

密闭消解-ICP-AES 法测定硅铁合金中的铂、钯、铑量

杨晓滔, 鲁瑞智, 杨梅英, 李顺兵, 马 媛*, 曾荷峰, 付仕梅
(贵研铂业股份有限公司 贵研检测(昆明)有限公司, 昆明 650106)

摘 要: 研究了硅铁合金富集物样品溶解条件及铁、硅对铂、钯、铑测定的干扰情况。在聚四氟乙烯消化罐中, 用盐酸-双氧水(15+3)将样品于 150℃恒温密闭消解 8 h 以上, 用 ICP-AES 测定铂、钯、铑含量。结果表明, 在选定的溶解和测定条件下, 铂、钯、铑测定相对标准偏差<2%, 加标回收率为 97%~102%。与碱熔-碲共沉淀-ICP-AES 法进行对比, 结果一致性好。可满足硅铁合金富集物中铂、钯、铑的测定要求。

关键词: 分析化学; 贵金属; 硅铁合金; 溶解; 发射光谱法

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0134-04

Determination of platinum, palladium and rhodium in ferrosilicon alloy by closed digestion and ICP-AES

YANG Xiaotao, LU Ruizhi, YANG Meiying, LI Shunbing, MA Yuan*, ZENG Hefeng, FU Shimei
(Sino-Platinum Metals Testing Technology (Yunnan) Co. Ltd., Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The dissolution conditions of ferrosilicon alloy enrichment samples and the interference of Fe and Si on the determination of Pt, Pd and Rh were studied. The contents of Pt, Pd and Rh were determined by ICP-AES after the sample was dissolved by hydrogen peroxide hydrochloric acid (15+3) in a polytetrafluoroethylene digestion tank at 150℃ for more than 8 h. The results showed that the relative standard deviations of platinum, palladium and rhodium were less than 2%. and recoveries were 97%~102%, under the conditions of dissolution and determination conditions. Compared with alkali solution - Te co-precipitation - ICP-AES method, the results are in good agreement. It can meet the determination requirements of Pt, Pd and Rh in ferrosilicon alloy enrichment.

Key words: analytical chemistry; precious metals; ferrosilicon alloy; dissolve; emission spectroscopy

失效汽车尾气催化剂是重要的铂族金属二次资源, 从其中回收贵金属的方法有湿法和火法 2 种技术^[1-3]。其中等离子熔炼技术^[4-5]具有配料比例小、铂族金属回收率高、批次处理量大、连续进料、环境污染少等优点。铁与铂族金属亲和力强, 化学性质差异大, 容易与铂族金属分离, 铁捕集等离子熔炼技术已成为从失效汽车催化剂回收铂族金属工业化应用的重要技术之一。熔炼得到的硅铁合金富集物含铁约 80%, 硅约 10%, 铂族金属高达 5%。硅铁合金中铂、钯、铑含量的准确测定对铂族金属回

收生产工艺的监控, 物料平衡及贵金属交易具有十分重要的意义。

硅铁合金富集物溶解一般采用碱熔或酸溶。碱熔引入大量的盐, 对仪器的测定影响大, 如果采取共沉淀分离富集铂族金属^[7], 对酸度和温度要求高, 操作繁琐。

铂族金属测定方法主要有分光光度法^[6-9], 容量法^[10], 原子吸收光谱法(AAS)^[11], 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[12-14], 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[15]等。其中 ICP-AES 法测定具有

收稿日期: 2022-01-16

第一作者: 杨晓滔, 男, 工程师; 研究方向: 分析化学; E-mail: 824363838@qq.com

*通信作者: 马 媛, 女, 正高级工程师; 研究方向: 分析化学; E-mail: mayuan@ipm.com.cn

分析速度快，检出限低、精密度好、线性范围宽和多元素同时测定等优点，已成为贵金属元素分析中最常用的方法之一。

本文采用盐酸双氧水在聚四氟乙烯消化罐中进行样品溶解。对不同酸的处理结果进行对比，考察测定干扰因素，以求实现硅铁合金富集物中铂钯铑量的快速、准确测定。

1 实验

1.1 实验材料

盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)、硝酸($\rho=1.24\text{ g/mL}$)、双氧水($\rho=1.13\text{ g/mL}$)均为分析纯，氢氟酸，混合酸(王水)为 3 单位体积的盐酸与 1 单位体积的硝酸混合，用时现配，实验用其他试剂均为分析纯，实验用水为去离子水。

铁、铂、钯、铑标准贮存溶液：1.000 mg/mL(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)

铂、钯、铑标准级差溶液：分别移取一定量的铂标准贮存溶液于 100 mL 容量瓶中，用逐步稀释的方法配制成一组有 6 个级差的 10%HCl 介质的标准溶液，铂、钯、铑的质量浓度分别为 0.0、0.5、2.5、10、25、50 $\mu\text{g/mL}$ 。

实验样品共 3 个，均已研磨成粉并经 150 目过筛。其 X 射线荧光光谱法(XRF)半定量测定值分别为：1#样品 Fe 93.2%，Si 3.0%，Pt 3.1%；2#样品 Fe 90.4%，Si 2.1%，Pt 4.0%，Sn 2.0%，Al 1.3%；3#样品 Fe 82.3%，Si 6.1%，Pt 0.6%，Pd 4.3%，Rh 0.4%，Al 3.0%，Ni 3.1%。

1.2 样品密闭消解

称取 0.1 g 样品(精确至 0.0001 g)于聚四氟乙烯

消化罐，加入 15 mL 盐酸，3 mL 双氧水。放入 150℃ 的烘箱中恒温 8 h 溶解完全。取出消化管冷却后，将其中溶液转入 150 mL 烧杯，微热 15 min。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，得到待测试液。

1.3 ICP-AES 测定

采用 PE 8300DV 型 ICP-AES 测定待测试液中铂钯铑含量，测定条件与文献[14]基本相同。采用的分析线为 Pt 299.797 nm、Pd 340.458 nm 和 Rh 343.489 nm。

2 结果与讨论

2.1 溶样前处理

2.1.1 样品消解方法比较

称取 0.1~0.2 g 样品，采用王水直接溶解(电热板)和密闭消解两种方法处理样品。在混合酸溶解过程中，底部会有渣，尤其 3#样品中有铑存在的情况下。实验结果如表 1 所列。从表 1 可见，盐酸-双氧水消化罐溶解测得的结果误差较小，结果要比直接王水溶解的结果高，说明样品溶解更完全。

2.1.2 溶解试剂用量的选择

对比了用不同量的盐酸双氧水在消化罐中溶解的结果，如表 2 所列。综合考虑 Pt、Pd、Rh 的溶出效果，选择盐酸双氧水溶样量为：盐酸 15 mL，双氧水 3 mL。

2.1.3 溶解时间的选择

采用本实验方法，聚四氟乙烯消化罐，加盐酸 15 mL 双氧水 3 mL 在 150℃ 的烘箱中溶样。分别取 1、2、4、6、8、12 h 作为溶样时间，每个时间段取 3 个平行样(取其平均值)。结果如表 3 所列。

表 1 王水处理与本方法结果比较($n=7$)

Tab.1 The results of mixed acid treatment were compared with those of this method ($n=7$)

溶解方式	编号	元素	测定值	平均值	相对标准偏差(RSD)
王水溶解	1#	Pt	2.30, 2.38, 2.28, 2.33, 2.35, 2.39, 2.34	2.34	1.70
	2#	Pt	4.00, 3.89, 3.78, 3.89, 3.93, 3.91, 3.90	3.90	1.67
		Pt	0.29, 0.23, 0.28, 0.26, 0.28, 0.23, 0.22	0.26	11.26
	3#	Pd	3.29, 3.50, 3.73, 3.23, 3.47, 3.52, 3.64	3.48	5.09
		Rh	0.20, 0.18, 0.19, 0.21, 0.21, 0.19, 0.20	0.20	11.62
盐酸双氧水- 聚四氟乙烯溶解	1#	Pt	2.38, 2.43, 2.42, 2.43, 2.39, 2.42, 2.44	2.42	0.95
	2#	Pt	4.09, 4.04, 4.06, 4.06, 4.07, 4.06, 4.02	4.06	0.56
		Pt	0.35, 0.36, 0.37, 0.37, 0.37, 0.36, 0.37	0.36	1.78
	3#	Pd	3.84, 3.90, 4.00, 4.00, 3.91, 3.96, 3.99	3.94	1.56
		Rh	0.27, 0.28, 0.28, 0.270, 28, 0.28, 0.27	0.28	2.01

表 2 盐酸-双氧水用量的影响

Tab.2 Effect of HCl-H ₂ O ₂ dosage		/%			
HCl+H ₂ O ₂ /mL	Pt-1 [#]	Pt-2 [#]	Pt-3 [#]	Pd-3 [#]	Rh-3 [#]
8+2	2.3	3.8	0.30	3.77	0.23
10+3	2.45	4.02	0.33	3.82	0.25
15+3	2.42	4.06	0.37	3.97	0.28
20+4	2.48	4.11	0.37	4.00	0.28
15+5	2.45	4.07	0.36	3.97	0.28

表 3 积分时间对测量精密度的影响

Tab.3 The results of the experiment were recovered by labeling		/%					
溶样时间/h		1	2	4	6	8	12
1 [#]	Pt	有渣	2.28	2.45	2.40	2.42	2.43
	Pt	有渣	3.80	4.03	4.08	4.10	4.09
3 [#]	Pt	有渣	有渣	0.33	0.36	0.37	0.37
	Pd	有渣	有渣	3.71	3.80	3.96	3.95
	Rh	有渣	有渣	0.24	0.27	0.28	0.28

从表 3 可见,在相同条件下 1#、2#溶解时间在 6~12 h 的结果接近,3#在 8 h 以后样品溶解完全。因此溶解时间应在 8h 以上。

2.2 ICP-AES 测定干扰考察

Pt 299.797 nm、Pd 340.458 nm 和 Rh 343.489 nm 谱线具有光谱干扰小、基体效应小、基体背景值对其强度值影响甚微等特点。用仪器自动控制扣除背景后,从显示的谱线轮廓可清楚看出背景扣除后均无干扰。

硅主要是对硅铁合金富集物的溶解有影响,在本实验溶样条件下,少量硅以硅酸白色沉淀的形态存在,不影响铂钯铑的测定。在溶解过程中加入氢氟酸可以溶解硅,但是氢氟酸对仪器的测定有影响。为了验证硅是否对样品溶解产生影响,称取 XRF 结果中硅含量最高的 3#样品 3 份,按照本实验的方法进行处理,在定容前对溶解液进行过滤,用去离子水冲洗滤纸,洗净后灰化进行火法分离富集;将富

集物溶解、冷却、定容、测定 Pt、Pd、Rh 含量,结果见表 4。

表 4 火法富集渣测定值

Tab.4 Determination of enrichment slag by fire method		/(g/t)			
测定元素	1	2	3	平均值	
Pt	10	<10	<10	<10	
Pd	12	<10	<10	<10	
Rh	13	<10	<10	<10	

从表 4 可以看出样品溶解渣中已基本没有贵金属,硅不影响测定结果。铁对铂、钯、铑的干扰:X-荧光结果可知硅铁合金富集物中有大量的铁,是铂族金属的几十到几百倍,加上其谱线比较多。为了验证是否有干扰,采取基体合成实验来验证。取 1.1 中的铂、钯、铑标准贮存溶液和铁标准贮存溶液,配制成铂、钯、铑均为 250 μg;加入铁标准溶液,使 Fe 和 PtPdRh 的浓度比为:1:10;1:50;1:100;1:500。测定其铂、钯、铑含量,结果列于表 5。从表 5 可以看出,铂钯铑和铁浓度比在 1:10~1:500 范围内时,铁对铂、钯、铑的测定没有干扰。

表 5 合成样实验

Tab.5 Matrix synthesis sample experiment		/μg			
x:Fe/ mL	1:10	1:50	1:100	1:500	
Pt	253.4	248.8	250.5	248.0	
Pd /μg	249.2	249.0	248.3	245.3	
Rh /μg	250.1	249.9	249.6	249.8	

2.3 精密度实验

平行称取制备均匀的 11 份试样,按样品处理程序进行溶解,定容于 100 mL 容量瓶,在选定的仪器条件下进行测定。结果如表 6 所列。从表 6 可以看出 3 个样品的 RSD 均小于 2%。

表 6 精密度实验结果

Tab.6 Precision test results		/%			
样品编号	测定元素	测定值			平均值 精密度(RSD)
1 [#]	Pt	2.376, 2.434, 2.419, 2.427, 2.390, 2.424, 2.436, 2.414, 2.426, 2.443, 2.401			2.417 0.85
2 [#]	Pt	4.089, 4.041, 4.061, 4.057, 4.071, 4.062, 4.017, 4.046, 4.082, 4.071, 4.079			4.061 0.51
	Pt	0.354, 0.359, 0.372, 0.370, 0.365, 0.362, 0.369, 0.358, 0.360, 0.367, 0.369			0.364 1.60
3 [#]	Pd	3.959, 3.921, 3.947, 3.969, 3.836, 3.901, 3.993, 4.001, 3.909, 3.960, 3.989			3.969 1.24
	Rh	0.274, 0.281, 0.280, 0.278, 0.271, 0.269, 0.285, 0.280, 0.278, 0.277, 0.273			0.277 1.71

2.4 加标回收实验

按低高含量范围分别平行称取制备均匀的 3#试样 3 份，加入不同量的标准溶液，按样品处理程序进行溶解，在选定的仪器条件下进行测定。结果如表 7 所示。从表 7 可见，加标回收率为 97%~102%。

表 7 加标回收实验结果

Tab.7 Recoveries of standard addition

元素	本底值 /mg	加入值 /mg	测定值 /mg	测定标准 值/mg	回收 率/%
Pt	3.694	2.000	5.708	2.014	100.7
	3.756	4.000	7.646	3.890	97.2
	3.930	8.000	12.099	8.169	102.1
Pd	39.730	20.000	59.308	19.578	97.9
	40.404	40.000	69.644	29.240	98.1
	42.270	80.000	121.594	79.320	99.2
Rh	2.783	1.500	4.256	1.473	98.2
	2.830	3.000	5.840	3.010	100.3
	2.961	6.000	9.069	6.108	101.8

2.5 本法与碱熔-碲共沉淀法结果比较

碱熔-碲共沉淀法：分别称取 1#，2#，3# 各 0.10 g，平行称取 5 份样品，按照碱熔-碲共沉淀法^[14]处理，在选定的仪器条件下进行测定。结果见表 8。对比表 8 和表 6 数据，两种方法测定结果接近，精密度相当，表明本法测定结果与碱熔-碲共沉淀法相当。本法样品处理操作相对简单，可满足生产现场测定要求。

表 8 碱熔-碲共沉淀法结果

Tab.8 Results of alkali melt Te coprecipitation method

No.	元素	测定结果	平均值	RSD
1#	Pt	2.43, 2.41, 2.39, 2.44, 2.43	2.42	0.83
2#	Pt	4.12, 4.10, 4.11, 4.08, 4.09	4.10	0.38
3#	Pt	0.35, 0.36, 0.37, 0.37, 0.37	0.36	1.87
3#	Pd	3.96, 3.89, 3.87, 4.00, 3.98	3.94	1.43
3#	Rh	0.27, 0.28, 0.29, 0.29, 0.27	0.28	2.10

3 结论

- 1) 称取 0.10g 于聚四氟乙烯消化罐中，加入 15 mL 盐酸、3 mL 双氧水，在烘箱中 150℃密闭消解 8 h，可以完全溶解硅铁合金富集物。
- 2) 采用火法富集过滤渣，测定结果中基本没有

PtPdRh，表明硅对测定不影响。采用基体合成实验，铂钯铑和铁在 1:10~1:500 浓度范围内时，铁对铂、钯、铑的测定没有干扰。

- 3) 加标回收率为 97%~102%，相对标准偏差 <2%。与碱熔共沉淀的方法相当，精密度好，流程简单，可满足硅铁合金富集物样品的生产现场分析。

参考文献：

[1] 韩守礼, 吴喜龙, 王欢, 等. 从汽车尾气催化剂中回收铂族金属研究进展[J]. 矿冶, 2010, 19(2): 80-83.

[2] 黄昆, 陈景, 陈奕然, 等. 加压碱浸处理氰化浸出法回收汽车废催化剂中的贵金属[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(2): 363-369.

[3] 张琰瀚, 肖发新, 孙树臣, 等. 汽车尾气催化剂中铂族金属回收工艺概述[J]. 贵金属, 2021, 42(3): 77-84.

[4] 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.

[5] 李勇, 刘文, 王欢, 等. 含铂族金属硅铁合金熔炼脱硅预处理工艺研究[J]. 贵金属, 2021, 42(2): 32-36.

[6] 李青. 炭载铂族金属催化剂中铂、钯、铑、钌的化学分析进展[J]. 贵金属, 2015, 36(4): 88-93.

[7] 李振亚, 马媛, 洪英, 等. 汽车尾气净化催化剂中 Pt、Pd、Rh 含量的测定[J]. 贵金属, 2011, 22(2): 28-31.

[8] 曹秋娥, 李祖碧, 王加林, 等. 铂族金属催化动力学光度分析法[J]. 冶金分析. 2002, 22(3): 29-36.

[9] 沙娇, 杨冬霞, 徐莲, 等. 密闭消解-光度法测定乙醇胺羟基铂中的铂含量[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 47-50.

[10] 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 金、铂、钯合金中铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法 GB/T 15072.3-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[11] 施意华, 王晟, 杨仲平等. 火焰原子吸收光谱法测定尾气净化金属载体催化剂中铂钯铑[J]. 冶金分析. 2012, 32(3): 14-19.

[12] 方卫, 胡洁, 赵云昆, 等. ICP-AES 测定汽车尾气净化催化剂中 Pt、Pd、Rh 的干扰研究[J]. 分析试验室, 2009, 28(5): 86-90.

[13] 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.

[14] 刘伟, 刘文, 金云杰, 等. ICP-AES 测定等离子熔炼合金中的铂、钯和铑 [J]. 贵金属, 2017, 38(2): 72-77.

[15] 马清芳, 潘庆华, 郝超伟, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定有机硅树脂中痕量铂元素[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2019, 18(1): 26-30.