

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.00421

# 在线化学蒸气发生-电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定废催化剂中的微量铈

段旭川

(天津师范大学化学与生命学院,天津市细胞遗传与分子调控重点实验室,天津 300387)

**摘要** 使用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)研究了贵金属铈和  $\text{NaBH}_4$  在酸性水溶液中的化学蒸气发生反应的条件,并测定了有机合成催化剂中的铈。研究表明:在  $\text{NaBH}_4$  和样品溶液流速为 2 mL/min、废液排放流速为 6 mL/min 的条件下的最佳蒸气发生条件为:载气流速 0.4 L/min、 $\text{HNO}_3$  浓度为 1.0 mol/L、 $\text{NaBH}_4$  浓度为 1.2% (m/V)。研究获得的铈化学蒸气进样效率是常规的气动雾化进样效率的 2.7 倍;检出限是 6.9  $\mu\text{g/L}$ ,略优于气动雾化法;线性范围 20 ~ 1500  $\mu\text{g/L}$ ;线性相关系数是 0.9986;RSD 是 1.6%。样品分析加标回收率分别是 94% 和 97%。用本法测得的样品值与原子吸收法的测得值吻合很好。

**关键词** 化学蒸气发生;电感耦合等离子体原子发射光谱;铈

## 1 引言

铈是一种贵金属,常被应用在汽车尾气转化和有机合成催化剂<sup>[1]</sup>。由于其价格昂贵,在含铈的二次资源中回收铈显得极其重要。因此对二次资源中铈的测定就必不可少。对铈的测定方法主要有分光光度法<sup>[2]</sup>、原子吸收法<sup>[1]</sup>和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)<sup>[3]</sup>等。对 ICP-AES 而言,铈的测定灵敏度和检出限仍不令人满意,当样品含量低时仍不能准确测定。

化学蒸气发生进样法已经被广泛应用于原子光谱中。由于其进样效率高,可获得高的灵敏度和低的检出限。目前已报道的通过化学蒸气发生来进行分析样品的方法有气态氢化物发生法<sup>[4]</sup>、二氧化碳气体发生法<sup>[5]</sup>、碘蒸气发生法<sup>[6,7]</sup>、氧化物和卤化物挥发法<sup>[8]</sup>、有机物与金属生成易挥发的螯合物法<sup>[9]</sup>及羰基镍挥发法<sup>[10]</sup>等。这些方法中报道最多,最成熟的方法是氢化物发生法<sup>[11]</sup>。然而,传统的氢化物发生所涉及的元素只有 As, Bi, Sb, Ge, Sn, Se, Te, Pb 和 Hg(被还原为单质蒸气)。关于过渡金属铈<sup>[12]</sup>和铜<sup>[13]</sup>在一定条件下与  $\text{NaBH}_4$  反应形成挥发性气体已有报道,并用于真实样品测定。自此,有关过渡金属和贵金属与  $\text{NaBH}_4$  ( $\text{KBH}_4$ ) 反应生成挥发物的研究的报道陆续发表<sup>[14-19]</sup>。然而,应用蒸气发生法测定铈还未见报道。本实验研究了贵金属铈和  $\text{NaBH}_4$  在水溶液中形成化学挥发物的方法和条件,并用于废催化剂中铈的测定。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

Optima 4300DV 型顺序扫描电感耦合等离子体原子发射光谱仪(Perkin-Elmer 公司)。铈测定波长 233.47 nm,其它仪器工作条件见表 1。

铈标准储备液(1000 mg/L)购自国家标准物质储备中心。实验中所用的标准工作溶液,均采用标准储备溶液逐级稀释配制而成。 $\text{NaBH}_4$ (98%,Sigma 公司),使用时溶液配制在 0.05 mol/L NaOH 溶液中,现用现配; $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ (优级纯,天津光复精细化工研究所)。载液和溶液配制均用二次去离子水(18 M $\Omega$  cm)。

### 2.2 样品处理<sup>[1]</sup>

二氧化硅基质的催化剂样品,经粉碎、过 0.075 mm 孔径筛,并于 105  $^\circ\text{C}$  烘干。称取 2 g 此样品于聚

2009-09-25 收稿;2009-10-25 接受

\* E-mail: xuchuan\_duan@hotmail.com

四氟乙烯压力罐中,加 20 mL HCl,6 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,立即盖上罐内盖,旋紧外盖,溶样放入烘箱中于 150 °C 加热溶解 18 h,取出压力罐,冷却至室温后,将溶液洗仔细洗入 100 mL 烧杯中,于电炉盘上低温加热蒸至近 2 mL,然后准确加入 6 mL HNO<sub>3</sub>,溶液滤入 100 mL 容量瓶中,用水定容并混匀。

### 2.3 蒸气发生进样装置

双轨的 ICP-AES 本身自带的外置蠕动泵,同时抽取 NaBH<sub>4</sub> 溶液和含 Rh 的酸性样品溶液,两个溶液在内径 1.2 mm 的 T 型玻璃管中混合反应后,混合液被泵到气液分离器中,反应产生的气态挥发物被来自 ICP-AES 上的载气(氩气)经多孔玻璃烧结板鼓泡分离后载入到 ICP 等离子焰中被电离测定。气液分离器中的废液被紧贴着多孔玻璃烧结料平板但有很小的缝隙的内径为 3 mm 与蠕动泵连接的玻璃管连续抽走。图 1 给出蒸气发生的结构流程和气液分离器构造。由于贵金属元素的氢化物的溶解度较高,不容易从溶液中分离出来,所以本装置从多孔烧结玻璃料塞板下以鼓泡方式送入载气,保证气液分离比较充分。蒸气发生详细条件见表 1。

表 1 ICP-AES 仪器及蒸气发生操作条件

Table 1 Operating conditions of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and vapour generation

ICP-AES 工作条件 Condition of ICP-AES		蒸气发生条件 Condition of vapour generation	
RF 发生器功率 Radio frequency power ( kW)	1.3	还原剂浓度 Reductant concentration	1.2% NaBH <sub>4</sub> ( in 0.05 mol/L NaOH)
冷却气流量 Coolant gas flow rate ( L/min)	15	酸 Acid	HNO <sub>3</sub>
辅助气流量 Auxiliary gas flow rate ( L/min)	0.5	样品流速 Sample flow rate( mL/min)	2.0
载气流量 Nebulizer gas flow rate ( L/min)	0.4	还原剂流速 Reductant flow rate ( mL/min)	2.0
ICP 观测方式 Plasma view type	水平 Axial	废液流速 Waste flow rate ( mL/min)	5.0

### 2.4 标准系列的配制

分别移取 1 mg/L Rh 标准溶液 0,2.0,4.0,6.0,8.0 和 10.0 mL 于已经加入 1 mL HCl 和 6 mL HNO<sub>3</sub> 的 100 mL 容量瓶中,定容摇匀。

## 3 结果与讨论

### 3.1 酸的类型及浓度对铑发射强度的影响

分别选择 HNO<sub>3</sub> 和 HCl 为蒸气发生反应中样品的酸介质,在表 1 的工作条件下,用 100 μg/L Rh 标准溶液的发射强度变化如图 2 所示。由图 2 可见,在 HNO<sub>3</sub> 介质中 Rh 的发射强度高于 HCl 介质;当酸浓度大于 1.0 mol/L 时,发射强度达到最大,以后随着酸度增加,发射强度缓慢的增加。本实验选用 1.0 mol/L HNO<sub>3</sub> 作反应介质。

### 3.2 NaBH<sub>4</sub> 用量对铑发射强度的影响

在 1.0 mol/L HNO<sub>3</sub> 条件下,考察了 NaBH<sub>4</sub> 浓度对 100 μg/L Rh 发射强度的影响。如图 3 所示,当 NaBH<sub>4</sub> 浓度达到 1.2% ( m/V ) 时,发射强度达到最大;NaBH<sub>4</sub> 用量继续增加,发射强度反而降低,且随着 NaBH<sub>4</sub> 用量增加,产生的氢气也增加,造成等离子体的不稳定。本研究选用 1.2% ( m/V ) NaBH<sub>4</sub> 作还原剂。

### 3.3 载气流速的对铑发射强度的影响

在 HNO<sub>3</sub> 浓度 1.0 mol/L,NaBH<sub>4</sub> 浓度 1.2% 条件下,考察了载气( Ar ) 流速对 100 μg/L Rh 的发射强度的影响( 图 4 )。图 4 表明,当载气流速在 0.4 L/min 时,所获得的发射强度最大;随着流速增加,发射强度逐渐降低,本研究选用的载气流速为 0.4 L/min。

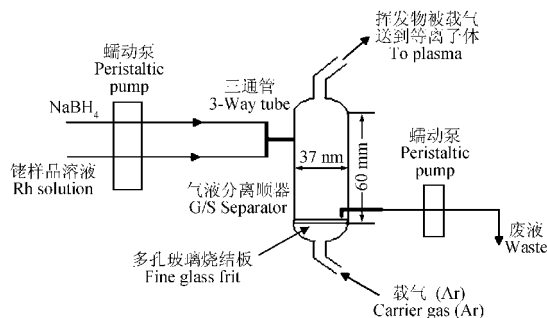


图 1 化学蒸气发生装置结构图

Fig. 1 Schematic diagram of the chemical vapor generation system

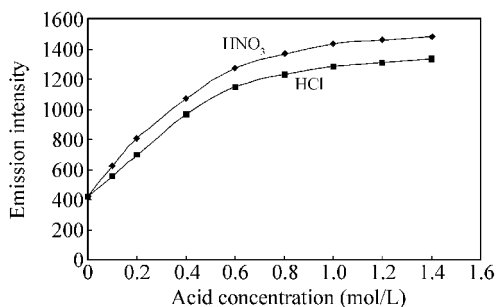


图 2 酸的浓度对发射强度的影响

Fig. 2 Effect of acid concentration on emission intensity

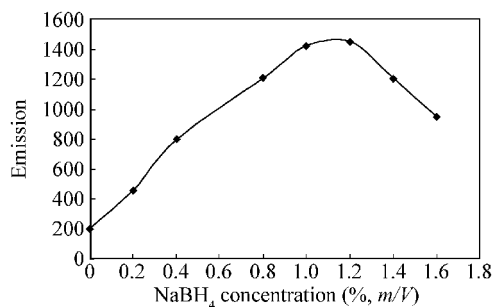


图 3 NaBH<sub>4</sub> 浓度对发射强度的影响

Fig. 3 Effect of NaBH<sub>4</sub> concentration on emission intensity

### 3.4 方法的灵敏度、精密度、检出限和线性范围

配制 0, 50, 100, 150 和 200 μg/L 的铑的标准系列溶液, 在表 1 的条件下, 制作分析校正曲线。精密度 (RSD, %) 是通过 10 次测定 50 μg/L 铑标准溶液而获得; 检出限是以 10 次空白测定标准偏差 3 倍计算而得。灵敏度定义为发射强度与浓度的比值, 即 1 μg/L Rh 所获得的发射强度。表 2 列出了本研究获得的结果和 ICP-AES 仪器用气动雾化方法在最佳进样效率 (载气流量 0.8 L/min) 时获得的相关指标。由表 2 可见, 用化学蒸气发生进样法获得的校正曲线的灵敏度是常规雾化进样的 2.5 倍。本实验测得的常规雾化效率是 4.1%, 而化学蒸气发生进样效率是 10.25%, 提高了进样效率。然而, 检出限并没有明显改善, 其原因是在目前的实验条件下, 蒸气发生并不稳定, 信号波动比较严重。这除了气态发生系统需要进一步稳定外, 严重的记忆效应是不容忽视的原因。

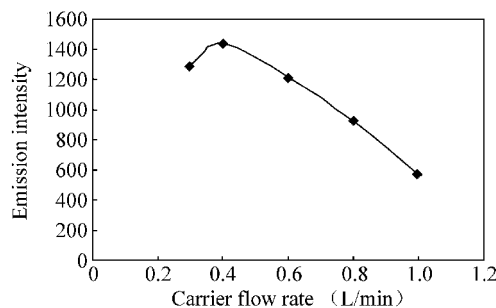


图 4 载气流速对发射强度的影响

Fig. 4 Effect of carrier rate on emission intensity

表 2 两种方法的比较

Table 2 Compare of two methods

	线性范围 Linear range (μg/L)	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit (μg/L)	灵敏度(斜率) Sensitivity( slope)	RSD (%)
雾化进样 Nebulization	20 ~ 10000	0.9999	8.6	16.7	0.26
蒸气发生进样 Vapor generation	20 ~ 1500	0.9986	6.9	42.4	1.6

### 3.5 干扰实验

在选定的条件下, 考察了常见共存离子对 100 μg/L Rh 产生的干扰。结果表明, 150 mg/L 的 Ca, Zn, Mn, Ti, Al, Fe 对测定无影响; 其它离子允许最高浓度是: Cu (4 mg/L), Co 和 Ni (30 mg/L), As(III) (200 mg/L), Pt 和 Pd (2 mg/L)。由此可见, 干扰主要来自易形成氢化物元素和有变价的过渡金属和贵金属元素。

### 3.6 样品测定

在选定的实验条件下, 对有机合成废催化剂样品进行了分析并向样品中加入铑标准溶液进行加标回收实验。为了验证该法结果的准确性, 实验中也使用了火焰原子吸收法对样品进行了测定。结果见表 3。加标结果显示, 回收率分别是 97% 和 94%。用气态进样方法分析废催化剂中的铑, 有很好的准确度。样品分析实验中也发现, 催化剂基质二氧化硅没有被溶解, 所以催化剂基质对测定没有影响。

表 3 样品分析结果

Table 3 Determination of rhodium in waste catalyst and recovery (n=4)

本法测定值 Found by this method (μg/g)	加入量 Added (μg/g)	回收率 Recovery (%)	FAAS 测定值 Found by FAAS (μg/g)
28 ± 3.0	25	97	28.3 ± 3.6
	50	94	

## References

- 1 WEI Xiao-Feng(魏笑峰), ZHAN Ying-Ying(詹瑛瑛), YU Xiu-Jin(俞秀金), WANG Rong(王榕), XIE Zeng-Hong(谢增鸿). *Journal of Fuzhou University( Natural Science(福州大学学报, 自然科学版))*, **2007**, 35(1): 126 ~ 129
- 2 LI Zhen-Ya(李振亚). *Precious Metals(贵金属)*, **1995**, 16(1): 43 ~ 46
- 3 LI Tian-Rui(李天瑞), LI Hua(李华). *Hunan Metallurgy(湖南冶金)*, **1996**, 15(4): 55 ~ 57
- 4 LI Yan(李岩), YUAN Ai-Ping(袁爱萍). *Chinese J. Anal. Chem.(分析化学)*, **2008**, 36(9): 1273 ~ 1276
- 5 Matsumoto A, Taketoshi T. *Anal. Sci.*, **2003**, 19(3): 395 ~ 400
- 6 QIAO Bin-Zong(谯斌宗), YANG Yuan(杨元), GAO Ling(高玲), LI Ming(黎明). *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis.(理化检验(化学分册))*, **2005**, 41(7): 511 ~ 514
- 7 HE Hong-Liao(何红廖), HU Yue-Ming(胡月明), GONG Ai-Hua(巩爱华), WEN Hong-Li(温宏利), QUE Song-Jiao(阙松娇). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, **2008**, 28(3): 663 ~ 666
- 8 Bachmann K. *Talanta*, **1982**, 29(1): 1 ~ 25
- 9 Black M S, Browner R F. *Anal. Chem.*, **1981**, 53(2): 249 ~ 253
- 10 Johansson M, Hansson R, Snell J, Frech W. *Analyst*, **1998**, 123(6): 1223 ~ 1228
- 11 XIAO Fan(肖凡), LIU Jin-Wei(刘金巍), WANG Yong-Qing(王永清), LIU Qing-Xue(刘庆学), LI Na(李娜), MENG Zhi-Xin(孟志鑫). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, **2009**, 29(4): 1123 ~ 1126
- 12 Guo X W, Guo X M. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1995**, 10(11): 987 ~ 991
- 13 Sturgeon R E, Liu J, Boyko V J, Luong V T. *Anal. Chem.*, **1996**, 68(11): 1883 ~ 1887
- 14 Pohl P. *TRAC-Trend Anal. Chem.*, **2004**, 23(1): 21 ~ 27
- 15 Sturgeon R E, Mester Z. *Appl. Spectrosc.*, **2002**, 56(8): 202A ~ 213A
- 16 Pohl P, Zyrnicki W. *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 429(1): 135 ~ 143
- 17 Duan X C, McLaughlin R L, Brindle ID, Conn A. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2002**, 17(3): 227 ~ 231
- 18 Xu S K, Sturgeon R E. *Spectrochim. Acta B*, **2005**, 60(1): 101 ~ 107
- 19 Guo X, Huang B, Sun Z, Ke R, Wang Q, Gong Z. *Spectrochim. Acta B*, **2000**, 55(7): 943 ~ 950

## Determination of Rhodium by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry With Chemical Vapour Generation Sample Introduction Technique

DUAN Xu-Chuan

(College of Chemistry and Life Sciences, Tianjin Normal University, Tianjin Key Laboratory of Cyto-Genetical and Molecular Regulation, Tianjin 300387)

**Abstract** An inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) combined with a boron hydride vapour generation device was used for the determination of rhodium in waste catalyst. When the flow rate of sample and sodium borohydride solution was 2 mL/min, waste rate was 6 mL/min, the optimum conditions were as follows: 0.4 L/min of carrier rate, 1.0 mol/L of acidity of nitric acid for vapor generation and concentration of sodium borohydride 1.2 (m/V). The study showed that a two-fold increase in the efficiency of rhodium was achieved as compared to nebulization. The detection limit was 6.9  $\mu\text{g/L}$ , which is slight better than that of with nebulization. The linear range for rhodium was 20 – 1500  $\mu\text{g/L}$  with a correlation coefficient of 0.9986. The mean recovery of sample analysis was 95.5%. Excellent agreement was found between the present method and FAAS.

**Keywords** Chemical vapour generation; Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Rhodium

(Received 25 September 2009; accepted 25 October 2009)