

# 负载型催化剂上 Mo 含量的 ICP-AES 法测定

方奕文<sup>1,2</sup>, 董新法<sup>1</sup>, 王文进<sup>2</sup>, 薛亮<sup>2</sup>, 林维明<sup>1</sup>

1. 华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510641

2. 汕头大学化学系, 广东 汕头 515063

**摘要** 用氢氟酸对负载型 Mo 催化剂进行预处理, 并用 ICP-AES 法测定了 Mo 的含量。方法中 Mo 元素的检出限为  $8.220 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 加标回收率为  $102.6\% \sim 104.3\%$ , 11 次测定的  $\text{RSD}(n=11)$  小于  $0.860\%$ 。方法操作方便, 分析速度快, 结果准确。利用该法测定不同条件下制备的负载型 Mo 催化剂上 Mo 的含量, 结果表明, 负载型钼催化剂在制备过程中, 活性组分钼都有一定的流失。不同浸渍液浓度和焙烧温度所制备的催化剂, 其活性组分 Mo 的流失量各不相同。

**主题词** 催化剂; 钼; 电感耦合等离子原子发射光谱

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)08-1547-03

## 引言

Mo 是一种性能优异的稀有金属, 其在催化反应中已得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>。近年来, 烷烃芳构化反应中所用的催化剂多为负载于分子筛上的 Mo 催化剂, Mo 在分子筛上的负载量, 影响着催化剂的催化反应性能<sup>[2, 3]</sup>。Mo 活性组分负载量的计算, 通常是以浸渍液的体积乘以浸渍液中 Mo 的浓度<sup>[4]</sup>。然而, 由于制备过程中种种因素的影响, 常使 Mo 组分产生一定量的流失<sup>[5, 6]</sup>, 这就使得实际的负载量与计算的负载量有一定的差距。测定催化剂上 Mo 活性成分的实际含量, 了解制备过程活性组分的流失情况, 对于选择最佳的制备条件, 有效利用 Mo 活性组分, 具有一定的指导意义。

Mo 含量的测定, 常用的方法有光度法<sup>[7, 8]</sup>、ICP-AES 法<sup>[9]</sup>等。本文利用 ICP-AES 法测定不同制备条件下所获得的分子筛负载型 Mo 催化剂上 Mo 的含量, 用以考察制备条件对制备过程 Mo 流失的影响, 得到了良好的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

钼酸铵, 分析纯(中国医药上海化学试剂公司); 氢氟酸, 分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

### 1.2 催化剂的制备

分子筛在  $540 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下焙烧 6 h, 然后浸渍于精确定量

的钼酸铵溶液中 5 h, 后经 2 h 烘干, 焙烧而制得。

### 1.3 仪器及分析条件

ICPS-1000 IV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(日本岛津公司)。仪器工作条件: 工作频率 27.12 MHz、入射功率 1.2 kW、载气流量  $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、观测高度 15 mm、积分时间 5 s。

### 1.4 标准溶液的配制

取购置的 Mo 标准溶液按逐级稀释的方法配制成标准溶液系列, 浓度分别为 10, 4, 1, 0.5, 0  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

### 1.5 样品预处理

准确称取 0.300 0~0.500 0 g 已制备的催化剂, 置于 100 mL 塑料烧杯中, 加入 2 mL 氢氟酸和 10 mL 去离子水, 搅拌均匀后, 静置 24 h, 此时样品完全溶解。定容于适当体积的容量瓶中。同法作试剂空白。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析谱线的选择

由仪器配套的光谱专家系统数据可知, 钼的测定共有 10 条谱线可供选择, 波长为 202.030 nm 的谱线灵敏度最高, 且基体元素 Si 和 Al 对 Mo 的测定不产生干扰。可能产生干扰的元素有 Hf, V, W, Os, Cd, Ta, Bi 和 Fe。半定量分析样品中这些元素的含量, 存在元素 Fe 不足以对测定产生干扰, 未见其他干扰元素的存在, 故本实验选用该波长作为分析谱线。

收稿日期: 2005-03-01, 修订日期: 2005-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(20143004)和国家青年科学基金(20203012)资助

作者简介: 方奕文, 1968 年生, 汕头大学化学系副教授, 在读博士研究生

## 2.2 检出限和方法精密度试验

按照设定的分析程序,先测定标准溶液,获得工作曲线,然后对空白溶液和 5 个试样溶液分别进行 11 次的测量。

空白溶液 11 次测量的标准偏差为 0.000 274,按参考文献[10]计算检出限,为  $8.220 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

5 个试样的测定结果和相对标准偏差如表 1 所示。

**Table 1 Analytical results of sample and Precision test( $n=11$ )**

样品编号	1	2	3	4	5
含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	7.223	6.316	6.800	7.175	6.766
RSD/%	0.860	0.381	0.731	6.075	3.194

## 2.3 方法的准确度

在预处理之前,将一定量的钼(加入量为:  $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )添加到 5 个已知 Mo 含量的样品中,然后按既定的方法对其进行预处理,分析样品溶液中钼的含量,扣除原含量后结果为: 5.186, 5.130, 5.215, 5.204,  $5.142 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 计算回收率,分别为 103.7%, 102.6%, 104.3%, 104.1%, 102.8%。

## 2.4 不同条件下制备的负载型催化剂中 Mo 含量测定

对不同条件下制备的一系列负载型催化剂进行预处理,按以上方法测量 Mo 的含量,并与计算值进行比较,结果如表 2 所示。

**Table 2 Analytical results of catalyst samples**

样品编号	计算值 $W_1$ / $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	测量值 $W_2$ / $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$W_2/W_1$ /%	浸渍液 浓度(c)	焙烧 温度/ $^{\circ}\text{C}$
A1	7.816	7.175	91.80	2c	500
A2	7.766	7.106	91.50	1.5c	500
A3	7.706	7.404	96.08	1c	500
A4	7.877	6.520	82.77	1c	400
A5	7.236	6.600	91.20	1c	450
A6	7.791	7.229	92.79	1c	550

从表 2 可以看出,负载型钼催化剂在制备过程中,活性组分钼都有一定的流失,浸渍液浓度、焙烧温度不同,其流失量各不相同。

## 3 结 论

(1)采用 ICP-AES 法测定负载型 Mo 催化剂上 Mo 含量,方法的检出限为  $8.220 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,加标回收率为 102.6%~104.3%,11 次测定的 RSD( $n=11$ )小于 0.860%。

(2)负载型钼催化剂在制备过程中,活性组分钼都有一定的流失,浸渍液浓度、焙烧温度不同,其流失量各不相同。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] QIN Yu-nan(秦玉楠). China Molybdenum Industry(中国钼业), 1997, 21(2, 3): 109.
- [ 2 ] WANG Jun-wei, ZHANG Zhi-xin, WANG Xin-kui(王军威, 张志新, 王心葵). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2000, 21(2): 133.
- [ 3 ] YE Fei, YU Lin, SONG Yi-bing, et al(叶 飞, 余 林, 宋一兵, 等). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2003, 24(3): 198.
- [ 4 ] HUANG Kai-hui, WAN Hui-lin(黄开辉, 万惠霖). Catalytic Principle(催化原理). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1983, 542.
- [ 5 ] ZHANG Xiang-ping, ZHANG Yong-zhan, WAN Ya-zhen, et al(张香平, 张永战, 万亚珍, 等). Industrial Catalysis(工业催化), 1999, 7(4): 32.
- [ 6 ] ZHAO Jian-hong, TIAN Hui-min, LIU Da-zhuang, et al(赵建宏, 田慧敏, 刘大壮, 等). Journal of Molecular Catalysis(分子催化), 1995, 9(6): 471.
- [ 7 ] ZHU Qing-ren, SUN Deng-ming, LI Hai-yan(朱庆仁, 孙登明, 李海燕). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(1): 107.
- [ 8 ] ZHU Qing-ren, SUN Deng-ming, WANG Li(朱庆仁, 孙登明, 王 丽). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 1072.
- [ 9 ] SHI Hui-fang(史慧芳). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 229.
- [ 10 ] FANG Yi-wen, JIA Li, YU Lin, et al(方奕文, 贾 丽, 余 林, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 73.

## Determination of Molybdenum in Supported Catalysts by ICP-AES

FANG Yi-wen<sup>1, 2</sup>, DONG Xin-fa<sup>1</sup>, WANG Wen-jin<sup>2</sup>, XUE Liang<sup>2</sup>, LIN Wei-ming<sup>1</sup>

1. School of Chemistry and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

2. Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, China

**Abstract** The supported Mo catalysts were pretreated using hydrofluoric acid. Then Mo was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES). In the present method, the detection limit of Mo was  $8.220 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ , the recovery of standard addition was 102.6%-104.3%, the relative standard deviation( $n=11$ ) was less than 0.860%. The method is efficient, accurate, and easy to operate. Molybdenum in supported catalysts, which were prepared under different conditions, was determined by this method. The results showed that the content of Mo in supported catalysts decreased after preparation. The decreases in the content of Mo were different when the active component concentrations in impregnation solution, and the calcination temperature, changed.

**Keywords** Catalyst; Molybdenum; Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

(Received Mar. 1, 2005; accepted Aug. 20, 2005)