铑化合物化学分析方法

第1部分：铑量的测定

硝酸六氨合钴重量法

编制说明

（预审稿）

铑化合物化学分析方法

第1部分：铑量的测定

硝酸六氨合钴重量法

编制说明

1 工作简况

1.1任务来源与协作单位

铑具有高熔点、高稳定性、高硬度和强耐蚀抗磨性等特性， 铑主要用作高质量科学仪器的防磨涂料和催化剂，而铑化合物在催化、电镀、有机合成制药、新能源的开发等方面有广泛的应用，铑化合物（硝酸铑（Rh(NO3)3）、硫酸铑（Rh2(SO4)3）、三氯化铑（RhCl3）、碘化铑（RhI3）、醋酸铑（C6H9O6Rh）、氯铑酸铵（(NH4)3RhCl6）、辛酸铑（ [Rh(CH3(CH2)6CO2)2]2）、乙酰丙酮铑（C15H21O6Rh）、三苯基膦铑（[(C6H5)3P]3RhCl））作为贵金属均相催化剂，已广泛用于氢甲酰化、加氢、羰基合成等重要的化工过程中。随着贵金属行业的发展，贵金属化合物复杂多样，市场需求量不断增加。目前尚未查到与铑的化合物的相关标准分析方法，在铑的分析方法中，现有分析方法都需要预先破坏金属有机化合物中的有机物或使铑转化成可被测定的状态，通过重量法［1～6］、等离子发射光谱法(ICP) ［7～8］、火焰原子吸收光谱法(FAAS) ［9～10］等不同方法的测定。光度法、ICP法、原子吸收光谱法，这些方法通常用作低量铑物料中铑的测定。目前高量铑测定的标准分析方法仅有YS/T 561-2009 贵金属合金化学分析方法 铂铑合金中铑量的测定 硝酸六氨合钴重量法，此方法仅适用于铂铑合金中铑量的测定，对于复杂多样的铑化合物尚未见到可靠的标准分析方法。分析工作者从2008年开始了铑化合物中铑的分析测定进行的系统研究，　经过长期研究采用试料经硝酸、盐酸、高氯酸预处理后，于聚四氟乙烯消化罐加盐酸-过氧化氢高温高压消解，在铑的氯络合物微酸性溶液中，用硝酸六氨合钴使铑呈复盐沉淀，此方法能够准确测定铑化合物中铑量，此方法测定范围:5 %～50 %；方法加标回收率：99.80 %～100.30 %；RSD＜0.2 %。

分析结果的准确和分析方法的标准化是保证产品质量，指导公平、公正交易，维护最佳秩序，促进最佳共同效益的必要条件之一，故制定该标准是很有必要的。为此，贵研铂业股份有限公司于2013年向上级主管部门提出制定“铑化合物化学分析方法 铑量的测定 硝酸六氨合钴重量法”的国家标准计划书。于2014年11月获全国有色金属标准化技术委员会批准，计划编号为20140946-T-610，项目起止时间为2014年11月～2016年12月，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，标准起草单位为：贵研铂业股份有限公司、贵研检测科技（云南）有限公司。

本标准主要起草人为：陶赛祥 杨梅英 罗一江 王腾 钱彦林 金娅秋 邢银娟 甘建壮 赵文虎 朱武勋。

本标准委托以下单位进行验证：

第一验证单位：1、广州有色金属研究院；

 2、浙江冶金研究院；

3、国家有色贵金属测试中心；

第二验证单位：金川集团股份有限公司

1.2 主要工作过程、标准主要起草人所做工作

根据全国有色金属标准化技术委员会的要求，标准起草小组于2014年12月至2014年6月开展系统的条件实验、样品加标、杂质干扰等实验，于2016年4月并完成标准征求意见稿、编制说明、实验报告编写等工作。现将开展样品分析验证工作，并将标准分析方法讨论稿、编制说明和样品提交验证单位，以进行标准分析方法主要技术条件和样品分析结果准确度、精密度的验证实验。

2 标准编制原则和标准主要内容的确定

2.1 编制原则

编制本标准的原则是以各种铑化合物的产品标准为基础，根据国情制订铑化合物及其相关的分析技术规范，力求与国外先进的技术规范接轨，本着分析技术的先进性、适用性和可操作性。针对目前铑化合物广泛使用的分析技术的实际质量水平，以及尽量减少贵金属损耗和保护环境的目的制订本标准。本标准在编制时，对国内外相关方面标准进行了详细的查新检索，仅查到YS/T 561-2009 贵金属合金化学分析方法 铂铑合金中铑量的测定 硝酸六氨合钴重量法，在确定未见铑化合物中铑量测定相关检测标准时，提出以下编制原则。

2.1.1 本标准所涉及的试料消解处理条件，应能满足试料完全使铑转化成可被测定的要求。

2.1.2 本标准涉及沉淀前的酸度，应能满足分析结果的准确、可靠的需要。

2.1.3 本标准所涉及的加入亚硝酸钠的量，应能满足使铑完全沉淀的需要。

2.1.4 本标准所涉及的加硝酸六氨合钴饱和溶液的量，应能满足使铑完全沉淀的需要。

2.2确定标准主要内容的依据

2.1 试样溶解条件的选择

为了充分破坏金属有机化合物中的有机物或使铑转化成可被测定的状态，系统研究了试料的处理条件，对每种化合物采用多种溶样、处理方法，并进行结果对照。试验结果表明，硝酸铑、硫酸铑、三氯化铑、醋酸铑、氯铑酸铵、乙酰丙酮铑选择加盐酸20 mL ，过氧化氢5 mL，进罐5 h做以下试验；辛酸铑、碘化铑选择加10 mL硝酸溶解，15 mL盐酸赶硝后，加盐酸20 mL ，过氧化氢5 mL，进罐5 h做以下试验；三苯基膦铑选择加10 mL硝酸溶解，5 mL高氯酸冒烟，15 mL盐酸赶硝后加盐酸20 mL 、过氧化氢5 mL、进罐5 h做以下试验。

为了充分破坏金属有机化合物中的有机物或使铑转化成可被测定的状态，系统研究了试料的处理条件、测定条件，选择采用试料经硝酸、盐酸、高氯酸预处理后，于聚四氟乙烯消化罐加盐酸-过氧化氢高温高压消解，在铑的氯络合物微酸性溶液中，用硝酸六氨合钴使铑呈复盐沉淀，重量法测定铑量。

2.2 沉淀铑的条件选择

2.2.1 酸度选择

考虑试液转入大烧杯后蒸至小体积剩余的盐酸对沉淀结果的影响，取40 mg铑，加5 g亚硝酸钠，25 mL硝酸六氨合钴饱和溶液做试验。试验结果表明，盐酸的剩余量在0.5 mL～1 mL范围内，测得铑含量准确. 选择盐酸的剩余量在0.5 mL～1 mL范围内做以下试验。

2.2.2 亚硝酸钠用量的选择

考虑亚硝酸钠用量对沉淀结果的影响，取40 mg铑，加入亚硝酸钠分别为1 g～8 g范围内，加25 mL硝酸六氨合钴饱和溶液做试验。试验结果表明，亚硝酸钠用量在大于4 g时，测得铑含量准确. 选择亚硝酸钠用量为5 g做以下试验。

2.2.3 硝酸六氨合钴饱和溶液用量的选择

考虑硝酸六氨合钴饱和溶液用量对沉淀结果的影响，取40 mg铑，加入亚硝酸钠5 g，硝酸六氨合钴饱和溶液分别加入5 mL～40 mL范围内做试验。试验结果表明，硝酸六氨合钴饱和溶液用量在大于等于20 mL时，测得铑量准确. 选择硝酸六氨合钴饱和溶液用量为25 mL做以下试验。

3 主要试验的分析

通过对分析方法准确度和精密度进行了考察，结果表明：本标准完全满足铑化合物（硝酸铑（Rh(NO3)3）、硫酸铑（Rh2(SO4)3）、三氯化铑（RhCl3）、碘化铑（RhI3）、醋酸铑（C6H9O6Rh）、氯铑酸铵（(NH4)3RhCl6）、辛酸铑（ [Rh(CH3(CH2)6CO2)2]2）、乙酰丙酮铑（C15H21O6Rh）、三苯基膦铑（[(C6H5)3P]3RhCl））中铑含量测定的要求。

3.1 样品加标回收率

称取铑试样3份，按实验最佳条件测定测定， 样品加入纯铑标准回收试验结果见表1。从表1可以看出，样品的加标回收率在99.80 %～100.30 %之间，能够满足实际样品分析对准确度的要求。

表1 试样加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 试样本底值（mg） | 加入铑量（mg） | 测得铑量（mg） | 回收率（%） |
| 硝酸铑 | 30.64 | 10.15 | 40.81 | 100.20 |
| 28.75 | 20.30 | 49.04 | 99.95 |
| 24.42 | 30.45 | 54.83 | 99.87 |
| 硫酸铑 | 25.36 | 10.15 | 35.52 | 100.10 |
| 25.46 | 20.30 | 45.76 | 100.00 |
| 25.13 | 30.45 | 55.55 | 99.90 |
| 三氯化铑 | 26.44 | 10.15 | 36.59 | 100.00 |
| 24.81 | 20.30 | 45.12 | 100.05 |
| 24.72 | 30.45 | 55.14 | 99.90 |
| 碘化铑 | 23.94 | 10.15 | 34.10 | 100.10 |
| 24.53 | 20.30 | 44.80 | 99.85 |
| 23.86 | 30.45 | 54.35 | 100.13 |
| 醋酸铑 | 29.15 | 10.15 | 39.33 | 100.30 |
| 26.88 | 20.30 | 47.16 | 99.90 |
| 24.29 | 30.45 | 54.73 | 99.97 |
| 氯铑酸铵 | 22.92 | 10.15 | 33.07 | 100.00 |
| 24.65 | 20.30 | 44.91 | 99.80 |
| 23.16 | 30.45 | 53.62 | 100.03 |
| 辛酸铑 | 27.46 | 10.15 | 37.60 | 99.90 |
| 26.58 | 20.30 | 46.90 | 100.10 |
| 21.33 | 30.45 | 51.75 | 99.90 |
| 乙酰丙酮铑 | 32.86 | 10.15 | 43.00 | 99.90 |
| 25.76 | 20.30 | 46.05 | 99.95 |
| 23.33 | 30.45 | 53.80 | 100.07 |
| 三苯基膦铑 | 34.22 | 10.15 | 44.35 | 99.80 |
| 30.64 | 20.30 | 50.91 | 99.85 |
| 25.39 | 30.45 | 55.84 | 100.00 |

3.2 方法精密度

按实验最佳条件测定测定分别进行11份样品测定，统计平均值和RSD，结果列入实验报告表2。从表2可以看出相对标准偏差RSD＜0.2 %。

表2 方法精密度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试料 | 测定数据(%) | 平均值(%) | RSD(%) |
| 硝酸铑 | 10.38 10.38 10.38 10.40 10.39 10.38 10.38 10.39 10.39 10.39 10.39 | 10.39 | 0.06 |
| 硫酸铑 | 5.68 5.67 5.68 5.68 5.69 5.68 5.68 5.68 5.68 5.68 5.69 | 5.68 | 0.09 |
| 三氯化铑 | 38.11 38.13 38.09 38.18 38.11 38.20 38.10 38.19 38.11 38.13 38.15 | 38.14 | 0.10 |
| 碘化铑 | 21.16 21.13 21.09 21.11 21.15 21.12 21.14 21.15 21.10 21.14 21.13 | 21.13 | 0.10 |
| 醋酸铑 | 23.71 23.75 23.69 23.71 23.70 23.76 23.72 23.68 23.72 23.70 23.68 | 23.71 | 0.11 |
| 氯铑酸铵 | 28.12 28.19 28.12 28.18 28.19 28.13 28.19 28.11 28.09 28.16 28.12  | 28.15 | 0.13 |
| 辛酸铑 | 26.35 26.38 26.38 26.35 26.39 26.40 26.34 26.33 26.43 26.36 26.37  | 26.37 | 0.11 |
| 乙酰丙酮铑 | 39.78 39.87 39.88 39.82 39.86 39.80 39.88 39.85 39.84 39.84 39.86  | 39.84 | 0.08 |
| 三苯基膦铑 | 10.75 10.76 10.75 10.75 10.75 10.77 10.73 10.75 10.74 10.76 10.75 | 10.75 | 0.10 |

4 与国内外同类标准对比

对国内外标准进行了查阅，未检索到“铑化合物化学分析方法 铑量的测定 硝酸六氨合钴重量法”相关标准。制定后的标准方法准确稳定、结果偏差小、操作简便、易于掌握、测定结果令人满意，适用于实际样品分析且满足生产部门对产品质量控制的要求，宜于推广应用。

5 标准实施建议

建议该标准为推荐性国家标准。

6 参考文献

[1] [刘文](http://www.cnki.net/KCMS/detail/%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20/kcms/detail/search.aspx?dbcode=CJFQ&sfield=au&skey=%e5%88%98%e6%96%87&code=21943218;25330242;11288632;23632862;22550601;21943219;11715414;), [李勇](http://www.cnki.net/KCMS/detail/%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20/kcms/detail/search.aspx?dbcode=CJFQ&sfield=au&skey=%e6%9d%8e%e5%8b%87&code=21943218;25330242;11288632;23632862;22550601;21943219;11715414;), [朱武勋](http://www.cnki.net/KCMS/detail/%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20/kcms/detail/search.aspx?dbcode=CJFQ&sfield=au&skey=%e6%9c%b1%e6%ad%a6%e5%8b%8b&code=21943218;25330242;11288632;23632862;22550601;21943219;11715414;),等，氢还原重量法测定硝酸铑产品中铑含量[J].贵金属，2014，34（4）:11-15.

[2] 贵研铂业股份有限公司. YS/T 561-2009 贵金属合金化学分析方法 铂铑合金中铑量的测定 硝酸六氨合钴重量法[S].北京:中华人民共和国工业和信息化部, 2009.

[3] 易秉智,袁建良.辛酸铑催化剂的消解及其铑含量的测定[J].贵金属, 2013, 34(3): 66-68.

[4] 易秉智,卢军,俞华英,等.粗铑溶液中铑的选择性测定[J].贵金属, 2008, 29(4): 30-36.

[5] 肖耀坤,张峰,刘振华,等.铑电镀液中铑含量不同测定方法的比较[J].分析检测, 2005, 38(5): 68-71.

[6] 魏小娟,刘秋香,潘剑明,等.氢气还原法测定三碘化铑中铑含量[J].浙江冶金, 2012, 2(1): 19-20.

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

[8] 张岩,梁景程,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.

[9] 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铑[J].光谱学与光谱分析, 2003, 23(1): 87-88.

[10] 施意华,卢启余,王晟,等. YS/T835-2012 尾气净化用金属载体催化剂中铂、钯和铑量的测定火焰原子吸收光谱法[S].北京:中国标准出版社, 2012.