

# 雷尼镍催化剂中镍含量测定在原子吸收与 EDXRF 上的应用

刘 翔 王竹青

(万华化学(宁波)有限公司, 浙江省, 宁波市, 315812)

**摘 要:** 己二腈(AND)加氢在雷尼镍催化剂的还原下制备成己二胺, 生产过程中雷尼镍催化剂的反应活性会直接影响到己二胺的转换率。雷尼镍催化剂是一种由带有多孔结构的镍铝合金的细小晶粒组成的固态异相催化剂。合金中镍铝的组成比例会影响催化活性的大小。使用过程中分析镍铝含量十分重要。目前分析镍含量为原子吸收法, 通过探究实验, XRF 法在分析时间、操作简便性、数据准确度、设备稳定性、投入成本、安全性等方面都有很大的优势。

**关键词:** 雷尼镍催化剂; 镍含量; 反应活性; 原子吸收法; XRF 法

## 目录

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 摘 要.....                         | 1  |
| 1. 背景介绍.....                     | 3  |
| 1.1. 工艺反应.....                   | 3  |
| 1.2. 雷尼镍催化剂介绍.....               | 3  |
| 1.3. 分析方法.....                   | 3  |
| 1.3.1. 雷尼镍催化剂中镍含量原子吸收法.....      | 3  |
| 1.3.2. XRF 简介与测定原理 .....         | 4  |
| 1.3.3. 使用 XRF 分析代替原子吸收分析的意义..... | 5  |
| 2. 实施过程.....                     | 5  |
| 2.1. 探索过程.....                   | 5  |
| 2.2. 新方法试验.....                  | 5  |
| 2.2.1. 实验器材与试剂.....              | 5  |
| 2.2.2. 实验步骤.....                 | 6  |
| 2.2.3. 配制标准与建立曲线.....            | 7  |
| 2.2.4. 样品分析.....                 | 8  |
| 2.2.5. 方法验证.....                 | 8  |
| 2.3. 收益分析.....                   | 9  |
| 3. 结论.....                       | 10 |

## 1. 背景介绍

### 1.1. 工艺反应

工业生产中，己二胺由己二腈(AND)加氢在雷尼镍催化剂的还原下制备而成，生产过程中雷尼镍催化剂的反应活性会直接影响到己二胺的转换率。

### 1.2. 雷尼镍催化剂介绍

雷尼镍催化剂是一种由带有多孔结构的镍铝合金的细小晶粒组成的固态异相催化剂。目前己二胺工艺中应用到的为镍铝合金，均匀的细颗粒。雷尼镍表面上是细小的灰色粉末，但从微观角度上，粉末中的每个微小颗粒都是一个立体多孔结构，这种多孔结构使得它的表面积大大增加，极大的表面积带来的是很高的催化活性。雷尼镍暴露在空气中极易燃烧，有一定危险性，保存一般为水封。

合金中镍铝的组成比例，随着镍铝比例的变化，在淬火过程中会产生不同的镍/铝相，他们有着不同的浸出性能，这可能会导致最终产品有着截然不同的多孔结构，进而会影响催化活性的大小。

### 1.3. 分析方法

#### 1.3.1. 雷尼镍催化剂中镍含量原子吸收法

当前分析雷尼镍催化剂中镍含量主要是原子吸收法，雷尼镍催化剂中的 Ni 用盐酸溶后，用原子吸收分光光度计进行定量分析，按照外标曲线法进行测定。

仪器与分析参数：(1) 原子吸收分光光度计 (2) 空心阴极灯：镍元素 (3) 仪器类型：火焰仪器 (4) 模式：吸收法 (5) 测量模式：积分 (6) 波长：232.0nm (7) 狭缝：0.2nm (8) 扣背景：扣背景开 (9) 火焰类型：空气/乙炔 (10) 空气流量：7.50 L/ min (11) 乙炔流量：1.50 L/ min。

其处理步骤为：(1) 标准溶液配制与运行：取 4 个 100mL 容量瓶，分别称 Ni 标液(1000ppm)

0.5000g、0.8000g、1.2000g，然后再分别加入 8ml 盐酸，用纯水稀释至 100g，得到分别响应浓度为 5 ug/g、8 ug/g、12 ug/g。依次仪器运行完成后，根据浓度与峰面积进行外标曲线的建立。需注意，因为原子吸收分析仪的特性，每次运行时提升量、火焰、光吸收等都会发生变化，所以在每次样品测量前都需要标准溶液的运行。（2）样品前处理与分析：用 50mL 的液体称量瓶称取雷尼镍催化剂 1.5000g 左右移至 250mL 烧杯中，加入 8mL 的盐酸，剧烈反应后，用纯水稀释到 70~80g。将其置于 250℃ 的磁力搅拌器上，400 转/分的转速下进行反应直至溶液澄清。澄清后取下冷却后，取上层清液 2.0000g，用纯水稀释至 20.0000g，记为 A 液。然后称取 A 液 0.2000g，用纯水稀释至 50.0000g。待用。按照仪器条件进行上述待测样品溶液的运行，得到雷尼镍催化剂中的镍含量。

从以上过程可以看出，原子吸收法分析过程中存在以下局限性：（1）从降本提效的角度来看，镍元素等为易消耗品，需要定期更换，成本比较高。另外，镍标准消耗比较大，每次分析都需要运行标准曲线，需要购买镍标准。（2）从 HSE 的角度来看，原子吸收用到乙炔气体，乙炔气体钢瓶的储存于使用存在比较大的安全隐患。（3）从客户导向，提升分析效率来看，每次分析都需要进行标准曲线的运行，开机 30min，配制标准与运行 30min，样品前处理与运行 70min，仪器运行前后都需用混合溶剂（乙醇，丙酮）燃烧 10min，以清洁残留，即共需要 150min 左右。并且原子吸收的原子化器维护频次比较高，维护时间也会比较长时间。

### 1.3.2. XRF 简介与测定原理

目前我们使用的 PANalytical Epsilon3 为能量色散 X 射线荧光光谱仪。X 射线作为一种高能射线，当其照射样品时，样品中的内层电子受其激发，可产生特征 X 射线，也就是二次射线，或称为 X 射线荧光。通过分析样品中不同元素产生的荧光 X 射线波长/能量和强度，可以获得样品中元素组成与含量信息，达到定性和定量分析的目的。X 射线荧光光谱仪除了样品杯为易耗品，其他均为免维护，定量比较稳定，无需频繁制作定量曲线，只需定期验证曲线即可。

雷尼镍催化剂中的 Ni 用酸溶后，用 X 射线荧光光谱分析仪进行定量分析，按照外标曲线法进行测定。

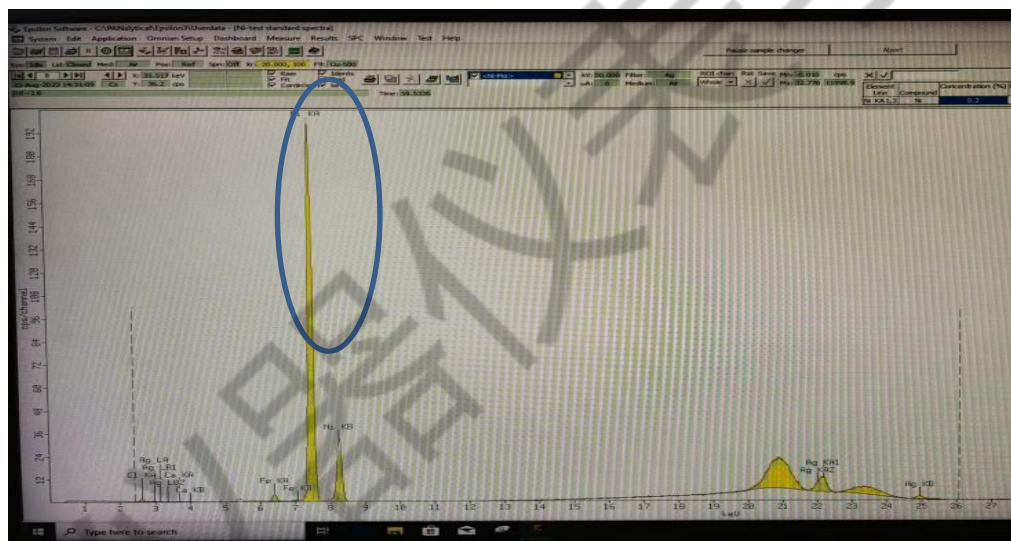
### 1.3.3. 使用 XRF 分析代替原子吸收分析的意义

根据以上所述，XRF 分析作为一种无损检测技术，操作方便，分析快速，利用 X 射线将样品中的镍元素核外电子激发，激发的核外电子能级跃迁发射荧光，通过测定强度来计算镍含量来代替原子吸收法具有比较大的意义。

## 2. 实施过程

### 2.1. 探索过程

首先取一定量前处理好的样品进行谱图扫描，查看镍元素产生的强度峰情况进行下一步的方案，运行扫描后得到图一，由图中可以看出，产生强度最高的峰为镍元素，基本无其他干扰与影响，所以下一步进行方法建立、标准配置与外标曲线验证。



图一

### 2.2. 新方法试验

#### 2.2.1. 实验器材与试剂

实验试剂：雷尼镍催化剂（神马集团提供）

镍标准（1000ppm，1%硝酸）

盐酸（分析纯，国药）

实验仪器：能量色散 X 射线荧光分析仪（PANalytical Epsilon3）

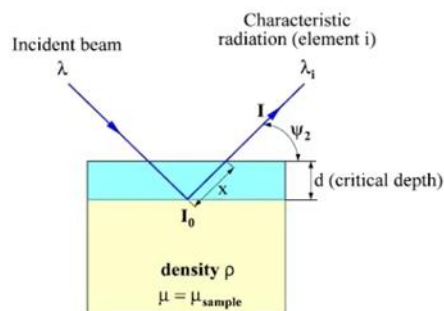
原子吸收分析仪（瓦里安，AA240）

### 2.2.2. 实验步骤

XRF 测定关键是实验条件的确定，实验条件有电压，电流，滤光片，介质，测定时长。电压一般来说由测定元素的激发电压来确定。电流以标准中最大浓度点测量时的电流为方法电流。滤光片是 X 射线光管和试样间的光路中插入的一块金属滤光片，其可以消除靶材特征 X 射线谱线，尤其是消除靶材特征 X 谱线和杂质线对待测元素的干扰，滤光片一般根据测定元素的原子序数进行选择。介质有空气和氦气，当干扰较小时可以选择空气作为介质，但是当存在谱线干扰时，选择高纯的氦气可以使谱图杂峰减少。根据【2.1】谱图来看，镍元素干扰较少选择空气即可。测定时长一般越长仪器响应越好，一般来说，当测定元素较轻，含量较少时会适当延长测定时间。确定镍含量测定时长为 60S。

膜测试与样品量，不同样品对于膜的腐蚀时间不同，所以在使用之前先做膜的泄漏测试，目前实验室用的是 mylar 膜，将前处理好的样品加入到 mylar 膜的样品杯中，分别在 30min、60min、120min 泄漏测试，测试结果为同时测试三个样品杯，120min 均为无泄漏。对于液体分析，样品杯中的液层厚度对数据也会有影响，液层越厚，测定的强度越大，同时当液层厚度达到一定厚度时，X 射线不在穿透，此时的厚度为临界厚度如图二。因此移液体积一般大于临界厚度。同时液层厚度增加会加重 mylar 膜的负担，增加膜破裂液体下漏污染光管的风险，因此选择能够满足测量条件的液层厚度即可。

- X射线能够穿透的最大厚度为临界厚度



图二

根据确定的激发条件分别测定前处理好的样品移液量分别为 8ml、9ml、10ml、11ml 的强度，得到如下结果，如表 1：

| 表 1 样品体积与强度对照表 |                |
|----------------|----------------|
| 体积             | $I_{Ni}$ (cps) |
| 8ml            | 3879.315       |
| 9ml            | 3998.579       |
| 10ml           | 4072.218       |
| 11ml           | 4069.799       |

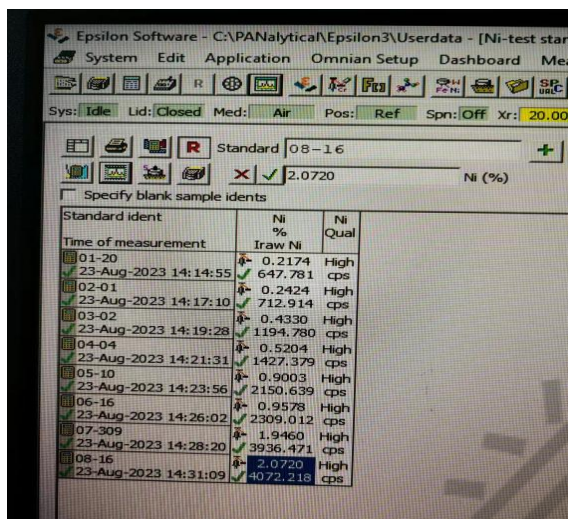
表一

由上表可以看出，移液体积 10ml 和 11ml 的强度变化不大，同时考虑到移液枪的量程，选择 10ml 的移液体积比较合适。

### 2.2.3. 配制标准与建立曲线

用 50mL 的液体称量瓶称取雷尼镍催化剂 1.5000g 左右移至 250mL 烧杯中，加入 8mL 的盐酸，剧烈反应后，用纯水稀释到 70~80g。将其置于 250℃ 的磁力搅拌器上，400 转/分的转速下进行反应直至溶液澄清。澄清后取下冷却后，取上层清液，记为 A 液。称取 A 液 2.0000g，用纯水稀释至 20.0000g，记为 B 液。然后称取 B 液 0.2000g，用纯水稀释至 50.0000g，待用。用原子吸收法进行测试，测得雷尼镍催化剂中的镍含量 (%)。

称取 A 液，2.0000g、5.0000g、10.0000g，用水稀释至 20.0000g。将 A 液作为最高标准。共得到四个浓度标准点。用 X 射线荧光光谱分析仪中镍元素的方法进行曲线扫描，建立标准曲线如图三，共处理了两次样品，得到 8 个点。



图三

#### 2.2.4. 样品分析

用 50mL 的液体称量瓶称取雷尼镍催化剂 1.5000g 左右移至 250mL 烧杯中，加入 8mL 的盐酸，剧烈反应后，用纯水稀释到 70~80g。将其置于 250℃ 的磁力搅拌器上，400 转/分的转速下进行反应直至溶液澄清。澄清后取下冷却后，取上层清液 10mL 于样品杯中。选择方法，测试、读取分析结果。

#### 2.2.5. 方法验证

XRF 方法曲线确认后，重新处理样品，用原子吸收法与 XRF 法进行数据对比，如表 2。

| 表 2 原子吸收法与 XRF 法进行数据对比表 |        |        |       |
|-------------------------|--------|--------|-------|
|                         | 原子吸收法% | XRF 法% | 差值    |
| 样品 1 镍含量                | 81.06  | 81.45  | -0.39 |
| 样品 2 镍含量                | 81.14  | 81.09  | 0.05  |



|           |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|
| 样品 3 镍含量  | 80.94 | 80.89 | 0.05  |
| 样品 4 镍含量  | 81.55 | 81.69 | -0.14 |
| 样品 5 镍含量  | 80.80 | 80.96 | -0.16 |
| 样品 6 镍含量  | 83.25 | 83.55 | -0.3  |
| 样品 7 镍含量  | 81.77 | 81.59 | 0.18  |
| 样品 8 镍含量  | 80.49 | 80.65 | -0.16 |
| 样品 9 镍含量  | 82.49 | 82.33 | 0.16  |
| 样品 10 镍含量 | 81.35 | 81.40 | -0.05 |

表 2

为验证新方法的可行性，我们对以上数据分别进行了配对 T 检验，结果如表 3。

| 表 3 配对 T 检验结果表 |        |                       |        |
|----------------|--------|-----------------------|--------|
|                | 样本数（个） | 结果（ $\bar{X} \pm S$ ） | P 值    |
| 原子吸收法          | 10     | $81.48 \pm 1.77$      | 0.8485 |
| XRF 法          | 10     | $81.56 \pm 1.99$      |        |

表三

由上结果可知 P 值大于 0.05，说明新方法与先行方法之间无显著性差异，新方法可以代替原方法分析。

### 2.3. 收益分析

XRF 法分析雷尼镍催化剂中的镍含量相比较于原子吸收法优势明显，主要表现在以下几个方面。

- （1）分析时间缩短，原子吸收法分析时间约为 150min，XRF 法分析为样品前处理与运行 70min，所以时间可节约 80min。大大地提高了数据出具及时性，提高了客户满意度。

- (2) 设备更加稳定，原子吸收分析仪的原子化器故障较高，维护投入比较多，并且每次使用的影响因素较多，导致每次分析需要重新运行标准序列。而 XRF 仪器稳定，仪器只需进行表面清洁，基本为免维护部件，数据重复性好。
- (3) 更加安全，原子吸收用到乙炔气，点火燃烧，钢瓶的存储、使用、控制措施的实施等投入都比较多。XRF 法仪器为无损测量，相比更加安全可靠。
- (4) 操作简便，原子吸收法需要仪器开机点火、溶剂燃烧清洗、配制标准点、前处理样品、运行标准、运行样品等操作步骤，而 XRF 法只需要前处理样品、运行样品两步，操作上简便很多，降低了人员操作上的难度，减少出错概率。
- (5) 投入成本降低，原子吸收法相比于 XRF 法需要多消耗乙炔钢瓶气、镍元素灯、镍标准、溶剂乙醇与丙酮等，且以上消耗品更换频次较高，更换为 XRF 法后会在投入成本上降低很多。

### 3. 结论

通过以上描述，XRF 法在成本、操作简便度、安全、分析时间、设备稳定等方面存在比较明显的优势，可以用 XRF 法代替原子吸收法使用。