《醋酸铑》

 编制说明

**1.工作简况**

1.1．1项目的必要性简述

醋酸铑是贵金属铑有机化合物中重要的化合物，目前国内使用主要集中在均相催化剂和催化剂前驱体领域应用。由于贵金属铑是变价金属，具有多个常稳态的价态，铑常见的价态是2价和3价，因此醋酸铑也具有双核醋酸铑和三核醋酸铑两种结构的产品。醋酸铑二聚体的形式存在的，4 个醋酸根形成桥键与 2 个铑原子配合，而 2 个铑原子之间是单键， 空间上为 D4 对称的八面体， 每个铑原子在对称轴 方向都有一个空的配位位置。正是因为铑多价态的原因，所以铑具有优良的催化活性。贵金属包括铂（Pt）、钯（Pd）、铑（Rh）、钌（Ru）、铱（Ir）、锇（Os）及金（Au）、银（Ag）八个元素，其中铂、钯、铑、铱、锇、钌六个元素又称为铂族金属。由于其优异的物理、化学性能，自发现以来至今两百年间，其作用和价值不断显示。尤其是在二十世纪中后期，随着全球经济的高速发展和科学技术的日新月异，贵金属的应用日益引人注目，被誉为“第一高技术金属”，广泛应用于国防、汽车、石油化工、精细化工、新能源、钢铁、化肥、环保等领域。在新的历史时期，贵金属将成为支撑人类社会持续发展的关键材料。

贵金属前驱体材料（包括贵金属的各种配合物）是贵金属工业材料中品种最多，用途最广的材料。它们既可直接使用，也可作为某些高技术产品深加工的原料。贵金属前驱体材料主要包括贵金属无机前驱体材料和贵金属有机前驱体材料两大类。贵金属有机前驱体材料主要用作均相催化剂广泛应用于石油化工、化学制药等行业；贵金属无机前驱体材料是制备贵金属均相催化剂和贵金属多相催化剂的重要基础原料，广泛应用于汽车尾气净化催化剂、石油化工、煤化工、化学制药、有机硅、氯碱电极、涂层材料制备等行业。近年来，随着我国经济和社会的发展，汽车产业、石油化工、精细化工（包括化学制药、有机硅等）、氯碱工业、冰醋酸等已成为国民经济的支柱行业，对贵金属前驱体材料需求不断增加。尤其是汽车产业，根据中国“十一五”规划纲要中减少[能源](http://www.energy.hc360.com/)浪费和降低机动车废气排放的战略要求，中国汽车废气排放标准将从国Ⅲ标准向国IV标准升级，随着中国汽车企业对汽车催化剂需求不断增加，对贵金属前驱体材料的需求也将大幅度增加。

铂族金属催化前驱体产品最近30多年来随着对催化剂性能要求的提升和制备技术的发展经历了三个阶段。上世纪80年代以前，主要使用铂族金属的基础化合物即氯化物为主，包括H2PtCl6、PdCl2、RhCl3、RuCl3、等。但是，发现应用氯化物作前驱体，在催化剂中残留的氯明显会降低一些重要催化剂（如汽车尾气净化催化剂和燃料电池催化电极的催化活性和寿命）。为此，国际上研制和发展了硝酸盐前驱体【Pt(NO3)2、Pd(NO3)2、Rh(NO3)3】，很快在汽车尾气净化催化剂的生产中替代了氯化物，成为铂族金属催化前驱体中的重要产品。但硝酸盐前驱体的应用也有缺点和不足，特别是最近10年，汽车尾气排放的要求提升到欧5和欧6标准后，硝酸盐前驱体已满足不了制备高性能催化剂的要求。为此，不含氯、硝酸根的水溶性新型铂族金属前驱体【醋酸类、乙醇胺类】已成为国际上开发的热点，最近在工业应用中取得了成功，已部分取代传统的氯化物和硝酸盐，有望成为铂族金属催化前驱体的主流产品。

同时醋酸铑还是合成制药的重要均相催化剂，经典的反应包括Bamford-Stevens反应

酮的对甲苯黄酰腙在强碱作用下经重氮中间体生成烯烃。与Shapiro反应类似，是从酮合成烯烃的方法。重氮中间体可被分离，因而可用于重氮化合物的制备。





因此对醋酸铑的生产及产品质量作出相应的统一要求是必要的。

1.1.2 适用范围

本标准规定了醋酸铑的要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存及订货单内容。

本标准适用于化学、化工行业用醋酸铑。

1.1.3可行性

1937 年，Teyssie 发现了第 1 个金属铑催化剂—— —醋 酸铑(II)可以有效的催化重氮化合物的分解，至此金 属卡宾化学进入了一个高速发展的新纪元， 铑成为 最有效并且最具普遍适应性的金属催化剂[6]。自从上世纪 70 年代，Teyssie 研究小组报道了 二聚醋酸铑 Rh2(CH3CO2)4 催化的以 α-重氮羰基化 合物为原料的一系列反应具有很高的化学、 区域和 立体选择性以来，Rh2(CH3CO2)4 作为一种重要的有 机金属催化剂， 在有机合成领域扮演着越来越重要 的角色，Rh2(CH3CO2)4 催化的有机反应也越来越多。

1974 年，首次报道了醋酸铑催化金属卡宾 的 N—H 键的插入反应以来， 此领域的研究工作引 起了人们的广泛关注[17]。 醋酸铑催化的金属卡宾分 子内 N—H 键的插入反应提供了一种温和且高效合 成 4-、5-和 6-元氮杂环化合物的方法。 如在工业化 生产双环 β-内酰胺沙纳霉素的过程中，铑(II)催化的 分子内 N—H 键的插入反应是最为关键的一步[18]。 但由于醋酸铑催化的金属卡宾的分子内 N—H 键的 插入反应和分子内C—H 键的插入反应存在竞争， 使得此类反应往往得不到单一的产物。 Papoport 曾 报道在醋酸铑催化的金属卡宾的分子内 N—H 键的 插入反应合成 3-氧化哌啶的过程中，同样分离得到 了 C—H 键的插入反应的产物五元碳环化合物[19]。 因而， 利用醋酸铑催化相应金属卡宾分子内的 N—H 键的插入反应来合成一些复杂结构化合物的方法受 到一定限制。 在温和的反应条件下， 过渡金属配合物可以催 化 α-重氮化合物与胺的分子间 N—H 键的插入反 应，这是合成氨基酸的一种有意义的方法。 其中，醋 酸铑催化的金属卡宾与胺的分子间 N—H 键的插入 反应被广泛用来合成许多天然产物， 也是合成药物 中间体常用的方法。 如 Paulissen、Osipov、Haigh 和 Moody 先后分别报道了醋酸铑催化重氮乙酸酯、α重氮三氟丙酸乙酯、α-重氮苯乙酸乙酯等与胺分子 当中 N—H 键发生分子间的插入反应， 合成了一系 列 α-氨基酸[20-22]。

1982 年 Taber 以长链 α-偶氮-β-酮酸酯为原 料，醋酸铑为催化剂，在室温下生成的金属卡宾发生 分子内的 C—H 键的插入反应合成了一系列的环戊 二烯衍生物[13]。

以芳基乙酸酯为起始原料，经重氮化后，在温和的反应条 件下，用醋酸铑催化 α-重氮芳基化合物与酰胺的分子间的 N—H 键插入反应， 以中等产率合成得到芳基甘氨酸的衍生物N-乙酰基芳基甘氨酸甲酯，该产物可以用作金属配体， 手性和非手性的非天然氨基 酸的合成，

  铂族金属包括铂（Pt）、钯（Pd）、 铑（Rh）、 钌（Ru）、铱（Ir）、 锇（Os）六个元素，由于其性能的独特性和资源的稀缺性，被列为稀贵金属。 铂族金属中的铂（Pt）、钯（Pd）、 铑（Rh）具有特殊的外层d电子结构，催化活性卓越而且热稳定性高，是一类最重要的化学反应催化剂，有着“催化剂之王”的美誉，已广泛用于环境化工（如汽车尾气净化、有机废气净化）、煤和石油化工（如煤制乙二醇、碳二选择性加氢、石油重整）、精细和医药化工（如醋酸的合成、碳青霉烯类抗生素的半合成、抗肿瘤药物的合成、抗炎药物的合成）、新能源（如燃料电池）等行业，是现代工业的不可缺失的重要和关键材料。 铑金属呈银白色稍带浅蓝色调并有光泽是一种反射率高、耐磨性好，按触电阻小导电性好、化学稳定性高的钱层，在光学仪器、电器工业、首饰等领域应用广泛(如化学仪器。反光镜，显微镜的反光镀层:无线电或声频上的表面按触层，印制线路板上插接件的耐磨层及用作装饰层防银变色层等)； 铑的化学性能十分稳定，具有较强的耐腐蚀性能，因此电镀过程中易折氢、内应力大，而且铑本身价格昂贵，需要回收，因而铑盐制各、销液选择，回收技木应用等成了近年来研究的热点。

酸性镀铑镀层外观呈银白色,稍带青蓝色，并有光泽.铑是铂系金属之一，其镀层具有很高的化学稳定性和抗蚀性而又没有明显的氧化绝缘膜，这正是铑等铂系金属在电子工业中许多方面得到应用的根本原因.非常薄的铑金属镀层在大气环境下使用,就具有优异的耐磨性，抗变色性和耐蚀性,而且铑镀层不溶于无机酸、无机盐、有机酸和盐，对硫化物及二氧化碳等均有较高的稳定性.铑镀层的光反射能力强导电性好表面接触电阻仅为5mO,HV硬度可达750一800kg/em",且铑在铂系金属中比重较轻，对于覆盖一定表面积、相同厚度下，1 g重量的铑几乎是铂的一倍，某单位设计生产的超高频信号发生器,它的核心部件是三根腔体板极腔栅极腔阴极腔.圆形腔体之中安装四组皱青铜台阶刀式簧片，不断进行活塞式运动，为了防止腔体的磨损，影响仪器的起振和实际使用只有进行腔体镀铑，才能达到设计要求经过几年的实践，镀铑已较成熟，镀层厚度可达2ｕ左右，用镀铑腔体所生产的超高频信号发生器使用寿命大大延长，受到用户的欢迎

1.2 任务来源

2017年10月，贵研铂业股份有限公司提出起草《醋酸铑》产品有色金属行业标准的建议书。于2018年12月全国有色金属标准化委员会工信厅科 [2018]31号文下达该标准的起草任务，项目起止时间为2019年～2020年，标准计划号为2018-0554T-YS。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

1.3标准起草单位

本标准主管部门为中国有色金属工业协会，起草单位为贵研铂业股份有限公司。

贵研铂业股份有限公司（简称：贵研铂业，证券代码：600459）于2000年由中国唯一从事贵金属多学科领域综合性研究开发机构昆明贵金属研究所（简称：贵研所）发起设立，是集贵金属系列功能材料研究、开发和生产经营于一体的高新技术企业，于2003年在上海证券交易所上市。贵研铂业专注于贵金属新材料制造、资源再生、商务贸易，立足于做强产品，做大贸易，拓展资源。产品包括贵金属特种功能材料、环保及催化功能材料、信息功能材料、再生资源材料等五大类,共计390多个品种、4000多种规格，产品主要用于航空、航天、航海、国防军工、电子、能源、化工、石油、汽车、生物医药、环保能源、钢铁等行业。

公司以标准引领行业发展，持续保持贵金属领域标准制(修)订的优势地位。截至2017年末，主持和参与制订、起草国家标准72项、国家军用标准20项、行业标准114项，具备良好的工作基础。11个产品获“国家重点新产品”称号。尤其是公司“汽车尾气净化三效稀土基催化剂产业化”、“铂基微电子浆料及专用材料产业化”被列为国家高技术产业化示范工程，为公司未来新产品推向市场打下了坚实的基础。

此外，公司实施人力资源开发战略，着力打造高知识、高技能、高素质的技术开发队伍、营销商务队伍、职能管理队伍和产业工人队伍。公司员工中，技术人员占31%、本科及以上学历占62%。公司已搭建了包含贵金属冶金、材料、化学化工、工业催化、加工、检测、信息、商务等专业人才梯队；储备了一批以海外留学博士领衔的年轻专业技术人才团队，为贵金属产业可持续发展提供人才支撑。贵研铂业可提供从贵金属原料采-供-销、产品加工到废料回收利用的一站式综合服务，在贵金属材料领域拥有系列核心技术和完整创新体系，集产学研为一体，使公司在行业竞争中占据了明显的综合竞争优势。

1.4主要工作过程和内容

2019 年 4 月 18 日，由全国有色金属标准化技术委员会组织，在浙江省桐乡市召开了 2019年度贵金属标准化分技术委员会论证会暨标准制起草工作会议，会议对《醋酸铑》行业标准和团体标准项目计划进行了任务落实，共有国标（北京）检验认证有限公司、中金岭南韶关冶炼厂、广东省工业分析检测中心、江西铜业股份有限公司和中国有色金属工业标准计量质量研究所等 47 家单位的 82 名代表参加了会议（见附件 2）。本会议确定了项目完成期限和验证单位。根据任务落实会会议精神，我公司于2019年5月由公司相关技术人员组成了《醋酸铑》标准起草小组，主要进行如下工作：贵研铂业股份有限公司接到标准制定任务后，组织人员查阅和检索了国内外有关技术标准和资料，并征求了生产、使用企业的意见，作为建立本技术标准的技术依据，也考虑了国内厂家生产实际和分析水平等情况

经过项目组编制组人员的查阅和检索相关标准和文献，没有检索到成熟的醋酸铑的产品标准和资料，所以项目组对醋酸铑技术指标确定依据主要来自于对相关应用企业的调研和相关应用企业的技术指标。（相关技术指标见表一）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  | 技术指标 |  |
| 指标项目 | A用户 | B用户 | C用户 | D用户 | H用户 | 单位 |
| Rh | 46.8%Wt% | 46.5%Wt% | 46.5%Wt% | 42．5%Wt% Wt% | 46.8%Wt% | 42%Wt% | %w/w |
| Al | <0.005% Wt% | / | <0.005% Wt% | <0.005% Wt% | <0.005% Wt% | <0.005% Wt% | mg/kg |
| Mg | <0.001% Wt% | <0.001% Wt% | <0.001% Wt% | <0.001% Wt% | <0.003% Wt% | <0.001% Wt% | mg/kg |
| Cu | <0.0025% Wt% | <0.0025% Wt% | <0.005% Wt% | <0.005% Wt% | <0.001% Wt% | <0.0025% Wt% | mg/kg |
| Fe | <0.005% Wt%  | <0.001% Wt%  | <0.005% Wt%  | <0.005% Wt%  | <0.001% Wt%  | <0.002% Wt%  | mg/kg |
| Ni | <0.005% Wt% | <0.001% Wt% | <0.002% Wt% | <0.002% Wt% | <0.001% Wt% | <0.001% Wt% | mg/kg |
| Pb | <0.002% Wt% | <0.002% Wt% | <0.001% Wt% | <0.001% Wt% | <0.001% Wt% | <0.001% Wt% | mg/kg |
| Pt | <0.01% Wt% | <0.001% Wt% | <0.001% Wt% | <0.001% Wt% | <0.01% Wt% | <0.001% Wt% | mg/kg |
| Pd  | <0.01% Wt% | <0.001% Wt% | <0.001% Wt% | <0.001% Wt% | <0.01% Wt% | <0.001% Wt% | mg/kg |
| Zn | <0.001% Wt% | <0.002% Wt% | <0.005% Wt% | <0.005% Wt% | <0.002% Wt% | <0.001% Wt% | mg/kg |
| Ir | <0.01% Wt% | <0.02% Wt% | <0.05% Wt% | <0.05% Wt% | <0.02% Wt% | <0.01% Wt% | mg/kg |
| 不溶物  | <0.05%  | <0.05%  | <0.05%  | <0.05%  | <0.05%  | <0.05%  | %w/w |
| 颜色 | 棕红色 |  |  |  |  |  |  |

通过对用户的走访调研，确定了起草稿中所规定的杂质元素的要求几杂质含量允许的范围。

醋酸铑产品标准起草遵循了以下原则：

1) 确立《醋酸酸铑》标准起草遵循的基本原则；

2) 对生产、使用厂家进行调研、收集资料；

3) 查阅相关标准；

4) 确定产品主要技术内容；

5) 确定建立仲裁分析方法；

6) 根据测试数据确定技术指标取值范围。

根据任务落实会会议精神和与会专家的意见，于2020年5月完成了预审稿。

2.标准起草原则及确定依据

本标准起草单位自接受起草任务后，成立了本系列标准编制工作组负责收集整理相关资料、市场需求及客户要求等信息，初步确定了本标准起草所遵循的基本原则和编制依据：

2.1本标准在起草时主要遵循以下原则

1）充分满足市场要求的原则；

2）划繁就简的原则；

3）经济合理的原则；

4）有利于创新发展并与国际接轨的原则。

2.2本标准在起草时主要编制依据

1）查阅相关标准及资料和国内外客户的相关技术要求；

2）根据国内醋酸铑生产及使用企业具体情况，力求做到标准的合理性与实用性；

3）根据生产实际和调研用户需求确定技术指标取值范围；

4）完全按照GB/T1.1－2009《标准化工作导则》的编写要求进行格式和结构编写。

3 .主要内容的分析

3.1 标准题目的确定

本标准题目的确定直接使用行业内的习惯名称。及产品的商品名称。

3.2 主要内容与适用范围

本标准规定了醋酸铑的要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存及订货单内容。

本标准适用于化学、化工行业醋酸铑。

3.3 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或起草版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 34609.1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

GB/T 34609.2铑化合物化学分析方法 第2部分 杂质元素的测定 电感耦合等离子发射光谱法

HG/T 3921 化学试剂采样及验收规则

3.4 术语和定义

醋酸铑，化学化工。

3.5 主要技术要求起草过程及内容分析

标准名称

醋酸铑由于具有不同的价态，在与醋酸根发生化学配位时显示为+2价和+3价，因此具有两种价态的醋酸铑，分别叫醋酸铑二聚体和三核醋酸铑，标准名称统一为醋酸铑，在产品分类时做出区分。

分类图示醋酸铑的分子式和结构式

为了让使用方、检测方更直观的认识醋酸铑，因此图示醋酸铑的分子式和结构式。

醋酸铑铑质量分数

由于醋酸铑有两种类型，根据用户使用时的要求和产品生产提纯的技术难度、生产成本等因数综合考虑，规定了产品中醋酸铑含量的范围为：不小于95%

杂质元素质量分数

铑质量分数

由于醋酸铑有两种类型，根据理论计算值、用户使用时的要求和产品生产提纯的技术难度、生产成本等因数综合考虑，规定了产品中铑含量的范围为：45.0 – 47.0 %和40-43.3%。

杂质元素质量分数

根据原材料中杂质元素的分布情况，用户使用时的要求和产品生产提纯的技术难度、生产成本等因数综合考虑，规定了产品中杂质元素的控制范围。目前随着铑粉提纯工艺的进步，行业内已经能保证99.95%的纯铑粉质量，且金属铑的溶解方式也有较大的进步，三氯化铑等产品的质量提高了，使用方对反应过程中及终端产品中需要控制的有害元素提出了相应的要求，（见表一）。另一方面，根据工艺中引入的元素需要加以控制，标准编制组在标准起草时，规定了杂质元素铂、钯、铁、铱、镍、铅、铝、铜、镁、锌等元素的控制范围。

醋酸铑溶解性试验

为控制醋酸铑中不溶解物质的含量，对醋酸铑的溶解性能作出规定。

4.标准水平分析

经检索后发现，到目前为止，国内外尚未有公开的相关标准颁布。同时醋酸铑产品标准的技术指标主要源于用户的使用要求（见表一），部分产品用户和所在的行业代表了醋酸铑国内、国外的最高水平，因此本标准的技术指标具有国际领先性，到达了国际领先水平。

5.与现行法律法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本标准完全满足现行国家法规的要求，标准格式规范。本标准属于醋酸铑材料专业基础标准，没有现行的法律、法规、规章制度等对其要求，本领域没有强制性标准。

6. 涉及专利的知识产权说明

无。

7. 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

8. 标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议本标准作为推荐性行业标准。

9.贯彻标准的要求和措施建议

本标准全面覆盖了醋酸铑产品的一般要求，建议相关单位组织专项标准宣贯会进行系统的学习与贯彻实施。

本标准属于行业基础标准，对醋酸铑产品的一般要求进行了约定，若特殊行业对醋酸铑产品有特殊要求时，建议供需双方在本标准基础上对特殊要求在订货合同中进行详细的约定或起草专项技术协议。

10. 废止现行有关标准的建议

未发现相关标准

11.其他说明事项

本标准在申报、立项和起草过程中，得到了全国有色金属标准化技术委员会和其他相关单位的支持、指导和帮助，在此特表示真诚的感谢！标准起草过程也是我们学习的过程，由于条件所限应细致深入的工作未能进行，还存有许多缺憾。请与会专家代表多多赐教，好的经验、办法、建议我们一定采纳学习，以便使本标准更加完善

12.参考资料清单

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 34609.1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

GB/T 34609.2铑化合物化学分析方法 第2部分 杂质元素的测定 电感耦合等离子发射光谱法

HG/T 3921 化学试剂采样及验收规则

《醋酸铑》行业标准起草小组

2019年5月