

镍钼试金-铝共熔-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定废催化剂中铑铱钌

熊方祥 杨炳红 符招弟 郭桓煜
(长沙矿冶院检测技术有限责任公司,长沙 410012)

摘要 研究了废催化剂中铑、铱、钌含量的分析方法。采用镍钼试金富集,镍扣用铝共熔,然后用盐酸(1+1)分离镍和铝,沉淀用高压消解罐溶解,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铑、铱、钌。实验结果表明,加入6 g铝镍扣在900℃的马弗炉中共熔2 h,镍扣能在盐酸(1+1)中2 h以内溶解完全,方法相对标准偏差 $RSD(n=7)$ 在1.2%~7.7%,铑、铱、钌的加标回收率在96.2%~100%,方法准确、可靠,可满足交易及科研需求。

关键词 镍钼试金法;铝共熔;电感耦合等离子体发射光谱法;废催化剂;铑;铱;钌

中图分类号:O657.31 TH44.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2022)02-0072-04

Determination of Rhodium, Iridium and Ruthenium in Spent Catalysts by Inductively Coupled Plasma Emission Optical Spectrometry with Nickel Sulphide Fire-assay and Aluminum Eutectic

XIONG Fangxiang, YANG Binghong, FU Zhaodi, GUO Huanyu
(Changsha Mining and Metallurgy Institute Testing Technology Co., Ltd., Changsha, Hunan 410012, China)

Abstract The analytical methods of rhodium, iridium and ruthenium in spent catalysts are studied. The nickel sulphide fire-assay is used for enrichment. The nickel button is melted together with aluminum, which is dissolved by hydrochloric acid solution(1+1), and the precipitate is dissolved in a high-pressure digestion tank. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry is used to determine rhodium, iridium and ruthenium in spent catalysts. The test results show that when 6 g aluminum and nickel buttons are co-melting in a muffle furnace at 900℃ for 2 hours, the nickel buttons can be completely dissolved in hydrochloric acid (1+1) within 2 hours. The relative standard deviation $RSD(n=7)$ of the method was between 1.2% and 7.7%. The recoveries of rhodium, iridium, and ruthenium were between 96.2% and 100% indicating that the method is accurate and reliable, and can meet the needs of trading and scientific research.

Keywords nickel sulphide fire-assay; aluminum eutectic; inductively coupled plasma optical emission spectrometry; spent catalysts; rhodium; iridium; ruthenium

收稿日期:2021-8-17 修回日期:2021-10-15

作者简介:熊方祥,男,工程师,主要从事火法试金方法研究。E-mail:2603572393@qq.com

引用格式:熊方祥,杨炳红,符招弟,等.镍钼试金-铝共熔-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定废催化剂中铑铱钌[J].中国无机分析化学,2022,12(2):72-75.

XIONG Fangxiang, YANG Binghong, FU Zhaodi, et al. Determination of Rhodium, Iridium and Ruthenium in Spent Catalysts by Inductively Coupled Plasma Emission Optical Spectrometry with Nickel Sulphide Fire-assay and Aluminum Eutectic[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(2): 72-75.

铑、铱、钌因具有良好的抗腐蚀性、稳定的热电性、高温抗氧化性及良好的催化性能,根据应用领域的不同,制成各种催化剂,广泛应用于石油化工的各种精炼及汽车、矿山机械等废气净化方面。铑、铱、钌在催化剂中的含量在 $0.0x\% \sim 0.x\%$,当催化剂过期后,存在巨大的回收价值,在废催化剂的交易及回收的生产过程中均需准确测定其中含量。由于铑、铱、钌在常压下不溶于王水及单一的无机酸,其含量的准确测定一直都是分析中的难题。

铑、铱、钌常见的检测方法有分光光度法^[1],重量法^[2-3],电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法^[4];电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[5-8]。废催化剂回收时含各种贵金属的混合物,且铑、铱、钌含量较低,需要分离富集,分光光度法只能测定单纯合金中铑,硫脲富集,由于加入大量的钠盐,硫酸高温冒烟时溅跳带来较大的偏差,且只能单独测定铑或铱;镍钼试金富集取样量大,试样有代表性,且能同时测定铑铱钌,但盐酸溶解镍扣时产生大量絮状沉淀,造成实验失败。

本文采用镍钼试金富集,产生的镍扣加入铝共熔,用盐酸(1+1)溶解铝镍合金,而铑、铱、钌不溶,过滤分离溶液,沉淀于密闭罐中溶解,ICP-OES法测定铑、铱、钌,该方法结果稳定,回收率在 $96.2\% \sim 100\%$,已成功应用于生产实践中。

1 实验部分

1.1 仪器工作参数

AIVO 500 型电感耦合等离子体光谱仪(美国PE公司),其工作参数:射频功率 15 kW,辅助气流量 0.2 L/min,等离子气流量 15 L/min,雾化器压力 200 kPa,积分时间 0.1 s,读数 3 次,轴向观测,高压消解罐 50 mL。

1.2 试剂与材料

试金配料:氧化镍、硼砂、碳酸钠、硫磺粉、二氧化硅均为分析纯,面粉(市售)。

钌、铑、铱标准储备溶液($1\ 000\ \mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心),铂族元素混合标准工作溶液[由储备溶液逐级稀释混合配制而成,介质为王水(5%)]。

实验所用盐酸、硝酸等均为优级纯,实验用水为蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 铑铱钌的富集

称取 10~20 g(精确至 0.001 g)样品于已加入

40 g 碳酸钠、20 g 硼砂、3 g 二氧化硅、1 g 氧化镍、1 g 面粉、1.5 g 硫磺的坩埚中,搅拌均匀,将坩埚放入已升温至 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 的高温箱式电炉中,关闭炉门,升温至 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$,保温 20 min。取出坩埚,倒入铁模中,冷却后去除熔渣,取出镍钼扣(随同试样做空白实验)。

1.3.2 铝共熔镍钼扣

将镍钼扣置于 6 g 铝片中,包紧放入 30 mL 坩埚中,于 $900\ ^\circ\text{C}$ 箱式电炉保温 2 h,取出冷却,将铝镍合金放入 300 mL 烧杯中,加入 100 mL HCl(1+1)至溶解完全,用定量滤纸过滤,洗烧杯及沉淀各 3 次。

1.3.3 铑铱钌的溶解及测定

将滤纸及沉淀置于高压消解罐中,加入 20 mL 王水,拧紧外盖,于 $150\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中加热 8 h,取出冷却至室温,打开外盖,将溶液移至 100 mL 容量瓶中,定容,混匀,用电感耦合等离子体发射光谱法测定其中 Rh、Ir、Ru。

2 结果与讨论

2.1 镍扣溶解方式的选择

镍钼试金产生的镍扣理论上能溶解于盐酸(1+1),但催化剂产生的镍扣在盐酸中溶解 24 h 还是有大量的絮状沉淀。用电镜对催化剂产生的镍扣进行扫描,扫描电镜图如图 1 所示,镍扣中含有少量的硅、铝、铁、铜等少量杂质,上述杂质应该是造成镍扣不能完全溶解于盐酸的原因。铝性质活泼,熔点低,实践证明,当铝与镍共熔时,虽然镍扣还有少量杂质,但仍能完全溶解于盐酸。故选择镍扣和铝共熔再用盐酸溶解。

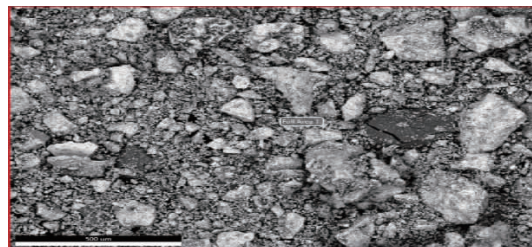


图1 镍扣电镜扫描图

Figure 1 Scanning electron micrograph of nickel button.

2.2 加入铝量的选择

废催化剂经镍钼试金法产生的镍扣是不能直接溶解于盐酸(1+1)的,需要加铝共熔,铝加入量过少,镍扣在盐酸中溶解不完全,加入过多造成浪费。

称取废催化剂(编号为 A085),一批次产生一组

镍扣,分别加入 0、2、4、6、8、6 g 铝,放入 900 °C 的马弗炉中熔融 2 h,取出后冷却,加入 100 mL 盐酸(1+1)溶解至完全,定容,摇匀,用 ICP-OES 测得铑、铱、钌量。测定结果见表 1。

表 1 不同铝量加入对比实验

Table 1 Contrast test of different amounts of aluminum

序号	Al 加入量/ g	镍扣溶解情况	测得结果/ (g · t ⁻¹)		
			Rh	Ir	Ru
1	0	反应缓慢、加热 8 h 仍有大量沉淀	-	-	-
2	2	反应缓慢、加热 8 h 仍有大量沉淀	-	-	-
3	4	加热 8 h 溶解完全	34.1	14.2	13.0
4	6	反应迅速,2 h 内反应完全	34.2	13.9	12.9
5	8	反应迅速,2 h 内反应完全	34.5	14.0	12.9

由实验结果可知,当加入 6 g 以上铝与镍扣共熔后,铝镍合金与盐酸反应迅速,且在 2 h 以内反应完全,结果稳定可靠,故选择加入 6 g 铝与镍扣共熔。

2.3 铝镍共熔时温度的选择

加入铝与镍扣共熔时,温度过低,铝与镍互熔程度不够,起不到碎化效果。称取废催化剂(编号为 A085)产生一组镍扣,加入 6 g 铝,分别放入 700、800、900、1 000 °C 马弗炉中熔 2 h,取出冷却后加入 100 mL HCl(1+1)溶解铝镍合金,然后按实验方法测得铑、铱、钌量,结果见表 2。

表 2 不同温度共熔实验

Table 2 Contrast test of different eutectic temperature

序号	共熔温度/ °C	镍扣溶解情况	测得结果/ (g · t ⁻¹)		
			Rh	Ir	Ru
1	700	反应缓慢、加热 8 h 仍有大量沉淀	-	-	-
2	800	加热 8 h 溶解完全	34.3	13.8	13.1
3	900	反应迅速,2 h 内反应完全	34.2	14.0	13.0
4	1 000	反应迅速,2 h 内反应完全	34.3	13.9	13.0

由实验数据表明,当加入 6 g 铝与镍扣在 800 °C 以上的温度共熔后,实验数据稳定可靠,当共熔温度在 900 °C 以上时,铝镍合金与盐酸反应迅速且结果可靠。故选择铝与镍共熔温度为 900 °C。

2.4 铝镍共熔时间的选择

称取废催化剂(编号为 A085)按实验方法产生一组镍扣,加入 6 g 铝,于 900 °C 的马弗炉中与镍扣分别共熔 1、2、3 h,取出冷却后加入 100 mL HCl(1+1)溶解铝镍合金,然后按实验方法测得铑、铱、钌结果,测定数据见表 3。

表 3 不同共熔时间实验

Table 3 Contrast test of different eutectic time

共熔时间/ h	镍扣溶解情况	测得结果/(g · t ⁻¹)		
		Rh	Ir	Ru
1	反应缓慢、加热 8 h 仍有大量沉淀	-	-	-
2	反应迅速,2 h 内反应完全	34.4	13.8	12.9
3	反应迅速,2 h 内反应完全	34.3	13.9	13.1

由实验数据可知,当加入 6 g 铝与镍扣在 900 °C 以上的温度共熔 2 h 后,铝镍合金与盐酸反应迅速,数据稳定可靠。故选择铝与镍共熔时间为 2 h。

2.5 精密度实验

按实验方法对废催化剂(编号为 A085、A086)进行 7 次独立分析,结果见表 4。实验结果表明,铑、铱、钌的最高相对标准偏差仅为 7.5%,符合实验要求。

2.6 加标回收实验

选用不含铑、铱、钌且基体成分相似的催化剂,分别加入不同含量的铑、铱、钌标准溶液,按实验方法测得铑、铱、钌量,结果列于表 5。结果表明,样品加标回收率在 96.2%~100%,回收率能满足生产实践的需要。

表 4 精密度实验

Table 4 Precision test

样品编号	元素	测得值/(g · t ⁻¹)							平均值/(g · t ⁻¹)	标准偏差/(g · t ⁻¹)	RSD/%
A086	Rh	550.6	551.8	555.5	558.4	553.6	541.5	561.8	553.3	6.48	1.2
	Ir	28.1	26.3	27.8	25.6	27.7	28.3	26.5	27.2	1.04	3.8
	Ru	11.4	10.4	12.3	12.5	10.4	11.8	12.3	11.6	0.89	7.7
A085	Rh	34.8	35.4	34.3	33.2	34.8	34.7	34.9	34.6	0.69	2.0
	Ir	14.3	13.7	14.2	14.0	14.1	13.8	13.9	14.0	0.22	1.6
	Ru	13.3	12.8	12.9	13.1	13.1	13.5	13.6	13.2	0.30	2.3

表 5 加标回收实验
Table 5 Standard recovery test

元素	加入量/ μg	回收量/ μg	回收率/%
Rh	100	97.3	97.3
	200	200.5	100
	400	386.8	96.7
Ir	100	98.6	98.6
	200	196.4	98.2
	400	394.1	98.5
Ru	100	97.8	97.8
	200	192.3	96.2
	400	394.6	98.7

3 结论

镍钼试金富集催化剂中铑、铱、钌于镍扣中,铝与镍共熔,盐酸分离镍和铝,密闭罐溶解沉淀,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定废催化剂中铑铱钌方法回收率高,结果准确可靠,可以作为废催化剂中铑、铱、钌的定量分析方法。

参考文献

[1] 中国国家标准委员会. 地球化学样品中贵金属分析方法 第 5 部分 蒸馏分离-催化分光光度法:GB/T 17418.5—2010[S]. 北京:中国标准出版社,2011.
Standardization Administration of China. Methods for the analysis of precious metals in geochemical samples-Part 5: Determination of iridium and osmium content-separation by distillation-catalytic spectrophotometric method: GB/T 17418.5—2010 [S]. Beijing: China Standards Press,2011.

[2] 中华人民共和国工业和信息化部. 贵金属合金化学分析方法 铂钌合金中铑的测定 硝酸六合钴重量法:YS/T 562—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Methods for chemical analysis of precious metal alloys-platinum-rhodium alloys-Determination of rhodium content-Nitroammonia cobalt hexadecide gravimetric method:YS/T 562—2009[S]. Beijing:China Standards Press,2010.

[3] 许明明,韩媛,侯文明,等. 氢还原重量法测定亚硝酸酐硝酸钌溶液中的钌含量[J]. 中国无机分析化学,2021,11(4):76-79.
XU Mingming, HAN Yuan, HOU Wenming, et al. Determination of ruthenium in ruthenium nitrosyl nitrate solution by hydrogen reduction gravimetric method[J].

Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021,11(4):76-79.

[4] 中国国家标准委员会. 钨粉化学分析方法 镁、铁、镍、铝、铜、银、金、铂、铑、钯、铈、硅量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法:GB/T 23613—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
Standardization Administration of China. Methods for chemical analysis of osmium powder—Determination of magnesium, iron, nickel, aluminum, copper, silver, gold, platinum, iridium, palladium, rhodium and silicon content—Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry:GB/T 23613—2009 [S]. Beijing: China Standards Press,2010.

[5] 黄杏娇,张学友,曹小勇,等. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯金中铝、砷、铋、铬、铁、铅、铈、碲、铟痕量元素[J]. 中国无机分析化学,2021,11(1):76-80.
HUANG Xingjiao, ZHANG Xuyou, CAO Xiaoyong, et al. Determination of trace elements in high purity gold by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1):76-80.

[6] 中国国家标准委员会. 地球化学样品中贵金属分析方法 第 7 部分 镍钼试金-电感耦合等离子体质谱法:GB/T 17418.7—2010[S]. 北京:中国标准出版社,2011.
Standardization Administration of China. Methods for the analysis of precious metals in geochemical samples-Part 7: Determination of platinum group elements-By nickel sulfide fire assay-inductively coupled plasma mass spectrometry:GB/T 17418.7—2010[S]. Beijing: China Standards Press,2011.

[7] 贾贵发,李秋莹,甘建壮,等. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法测定纯钌中 19 种杂质元素[J]. 中国无机分析化学,2021,11(2):51-56.
JIA Guifa, LI Qiuying, GAN Jianzhuang, et al. Determination of 19 impurity elements in pure ruthenium by laser denudation-Inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021,11(2):51-56.

[8] 邵坤,范建雄. 钨钼试金-电感耦合等离子体质谱法测定矿石中铂族元素[J]. 贵金属,2019,40(2):70-72.
SHAO Kun, FANG Jianxiong. Analysis of platinum group elements in ores by the combination of nickel-antimony sulphide fire assay and ICP-MS[J]. Precious Metals, 2019,40(2):70-72.