

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 509-2009

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

**Determination of Platinum, Palladium and Rhodium loading in the
vehicle-used ceramic catalytic converters**

**Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry and
Inductive Coupled Plasma – Mass Spectrometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-11-03 发布

2010-01-01 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器设备.....	2
7 试样制备.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算.....	6
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和控制.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，防治机动车排放污染，规范车用陶瓷催化转化器中铂（Pt）、钯（Pd）、铑（Rh）含量的测定方法，制定本标准。

本标准规定了机动车用催化转化器陶瓷载体上 Pt、Pd、Rh 含量的电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）和电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）测定方法。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国汽车技术研究中心、天津索克汽车试验有限公司。

本标准参加单位：中国环境科学研究院、昆明贵研催化剂有限责任公司、巴斯夫催化剂（上海）有限公司、庄信万丰（上海）化工有限公司、优美科汽车催化剂（苏州）有限公司、无锡威孚环保催化剂有限公司、东京滤器（苏州）有限公司。

本标准环境保护部 2009 年 11 月 3 日批准。

本标准自 2010 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

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

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。

1 适用范围

本标准规定了机动车用陶瓷催化转化器中贵金属铂（Pt）、钯（Pd）、铑（Rh）含量的电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）和电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）的测定方法。

本标准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 含量的测定。

称取 1g 样品消解定容至 100mL 时，ICP-OES 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 $\mu\text{g/g}$ 。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款，凡是不注日期的引用文件，其有效版本均适用于本标准。

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水的规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则

GB/T 18881 汽油车排气净化催化剂

YS/T 371 贵金属合金化学分析方法总则及一般规定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

标准溶液 standard solution

由用于制备该溶液的物质而准确知道某种元素、离子、化合物或基团浓度可溯源的溶液。

3.2

试样 test sample

由实验室样品制备的，从中抽取试料的样品。

3.3

试料 test portion

从试样中取得的（如试样与实验室样品两者相同，则从实验室样品中取得），并用以进行检验或观测的一定量的物料。

4 方法原理

催化转化器中 Pt、Pd、Rh 含量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；试液分析采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪或电感耦合等离子体质谱仪，测定试液中 Pt、Pd、Rh 元素的含量。

4.1 ICP-OES 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。

4.2 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。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯化学试剂。

- 5.1 氩气：高纯气（纯度不低于 99.99%），用作仪器工作气体。
- 5.2 盐酸（HCl）： $\rho = 1.19\text{g/mL}$ 。
- 5.3 硝酸（HNO₃）： $\rho = 1.42\text{g/mL}$ 。
- 5.4 氢氟酸（HF）： $\rho = 1.49\text{g/mL}$ 。
- 5.5 高氯酸（HClO₄）： $\rho = 1.68\text{g/mL}$ 。
- 5.6 王水：三单位体积的盐酸（5.2）与一单位体积的硝酸（5.3）混合。用时现配。
- 5.7 硝酸溶液（1+19）：一单位体积的硝酸（5.3）与十九单位体积的纯水（5.9）混合。
- 5.8 硝酸溶液（1+99）：一单位体积的硝酸（5.3）与九十九单位体积的纯水（5.9）混合。
- 5.9 纯水：GB/T 6682，一级。
- 5.10 标准贮备液：各分析元素标准储备液配制依据 YS/T 371 中附录 A4.1 中的规定，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。

6 仪器和设备

6.1 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。

6.2 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。

6.3 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： $\leq 0.1\%$ 。

6.4 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： $\leq \pm 0.1\text{amu}/24\text{h}$ 。

6.5 分析天平

分度值： $\leq 0.1\text{mg}$ 。

6.6 电子天平

分度值： $\leq 0.01\text{g}$ 。

6.7 电加热板

6.8 微波消解器（如适用）

6.9 一般实验室常用仪器

7 试样制备

试样制备的原则应依据 GB/T 6679 的规定，包括 7.1~7.5 条的内容。试样制备过程中应防止样品交叉污染。

7.1 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，样品的外观质量应符合 GB/T 18881 表 3 中的规定。

7.2 干燥载体

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

7.3 称量载体质量

将催化转化器载体在电子天平（6.6）上称重，数值精确到 0.01g 。

7.4 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 0.0001g 。再按照纸的质量同纸的面积成正比的关系，计算出载体的横截面积的平均值，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。

7.5 破碎研磨并缩分样品

将样品破碎至粒径 1mm 左右，用分样器（6.1）一次或多次将全部样品缩分至 80mL 左

右，再使用研磨器（6.2）研磨成粒径小于 0.075mm 的粉末。

8 分析步骤

8.1 试液的制备

8.1.1 待测液的制备

做两份以上试料的平行测定，取其平均值。

8.1.1.1 称料

用分析天平（6.5）称取 1g 试料，精确到 0.0001g。

8.1.1.2 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（5.2），4mL HNO₃（5.3），6mL HF（5.4），1mL HClO₄（5.5）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，并蒸至内容物呈粘稠状，用少量水冲洗坩埚盖和内壁，再加入王水（5.6）约 10mL 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（5.9）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 6mL HCl（5.2），4mL HNO₃（5.3），6mL HF（5.4）后，于 200℃左右密封消解。

冷却 10~15min 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粘稠状，用少量水冲洗坩埚内壁后，再加入王水（5.6）约 10mL 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（5.9）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。

8.1.2 程序空白试液的制备

不加试料，按 8.1.1.2 给出的步骤和试剂，制备程序空白试液。每批样品制备至少 1 个程序空白试液。

8.1.3 标准溶液的制备

用硝酸溶液（5.8）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。

8.2 仪器校准与分析条件设定

8.2.1 ICP-OES 方法

8.2.1.1 仪器校准

根据仪器使用说明书，对仪器进行校准。进入波长校正界面，将样品管插入波长校正液中，等待 1~2min 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。

8.2.1.2 分析条件

根据仪器使用说明书，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

8.2.2 ICP-MS 方法

8.2.2.1 仪器校准

根据仪器使用说明书，对仪器进行校准。进入调谐界面，将样品管插入调谐液中，等待 1~2min 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±30% 内。

8.2.2.2 分析条件

8.2.2.2.1 根据仪器使用说明书，分别设定 Pt、Pd、Rh 的定量分析条件。其中 Pt、Pd、Rh 元素的质量数宜选择表 2 中的数值。

表 2 测定元素质量数

元素	质量数
Pt	195
Pd	105
Rh	103

8.2.2.2.2 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。

8.3 建立标准曲线

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。

8.4 程序空白试液分析

用硝酸溶液（5.7）清洗系统至少 2min 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。

8.5 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。

9 结果计算

催化转化器单位体积载体上 Pt、Pd、Rh 的含量按公式 (1) 计算，计算结果按 GB/T 8170 中的规定修约至四位有效数字：

$$\rho_i = \frac{10^{-6} \times \rho_i' \times v \times S \times m}{W \times V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_i ——催化转化器单位体积载体上各贵金属元素 i 的含量，单位为克每升 (g/L)，i=Pt、Pd、Rh；

ρ_i' ——试液中被测元素 i 的浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

v ——试料定容体积，单位为升 (L)；

S ——稀释倍数；

m ——催化转化器载体的质量，单位为克 (g)；

W ——试料质量，单位为克 (g)；

V ——载体体积，单位为升 (L)。

10 精密度和准确度

10.1 ICP-OES 方法

六个实验室对含有 Pt、Pd、Rh 的统一样品进行了测定，排除离群值后的精密度如表 3 所示：

表 3 ICP-OES 方法的精密度 单位为%

元素	Pt	Pd	Rh
室内相对标准偏差	4.0	1.3	2.7
室间相对标准偏差	16.0	2.0	13.3
重复性限 (r)	9	32	9
再现性限 (R)	33	52	36

六个实验室对含有 Pt、Pd、Rh，899 $\mu\text{g/g}$ 、874.9 $\mu\text{g/g}$ 、188.6 $\mu\text{g/g}$ 的统一样品进行了测定，排除离群值后的准确度如表 4 所示：

表 4 ICP-OES 方法的准确度 单位为%

元素	Pt	Pd	Rh
相对误差	-3.0	-0.94	5.3
相对误差最终值	-3.0 \pm 4.3	-0.94 \pm 5.2	5.3 \pm 27.7

10.2 ICP-MS 方法

五个实验室对含有 Pt、Pd、Rh 的统一样品进行了测定，排除离群值后的精密度如表 5 所示：

表 5 ICP-MS 方法的精密度 单位为%

元素	Pt	Pd	Rh
室内相对标准偏差	2.0	0.2	2.4
室间相对标准偏差	7.7	0.5	1.4
重复性限 (r)	19	17	33
再现性限 (R)	64	36	34

五个实验室对含有 Pt、Pd、Rh，287.3 $\mu\text{g/g}$ 、2520 $\mu\text{g/g}$ 、445.0 $\mu\text{g/g}$ 的统一样品进行了测定，排除离群值后的准确度如表 6 所示：

表 6 ICP-MS 方法的准确度 单位为%

元素	Pt	Pd	Rh
相对误差	1.4	0.67	-1.8
相对误差最终值	1.4 \pm 4.9	0.67 \pm 0.92	-1.8 \pm 2.8

11 质量保证和控制

11.1 采用间隔插入测定相应的自制控制标准样品（如有国家级或行业级标准样品时，应首先使用）以及平行样分析，监控准确度和精密度以保证和控制分析质量。对标准样品分析的准确度应不大于 10%。如没有类似的标准物质，应采用标准加入法控制。

11.2 平行样之间的检测结果的相对偏差应小于 2%，否则应重新检验。

11.3 遇到新的或者异常样品基体时，应按以下方式检验：

11.3.1 逐级稀释

如果被分析物浓度过高，应进行逐级稀释。（稀释后，最低浓度应至少为方法检出限的 10 倍）。稀释后的分析结果与稀释前的分析结果的相对偏差不应超过 $\pm 1\%$ 。

11.3.2 基体加标

将一定量的被分析物的标准溶液加入到试料中一同进行试液的制备，或直接加入到消解处理后的试液中一同进行稀释定容，回收值应分别在已知值的 94%~106%和 97%~103%之间。加标量必须符合以下规定：加标量应尽量与样品中相应待测物质含量相等或相近，不得大于样品中相同待测物质含量 3 倍。

11.4 每分析 10 个试液后和全部分析结束时，插入一个标准空白溶液（硝酸溶液（5.8））和一个标准溶液，监控标准曲线的漂移情况。

11.5 内标响应：分析者应监控整个样品分析过程中的内标响应以及内标与各分析元素信号响应的比值。这些信息可用于检查由于以下原因引起的问题：质量漂移、加入内标引起的错误或由于样品中的背景引起个别内标浓度增加。任何一种内标的绝对响应值的偏差都不能超过标准空白溶液中最初响应的 60-125%。如果超过此偏差，应用硝酸溶液（5.7）清洗系统，并监控标准空白溶液的响应值。如果响应值又超出监控限，中止样品分析并查明漂移原因。