|  |
| --- |
|  |
| **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** |
| **编制说明** |
| **（预审稿）**  **2019年4月** |

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

**编制说明**

1. **工作简况**

**1.1 任务来源**

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等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[1]。有本单位的硕士论文[2]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[3]。到目前为止，对机动车转化器中稀土等助剂元素的检测还没有相应的国家/行业标准。因此，尽快制定机动车转化器中稀土等助剂元素检测的国家标准，是十分重要和迫切的。

为此，贵研铂业股份有限公司提交了相关建议书。2017年1月国家标准委以国标委综合〔2016〕76号文下达该标准的制订任务，项目起止时间为2017年～2019年，国家标准计划号为20161680-T-610。技术归口单位为全国有色金属标准技术委员会，起草单位为贵研铂业股份有限公司、贵研检测科技（云南）有限公司。接到标准制订任务后，根据任务落实会会议精神，组建了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定机动车尾气净化器中助剂元素分析方法的标准起草小组，主要由贵研铂业股份有限公司检测中心技术人员组成。

本标准第一验证单位为：贵研催化剂责任有限公司，国合通用测试评价认证股份公司，广东省工业分析检测中心，南京市产品质量监督检验院；第二验证单位为：福建紫金矿冶测试技术有限公司，长春黄金研究院有限公司，河南中原黄金冶炼厂，北京有色金属与稀土应用有限公司。

**1.2 主要工作过程、标准主要起草人及其所做工作**

根据全国有色金属标准化技术委员会的要求，标准起草小组开展系列的实验工作，并于2019年4月完成了编制说明、实验报告及标准稿的编写。形成了预审稿提交审定，并委托相关单位进行了验证，其征求意见如下表。

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

2019年4月17日～4月19日在浙江省桐乡市召开了预审会，与会专家就下列条款提出了修改意见，会议纪要如下：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 |
| 1 |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |

根据专家意见进行修改，并形成了送审稿进行审定。

2019年×月×日～×月×日在××省××市召开了审定会，与会专家就下列条款提出了修改意见，会议纪要如下：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 |
| 1 |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |

根据专家意见进行修改，并形成了报批稿。

1. **标准编制原则和确定标准主要内容的依据**

**2.1 编制原则**

编制本标准的目的是以能满足机动车转化器中助剂元素含量的准确快速测定要求为基础。本着分析技术的先进性、适用性和可操作性，根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。

**2.2 确定标准主要内容的依据**

2.2.1 检测方法的确定

对于多元素的同时测定，从仪器普及率、使用成本及元素测定范围等方面考虑，电感耦合等离子体原子发射光谱法是首先。

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La、Ce、Pr、Nd、Ba、Zr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%。

2.2.2 检出限试验

在设定的仪器条件下，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1。

表1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 |

2.2.3方法准确度

由于没有相应的标准样品进行方法准确度测定，我们采用样品加标的方式来验证方法准确度。

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2。从表1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 2 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 |

2.2.4方法精密度

平行称取低、中、高量催化剂试样7份，按实验方法处理后，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3。从表3可以看出，7次测定的RSD为0.43%～3.76%。

表3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 |

**3 验证情况与结果**

本分析标准的实验研究结果见实验报告，验证工作贵研催化剂责任有限公司，国合通用测试评价认证股份公司，广东省工业分析检测中心，南京市产品质量监督检验院，福建紫金矿冶测试技术有限公司，长春黄金研究院有限公司，河南中原黄金冶炼厂，北京有色金属与稀土应用有限公司等单位负责完成，其验证结果平均值及标准偏差见附录（暂时还没验证结果返回）。

**4 标准水平分析**

目前并未检索到国内外相关的国家标准或行业标准。

**5 标准性质建议**

建议本标准为推荐性标准。

**6参考文献**

[1] 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.

[2] 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.

[3] 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.