**机动车尾气净化器中助剂元素化学分析方法**

 **Ce、Zr、La、Pr、Ba、Nd的测定**

**电感耦合等离子体原子发射光谱法**

实验报告

机动车尾气净化器中助剂元素化学分析方法

 Ce、Zr、 La、Pr、Ba、Nd的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

任传婷、方卫、徐光、汪原伊、马媛、甘建壮

（贵研铂业股份有限公司稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室，

贵研检测科技（云南）有限公司，昆明 650106）

前言

汽车排放的尾气已成为主要的大气污染源, 安装汽车尾气净化转化器是减少汽车污染的最有效的手段。转化器中成分的活性主要取决于分布在氧化铝和铈锆载体中的贵金属元素（Pt、Pd和Rh）,而稀土元素Ce、La、Nd、Pr和Zr、Ba等元素作为助剂活性成分加入，用于稳定、阻止载体、贵金属烧结失活，调节转化器的储氧能力，提高转化器的寿命等[1-6]。这些助剂成分不仅增加了催化活性，还可以降低贵金属的用量。随着机动车尾气排放标准的提高，稀土在尾气净化转化器中的应用越来越多，含量可达催化剂的百分之几十，同时逐渐形成了机动车用稀土催化材料的研究开发热潮。

稀土元素作为一种战略性资源，世界各国对其开发应用日趋重视。近几年，稀土元素价格的迅猛上涨。同时，日益严格的排放标准，也要求稀土元素等在转化器上的用量提出严格的要求，需要严格控制转化器生产工艺。这些方面对机动车转化器稀土元素的测定提出了迫切需求。虽然大多数从事催化剂生产和回收企业都建立有自己的一些方法手段，相关研究主要为滴定法、光度法、AAS法、ICP-AES法等，但基本上只是测定单一元素或几个同类元素。国内也有相关报道ICP-AES同时测定稀土汽车尾气净化催化剂中Ce、La、Pr、Y、Al、Zr的含量，采用王水和硫酸溶样，但并未包含Ba、Nd等元素[7]。有本单位的硕士论文[8]系统的研究了催化剂中助剂元素Ce、La、Ba、Y、Zr、Ti，样品进行两次溶解，过程繁琐。虽然作者本人曾经也报道过ICP-AES法测定汽车催化剂中的助剂元素，但包含La、Ba、Zr、Ti、Ce等元素，而且进行两次溶解，过程也比较繁琐，消解时间长[9]。到目前为止，对机动车转化器中稀土元素的检测还没有相应的国家/行业标准，不能不说是件遗憾的事。因此，尽快制定机动车转化器中稀土元素等检测的国家标准，是十分的重要和迫切。

本研究采用盐酸、硝酸、过氧化氢、氢氟酸消解试样，一次全溶解，ICP-AES同时测定机动车转化器中La、Ce、Pr、Nd、Ba、Zr，建立了机动车转化器中镧、铈、镨、钕、钡、锆等元素的测定方法。分析速度快，结果准确。测定范围为：0.05%～10%，其中Ce、Zr：0.1%～10%，La、Pr、Ba、Nd：0.05%～5%。加标回收率为92.2%～98.3%，精密度为0.43%～3.76%。

1实验部分

1.1 仪器及工作条件

5300DV型电感耦合等离子体原子发射光谱仪（美国PE公司）：中阶梯光栅+石英棱镜二维分光，200 nm处分辨率：0.005 nm。每6分钟测定一次，仪器一小时十次测定的长短程稳定性（RSD）小于1.0％。

仪器测定条件（推荐）如下：测定条件为，分析功率1.3 KW；冷却气流量15 L/min；雾化气流量0.8 L/min；载气流量0.2 L/min；进样泵速1.5mL/min；观测高度为线圈上方15 mm；积分时间5 s。

1.2试剂

除非另有说明，本部分中使用确认为优级纯的试剂和一级水或相当纯度的水。标准溶液、试剂溶液贮存于塑料瓶中。

1.2.1盐酸（ρ1.19 g/ mL）。

1.2.2硝酸（ρ1.42 g/mL）。

1.2.3 过氧化氢（30%，v/v）。

1.2.4 氢氟酸（）

1.2.5 盐酸（1+9）。

1.2.6 盐酸（1+1）

1.2.7 硝酸（1+1）

1.2.8 王水（1+1）

1.2.9镧标准贮存溶液：准确称取0.1173g经850℃灼烧过的高纯三氧化二镧（La2O3），置于烧杯中，用水润湿，加入20mL盐酸（1.2.6），低温加热至溶解。冷却后移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1.0mg镧。

1.2.10 镨标准贮存溶液：准确称取0.1208g高纯氧化镨（Pr6O11），置于烧杯中，加入30mL王水（1.2.8），低温加热至溶解。冷却后移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1.0mg镨。

1.2.11 钕标准贮存溶液：准确称取0.1166g高纯三氧化二钕（Nd2O3），置于烧杯中，加入40mL盐酸（1.2.6），低温加热至溶解。冷却后移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1.0mg钕。

1.2.12 钡标准贮存溶液：准确称取0.1437g经105℃干燥2h的高纯碳酸钡（BaCO3），置于烧杯中，加入水及20mL硝酸（1.2.7），低温加热至溶解。冷却后移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1.0mg钡。

1.2.13 铈标准贮存溶液：准确称取0.1228g经850℃灼烧过的高纯二氧化铈（CeO2），置于烧杯中，加入20mL硝酸（1.2.7），并缓慢加入2mLH2O2，低温加热至溶解。冷却后移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1.0mg铈。

1.2.14 锆标准贮存溶液：准确称取0.1351g高纯二氧化锆（ZrO2），置于聚四氟乙烯烧杯中，加入5mL氢氟酸，盖上烧杯盖，加热至溶解后，移去烧杯盖冒烟至烧杯内溶液为0.5mL左右，加入20mL硝酸（1.2.7），冷却后移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。摇匀后立即转移至100mL塑料瓶中保存。此溶液1mL含1.0mg锆。

1.2.15 混合标准溶液：分别移取10.00mL标准贮存溶液（1.2.13、1.2.14）、5.00mL标准贮存溶液（1.2.9～1.2.12），置于100mL容量瓶中，用盐酸（1.2.5）稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含100.00µg铈、锆，50.00µg镧、镨、钕、钡。

1.2.16 氩气（体积分数≥99.99%）。

1.3 实验方法

称取0.1g试样（精确至0.1000g）置于放入30 mL体积的聚四氟乙烯消化罐中，加入15 mL盐酸（1.2.1）+3mL硝酸（1.2.2）+2mL 过氧化氢（1.2.3）+0.3mL（约8滴）氢氟酸（1.2.4），旋紧盖子。放入恒温150℃的烘箱中溶解12小时，取出，冷却至室温后开罐，将其中的试样用蒸馏水全部转移入200 mL烧杯中，在电炉上蒸发至约20 mL体积，用盐酸（1.2.5）移入100 mL容量瓶中，定容，混匀。待测。同时做空白试验。

1.4工作曲线溶液的配制

用表1配制的混合标准液在选定的仪器条件下进行测定。

表1 混合标准溶液的浓度和元素（10%HCl介质，单位：µg/mL）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素标准号 | Ce | Zr | La | Pr | Nd | Ba |
| STD-1 | 1.00 | 1.00 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| STD-2 | 5.00 | 5.00 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 |
| STD-3 | 20.0 | 20.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| STD-4 | 50.0 | 50.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 |
| STD-5 | 100.0 | 100.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 |

配制方法：

STD-1：移取1.00mL混合标准溶液（1.2.15）至100mL容量瓶中，用盐酸（1.2.5）稀释至刻度，摇匀。

STD-2：移取5.00mL混合标准溶液（3.15）至100mL容量瓶中，用盐酸（3.5）稀释至刻度，摇匀。

STD-3：分别移取2.00mL铈、锆标准贮存溶液（3.13、3.14），1.00mL镧、镨、钕、钡标准贮存溶液（3.9～3.12）至100mL容量瓶中，用盐酸（3.5）稀释至刻度，摇匀。

STD-4：分别移取5.00mL铈、锆标准贮存溶液（1.2.13、1.2.14），2.50mL镧、镨、钕、钡标准贮存溶液（1.2.9～1.2.12）至100mL容量瓶中，用盐酸（1.2.5）稀释至刻度，摇匀。

STD-5：分别移取10.00mL铈、锆标准贮存溶液（1.2.13、1.2.14），5.00mL镧、镨、钕、钡标准贮存溶液（1.2.9～1.2.12）至100mL容量瓶中，用盐酸（1.2.5）稀释至刻度，摇匀。

备注：因本文中提供的低量催化剂的有些待测元素含量小于0.05%（0.03%~0.05%），故可配制La、Pr、Ba、Nd元素低量标准点为0.25µg/mL。

配制方法：移取1mLSTD-3至100mL容量瓶中，用盐酸（1.2.5）稀释至刻度，摇匀。

2 结果与讨论

2.1 仪器测定条件选择

仪器的功率、雾化气及载气流速、进样泵速及观测高度等都会对测定的灵敏度、稳定性带来影响。选取了以上不同组合的条件进行实验，考察标准溶液在各待测元素处的测定强度值。结果表明，当仪器的功率为1.3 KW、冷却气15L/min、雾化气0.8L/min、载气0.2L/min、进样泵速1.5mL/min及观测高度为15mm时，各待测元素的测定强度值较大。因此，以上参数作为我们选择的仪器条件。

2.2 基体元素对待测元素的干扰

以堇青石（5SiO2·2Al2O3·2MgO）为载体的机动车尾气净化转化器中主要含有硅、铝和镁。Al2O3在催化剂中的最大百分含量在30％左右，MgO在催化剂中的最大百分含量约为10％，样品溶解处理后，大部分硅已挥发除去，溶液中主要含有铝和镁。试验了30％以内的铝含量和10％以内的镁含量对La、Ce、Ba、Nd 、Pr、Zr发射强度的影响。结果表明，镁铝对待测元素基本不产生干扰。

2.3 共存元素对待测元素的干扰

汽车尾气净化催化剂中存在或可能存在Fe、V、Mn、Cr、Ni等元素，为考察它们对La，Ce、Ba、Pr、Nd、Zr的干扰情况[9]，根据所查到的它们在催化剂中大概含量，配制了浓度分别为0、10、50、100 µg/mL 的Fe、V、Mn、Cr、Ni的单元素系列溶液，在选定的仪器条件下，测定Fe、V、Mn、Cr、Ni单元素系列溶液在各待测元素的所选波长处的表观浓度。

实验发现：共存元素对大部分待测元素的多条波长都没有干扰，存在的少数干扰也并不严重，只有Ce413.380线受到V413.202线和413.449线的干扰，当溶液中Fe含量为100µg/mL时对La379.478线和Zr354.262线有轻微的干扰；当溶液中Cr为100µg/mL时对La379.478线有轻微的干扰。实际测定溶液中Fe、Cr的含量都远远小于100µg/mL，故在选择波长时只需避开Ce413.380线。

2.4 待测元素之间的干扰情况

针对Zr、La、Ce、Pr、Nd、Ba元素间相互波长干扰情况进行了实验[9]。通过波长表，查找在每个待测元素波长附近0.5 nm左右内可能存在干扰的元素，然后配制相应系列的干扰溶液，查找其干扰情况。实际样品溶液中La、Ce、Ba、Zr、Pr、Nd的浓度按平均5µg/mL计算，测得的表观浓度值超过5％（即0.25 µg/mL）时认为存在干扰。

实验发现：当溶液中Zr浓度小于300 µg/mL时，Ce418.660线受Zr严重正干扰，La 407.735线、Nd401.225线受轻微干扰，Nd406.109线受Zr干扰。当溶液中Ce浓度小于300 µg/mL时，Pr390.844线、Nd401.225线、Nd424.738线、La407.735线、Ba413.065线受Ce严重正干扰，Pr422.293线受Ce轻微干扰，只有当溶液中Ce浓度小于100 µg/mL时，La379.478线基本不受干扰。La对Ce、Pr、Nd、Ba、Zr都不产生干扰，Ba同样也不产生干扰。Pr对Ce413.380线、Nd424.738线、Ba413.823线产生严重正干扰。Nd对Ba413.065线、Ce418.660线产生干扰。

2.5 分析谱线的选择

配制各被测元素的标准溶液进行波长扫描后，结合干扰情况，选出峰形好，干扰少的谱线。选择的谱线为：Zr339.197，Ce 413.764 nm，La 379.478 nm，Pr414.311 nm ，Nd430.358 nm，Ba 230.425 nm。

2.6 实验温度的选择

称取若干份0.1g高量催化剂样品，分别在130℃、140℃、150℃的温度下的溶解12h，后面操作按1.3进行。结果比对见表2。从实验结果来看，在温度130℃、140℃、150℃下溶解，汽车催化剂中Zr、Ce、La、Pr、Nd、Ba元素的结果基本一致。但由于汽车催化剂中主要测定元素Pt、Pd、Rh的溶解温度一般为150℃，故为了能够一次溶样测定贵金属及其助剂元素，溶解温度设为150℃。

表2 结果比对

|  |  |
| --- | --- |
|  温度元素 | 测定值/% |
| 130℃ | 140℃ | 150℃ |
| Zr | 8.83 | 8.88 | 8.96 |
| Ce | 9.28 | 9.28 | 9.47 |
| La | 4.11 | 4.15 | 4.31 |
| Pr | 4.57 | 4.65 | 4.73 |
| Nd | 4.65 | 4.73 | 4.89 |
| Ba | 3.35 | 3.33 | 3.59 |

2.6检出限试验

在上述仪器条件下，将随同试料所做的空白溶液重复测定11次，以3倍标准偏差所对应浓度，表示各元素的检出限。以10倍标准偏差所对应浓度，表示各元素的测定下限。结果见表3。

表3元素的检出限µg/mL

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 谱线 | 标准偏差（n=11） | 检出限 | 测定下限 |
| Zr | 339.197 | 0.00060 | 0.0018 | 0.0060 |
| Ce | 413.764 | 0.000401 | 0.0012 | 0.0040 |
| La | 379.478 | 0.000121 | 0.00036 | 0.0012 |
| Pr | 414.311 | 0.000148 | 0.00044 | 0.0015 |
| Nd | 430.358 | 0.000215 | 0.00064 | 0.0022 |
| Ba | 230.425 | 0.000448 | 0.0013 | 0.0045 |

2.7方法的精密度

平行称取低、中、高量催化剂试样7份，按上述实验方法（1.3）处理后，在选定的仪器条件下进行测定，计算各元素的相对标准偏差（RSD），结果列于表4。从表4可以看出，7次测定的RSD为0.43%～3.76%。

表4方法精密度

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 低量测定值/% | 平均值/% | SD/% | RSD/% |
| Zr | 0.245 | 0.247 | 0.235 | 0.251 | 0.247 | 0.235 | 0.237 | 0.242 | 0.006 | 2.63 |
| Ce | 0.1044 | 0.1056 | 0.1041 | 0.1059 | 0.1045 | 0.1047 | 0.1063 | 0.1051 | 0.0008 | 0.81 |
| La | 0.0433 | 0.0436 | 0.0433 | 0.0439 | 0.0442 | 0.0438 | 0.0441 | 0.0438 | 0.0004 | 0.86 |
| Pr | 0.0398 | 0.0400 | 0.0414 | 0.0406 | 0.0414 | 0.0402 | 0.0396 | 0.0404 | 0.0007 | 1.84 |
| Nd | 0.0448 | 0.0460 | 0.0453 | 0.0462 | 0.0456 | 0.0453 | 0.0455 | 0.0455 | 0.0005 | 1.00 |
| Ba | 0.0366 | 0.0368 | 0.0369 | 0.0373 | 0.0373 | 0.0378 | 0.0380 | 0.0372 | 0.0005 | 1.37 |
| 元素 | 中量测定值/% | 平均值/% | SD/% | RSD/% |
| Zr | 2.14 | 2.12 | 2.13 | 2.15 | 2.11 | 2.13 | 2.16 | 2.13 | 0.02 | 0.87 |
| Ce | 2.19 | 2.17 | 2.17 | 2.20 | 2.19 | 2.21 | 2.20 | 2.19 | 0.02 | 0.76 |
| La | 0.389 | 0.391 | 0.391 | 0.393 | 0.393 | 0.392 | 0.389 | 0.391 | 0.002 | 0.43 |
| Pr | 0.355 | 0.353 | 0.352 | 0.358 | 0.360 | 0.359 | 0.359 | 0.357 | 0.003 | 0.87 |
| Nd | 0.370 | 0.368 | 0.369 | 0.375 | 0.374 | 0.376 | 0.376 | 0.372 | 0.004 | 0.96 |
| Ba | 0.301 | 0.308 | 0.324 | 0.305 | 0.308 | 0.309 | 0.334 | 0.313 | 0.01 | 3.76 |
| 元素 | 高量测定值/% | 平均值/% | SD/% | RSD/% |
| Zr | 8.94 | 9.00 | 9.17 | 8.96 | 9.09 | 9.05 | 9.06 | 9.04 | 0.08 | 0.87 |
| Ce | 9.58 | 9.47 | 9.25 | 9.32 | 9.50 | 9.68 | 9.88 | 9.52 | 0.21 | 2.23 |
| La | 4.29 | 4.32 | 4.19 | 4.34 | 4.38 | 4.34 | 4.31 | 4.31 | 0.06 | 1.39 |
| Pr | 4.79 | 4.73 | 4.65 | 4.69 | 4.76 | 4.93 | 4.70 | 4.75 | 0.09 | 1.97 |
| Nd | 4.92 | 4.86 | 4.79 | 4.84 | 4.89 | 5.06 | 4.84 | 4.89 | 0.09 | 1.78 |
| Ba | 3.49 | 3.48 | 3.50 | 3.59 | 3.62 | 3.62 | 3.62 | 3.56 | 0.07 | 1.86 |

2.8 加标回收率

分别平行称取两份催化剂低、中量试样，向其中一份加入已知量的Zr、La、Ce、Pr、Nd、Ba元素，同时处理测定，重复一次或两次，计算其平均加标回收率，结果见表5。从表5可以看出，方法的加标回收率为92.2%～98.3%，完全能满足实际样品分析对准确度的要求。

表 5 元素的加标回收率

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 本底值µg/mL | 加入值µg/mL | 测得值µg/mL | 回收率% | 元素 | 本底值µg/mL | 加入值µg/mL | 测得值µg/mL | 回收率% |
| Zr | 2.4231 | 1.0 | 3.4038 | 98.1 | Ce | 1.0508 | 1.0 | 2.0160 | 96.5 |
| 21.324 | 20.0 | 40.902 | 97.9 | 21.906 | 20.0 | 40.360 | 92.3 |
| La | 0.4375 | 0.5 | 0.8690 | 95.2 | Pr | 0.3928 | 0.5 | 0.8690 | 95.2 |
| 3.9115 | 10.0 | 13.202 | 92.9 | 3.5658 | 10.0 | 12.812 | 92.5 |
| Nd | 0.4553 | 0.5 | 0.9238 | 93.7 | Ba | 0.3723 | 0.5 | 0.8331 | 92.2 |
| 3.7248 | 10.0 | 12.961 | 92.4 | 3.1276 | 10.0 | 12.960 | 98.3 |

3、结论

本研究采用盐酸、硝酸、过氧化氢、氢氟酸消解试样，一次全溶解，ICP-AES同时测定机动车转化器中La、Ce、Pr、Nd、Ba、Zr，建立了机动车转化器中镧、铈、镨、钕、钡、锆等元素的测定方法。分析速度快，结果准确。测定范围为：0.05%～10%，其中Ce、Zr：0.1%～10%，La、Pr、Ba、Nd：0.05%～5%。加标回收率为92.2%～98.3%，精密度为0.43%～3.76%。

参考文献

[1] 赵明, 龚茂初, 蔡黎等. 新型稀土储氧材料的性能及在三效催化剂中的应用[J]. 贵金属, 2006, 27(2):18-21.

[2] 杨庆山,兰石琨.我国汽车尾气净化催化剂的研究现状[J].金属材料与冶金工程,2013,41(1):53-59.

[3] 高翔,刘坤,王海东.汽车尾气催化转化器的研究进展[J].广东化工,2014,41(23):78-79.

[4] 陈兴,孔维青,张丽丹.汽车尾气催化剂研究进展[J].广州化工,2015,43(18):5-6 22.

[5] 孙一凡.汽车催化剂研究进展[J].中国科技纵横,2018(20):228-229.

[6] 陈江.稀土在汽车尾气催化剂领域的运用[J].化工设计通讯,2018,44(2):55-55.

[7] 胡月, 彭霞, 王义惠, 等. ICP-AES法测定稀土汽车尾气净化催化剂中Ce、La、Pr、Y、Al、Zr的含量[C]. 第十四届全国稀土分析化学学术研讨会.

[8] 胡洁. 汽车尾气净化催化剂中贵金属及助催化剂含量测定研究[D]. 昆明：昆明贵金属研究所, 2007.

[9] 任传婷, 胡洁, 李青, 等. ICP-AES测定汽车催化剂中的助剂元素[J]. 光谱实验室,2013，30（3）：1063-1067.