

火焰原子吸收光谱法测定汽车尾气催化剂中 Pd 的研究

魏笑峰¹, 蔡国辉¹, 肖益鸿¹, 詹瑛瑛¹, 谢增鸿², 魏可镁^{1*}

1. 福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福建 福州 350002

2. 福州大学化学化工学院, 福建 福州 350002

摘要 研究了火焰原子吸收光谱法测定汽车尾气净化催化剂中的贵金属 Pd。对测试条件和共存元素的干扰进行了研究。采用 H₂O₂ + HCl 溶解催化剂, 在基体元素共存的条件下, 直接测定催化剂中的 Pd。方法线性范围为 0.1~15 μg · mL⁻¹, 检测限为 0.029 μg · mL⁻¹, 相对标准偏差(RSD)在 0.8%~2.5%之间, 加标回收率为 99.6%~101.2%。方法简便, 快速, 准确, 满足催化剂测试要求。

关键词 钯; 火焰原子吸收光谱法; 汽车尾气催化剂

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3409-03

引言

随着汽车保有量的增长, 汽车尾气的排放给人类带来了严重的污染, 而治理汽车尾气污染最有效的方法之一, 就是在汽车的排气管后面装配催化净化器, 把尾气中有害成分 CO, NO_x, HC 转化为无毒的 CO₂, N₂, H₂O, 达到净化效果^[1]。汽车尾气催化剂中的活性组分主要是贵金属中的 Pt, Pd 和 Rh, 由于其资源贫乏, 且消耗的量逐日剧增。因此, 催化剂中贵金属含量的准确测定在催化剂的研制、生产、产品的检验及其贵金属的再生回收中显得尤其重要。

针对汽车尾气净化催化剂中 Pd 的分析方法主要有分光光度法^[2]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[3]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[4]、高效液相色谱法^[5, 6]。然而, 采用分光光度法测试时, 由于催化剂样品同时含有性质与 Pd 相似的贵金属 Pt 和 Rh, 使得该方法的选择性很差, 实验需经前处理进行分离, 程序繁琐; ICP-AES 和 ICP-MS 仪器设备昂贵, 难普及; 而 HPLC 有效的衍生试剂不易获得, 且需用到有毒有机试剂作为流动相。原子吸收光谱法(AAS)具有快速、灵敏、准确、选择性好和操作简便等优点。本文将催化剂用 H₂O₂ + HCl 溶出后, 采用火焰原子吸收光谱法直接测定 Pd, 基体元素不干扰。本方法简便、快速、准确度和精密度均令人满意。已用于实际样品检测。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

SpectrAA-220 型原子吸收分光光度计(美国 Varian 公司); Pd 空心阴极灯(北京真空仪表厂); DHG-9023A 电热鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

浓 HCl(分析纯, ρ=1.18 g · mL⁻¹, 上海三鹰化学试剂厂); H₂O₂(分析纯, 30%, 无锡市灵达化工试剂公司); Pd(分析纯, 上海化学试剂站中心化工厂)。钯标准储备溶液: 1 000.0 μg · mL⁻¹, 取 1.000 g 分析纯的 Pd 于 250 mL 烧杯中用王水(盐酸和硝酸按照体积比 3:1 配制)溶解, 缓慢蒸至快干, 然后加浓盐酸缓慢蒸至将干, 最后定容于 1 000 mL 容量瓶中(含 10% HCl)。

Pd 标准工作溶液: 50 μg · mL⁻¹, 用钯标准储备溶液稀释而成(含 10% HCl)。

除注明外, 其余试剂均为分析纯。实验用水均为去离子水(电阻率 ≥ 10 MΩ · cm)。

1.2 仪器工作条件

波长 247.6 nm, 狭缝宽 0.2 nm, 灯电流 5 mA, 燃烧头高度 10.0 mm, 氩灯开, 空气压力 0.28 MPa, 乙炔压力 0.075 MPa。

1.3 样品处理方法^[7]

称取研细的催化剂 1~2 g(精确到 0.000 1 g)于聚四氟乙烯压力罐中, 加 15 mL 浓 HCl 和 3 mL 过氧化氢, 立即盖上罐内盖, 旋紧外盖, 放入烘箱中于 150 °C 加热溶解 8 h。取出压力罐, 冷却至室温, 旋开罐盖, 将溶液洗入 200 mL 烧杯中, 烧杯置于电炉盘上煮沸除去氯气, 溶液滤入 100 mL 容量瓶中, 加入 20 mL HCl(1:1), 用水稀至刻度, 混匀。

收稿日期: 2008-12-12, 修订日期: 2009-03-16

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAE08B01)资助

作者简介: 魏笑峰, 女, 1976 年生, 福州大学化肥催化剂国家工程研究中心在职博士研究生 e-mail: xfwei316@fzu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: wei@fzu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 盐酸浓度的影响

实验考查了 HCl 含量对 Pd 吸光度的影响, 结果如图 1 所示。

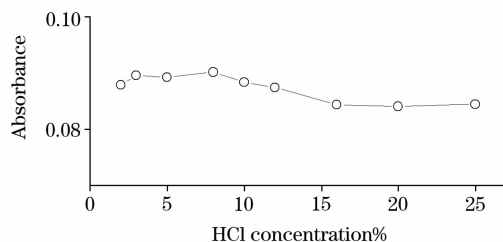


Fig. 1 Effect of the concentration of HCl on the analytical signal of palladium ($c_{Pd} = 2.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

从图 1 可以看出, HCl 含量在 2~10% 之间, Pd 的吸收值基本不变, 而 HCl 含量在 10%~25% 区间, Pd 的吸收值随着 HCl 含量增加缓慢下降, 并趋于稳定。又由于钯离子在水溶液中会发生水解反应, 所以实验选在 5% HCl 介质下测定 Pd, 以抑制钯离子的水解, 同时又能获得较高的吸收值。

2.2 工作曲线和回归方程

以 $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Pd 标准溶液配制 Pd 的标准系列浓度, 测定吸光度, 可得线性范围为 $0.1 \sim 15 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

实验配制 0, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液作为标准工作溶液, 测定吸光度。以空白溶液和 Pd 标准溶液交替测量吸光度 11 次, 然后对测得的实验数据进行处理, 以 3 倍信噪比 ($S/N=3$) 计算检出限, 实验结果见表 1 和图 2。

表 1 和图 2 的回归方程和相关系数表明, 在标准溶液工

Table 1 Linear regression equation, correlation coefficient, linear concentration range and detection limit

| 标准曲线 | R^2 | 线性范围 / $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ | 检测限 / $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ |
|------------------------|--------|--|---|
| $A = 0.0437x + 0.0027$ | 0.9999 | 0.1~15 | 0.029 |

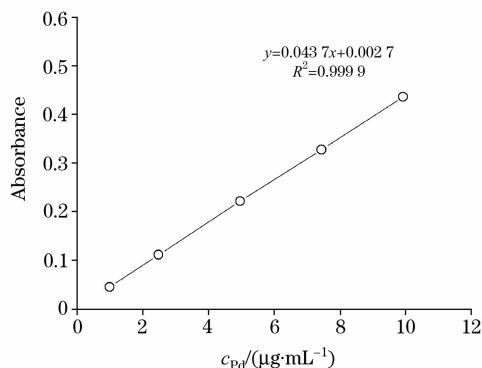


Fig. 2 Standard curves and linear regression equation of Pd

作范围内测定 Pd, 具有良好的工作线性关系。

2.3 共存离子的干扰

考查了催化剂中共存元素 Al, Ce, Zr, Mg, Ni, Fe, La, Pt 和 Rh 对 Pd 测定的影响。实验分别加入 500 倍于 Pd 浓度的 Al, 200 倍的 Ce, Zr, Mg, Ni, Fe 和 La, 30 倍的 Pt 和 Rh, 结果表明这些元素对 Pd 的测定均不产生干扰。

2.4 催化剂模拟液中 Pd 的回收率实验

取未添加 Pd 的催化剂按实验方法 1.3 节处理样品, 然后在溶解液中加入一定量的 Pd 标准溶液, 配制成含钯催化剂模拟液, 实验采用工作曲线法直接进行 Pd 的测试。实验结果见表 2。

Table 2 Recovery assay results of Pd in the synthesis sample

| 模拟样 | Pd 添加量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | Pd 测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | Pd 平均测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | 回收率/% |
|-----|---|---|---|-------|
| a | 0.992 | 0.993, 0.992, 0.990, 0.988, 0.989 | 0.990 | 99.8 |
| b | 1.55 | 1.62, 1.63, 1.56, 1.54, 1.60 | 1.59 | 102.6 |

Table 3 Determination of palladium in automobile exhaust catalyst

| 催化剂 厂家 | 测定值 / $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | RSD /% | 加标量 / $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | 加标测定值 / $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | 回收率 /% |
|-----------|--|-----------|--|--|-----------|
| A | 1.122 | 0.8 | 0.774 | 1.889 | 99.6 |
| B | 1.698 | 1.7 | 0.774 | 2.495 | 100.9 |
| C | 1.245 | 2.5 | 0.774 | 2.044 | 101.2 |

从表 2 可知: 在基体元素共存的条件下直接测试 Pd 的回收率结果满意。

2.5 催化剂样品 Pd 的测定

按 1.3 节预处理样品, 直接测定三个不同厂家生产的催

化剂中的 Pd, 实验结果见表 3。

从表 3 可看出催化剂样品 Pd 测定的平均回收率结果满意。

3 小结

在基体元素共存的条件下, 采用火焰原子吸收光谱法直接测定汽车尾气催化剂中的 Pd, 共存元素不干扰, 方法简便、快速, 准确度和精密度均令人满意, 可用于实际样品检测。

参 考 文 献

- [1] Heck R M, Farrauto R J. *Applied Catalysis A*, 2001, 221: 443.
- [2] LI Zhen-ya, MA Yuan, HONG Ying, et al(李振亚, 马 媛, 洪 英, 等). *Precious Metals(贵金属)*, 2001, 22(2): 28.
- [3] LI Tian-rui, LI Hua(李天瑞, 李 华). *Hunan Metallurgy(湖南冶金)*, 1996, (4): 55.
- [4] Beary E S, Paulsen P J. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(18): 3193.
- [5] SI Yun-sen, HU Qiu-fen, ZHU Li-ya, et al(司云森, 胡秋芬, 朱利亚, 等). *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验-化学分册)*, 2005, 41(3): 162.
- [6] GAO Xiao-yin, WU Xian-hua, ZHU Li-ya, et al(高小茵, 吴献花, 朱利亚, 等). *Precious Metals(贵金属)*, 2005, 26(2): 42.
- [7] WEI Xiao-feng, ZHAN Ying-ying, YU Xiu-jin, et al(魏笑峰, 詹瑛瑛, 俞秀金, 等). *Journal of Fuzhou University(Natural Science)(福州大学学报·自然科学版)*, 2007, 35(1): 126.

Determination of Palladium in Automobile Exhaust Catalysts by FAAS Method

WEI Xiao-feng¹, CAI Guo-hui¹, XIAO Yi-hong¹, ZHAN Ying-ying¹, XIE Zeng-hong², WEI Ke-mei^{1*}

1. National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract Palladium in automotive exhaust catalyst was determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The analytical conditions and the coexisting elements interference were studied. The catalyst was dissolved by the mixture of H_2O_2 and HCl. Pd in the solution was directly determined by FAAS method. The linearity of working curve ranges from 0.1 to $15 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; the detection limit is $0.029 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; the relative standard deviation (RSD) range is from 0.8% to 2.5%; and the recovery rate range is from 99.6% to 101.2%. It is a simple and convenient method for accurate analysis of Pd in the exhaust catalysts.

Keywords Palladium; Flame atomic absorption spectrometry; Automobile exhaust catalysts

(Received Dec. 12, 2008; accepted Mar. 16, 2009)

* Corresponding author