

ICP-AES 法测定钯炭中铅、铜和铁量

任传婷, 徐 光, 唐发静, 李 青, 马 媛, 方 卫, 李光俐, 甘建壮

(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 采用硝酸-高氯酸分解试样, ICP-AES 法同时测定铅、铜和铁。建立了一个准确、快速、简便的测定方法, 适用于新制和失效钯炭中铅、铜和铁量的测定。Pb、Cu、Fe 测定范围为 0.01%~0.1%; 方法的加标回收率为 95.8%~100.9%; 相对标准偏差 $RSD < 5\%$ 。

关键词: 分析化学; 电感耦合等离子体-原子发射光谱法; 钯炭; 铅; 铜; 铁

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)03-0067-05

Determination of Lead, Copper and Iron Contents in Palladium-Carbon by ICP-AES

REN Chuanting, XU Guang, TANG Fajing, LI Qing, MA Yuan, FANG Wei, LI Guangli, GAN Jianzhuang

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: A simple accurate and precise analytical method for the determination of lead, copper and iron in palladium-carbon catalysts by ICP-AES was proposed. The digestion of sample which contains lead, copper and iron in the range between 0.01%~0.1% in fresh or spent palladium-carbon, was obtained using both HNO_3 and HClO_4 . The recoveries were ranged from 95.8% to 100.9%. The precision, expressed as relative standard deviation (RSD) of the method, is better than 5%.

Key words: analytical chemistry; ICP-AES; palladium-carbon; lead; copper; iron

钯炭是钯均匀地负载在活性炭表面上的复合物。由于其具有优良的催化活性、选择性和稳定性, 广泛应用于石油化工、精细化工、医药及环保等领域。钯炭国家标准有 3 个牌号, Pd-0.03/C、Pd-0.05/C、Pd-0.10/C, 其中钯的质量分数分别不小于 2.85%、4.75%、9.70%, 对其中杂质元素 Fe、Pb、Cu 也作了规定, 要求均不大于 0.05%^[1]。严格控制钯炭产品中的杂质元素含量对于保证钯炭产品的性能优劣具有重要的意义。

钯炭的分解方法一般有 2 种: 含氧混合酸分解氧化或者是灼烧、残渣还原处理后酸分解转化^[2-5]。文献中虽然对于钯炭中钯含量的测定方法有不少报道^[6-11], 却鲜有钯炭中杂质元素的分析方法报道。

对于低含量的铁铅铜, 常用的测定方法是原子吸收光谱法(AAS)^[12-16]和电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)^[17-21]。AAS 法校准曲线线性范围窄并且是单一元素分析, 而 ICP-AES 具有可以同时测定多元素、线性范围宽等优点。

本文研究了试料分解方法, 试料中钯对铅铜铁的测定干扰实验, 优化了仪器测定条件, 进行了试料加标回收及方法精密度实验。采用硝酸-高氯酸分解试样, ICP-AES 法同时测定铅铜铁。建立了一个准确、快速、简便的测定方法, 适用于新制和失效钯炭中铅铜铁量的测定。测定范围: Pb、Cu、Fe 为 0.01%~0.1%; 方法的加标回收率和精密度分别为: 95.8%~100.9%; $RSD < 5\%$ 。

1 实验

1.1 仪器及试剂

5300DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 PE 公司)。

盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)、硝酸($\rho=1.24\text{ g/mL}$)、高氯酸、均为分析纯;实验用水为一次蒸馏水。

采用纯度 $\geq 99.99\%$ 或光谱纯试剂配制 Pb、Cu、Fe 标准储备溶液,浓度均为 1.000 mg/mL 。实验时把 1.000 mg/mL 的标准储备溶液采用逐步稀释法配制标准级差溶液,各元素的浓度分别为 0.5、1、5、10、 $20\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

1.2 样品处理及测定操作步骤

称取样品约 0.2 g (精确至 0.0001 g) 于 150 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸和 2 mL 高氯酸,在电热板上加热至冒白烟,待活性炭消解完全(若溶液近干时还未消解完可以补加硝酸),加入 2 mL 硝酸,加热至溶液清亮,取下冷却,转至 25 mL 容量瓶中,定容,摇匀,在设定的仪器条件参数下测定。

2 结果与讨论

2.1 试样消解方法对比

平行称取 3 份制备均匀的钯炭试样,用 3 种方法消解:① 活性炭灼烧分解;② 王水溶解-过滤;③ $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解。样品消解后用 ICP-AES 测定 Pb、Cu、Fe 量,结果见表 1。

由表 1 可见,3 种方法测定结果基本一致。但方法③的测定平行性(RSD)最好;方法①中 Fe 的测定平行性较差。结合实验步骤,在活性炭灼烧分解法①中,若温度控制不好,试样容易着火飞溅,造成损失,并且在马弗炉中灼烧时容易引入铁,造成测定元素 Fe 的污染;在王水溶解-过滤法②中,滤液底部有少量的黑色物质,可能是细微炭颗粒随溶液一起过滤下去,导致测定结果的平行性不好;而 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解法③,溶解过程简便、快速而且平行性较好。

表 1 3 种溶解方法处理结果值

Tab.1 The value of three digestion methods

消解方法	元素	测定值 /($\mu\text{g/mL}$)	平均值 /($\mu\text{g/mL}$)	$RSD/\%$
①	Pb	0.067, 0.066, 0.066	0.066	0.87
	Cu	0.056, 0.057, 0.056	0.056	1.02
	Fe	0.068, 0.086, 0.069	0.074	13.61
②	Pb	0.064, 0.060, 0.060	0.061	3.77
	Cu	0.059, 0.057, 0.056	0.057	2.66
	Fe	0.067, 0.062, 0.062	0.064	4.53
③	Pb	0.062, 0.063, 0.063	0.063	0.92
	Cu	0.055, 0.055, 0.055	0.055	0.00
	Fe	0.066, 0.066, 0.067	0.066	0.87

综合上述实验结果,采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解的方法分解转化钯炭试样。

2.2 试液的测定

2.2.1 仪器测定条件选择

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,考察 FePbCu 标准溶液的在各待测元素处的测定强度值,最终确定的仪器测定条件为:仪器功率 1.2 kW ,冷却气 15 L/min ,雾化气 0.8 L/min ,载气 0.2 L/min ,进样泵速 1.5 mL/min ,观测高度为线圈上方 15 mm ;积分时间 5 s 。

2.2.2 不同介质及酸度对待测元素的影响

采用不同介质及酸度下测定同等量待测元素的试验方法,考察了盐酸和硝酸介质对测定的影响。结果表明,随着酸度的增加,测定元素的强度会逐渐下降,待测试液和标准的介质浓度一致时,测定值和理论值相接近。因此,为使测量准确,标准与待测试液的介质浓度要尽量匹配。

2.2.3 Pd 对 Pb、Cu、Fe 的测定干扰

溶液中 Pd 的含量大约为 300 、 500 、 $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$,故配制了 80 、 400 、 2000 、 $20000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的单 Pd 溶液,测定各待测元素在选取谱线处的表观浓度值以观察变化,如图 1 所示。

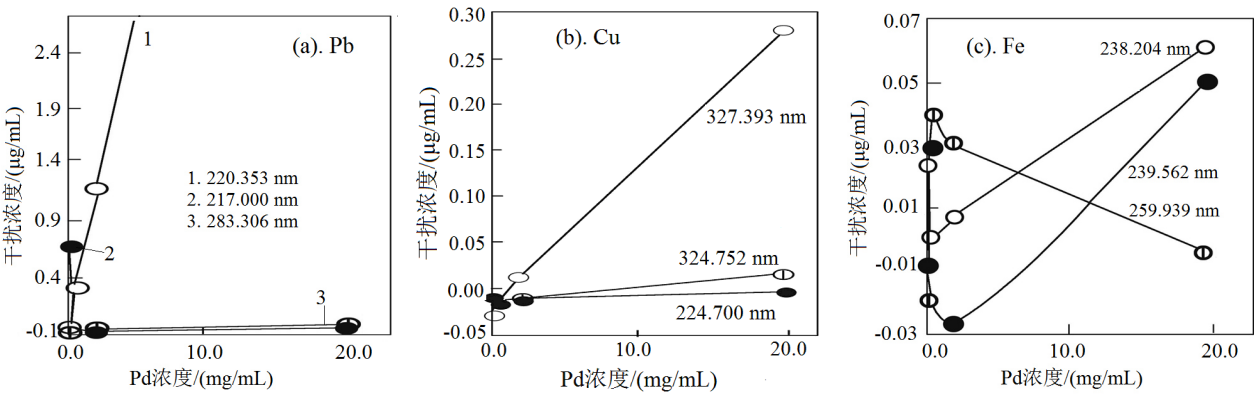


图 1 Pd 对(a) Pb、(b) Cu 和(c) Fe 的谱线干扰
Fig.1 Spectral line interference of Pd on (a) Pb, (b) Cu and (c) Fe

图 1 的谱线干扰测定结果表明：① Pd 对 Pb 220.353 nm 谱线有严重干扰，当 Pd 浓度<80 μg/mL 时，对 Pb 217.000 线有明显干扰，但是随着 Pd 浓度的增加对 Pb 217.000 线反而没有干扰，而 Pb 283.306 线不受任何干扰；② Pd 对 Cu 224.700 nm 谱线有轻微的干扰，但是当 Pd 浓度<2000 μg/mL 时，基本不受干扰，Cu 327.393、Cu 324.752 nm 谱线不受干扰；③ Pd 对 Fe 238.204、239.562 和 259.939 nm 谱线基本无干扰。

2.2.4 测定元素之间的相互影响

考察待测元素之间的影响时，用浓度为 20 μg/mL 的各待测元素溶液(介质为 10% HNO₃ 溶液)，用 ICP-AES 测定其在各待测元素所选波长处的干扰质量浓度值，结果均小于 0.1 μg/mL，由此说明它们之间不存在相互干扰。

2.2.5 待测元素谱线的选择

在推荐的仪器工作条件下，每个待测元素选择 3~4 条谱线，建立 ICP-AES 测定方法。对混合待测元素级差溶液进行测定，制作工作曲线，再测定 Std-2[#]标准溶液。根据每一条谱线测得的强度值、波峰形状和基线情况，选择强度适中、波峰尖锐、基线平滑、无干扰峰或干扰峰较小的谱线作为测定谱线。同时查看每一条谱线的线性系数和测定结果，选择线性系数大于 0.9999 且测定结果与理论值相符的谱线。

综合标准曲线线性及干扰情况，选择的谱线为：Pb 283.306 nm、Cu 324.752 nm、Fe 259.939 nm。

2.3 方法精密度

按不同含量范围分别平行称取制备均匀的 12 份试样，在上述选定的条件下进行处理后上机测定 Pb、Cu、Fe 含量，计算测定的精密度，结果如表 2

所示。

表 2 实际样品测定的精密度

Tab.2 The precision of true sample				
试样	测定元素	测定值/(μg/mL)	平均值/(μg/mL)	RSD/%
1 [#]	Pb	0.023, 0.023, 0.023, 0.023, 0.023, 0.023, 0.024, 0.023, 0.023, 0.024, 0.024, 0.023	0.023	1.95
	Cu	0.019, 0.019, 0.019, 0.019, 0.019, 0.020, 0.020, 0.020, 0.019, 0.020, 0.020, 0.020, 0.019	0.019	2.65
	Fe	0.016, 0.018, 0.017, 0.016, 0.016, 0.016, 0.016, 0.017, 0.017, 0.017, 0.018, 0.016	0.017	4.67
2 [#]	Pb	0.061, 0.061, 0.062, 0.063, 0.062, 0.063, 0.065, 0.064, 0.064, 0.062, 0.063, 0.064	0.063	2.02
	Cu	0.053, 0.055, 0.055, 0.055, 0.055, 0.055, 0.056, 0.057, 0.057, 0.055, 0.056, 0.056	0.055	1.96
	Fe	0.067, 0.067, 0.074, 0.065, 0.064, 0.065, 0.066, 0.066, 0.067, 0.067, 0.066, 0.065	0.067	3.81

2.4 样品加标回收率

称取制备均匀的钼炭试样，加入适量的 Pb、Cu、Fe 标准溶液，按照上述湿法消解进行处理后上机测定，结果如表 3 所示。从表 3 可以看出，方法的加标回收率为 95.8%~100.9%，完全能满足实际样品分析对准确度的要求。

表 3 实际样品的加标回收率

Tab.3 The recovery of standard addition by real sample

试样	元素	本底值 ($\mu\text{g/mL}$)	加入值 ($\mu\text{g/mL}$)	测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率/%
1 [#]	Pb	1.8912	4.0131	5.9043	97.1
	Cu	1.5623	4.0357	5.5980	97.3
	Fe	1.3978	4.0086	5.1777	95.8
2 [#]	Pb	5.6501	8.0262	13.800	100.9
	Cu	5.0287	8.0714	13.040	99.5
	Fe	6.0106	8.0173	13.645	97.3

3 结论

采用 ICP-AES 法测定钯炭中 Pb、Cu、Fe 量,考察了不同分解方式对测定元素的影响,试料中 Pd 对 Pb、Cu、Fe 的测定干扰,优化了仪器测定条件,进行了试料加标回收及方法精密度实验。采用硝酸-高氯酸分解试样,ICP-AES 法同时测定 Pb、Cu、Fe,建立了一个准确、快速、简便的测定方法,适用于新制和失效钯炭催化剂中 Pb、Cu、Fe 量的测定。测定范围: Pb、Cu、Fe 为 0.01%~0.1%; 方法的加标回收率为 95.8%~100.9%; 相对标准偏差 $RSD < 5\%$ 。

参考文献:

- [1] 沈善问, 马媛, 邱红莲, 等. GB/T 23518-2009 钯炭[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [2] 黄晓维. 废钯炭催化剂分析方法研究[J]. 再生资源与循环经济, 2008, 1(7): 35-37.
Huang Xiaowei. Study on a analysis method of spent palladium-carbon catalyst[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2008, 1(7): 35-37.
- [3] 王铁, 刘殿丽, 王明刚, 等. 等离子体发射光谱法测定钯炭催化剂中钯含量[J]. 聚酯工业, 2012, 25(6): 30-32.
Wang Tie, Liu Dianli, Wang Minggang, et al. Determination the Pd content in Pd-C catalyst by ICP emission spectroscopy[J]. Polyester Industry, 2012, 25(6): 30-32.
- [4] 刘伟, 蔡文云, 马媛, 等. 新制和失效钯炭催化剂中钯含量的 ICP-AES 法测定[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 61-63.
Liu Wei, Cai Wenyun, Ma Yuan, et al. Determination of palladium in fresh and spent Pd/C catalyst by ICP-AES[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 61-63.
- [5] 黄瑶, 沙娇, 徐莲, 等. Pd/C 催化剂及其冶金废料分解和测定的研究[J]. 贵金属, 2014, 35(1): 70-74.
Huang Yao, Shao Jiao, Xu Lian, et al. Research on dissolution and determination for Pd/C catalyst and Its metallurgy waste[J]. Precious Metals, 2014, 35(1): 70-74.
- [6] 朱利亚, 周丽雯, 安中庆. GB/T 15072.4-2008 贵金属合金化学分析方法 钯、银合金中钯量的测定 二甲基乙二肟重量法[S]. 北京: 标准出版社, 2008.
- [7] 朱利亚. YS/T 372.3-2006 贵金属合金元素分析方法 钯量的测定 丁二肟析出 EDTA 络合滴定法[S]. 北京: 标准出版社, 2006.
- [8] 马媛, 李振亚, 方卫, 等. GB/T 23277-2009 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[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [9] 朱良. 碳钯催化剂中钯含量分析方法改进[J]. 山西化工, 2010, 30(2): 47-49.
Zhu Liang. Improvement of palladium content analysis method in carbon-palladium catalyst[J]. Shanxi Chemical Industry, 2010, 30(2): 47-49.
- [10] 刘东艳, 张圆力. 等离子体发射光谱法测定催化剂中的钯[J]. 石油化工, 2001, 30(1): 138-140.
Liu Dongyan, Zhang Yuanli. Determination of palladium content in catalyst by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. Petrochemical Technology, 2001, 30(1): 138-140.
- [11] 夏军. 原子发射光谱法测定活性炭载体催化剂中的钯含量[J]. 中国高新技术企业, 2013(3): 20-23.
- [12] 庄会荣, 刘长增, 陈继诚, 等. 原子吸收光谱法测定铅的进展[J]. 理化检验: 化学分册, 2003, 39(7): 430-432.
Zhuang Huirong, Liu Changzeng, Chen Jicheng, et al. Resent advances of AAS determination of Lead in China[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2003, 39(7): 430-432.
- [13] 江建华, 张敏, 王德淑. Cu、Pb、Zn 火焰原子吸收多谱线分析在环境监测中的应用[J]. 中国环境监测, 2002, 18(4): 26-28.
Jiang Jianhua, Zhang Min, Wang Deshu. In environmental monitoring using different spectral lines of copper, lead and zinc to determinate them with flame atomic absorption spectrometer[J]. Environmental Monitoring in China, 2002, 18(4): 26-28.
- [14] 王冬进. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中微量铁[J]. 污染防治技术, 2010, 23(5): 84-85.
Wang Dongjin. Determination of trace iron in water by GFAAS[J]. Pollution Control Technology, 2010, 23(5): 84-85.

- [15] 周明慧, 王松雪, 伍燕湘. 稀酸温和提取直接进样石墨炉原子吸收法快速测定谷物中铅的含量[J]. 分析化学, 2014, 42(3): 459-460.
- Zhou Minghui, Wang Songxue, Wu Yanxiang. Rapid direct sampling detection of Pb in grain using diluted acid extraction coupled with graphite furnace atomic absorption spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(3): 459-460.
- [16] 丁锡波, 徐登琼, 姜赭玻, 等. GB/T 23274.4-2009 二氧化锡化学分析方法 第四部分: 铅、铜量的测定 火焰原子吸收光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [17] 刘崇华, 钟志光, 卞群洲, 等. ICP-AES 法直接测定锡锭中的 As、Al、Bi、Cd、Cu、Fe、Pb、Se、Sb、Zn[J]. 光谱实验室, 2000, 17(1): 82-84.
- Liu Chonghua, Zhong Zhiguang, Bian Qunzhou, et al. Direct determination of As, Al, Bi, Cd, Cu, Fe, Pb, Se, Sb, Zn in tin ingot by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2000, 17(1): 82-84.
- [18] 王红峰, 庞玉申. ICP-AES 法测定锌阳极中的铝、镉、铁、铜、铅[J]. 化学分析计量, 2002, 11(4): 23-25.
- Wang Hongfen, Pang Yushen. Determination of Al, Cd, Fe, Cu and Pb in Zn anode by ICP-AES[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2002, 11(4): 23-25.
- [19] 张晓峰. ICP-AES 法测定铜合金中磷、铋、镍、铁、锑、锡、铅[J]. 冶金分析, 2003, 23(6): 49-50.
- Zhang Xiaofeng. Simultaneous determination of P, Bi, Ni, Fe, Sb, Sn, and Pb in copper alloy by ICP-AES[J]. Metallurgical Analysis, 2003, 23(6): 49-50.
- [20] 向德磊. ICP-AES 法测定银锭中铋铁铅铜锑[J]. 冶金分析, 2004, 24(1): 37-38.
- Xiang Delei. Determination of Bi, Fe, Pb, Cu, and Sb in silver ingots by ICP-AES[J]. Metallurgical Analysis, 2004, 24(1): 37-38.
- [21] 夏珍珠, 林翠芳, 钟跃汉, 等. TS/T 3015.4-2013 载金炭化学分析方法 第四部分: 铜、铁、钙和镁量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.

上期勘误

由于作者疏忽, 本刊上期论文《Rh 催化的[5+2]反应及其在有机合成中的应用》(pp.84-93)中, 部分内容(主要是参考文献)出现了错误, 特作如下勘误:

第 85 页, 章节 1.1, 错误内容: ①...水溶性^[11-13]; ②...复合物(式 9)^[14]; ③...SbF₆^[15]; ④...[Rh(cod)-Cl]₂^[16]; ⑤...[Rh(dppb)Cl]₂^[17-18]; ⑥...复合物(式 10)^[19]; 章节 1.2.1, ⑦ Ashfeld 等...反应^[20-21]。更正为: ①...水溶性^[11]; ②...复合物(式 9)^[12-13]; ③ SbF₆^[14]; ④...[Rh(cod)Cl]₂^[15]; ⑤...[Rh(dppb)-Cl]₂^[16]; ⑥...复合物(式 10)^[17-18]; ⑦ Wender 等...反应^[19]。

第 86 页, 章节 1.2.1, ①Wender 等人...体系^[22]; ②...环化反应^[23]; ③...高达 99%^[24-25]。更正为: ① Martin 等人...体系^[20-21]; ②...环化反应^[22-25]; ③...高达 99%^[26]。

第 87 页, 章节 1.2.1, ①...收率中等^[26]; ②...化合物 33^[27-28]; 章节 1.2.2, ③...不起作用^[29-32]。更正为: ①...收率中等^[27]; ②...化合物 33^[28]; ③...不起作用^[29]。

第 88 页, 章节 1.2.2, ①...收率得到 39^[33]; ②...的底物^[34]; ③...之间^[35-36]。更正为: ①...收率得到 39^[30]; ②...的底物^[31]; ③...之间^[32]。

第 89 页, 章节 1.3, ①1999 年, Wender 等...

反应^[37]; 章节 1.4, ②...所示^[38]。更正为: ①2011 年, Tang 等...反应^[35-36]; ②...所示^[33]。

第 90 页, 章节 2, ①Ashfeld 等...反应^[39]; ② 2006 年, Ashfeld 等...合成^[40]。更正为: ①Wender 等...反应^[37]; ②2001 年, Wender 等...合成^[40]。

第 91 页, 章节 2, ①Trost 等...所示^[41]; ②...化合物 73^[42]。更正为: ①Martin 等...所示^[39-40]; ②...化合物 73^[41-42]。

第 93 页, 参考文献部分, ①[34] Wender P A...; ② [38] Wender P A...。应予删除。

第 93 页, 参考文献部分, 原参考文献[40] Ashfeld B L, ...-10506。更正为: [40] Wender P A, Bi F C, Brodney M A, et al. Asymmetric synthesis of the tricyclic core of NGF-inducing cyathane diterpenes via a transition-metal-catalyzed [5+2] cycloaddition[J]. Organic Letters, 2001, 3(13): 2105-2108.

作者对因引用参考文献的标注错误向原作者深表歉意, 对关注此文的读者的提醒表示感谢。

特此勘误!

通讯作者: 李俊鹏

2015 年 8 月