

溶样方法对不同陶瓷基材 DPF 中铂和钯测定的影响

姚 慧, 王 坤, 王 阳, 张盼盼, 杨惠玲, 张仲荣
(中国汽车技术研究中心, 天津 300300)

摘 要: 柴油颗粒过滤器(DPF)的不同陶瓷基材酸法溶解效果有差异, 影响样品中铂钯含量测定。对比实验表明, 与标准酸溶法相较, 碱熔法对不同陶瓷基材均有较好的溶解效果, 但操作稳定性较差。对钛酸铝基材样品, 用正交试验法考察了多种酸溶试剂的影响, 优选出的酸溶试剂配比为采用 8 mL 盐酸, 4 mL 硝酸, 2 mL 氢氟酸溶解 0.25 g 样品, 测定铂、钯的回收率为 97.1%、98.7%, 相对标准偏差分别为 2.86%、1.50%, 与标准酸溶法处理堇青石基材和碳化硅基材样品所得结果相当。
关键词: 分析化学; 酸溶; 柴油颗粒过滤器(DPF); 陶瓷基材; 铂; 钯; 电感耦合等离子体质谱法
中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)04-0069-05

Influence of Digestion Methods on the Analysis of Platinum and Palladium in Different Ceramic Matrix Materials for Diesel Particulate Filters

YAO Hui, WANG Kun, WANG Yang, ZHANG Panpan, YANG Huiling, ZHANG Zhongrong
(China Automotive Technology and Research Center, Tianjin 300300, China)

Abstract: The difference in the efficiency of dissolving different ceramic matrix materials for diesel particulate filter (DPF) will lead to great deviation in the determination of platinum and palladium content in the sample. Compared with the standard acid dissolution, the alkali melting method has better dissolution efficiency for different ceramic matrix materials, but the operation stability is poor. The effects of various acids on the dissolution of an aluminum titanate matrix were investigated by orthogonal test. The optimum acid solution to dissolve a 0.25 g sample was a mixture of 8 mL hydrochloric acid and 4 mL nitric acid and 2 mL hydrofluoric acid. The recovery of platinum and palladium was 97.1% and 98.7%, and the relative standard deviations were 2.86% and 1.50%, respectively. The results obtained by this method were equivalent to those by the standard acid solution method, for the analysis of cordierite base material and silicon carbide base material.

Key words: analytical chemistry; acid digestion; diesel particulate filter(DPF); ceramic matrix material; platinum; palladium; ICP-MS

柴油颗粒过滤器(Diesel particulate filter, DPF)被广泛应用在柴油机尾气过滤中, 主要用于降低颗粒物的排放。随着排放法规对颗粒物及污染物排放的要求越来越严格, 开始在 DPF 产品上涂覆贵金属(主要是铂和钯)催化剂涂层, 在降低颗粒物的同时保证净化功效^[1]。随着轻型车排放标准^[2]的发布, 对排放提出了更严格的要求, 因此轻型车上开始装

载涂覆铂、钯涂层的 DPF, 且对 DPF 上涂覆的铂、钯含量也有要求。因此建立 DPF 中铂、钯含量的测定方法意义重大。

轻型车排放标准^[2]中没有特别规定测定 DPF 的方法, 铂、钯的测定可参照测定陶瓷催化转化器中铂、钯、铑检测标准(HJ 509-2009)^[3]进行。但由于车用陶瓷催化器多采用堇青石材料为陶瓷基材, 而

陶瓷基材 DPF 的陶瓷基体除堇青石外, 还有碳化硅、氮化硅、莫来石、莫来石/氧化锆和钛酸铝等材料^[4]。实验发现, DPF 陶瓷基材不同, 对 HJ 509-2009 标准方法测定铂和钯的结果有较大影响, 其采用的酸法溶解方式可能受陶瓷基材影响。

车用陶瓷催化转化器中铂、钯、铑贵金属的溶样方法很多, 包括酸溶法^[5]、碱熔融法^[6]、硫镍火试金法^[7]、铅试金法^[8]等。铂和钯的测定方法有分光光度法^[9]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[10]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6]、X 射线荧光光谱法(XRF)^[11]等, 其中 ICP-MS 检测限低, 灵敏度高, 已成为测定铂、钯、铑等元素的常用方法。

目前对于 DPF 中铂、钯的溶样方法探讨较少, 参考催化转化器样品的溶解和测定方法。本文采用 ICP-MS 测定铂和钯, 对比酸溶法^[3]和碱熔融法^[12]对不同陶瓷基材 DPF 的溶样效果, 选择适合不同陶瓷基材 DPF 样品的溶样方法。

1 实验

1.1 仪器及工作条件

电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦科技有限公司, 7500a 型 ICP-MS); 微波消解萃取系统(美国培安公司, MARS 6); X 射线荧光分析仪(日本株式会社堀场制作所, MESA-50K 型 XRF); 箱式电阻炉(天津市中环实验电炉有限公司, SRJX-8-13A); 超纯水系统(美国密理博公司, Milli-Q Academic 型)。

1.2 试剂和溶液

铂、钯、铟、铱单元素标准储备溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心): 1000 mg/L; 盐酸、硝酸、硫酸、硫酸为优级纯, 其它试剂为分析纯; 实验用水均为一级水。

铂、钯、铟、铱混合标准系列溶液: 使用铂、钯单元素标准储备液逐级稀释配制, 溶质为 1%(体积分数, 下同)盐酸和 5%硝酸。铟、铱内标溶液: 1.000 mg/L。氯化亚锡(SnCl_2)溶液: 1 mol/L, 将 112.8 g 溶于 150 mL 盐酸中, 加水定容于 500 mL 容量瓶。碲溶液: 10 g/L, 将 6.25 g TeO_2 溶于 150 mL 盐酸中, 加水定容于 500 mL 容量瓶。

1.3 样品溶解

目前 DPF 的陶瓷基材主要有堇青石、碳化硅、钛酸铝、氮化硅、莫来石等^[13]。实验选用应用广泛的前 3 种陶瓷基材的 DPF 样品, 其中的铂钯含量均

为各催化剂生产企业的内部定值。将 3 个 DPF 样品在 200℃烘箱烘干 2 h 后, 磨成直径小于 75 μm 的粉末。再次烘干后, 待用。

1.3.1 酸溶法

参照陶瓷催化转化器测定方法标准^[3], 称取约 0.25 g 粉末样品放入消解罐中, 加入 6 mL 盐酸, 4 mL 硝酸, 6 mL 氢氟酸, 放入微波消解仪中, 经 20 min 升温至 200℃, 在此温度下消解 30 min。消解完毕后取出转移至坩埚中, 在 270℃电热板上加热至近干赶除酸, 加入 10 mL 王水回流 1.5 h, 定容至 50 mL, 取 2~5 mL 定容至 10 mL 容量瓶, 得到待测试液。

1.3.2 碱熔融法

参照金属催化转化器测定方法标准^[12], 称取约 0.5 g 粉末样品放入刚玉坩埚, 加入 5 g 过氧化钠, 放入马弗炉中, 在 770℃进行碱熔融并保持 30 min, 冷却后取出坩埚放入 500 mL 烧杯中, 加入 200 mL (1+1)盐酸溶解碱熔融物, 冲洗出坩埚, 加入 2 mL 氟硼酸(HBF_4)、10 mL 碲溶液, 在 300℃电热板上加热至沸腾后, 加入 10 mL 氯化亚锡溶液, 再沸腾 30 min 后取下冷却。冷却后用溶剂过滤器过滤, 将沉淀物与滤膜转移至原烧杯中加入 10 mL 王水溶解并定容至 50 mL, 取 1~2.5 mL 定容至 10 mL 容量瓶得到待测试液。

1.4 ICP-MS 测定

参考此前的方法^[6], 用 ICP-MS 测定待测试液浓度, 得到样品中铂和钯含量。

2 结果与讨论

2.1 酸溶法及碱熔融法对比

采用酸溶法及碱熔融法均可将 3 种样品溶解。将酸溶法和碱熔融法得到的试液用 ICP-MS 测定, 并以测定值除以参照值, 计算得到铂和钯的回收率, 结果如表 1 所列。

表 1 酸溶法及碱熔融法对铂和钯回收率的影响

溶样方法	钛酸铝基材		碳化硅基材		堇青石基材	
	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd
酸溶法	94.4	90.3	101.0	100.8	101.9	98.9
碱熔融法	95.4	96.4	97.5	97.8	97.5	91.8

从表 1 可以看出，标准酸溶法适用于堇青石及碳化硅基材，铂、钯测定的回收率为 98%~102%。但对于以钛酸铝为陶瓷基材 DPF 样品，2 种方法对铂回收率影响不大，但酸溶后钯的回收率仅为 90.3%，而碱熔融后钯回收率达 96.4%，碱熔融溶样效果更好。考虑到碱熔融法操作繁琐，批量性重复性差，容易发生坩埚炸裂。故仍然寻求优化条件，以酸溶法溶解钛酸铝基材 DPF 样品。

2.2 酸溶法优化试验

2.2.1 样品成分分析

将粉末样品压片，用 X 射线荧光分析仪^[14]对钛酸铝、堇青石和碳化硅 3 种陶瓷基材的 DPF 样品进行成分分析。碳化硅样品中的碳元素及堇青石样品中的镁元素虽为主体元素，由于 XRF 对于小分子量元素检测误差大，故不列入比较。其余元素对比结果列于表 2。

表 2 元素成分分析

Tab.2 Elemental composition analysis / (mg/g)

元素	钛酸铝基材	碳化硅基材	堇青石基材
Al	453.5	未检出	464.4
Si	289.3	410.3	265.2
Ti	244.2	0.2	5.1
V	3.1	0.1	0.1
Zr	5.1	1.0	0.6
Ba	0.5	未检出	未检出
La	3.0	未检出	未检出
Ce	0.8	0.1	10.7
Pr	未检出	0.2	0.4

由表 2 数据可见，3 类样品中钛和铝含量差别明显：钛酸铝基材样品中有较高含量的钛和铝，碳化硅基材几乎含不钛、铝元素，堇青石基材样品中钛含量很低。

2.2.2 酸溶法正交优化试验

测定的目标元素铂溶于王水，钯溶于王水和浓硫酸^[15]；而磷酸溶解铝炉渣、钛炉渣效果较好^[16-17]。选取盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸和磷酸 5 种酸对钛酸铝为陶瓷基材的 DPF 进行正交试验，考察不同试剂比对酸溶效果的影响。设计的正交试验 L₁₆(4⁵) 因素水平列于表 3，试验方案及对测定结果的分析见表 4~6。

表 3 正交试验因素水平表

Tab.3 Factors and levels of the orthogonal experiment /mL

水平	HCl	HNO ₃	HF	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
1	2.0	1.0	0.0	0.0	0.0
2	4.0	2.0	2.0	0.5	0.5
3	6.0	4.0	4.0	1.0	1.0
4	8.0	6.0	6.0	1.5	1.5

表 4 L₁₆(4⁵)正交试验方案及结果

Tab.4 The schemes and results of the orthogonal experiment L₁₆(4⁵)

No.	HCl/	HNO ₃ /	HF/	H ₂ SO ₄ /	H ₃ PO ₄ /	回收率/%	
	mL	mL	mL	mL	mL	Pt	Pd
1	2.0	1.0	0.0	0.0	0.0	86.9	91.6
2	2.0	2.0	2.0	0.5	0.5	93.2	95.8
3	2.0	4.0	4.0	1.0	1.0	87.5	96.4
4	2.0	6.0	6.0	1.5	1.5	84.6	90.1
5	4.0	1.0	2.0	1.0	1.5	93.8	96.3
6	4.0	2.0	0.0	1.5	1.0	92.5	94.1
7	4.0	4.0	6.0	0.0	0.5	90.7	93.7
8	4.0	6.0	4.0	0.5	0.0	92.5	97.7
9	6.0	1.0	4.0	1.5	0.5	88.9	98.9
10	6.0	2.0	6.0	1.0	0.0	91.2	94.5
11	6.0	4.0	0.0	0.5	1.5	94.9	93.4
12	6.0	6.0	2.0	0.0	1.0	95.2	99.7
13	8.0	1.0	6.0	0.5	1.0	92.0	96.4
14	8.0	2.0	4.0	0.0	1.5	98.2	96.7
15	8.0	4.0	2.0	1.5	0.0	98.9	100.6
16	8.0	6.0	0.0	1.0	0.5	96.3	97.9
水平 1	88.05		94.25				
水平 2	92.38		98.10				
水平 3	92.55		97.43				
水平 4	96.35		93.68				
极差	8.30		4.43				

表 5 铂方差分析表

Tab.5 Pt analysis of variance

因素	偏差平方和	F 比	显著性
HCl	138.12	59.23	✓
HNO ₃	25.18	10.80	
HF	65.60	28.13	
H ₂ SO ₄	8.35	3.58	
H ₃ PO ₄	2.33	误差	

表 6 钯方差分析表

Tab.6 Pd analysis of variance

因素	偏差平方和	F 比	显著性
HCl	42.41	28.91	
HNO ₃	2.45	1.67	
HF	59.33	40.44	✓
H ₂ SO ₄	1.47	误差	
H ₃ PO ₄	16.81	11.46	

根据 F 检验法, 置信度为 99%, 自由度为 3, 本试验的 F 临界值 $F_{0.01}(3,3)=29.46$, 当任意两因素偏差平方和之比(即 F 比)大于 29.46 时, 偏差平方和大的因素即为显著因素。根据表 5、6, 对铂的溶解, 盐酸用量为显著因素, 对钯则氢氟酸用量为显著因素。对照正交分析表 4, 发现盐酸用量为 8 mL 时, 铂的测定回收率最佳, 氢氟酸用量为 2 mL 时, 钯的测定回收率最佳。

实验中发现, 加入磷酸后, 溶液呈絮状乳白色, 对于分析不利, 且正交试验结果表明磷酸加入量对测定回收率并无显著影响。同样, 硫酸对测定回收率也并无明显影响。因此确定对于钛酸铝陶瓷基材样品的最佳酸溶试剂配比条件为: 盐酸用量 8 mL、硝酸用量 4 mL、氢氟酸用量 2 mL。

2.3 准确度验证

分别称取 0.2500 g 堇青石基材样品和碳化硅基材样品各 7 个平行样, 采用 HJ 509 标准^[3]的酸配比方法进行消解。同样称取 0.2500 g 钛酸铝基材平行样品 7 个, 采用正交试验确定的酸溶试剂配比进行消解, 测定铂钯的含量, 结果如表 7 所列。

表 7 准确度测定结果

编号	/(mg/g)					
	钛酸铝基材		碳化硅基材		堇青石基材	
	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd
1	0.0889	0.0238	0.1799	0.0438	0.3457	0.1121
2	0.0896	0.0231	0.1787	0.0435	0.3509	0.1125
3	0.0944	0.0236	0.1821	0.0458	0.3455	0.1136
4	0.0899	0.0237	0.1794	0.0439	0.3421	0.1188
5	0.0958	0.0233	0.1814	0.0455	0.3414	0.1157
6	0.093	0.0232	0.1794	0.0439	0.3402	0.1105
7	0.0916	0.0228	0.1804	0.0422	0.3495	0.1135
平均值	0.0919	0.0234	0.1802	0.0441	0.3450	0.1138
定值	0.0946	0.0237	0.1796	0.0449	0.3420	0.1155
RSD/%	2.86	1.50	0.67	2.78	1.18	2.38
收率/%	97.1	98.7	100.3	98.2	100.9	98.5

由表 7 可见, 采用优化酸溶配比溶解钛酸铝基材 DPF 样品中的铂、钯, 其回收率分别为 97.1%、98.7%, 相对标准偏差(RSD)均小于 3%。方法准确度与采用与标准酸溶法溶解后测定碳化硅基材和堇青石基材样品相当。

3 结论

1) 采用酸溶法溶解不同陶瓷基材柴油颗粒过滤器(DPF)时, 由于钛酸铝基材的铝、钛含量高, 比堇青石基材和碳化硅基材难消解。在酸溶法效果不佳的情况下, 采用碱熔法可以较好消解钛酸铝基材样品, 但存在操作繁琐, 结果稳定性差的不足。

2) 采用不同配比的盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸和磷酸, 对钛酸铝基材的酸溶进行正交优化试验。结果表明, 盐酸和氢氟酸分别是铂和钯的显著性影响因素, 硫酸和磷酸不能提高贵金属测定回收率。优化得到的酸溶条件为: 用 8 mL 盐酸、4 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸溶解 0.25 g 样品。

3) 对比测定结果表明, 优化酸溶方法测定钛酸铝基材样品中铂、钯的回收率分别为 97.1%、98.7%, 相对标准偏差分别为 2.86%和 1.50%。与标准酸溶法溶解堇青石基材和碳化硅基材所得测定相当。

参考文献:

- [1] 冯谦, 楼狄明, 谭丕强, 等. 催化型 DPF 对车用柴油机气态污染物的影响研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(12): 1513-1521.
FENG Q, LOU D M, TAN P Q, et al. Effect of catalyzed diesel particulate filter on gaseous emissions from automobile diesel engine[J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2014, 42(12): 1513-1521.
- [2] 中国汽车技术研究中心, 中国环境科学研究院. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段): GB 18352.6-2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
China Automotive Technology and Research Center, Chinese Research Academy of Environmental Sciences. Limits and measurement methods for emissions from light-duty vehicles(CHINA6): GB 18352.6-2016[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016.
- [3] 中国汽车技术研究中心. 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: HJ 509-2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
China Automotive Technology and Research Center.

- Determination of platinum, palladium and rhodium loading in the vehicles- used ceramic catalytic converters inductive coupled plasma-optical emission spectrometry and inductive coupled plasma-mass spectrometry[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009.
- [4] POMEROY M J, SULLIVAN D O, HAMPSHIRE S, et al. Degradation resistance of cordierite diesel particulate filters to diesel fuel ash deposits[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(2): 746-753.
- [5] 姚慧, 苏丽, 陈翠萍, 等. 电感耦合等离子体制谱法测定车用陶瓷催化转化器中贵金属元素含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2013, 49(11): 1312-1317.
YAO H, SU L, CHEN C P, et al. ICP-MS determination of noble metal elements in car-use ceramic catalytic converters[J]. *Physical testing and chemical analysis part B: chemical analysis*, 2013, 49(11): 1312-1317.
- [6] 姚慧, 张仲荣, 高俊华. 电感耦合等离子体质谱法测定车用金属催化剂中铂钯铑[J]. *冶金分析*, 2013, 33(12): 8-12.
YAO H, ZHANG Z R, GAO J H. Determination of platinum, palladium, rhodium in motor metal catalyst by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical analysis*, 2013, 33(12): 8-12.
- [7] 游刚, 方卫, 李青, 等. 失效汽车催化剂中铂钯铑富集方法探讨[J]. *冶金分析*, 2016, 36(5): 7-11.
YOU G, FANG W, LI Q, et al. Study on enrichment method of platinum, palladium and rhodium in spent auto-catalysts[J]. *Metallurgical analysis*, 2016, 36(5): 7-11.
- [8] 陈小兰, 朱嘉斌, 刘天平, 等. 铅试金富集-ICP-AES测定催化剂及含铑废水中的铑[J]. *贵金属*, 2012, 33(3): 39-41.
CHEN X L, ZHU J B, LIU T P, et al. Determination of rhodium in catalysts and in waste water by fire assay-ICP-AES measurement[J]. *Precious metals*, 2012, 33(3): 39-41.
- [9] 薛光, 鄂旭然, 刘永明. 微波封闭溶样分光光度法测定催化剂中的铂[J]. *黄金*, 2014, 35(2): 70-72.
XUE G, WU X R, LIU Y M. Determination of platinum in catalysts by microwave sealed dissolution spectrophotometry[J]. *Gold*, 2014, 35(2): 70-72.
- [10] 谭文进, 贺小塘, 肖雄, 等. ICP-AES 法测定废催化剂不溶渣中的铂、钯和铑[J]. *贵金属*, 2015, 36(3): 72-77.
TAN W J, HE X T, XIAO X, et al. Determination of platinum, palladium and rhodium contents in insoluble slag of spent catalysts by ICP-AES[J]. *Precious metals*, 2015, 36(3): 72-77.
- [11] 徐文松, 尤静林, 王小欢. 便携式 X 射线荧光光谱测定车用三元催化剂中铂钯铑[J]. *冶金分析*, 2014, 34(3): 30-34.
XU W S, YOU J L, WANG X H. Determination of platinum, palladium and rhodium in vehicle-used ternary catalyst by portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Metallurgical analysis*, 2014, 34(3): 30-34.
- [12] 中国汽车技术研究中心. 金属催化转化器中铂、钯、铑含量的测定方法: QC-T 968-2014[S]. 北京: 中国计划出版社, 2014.
China Automotive Technology and Research Center. Determination methods of platinum, palladium and rhodium contents in metallic catalytic converters: QC-T 968-2014[S]. Beijing: China Planning Press, 2014.
- [13] 郭秀丽, 贾卫平, 亓占丰. 柴油机 DPF 过滤材料研究现状及发展趋势[J]. *小型内燃机与摩托车*, 2013, 42(5): 82-85.
GUO X L, JIA W P, QI Z F. Present status and development trend of the exhaust particulate filter for diesel vehicles[J]. *Small internal combustion engine and motorcycle*, 2013, 42(5): 82-85.
- [14] 程泽, 刘晓光, 谭玉娟, 等. X 射线荧光光谱法测定矿物中轻重稀土[J]. *岩矿测试*, 2005, 24(1): 79-80.
CHENG Z, LIU X G, TAN Y J, et al. Determination of light heavy rare earth elements in minerals by X ray fluorescence spectrometry[J]. *Rock and mineral analysis*, 2005, 24(1): 79-80.
- [15] RAO C R M, REDDI G S. Platinum group metals (PGM): occurrence, use and recent trends in their determination[J]. *Trends in analytical chemistry*, 2000, 19(9): 565-586.
- [16] 仲斌年. 酸浸法处理钛资源制备高品位钛渣的应用基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013: 8-16.
ZHONG B N. Study on the application of titanium resources in the preparation of high grade titanium slag by acid leaching[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013: 8-16.
- [17] 李锐. 含钛高炉渣的选择性分离[D]. 沈阳: 东北大学, 2013: 65-68.
LI R. The selective separation of the blast furnace slag containing titanium[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013: 65-68.