铑炭化学分析方法

铑含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

（讨论稿）

试验报告

贵研铂业股份有限公司

2020年9月

铑炭化学分析方法

铑含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

马媛 李玉萍 杨晓滔 左鸿毅

（贵研铂业股份有限公司、深圳中金岭南股份有限公司 ）

1 前言

活性炭载体催化剂包括了以铂族金属（Pt、Pd、Rh、Ru）为催化活性组分的负载型非均相催化剂。活性炭负载型铑炭催化剂作为其中一种，以其优良的活性、选择性及稳定性而广泛应用于加氢、脱氢、氧化、扩环、环化、偶联、甲酰化、羰基化等反应，在化工、医药和医药中间体、染料、农药、高分子材料等领域起着非常重要的作用[1,2,3,4,5]。根据铑含量不同（0.x%～x%），市场上有多种规格系列产品，以1%Rh/C、3%Rh/C、5%Rh/C较为常见，但一直以来无相应的分析方法标准，分析方法的标准化和分析结果的准确性是保障产品交易、加强生产控制的必要条件之一，故有必要制定相关标准。

文献报道未见铑炭催化剂中铑含量的测定方法，但常规样品中铑含量的测定方法已有重量法[6]、分光光度法[7,8]、原子吸收光谱法（AAS）[9]、电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）[10]等，其中二胺合钴重量法操作繁琐、流程长，适用于高含量（10%以上）铑的测定，分光光度法所用显色及萃取有机试剂易污染环境，AAS法测定铑时原子化效率低，灵敏度低，ICP-AES法具有测定灵敏度高、干扰小、线性范围宽、测定速度快等优点，特别适用于常量、微量铑的测定。此外，在样品的消解方面，铑本身是酸难溶贵金属，铑炭及使用过的废铑炭中还会有铑的氧化物存在，直接用常规的盐酸、硝酸煮沸浸蚀的浸出率相当低，使用高氯酸等湿法消解活性炭，剩下的黑渣大部分是金属铑及其氧化物，也难于彻底溶解。所以实验采用方法一：试料在有氧氛围中加热到700℃氧化分解炭、残渣通氢气还原、盐酸-双氧水密闭加热溶解的方法进行样品前处理；或者采用方法二：直接将试料置于微波炉中、盐酸-硝酸密闭微波加热消解的方法进行样品前处理。

实验研究了灼烧分解法进行样品前处理，盐酸-双氧水密闭加热溶解，或采用微波直接消解，盐酸-硝酸密闭加热消解，并讨论试料中共存元素对测定的影响，优化ICP-AES测定条件，进行方法精密度实验及试料加标回收实验等一系列条件实验，建立了铑炭中铑含量的ICP-AES准确测定方法。分析速度快、操作简便、易于掌握。方法加标回收率为97.97%~102.69%，相对标准偏差RSD≤4%。

2 实验部分

2.1 试剂和标准溶液

盐酸、硝酸、高氯酸、水合肼（80％）、30%过氧化氢、氢氟酸均为分析纯。氩气（纯度≥99.99%）。

铑标准贮存溶液：准确称取0.1000 g金属铑（质量分数≥99.95%）于聚四氟乙烯溶样罐中，加20 mL盐酸与4 mL过氧化氢，于160℃~180℃烘箱中溶解48小时至溶解完全。取出溶样罐，冷至室温。开罐，将溶液转入200 mL烧杯中，盖上表面皿，置于电热板上加热至沸除去多余氯气。将溶液转移入100 mL容量瓶中，冷至室温。用水稀释至刻度。混匀。此溶液1 mL含1.00mg 铑。

1. 铑标准级差溶液A：分别移取0mL、0.10mL、0.50mL、1.00mL、5.00mL、10.00mL铑标准贮存溶液于100mL容量瓶中，用10%盐酸稀释至刻度。混匀。铑质量浓度分别为0.00、1.00 ug /mL、5.00 ug /mL、10.00 ug /mL、50.00 ug /mL、100.00 ug /mL。（实验中烘箱溶样方式用）
2. 铑标准级差溶液B：分别移取0mL、0.10mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL铑标准溶液（100 ug /mL）于100mL容量瓶中，用用10%盐酸稀释至刻度。混匀。铑质量浓度分别为0.00、0.10 ug /mL、0.50 ug /mL、1.00 ug /mL、2.00 ug /mL、4.00 ug /mL。（实验中微波溶样方式用）

表1 .铑标准级差溶液含量，μg/mL

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 0＃ | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| A组Rh浓度 | 0.000 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 50.00 | 100.00 |
| B组Rh浓度 | 0.000 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 |

2.2仪器和主要工作条件

OPTIMA8300型电感耦合等离子体原子发射光谱仪（美国PE公司）。

ICP-AES工作条件：中阶梯光栅+石英棱镜二维分光，200 nm处分辨率：0.005 nm。每6分钟测定一次，仪器1小时十次测定的长短程稳定性（RSD）小于1.0％。分析功率1.3 KW；冷却气流量15 L/min；雾化气流量0.55 L/min；载气流量0.2 L/min；进样泵速1.5mL/min；观测高度为线圈上方15 mm；积分时间5 s；推荐的铑分析线为343.489nm和346.204nm，工作曲线线性相关系数必须≥0.9999。

DRZ型箱式电阻炉(马弗炉)（上海实验电炉厂）；控温范围：10℃～1000℃，精度±10℃。

DL-101型电热鼓风恒温干燥箱（天津市中环实验电炉有限公司）。

SH-200型氢气发生器（山东化工研究院）。

EDXRF能量散射X荧光光谱仪（美国热电公司）。

永乐康智能微波消解仪（长沙）YMW-HP80。

* 1. **实验方法**
1. 烧炭后烘箱加热溶样：准确称取已在105℃±5℃烘至恒重的试样0.05g~0.25g（精确至0.0001g），置于干燥的石英舟。移入马弗炉中，稍开炉门，在有氧条件下于室温缓慢升温至700℃灼烧0.5h。直至活性炭分解完全，取出，冷却至室温。将石英舟置于石英管中，于管式电炉中，与氢气发生器连接后，从室温升温至800℃，同时通入氢气还原，800℃下保温0.5h。冷却。取出石英舟，将样品连同石英舟一起放入聚四氟乙烯溶样罐中，加15 mL盐酸，4 mL过氧化氢，立即盖上罐内盖，旋紧外盖，放入烘箱中，于150 ℃±5 ℃下密闭加热溶解10 h以上。取出，冷却至室温。开罐将溶液全部转入200 mL烧杯中，置于电热板上加热至沸除去多余氯气。将溶液移入100mL容量瓶中，冷却，用水稀释至刻度。摇匀后待测定。
2. 直接微波加热溶样：准确称取已在105℃±5℃烘至恒重的试样0.05~0.1g（精确至0.0001g）于微波消解管里，加入7mL现配的王水，1mL氢氟酸。适度拧紧盖子，将消解管均匀放置在消解仪腔内。(同一批反应必须使用相同的酸，严禁使用高氯酸。)按表2的时间和温度设置进行操作。待消解仪操作结束泄压安全后，将溶液移入100mL容量瓶中，冷却，用水稀释至刻度。稀释10倍测定（消除基体干扰）。

在电感耦合等离子体原子发射光谱仪实验条件下，依次测定标准级差溶液和样品溶液中Rh元素的发射强度值，计算机绘制工作曲线并自动打印出测定结果。

1. **表2. 微波消解实验条件**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 时间（秒） | 开始温度（℃） | 结束温度（℃） |
| 1 | 300 | 50 | 120 |
| 2 | 120 | 120 | 120 |
| 3 | 300 | 120 | 150 |
| 4 | 300 | 150 | 150 |
| 5 | 300 | 150 | 185 |
| 6 | 2400 | 185 | 185 |

3 结果与讨论

3.1样品处理方法选择

实验对比了直接电炉酸溶、直接烘箱密闭消解、湿法消解炭后电炉酸溶、灼烧分解炭后电炉酸溶、灼烧分解炭后水合肼还原电炉酸溶、灼烧分解炭后通氢还原密闭酸溶这几种处理方法，同时对活性炭进行了马弗炉灼烧分解温度实验（室温-200℃-400℃-500℃-600℃-700℃-800℃）。实验结果表明：直接烘箱密闭消解也可以溶解大部分铑，但现象是消解活性炭后得到含丰富泡沫的溶液，而且有不溶物，容易混淆样品中铑是否溶解彻底，如果是使用过的废铑炭，可能含氧化铑无法溶解完全。而灼烧分解炭后通氢还原密闭酸溶的方法溶解铑炭中的铑最为彻底。此外要注意的是，活性炭载体的灼烧分解必须从室温开始，缓慢阶梯式升温，否则易产生火星飞溅及飞扬损失。烧至700℃以上可以将活性炭载体灼烧分解完全。实验结果见表3。

同时，方法验证单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂进行了微波消解的可行性实验及条件实验，结果证明微波密闭消解的方法也可以将铑炭中的铑彻底溶解。故将以上两种样品溶解方法列入标准方法中以备有条件的实验室选择。

表3.不同处理方法实验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 | 处理方法简单描述 | 溶样用试剂 | 耗时/h | 测定铑含量/% | 实验现象 |
| 6%-Rh/C | 直接电炉酸溶 | 15mLHCl+3mLH2O2+5mLHNO3（重复加试剂两次） | 6 | 3.45 | 大量黑渣不溶 |
| 2%-Rh/C | 直接烘箱密闭消解 | 10mLHCl+3.3mLHNO3 | 16 | 1.85 | 泡沫多，有棕色不溶物 |
| 15mLHCl+4mLH2O2 | 16 | 1.93 | 有黑色不溶物 |
| 6%-Rh/C | 湿法消解炭后电炉酸溶 | 3mLHClO4+20HNO3（HNO3先加10mL，冒白烟后再少量分多次加入），15mLHCl+3mLH2O2+5mLHNO3 | 10 | 3.76 | 大量黑渣不溶 |
| 6%-Rh/C | 灼烧分解炭后电炉酸溶 | 15mLHCl+3mLH2O2+5mLHNO3（重复加试剂两次） | 9 | 0.05 | 大量黑渣不溶 |
| 6%-Rh/C | 灼烧分解炭后水合肼还原电炉酸溶 | 1mL水合肼，15mLHCl+3mLH2O2+5mLHNO3 | 9.5 | 1.10 | 大量黑渣不溶 |
| 6%-Rh/C | 灼烧分解炭后通氢还原密闭酸溶 | 15mLHCl+5mLHNO3 | 24 | 6.20 | 少量黑渣不溶 |
|  | 15mLHCl+4mLH2O2 | 10 | 6.53 | 溶液清亮 |

3.2 ICP-AES测定条件及分析线

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，我们选取了以上不同组合的条件进行实验，考察铑标准级差溶液的工作曲线线性关系及标准溶液测定精密度，实验结果为：当仪器的功率为1.3 KW、冷却气15L/min、雾化气0.55L/min、载气0.2L/min、进样泵速1.5mL/min及观测高度为15mm时，工作曲线线性最优且标准溶液测定精密度最好。因此，以上参数作为我们实验选择的仪器条件。分析线的选择在Rh的多条灵敏线里进行选择，最后结合仪器自带推荐线和考虑光谱干扰少的情况下，选择343.489nm和346.204nm作为Rh的推荐分析线。

3.3 酸度对测定的影响

采用不同盐酸浓度下测定同等量待测元素的试验方法，考察了5%、10%、15%、20%盐酸介质对Rh量测定的影响。实验表明：随着酸度的增加，溶液粘稠度增大，待测元素强度逐渐下降，为使测定准确，标准溶液与待测试液的介质浓度宜尽量匹配。实验表明：浓度为10.0µg/mL的Rh溶液在 10%、15%盐酸介质中的测定重复性相对标准偏差小于2%。

3.4 共存元素的影响

使用X能量散射荧光光谱仪对铑炭灼烧除去炭后的灰分进行成份考察，结果表明

主要共存元素为Fe、Al、Ca、Mg、Si等。在一定量Rh标准溶液中加入共存离子考察对测定的干扰情况，实验表明：高至50倍量Fe、Al、Ca、Mg和5倍量Si的存在对Rh的测定回收率在97.13%～103.24%之间，基本不影响Rh的测定结果。

表4.共存元素的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入Rh量（µg/mL） | 共存离子 | 加入量（µg/mL） | 测得Rh量（µg/mL） | 回收率（%） |
| 10.074 | Fe（Ⅲ） | 200 | 10.000 | 99.27 |
| 500 | 10.060 | 99.86 |
| 10.074 | Al（Ⅲ） | 200 | 10.400 | 103.24 |
| 500 | 10.280 | 102.04 |
| 10.074 | Ca（Ⅱ） | 200 | 10.150 | 100.75 |
| 500 | 10.140 | 100.66 |
| 10.074 | Mg（Ⅱ） | 200 | 9.986 | 99.13 |
| 500 | 10.01 | 99.36 |
| 10.074 | Si(Ⅳ) | 30 | 9.965 | 98.92 |
| 50 | 9.785 | 97.13 |

3.5校准曲线和检出限

按仪器工作条件对标准溶液系列进行测定，以Rh的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制校准曲线。Rh的浓度范围在1.00～100.00mg/L范围内与其发射强度呈线性，线性回归方程为y=1543x+6.5，相关系数r=0.999972。

在选定的实验条件下对空白溶液连续测定11次，以3倍标准偏差计算检出限，得到方法中Rh的检出限为0.025mg/L。

3.6 称样量实验

分别称取不同质量的样品，按实验步骤进行前处理后上机测定Rh含量。结果见表5。实验表明，在保证样品均匀的条件下，含铑量低的铑炭样品体积比较大，蓬松，宜称取少量样品进行测定。称样量范围在0.05g～0.20g之间合适。

表5.称样量实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品号 | 称样量/g | 测得值/% |
| 0.2%-Rh/C | 0.0542 | 0.333 |
| 0.0578 | 0.336 |
| 0.1058 | 0.258 |
| 0.1017 | 0.262 |
| 0.1940 | 0.262 |
| 0．2404 | 0.264 |
| 2%-Rh/C | 0.0581 | 1.882 |
| 0.0594 | 1.891 |
| 0.0491 | 1.911 |
| 0.1122 | 1.902 |
| 0.0943 | 1.904 |
| 0.1097 | 1.919 |
| 6%-Rh/C | 0.0590 | 6.669 |
| 0.0619 | 6.584 |
| 0.0490 | 6.686 |
| 0.0999 | 6.689 |
| 0.1090 | 6.638 |
| 0.1030 | 6.815 |

3.7 精密度

按低、中、高3种不同含量范围分别平行称取制备均匀的11份铑炭试样，按实验步骤进行前处理后上机测定Rh含量，计算精密度相关值。结果见表6。

表6.精密度实验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 称样量（g） | 测得值（%） | 称样量（g） | 测得值（%） | 称样量（g） | 测得值（%） |
| 1 | 0.0545 | 0.295 | 0.1067 | 1.910  | 0.1058 | 6.609 |
| 2 | 0.0592  | 0.297 | 0.1068  | 1.900  | 0.1003  | 6.575 |
| 3 | 0.0514 | 0.305 | 0.1090  | 1.899 | 0.1053 | 6.594  |
| 4 | 0.0576 | 0.298 | 0.1021 | 1.910  | 0.1097 | 6.557 |
| 5 | 0.0525 | 0.298 | 0.1029 | 1.905 | 0.1099 | 6.550  |
| 6 | 0.0543 | 0.303 | 0.1123 | 1.897 | 0.1025 | 6.533  |
| 7 | 0.0564 | 0.300  | 0.1105 | 1.897  | 0.1032 | 6.402  |
| 8 | 0.0532 | 0.306 | 0.1147 | 1.867 | 0.1009 | 6.627 |
| 9 | 0.0520  | 0.297 | 0.1083 | 1.868 | 0.1176 | 6.575 |
| 10 | 0.0582 | 0.296 | 0.0943 | 1.904 | 0.0999 | 6.689 |
| 11 | 0.0535 | 0.302 | 0.1097 | 1.919 | 0.1030 | 6.815 |
| 均值（%） | 0.300 | 1.898 | 6.593 |
| SD | 0.0039 | 0.016 | 0.102 |
| RSD（%） | 1.30 | 0.84 | 1.55 |

3.8 加标回收率

按不同含量范围分别平行称取制备均匀的铑炭试样3份，加入不同量的Rh标准溶液，置于电热板上低温蒸干后，在上述选定的条件下进行前处理及上机测定。结果见表7。

表7.加标回收实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 | 称样量（g） | 本底值(mg) | 加入值(mg) | 测得值(mg) | 回收率(%) |
| 0.2%-Rh/C | 0.0563 | 0.1688  | 0.5037 | 0.6734  | 100.17  |
| 0.0579  | 0.1736  | 0.5037 | 0.6874 | 102.00  |
| 0.0591 | 0.1772  | 0.5037 | 0.6945  | 102.69  |
| 2%-Rh/C | 0.1034 | 1.9592  | 2.0148 | 3.976  | 99.94  |
| 0.1079  | 2.0445  | 2.0148 | 4.037 | 98.73  |
| 0.103 | 1.9516  | 2.0148 | 3.957 | 99.38  |
| 6%-Rh/C | 0.1051 | 6.8851  | 2.0148 | 8.965  | 101.03 |
| 0.1047  | 6.8589  | 2.0148 | 8.877 | 97.97  |
| 0.1044 | 6.8327  | 2.0148 | 8.890 | 99.59 |

4 结论

采用ICP-AES法测定铑炭中Rh量，考察了不同的样品前处理方式，以及ICP-AES法测定铑炭中Rh量的各种相关因素影响，建立了一个准确可靠的测定方法，具有操作简便、测定速度快等特点。测定含量范围：0.10%~8.00% ；方法加标回收率：97.97%~102.69%；相对标准偏差RSD≤4%。方法经实际应用检验，准确可靠。

参考文献

[1] 熊晓东，王胜国．铑在均相催化工业中的应用[J].稀有金属，2005，29(4): 403 －407．

[2] 王富，叶青松，刘伟平等.活性炭预处理对 Rh/C 催化剂活性的影响[J].贵金属，2011，32(3):74-78.

[3] 鞠景喜，魏青，魏海青等. Rh/C 催化剂的制备及其催化性能研究[J].浙江冶金，2011（1）：18-20.

[4] 董守安，李楷中，朱利亚等.贵金属分析[M]，北京：冶金工业出版社：284-311.

[5] 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．

[6] 罗一江，陶赛祥，杨媛媛，等. 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: 中国标准出版社, 2010.

[7] 罗一江，陶赛祥，马媛，等. YS/T 563-2009 贵金属合金化学分析方法 铂钯铑合金中钯量及铑量的测定 丁二肟重量法、氯化亚锡分光光度法[S].北京: 中国标准出版社, 2010.

[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: 标准出版社, 2010.

[9] 马媛，甘建壮，李楷中，等.原子吸收法测定镀铑铜丝废料中的铑[J]，贵金属，2008 ，29（3）：37-39.

[10] GJB 950.3A-2008 贵金属及其合金微量元素分析方法 第3部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铂合金中微量钯、铑[S].北京: 中国标准出版社, 2009.