

文章编号:1673-9981(2013)03-0202-03

湿法分解-AAS法测定废钨碳催化剂中的钨*

肖红新,岳伟,庄艾春,林海山,赖心,李颖,杨勇

广东省工业技术研究院分析测试中心,广东 广州 510650

摘要:用湿法处理样品,以 $H_2SO_4 + HNO_3$ 冒烟硝化除碳,甲酸还原、王水溶解样品,在盐酸介质中用空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定废钨碳催化剂中的钨.结果表明,本法的回收率在98%~102%之间,相对标准偏差小于3%,与灼烧还原法、火试金法的测定结果一致.

关键词:钨碳催化剂;钨;测定;原子吸收光谱法

中图分类号: O652.1

文献标识码: A

钨碳催化剂是以活性炭为载体富含贵金属钨的催化剂,广泛用于氧化、加氢和脱氢反应.每年因失去活性而报废的钨碳催化剂高达数吨,从载体中回收钨具有显著的经济效益,准确测定钨碳催化剂中的钨可为回收和贸易提供科学的数字依据.钨的分析检测方法一般有分光光度法^[1]、X荧光光谱法^[2]、原子吸收法^[3]、催化动力学光度法^[4]及ICP-AES法^[5]等.样品的前处理有湿法和火法,火法中的灼烧还原法耗时长、成本高,而铅试金法有铅的污染.本方法通过湿法处理样品,以 $H_2SO_4 + HNO_3$ 冒烟硝化除碳,甲酸还原,王水溶解,在盐酸介质中采用空气-乙炔火焰原子吸收法测定样品中的钨.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 测试仪器

火焰原子吸收光谱仪(北京瑞利分析仪器有限公司 WFX-130B);钨空心阴极灯(北京瑞利分析仪器有限公司);电子天平(精度:0.0001 g);密封式化验制样粉碎机(江西南昌华东化验粉碎机厂 GJ-100).

1.1.2 试剂

分析纯盐酸、硝酸、甲酸,(1+1)硫酸溶液.

钨标准储备溶液(0.1 mg/mL):称取0.1000 g纯钨于100 mL烧杯中,加15 mL王水,再加两滴5%氯化钠溶液,低温加热溶解,冷却至室温移入1 L容量瓶,加50 mL盐酸,定容,摇匀.

1.2 试验方法

1.2.1 样品的制备

将废钨碳催化剂样品在100℃左右的恒温箱中烘干,烘干后用密封式磨样机磨成粉末.由于废钨碳催化剂粉末的吸水很强,需装入塑料密封袋,并存于干燥器中.

1.2.2 样品的分解

称取0.1~0.2 g样品于300 mL锥形瓶中,用少量去离子水吹洗锥形瓶壁,摇晃润湿样品,加2 mL(1+1)硫酸溶液,置于电炉板加热至冒白烟,在冒烟过程中用滴管沿瓶壁逐滴缓慢加入浓硝酸至白烟消失,等重新冒白烟后再缓慢加入浓硝酸,直至瓶底样品黑色褪去,继续加热,直至白烟冒尽,取下,冷却,用少量水吹洗瓶壁至10 mL,加10 mL甲酸,加热微沸10 min后,再加入12 mL王水,加热溶解直至溶液至5 mL左右,取下,冷却,移于100 mL容量瓶定容.待测定.

收稿日期:2013-03-20

* 基金项目:广东省重大专项“废杂铜环保利用与再生关键技术及装备研究”(2012A090300008)

作者简介:肖红新(1972-),男,湖南邵东人,高级工程师.

1.2.3 测定

1.2.3.1 建立方法

按照工作曲线法创建原子吸收光谱仪测定钯含量的方法,原子吸收光谱仪测钯的设置条件列于表1.

表1 仪器的设置条件

Table 1 Setting conditions of instrument

测定元素	波长 /nm	燃烧高度 /mm	狭缝宽度 /nm	灯电流 /mA	乙炔流量 /(L·min ⁻¹)	空气流量 /(L·min ⁻¹)	火焰类型
Pd	244.8	6	0.2	3	1.2	7.0	氧化性蓝色火焰

1.2.3.3 测定样品

绘制好钯标准工作曲线后,在相同的仪器设置条件下测量样品溶液的吸光度,原子光谱吸收仪根据标准工作曲线自动计算出钯的测定结果.

2 结果与讨论

2.1 样品的制备

若单独采用湿法很难将废钯碳催化剂颗粒中的碳去除,将废钯碳催化剂颗粒在磨样机中研磨5 min左右,磨成粉末试样,再以H₂SO₄冒烟+HNO₃硝化即可去除其中的碳.

2.2 不同溶解方法对测定结果的影响

分别以单一的硝酸、盐酸、硫酸、高氯酸和王水溶解样品,均不能完全有效地溶解其中的钯;以高氯酸和硝酸或王水混合冒烟,反应剧烈,容易爆炸,烟尘也会飞出锥形瓶,造成钯损失;以硫酸和硝酸或王水混合冒烟反应,也不能达到分解样品的效果,因此,采用这些溶解方法所得的测定结果均偏低.采用硫酸冒烟,在冒烟过程中缓慢滴加硝酸硝化,再以甲酸还原、王水溶解,即可完全分解样品.

2.3 干扰元素

经H₂SO₄冒烟,HNO₃硝化后的样品,载体碳已被全部去除,只余微量共存金属元素. ICP-AES测定结果表明,溶液中的主要共存元素为16倍锡、10倍铁、1倍铜及锰、锌、铅.通过添加干扰元素进行干扰试验.试验结果表明,20倍以下的锡、铁、锰、锌、铅共存元素,对原子吸收测定钯均不存在干扰.

2.4 溶液介质对测定结果的影响

样品经硫酸冒烟,冒烟干净,将硫酸赶除后,以

1.2.3.2 绘制钯标准工作曲线

分别移取0.0,1.0,2.0,4.0,6.0,8.0 mL钯标准储备溶液于一组100 mL容量瓶中,各加入5 mL盐酸,定容,混匀.在表1设定的条件下按照仪器提示依次分别测其吸光度,得到一条钯标准工作曲线.

甲酸还原氧化钯,再以王水溶解钯,同时甲酸被氧化分解.在 $\varphi(\text{HCl})=5\%$ 中测定样品中的钯含量.试验结果表明,溶液中残留少量硫酸和硝酸对测定结果没影响,钯在 $\varphi(\text{HCl})$ 为1%~10%的介质中,测定结果一致,我们选择在 $\varphi(\text{HCl})=5\%$ 的介质中测定.

2.5 回收试验

在称好的样品中加入标准溶液,按照实验步骤进行加标回收试验,试验结果列于表2.

表2 加标回收试验结果

Table 2 The results of standard addition recovery test

试验号	样品钯含量 /μg	钯加入量 /μg	测定钯总量 /μg	回收量 /μg	回收率 /%
1	405.2	100.0	506.5	101.3	101.3
2	196.5	30.0	225.9	29.4	98.0

由表2可见,加标回收率为98%~101.3%,回收率高,说明该方法准确可靠.

2.6 比对试验

分别采用本方法、火试金及灼烧还原法测定了两个样品,测定结果列于表3.由表3可见,本法的测定结果与火试金及灼烧还原法的结果一致.

表3 不同测定方法的检测结果

Table 3 Results of different measurement method

样品编号	测定结果 $w(\text{Pd})/\%$		
	本法	火试金法	灼烧还原法
1	0.323	0.325	0.320
2	0.098	0.095	0.097

2.7 样品的测定

按照试验方法及步骤测定两个样品,每个样品

分别测定6次,测定结果列于表4.由表4可见,测定结果稳定,精密度高,相对标准偏差小于3%.

表4 试样的测定结果

Table 4 Measurement results of the sample

样品编号	测定结果 $w(\text{Pd})/\%$	平均值 $w(\text{Pd})/\%$	相对标准偏差 $\%$
1	0.321, 0.325, 0.332, 0.330, 0.307, 0.324	0.323	2.47
2	0.098, 0.099, 0.103, 0.096, 0.096, 0.097	0.098	2.70

3 结论

本法的测定结果与火试金及灼烧还原法的结果一致,回收率在98%~102%之间,相对标准偏差小

于3%.该法的检测流程短、测定结果准确.

参考文献:

- [1] 张明风,寇志豪.Pd-Au/C 催化剂中钯和金的测定[J].河南化工,2011,28(1):56-64.
- [2] 陈会颖,包世星,李文杰.X 荧光光谱法测定临氢催化剂中钯、锡和钠的含量[J].黑龙江石油化工,2002,13(1):41-42.
- [3] 杨文生.火焰原子吸收光谱法测定加氢催化剂中的钯[J].山东化工,2004,33(2):31-32.
- [4] 董惠茹,雒丽娜,朱大伟.催化动力学光度法测定乙醛催化剂中的微量钯[J].光谱实验室,2003,20(1):39-42.
- [5] 臧慕文.ICP-AES 法测定钯碳催化剂中钯的不确定度的评定[J].分析试验室,2003,22(6):13-17.

Determination of the palladium in the waste palladium on carbon catalyst by wet method

XIAO Hongxin, YUE Wei, ZHUANG Aichun, LIN Haishan, LAI Xin, LI Ying, YANG Yong

Analytical and Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: Palladium in the waste palladium on carbon catalysts was examined by air acetylene flame atomic absorption spectrometry in hydrochloric acid medium through wet processing samples, removing carbon using $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ smoking from samples, reduction by methane acid and dissolving samples by chloroazotic acid. The results show that the recovery ratio is between 98% and 102% and the relative standard deviation is less than 3%, which are consistent with the results of fire restoring and the fire assay.

Key words: palladium on carbon catalyst; palladium; determination; atomic absorption spectrometry