

新型耐强酸陶瓷催化转化器中铑元素的溶出方法研究

姚 慧, 张仲荣, 高俊华
(中国汽车技术研究中心, 天津 300300)

摘 要: 铑在常态下难溶于王水等强酸, 使用酸性溶液对耐强酸基体的车用陶瓷催化转化器中铑的完全溶出非常困难。采用微波消解法, 研究了消解过程中酸的用量比例、消解温度及消解时间对铑溶出率的影响。结果表明, 酸的用量比例对铑的溶出率影响不明显, 溶解时间和消解温度对铑的溶出有显著影响。通过单因素试验分析, 建立了一种新型耐强酸陶瓷催化转化器中铑元素的微波消解溶出方法, 在消解时间为 60 min, 消解温度为 212℃ 的条件下, 铑的溶出率提高了 25%。

关键词: 分析化学; 铑; 微波消解; 催化转化器; 耐酸性

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)02-0057-04

Microwave-assisted Digestion of Rh from a New Type of Ceramic Catalyst Converter with Acid Tolerance

YAO Hui, ZHANG Zhongrong, GAO Junhua
(China Automotive Technology and Research Center, Tianjin 300300, China)

Abstract: Rh is normally difficult to be dissolved by strong acid, such as aqua regia. It's even harder to dissolve rhodium totally from the ceramic catalyst converter with acid tolerance. In the present paper, the microwave-assisted digestion method was introduced to deal with this problem. The digesting conditions including the acid ratio, temperature and time were tested and optimized in order to enhance the dissolution. The results showed that both the microwave temperature and time had significant effects on the rate of Rh dissolution, while the acid ratio exerted only minor effects. The rate of Rh dissolution was increased at a digesting temperature of 212℃ for 60 min by 25%, compared to that achieved by the conventional methods.

Key words: analytical chemistry; Rh; microwave digestion; catalyst converter; acid tolerance

汽车催化转化器是降低汽车尾气污染物排放的有效装置, 电控燃油喷射技术加三元催化转化器已成为现代汽油车的一种标准配置。三元催化转化器通常以铂、钯、铑等贵金属元素作为其活性成分, 其中铂、钯主要对 CO、HC 起催化氧化作用, 铑主要对 NO_x 起催化还原作用。轻型车国 5 排放标准^[1]要求进行耐久试验车辆均要求按 HJ509-2009 标准^[2]进行催化转化器的贵金属含量测试, 测试标准要求将陶瓷载体中的贵金属先进行消解前处理, 表 1 给出的常用化学试剂对贵金属腐蚀作用对比, 3 种贵金属元素中以铑元素的溶出最为困难, 常态下即使

王水也不能溶解铑元素, 只有在高温或高压条件下, 铑元素可部分溶解于王水^[3]。

常见的催化剂消解方法主要有加热板消解法和微波消解法。微波消解技术迅速提高反应物温度并使被加热物质从里到外同时加热, 比经典的电加热板和烘箱加热法要快 4~100 倍, 并且无污染、无损失, 操作简便。消解后常用的分析方法主要是火焰原子吸收光谱法^[4-5]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[6]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[7], 相对于光谱等分析方法, 质谱更加准确, 检出限更低。

表 1 常用化学试剂对贵金属的腐蚀作用比较

Tab.1 Corrosive effects of chemical reagents on precious metals

试剂及条件	Pt	Pd	Rh
HCl 36% 室温	无作用	无作用	无作用
HCl 36% 煮沸	作用弱	作用弱	无作用
HNO ₃ 70% 室温	无作用	溶解	无作用
HNO ₃ 70% 煮沸	无作用	溶解	无作用
王水 室温	溶解	溶解	无作用
王水 煮沸	溶解	溶解	无作用

采用实验室早期开发的微波消解方法，可使汽车催化转化器铑溶出率达到 95%以上，但对于本文所研究的新型耐强酸汽车催化转化器中铑的溶出率则低于 70%，本文通过对前处理微波消解方法中的加酸量、消解温度和消解时间进行试验研究，用 ICP-MS 作为最后分析测定，建立该耐酸性催化器中铑的微波消解方法。

1 实验部分

1.1 仪器设备

ICP-MS(7500a，美国安捷伦)；微波消解仪(MARS Xpress 型、MARS5 Easyprep 型，美国 CEM 公司)；电加热板(EH45A plus，莱伯泰科)；电子分析天平(AND GR-200，感量 0.1 mg)；超纯水系统(Milli-Q Academic 型，密理博公司)。

1.2 试剂材料

使用国家有色金属及电子材料分析测试中心生产的 Pt、Pd、Rh、In、Re 单元素标准储备溶液，浓度为 1000 mg/L。使用体积分数 1%的 HCl 和 5%的 HNO₃ 逐级稀释单元素标准储备液配置成混合标准系列溶液，使用 1 mg/L 的 In 和 Re 作为内标元素。HCl、HNO₃、HF 为优级纯，其它试剂为分析纯，实验用水为 I 级水。

汽车催化转化器为编号 S-1[#]和 S-2[#]的新型耐强酸催化器，均为催化器制造厂商提供样品，贵金属定值为 Pt: 0 mg/kg, Pd: 3728 mg/kg, Rh: 246.9 mg/kg，质控样品(QCS)为实验室一直在使用的陶瓷催化器粉末，为国家标准样品，编号 2557，贵金属定值为 Pt: 1131 mg/kg, Pd: 233.2 mg/kg, Rh: 135.1 mg/kg。

1.3 实验方法

将汽车催化转化器于 200℃放入烘箱烘干 2 h，磨成直径小于 75 μm 的粉末。再烘干后，称取 0.25 g

左右粉末样品放入消解罐中，加入一定比例的酸，放入微波消解仪中，设定消解程序进行消解。消解完毕后取出倒入坩埚中，放在加热板赶酸、回流、定容，上机前进行稀释。

2 结果与讨论

2.1 仪器方法分析

2.1.1 ICP-MS 分析条件

表 2 给出了本文进行分析采用的 ICP-MS 仪器分析条件。

表 2 ICP-MS 仪器工作参数

Tab.2 ICP-MS operating parameters

项目	工作参数
RF 发射功率/W	1380
等离子气流量/(L/min)	15.00
载气流量/(L/min)	1.20
辅助气流量/(L/min)	0.00
蠕动泵转速/(r/min)	6
采样深度/mm	7.0
雾化室温度/℃	2
雾化器	Babington 型雾化器
采样锥/截取锥	Ni, Φ (1.0/0.4) mm
采样模式	全定量
扫描方式	跳峰
重复次数/样品	3
检测器模式	脉冲/模拟双模式
氧化物产率(%)	CeO/Ce<1
双电荷	Ce ⁺ /Ce ²⁺ <3
灵敏度/(s ⁻¹ /(mg/L))	⁷ Li>8×10 ³
	⁸⁹ Y>2×10 ⁴
	²⁰⁵ Tl>1.2×10 ⁴

2.1.2 ICP-MS 分析质量数及内标的选择

试验研究发现 ¹⁹⁵Pt、¹⁹⁶Pt、¹⁰⁵Pd 和 ¹⁰³Rh 的多原子分子干扰相对较少，而同量异位素也会产生质谱重叠干扰，只有 ¹⁹⁴Pt、¹⁹⁵Pt、¹⁰⁵Pd、¹⁰³Rh 是没有同量异位素干扰^[8]。综合考虑后决定选取 ¹⁹⁵Pt、¹⁰⁵Pd 和 ¹⁰³Rh 为分析元素的质量数。选择 In 作为 Pd 和 Rh 的内标，Re 作为 Pt 的内标。

2.1.3 检出限

(1) 校准曲线及仪器检出限。在最佳仪器工作条件下测定标准系列溶液，Pt、Pd、Rh 校准曲线的

线性回归方程、相关系数及仪器检出线分别为：

Pt: $y=1.049\times10^{-2}x-2.701\times10^{-2}$, $R=0.9999$, 检出限为 5.066×10^{-6} $\mu\text{g/g}$;

Pd: $y=3.903\times10^{-3}x+1.186\times10^{-3}$, $R=1.0000$, 检出限为 2.423×10^{-6} $\mu\text{g/g}$;

Rh: $y=1.869\times10^{-2}x+2.706\times10^{-3}$, $R=1.0000$, 检出限为 1.550×10^{-6} $\mu\text{g/g}$.

(2) 方法检出限。测定 10 次平行空白溶液的结果, 计算其 3 倍标准偏差, 除以校准曲线斜率, 得出各元素的检出限见表 3。

表 3 方法检出限

Tab.3 The detection limit

元素	Pt	Pd	Rh
检出限/($\mu\text{g/kg}$)	0.53	2.09	0.33

2.2 消解方法分析

2.2.1 酸配比优化

酸的配比条件基于先前的试验研究结果^[9], 选择溶出效果最好的 2 种方法的酸配比进行比较, 主要是考察增加 HF 的量是否可增加 Rh 元素的溶出率。方法(1)添加酸量为: 4 mL HCl、3 mL HNO₃、3 mL HF; 方法(2)添加酸量为: 6 mL HCl、4 mL HNO₃、6 mL HF^[2]。依照前述实验方法, 选取消解温度为 190℃, 消解时间为 70 min 进行消解, 表 4 给出了不同酸配比消解后用 ICP-MS 测定的结果。

表 4 不同酸配比消解的结果

Tab.4 Effects of the acid ratio on the rate of dissolution

方法	S-1 [#] 溶出率/%			S-2 [#] 溶出率/%			QCS 溶出率/%		
	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
(1)	-	105.8	71	-	124.4	77.4	103.6	97.7	96.5
	-	102.8	65.4	-	125	68.1	103.7	99.5	97.2
(2)	-	105.4	69.3	-	124.6	69.5	103.1	97.8	96.7
	-	104	70	-	124	69.8	103.2	97	95.5
平均	-	-	1.5	-	-	-3.1	-	-	-0.8
差异									

由表 4 可以看出, 添加 2 倍量的 HF 对 Rh 的溶出率并没有很大贡献, 所以确定酸的添加量参照方法 1 进行后续实验, 减少 HF 的用酸量, 节约成本。

2.2.2 消解时间优化

为了验证消解时间对 Rh 的溶出率的影响, 设定方法(3)消解时间为 25 min; 方法(4)消解时间为 70 min, 添加酸量为 4 mL HCl、3 mL HNO₃、3 mL

HF, 选取消解温度为 190℃进行消解, 表 5 给出了不同消解时间消解后用 ICP-MS 测定的结果。

表 5 不同消解时间消解的结果

Tab.5 Effects of digestion time on the rate of dissolution

方法	S-1 [#] 溶出率/%			S-2 [#] 溶出率/%			QCS 溶出率/%		
	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
(3)	-	106.7	66.3	-	131.3	68.6	100.3	100.7	96.4
	-	107.4	66.5	-	129.3	65.5	100.3	100.7	96.4
(4)	-	105.8	76	-	124.4	82.4	103.6	97.7	96.5
	-	102.8	70.4	-	125	73.1	103.7	99.5	97.2
平均	-	-	6.8	-	-	10.7	-	-	0.5
差异									

从表 5 可以看出, 延长消解时间对耐酸催化器中 Rh 的溶出率提高 6%~10%, 而对于质控样没有影响, 可见单纯增加消解时间并不能明显增加 Rh 的溶出率。

2.2.3 消解温度优化

为了确定微波消解温度对 Rh 的溶出率的影响。设定方法(5)消解温度为 190℃; 方法(6)消解温度为 200℃, 添加酸量为 4 mL HCl、3 mL HNO₃、3 mL HF, 选取消解时间为 70 min 进行消解, 表 6 给出了不同消解温度消解后用 ICP-MS 测定的结果。

表 6 不同消解温度消解的结果

Tab.6 Effects of digestion temperature on the rate of dissolution

方法	S-1 [#] 溶出率/%			S-2 [#] 溶出率/%			QCS 溶出率/%		
	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
(5)	-	105.4	74.3	-	124.6	74.5	103.1	97.8	96.7
	-	104	75	-	124	74.8	103.2	97	95.5
(6)	-	105	90.7	-	126.8	90.5	102.8	97	98.1
	-	105.6	90.8	-	124.8	89.4	103.4	100	100.3
平均	-	-	16.1	-	-	15.3	-	-	3.1
差异									

从表 6 可以看出, 提高消解温度对耐酸催化器中 Rh 的溶出率提高 15%~16%, 而对于质控样也有 3%的提高。可见增加消解温度可增加 Rh 的溶出率。

2.3 消解温度单因素优化试验

选取耐强酸催化转化器 S-1[#]样品, 使用黄金分割法(0.618 法)进行消解温度单因素试验分析。选取的温度围为[190℃, 220℃], 选取 190、201、209 和 220℃这 4 个温度进行试验。样品添加酸量为 4 mL HCl、3 mL HNO₃、3 mL HF, 在各温度下微波消解 60 min, 表 7 给出了首次筛选的 4 个温度下消

解后用 ICP-MS 测定的结果。

表 7 首次筛选消解温度结果

Tab.7 1st optimization tests of the digestion temperature by using golden cut method

温度/℃	S-1 [#] Rh 溶出率/%		
	1	2	平均值
190	67.3	68.1	67.7
201	87.6	87.2	87.4
209	90.2	90.8	90.5
220	88.5	88.6	88.6

表 7 结果表明,209℃时 Rh 的溶出率高于 201℃时 Rh 的溶出率,根据“留好去坏”原则,去掉试验范围[190℃,201℃]部分,在范围[201℃,220℃]内继续试验。选取新试验点温度为 212℃,另一试验点温度为 209℃,表 8 给出了第二次筛选的 2 个温度下消解后用 ICP-MS 测定的结果。表 8 结果表明,212℃时 Rh 的溶出率高于 209℃时 Rh 的溶出率,根据“留好去坏”原则,去掉试验范围[201℃,209℃]部分,在范围[209℃,220℃]内继续试验。

表 8 第二次筛选消解温度结果

Tab.8 2nd optimization tests of the digestion temperature by using golden cut method

温度/℃	S-1 [#] Rh 溶出率/%		
	1	2	平均值
209	90.2	90.8	90.5
212	93.1	92.4	92.8

选取新试验点温度为 216℃,另一试验点温度为 212℃,表 9 给出了第三次筛选的 2 个温度下消解后用 ICP-MS 测定的结果。表 9 结果表明,212℃时 Rh 的溶出率大于 216℃时 Rh 的溶出率。确定实验的最佳消解温度应为 212℃。

表 9 第三次筛选消解温度结果

Tab.9 3rd optimization tests of the digestion temperature by using golden cut method

温度/℃	S-1 [#] Rh 溶出率/%		
	1	2	平均值
212	93.1	92.4	92.8
216	90.6	89.8	90.2

3 结论

本文采用微波消解法对耐强酸汽车催化转化器进行了提高铑溶出率的研究,结果表明:

(1) 改变酸的配比条件对提高催化转化器中铑的溶出率没有效果。

(2) 将微波消解时间由 25 min 增加到 70 min,可以将铑的溶出率提高 6%~10%,效果不明显。

(3) 将微波消解温度由 190℃升高到 200℃,可以将铑的溶出率提高 15%~16%,有一定效果。

(4) 消解温度单因素实验表明,对耐酸基体陶瓷催化器的最佳微波消解温度为 212℃。

参考文献:

[1] 中国汽车技术研究中心,中国环境科学研究院. GB18322.5-2013 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第五阶段)[S]. 北京:中国环境科学出版社,2013.

[2] 中国汽车技术研究中心,天津索克汽车试验有限公司. HJ509-2009 车用陶瓷催化转化器中铂、钯、铑的测定电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2009.

[3] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京:化学工业出版社,2007: 318.

[4] Mohammadi S Z, Karimi M A, Hamidian H, et al. Determination of trace amounts of Pd(II) and Rh(III) ions in Pt-Ir alloy and road dust samples by flame atomic absorption spectrometry after simultaneous separation and preconcentration on non-modified magnetic nanoparticles[J]. Scientia Iranica, 2011, 18(6): 1636-1642.

[5] 任传婷,方卫,李青,等. 废汽车尾气净化催化剂分析用标准样品的研制[J]. 贵金属, 2014, 35(3): 49-53.

Ren Chuanting, Fang Wei, Li Qing, et al. Development of reference materials of waste autocatalysts for analysis[J]. Precious Metals, 2014, 35(3): 49-53.

[6] 李晓芳,严瑾,陈燕,等. 用 ICP-OES 法测定摩托车金属载体催化器中铂钯铑[J]. 摩托车技术, 2013, 7: 39-43.

Li Xiaofang, Yan Jin, Chen Yan, et al. Determination of platinum, palladium and rhodium in automotive metallic catalytic converters by ICP-OES[J]. Motorcycle Technology, 2013, 7: 39-43.