对较低。铑派克难于用常规湿化学方法彻底溶解, 干扰元素多, 分析结果误差较大, 严重影响了回收生产中的质量监控、成本的核算控制, 铑派克催化剂回收行业交易、生产物料贵金属含量平衡。因此, 准确分析铑派克废

液中铑含量成为亟待解决的问题。

由于关于铑派克催化后废液样品分析条件、技术指标和铑含量分析准确度等资料文献, 以及现行测定铑含量的标准<sup>[3-6]</sup>, 在测定结果上不稳定, 干扰元素较多, 均不能适用铑派克废液样品中含铑量的准确测定。相比之下, 火试金方法<sup>[7]</sup>可以非常好的把这些干扰排除, 而且贵金属与贱金属分离彻底, 能够适应各种复杂基体的样品分析。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)<sup>[8]</sup>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诸多优点, 在分析检测应用中越来越普及。富集物可以采用 ICP-AES 进行测定。

收稿日期: 2022-04-29

基金项目: 固废资源化专项(2019YFC1907505); 云南省科技人才和平台计划项目(2018HB112); 固废资源化专项(2019YFC1907505)

第一作者: 金云杰, 男, 工程师; 研究方向: 贵金属分析化学; E-mail: 13987777595@163.com

\*通信作者: 罗 仙, 女, 工程师; 研究方向: 贵金属分析化学; E-mail: luox9907@163.com

本文重点研究铈派克催化后废液样品火试金分析操作的条件, 通过实验选取合适的熔炼添加剂, 使火试金富集完全, 分离彻底, 铈合金粒易于溶解, 确保样品铈量测定准确。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器、设备

#### 1.1.1 仪器和主要工作条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 PE 公司, Optima 7000 DV 型)。仪器工作条件与文献[9]相同, 选用 Rh 343.489 nm 作为测定谱线, 自动积分时间 1~10 s, 重复测定 3 次。

#### 1.1.2 设备以及器皿

分析天平(感量: 0.1 mg); 火试金用箱式高温炉(最高使用温度 1200 °C)。

### 1.2 试剂和样品

金标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心): 1000 µg/mL, 10%盐酸; 铂标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心): 1000 µg/mL, 10%盐酸; 钯标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心): 1000 µg/mL, 10%盐酸; 镍标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心): 1000 µg/mL, 10%盐酸; 铈标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心): 1000 µg/mL, 10%盐酸。过氧化氢、盐酸均为分析纯。实验用水为去离子水。

火试金材料包括试金坩埚(30 mL)和氧化镁灰皿等。火试金配料包括氧化铅(工业纯, 粉末), 碳酸钠(工业纯, 粉末), 硼砂(工业纯, 粉末), 二氧化硅(工业纯, 粉末), 淀粉, 铅皮等。

实验用样品为贵研资源(易门)公司湿法车间提供的铈派克催化后废液(简称铈派克废液)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 火试金富集

用铅皮折叠成杯置于天平上, 装入 10 g(精确至 0.1 mg)铈派克废液。然后将铅杯置入 300 mL 试金坩埚中。加入 50 g 碳酸钠, 25 g 硼砂, 10 g 二氧化硅, 50 g 氧化铅, 6 g 面粉作为试金配料, 充分混匀后倒入试金坩埚中, 使试金配料完全覆盖铅杯和铅杯内的溶液。

向试金坩埚中加入约 3 mL 铂溶液、1 mL 金溶液(作为铈的粗溶剂)。重新加入配料 20 g 碳酸钠、5 g 硼砂、3 g 二氧化硅, 混匀后, 覆盖于试金坩埚中。放入 200 °C 的高温炉, 恒温 8 h, 使有机物挥发完全。然后置于 930 °C 高温炉中, 升温至 1130 °C,

恒温 50 min。取出, 快速将熔融物全部倒入铁模中。冷却后, 去掉熔渣, 熔渣与铅扣分离后, 将铅扣捶成正方体。

#### 1.3.2 灰吹

将 1.3.1 所得铅扣置于已经在高温炉内 910 °C 预热的灰皿中, 半开炉门, 910 °C 下保温约 30 min 后, 观察铅扣变化, 当合金粒出现光辉点后, 关闭炉门切断电源, 炉温降至 750 °C, 取出灰皿冷却。

#### 1.3.3 溶解

取出 1.3.2 所得合金粒, 置于聚四氟乙烯消解罐中, 加入 15 mL 盐酸、5 mL 过氧化氢, 拧紧罐盖, 于 150 °C(±5 °C)烘箱中溶解 12 h。取出, 将罐冷却至室温后, 拧开罐盖, 将溶液转入 150 mL 烧杯中, 将烧杯置于加热板上, 由低温加热 30 min, 取下, 冷却至室温, 于烧杯中补加 5 mL 盐酸, 将溶液转入 250 mL 容量瓶中, 用去离子水定容。混匀, 得到待测试液。

### 1.4 铈标准溶液系列配制

铈标准溶液: 移取 10.00 mL 铈标准贮存溶液于 200 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 盐酸, 用去离子水稀释至刻度。混匀。此溶液 1 mL 含 50 µg 铈。

采用逐级稀释得方法得到铈浓度分别为 0.00、2.50、5.00、10.00、20.00、25.00 和 50.00 µg/mL 系列标准工作溶液, 均为 10%盐酸介质。用于与待测试液同批上机测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理方法

处理老派克废液的难点在于消除有机物的同时得到杂质较少的含铈溶液, 其过程中避免铈的损失。通过不同的前处理方法、不同的试剂体系条件下得溶解情况, 如表 1 所列。

由表 1 可见, 采用硝酸+硫酸+高氯酸湿法消解、硝酸+硫酸+高氯酸+碲富集方法, 反应剧烈, 不能彻底将有机物除尽, 加入的消解试剂的残留会对测定值有影响; 铈派克废液有机物含量高, 在高温炉中低温和高温灼烧反应都剧烈, 对铈的含量会有损耗, 所以测定值都偏低; 直接加入过氧化钠反应剧烈, 使试验无法继续; 用硝酸+氢氟酸, 在聚四氟乙烯中 150 °C 密封溶解, 有机物分解不彻底, 对测定有影响; 采用火试金熔炼-灰吹虽然用时长, 但结果稳定, 操作可控。

表 1 不同前处理方法对比实验结果

Tab.1 Contrast of experiment results with different pretreatment methods

| No. | 称样量/g  | 前处理方法(时间)                   | 不同试剂体系              | 试验现象                       | 测定值 Rh/(μg/g) |
|-----|--------|-----------------------------|---------------------|----------------------------|---------------|
| 1   | 0.2001 | 加热板、烧杯(4 h)                 | 硝酸+硫酸+高氯酸<br>湿法溶解   | 有大量棕黑色浓烟，反应剧烈，<br>测定波动大    | 1151          |
| 2   | 0.2103 | 加热板、烧杯(6 h)                 | 硝酸+硫酸+高氯酸<br>+碲沉淀富集 | 有大量棕黑色浓烟，反应剧烈，<br>蒸干飞溅，耗时长 | 957           |
| 3   | 0.2141 | 高温炉、高铝坩埚、<br>烧杯(3 h)        | 低温灼烧、过氧化钠<br>+碲沉淀富集 | 有浓黑烟，反应剧烈                  | 981           |
| 4   | 0.2112 | 高温炉、高铝坩埚、<br>烧杯             | 高温、过氧化钠<br>+碲沉淀富集   | 有浓黑烟，反应剧烈                  | 956           |
| 5   | 0.5004 | 溶样烘箱、<br>聚四氟乙烯消解罐(4 h)      | 硝酸+氢氟酸，<br>150 ℃    | 有机物消解不彻底，<br>溶液无明显变化       | /             |
| 6   | 5.0167 | 火试金富集-灰吹+<br>聚四氟乙烯消解罐(24 h) | 火试金富集<br>盐酸+过氧化氢溶解  | 无可见浓烟、无爆炸                  | 1252          |

2.2 熔炼促溶剂添加

灰吹过程温度高，合金粒中的铈易氧化，后续极难溶解。在熔炼过程中加入金、铂、钯、镍作为促溶剂可以一定程度上解决合金粒的溶解问题。考察了加入不同比例的促溶剂对合金粒溶解性的影响，结果如表 2 所列。由表 2 可见，在火试金熔炼过程中，同时添加一定量铂和金，对铈合金粒的溶解有很好的促进作用。

在此基础上吗，进一步考察了铂金加入量的配比，结果列于表 3。由表 3 可见，富集过程中加入过量的铂和金，对铈合金粒的溶解有促进作用。考虑到尽量减少贵金属消耗，以加入促溶剂铂为铈质量的 3 倍、金为铈质量的 1 倍相当为宜，此时铈合金粒可完全溶解。

表 2 熔炼促溶剂添加对比实验结果(10 μg Rh)

Tab.2 Comparative experimental results of dissolving-promote

| reagent in fire assay smelting (10 μg Rh) |    |    |    | /μg     |
|-------------------------------------------|----|----|----|---------|
| Au                                        | Pt | Pd | Ni | 合金粒溶解情况 |
| 0                                         | 0  | 0  | 0  | 不完全     |
| 50                                        | 0  | 0  | 0  | 不完全     |
| 50                                        | 50 | 0  | 0  | 完全      |
| 50                                        | 0  | 50 | 0  | 不完全     |
| 50                                        | 0  | 0  | 50 | 不完全     |
| 0                                         | 50 | 0  | 0  | 不完全     |
| 0                                         | 0  | 50 | 0  | 不完全     |
| 0                                         | 0  | 0  | 50 | 不完全     |
| 0                                         | 50 | 50 | 0  | 不完全     |
| 0                                         | 50 | 0  | 50 | 不完全     |
| 0                                         | 0  | 50 | 50 | 不完全     |

表 3 铂和金的加入量对铈合金粒溶解的影响 (10 μg Rh)

Tab.3 Influence of the amount of Pt and Au on the dissolution of

| Rh alloy grains (10 μg Rh) |    | /μg     |
|----------------------------|----|---------|
| Pt                         | Au | 合金粒溶解情况 |
| 50                         | 30 | 完全      |
| 50                         | 20 | 完全      |
| 50                         | 10 | 完全      |
| 50                         | 8  | 不完全     |
| 40                         | 10 | 完全      |
| 30                         | 10 | 完全      |
| 20                         | 10 | 不完全     |

2.3 精密度实验

对 6 个不同含量的铈派克废液样品分别测定 7 次，考察测定结果的相对标准偏差(RSD))，结果列于表 4。

表 4 精密度试验结果(n=7)

Tab.4 Experiment results for precision test (n=7)

| 编号    | 测得值/(g/t)                                   | 平均值<br>/(g/t) | RSD/% |
|-------|---------------------------------------------|---------------|-------|
| LPK-1 | 111, 110, 115, 114, 113, 111, 112           | 112           | 1.60  |
| LPK-2 | 355, 350, 356, 355, 351, 353, 350           | 353           | 0.72  |
| LPK-3 | 750, 753, 756, 760, 755, 761, 759           | 756           | 0.53  |
| LPK-4 | 911, 913, 920, 923, 916, , 915, 918         | 916           | 0.45  |
| LPK-5 | 1248, 1257, 1255, 1248,<br>1242, 1257, 1262 | 1252          | 0.55  |
| LPK-6 | 1581, 1577, 1569, 1583,<br>1571, 1590, 1594 | 1580          | 0.59  |

由表 4 结果可见,测定低含量样品(LPK-1, 112 g/t)时  $RSD<2\%$ ,测定较高含量的样品(LPK-6, 1580 g/t)时  $RSD<1\%$ ,表明方法精密度良好。

2.4 样品加标回收率

称取 10 g 铑派克废液,分别加入其含铑量的 0.5

~3 倍的铑。熔炼时加入总含铑量 3 倍质量的铂和等量的金,做加标回收实验,结果列于表 5。由表 5 可知,测定铑的加标回收率分别为 96.7%~101.3%,可满足样品中含铑量的准确测定要求。

表 5 样品加标回收率

Tab.5 Recoveries of standgard addition with varies sample

| LPK-1                  |                        |                        |        | LPK-3                  |                        |                        |        | LPK-4                  |                        |                        |        | LPK-6                  |                        |                        |        |
|------------------------|------------------------|------------------------|--------|------------------------|------------------------|------------------------|--------|------------------------|------------------------|------------------------|--------|------------------------|------------------------|------------------------|--------|
| 本底<br>值/ $\mu\text{g}$ | 加入<br>值/ $\mu\text{g}$ | 测定<br>值/ $\mu\text{g}$ | 回收率    | 本底<br>值/ $\mu\text{g}$ | 加入<br>值/ $\mu\text{g}$ | 测定<br>值/ $\mu\text{g}$ | 回收率    | 本底<br>值/ $\mu\text{g}$ | 加入<br>值/ $\mu\text{g}$ | 测定<br>值/ $\mu\text{g}$ | 回收率    | 本底<br>值/ $\mu\text{g}$ | 加入<br>值/ $\mu\text{g}$ | 测定<br>值/ $\mu\text{g}$ | 回收率    |
| 10                     | 6                      | 15.8                   | 96.7%  | 75                     | 35                     | 110.2                  | 100.6% | 91                     | 45                     | 135.8                  | 99.6%  | 158                    | 75                     | 233.2                  | 100.3% |
| 11                     | 12                     | 22.8                   | 98.3%  | 74                     | 75                     | 150                    | 101.3% | 92                     | 90                     | 182.3                  | 100.3% | 152                    | 150                    | 301.8                  | 99.9%  |
| 12                     | 24                     | 36.1                   | 100.4% | 78                     | 150                    | 228.1                  | 100.1% | 90                     | 180                    | 269.5                  | 99.7%  | 150                    | 300                    | 450.3                  | 100.1% |
| 13                     | 36                     | 49.3                   | 100.8% | 76                     | 210                    | 285.9                  | 100.0% | 93                     | 270                    | 362.9                  | 100.0% | 160                    | 450                    | 609.7                  | 99.9%  |

3 结论

铑派克废液样品中含有大量有机物、磷和盐类。采用常规的湿法氧化消解法、湿法密封高温高压分解法、灼烧-碱熔等方法溶解样品,称样量小,代表性差,还易发生爆炸。消解过程中不能除尽的磷和盐类,会影响仪器稳定性,结果波动大,导致后续 ICP-AES 测定结果不准确。

采用火试金法处理铑派克废液,称样量大,代表性良好,富集倍比高,富集物体系单一。加入含铑量 3 倍质量的铂和等质量的金作为助溶剂,可使铑合金粒易于溶解。ICP-AES 测定结果表明其准确度和精密度均满足生产分析的要求。

参考文献:

[1] 王胜国,熊晓东,隋国荣,等. 乙酰丙酮三苯基膦羰基铑(I)的合成与表征[J]. 贵金属, 2005, 36(1): 43-46.  
[2] 孟素凤,张亚萍,察荣涛. 羰基合成铑派克催化剂再生技术[J]. 河北化工, 2003, (5) :14 -15.

[3] 张岩,梁锦程,杨慧娟,等. 三苯基磷中铑的测定(ICP-AES 法)[J]. 辽宁化工, 2006, 35(9): 552-554.  
[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、铑量的测定: 分光光度法: GB/T 23277-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.  
[5] 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.  
[6] 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.  
[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.  
[8] 方卫,胡洁,赵云昆,等. ICP-AES 测定汽车催化剂中 Pt、Rd、Rh 的干扰研究[J]. 分析试验室 2009, 28(5): 86-90.  
[9] 马媛,杨晓滔,余尧,等. 密闭消解-ICP-AES 测定卡斯特催化剂中的铂[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 60-63.