

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定 废钒触媒中钒的含量

罗海霞^{1,2} 刘春峰^{1,2}

(1 北矿检测技术有限公司, 北京 102628;

2 金属矿产资源评价与分析检测北京市重点实验室, 北京 102628)

摘要 建立了用盐酸、硝酸、氢氟酸和高氯酸混合酸溶解样品, 采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定废钒触媒中钒含量的分析方法。确定了最佳溶样方法和仪器的最佳条件。在选定的操作条件下, 钒的检出限 $0.006 \mu\text{g/mL}$, 相对标准偏差(RSD, $n=11$) $< 1\%$, 加标回收率在 $98.9\% \sim 101\%$, 用来测定废钒触媒中钒的含量, 流程短、易操作, 结果令人满意。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES); 废钒触媒; 钒

中图分类号: O657.31; TH744.11

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2019)05-0034-04

Determination of Vanadium in Waste Vanadium Catalyst by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

LUO Haixia^{1,2}, LIU Chunfeng^{1,2}

(1. BGRIMM MTC Technology Technical Co., Ltd., Beijing 102628, China;

2. Beijing Key Lab of Mineral Resource Evaluation & Analysis, Beijing 102628, China)

Abstract A method for the determination of vanadium in waste vanadium catalyst by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was developed. The sample was dissolved with mixed acid of hydrochloric acid nitric acid hydrofluoric acid and perchloric acid and the content of vanadium in waste vanadium catalyst was determined by ICP-OES. The optimum sample dissolution method and the optimum conditions of the instrument were determined by this method. Under the selected operating conditions, the detection limit of vanadium is $0.006 \mu\text{g/mL}$. The relative standard deviation(RSD, $n=11$) less than 1% and the recovery rate is $98.9\% \sim 101\%$. This method can be used to determine the content of vanadium in waste vanadium catalyst. The process is short and easy to operate with satisfactory results.

Keywords inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES); waste vanadium catalyst; vanadium

收稿日期: 2019-06-02 修回日期: 2019-07-10

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发重点专项(2016YFF0102500)

作者简介: 罗海霞, 女, 工程师, 主要从事地矿及冶金样品的无机元素的分析检测研究。E-mail: haixia0813@126.com

本文引用格式: 罗海霞, 刘春峰. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定废钒触媒中钒的含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(5): 34-37.

LUO Haixia, LIU Chunfeng. Determination of Vanadium in Waste Vanadium Catalyst by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 34-37.

前言

钒触媒是一种固体、通过表面接触产生催化作用的催化剂,其主要作用是加快二氧化硫的氧化速度,由于使用时间、组分的形态、数量以及结构不同程度的改变,使催化剂活性减弱至失去活性,成为废催化剂。石油化工和硫酸工业每年将产生大量的废钒触媒。若不进行处理,不仅污染环境,而且造成金属资源的浪费,开展从废钒催化剂中回收钒资源的研究,具有良好的经济效益和环保效果。近年来,人们开始关注废钒触媒中钒的回收研究。刘彬等^[1]建立了由废钒催化剂制取五氧化二钒、硫酸钾、液体硅酸钠的方法;郝喜才^[2]做了废催化剂中回收钒的新工艺研究;刘波等^[3]使用氧化焙烧法回收废钒触媒中的钒;邵延海^[4]研究了从废催化剂氨浸渣中综合回收钒和钼;梅毅^[5]使用电感耦合等离子体发射光谱法测定钒钛高炉渣中钪镓铬镍钴;陈果成等^[6]使用火花直读光谱法测定铝及铝合金中的钒含量。而光谱法测定废钒触媒中的钒含量还无人报道。废钒触媒中钒的准确测定为钒的回收起到了很大的推动作用,因此,电感耦合等离子体发射光谱法测定废钒触媒中钒含量方法的建立意义重大^[5-6]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸(分析纯,国药集团);电阻率大于 18 MΩ·cm 的超纯水;钒标准储备溶液(1 000 μg/mL),钢铁研究总院,并用此标准储备溶液配制成 100 μg/mL 钒标准工作溶液。

725 全谱直读等离子体发射光谱仪(安捷伦科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

准确称取 0.4 g 试样(精确至 0.000 1 g),置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中。随同试料做空白实验。加入 10 mL HCl、5 mL HNO₃、3 mL HF 和 2 mL HClO₄,置于电热板上加热溶解到反应停止,继续加热至高氯酸烟冒起,蒸至湿盐状,取下稍冷,用少量去离子水冲洗烧杯内壁,加入 5 mL HCl,温热溶解盐类,取下冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水定容,混匀。同法制备样品空白。

超出曲线的按表分取相应的体积于 100 mL 容量瓶中,补加 5 mL HCl 后,定容混匀,在已优化的仪器工作条件下进行测定。

表 1 分取体积		
Table 1 Volume separation		
待测元素质量百分数/%	分取体积/mL	定容体积/mL
<5.00	10.00	100
≥5.00~10.0	5.00	100

1.2.2 标准曲线的绘制

根据待测样品中钒的含量范围配制标准溶液,并制作工作曲线。由于废钒触媒中钒的含量通常低于 10%,由此配制钒标准溶液系列。分别加入 0、1.00、5.00、10.00、15.00、20.00 mL 标准工作溶液(100 μg/mL)于 100 mL 容量瓶,加入 5 mL HCl,定容、摇匀。此标准溶液系列中钒的质量浓度分别为 0、1.00、5.00、10.00、15.00、20.00 μg/mL。以钒的质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法选择

对 1[#] 和 2[#] 废钒触媒样品,采用 3 种方法进行处理,结果见表 2 和表 3。

方法 1:称取 0.40 g(精确至 0.000 1 g)样品于 250 mL 玻璃烧杯中,加入 10 mL HNO₃ 和 15 mL HCl,置于电热板上低温加热溶解至样品溶解完全。

方法 2:称取 0.40 g(精确至 0.000 1 g)样品于 250 mL 玻璃烧杯中,加入 10 mL 盐酸,低温溶解 10 min,另加入 5 mL 硝酸、2 mL 高氯酸,继续加热至高氯酸浓烟冒起,蒸至湿盐状。加入 5 mL HCl 和少量水,温热溶解盐类。

方法 3:称取 0.40 g(精确至 0.000 1 g)样品于 250 mL 聚四氟乙烯杯中,加入 10 mL 盐酸,低温溶解 10 min,另加入 5 mL 硝酸、3 mL 氢氟酸、2 mL 高氯酸,继续加热至高氯酸浓烟冒起,蒸至湿盐状。加入 5 mL HCl 和少量水,温热溶解盐类。

表 2 三种预处理方法的比较		
Table 2 Comparison of three preprocessing methods		
溶样方法	样品名称	
	1 [#]	2 [#]
方法 1	样品溶解后,溶液稍有乳白色浑浊	样品溶解后,溶液稍有乳白色浑浊
方法 2	样品溶解后,溶液稍有乳白色浑浊	样品溶解后,溶液稍有乳白色浑浊
方法 3	样品完全溶解,溶液透亮无渣	样品完全溶解,溶液透亮无渣

表 3 方法 1 和方法 2 测定结果对照
Table 3 Comparison of test results between
method 1 and method 2

样品名称	方法 1	方法 2	方法 3
1#	3.45	3.54	3.82
2#	5.48	5.56	5.79

由表 2 的溶样结果比较得出使用方法 1 和方法 2 溶解样品时,溶液稍有浑浊,由表 3 看出方法 1 和方法 2 的结果偏低,而使用方法 3 溶解的样品清亮,结果比方法 1 和方法 2 的高一些,说明使用方法 1 和方法 2 溶解样品时,样品可能未溶解完全。故实验选择方法 3 作为最佳溶样方法。

2.2 称样量和稀释倍数对测定结果的影响

由于废钒触媒样品均匀性未必很好,所以称取样品不能太少,采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定时,基体浓度大也会影响测定结果。经过多次实验,发现称量 0.4 g 左右,定容 100 mL,稀释到标准曲线的浓度范围内测定,测定结果稳定准确。既兼顾样品的均匀性,又考虑了仪器的稳定性。

2.3 盐酸浓度的影响

使用钒标准工作溶液配制成 10 μg/mL 不同盐酸浓度的钒溶液进行实验,结果见表 4。

表 4 盐酸浓度对测定结果的影响

Table 4 Effect of acidity of hydrochloric acid on
determination results

介质	浓度/%	测定结果/(μg · mL ⁻¹)
盐酸	2	9.93
	5	10.02
	10	10.05
	15	10.11

由表 4 结果看出 2%~15% 的盐酸浓度对测定结果影响不大,但浓度太过低,溶液中的锡和锑等金属离子易发生水解;浓度过大,不但浪费酸,增加检验成本,而且腐蚀仪器、污染环境,故实验选择 5% 的盐酸介质进行测定。

表 6 方法精密度实验结果

Table 6 Method precision test results(*n* = 11)

样品编号		测定值										平均值	标准偏差	RSD
1#	3.80	3.75	3.81	3.84	3.79	3.83	3.85	3.76	3.83	3.82	3.86	3.81	0.035 2	0.92
2#	5.84	5.97	5.81	5.80	5.82	5.93	5.83	5.82	5.79	5.85	5.83	5.84	0.055 6	0.95

2.7 加标回收实验

选取 1# 和 2# 样品进行加标回收实验,实验结果见表 7。钒的加标回收率均在 98.9%~101%。表明方法准确可靠,能满足测定要求。

2.4 分析谱线的选择

废钒触媒中可能含有氧化钾(K₂O)或氧化钠(Na₂O),有些还含有氧化锡、氧化锑、氧化铁和氧化铝之类的物质。钒常用的分析谱线有 292.401、309.310、311.837、311.070 nm 等。选择钒的常用谱线,在仪器已优化的条件下,对处理好的样品溶液进行测定,观察几条谱线的测定结果和峰形,发现几条谱线的测定结果基本一致,共存元素对结果的测定没有干扰,292.401 nm 是钒的最灵敏线,且强度适中,所以实验选取 292.401 nm 为钒的分析谱线。

2.5 标准曲线的线性范围和方法的检出限

以钒的溶液浓度 *c* 为横坐标,光谱强度 *I* 为纵坐标,绘制标准曲线方程 $I = 4\,148.27c - 77.30$;线性相关系数 $R^2 = 0.999\,9$,满足实验要求,也说明钒的含量在 0~20.00 μg/mL 范围内线性关系良好。选取制备空白试液,连续测定 11 次得到测定结果如表 5。

表 5 空白溶液测定结果

Table 5 Determination of blank solution(*n* = 11)

							/(μg · mL ⁻¹)	
空白测定结果							平均值	标准偏差
0.025	0.020	0.020	0.021	0.024	0.020		0.022	0.002
0.022	0.020	0.021	0.021	0.022				

连续测定 11 次制备空白试液,以结果标准偏差的 3 倍为方法检出限。经计算本实验方法检出限为 0.006 μg/mL。

2.6 方法的精密度实验

称取一系列 1# 和 2# 废钒触媒样品 0.4 g(精确至 0.000 1 g),置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,按实验方法处理样品,在选定的最佳仪器条件下测定样品中钒的含量,每个样品平行测定 11 次,计算其相对标准偏差(RSD) < 1%。表明方法精密度较好。实验结果见表 6。

3 结论

对废钒触媒中钒的电感耦合等离子体发射光谱法测定进行了研究,在实验中确定了最佳的溶样方

法、溶液的酸度、最佳的分析谱线,并进行了精密度和加标回收实验。结果表明方法流程短、易操作,满足废钒触媒中钒的快速检测需要。

表 7 加标回收实验结果

样品编号	加入钒量/ μg	测得钒量/ μg	回收率/%
1#	0	3 810	-
	1 000	4 802	99.2
	2 000	5 787	98.9
	3 000	6 812	100
2#	0	5 840	-
	2 000	7 827	99.4
	4 000	9 892	101

参考文献

[1]刘彬,于少明,张颖,等.废钒催化剂综合回收利用技术的研究[J].无机盐工业,2012,44(11):157-59.
LIU Bin, YU Shaoming, ZHANG Ying, et al. Study on comprehensive recovery and utilization technology of waste vanadium catalyst [J]. Inorganic Chemicals Industry,2012,44(11):157-59.

[2]郝喜才,高敏杰,李洁.废钒催化剂回收技术研究进展[J].开封大学学报,2017,31(2):74-78.
HAO Xicai, GAO Minjie, LI Jie. Recycling technology of waste vanadium catalyst [J]. Journal of Kaifeng University,2017,31(2):74-78.

[3]刘波,童庆云,李国良.氧化焙烧法回收废钒触媒中的钒[J].四川大学学报(工程科学版),2002,34(2):112-115.
LIU Bo, TONG Qingyun, LI Guoliang. Recovery of vanadium from waste vanadium catalyst by oxidation roasting[J]. Journal of Sichuan University (Engineering Sicence Edition) ,2002,34(2):112-115.

[4]邵延海,冯其明,欧乐明,等.从废催化剂氨浸渣中综合回收钒和钼的研究[J].稀有金属,2009,33(4):606-610.
SHAO Yanhai, FENG Qiming, OU Leming, et al. Comprehensive recovery of vanadium and molybdenum from waste catalyst ammonia leaching residue [J]. Chinese Journal of Rare Metals,2009,33(4):606-610.

[5]梅毅.电感耦合等离子体原子发射光谱测定钒钛高炉渣中钨镓铬镍钴[J].中国无机分析化学,2018,8(6):58-63.
MEI Yi. Determination of scandium, gallium, chromium, nickel and cobalt in vanadium-titanium blast furnace slag by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical chemistry,2018,8(6):58-63.

[6]陈国成,黎应芬.火花直读光谱法测定铝及铝合金中的钒含量[J].中国无机分析化学,2017,7(3):59-61.
CHEN Guocheng, LI Yingfen. Determination of vandium content in aluminum and aluminum alloys by direct spark reading spectroscopy[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical chemistry 2017,7(3):59-61.