

# 金属催化剂中铂、钯和铑测定方法研究

李 军<sup>1,2</sup>, 刘 悦<sup>2</sup>, 方茂东<sup>2</sup>

(1. 天津大学 内燃机国家重点实验室, 天津 300072)

(2. 中国汽车技术研究中心, 天津 300300)

**摘 要:** 分析了金属催化转化器在汽车行业的市场前景和行业管理现状。针对车用金属催化转化器样品, 建立了用 ICP-MS 法测定催化剂涂层中贵金属 Pt、Pd、Rh 含量的方法。采用 6 mol/L 盐酸溶液浸泡样品, 将得到的滤液与不溶物分别经过碲共沉淀制备成试液。经过 8 家实验室的共同验证: 本方法对于 Pt、Pd、Rh 3 种元素, 各试验室的样品测定结果与参考值的相对偏差均小于 10%, 再现性不确定度分别为: 6.6%、6.5%、5.8%, 本方法检出限低, 回收率高, 再现性好, 可行性强。

**关键词:** 金属载体; 催化转化器; 贵金属; 分离富集; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: TG146.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)04-0871-04

机动车尾气排放已成为我国空气污染的重要来源, 成为造成灰霾、光化学烟雾污染的重要原因。目前, 降低汽车尾气排放主要有 3 方面措施: 机前净化、机内净化和机后净化。机前净化即指提高燃油品质; 机内净化是指加装废气再循环燃烧等装置来提高燃油效率; 机后净化即指通过加装催化转化器等汽车排气后处理系统, 将排气中的 CO、HC、NO<sub>x</sub> 等污染物转化成 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub> 后排出。目前, 我国已实施了燃油法规提高了机前净化的水平, 机内净化由于受到国内汽车制造技术水平和成本控制等因素的制约, 尚具有一定的局限性。而采用机外净化技术是控制汽车排放的最可行有效的措施。

催化转化器作为汽车排气后处理系统的关键装置, 主要由封装外壳、载体、催化涂层 3 部分构成。载体是影响催化剂效能的重要因素之一。按载体材质的不同, 主要分为陶瓷蜂窝载体 (以堇青石 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub> 为代表) 催化转化器和金属蜂窝载体 (以 75%Fe-20%Cr-5%Al 为代表) 催化转化器两大类<sup>[1]</sup>。堇青石蜂窝陶瓷在 20 世纪 70 年代最先被美国应用于催化转化器载体上, 由此随着技术不断成熟完善, 目前已占据了 95% 的汽油车用催化转化器市场。随着排放法规的不断加严, 对载体的各项技术指标要求也越来越高, 陶瓷材料本身的一些理化特性成为了制约其发展的瓶颈<sup>[2-5]</sup>, 如陶瓷蜂窝载体在追求高目数、超薄壁的优越性能时, 却很难满足保证足够的机械强度等

问题。从 1979 年起, 德国开始生产商业化的金属蜂窝载体, 并应用于奔驰汽油发动机上<sup>[6-8]</sup>。与陶瓷蜂窝载体相比, 金属蜂窝载体由于金属材料本身的物理性能如热容量低、导热性好、延展性好和机械强度高, 因此在汽车尾气净化的应用上体现了易起燃、抗热冲击能力强、机械寿命长、排气背压低、封装简单、成本低、大尺寸及特殊形状载体容易加工等优点<sup>[9]</sup>, 目前主要应用于紧耦合式汽油车用催化转化器 (CCC), 柴油车排气后处理装置, 如氧化型催化器 (DOC) 和颗粒氧化催化器 (POC), 以及摩托车催化转化器。随着排放法规的日益严格和对催化转化器系统的进一步研发, 可以预见金属蜂窝载体催化转化器的这些技术优势将使其有更广泛的应用前景。

由于汽车催化剂的主要活性组分贵金属 Pt、Pd、Rh 既是催化转化器性能的关键参数, 同时也是决定催化转化器成本的最主要因素, 因此对贵金属含量和比例进行检测, 成为了检测催化转化器产品质量和规范行业秩序的有力抓手。目前, 陶瓷载体催化转化器中贵金属含量的检测已有标准 HJ 509-2009 可依, 并在国五轻型汽油车排放法规 GB 18253.5-2013 中予以采用, 取得了非常突出的社会效益。而对于金属载体催化转化器, 目前国内尚无统一公开的贵金属检测方法。为此本实验开发了一种测定金属载体催化转化器中贵金属含量的方法。实验采用 6 mol/L 盐酸溶液浸泡样品, 得到滤液与不溶物, 不溶物经制样后, 再经贵金

收稿日期: 2014-04-17

基金项目: 国家自然科学基金资助 (51276128)

作者简介: 李 军, 男, 1968 年生, 博士, 高级工程师, 天津大学内燃机国家重点实验室, 天津 300072, 电话: 022-84379609, E-mail: lijun@catarc.ac.cn

属分离富集制备试液 1; 滤液经贵金属分离富集制备试液 2; 用 ICP-MS 法分别测定试液 1、2 中 Pt、Pd、Rh 的含量, 计算得到催化转化器中各元素含量。

## 1 实验

实验主要仪器为电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 7500a 型, 美国安捷伦科技有限公司), 参数如表 1 所示。

实验所用标准溶液与主要试剂有下列几种。单元素标准储备溶液: Pt、Pd、Rh 均为 1000 mg/L, 由国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院提供。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法配置。碲溶液 (10 g/L): 称取 6.25 g 二氧化碲 (纯度 >99.99%) 于烧杯中, 加入 150 mL 盐酸, 温热溶解, 冷却后移至 500 mL 容量瓶中, 加水至刻度。氯化亚锡溶液 (1 mol/L): 称取 112.8 g 氯化亚锡 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯) 于 1000 mL 烧杯中, 加入 150 mL 盐酸加热溶解后, 转移到 500 mL 容量瓶中, 加水至刻度。用时现配。Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HCl、HNO<sub>3</sub> 均为分析纯; 王水用时现配; 实验用水为去离子水。藟

将样品放入烧杯中, 分多次缓慢加入 6 mol/L 盐酸溶液至液面超过样品的整个高度或至少一半以上高度, 在烧杯上盖上表面皿, 待剧烈反应结束后在低于 100 °C 的温度下静置, 直至载体内芯完全溶解。目测载体外筒内壁光亮无涂层附着时, 取出载体外筒并用少量水冲洗载体外筒内外表面, 洗液收集于原烧杯中。

液体待冷却至室温后全部缓慢倒入放有双层定量滤纸的抽滤装置中负压抽滤。将滤液混匀, 转移至玻璃容器中, 密封保留备用。

取一支瓷坩埚称重。用镊子取下滤纸及滤饼放入坩埚中, 移入马弗炉。马弗炉的程序升温条件: 120 °C 保温 1 h, 升温至 400 °C 保温 1 h, 再升温至 700 °C 保温 2 h。待坩埚冷却至室温后取出, 称重。坩埚的增重即为灰化物质量。

将灰化物研磨、混均制备成 74 μm 以下的粉末试样。称取 0.3 g 试料, 精确到 0.0001 g。将试料放入氧化锆坩埚中, 称取约 5 g 过氧化钠覆盖在试料表面,

盖上坩埚盖。将坩埚移入马弗炉于 770 °C 保温 0.5 h。待炉温降至 200 °C 以下后, 取出坩埚。坩埚和坩埚盖擦净外壁后, 放入 1000 mL 烧杯中, 加入 50 mL 的 6 mol/L 盐酸溶液, 置于电加热板上加热溶解碱熔融物。待碱熔融物完全溶解后, 取出坩埚和坩埚盖, 用少量水冲洗, 洗液收集到原烧杯中。

向烧杯中继续加入 2 mL 氟硼酸, 100 mL 的 2 mol/L 盐酸溶液。10 mL 碲溶液, 盖上表面皿, 置于加热板上于 280 °C 左右加热至液体微沸后, 加入 10 mL 氯化亚锡溶液。微沸 0.5 h 后, 加入 50 mL 水。再次微沸时, 加入 5 mL 氯化亚锡溶液。取下烧杯放置于白色底板上, 目测烧杯中有黑色的共沉淀物颗粒, 且溶液部分为澄清透明时, 取下烧杯, 放入冷水中冷却至室温。

将烧杯中的液体倒入放有微孔滤膜的抽滤装置中进行负压抽滤, 并用 2 mol/L 盐酸溶液冲洗烧杯内壁, 收集全部共沉淀物。将微孔滤膜放入原烧杯中, 加入 20 mL 王水, 加热溶解共沉淀后蒸至近干, 再加入 10 mL 王水二次溶解后, 立即取下烧杯冷却至室温。将烧杯中的溶液转移至 100 mL 容量瓶中, 加水至刻度, 混匀, 再用 5% 的硝酸溶液稀释 100 倍, 混匀备测。

称取 500 g 滤液, 精确到 0.01 g, 移入一只 1000 mL 烧杯中。按照上述相同的步骤制备试液 2。

## 2 结论与成果

### 2.1 制样方法的选择

样品制备的均一性和代表性是减小分析方法的不确定度, 提高方法重复性和再现性的最关键的步骤。制样的方法有物理法和化学法两种。物理法通常是样品通过粉碎、研磨、过筛、混和等方法将固体样品制备成均匀的, 有代表性的粉末试样, 粉末试样的细度一般要求小于 74 μm。化学法通常是样品通过添加化学试剂, 在一定的温度和压力下, 制备成溶液, 以满足均一性的要求。与化学法相比, 物理法无需消耗大量化学试剂, 对环境污染小, 样品处理量大, 制备所得的固体粉末试样体积小、易保存, 因此是优先考虑的制样方法。

金属载体材质韧性较好、硬度较高, 而且通常还会有一层厚度可达到 1~3 mm 的坚硬的金属外壳, 因而无法像陶瓷载体一样在通常实验室条件下直接进行粉碎研磨制样。1993 年, 欧洲专利<sup>[10]</sup>发明了一种可将催化剂涂层从金属载体上脱离的方法。该法将样品用机械撕裂成金属薄片, 在高强度的机械变形力作用下, 使大部分的催化剂涂层与金属薄片分离, 然后再通过磁性分离和锤磨等手段将两者进一步分离, 最后用气流分离收集催化剂涂层。1997 年, 日本专利<sup>[11]</sup>发明了

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

Parameter	Value
Forward power/W	1350
Argon plasma flow rate/L min <sup>-1</sup>	15.0
Carrier gas flow rate/L min <sup>-1</sup>	1.17
Auxiliary gas flow rate/L min <sup>-1</sup>	0.00
Peristaltic pump speed/r min <sup>-1</sup>	0.1
Sampling depth/mm	7.2
Spray chamber temperature/°C	2
MS scan mode	Peak hopping
Repetition numbers	3

一种可将金属催化转化器研磨制备成粉末, 并使金属载体与催化剂涂层分离的物理方法。该法利用金属载体冷却到金属脆化温度以下易于粉碎的特性, 先将金属载体经低温冷冻脆化, 经粉碎和筛分后, 用水洗或磁选法将催化剂涂层与金属载体分离。粉碎粒度影响分离效率, 当粒度小到 0.5 mm 时, 贵金属的分离率可达到 95% 以上。

目前在汽车催化剂行业内公认的制样方法是使用无机酸性试剂腐蚀溶解金属载体催化转化器, 最终将样品制备成溶液的方法, 即酸浸泡法。与物理法相比, 这种化学法虽然要使用大量的酸试剂, 但因无须大型复杂的前处理设备, 操作简单, 而更具备可行性, 适合于在实验室内推广应用, 并形成标准方法。因此, 本工作选用酸浸泡法作为制样方法。

## 2.2 酸浸泡试剂的选择

### 2.2.1 酸种类的选择

酸浸泡的目的是为了使载体完全溶解, 涂层脱落或部分溶解后再进一步制备成均匀的试样和试液。

盐酸和王水是 2 种可选择的试剂。对于金属载体, 这两种酸均可以使之完全溶解。而王水对涂层的溶解性更强, 溶解后将生成大量的盐并从溶液中因过饱和而析出, 为后续的溶液分析引入困难。另外, 王水的使用量相比盐酸较大, 原因一方面是由于王水与更多的涂层反应, 增加了酸的消耗量; 另一方面金属载体催化转化器孔密度通常为 23~37  $\mu\text{m}$ , 因此需要较长的浸泡时间以使其充分溶解, 而王水中的氯气极易挥发, 故在过程中需多次补加王水。本实验以载体溶解效果好、便于后续试验处理、酸用量小、对操作人员危险小为评价原则, 选用盐酸浸泡样品。

### 2.2.2 酸浓度的选择

加快金属载体溶解速度的因素主要有两方面, 一是提高盐酸浓度, 二是适当加热 (100  $^{\circ}\text{C}$  以下)。考虑到浓盐酸易挥发的特性, 故在加热的状态下, 采用盐酸的恒沸溶液 (6 mol/L), 以确保在常压加热的情况下, 溶液中盐酸与水同比例挥发, 以减少盐酸挥发损失。

## 2.3 碲用量的选择

共沉淀分离富集 Pt、Pd、Rh 的共沉淀剂通常选择碲。碲沉淀物作为载体, 能够将 Pt、Pd、Rh 定量吸附, 与大量的贱金属分离, 从而避免基体干扰。碲加入量不足, 则贵金属沉淀不完全, 回收率低, 碲加入过量, 则会增加测试成本。因此在保证贵金属沉淀完全的情况下, 应尽可能减少碲的用量。

分别取 Pt、Pd、Rh 的标准储备液 10 mg, 平行 5

份至 100 mL 烧杯中, 加入不同量的碲溶液和  $\text{SnCl}_2$  溶液 (与碲溶液同体积加入) 按实验条件进行共沉淀, 实验结果见表 2。结果表明, 对上述量的贵金属溶液, 加入碲的总量为 100 mg 即能确保沉淀完全。考虑到本方法的广泛适用性, 本方法选择碲的加入量为 150 mg。

## 2.4 共沉淀酸度的影响

在一定浓度的 HCl 介质中, 贵金属与碲易共沉淀。盐酸浓度过低, 则贵金属沉淀不完全, 盐酸浓度过高, 则会造成不必要的浪费和环境不友好。

取 Pt、Pd、Rh 各 1 mg (平行 5 份), 分别放入烧杯中, 再分别加入 100 mL 不同浓度的盐酸溶液和 10 mg 碲溶液, 按实验方法进行共沉淀, 可观察到试验现象如下:

(a) 纯水中, 加入碲溶液和氯化亚锡溶液后, 呈现黑色溶液; 补加一定量盐酸, 配置成 2 mol/L 的盐酸溶液后, 迅速形成黑色共沉淀, 溶液变为无色透明; 继续加入大量水, 降低盐酸浓度至 1 mol/L 以下后, 未观察到明显现象变化。

(b) 除纯水以外, 在其它 4 个盐酸溶液中均迅速形成黑色共沉淀, 观察不到明显现象差异。

实验结果如表 3 所示。结果表明, 盐酸浓度大于 2 mol/L 时, Pt、Pd、Rh 都可以定量回收, 共沉淀形成后, 酸浓度的降低不会导致共沉淀的溶解。综合考虑, 本方法选取盐酸浓度 2 mol/L 作为共沉淀酸度。

表 2 碲用量对 Pt、Pd、Rh 共沉淀的影响

Table 2 Influence of Te amount on Pt, Pd, and Rh coprecipitation

Te amount /mg	Recovery/%		
	Pt	Pd	Rh
1	62.2	57.6	55.3
10	82.9	86.7	80.8
20	94.8	95.7	96.5
50	98.1	98.6	98.4
100	99.2	98.9	98.3

表 3 盐酸浓度对 Pt、Pd、Rh 共沉淀的影响

Table 3 Influence of HCl concentration on Pt, Pd and Rh coprecipitation

HCl concentration/ $\text{mol L}^{-1}$	Recovery/%		
	Pt	Pd	Rh
0	-	-	-
1	96.8	97.4	96.6
2 <sup>a</sup>	98.3	98.6	98.8
2 <sup>b</sup>	97.9	98.9	98.7
6	98.0	99.7	98.4
12	98.5	98.6	99.3

Note: <sup>a</sup> Coprecipitate directly in the 2 mol/L HCl solution. <sup>b</sup> Te solution and Sn solution were added into water, and a black solution was formed; HCl was added to adjust the HCl concentration to about 2 mol/L.

and then a coprecipitate was formed in the solution; a lot of water was added to make the HCl concentration decrease to less than 1 mol/L

### 2.5 回收率实验

取不同量的 Pt、Pd、Rh (各平行 3 份), 按选定的条件进行实验, 结果见表 4。实验结果表明, 按选定的实验条件, Pt、Pd、Rh 回收率均在 97%~100% 之间。

### 2.6 方法精密度

将 8 个相同催化剂配方的金属载体催化转化器的参考样品用本方法在 8 家实验室内进行验证, 验证结果见表 5。结果经计算得到 Pt、Pd、Rh 的实验室间相对标准偏差分别为 5%、4%、3%, 各试验室的样品测定结果与参考值的偏差均 <10%。

为进一步验证方法的再现性不确定度, 本试验将另外 4 组不同催化剂配方、不同规格的金属载体催化转化器的参考样品用本方法在 9 家实验室内再次进行验证, 根据实验结果计算了方法的再现性不确定度。再现性不确定即在改变了观测者、测量仪器、测量原理 (8 家实验室采用了 ICP-AES 法与 1 家实验室采用了 ICP-MS 法)、参考测量标准、试验时间地点的测量条件下得到的方法的不确定度。Pt、Pd、Rh 的再现性不确定度分别为: 6.6%、6.5%、5.8%。

表 4 不同量 Pt、Pd、Rh 的回收率

Amount/mg			Recovery/%		
Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
0.1	0.1	0.02	98.0	97.9	97.6
1	1	0.2	98.4	98.5	99.1
10	10	2	99.0	99.3	97.8

表 5 验证结果

Element	Relative deviation/%								Average /%	Inter-laboratory RSD/%
	A	B	C	D	E	F	G	H		
Pt	-1	-4	-8	-4	-10	4	-8	-3	-4	5

Pd	-8	-2	-5	0	-10	-7	-6	-1	-5	4
Rh	-8	-7	-8	-6	-10	-8	-9	-9	-8	3

## 3 结论

1) 开发了一种测定金属载体催化转化器中贵金属含量的方法, 为金属载体催化转化器的质量监管提供了方法。

2) 该方法具有检出限低, 回收率高, 再现性好等优点。由于该方法可以使贵金属与基体成分分离并富集, 有效避免了汽车催化剂样品中的复杂的基体元素的干扰, 因此可广泛适用于 ICP-MS、ICP-AES、AAS 等多种分析方法。

### 参考文献 References

[1] Yu Jinghua(余靖华). *Zhejiang Chemical Industry*(浙江化工)[J], 2005, 36(12): 32

[2] He Kebin(贺克斌), Fu Lixin(傅立新), Hao Jiming(郝吉明) et al. *Advances in Environmental Science*(环境科学进展)[J], 1996, 3: 62

[3] Sun Junsai(孙俊赛), Zi Wenhua(资文华), Miu Songlan(缪松兰) et al. *China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2003, 39(5): 19

[4] Zhang Jian(张健), Li Cheng(李程), Wu Xian(吴贤) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 378

[5] Zheng Yi(郑义), Li Sangyang(李颢阳), Li Jinbo(刘锦博). *World Automotive*(世界汽车)[J], 1997, 11: 19

[6] Wang Yajun(王亚军). *Industry Catalyse*(工业催化)[J], 2000, 8(2): 3

[7] Souvik Bhattacharyya, Randip K Das. *Int J Energy Res*[J], 1999, 23: 351

[8] Ericson L, Kutka J. *US Patent, 5578265*[P], 1996

[9] Huang Kun(黄焜), Chen Jing(陈景). *Nonferrous Metals*(有色金属)[J], 2004, 56(1): 70

[10] Giegerich H, Hensel C. *Eurp Patent, 0605748*[P], 1993

[11] Nagai M, Yamaguchi H. *Japan Patent, 09299825A*[P], 1997

## Determination of Precious Metals in Metal Catalytic Converter

Li Jun<sup>1,2</sup>, Liu Yue<sup>2</sup>, Fang Maodong<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Engine, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2. China Automotive Technology & Research Center, Tianjin 300300, China)

**Abstract:** The market prospect and industry management of metal catalytic converters in the automotive industry was analyzed. For the automotive metal catalytic converter samples, a determination method for precious metal Pt, Pd and Rh using ICP-MS was established. After soaked in 6 mol/L HCl solution, the sample turned into filtrate and insoluble, and then they were prepared into test solutions separately after tellurium co-precipitation. The method was co-verified by eight laboratories, and the results are as following: for Pt, Pd and Rh, the relative deviations between the determination results and the corresponding reference values are all less than 10%, and the reproducibility uncertainties are 6.6%, 6.5% and 5.8%, respectively. It is concluded that the method has low detection limits, high recoveries, good reproducibility and satisfactory feasibility.

**Key words:** metallic substrate; catalytic converter; precious metal; enrichment and separation; inductively coupled plasma mass spectrometry

---

Corresponding author: Li Jun, Ph. D., Senior Engineer, State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China, Tel: 0086-22-84379609, E-mail: lijun@catarc.ac.cn