**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**

**编制说明**

（讨论稿）

**贵研铂业股份有限公司**

二O二O年九月

**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**

**一、工作简况**

（一）、任务来源

根据2019年10月，工业和信息化部以工信厅科函〔2019〕126 号文的要求，行业标准《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》制定项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划编号：2019-0447T-YS，项目周期为24个月，完成年限为2021年10月，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。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。行业标准项目《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》由：贵研铂业股份有限公司、贵研检测科技（云南）有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、金川集团股份有限公司、广东省（科学院）工业分析检测中心、江西省汉氏贵金属有限公司、浙江徽通催化新材料有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、徐州浩通新材料科技股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、西安凯立新材料股份有限公司负责起草。

（二）、主要参加单位和工作成员及其所做的工作

2.1 主要参加单位情况

标准主编单位贵研铂业股份有限公司和贵研检测科技（云南）有限公司在标准的编制过程中，积极主动收集国内外相关标准，对一些有代表性的涉及铑炭生产及使用等企业进行调研和征求意见，根据实际情况进行标准编写和试验方案实施。公司能够带领编制组成员单位认真细致修改标准文本，征求多家企业的修改意见，最终带领编制组完成标准的编制工作。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、金川集团股份有限公司、广东省（科学院）工业分析检测中心、江西省汉氏贵金属有限公司、浙江徽通催化新材料有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、徐州浩通新材料科技股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、西安凯立新材料股份有限公司，积极参加标准调研工作，针对标准的讨论稿和征求意见稿提出修改意见，负责标准中主要试验条件以及精密度、准确度的验证和对标准文本编写把关。

2.2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 马媛、李玉萍、杨晓滔 | 负责标准的工作指导、标准的编写、试验方案确定及组织协调 |
| 戴云生、王红琴、鲁瑞智、甘建壮、朱武勋 | 负责提供样品、负责相关标准调研和试验方案的实施及试验数据整理 |
| 左鸿毅、（刘同银、周文茜、吴建华）、（陈小兰、黄秋玲、熊晓燕）、（黄丽霞、郁丰善、王俊莲）、（王冠群、郑永万、朱伟强）、林翠芳、（奚红杰、巩伟龙）、（张林娜、宋义运、侯川）、王飞 | 负责对标准进行验证并对标准方法文本规范化编写提出修改意见 |

（三）、主要工作过程

1 预研阶段

* 1. 标准调研

2016年5月，由全国有色金属标准化技术委员会组织项目主编制单位牵头讨论标准的

技术要求，并征求相关企业的意见，由主编单位整理后初步形成标准讨论稿。

1.2 标准工作会议

由全国有色金属标准化技术委员会组织召开标准工作会议。会议对贵研铂业股份有限公司为主编制单位提出制定铑炭中铑元素含量的测定方法行业标准计划进行认真讨论，并提出进一步修改讨论稿的意见。

2 立项阶段

2016年10月，贵研铂业股份有限公司向全体委员会议提交了《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》标准项目建议书、标准草案及立项说明等材料。全体委员会议论证为同意行业标准立项。

2019年10月，工业和信息化部下达了制定《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》行业标准的任务，计划号为2019-0447T-YS，完成年限为2021年，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。2019年10月30日，全国有色金属标准化技术委员会在山东省泰安市召开了2019年度贵金属分标准化技术委员会委员换届大会暨2019年年会，会议对《正面浆料用球形银粉》等 19 项标准计划进行了任务落实（有色标秘 [2019] 113 号），

3 起草阶段

3.1 标准进度汇报及进度协调

2020年上半年受疫情影响无法召开标准进度汇报及进度协调现场会议，标准主编制单位采取电子邮件、电话、微信等方式，不定期开展标准进展完成情况通报及需要协调配合的问题，请各参加单位配合验证及把关，及时修改标准讨论稿，形成标准征求意见稿。

3.2 验证样品发放及数据反馈

 2020年5月，标准主编制单位开始向验证单位发放验证样品及征求意见稿，在验证过程中，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试验，结果证明烧炭后通氢还原密闭烘箱加热溶解和直接微波密闭加热消解两种方法都可以将铑炭中的铑彻底溶解。故将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。

根据返回的验证数据，继续修改标准中的一些相关试验内容，于2020年9月形成标准讨论稿Ⅰ及编制说明。

4 征求意见阶段

4.1 标准征求意见会议

2020年9月XX日，全国有色金属标准化技术委员会在XX省XX市召开了有色金属标准项目论证会暨标准制修订工作会议。与会专家及企业代表对本标准的相关技术文件进行认真研究和讨论，形成有效的更改意见，会后由标准主编单位根据会议内容进行修改，形成标准讨论稿Ⅱ。

4.2 标准发函征求意见

2020年XX月～XX月，以会议的形式召开工作会议以及通过网络、微信和电子邮件等方式在全国开展征求意见工作，对XX家相关研究院所、生产企业、下游用户以及第三方检测机构进行了征求意见，发送《征求意见稿》的单位数XX个，收到《征求意见稿》的单位数XX个，收到《征求意见稿》后，回函的单位数XX个，回函并有建议或意见的单位数XX个。编制组根据回函意见，编写了《标准征求意见稿的征求意见汇总表》，对标准稿进行了修改和完善，于2020年XX月形成《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》标准送审稿。

5 审查阶段

5.1 标准技术专家审查会议

2020年XX月XX日~XX月XX日，在XX召开了行业标准《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》审定会，与会专家及企业代表认真研究及讨论，形成审定会纪要，并在会议上经过专家审议通过，根据审定会议纪要修订了标准的送审稿，编制《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》标准报批稿。

5.2 委员会审查会议

2020年XX月XX日~XX月XX日，全国有色金属标准化技术委员会在XX省XX市召开全体委员会暨技术委员会年会。全国有色金属标准化技术委员会贵金属分委会(SAC/TC243/SC5)全体委员会大会应到会委员X名，实际到会委员X名。

会议经过认真热烈的讨论，对标准制定程序、以及技术内容的确定等多方面进行了仔细审查和表决投票，形成委员审查会议纪要，审查结论为XX。

6 报批阶段

2020年XX月，标准起草工作组根据审查会提出的修改意见和建议对标准进行了进一步的修改整理，形成了本标准的报批稿。报标委会秘书处。

**二、标准编制原则**

本标准采用将样品灼烧灰化后，加热通氢气还原，盐酸、双氧水介质密闭加热溶解；或者样品直接在王水介质用微波密闭加热消解，电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铑炭中铑元素含量。测定范围：0.100%～8.00%。方法操作简单，结果准确。

**三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析**

3.1样品溶解方法试验

 试验对比了敞开、密闭、不烧炭、烧炭等多种样品前处理方法，进行了马弗炉灼烧分解活性炭的温度条件试验。同时在验证过程中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试验及条件试验，结果证明烧炭后通氢还原密闭烘箱加热溶解和直接微波密闭加热消解两种方法都可以将铑炭中的铑彻底溶解。故将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。

3.2 ICP-AES测定试验

3.2.1 仪器条件

试验考察了电感耦合等离子体发射光谱仪的仪器最佳工作条件参数，并选择343.489nm和346.204nm作为Rh的推荐分析线。

3.2.2 酸度对测定的影响

试验考察了5%～20%盐酸介质对Rh含量测定的影响。在一定范围内介质酸度对Rh标准溶液和样品试液测定结果无差别。为使测定精准，标准溶液与待测试液的介质浓度宜尽量匹配。

3.2.2 共存元素的影响

试验考察了主要共存元素Fe、Al、Ca、Mg、Si等在一定量铑标准溶液中对Rh含量测定的干扰情况，结果表明：高至50倍量Fe、Al、Ca、Mg和5倍量Si的存在对Rh含量的

测定回收率在97.13%～103.24%之间，基本不影响Rh含量的测定结果。

3.3 称样量试验

试验考察了称取不同质量样品，按实验步骤进行前处理后上机测定Rh含量。结果表明：在保证样品均匀的条件下，因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。总体情况称样量范围在0.05g～0.2g合适。

3.4样品精密度试验

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2。

表2 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 |

3.5 加标回收试验

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3。

表3 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 |

3.6 精密度

3.6.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限(*r*)的情况不超过5％，重复性限（*r*）按表4数据采用线性内插法或外延法求得。

表4 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 铑的质量分数/% | 0.297 | 1.93 | 6.60 |
| *r*/% |  0.016 | 0.07 |  0.23 |

3.6.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差不大于再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表5数据采用线性内插法或外延法求得。

表5 再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 铑的质量分数/% | 0.297 | 1.93 | 6.60 |
| *R*/% |  0.024 | 0.18 |  0.30 |

**四、标准中涉及专利的情况**

本标准不涉及专利问题。

**五、预期达到的社会效益等情况**

（一）、项目的必要性简述

活性炭载体催化剂包括以铂族金属（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是其中一种，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。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最为常见，但是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、生产控制的必要条件之一，故制定相关标准是很有必要的。

（二）、项目的可行性简述

 近几年来，由于ICP-AES仪器设备的快速发展与普及，电感耦合等离子原子发射光谱法在快速准确测定方面表现优异，并且操作易于掌握。

 贵研铂业股份有限公司及贵研检测科技（云南）有限公司多年来一直开展铑炭样品的制取样和检测工作研究，拥有多台电感耦合等离子体原子发射光谱仪，设备使用经验丰富。本标准起草人从事相关工作十余年，承担及参与多项国行标制（修）定（订）工作，具有丰富的方法研究经验。

（三）、标准的先进性、创新性、标准实施后经济效益和社会效益

 我们查阅了国内外相关分析对象的标准分析方法，未见铑炭中铑含量的测定标准分析方法，分析方法的标准化和分析结果的准确性不仅为企业和研究单位提供了技术支持，也为配套产品需要，解决了市场急需解决的问题，直接或间接产生一定经济效益和社会效益。

**六、采用国际标准和国外先进标准的情况**

无采用。

**七、与现行法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况**

目前并未检索到国内相关国家标准或行业标准。本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

**八、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**九、标准性质的建议说明**

根据标准化法和有关规定，建议本标准作为推荐性行业标准。

**十、贯彻标准的要求和措施建议**

1. 首先应在实施前保证标准文本的充足供应，使每个检测机构以及相关单位等都能及时获得本标准文本，这是保证新标准贯彻实施的基础。

2. 本次制定的《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》，不仅与检测机构有关，而且与产品生产、使用企业相关。对于标准使用过程中容易出现的疑问，起草单位有义务进行必要的解释。

3. 可以对相关部门进行标准的培训和宣贯，以保证标准的贯彻实施。

4. 建议本标准批准发布6个月后实施。

**十一、废止现行有关标准的建议**

本标准为首次起草，无废止/替代现行有关标准。

**十二、其他应予说明的事项**

**附录**

 **各单位数据汇总表 单位%**

|  |
| --- |
| 水平一 |
| 单位 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 均值 | SD | RSD |
| 贵研 | 0.295 | 0.297 | 0.305 | 0.298 | 0.298 | 0.303 | 0.300  | 0.306 | 0.297 | 0.296 | 0.302 | 0.300 | 0.003 | 1.25 |
| 中金岭 | 0.317 | 0.312 | 0.301 | 0.312 | 0.315 | 0.305 | 0.312 | 0.319 | 0.304 | 0.311 | 0.324 | 0.312 | 0.007 | 2.18 |
| 江西汉氏 | 0.309 | 0.301 | 0.307 | 0.295 | 0.298 | 0.288 | 0.299 | 0.308 | 0.308 | 0.306 | - | 0.302 | 0.007  | 2.30 |
| 浙江微通 | 0.291 | 0.283 | 0.294 | 0.296 | 0.292 | 0.298 | 0.301 | 0.295 | 0.289 | 0.292 | 0.295 | 0.293 | 0.005  | 1.63 |
| 福建紫金 | 0.308 | 0.296 | 0.291 | 0.288 | 0.287 | 0.290 | 0.293 | 0.282 | 0.308 | 0.297 | 0.304 | 0.295 | 0.009 | 2.94 |
| 甘肃金川 | 0.289 | 0.275 | 0.298 | 0.296 | 0.297 | 0.300 | 0.303 | 0.285 | 0.301 | 0.286 | 0.294 | 0.293 | 0.008 | 2.89 |
| 徐州浩通 | 0.292 | 0.287 | 0.290 | 0.285 | 0.287 | 0.291 | 0.285 | - | - | - | - | 0.288 | 0.003 | 0.99 |
| 广东有色 | 0.295 | 0.294 | 0.284 | 0.302 | 0.296 | 0.292 | 0.285 | 0.301 | 0.298 | 0.297 | 0.300 | 0.295 | 0.006 | 2.02 |
| 北京有色 | 0.302 | 0.299 | 0.305 | 0.300 | 0.301 | 0.302 | 0.298 | 0.301 | 0.306 | 0.303 | 0.300 | 0.302 | 0.002 | 0.80 |
| 西安凯立 | 0.292 | 0.293 | 0.294 | 0.293 | 0.298 | 0.292 | 0.291 | 0.293 | 0.295 | 0.294 | 0.298 | 0.294 | 0.002 | 0.80 |
| 水平二 |
| 单位 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 均值 | SD | RSD |
| 贵研 | 1.910  | 1.900  | 1.899 | 1.910  | 1.905 | 1.897 | 1.897  | 1.867 | 1.868 | 1.904 | 1.919 | 1.898 | 0.016 | 0.86 |
| 中金岭 | 2.108 | 2.058 | 1.953 | 2.18 | 1.969 | 2.069 | 2.02 | 1.889 | 2.022 | 2.058 | 2.178 | 2.046 | 0.090 | 4.39 |
| 江西汉氏 | 1.915 | 1.896 | 1.893 | 1.911 | 1.911 | 1.895 | 1.897 | 1.899 | 1.895 | 1.911 | 1.916 | 1.904 | 0.009 | 0.48 |
| 浙江微通 | 1.876 | 1.865 | 1.896 | 1.887 | 1.905 | 1.852 | 1.836 | 1.854 | 1.863 | 1.871 | 1.822 | 1.866 | 0.025 | 1.33 |
| 福建紫金 | 1.884 | 1.848 | 1.861 | 1.935 | 1.981 | 1.946 | 1.894 | 1.949 | 1.862 | 1.876 | 1.891 | 1.902 | 0.043 | 2.28 |
| 甘肃金川 | 1.991 | 1.978 | 2.006 | 1.985 | 1.983 | 1.907 | 1.914 | 1.941 | 1.985 | 1.926 | 1.946 | 1.960 | 0.034 | 1.75 |
| 徐州浩通 | 1.852 | 1.905 | 1.865 | 1.889 | 1.905 | 1.863 | 1.853 | 1.877 | 1.915 | 1.904 | 1.884 | 1.883 | 0.023 | 1.20 |
| 广东有色 | 1.814 | 1.81 | 1.84 | 1.814 | 1.85 | 1.801 | 1.832 | 1.86 | 1.805 | 1.87 | 1.82 | 1.829 | 0.023 | 1.28 |
| 北京有色 | 1.933 | 1.945 | 1.936 | 1.927 | 1.919 | 1.932 | 1.948 | 1.924 | 1.93 | 1.937 | 1.926 | 1.932 | 0.009  | 0.45 |
| 西安凯立 | 2.048 | 2.039 | 2.028 | 2.039 | 2.041 | 2.055 | 2.012 | 2.025 | 2.042 | 2.027 | 2.011 | 2.033 | 0.014 | 1.54 |
| 水平三 |
| 单位 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 均值 | SD | RSD |
| 贵研 | 6.609 | 6.575 | 6.594  | 6.557 | 6.550  | 6.533  | 6.402  | 6.627 | 6.575 | 6.689 | 6.815 | 6.593 | 0.102 | 1.55 |
| 中金岭 | 6.902 | 6.807 | 6.778 | 6.748 | 6.744 | 6.852 | 6.725 | 6.798 | 6.833 | 6.798 | 6.896 | 6.807 | 0.059 | 0.87 |
| 江西汉氏 | 6.565 | 6.563 | 6.572 | 6.571 | 6.581 | 6.558 | 6.552 | 6.579 | 6.549 | 6.562 | 6.562 | 6.565 | 0.010 | 0.15 |
| 浙江微通 | 6.435 | 6.344 | 6.506 | 6.458 | 6.561 | 6.503 | 6.557 | 6.389 | 6.455 | 6.331 | 6.406 | 6.450 | 0.078 | 1.21 |
| 福建紫金 | 6.769 | 6.567 | 6.635 | 6.736 | 6.702 | 6.822 | 6.771 | 6.739 | 6.469 | 6.641 | 6.525 | 6.671 | 0.113 | 1.69 |
| 甘肃金川 | 6.393 | 6.588 | 6.411 | 6.730 | 6.595 | 6.405 | 6.449 | 6.529 | 6.569 | 6.790 | 6.813 | 6.570 | 0.153 | 2.33 |
| 徐州浩通 | 6.582 | 6.482 | 6.562 | 6.485 | 6.572 | 6.447 | 6.503 | 6.610 | 6.538 | 6.546 | 6.559 | 6.535 | 0.050 | 0.76 |
| 广东有色 | 6.522 | 6.409 | 6.535 | 6.309 | 6.490 | 6.377 | 6.503 | 6.900 | 6.550 | 6.410 | 6.605 | 6.510 | 0.156 | 2.39 |
| 北京有色 | 6.635 | 6.648 | 6.681 | 6.629 | 6.647 | 6.657 | 6.649 | 6.63 | 6.673 | 6.662 | 6.664 | 6.652 | 0.017  | 0.26 |
| 西安凯立 | 6.650 | 6.586 | 6.622 | 6.641 | 6.589 | 6.591 | 6.582 | 6.582 | 6.611 | 6.632 | 6.575 | 6.606 | 0.027 | 0.40 |