

文章编号: 1674-9669(2025)01-0096-08 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjckx.2025.01.011

引文格式: 赵宁辛, 王才平, 田磊, 等. 汽车尾气废三元催化剂溶样与贵金属的精准测定[J]. 有色金属科学与工程, 2025, 16(1): 96-103.

汽车尾气废三元催化剂溶样与贵金属的精准测定

赵宁辛¹, 王才平², 田磊¹, 李金辉¹, 王翀², 郁丰善³, 陈丽杰^{*1}

(1. 江西理工大学冶金工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 横峰县凯怡实业有限公司, 江西 上饶 335500;
3. 江西省君鑫贵金属科技材料有限公司, 江西 上饶 335500)

摘要: 贵金属的回收资源中汽车尾气废三元催化剂(TWC)拥有巨大的占比, 它的回收处理不仅具有重要的环保意义, 还具有极高的经济价值。但汽车尾气废三元催化剂中Pt、Pd、Rh含量低, 分布不均匀, 导致检测结果不精确, 误差较大, 是目前回收贵金属研究面临的主要问题。本研究重点讨论了汽车尾气废三元催化剂中Pt、Pd、Rh的取样方法和溶样方法, 并分别对样品进行常规酸溶、微波消解、碱焙烧。结果表明, 与其他方法相比, 微波消解溶样的效果最好, 样品溶解完全, 采用电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)进行检测分析, 测得的Pt、Pd、Rh含量结果稳定, 精确度高。该研究对贵金属二次资源回收具有重要意义, 也为汽车尾气废催化剂中Pt、Pd、Rh含量的精准检测提供参考。

关键词: 汽车尾气废三元催化剂; 贵金属; 取样; 酸溶; 微波消解; 碱焙烧

中图分类号: TF83 文献标志码: A

Accurate determination of three-way catalyst dissolution samples and precious metals of automobile exhaust waste

ZHAO Ningxin¹, WANG Caiping², TIAN Lei¹, LI Jinhui¹, WANG Chong², YU Fengshan³, CHEN Lijie^{*1}

(1. College of Metallurgical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;
2. Hengfeng Kaiyi Industrial Co., Ltd., Shangrao 335500, Jiangxi, China; 3. Jiangxi Junxin Precious Metal
Technology Materials Co., Ltd., Shangrao 335500, Jiangxi, China)

Abstract: The three-way catalyst (TWC) of automobile exhaust waste has a huge proportion of precious metal recycling resources, which not only has important environmental significance for its recycling, but also has extremely high economic value. However, the content of Pt, Pd and Rh in the three-way catalyst of automobile exhaust waste is low and the distribution is uneven, which leads to inaccurate detection results and large errors, which is the main problem faced by the research on the recovery of precious metals. In this study, we focused on the sampling methods and dissolution methods of platinum, palladium and rhodium in automobile exhaust waste three-way catalysts, and the samples were subjected to conventional acid solubilization, microwave digestion and alkali roasting, respectively. The results showed that compared with other methods, the microwave digestion had the best effect, the sample was completely dissolved, and the inductively coupled plasma spectroscopy (ICP-AES) was used

收稿日期: 2024-03-17; 修回日期: 2024-04-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52064021); 江西省自然科学基金重点项目(20232ACB204016); 江西省主要学科学术与技术带头人-青年人才培养计划(20204BCJL23031); 上饶市“揭榜挂帅”科技计划项目(2022A005); 横峰县凯怡实业有限公司横向课题(202360702007502A); 江西理工大学清江青年英才支持计划资助项目(JXUSTQIBI2020004)

通信作者: 陈丽杰(1992—), 博士研究生, 助理研究员, 主要研究方向为贵金属冶金、二次资源回收利用。

E-mail: chenlj2020@126.com

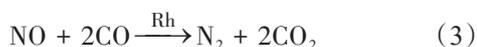
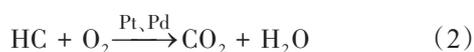
for detection and analysis, and the measured Pt, Pd and Rh contents were stable and accurate. This study is of great significance for the recovery of secondary precious metal resources, and also provides a reference for the accurate detection of platinum, palladium and rhodium contents in automobile exhaust waste catalysts.

Keywords: three-way catalyst for automobile exhaust waste; noble metal; sampling; acid-soluble; microwave digestion; caustic roasting

铂族金属(PGMs)由铂、钯、铑、钌、铱、铇等 6 种贵金属组成,其因具有稳定性较高、催化活性和导电性能优异等特点,被称为“战略性储备金属”^[1-2],主要应用于汽车、石油、化工、电子电器及环境治理等领域^[3-4]。PGMs 矿产资源分布不均匀,主要集中在南非、俄罗斯等国家和地区,储量占比高达 99%^[5-6]。我国的 PGMs 矿产资源非常稀少,约占世界总储量的 0.2%,品位较低和开发难度大是 PGMs 的冶炼难题^[7]。我国对 PGMs 需求量很高,每年 PGMs 消耗量稳居世界首位,对外依存度超过 90%,供需矛盾十分突出。

PGMs 的全球稀缺性和不均衡分布以及与采矿相关的环境压力促使近年来对 PGMs 次生资源回收的关注越来越多。PGMs 的消耗主要集中在汽车尾气净化领域,约占 60%,每 1 万吨废催化剂中含有 12.5~20 吨 PGMs,从废汽车催化剂(TWC)中回收 PGMs 不仅减轻了采矿压力,带来了巨大的经济效益,还实现了资源的可持续利用。

现有的汽车尾气废三元催化剂主要由载体($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)、涂层($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)、活性组分(Pd、Pt、Rh)和助剂(Ce、La、Nd 等)4 部分组成,对汽车尾气的净化率可达 99%^[8-10]。其中的活性成分 Pt、Pd 作为催化剂促进 HC(碳氢化合物)和 CO 转化为 CO_2 和 H_2O , Rh 可促进 NO_x 还原为 N_2 ^[11],有效降低汽车尾气对环境的危害。具体反应如式(1)~式(3)所示:



由于汽车尾气催化剂长期处于高温环境中,其中,PGMs 会发生氧化反应生成 PtO_2 、 PdO 、 Rh_2O_3 等新物相分散在载体周围,或者被包裹在载体内,降低尾气与活性组分的接触面积,还会发生烧结反应,导致汽车催化剂的催化性能降低甚至完全丧失^[12]。这是导致汽车尾气废催化剂 TWC 中贵金属分布不均匀的重要因素。因此,贵金属的精准检测是 TWC 资源回收利用的前提条件。

目前,电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES/MS)是常用的 PGMs 检测方法,检测结果较精准^[13-14]。汽车尾气废三元催化剂中 Pt、Pd、Rh 分布不均匀,含量

较低,导致检测结果不精确,误差较大,是回收贵金属研究面临的主要问题。本研究重点讨论了汽车尾气废三元催化剂中 Pt、Pd、Rh 的取样方法和溶样方法,分别对样品进行常规酸溶、微波消解、碱焙烧等,然后采用 ICP-AES 仪进行检测分析,测得的 Pt、Pd、Rh 含量结果稳定,精确度高。该研究为汽车尾气废催化剂中 Pt、Pd、Rh 含量的精准检测提供参考,对贵金属二次资源回收具有重要意义。

1 取 样

在实际工业应用上,准确度和精密度是物料分析的重要标准。因此,样品取样必须具备代表性。合适的测定方法并不能代表测定结果的准确性,取本身本身的代表性和均匀性才是准确分析的重要前提条件。含量低和分布不均匀是目前汽车尾气废三元催化剂 TWC 中贵金属存在的 2 个严重问题^[15],实现均匀取样才能有效解决这些问题。目前,对汽车尾气废三元催化剂的取样方式有机械取样、四分法取样等多种取样方法。通过对比各种方法的优缺点,本研究最终采用四分法进行取样。

1.1 机械取样

机械取样主要是把汽车尾气三元废催化剂通过破碎,变成粉末状进行三级过筛,每级筛分后的物料被分为粗、中、细 3 种粒度。然后按照 5% 或 10% (依据贵金属质量含量)的比列进行缩分、磨细和取样 3 个步骤。最后一级被取出的样品磨细到 0.120~0.150 mm 区间内^[16],然后分成 2 份,一份作副样保存,另一份烘干测定含水率并按分析要求进行预处理和检测贵金属的含量。这样就能得到均匀且具有代表性的试样,从而保证了取样的准确性和可靠性。该方法主要用于大批量废催化剂的取样。具体操作流程如图 1 所示^[17]。

取样的方法多种多样,机械取样更适应于大批量的工业取样,而对于小批量的实验室取样,采用四分法取样的方法更为合适。

1.2 四分法取样

四分法取样是先把破碎后进行筛分的物料铲起

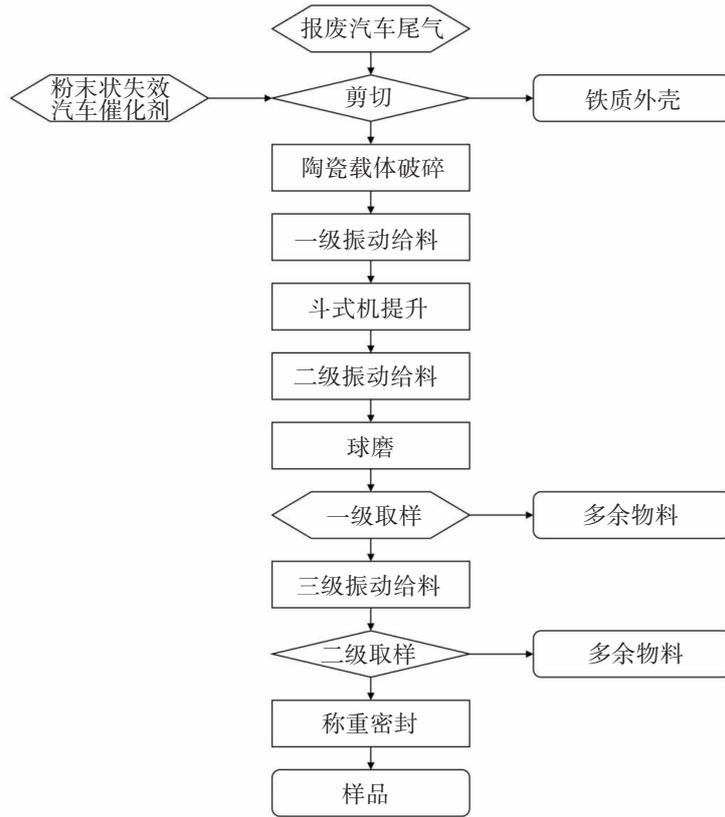


图1 汽车尾气三元废催化剂机械化取样法流程^[17]

Fig.1 Mechanized sampling process of ternary waste catalyst for automobile exhaust gas^[17]

堆成圆锥体,再从圆锥体底部取对角的原料铲起堆到圆锥顶部,反复堆掺,再从圆锥体顶端中心向四周均匀摊平成圆饼形,然后将样板放到圆饼形的正中间向下用力压到底部,圆饼被平均分成4个扇形体。再将对角的2个扇形体废弃,留下的2个扇形体按照图2的取样流程进行后续操作,直到取样达到规定的

粒度和试验需量。对于本文研究的汽车尾气三元废催化剂,存在着元素含量分布不均匀的问题,尤其对于贵金属而言,所以要进行充分混料,使其最大程度保证均匀性。本研究的物料取样采用四分法取样,分取的样品采用小型塑封袋以5 g/袋的形式进行分装。

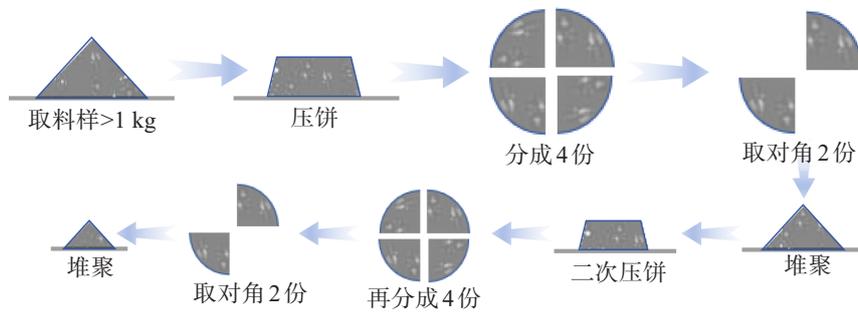


图2 四分法取样流程

Fig.2 Quadrangular sampling flowchart

2 实验部分

取样工作完成后,需要对样品进行溶解,使固体

样品成为液体样品,方便后续检测分析。工业上一般采用火试金的溶样方法进行检测,该方法是利用捕集剂实现贵金属分离,从而达到贵金属富集的效果^[18]。然而火试金具有污染严重,操作时间长,后

续处理麻烦等缺点。因此,急需一种操作简单,污染较小的方法实现贵金属的溶样和检测分析。本研究分别采用常规酸溶法、微波消解和碱焙烧方法对样品进行溶解,探究不同溶样方法的优缺点以及对汽车尾气三元废催化剂中 PGMs 检测结果的准确性。常规酸溶法就是利用强酸进行化学反应使元素以离子形式存在溶液中,但是一些杂质并不能完全溶解,会对检测分析造成误差,因此借助微波消解来进行强化溶解,在高温高压下使样品溶解完全。碱焙烧的溶样方法是利用强碱性元素生成水溶性盐来进行溶样,但一般的碱无法将贵金属溶出,需使用 Na_2O_2 这类强碱与物料反应,操作难度较大。

2.1 主要试剂与仪器

实验采用的主要试剂、仪器如下:光谱分析仪(ICAP7000型,美国赛默飞),微波消解仪(WX-8000型,屹尧科技)、电加热板(YQ-150B-3型,上海鑫震)、聚四氟乙烯烧杯(100,200 mL)、镍坩埚(50 mL)。盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、过氧化钠均为分析纯,试验用水均为高纯水。

Pt、Pd、Rh 单元素标准储备溶液:1 000 mg/L;Pt、Pd、Rh 单标准系列溶液:使用 Pt、Pd、Rh 单元素标准储备液逐级稀释配制,溶剂为 5% HCl(体积分数),分别配制 1、2、5、10 mg/L 的贵金属混合标准系列溶液;空白标液用 5% HCl(体积分数)与纯水充分混合制得。上述溶液均用 100 mL 容量瓶储存。

2.2 溶样方法

本研究使用的废料为汽车尾气废三元催化剂,首先将汽车尾气废三元催化剂进行破碎、研磨成粒度小于 0.15 mm 的粉末,然后进行筛分,选取 0.075 mm 左

右的物料进行实验。采用 X 射线衍射仪(XRD)和荧光分析(XRF)对冶炼渣成分及物相进行分析,根据检测结果得出汽车尾气废三元催化剂主要元素为 Al、Si、Mg,其中稀土元素主要有 Ce、La、Nd 等,贵金属元素有 Pt、Pd、Rh。汽车尾气废三元催化剂的主要组成部分如表 1 所列,汽车尾气废三元催化剂物相组成如图 3 所示,其形貌如图 4 所示。由于这些分析结果并不能准确得出贵金属的含量,还需进行进一步的实验检测贵金属的精准含量。

表 1 废三元催化剂渣样的多元素分析结果

Table 1 Multi-element analysis results of waste ternary catalyst slag sample

单位:%(质量分数)

元素	Al	Si	Mg	Ce	La	Nd	其他
含量	42.00	35.45	7.45	2.45	0.31	0.15	12.19

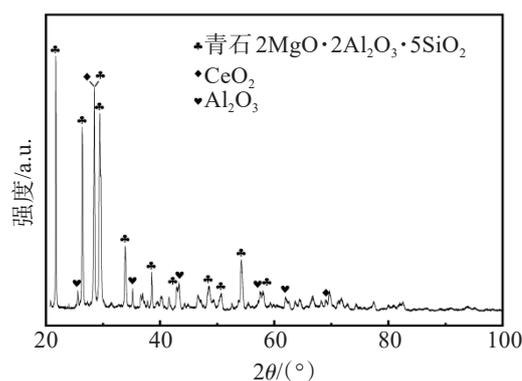


图 3 汽车尾气废三元催化剂 XRD 图谱

Fig.3 XRD map of waste ternary catalyst for automobile exhaust gas

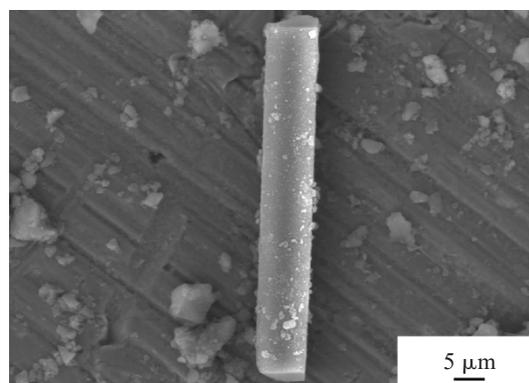
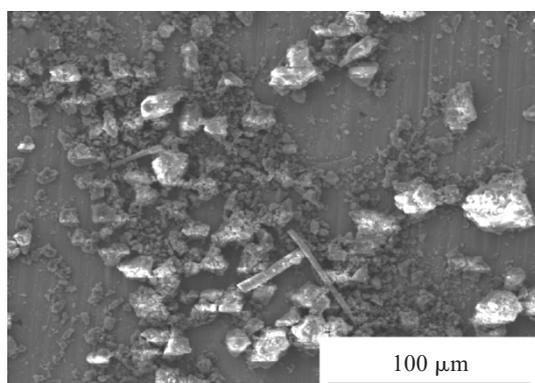


图 4 汽车尾气废三元催化剂 SEM 像

Fig.4 SEM map of waste ternary catalyst for automobile exhaust gas

2.2.1 酸溶

酸溶是用无机酸以及强氧化剂将样品中的金属

溶解浸出。简单来说就是在酸性环境中,利用强酸进行化学反应使元素以离子形式存在溶液中以供后

续检测^[19]。由于实验物料中含有大量的硅元素,所以进行酸溶实验时要加入氢氟酸。酸溶方法中常用的酸有浓 HNO₃、浓 H₂SO₄、浓 HCl、王水、HClO₄等。

由于物料成分复杂,样品体积过大不利于铝、硅元素的溶解,从而影响贵金属的富集;样品体积少有利于溶解,但测试浓度过低会影响元素含量的准确性。对于酸溶实验,通过不同样品量的实验对比,最终确定 0.1 g 较为合适。

实验方法:称样 0.1 g 放入 200 mL 聚四氟乙烯烧杯中,往烧杯中滴加 1 mL 纯水轻轻摇晃烧杯将样品润湿均匀,接着把烧杯置于电加热板上,设置温度为 200 °C 进行加热。首先在聚四氟乙烯烧杯中加入 20 mL 王水,加热 0.5 h 后,再加 5 mL 40% (指质量分数,下同) HF; 然后,继续加热至烧杯中的液体蒸发近完全时,加入 1~2 mL 70% HClO₄ 进行赶酸(目的是赶走液体中残余的 HF,避免对检测环节造成影响),加热到黄豆大小,取下烧杯滴加少量纯水冷却;最后,再加入 5 mL 65% 浓 HNO₃ (保证酸性环境),煮沸,关闭加热板。取下烧杯冷却溶液,然后将溶液倒入 250 mL 容量瓶中定容。后续经稀释处理后的溶液用光谱分析仪(ICAP7000 型,美国赛默飞)进行成分检测。分别做 3 组实验,对每组实验进行检测,以 3 次检测结果的平均值为准,检测结果如表 2 所列。

由于汽车尾气催化剂在使用过程中,高温条件下氧化铝会发生变性,同时部分贵金属单质变为氧化物,因此会造成溶解的困难。在上述酸溶的条件下,还会产生溶解不完全的情况,对实验结果造成影响。对上述难溶物进行收集,然后在干燥箱中对其进行烘干,将烘干后的样品进行研磨,再采用 XRD 对难溶样品进行检测分析,结果表明不溶物主要成分是 α -Al₂O₃,如图 5 所示。

2.2.2 微波消解

微波消解法的主要原理是将酸和样品置于密闭容器内,通过微波加热和高压的方式消解样品。主要原理是利用分子极化和离子导电的方式来直接加热物质^[20],使固体样品的表层迅速破裂产生新的表层与溶剂发生反应,达到在短时间内使样品完全分解^[21-22]。微波消解法分解样品是在常规酸溶方法的基础上发展起来的。与聚四氟乙烯罐消化法的区别在于加热方式不同。微波消解法采用微波进行加热,而聚四氟乙烯罐消化法则采用电热板进行加热。与其他溶样方法相比,微波消解法具有加热速度快,节省试剂,对被测物干扰少,能够有效溶解难溶物料的优点。

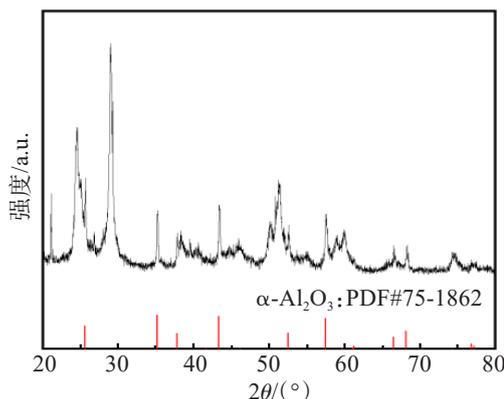


图 5 汽车尾气三元催化剂酸渣 XRD 图谱

Fig.5 XRD map of waste ternary catalyst acid dissolution residue of automobile exhaust gas

表 2 样品中 PGMs 含量测定结果

Table 2 Analysis result of PGMs content in the samples

组数	元素质量分数/%		
	Pt	Pd	Rh
1	0.036 7	0.273 4	0.001 3
2	0.038 0	0.277 5	0.001 0
3	0.038 0	0.277 5	0.001 1
平均值	0.037 6	0.276 1	0.001 1

实验方法:分别取 0.1 g 物料,放入 4 组微波罐中(1 组用于测温度和压力),加入 1 mL 37% HCl、6 mL 65% HNO₃、1 mL 40% HF,放入微波消解仪中进行消解。设置消解步骤为:第 1 步设置温度为 120 °C,保温时间为 3 min,压力为 1.0×10⁶ Pa;第 2 步设置温度为 150 °C,保温时间为 3 min,压力为 2.0×10⁶ Pa;第 3 步设置温度为 180 °C,保温时间为 5 min,压力为 3.5×10⁶ Pa;第 4 步设置温度 200 °C,保温时间为 5 min,压力为 4.5×10⁶ Pa。当微波消解仪内的温度降至室温或压力降为 0 时,打开微波消解仪取出微波罐,将微波罐放入微波消解器中,各加入 1 mL 70% HClO₄ (目的是赶走液体中残余的 HF,避免对检测环节造成影响),温度设置为 180 °C,时间为 70 min,一直加热至液体黄豆大小。将微波罐取出,常温冷却后,将样品移入 50 mL 容量瓶内,并使用纯水定容。后续经稀释处理后的溶液用光谱分析仪(ICAP7000 型,美国赛默飞)进行成分检测。分别做 3 组实验,对每组实验进行检测,以 3 次检测结果的平均值为准,检测结果如表 3 所列。

表 3 样品中 PGMs 含量的测定结果

Table 3 Determination of platinum group metals content in the sample

组数	元素质量分数/%		
	Pt	Pd	Rh
1	0.041 6	0.304 5	0.002 3
2	0.041 1	0.299 8	0.002 3
3	0.044 3	0.322 9	0.002 3
平均值	0.042 3	0.309 1	0.002 3

2.2.3 碱焙烧

碱焙烧是利用样品和强氧化性碱 (Na_2O_2 或 NaOH) 混匀焙烧后,将其中的难溶物质转化成水溶性盐,以此完成样品的溶解^[23]。碱焙烧实验的样品用量确定为 0.5 g,是由于过多的样品会在碱焙烧过程中发生喷溅,造成样品的损失以及会影响后续贵金属含量的检测。关于碱焙烧实验采用 2 种方法进行实验,对比这 2 种方法的可行性,得出较优的实验方案,具体实验方法操作步骤如下。

实验方法:①取物料 0.5 g,置于 50 mL 的镍坩锅中,再加入 2.0 g Na_2O_2 ,碱料质量比为 4:1,使用玻璃棒将碱料混合物搅拌均匀,并覆盖薄薄一层过氧化钠,再把镍坩锅放入马弗炉中,温度设置为 750 °C,温度梯度为 6 °C/min,保温时间为 3 h,待冷却至常温后取出。往坩锅中加入热水搅拌,倒入聚四氟乙烯烧杯中,多次少量热水冲洗,直到将坩锅内冲洗干净。之后将烧杯放在加热板上进行加热,温度设置为 200 °C,往烧杯中加入 50 mL 的浓盐酸,加热温度为 230 °C,直到液体澄清,把烧杯取下冷却,液体倒入 250 mL 容量瓶中定容。后续经稀释处理后的溶液用光谱分析仪 (ICAP7000 型,美国赛默飞) 进行成分检测,分别做 3 组实验,对每组实验进行检测,以 3 次检测结果的平均值为准,检测结果如表 4 所列。②取物料 0.5 g,氢氧化钠 0.5 g,过氧化钠 1.5 g,物料和氢氧化钠以及过氧化钠的质量比值为 1:1:3,置于 50 mL 的镍坩锅中,用玻璃棒将碱料混合物搅拌均匀,再把镍坩锅放入马弗炉中,温度设置为 750 °C,温度梯度为 6 °C/min,保温时间为 3 h,待冷却至常温后取出。在坩锅中加入热水搅拌,倒入聚四氟乙烯烧杯中,多次少量热水冲洗,直到将坩锅内冲洗干净。之后将烧杯放入加热板(温度设置 200 °C)加热,往烧杯中加入 40 mL 的王水,加热温度为 230 °C,直到液体澄清,把烧杯取下冷却,液体倒入 250 mL

容量瓶定容。分别做 3 组试验,后续经稀释处理后的溶液用光谱分析仪 (ICAP7000 型,美国赛默飞) 进行成分检测,分别做 3 组实验,对每组实验进行检测,以 3 次检测结果的平均值为准,检测结果如表 4 所列。通过对比检测结果,第②种方法由于钠盐的用量增多,对检测结果造成很大的干扰。所以第 1 种碱焙烧方法对贵金属的测定更准确。

表 4 样品中 PGMs 含量的测定结果

Table 4 Determination of platinum group metals content in the sample

碱焙烧方法	元素质量分数/%		
	Pt	Pd	Rh
方法①	0.033 5	0.301 4	0.001 8
	0.035 6	0.291 3	0.002 0
	0.037 8	0.295 6	0.001 9
平均值	0.035 6	0.296 1	0.001 9
方法②	0.035 3	0.289 5	—
	0.034 9	0.287 1	—
	0.032 8	0.286 3	—
平均值	0.343 3	0.287 6	—

注“—”未检测出。

2.3 检测分析

溶样实验结束后,需要选取合适的仪器对溶样结果进行检测分析。汽车尾气废三元催化剂中的贵金属含量被准确测定是后续贵金属有效回收的依据。电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 是 20 世纪六七十年代提出并发展起来的,适应于检测含 PMGs 的样品^[24]。它的操作原理主要是先将 ICP 光源射入待测液中,待测液在高温条件下被蒸发、原子化、电离和激发,从而发出特征辐射波长。再依据每种元素的特定波长进行定性分析,通过特定波长的强度进行定量分析^[25-29]。由于汽车尾气废三元催化剂组成成分的复杂性,贵金属在使用 ICP-AES 直接测定时会受到严重的干扰,影响测定结果的准确度,因此开展消除干扰方面的研究显得尤为重要。方卫等^[30]使用 Te 共沉淀法对催化剂中的 Pt、Pd、Rh 进行分离,避免其他元素干扰,用 ICP-AES 同时测定 Pt、Pd、Rh 的含量,这种方法提高了贵金属含量检测的准确性,同时也在实际应用过程中取得了较好的效果。综合考虑,本研究中的检测分析选择 ICP-AES。

在进行 ICP-AES 检测前,需要对待测液进行处理,以满足检测要求。处理步骤如下:①对于常规酸溶样品,用移液管取原液 20 mL,放入 500 mL 的烧杯中,将烧杯放置加热板上(温度设置 200 °C)加热,取 20 mL 37% HCl 倒入烧杯中(目的赶走待测液中的硝酸,以免影响后续检测)进行加热;加热 20 min 左右,往溶液中滴加配置好的氯化亚锡溶液,溶液产生黑色沉淀,待沉淀完全时,关闭加热板,取下烧杯;对烧杯中的溶液进行过滤,将过滤后的黑色沉淀用 37% HCl 进行溶解,在加热板上进行加热,温度设置为 200 °C,待黑色沉淀完全溶解后,取下烧杯常温冷却,液体倒入 100 mL 容量瓶定容。②对于微波消解样品,取溶液 10 mL,再加入 5 mL 37% HCl(保证酸性环境),然后将溶液倒入 100 mL 容量瓶中定容。③对于碱焙烧样品,第 1 种方法的溶液取 20 mL 放入烧杯中,将烧杯放置加热板,温度设置 200 °C 加热,往溶液中滴加配置好的氯化亚锡溶液,溶液产生黑色沉淀,待沉淀完全时,关闭加热板,取下烧杯,对烧杯中的溶液进行过滤,将过滤后的黑色沉淀用 37% HCl 进行溶解,在加热板上进行加热,温度设置 200 °C,待黑色沉淀完全溶解后,取下烧杯常温冷却,液体倒入 50 mL 容量瓶定容。第 2 种方法的溶液取原液 20 mL,放入 500 mL 的烧杯中,将烧杯放置加热板,温度设置 200 °C 加热,取 10 mL 37% HCl 倒入烧杯中(目的赶走待测液中的硝酸,以免影响后续检测)进行加热,加热 20 min,往溶液中滴加配置好的氯化亚锡溶液,溶液产生黑色沉淀,待沉淀完全时,关闭加热板,取下烧杯,对烧杯中的溶液进行过滤,将过滤后的黑色沉淀用 37% HCl 进行溶解,在加热板上进行加热,温度设置为 200 °C,待黑色沉淀完全溶解后,取下烧杯常温冷却,液体倒入 50 mL 容量瓶定容。

在检测前对溶样液体进行处理,目的是为了实现在 ICP-AES 上机检测中采用回标的方式进行检测,这些方法能有效减少其他元素对 Pt、Pd、Rh 的干扰,对贵金属的精准测定有很大影响。

3 讨论

为了验证溶样方法的准确性,将样品送至上海英斯贝克贵金属检测公司进行检测,不同溶样方法的检测结果如表 5 所列。

通过数据对比可知,微波消解的检测结果最接近外检,而且通过 3 种溶样方法的对比,酸溶的样品

表 5 汽车尾气三元废催化剂贵金属含量

Table 5 Precious metal content of ternary waste catalyst in automobile exhaust gas

单位:%(质量分数)			
检测方法	Pt	Pd	Rh
酸溶	0.0376	0.2761	0.0011
微波处理	0.0423	0.3091	0.0023
碱焙烧方法①	0.0356	0.2961	0.0019
上海英斯贝克检验	0.0442	0.3275	0.0027

Pt、Pd、Rh 含量明显低于外检结果,说明常规酸溶并不能有效溶解汽车尾气废三元催化剂中的贵金属成分。对于碱焙烧的样品,强碱会把汽车尾气废三元催化剂中的铝硅元素转化成水溶性盐,对后续的检测分析造成很大干扰。微波溶样的样品能够完全消解,消耗的试剂少,测定时引入的干扰小。由此可知,在酸溶、微波消解、碱焙烧这些溶样方法中,微波消解对汽车尾气废三元催化剂的溶出效果最好。

4 结论

由于汽车尾气废三元催化剂中 Pt、Pd、Rh 含量和分布的不均匀性,导致 Pt、Pd、Rh 含量的精准测定,对从汽车尾气废催化剂回收利用贵金属有着重大意义,并且能够有效控制催化剂的成本还能保证催化性能,即便汽车尾气废三元催化剂中 Pt、Pd、Rh 含量的测定方法多种多样,但真正有效准确的方法并不多。

1) 本研究重点讨论了汽车尾气废三元催化剂中 Pt、Pd、Rh 的取样方法,通过不同的取样方法对比,为了汽车尾气废三元催化剂原料的取样均匀性,最终采用四分法取样。

2) 对四分法取样的样品进行常规酸溶、微波消解、碱焙烧溶样。3 种溶样方法的优缺点对比如表 6 所列,通过溶样方法的优缺点对比以及检测结果表明,微波消解溶样的效果最好,样品能够完全溶解,消耗的试剂少。再采用 ICP-AES 进行检测分析,微波溶样的样品测定时引入的干扰小,对待测液的处理比较简单,测得的 Pt、Pd、Rh 含量结果稳定,精确度高。结合以上分析,微波消解可以取代常规的酸溶,碱焙烧的方法,该研究也为汽车尾气废催化剂中铂、钯、铑含量的精准检测提供参考,对贵金属二次资源回收具有重要意义。

表 6 3种溶样方法对比

Table 6 Comparison of the three dissolution methods

溶样方法	优点	缺点
酸溶	操作简单	酸量大,样品溶解不完全
微波处理	消解能力强,溶样时间短,耗溶剂少,试剂带入的杂质元素的干扰少	设备较昂贵,无法大规模应用
碱熔	费用低,容易操作	坩埚易被腐蚀,引入干扰元素较多

参考文献:

- [1] EU Commission. Critical raw materials for the EU. Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials[J]. Ad-hoc Working Group, 2010: 84.
- [2] Committee on Critical Mineral Impacts of the U. S. Economy, COE Resources, Board on Earth Sciences and Resources, et al. Minerals, critical minerals, and the US economy[J]. Mines, 2008,98(3): 1-12.
- [3] RAO CRK, TRIVEDI DC. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2005, 249(5): 613-631.
- [4] 邢正杰, 常雨乐, 吴王平. 铂族金属的应用、供需和循环利用[J]. 贵金属, 2023, 44(增刊 1): 40-45.
- [5] 张珑瀚, 肖发新, 孙树臣, 等. 汽车尾气催化剂中铂族金属回收工艺概述[J]. 贵金属, 2021, 42(3): 77-84.
- [6] DING Y J, ZHENG H D, ZHANG S G, et al. Highly efficient recovery of platinum, palladium, and rhodium from spent automotive catalysts via iron melting collection[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020(4): 104644.
- [7] 王丰翔, 李晓明, 栾卓然, 等. 全球铂族金属资源分布、供需及消费格局[J]. 地质通报, 2022, 41(10): 1829-1846.
- [8] 姜东, 廖秋玲, 龚卫星. 我国失效汽车尾气净化器回收现状及发展前景[J]. 中国资源综合利用, 2009(9): 7-9.
- [9] 黄焜, 陈景. 从失效汽车尾气净化催化转化器中回收铂族金属的研究进展[J]. 有色金属, 2004, 56(1): 70-78.
- [10] 宋婧, 曾令可. 汽车尾气净化器用催化剂载体的研究现状[J]. 陶瓷(咸阳), 2007(9): 13-15.
- [11] 沈传松, 张巍, 杨骥, 等. 废汽车尾气三元催化剂的回收利用研究进展[J]. 环境污染与防治, 2015(4): 78-83.
- [12] 孙士强, 靳晨曦, 贺文智, 等. 汽车中报废尾气催化剂的性质及失效原因[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2023, 51(11): 1745-1752.
- [13] 李青. 炭载铂族金属催化剂中铂、钯、铑、钌的化学分析进展[J]. 贵金属, 2015, 36(4): 88-93.
- [14] 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.
- [15] 赵振波. 含铂族金属炭载体失效催化剂的取样和制样方法研究[J]. 贵金属, 2017, 38(增刊 1): 183-186.
- [16] 董守安, 裴锦平, 李振亚, 等. 废催化剂中铂族金属分析的取样研究[J]. 冶金分析, 1998(5): 3-5.
- [17] 贺小塘, 刘文, 赵雨, 等. 含贵金属失效汽车催化剂取样方法[P]. 中国专利: CN106525490B, 2017-03-22.
- [18] 胡通, 董亨义, 郝海英, 等. 失效汽车尾气催化剂中贵金属的火法富集简述[J]. 贵金属, 2023, 44(增刊 1): 46-49.
- [19] 吴刚. 酸溶法、碱熔法 ICP-AES/MS 分析测定矿石中的稀有元素[D]. 保定: 河北大学, 2018.
- [20] 马维炜, 寇鹏斌, 王锡龙. 微波消解技术及其在分析化学中的应用[J]. 化纤与纺织技术, 2023, 52(6): 43-45.
- [21] 李宇轩, 张纯, 刘辉, 等. 微波辅助热解制备铁氮/生物炭及其芬顿催化活性[J]. 有色金属科学与工程, 2022, 13(6): 34-41.
- [22] 李楠, 张延辉. 微波消解技术在环境化学分析中的应用研究[J]. 科技创新与生产力, 2023(1): 55-57.
- [23] 王欢, 李勇, 吴喜龙, 等. 失效汽车催化剂精炼渣中铂族金属的碱焙烧富集[J]. 2021, 42(2): 37-40.
- [24] 樊小军, 刘晓暄, 崔艳艳. 电感耦合等离子体发射光谱仪检测玩具中有害元素[J]. 化工生产与技术, 2011, 18(6): 52-54.
- [25] 辛仁轩. 电感耦合等离子体光源: 原理、装置和应用[M]. 北京: 冶金工业部钢铁研究总院, 1984.
- [26] 许泽勇, 刘国宏, 陈高云, 等. 电感耦合等离子体质谱分析生物样品的研究进展[J]. 分析化学, 2022, 50(12): 1804-1812.
- [27] SHIRAI N, NISHINO T, LI X, et al. Precise determination of PGE in a GSJ reference sample JP-1 by ID-ICPMS after nickel sulfide fire assay preconcentration[J]. Geochemical Journal, 2003, 37(4): 531-536.
- [28] VAN M K, SMEKENS A, BEHETS M, et al. Determination of platinum, palladium, and rhodium in automotive catalysts using high-energy secondary target X-ray fluorescence spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(16): 6383-6383.
- [29] 李春生, 柴之芳, 毛雪瑛, 等. 化学溶解和电感耦合等离子体质谱法研究地质样品中铂族元素的物相分布[J]. 分析化学, 1998(3): 267-70.
- [30] 方卫, 胡洁, 赵云昆, 等. ICP-AES测定汽车催化剂中 Pt、Rd、Rh 的干扰研究[J]. 分析实验室, 2009(5): 86-90.

(责任编辑:赵中波)