

测定车用陶瓷催化转化器中铂、钯、铑的应用方案

引言

车用陶瓷催化转化器用于汽油发动机尾气净化系统的直通式陶瓷催化剂载体,在载体表面涂上催化剂,通过高几何接触表面积和低热容量,提高催化剂性能,在汽车尾气通过时,将尾气中的 HC、CO、NO 等有害成份变成无害成份.柴油汽车尾气微粒子陶瓷滤清器(DPF)以蜂窝式陶瓷载体材料技术为基础,以堇青石或碳化硅为原料,针对柴油发动机排放尾气中的微粒子,能发挥卓越的截留效果,广泛应用于柴油汽车、城市公共汽车,重型卡车、矿内作业车及叉车.

适用范围

本方案适用于新制的和使用过的以堇青石蜂窝陶瓷为载体,并附载贵金属作活性组分的催化转化器中 Pt、Pd、Rh 的测定。

称取 1g 样品消解定容至 100 ml 时, ICP-AES 方法分析 Pt、Pd、Rh 元素的检出限为 5 $\mu\text{g/g}$, 测定下限为 20 $\mu\text{g/g}$; ICP-MS 方法分析 Pt、Pd、Rh 元素的检出限为 0.005 $\mu\text{g/g}$, 测定下限为 0.02 $\mu\text{g/g}$ 。

方案依据 HJ 509—2009

方法原理

催化转化器中 Pt、Pd、Rh 的测定主要包含三部分:试样制备、试液制备和试液分析。其中,试样制备采用样品全粉碎和机械分样研磨的方法,以确保取样的均一性和代表性;试液制备采用盐酸-硝酸氢氟酸-高氯酸全分解的方法,使试料全部消解;试液分析采用 ICP-OES 或 ICP-MS 方法,测定试液中的 Pt、Pd、Rh。

ICP-AES 方法

样品由载气带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气体中被充分蒸发、原子化、电离和激发，发射出的所含元素的特征谱线经分光系统进入光谱检测器，光谱检测器依据元素特征光谱进行定性、定量的分析。在一定浓度范围内，元素特征谱线上的响应值与其浓度成正比。

ICP-MS 方法 样品由载气带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气体中被充分蒸发、解离、原子化和电离，转化成的带电荷的正离子经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据离子的质荷比即元素的质量数进行分离并定性、定量的分析。在一定浓度范围内，元素质量数上的响应值与其浓度成正比。

试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂。

氩气：高纯气（纯度不低于 99.99%），用作仪器工作气体。

盐酸（HCl）： $\rho = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

硝酸（HNO₃）： $\rho = 1.42 \text{ g/ml}$ 。

氢氟酸（HF）： $\rho = 1.49 \text{ g/ml}$ 。

高氯酸（HClO₄）： $\rho = 1.68 \text{ g/ml}$ 。

王水：3 单位体积的盐酸与 1 单位体积的硝酸混合。用时现配。

硝酸溶液（1+19）：1 单位体积的硝酸与 19 单位体积的纯水混合。

硝酸溶液（1+99）：1 单位体积的硝酸（5.3）与 99 单位体积的纯水混合。

纯水：GB/T 6682，一级。

标准贮备液：各分析元素标准储备液配制依据 YS/T 371 的规定，也可选用相应浓度的有证系列 国家标准物质的混合溶液、单标溶液，并稀释到所需浓度。

仪器和设备

分样器 主要用于粉末样品的均匀分样，以确保样品的均一性和低量取样的代表性。在仪器运行稳定后，凡能达到下列指标者均可使用：——分样误差： $\leq 1\%$ ；——适用于松散的粉料和粒料。

研磨器 主要用于粗粉碎后样品的进一步细研磨。在仪器运行稳定后，凡能达到下列指标者均可使用：——出样尺寸： $D_{90} \leq 0.1 \text{ mm}$ ；——研磨细度具有可控性及可重复性，出料粒度均匀；——适用于粉末状，脆性，中硬度及以上物质的研磨；——研磨腔内易清洗，不易污染。

美析 ICP-6800 电感耦合等离子体原子发射光谱仪

主要用于试液中元素含量的分析。在仪器运行稳定后，凡能达到下列指标者均可使用：反射功率： $\leq 10 \text{ W}$ ；功率波动： $\leq 0.1\%$ ；频率稳定性： $\leq 0.1\%$ 。

美析 ICP-MS6880 电感耦合等离子体质谱仪

主要用于溶液中元素含量的分析。在仪器运行稳定后，凡能达到下列指标者均可使用：射频功率： $\geq 1000 \text{ W}$ ；频率稳定性： $\leq 0.1\%$ ；质谱稳定性： $\leq \pm 0.1 \text{ u/24 h}$ 。

电加热板

微波消解器

试样制备

试样制备的原则应依据 GB/T 6679 的规定，试样制备过程中应防止样品交叉污染。

剥除催化转化器壳体 剥开外层金属壳和衬垫，取出内层的催化转化器载体，载体的外观质量应符合 GB/T 18881 的规定。

干燥载体 将催化转化器载体置于烘箱或马弗炉中 ,于 200℃左右温度下干燥 2 h ,
取出并冷却至室温。

称量载体质量

将催化转化器载体在电子天平上称重 ,数值精确到 0.01 g。

测量载体体积

按下列三种方式对不同形状载体的体积进行测量 :

a) 形状规则的载体 (如圆柱体 ,跑道型柱体) 在不同位置点 ,使用游标卡尺分别测量各项体积参数 2 ~ 4 次 ,取得平均值 ,计算得出载体体积 ,数值按 GB/T 8170 中的规定修约至四位有效数字。

b) 形状规则 ,但横截面积不易计算的载体 取三张以上质地均匀的 A4 纸 ,使用裁纸刀沿载体的横截面轮廓在 A4 纸上割划下相同的部分 ,分别对每整张的 A4 纸和与载体横截面积相同的部分在分析天平上称重 ,精确到 0.0001 g。再按照纸的质量同纸的面积成正比的关系 ,计算出载体横截面积的平均值 ,每个测量值与平均值的相对偏差应小于 0.5%。载体长度采用游标卡尺测量的方法 ,载体体积即为横截面积与长度的乘积。

c) 形状不规则的载体 将催化转化器载体用保鲜膜密封 ,放入装满水的容器中 ,收集溢出的水 ,称量水的质量 ,水的质量与水的密度之商即为载体体积。

破碎研磨并缩分样品

将样品破碎至粒径 1mm 左右后 ,用分样器一次或多次将其缩分 ,再使用研磨器将缩分后的样品研磨成粒径小于 0.075 mm 的粉末。

分析步骤

试液的制备

待测液的制备做两份以上试料的平行测定，取其平均值。

称料

用分析天平称取 1 g 试料，精确到 0.0001 g。

消解

可按下列两种方式对试料进行消解：

a) 加热板消解法将试料置于聚四氟乙烯坩埚中。用少量水润湿，加入 6ml HCl，4 ml HNO₃，6ml HF，1 ml HClO₄ 后，盖上盖子，在加热板上于 170℃左右缓慢加热 5h 以上，直至酸液中只有 极少量的固体物残余。必要时，可适当补加 HNO₃、HCl 和 HF，重复上述消解过程。开盖，于 270℃左右驱赶 HClO₄ 白烟，并蒸至内容物呈黏稠状，用少量水冲洗坩埚盖和内壁，再加入王水约 10 ml 后，盖上盖子，于 170℃左右缓慢加热 2h 以上，直到得到清亮试液，取下冷却 至室温后，移入容量瓶中，迅速用水定容至标线，混匀后转移至 PET 样品瓶中，备测。必要时，应根据标准曲线的工作范围，稀释待测试液，且保证总溶解固体量（TDS）质量分数满足仪器测试要求。

b) 微波消解法 将试料置于聚四氟乙烯消解罐中。用少量水润湿后，加入 6 ml HCl、4 ml HNO₃、6 ml HF 后，于 200℃左右密封消解。冷却 10~15 min 后，开盖，将试液转移至聚四氟乙烯坩埚中，在加热板上于 270℃左右加热至内容物呈黏稠状，用少量水冲洗坩埚内壁后，再加入王水约 10 ml 后，盖上盖子，于 170℃左右缓慢加热，直至得到清亮试液，取下冷却至室温后，移入容量瓶中，迅速用水定容至标线，混匀后转移至 PET 样品瓶中，备测。必要时，应根据标准曲线的工作范围，稀释待测试液，且保证总溶解 固体量（TDS）质量分数满足仪器测试要求。

程序空白试液的制备

不加试料，按测试料给出的步骤和试剂，制备程序空白试液。

标准溶液的制备

用硝酸溶液（1+99）稀释贵金属标准储备液到指定浓度。每种贵金属配制至少5个不同浓度的标准溶液，其浓度应处于仪器的最佳测试范围。

仪器校准与分析条件设定

ICP-AES 方法

仪器校准

进入波长校正界面，将样品管插入波长校正液中，等待1~2 min 以便提升波长校正液、稳定波长校正液流量。用已知元素的波长校正发射光谱，以确保各波段波长与检测器像素之间完全吻合。

分析条件

分别设定 Pt、Pd、Rh 的定量分析条件。其中 Pt、Pd、Rh 元素的分析谱线 宜选择表 1 中的数值。

表 1 测定元素原子发射光谱线

元素	主分析谱线 /nm	次分析谱线 /nm
Pt 265.945		214.423
Pd 363.470		340.458
Rh 343.489		233.477

ICP-MS 方法

仪器校准

进入调谐界面，将样品管插入调谐液中，等待1~2 min 以便提升调谐液、稳定调谐液流量。调整等离子体参数、透镜系统参数等各项参数，以确保灵敏度、氧

化物离子、分辨率等各项性能指标处于仪器安装验收指标值的 $\pm 30\%$ 以内。

为消除仪器性能的漂移和标准溶液与未知试液之间基体差异的干扰,可通过分析试液中内标元素的背景值,对仪器的响应进行归一化处理。

a) 内标元素选择的要求: ——待测试液中不含有的元素; ——与分析元素质量接近; ——电离电位与分析元素相近; ——不受同量异位素重叠或多原子离子干扰或对被测元素的同位素产生干扰。

b) 推荐选用铟为内标元素: 使用前稀释内标元素浓度至标准曲线的中间范围。

c) 可按下列两种方式加入内标溶液: ——直接向实验室程序空白试液、标准溶液和待测试液中分别加入相同浓度的内标元素; ——用蠕动泵在线加入。

标准曲线

标准溶液应按照待测元素浓度从低到高的顺序测定。以待测元素的浓度值为横坐标, 待测元素响应值或待测元素响应值与内标元素响应值的比值为纵坐标, 绘制标准曲线。并用各个元素的标准曲线进行待测试液中元素浓度的测定。标准曲线的线性相关系数应优于 0.999。 程序空白试液分析

用硝酸溶液清洗系统至少 2 min 后, 分析程序空白试液中 Pt、Pd、Rh 元素浓度, 以确定程序空白值。

试液分析

试液应按照待测元素浓度从低到高的顺序测定, 以避免记忆效应。待测元素浓度高于设定的线性动态范围时, 应将试液稀释至标准曲线范围内重新分析。试液中元素的分析结果应为测定值减去相应的程序空白值。

结果计算

催化转化器单位体积载体上 Pt、Pd、Rh 的含量按式计算,

$$\rho_i = \frac{10^{-6} \times \rho_i' \times v \times S \times m}{W \times V}$$

式中： ρ_i ——催化转化器单位体积载体上被测元素 i 的含量，g/L， i =Pt、Pd、Rh；

ρ_i' ——试液中被测元素 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

v ——试料定容体积，L；

S ——稀释倍数；

m ——催化转化器载体的质量，g；

W ——试料质量，g；

V ——载体体积，L。

警告：盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸均具有强烈的化学腐蚀性和刺激性，操作时应按规定 要求佩戴防护器具，并在通风橱中进行，避免酸雾吸入呼吸道和接触皮肤、衣物。若有不慎 接触，应立即采取紧急处理措施。检测后的残渣残液应做安全处理。