

醋酸酐生产用废铑催化剂中铑的测定

易秉智, 陈剑峰, 姚田田, 张宇辉, 暨左成, 罗 成
(浙江特力再生资源有限公司, 浙江 嘉兴 314300)

摘要: 醋酸酐生产用废铑催化剂样品在密闭消解罐中用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 于 160°C 经 8 h 可消解完全, 并避免样品损失。考察了样品处理和不同测定方法对测定结果的影响。结果表明, 合适的样品量为 0.1~0.3 g; 消解液经 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 发烟处理可以去除样品中有机组分的干扰; 氯化亚锡分光光度法和 ICP-AES 法均可准确测定样品中的铑含量, 测定相对标准偏差(RSD)均小于 2%, 加标回收率分别为 97.53%~101.65%和 98.19%~102.70%, 在实际测定中可根据实验室条件选择合适的测定方法。

关键词: 分析化学; 铑; 密闭消解; 分光光度法; 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)
中图分类号: O652.4, O657.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)04-0070-04

The Determination of Rhodium in Waste Rhodium Catalyst for Production of Acetic Anhydride

YI Bingzhi, CHEN Jianfeng, YAO Tiantian, ZHANG Yuhui, JI Zuocheng, LUO Cheng
(Zhejiang Teli Recycling Resources Co. Ltd., Jiaying 314300, Zhejiang, China)

Abstract: The waste rhodium catalyst for production of acetic anhydride was digested by $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ in a sealed digestion tank at 160°C , and the sample was completely digested without loss after 8 hours. The effect of sample pretreatment and different methods on the determination results was investigated. The results showed that the optimum sample weight was 0.1~0.3 g. The digestion solution was treated by $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ to remove the interference of organic matter. Both stannous chloride spectrophotometry and ICP-AES methods can be used for determining the rhodium content in samples. The relative standard deviation was less than 2%, and their recovery rates were 97.53%~101.65% and 98.19%~102.70%, respectively. In actual applications, an appropriate method can be selected according to the available laboratory conditions.

Key words: analytical chemistry; rhodium; sealed digestion; spectrophotometry; ICP-AES

醋酸酐是一种重要的有机化工原料, 主要用作醋酸纤维素、香烟过滤嘴、胶卷胶片、纺织纤维和赛璐珞塑料, 还可用作医药和染料中间体, 在香料中也有重要的应用^[1]。醋酸甲酯羰基合成法制醋酸酐能耗小、成本低, 有利于大规模生产^[2], 是目前主要采用的工业生产工艺。羰基合成醋酸酐所用的催化剂中碘盐促进的铑基配合物催化体系研究相对成熟, 是目前羰基合成醋酸和醋酸酐应用最广的工业催化剂, 其中羰基金属铑为碘化铑、氯化铑等含铑化合物, 卤素化合物主要为碘甲烷, 锂为碘化锂或

醋酸锂^[3]。铑价格昂贵, 具有重要的回收价值, 废催化剂中铑含量测定对生产回收具有重要的意义。

羰基化过程会产生高分子残余物(俗称焦油)。焦油含有上百种化合物, 其会降低催化剂活性, 甚至使催化剂包封失活^[4]。失活的催化剂外观为黑色粘稠状, 并伴有强烈的醋酸味。废铑催化剂绝大部分为焦油组成, 焙烧处理时极易膨胀, 溢出焙烧容器, 且烟量大, 样品容易损失; 若采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 法冒烟破坏, 样品反应剧烈, 溢出无法处理, 这些情况均会使铑的测定值偏低。

本文采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 高温高压消解废铈催化剂样品^[5]，消解液烘干后用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 破坏消解液中的残余有机组分，采用光度法^[6]及 ICP-AES 法^[7-8]对比测定消解液中的铈量。

1 实验

1.1 仪器与试剂

1.1.1 试剂

铈标准储备溶液：1.000 mg/mL(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

铈标准溶液：100 $\mu\text{g/mL}$ 。

氯化亚锡溶液(1 mol/L)：称取 22.5 g $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 34 mL 盐酸中，定容至 100 mL，用时现配。

盐酸(HCl)、过氧化氢(H_2O_2)、硫酸(H_2SO_4)、硝酸(HNO_3)和高氯酸(HClO_4)等试剂均为分析纯；实验所用王水为 $\text{HCl}+\text{HNO}_3(3+1)$ ，用时现配；实验用水为去离子水。

1.1.2 仪器

UV-2700 型紫外分光光度计(日本岛津)；7400 型 ICP-AES(美国赛默飞世尔科技公司)；聚四氟乙烯压力溶样罐(沈阳市铁西区森华理化仪器厂，容积 30 mL)；101A-1 型恒温干燥箱(上海市崇明实验仪器厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的消解

准确称取 0.1~0.3 g 试样于聚四氟乙烯压力罐中，加入 12 mL HNO_3 和 3 mL H_2O_2 ，旋紧盖子置于 160 $^\circ\text{C}$ 烘箱中。溶解 8 h，取出冷却后旋开盖子。

将溶液移入烧杯中，在低温电炉盘上烘干。加入 3 mL H_2SO_4 和 1 mL HClO_4 ，加热冒烟，蒸至近干。加入 10 mL HCl，蒸干后加 5 mL HCl，用水转入 50 mL 容量瓶，定容，得到待测试液。

1.2.2 光度法测定

分别移取 0.0、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 和 4.0 mL 铈标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$)于一系列 50 mL 比色管中，用 3 mol/mL HCl 稀释至 15 mL 后，加入 5 mL 氯化亚锡溶液(1 mol/L)，摇匀后，沸水水浴 30 min，取出冷却至室温，用 3 mol/mL HCl 定容至 25 mL 刻度。以试剂空白为参比，10 mm 比色皿，在 473 nm 测定其吸光度，制作标准工作曲线。铈含量在(0~400) $\mu\text{g}/25\text{ mL}$ 范围内符合比耳定律，线性相关系数 >0.9999 。准确移取适量待测试液，随同标准溶液同步处理，在工作曲线上查得待测试液中铈的

浓度。

1.2.3 ICP-AES 法测定

仪器工作条件：观测高度为等离子体上方 12 mm，冷却气流量 12 L/min，辅助气流量 0.5 L/min，雾化器流量 0.7 L/min，输入功率 1150 W，积分时间 30 s，测定波长为 343.489 nm，重复测定次数为 3 次。

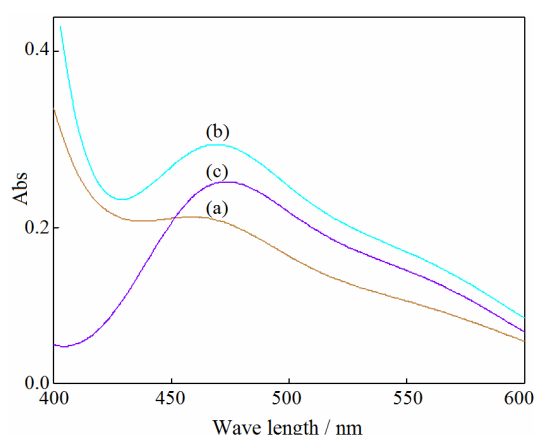
分别移取 0.0、0.5、1.0、5.0、10.0 和 20.0 mL 铈标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$)于一系列 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL HCl，用水定容，得到 0.0、0.5、1.0、5.0、10.0 和 20.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液。将待测试液与标准工作溶液在 ICP-AES 上同步测定，求得待测试液中铈浓度。

2 结果与讨论

2.1 样品的分解

醋酸酐生产用废铈催化剂中大量有机成分使得直接焙烧处理时易出现烧损，测定结果偏低，宜选用酸消解转化为无机溶液后测定。但若采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 冒烟破坏，反应剧烈，样品直接溢出烧杯，同样无法处理。

在聚四氟乙烯密闭消解罐中，以 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解样品。在 160 $^\circ\text{C}$ 经 8 h 后，所得溶液清亮，呈淡黄色，但溶液后续光度显色时，显色偏暗。因此，在样品消解后，分别采用王水及 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 再次破坏。图 1 为所得 3 种溶液经氯化亚锡显色处理后的紫外-可见吸收光谱曲线。



(a). 罐溶(Tank dissolution); (b). 王水再处理(Retreated by aqua regia);
(c). $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 再处理(Retreated by $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$)

图 1 经 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 罐溶后不同处理方式所得溶液的紫外-可见吸收光谱图

Fig.1 UV-Vis spectra of solutions prepared by different methods after $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ tank dissolution

由图 1 可见,直接密闭消解所得样品(曲线(a))和采用王水后处理的样品(曲线(b))在 473 nm 附近的吸收峰相对平缓,在 400 nm 附近有较强的吸收,表明可能有残留的其他成分。经 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 后处理所得溶液(曲线(c))在 473 nm 附近的吸收峰相对突出,整体峰形与标准溶液峰形一致。实验中观察到,3 种方式处理所得溶液均清亮,但(a)和(b)溶液为淡黄色,而(c)溶液为淡玫瑰红色。为进行比较,称取不同数量的样品,将 3 种处理方式处理所得溶液分别采用光度法和 ICP-AES 法进行测定,结果如表 1 所列。表 1 数据表明,采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 罐溶后直接测定,或采用王水后处理,2 种方法所得结果存在较大偏差;如果后续用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 处理,光度法与 ICP-AES 法测定结果相一致。经此实验对比,确定后续采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 罐溶,以 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 进行后处理的方式消解样品。

2.2 样品消解量

醋酸酐生产用废铑催化剂为黑色粘稠状,有醋酸味,易挥发。为了减小称量误差,应尽可能增大取样量。考察了样品量对消解效果的影响,结果如表 2 所列。由表 2 结果可见,当样品量超过一定数值后,消解罐无法承受产生的温度压力条件而损坏。因此,样品消解量应控制在 0.1~0.3 g 之间。

2.3 铑含量测定方法的比较

经实验测定,采用氯化亚锡光度法于 473 nm 进行测定时,在铑含量为(0~400) $\mu\text{g}/25\text{ mL}$ 范围内,符合朗伯-比尔定律,浓度-吸光度线性方程相关系数 >0.9999 。采用这一方法可对消解后的试液进行测定。采用 ICP-AES 进行测定时,设定工作曲线浓度范围为 0~20 $\mu\text{g}/\text{mL}$,工作曲线线性相关系数 >0.9999 。样品经罐溶- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 消解处理后,分别采用两种方法测定 7 个不同称样量样品中铑的含量,结果列于表 3。

为了检验方法的准确度,称取一定量样品,消解后,定容至 100 mL。移取定量溶液分别采用 UV-Vis 和 ICP-AES 测定样品本底后,移取 20 mL 试液并加入不同量的铑标准溶液后,定容 25 mL,再分别采用 UV-Vis 和 ICP-AES 测定加标样品结果,计算样品加标回收率,结果列于表 4 和表 5。

由表 3 可见,光度法及 ICP-AES 法测定 $RSD < 2\%$,两种方法都具有良好的精密性($RSD < 2\%$),测定结果相一致(偏差 $<0.5\%$)。由表 4 和表 5 可见,光度法加标回收率为 97.53%~101.65%,ICP-AES 法加

表 1 不同消解方法对比

Tab.1 Comparisons of different digestion methods

消解方法	样品量/g	$\omega(\text{Rh})/(\text{g}/\text{t})$	
		UV-Vis	ICP-AES
$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 罐溶	0.2765	1424	1071
王水后处理	0.1698	2018	1813
$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 后处理	0.2177	1717	1687

表 2 不同样品量的消解效果比较

Tab.2 Comparisons of digestion efficiency with various sample sizes

样品量/g	$\omega(\text{Rh})/(\text{g}/\text{t})$		实验现象
	UV-Vis	ICP-AES	
0.1058	1691	1674	淡玫瑰红色清亮溶液
0.2298	1666	1697	淡玫瑰红色清亮溶液
0.3568	1705	1711	淡玫瑰红色清亮溶液
0.4750	-	-	消解罐破损
0.5228	-	-	消解罐破损

表 3 不同方法测定的精密性

Tab.3 Determination results by UV-Vis and ICP-AES

No.	$\omega(\text{Rh})/(\text{g}/\text{t})$	
	UV-Vis	ICP-AES
1	1719	1696
2	1687	1678
3	1695	1724
4	1684	1718
5	1735	1741
6	1701	1698
7	1669	1696
平均值	1699	1707
相对标准偏差(RSD)	1.31%	1.25%

表 4 UV-Vis 测定加标回收率

Tab.4 Recoveries of samples with standard addition by UV-Vis

No.	称样量/g	$\omega(\text{Rh})$ 本底值/ (g/t)	铑加入量/ μg	$\omega(\text{Rh})$ 加入值/ (g/t)	$\omega(\text{Rh})$ 测定值/ (g/t)	铑回收率/%
1	0.2055	1687	60	1460	3111	97.53
2	0.1697	1698	50	1473	3158	99.12
3	0.2751	1722	100	1818	3569	101.65
4	0.2267	1710	150	3308	4987	99.06
5	0.2654	1698	200	3768	5387	97.90

表5 ICP-AES 测定加标回收率

Tab.5 Recoveries of samples with standard addition by ICP-AES

No.	称样量/g	$\omega(\text{Rh})$ 本底值/(g/t)	铑加入量/ μg	$\omega(\text{Rh})$ 加入值/(g/t)	$\omega(\text{Rh})$ 测定值/(g/t)	铑回收率/%
1	0.2055	1701	60	1460	3158	99.79
2	0.1697	1679	50	1473	3166	100.95
3	0.2751	1714	100	1818	3580	102.70
4	0.2267	1697	150	3308	4945	98.19
5	0.2654	1704	200	3768	5415	98.49

标回收率为 98.19%~102.70%，两种测定方法都具有较好的测定准确度。

光度法使用的分光光度计价格便宜，但样品消解后还需显色操作，稍显繁琐，且线性范围窄，需分取操作。ICP-AES 测定法仪器昂贵，但测定线性范围宽，样品消解后可直接测定，操作简单，适合于批量样品检测。鉴于两种方法测定准确度相当，不同实验室可根据自身条件选用合适的测定方法。

3 结论

1) 采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系，在聚四氟乙烯罐中密闭消解，在 160°C 经 8 h 可完全消解 0.1~0.3 g 醋酸酐生产用废铑催化剂样品，得到清亮的消解液。

2) 消解液经 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 冒烟处理去除干扰成分，得到的试液可满足测定要求。

3) 氯化亚锡光度法和 ICP-AES 光谱法测定结果基本一致，其相对标准偏差均小于 2%，方法加标回收率分别为 97.53%~101.65% 和 98.19%~102.70%。可根据实验室条件选择合适的测定方法。

参考文献：

[1] 金栋. 醋酐的生产技术及国内外市场分析[J]. 江苏化工, 2007, 35(5): 53-55.
JIN D. Production technologies and market analysis of acetic anhydride at home and abroad[J]. Jiangsu chemical industry, 2007, 35(5): 53-55.

[2] 曹有章, 于艳. 甲醇羰基化制醋酐市场及技术进展[J]. 化工管理, 2015(4): 194.
CAO Y Z, YU Y. Market and technological progress of carbonylation of methanol to acetic anhydride[J]. Chemical enterprise management, 2015(4): 194.

[3] 白云飞, 施云海. 羰基合成乙酸酐催化剂研究历程及进展[J]. 化学世界, 2012(S1): 18.
BAI Y F, SHI Y H. Progress in research of carbonyl anhydride catalyst[J]. Chemical world, 2012(S1): 18.

[4] 曹宇, 陈默庆, 崔伟. 羰基合成醋酐工艺中焦油生成机理的探索[J]. 上海化工, 2006, 31(7): 20-22.
CAO Y, CHEN M Q, CUI W. Study on the formation mechanism of tar in carbonylation process of acetic anhydride[J]. Shanghai chemical industry, 2006, 31(7): 20-22.

[5] 易秉智, 袁建良. 辛酸铑催化剂的消解及其铑含量的测定[J]. 贵金属, 2013, 34(3): 66-68.
YI B Z, YUAN J L. The digestion of rhodium octanoate dimer catalyst and determination of Rh[J]. Precious metals, 2013, 34(3): 66-68.

[6] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 228-229.
DONG S A. Modern analysis of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 228-229.

[7] 方卫, 胡洁, 赵云昆, 等. ICP-AES 测定汽车尾气净化催化剂中 Pt、Pd、Rh 的干扰研究[J]. 分析实验室, 2009, 28(5): 86-90.
FANG W, HU J, ZHAO Y K, et al. Study on effect of interference on determination of Pt, Pd, Rh in automobile catalyst by ICP-AES[J]. Chinese journal of analysis laboratory, 2009, 28(5): 86-90.

[8] 刘伟, 刘文, 金云杰, 等. ICP-AES 测定等离子熔炼合金中的铂、钯和铑[J]. 贵金属, 2017, 38(2): 72-78.
LIU W, LIU W, JIN Y J, et al. Determination of Pt, Pd and Rh contents in plasma smelting alloy by ICP-AES[J]. Precious metals, 2017, 38(2): 72-78.