

附件三

《车用催化器中贵金属含量的测定方法 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》编制说明

（征求意见稿）

中国汽车技术研究中心

2008 年 11 月

目 录

1 必要性.....	1
2 制定标准的意义.....	3
3 任务来源.....	3
4 编制原则.....	4
5 标准编制过程.....	4
6 主要技术内容的论据及说明.....	5
7 标准的可行性.....	13
8 实施本标准的管理措施、技术措施建议.....	14
参 考 文 献.....	15
验证报告.....	16

1 必要性

1.1 贵金属比例和涂敷量与整车排放达标的密切关系

规范车用催化器产品质量管理，是新车、在用车排放控制的有力手段，同时有助于规范催化器市场秩序，促进先进技术和产品的推广应用。我国有关政府部门、行业组织和企业对此给予了高度关注。由于贵金属独特的催化活性、选择性和稳定性，使之在催化剂性能的表现上有着不可替代的直接作用。图 1 为贵金属比例和涂敷量与整车排放达标的组织关系图。由该图可直观的看出对于整车排放控制来说，催化器起着至关重要的作用，而贵金属比例和涂敷量又对催化器的催化净化性能起着不可忽视的作用。

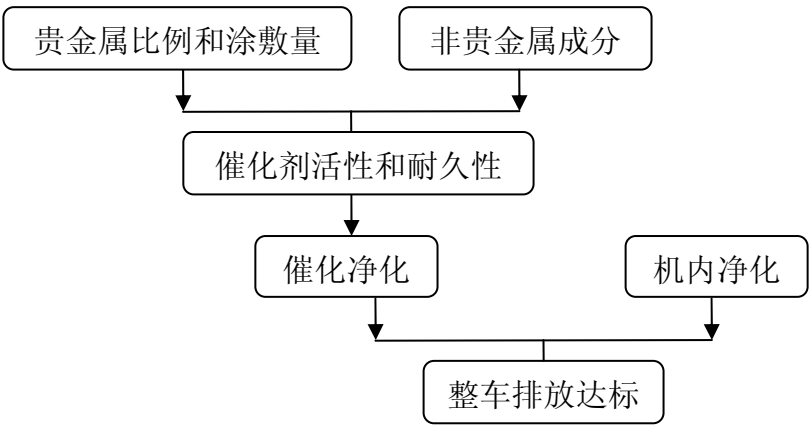


图 1 贵金属比例和涂敷量与整车排放达标的组织关系图

1.2 贵金属的价格压力

随着世界汽车工业的迅猛发展和排放法规的逐步加强，汽车排气后处理技术逐步得以推广。作为汽车排气后处理装置中的关键件之一，催化转化器的大量应用加剧了对贵金属铂、钯、铑的需求，使得原本匮乏的贵金属资源日益短缺，贵金属价格持续上涨，造成催化器的原材料成本大幅上涨。如图 2，铂、钯、铑今年 7 月的价格比去年 1 月的价格分别上涨 50%、20%和 43%，其中铂、钯的价格在今年 3 月后出现了小幅的回落，但铑的价格仍有小幅增长，现铂、钯、铑国内市场上的价格比约为 4：1：20。

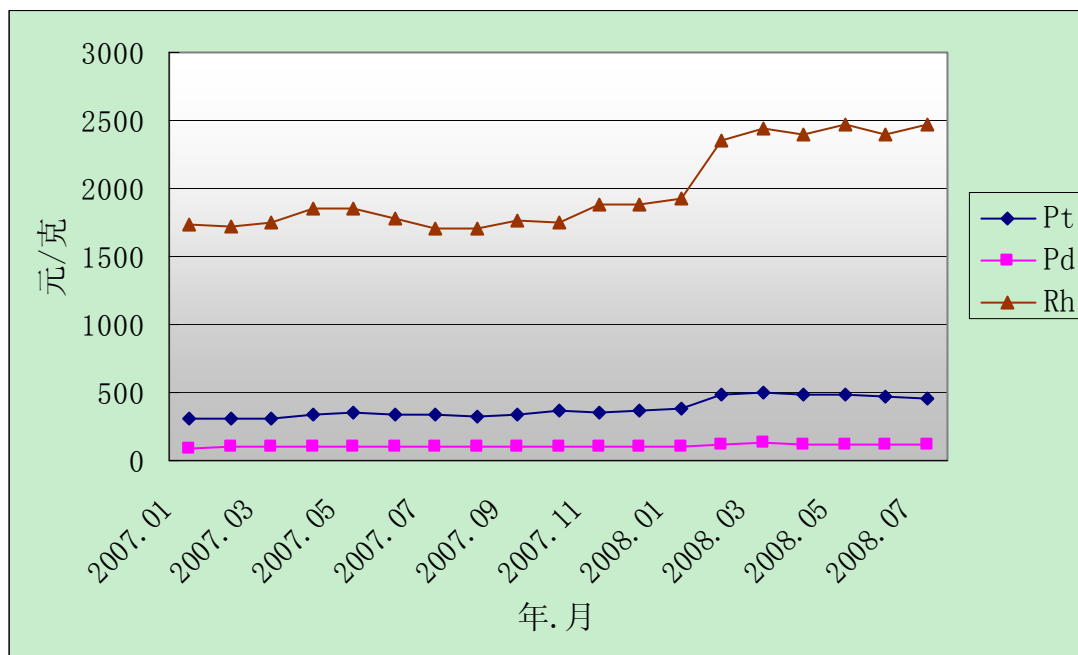


图2 近两年来国内贵金属价格变动情况^[1]

注：贵金属含量>99.95%

然而与此同时，整车/机销售市场已逐渐进入成熟期，整车/机价格大幅下滑，整车/机供应商的部分价格压力很自然地也转移到了催化器供应商的身上（同等催化器年价格下降率约 5-10%）。受这双方面影响，催化器供应商只能无奈以降低贵金属用量的方法来压缩成本（贵金属成本约占整只催化器成本的 60%左右）。然而从技术的角度来说，若想在短期内就研究出可降低贵金属使用量，同时又能保证良好活性和耐久性的催化剂配方和制备工艺的改进办法是不现实的。《2006 机动车污染防治行业发展报告》指出，个别企业“在整车认证完成后，选用一些较差的催化器原材料；或者在整车生产了一段时间后，更换载体和减少催化剂的贵金属含量。”根据市场调研的结果，目前确实已有些新车配套和配件催化器的销售价格甚至低于贵金属成本，说明少涂敷贵金属甚至不涂，私改贵金属比例等现象在车用催化器行业是存在的。这不仅影响新车催化转化器的一致性，而且破坏了行业公平的竞争秩序，损害了行业的公正和诚信，削弱了诚信企业的竞争实力，打击了他们的诚信经营的信心。该报告又指出“随着技术的发展，国外已经开发了能测试三元催化器中贵金属含量的仪器”，“可经常抽查在用车催化器中贵金属含量，以防车厂为了降成本而‘短斤缺两’，致使催化器转化效率降低或工作寿命大幅缩短。”

1.3 国内贵金属检测缺少统一标准

目前，国内整车厂及封装厂对催化剂质量抽检的需求很高，但贵金属含量的检测方法（包括前处理方法和贵金属含量的化学分析方法）和检测能力只有一些大的催化剂生产厂商所具备，主要用于产品质量的自检，且各家的方法不统一。而有一些小型的催化剂生产厂商苦于不能掌握检测方法，尚缺乏该检测能力。现在虽然有很多高校或者科研机构具备元素含量分析的检测设备和试验能力，但均缺少对催化剂的前处理能力（包括粉碎分样和消解样品制备溶液）及催化剂中贵金属含量检测方法的核心内容。所以，目前尚无机构可以出具催化转化器中贵金属含量的第三方的公正数据。

由此可预见，随着该标准的出台，将有一批小型催化剂厂及高校或科研机构迅速掌握该检测方法，并具备该检测能力，这样既可使得催化剂中的贵金属含量真实化、透明化，有助于催化剂行业的管理和规范发展，因此它的制定势在必行并且十分具有可行性。

2 制定标准的意义

目前，车用催化剂中贵金属含量的检测方法的相关标准，在国内外都尚属空白。本标准的制定和实施，一方面可以为催化剂企业提供内部质量控制的一致性方法；另一方面，还可以为催化剂的快速筛选提供一条便捷可行的途径。由此，可以有助于催化剂行业向规范性方向发展，保证整车/机排放生产一致性顺利执行。

3 任务来源

本标准制订项目已列入《2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作计划》中，下达的项目序号为：1678.5。

任务承担单位：中国汽车技术研究中心、天津索克汽车试验有限公司。

4 编制原则

1. 简单快速筛选催化转化器：本标准由于针对催化转化器性能影响最大的贵金属含量的化学检测法为突破口，因此实现了对催化转化器性能的简单快速高效筛选。检测周期约为 30 小时。

2. 准确可靠，可重复：该标准中建议使用具有可控性的研磨仪和分样仪作为缩分样品的方法，和使用准确度较高的电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）及电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）作为贵金属含量分析的方法，不仅确保了该方法的准确可靠性和可重复性，同时也缩短了检测时间，提高了检测效率。

5 标准编制过程

编制组从 2006 年底至 2007 年末，通过调研了解到，电感耦合等离子体发射光谱法（Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 简称 ICP-OES）是一种根据不同元素形成的等离子发射光谱的位置不同而进行元素含量定性定量的分析方法。该分析方法具有仪器操作和维护简单、设备投资低、精度和准确度较高、分析范围较适宜等众多优点，是目前催化剂行业普遍使用的一种贵金属元素含量分析方法，并且在其他行业的元素含量分析工作上也有广泛的应用；而电感耦合等离子体质谱法（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 简称 ICP-MS）是一种根据不同元素形成的等离子质荷比的不同而进行元素含量定性定量的分析方法。该分析方法具有仪器操作简单、精度和准确度较高、检出限较低等突出优点，也已逐渐成为金属元素分析领域应用越来越多的高尖端仪器。我们通过征求中国环境科学研究院、各大催化剂企业（上海德尔福排气控制系统有限公司、优美科汽车催化剂（苏州）有限公司、巴斯夫催化剂（上海）有限公司、庄信万丰（上海）化工有限公司、昆明贵研催化剂有限责任公司、无锡威孚环保催化剂有限公司）和 ICP-OES 设备供应商（珀金埃尔默仪器（上海）有限公司、岛津国际贸易（上海）有限公司）的意见和建议，并借鉴各家的成熟经验，且通过实验室内的验证试验后，初步形成了《检测方法》的草案。

标准编制组选择了 3 只催化器（分别为单 Pd、Pd/Rh 和单 Pt 配方），根据《检

测方法》，完成样品的粉碎分样后，用该样品在七家有资质的实验室内进行了第一轮比对验证试验，收集了实验结果，同时召开了专题会议征求了各比对实验室专家的意见和建议。专家们在对方法本身表示肯定的情况下，又对标准内容的编排提出了很多宝贵经验。根据专家的反馈信息，进行了数据分析和标准方法的第一轮修订，形成了《检测方法》的修订稿。

其后，编制组又选择了 1 只催化剂实际样品和 1 只标准样品（均为 Pt/Pd/Rh 配方），根据《检测方法》的修订稿，完成样品的粉碎分样后，用这两份样品在六家有资质的实验室内进行了第二轮比对验证试验，收集了实验结果，此次除一家实验室的数据因偏离标称值及平均数据太远而作为偏离值剔除之外，其他各实验室均肯定了该方法的可行，未提出更多的建议和意见。根据反馈结果，我们进行了方法精密度和准确度的分析，再次肯定了该方法的可行性。

编制组对方法所需的实验室条件和仪器设备进行了详细的调研，确定了实现该检测，所需的实验室（包括粉碎分样前处理室、化学处理室、精密仪器分析实验室）和各实验室最低条件（实验室的空间要求和布置安排框图）以及前处理和检测用的全部仪器设备的规格型号。完成了实现该检测能力的可行性报告。

6 主要技术内容的论据及说明

6.1 试样的制备

试样的制备是载体中贵金属含量检测中的关键步骤之一。和任何检测一样，样品的代表性、操作人员的水平和经验、检测方法的选择、操作实施细则等综合地影响着检测结果的准确度。在本检测方法中可以引入误差的环节主要有三方面：样品粉碎缩分、试料消解和试液分析测定。由于工艺原因，贵金属在载体上的分布通常是不均匀的，经验表明，取样的误差 > 试料消解的误差 > 试液分析测定的误差。因此，取样环节是本检测最重要的误差来源，选取合理的试样制备方法即粉碎分样方法以保证取样的代表性，是保证贵金属含量测定结果准确度的首要的关键性步骤。

目前，催化剂试样制备方面尚无公开、权威的方法，该粉碎分样方法主要通过研究传统的分样方法，并借鉴有关催化剂企业和研究单位的内部试验方法而得，具体流程如图 3。

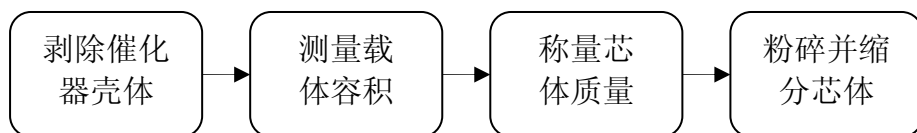


图3 试样制备流程图

对该流程中的关键步骤简述如下：

a) 测量催化剂载体容积。对于形状规整的载体（如圆柱体，跑道型柱体），使用游标卡尺分别测量各项体积参数在不同位置点 2~4 次，取得平均值，计算得出载体体积 V （精确到 0.0001L），数值按 GB/T 8170 中的规定修约至四位有效数字。对于形状不规整的载体，采用密封浸水间接测量的方法。具体方法：将催化剂芯体用保鲜膜密封，放入装满水的容器中，收集溢出的水的质量，计算出载体容积。

b) 粉碎并缩分

该步骤是影响取样代表性的关键步骤。将样品破碎至粒径 1mm 左右即可，原因是太细的粉末会削弱粉碎效率，而太粗的粉末又会降低样品的均一性。用分样器一次或多次将全部样品缩分至 80mL 左右。使用研磨器研磨成粉末（通过 150 目筛），即可保证试样的均一性和易消解。采用不同方法进行取样和分样带来的误差差别是相当大的，在所有的分样方法中，使用旋转管式分样仪的分样效果最好，定性误差可小于 1%，而普通的手工四分法误差可达到 5%。因此本标准中分样使用旋转管式分样仪，而非传统的四分样法可极大的减少分样的误差。另外，在试样制备过程中应注意防止样品交叉污染。

6.2 试液的制备

试液的制备方法主要依据了实验室实践经验和几大催化剂企业的经验，并参考了美国环保局(EPA)编写的《固体废弃物试验分析评价手册》中的方法 3050 《沉积物、污泥和土壤的酸消解》，及方法 6010 《电感耦合等离子体原子发射光谱》。

由于陶瓷载体的主要原料堇青石（分子式为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）是一种十分难溶解的金属氧化物的复合物，因此采用了HF、HCl、HClO₄和HNO₃的混合酸先消解，再用王水提取贵金属的方法。该法可彻底破坏样品中的金属氧化物晶格，使试样中的待测元素全部进入到试液中。对于本检测样品，HNO₃主要用于

消解金属，金属氧化物，使其氧化形成相应的可溶性硝酸盐，但Pt不能被溶解；HCl在较高温度下会与许多硅酸盐及一些难溶氧化物、氟化物作用，生成可溶性盐；HF主要用于消解含硅物质；HClO₄为强氧化剂，和其它酸一起用于有机样品的消解，并且由于其具有较高沸点，可用来做HF挥发完全的指示剂，但须特别说明的是HClO₄大多是在常压下的预处理时使用，对于密闭消解要慎重使用以防爆炸；王水用于金属消解，尤其是贵金属的消解。

另外，为减少溶样中的由酸引起的基体干扰，还需在消解后将其中大部分的酸加热赶走。再经进一步用王水提取贵金属的步骤之后，可得到消解完全的清亮溶液。如采用微波消解的方法，可进一步提高消解的效率。

6.3 分析测定

6.3.1 分析方法和仪器的选择

电感耦合等离子体发射光谱法（Inductively Coupled Plasma Optical emission Spectrometry, 简称 ICP-OES）是一种根据不同元素形成的等离子发射光谱的位置不同而进行元素含量定性定量的分析的方法。该分析方法具有仪器操作和维护简单、设备投资低、精度和准确度较高、分析范围较适宜等众多优点，是目前催化剂行业普遍使用的一种贵金属元素含量分析方法，并且在其他行业的元素含量分析工作上也都具有广泛的应用。

与 ICP-OES 相比，X-荧光能谱（XRF）也是各大催化剂厂家对所生产产品中含有的各种元素含量的一种较为方便和常用的分析仪器。由于不需要对样品进行破坏性前处理（消解），故该方法在某些领域得到了很好地应用。遗憾的是，该方法需要有标准样品对所测元素含量进行标定，且精密度尚不能达到本检测的要求，故该方法仅适用于催化剂企业自检，但不适用于外部检查。原子吸收法（AAS）也是一种常见的元素含量分析方法，但该方法对 Pt 分析的灵敏度较低。另外，电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、紫外分光光度法（UV）也是可选的贵金属含量测定方法，与 ICP-OES 的对比如表 1 所示。

表 1 几种常用的贵金属检测方法的比较

方法	电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）	紫外分光光度法（UV）	电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）
----	-----------------------	-------------	--------------------

准确度比较	高	较高	最高
检测限	ppb	ppm	<1ppb
检测周期	较短	较长	较短
对操作人员经验要求	一般	较高	高
检测成本	较高	较低	高

表 1 中, ICP-MS, ICP-OES 同属 ICP 联用技术范畴, 具有灵敏度高、干扰少、线性范围宽、可同时测定和顺序测定等优点, 两者的样品前处理方法极为接近, 其中, ICP-MS 优势之处在于其具有更低的检测限和高灵敏度, 而 ICP-OES 的优势之处在于设备投资及维护成本相对较低, 对环境要求和分析人员的操作技能要求也较低, 对于催化剂贵金属含量检测从经济性相对较好。两种方法都适用于贵金属含量的检测。

紫外分光光度法作为一种开发较早的元素含量分析仪器, 在催化剂贵金属含量的检测上也有一定的应用。其优点在于, 设备投资成本相对较低, 催化剂中铂族元素的含量是光度法测定的最佳浓度范围, 可用的显色剂也很多。有关研究机构长期利用该方法检测催化剂贵金属含量, 积累了大量的实践经验; 但不足之处是该方法的前处理过程复杂, 所用试剂种类较多, 且需对每种元素单独前处理, 易在前处理步骤造成较大误差, 尤其是对元素含量较低的 Rh 元素, 显得更为不利, 因此对操作人员的经验和责任心要求都更高。

ICP-OES 和 ICP-MS 相对紫外分光光度法, 具有检出限低、准确度高、线性范围宽且多种元素同时测定、操作简单方便等诸多突出优点, 显示了较强的竞争力, ICP-OES 法和 ICP-MS 正在迅速发展为一种适用范围广的常规分析方法, 尤其是 ICP-OES 作为一种贵金属含量检测手段, 目前在国内外催化剂企业使用最为广泛。因此, 通过以上 ICP-OES 法和 ICP-MS 法与其他几种分析方法相比较, 本标准最终选用 ICP-OES 法和 ICP-MS 法作为催化器中贵金属含量的分析方法。

6.3.2 分析谱线的选择

对于 ICP-OES, 由于每个元素所能发射出来的特征谱线可能多达几千条, 但

每条谱线的强度不同，而不同元素间的部分特征谱线相互之间又会存在着一定的光谱干扰，因此本着强度值大，样品中可能的光谱干扰少的原则，我们选取了 265.945nm 和 214.423nm、363.470nm 和 340.458nm、343.489nm 和 233.477nm 分别作为 Pt、Pd、Rh 的推荐谱线，在分析过程中还可以根据样品的实际特殊情况对谱线另有选择。

对于 ICP-MS，主要是选择丰度值最高的质量数并排除可能的干扰因素而选择 195、105、103 作为 Pt、Pd、Rh 的推荐质量数，在分析过程中还可以根据样品的实际特殊情况对质量数另有选择。

6.4 方法的准确度和精密度验证

该标准的方法验证在六个有资质的实验室内进行，分别为中国环境科学研究院、庄信万丰（上海）化工有限公司、无锡威孚环保催化剂有限公司、昆明贵研催化剂有限责任公司、优美科汽车催化剂（苏州）有限公司、东京滤器（苏州）有限公司。对于方法准确度和精密度的验证分别是使用均含有 Pt、Pd、Rh 的标准参考样品和实际样品完成。

6.4.1 方法准确度验证

6.4.1.1 验证数据汇总表

我们根据各实验室利用 ICP-OES 对已知标称值的标准参考样品的验证结果，对方法的准确度进行了计算。具体计算公式如下：

$$\text{标准偏差 } S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \mu)^2}$$

$$\text{相对标准偏差 } RSD = \frac{S}{\mu} \times 100\%$$

计算结果分别如表 2、表 3 和表 4，其中用斜体显示的数据为离群值。

表 2 Pt 准确度测试数据汇总表

实验室号	测定值/（μg/g）						
	X1	X2	X3	平均值	标称值 μ	S	RSD (%)
1	873.2	879	873	875.1	899	29.51	3.28
2	837.4	852.7	846.9	845.7		65.77	7.32
3	894.9	897	894.7	895.5		4.43	0.49
4	865	939	841	881.7		55.32	6.15

5	894.3	818.2	867.5	860		61.39	6.83
6 (离群值)	945.1	1021.2	1014.4	993.6		123.2	13.7

表 3 Pd 准确度测试数据汇总表

实验 室号	测定值/ (μg/g)						
	X1	X2	X3	平均值	标称值 μ	S	RSD (%)
1	895.3	867.6	891	884.6	874.9	19.09	2.18
2	883.1	853	890	875.4		19.68	2.25
3	883.3	873.8	879.9	879.9		6.96	0.796
4	825	831	828	828		57.52	6.57
5	873.8	872.2	850.8	865.6		17.19	1.97
6 (离群值)	835.5	988.1	943.4	922.3		97.61	11.2

表 4 Rh 准确度测试数据汇总表

实验 室号	测定值/ (μg/g)						
	X1	X2	X3	平均值	标称值 μ	S	RSD (%)
1	208.6	206.8	204.1	206.5	188.6	22.03	11.7
2	179.9	178.9	172.1	177		14.87	7.88
3	217.3	218.5	217.3	217.7		35.65	18.9
4	167	162	168	165.7		28.27	15.0
5 (离群值)	227.2	219.9	230.7	225.9		46.1	24.4
6 (离群值)	38.9	17.2	51.2	35.8		188	99.7

6.4.1.2 数据统计分析

6 号实验室对 Pt、Pd、Rh 元素的测定分析结果分别与标称值 899、874.9、188.6 偏差较大，导致相对标准偏差过大，分别为 13.7%、11.2%、99.7%；5 号实验室对 Rh 元素的测定分析结果与标称值偏差较大，导致相对标准偏差较大为 24.4%，均远超过其他实验室的同等分析结果的相对标准偏差。原因之一是由于检测值与标称值相差较大，原因可能是 6 号和 5 号实验室整体系统误差或未能很好的排除背景误差，另一方面对于 Pd、Rh 元素，由 6 号实验室平行样间的相对标准偏差分别为 8.5%和 48.1%可知，平行样间离散程度较大是导致 Pd、Rh 元素

与标称值的标准相对偏差较大的另外一个原因。因此，根据 GB/T 6379 中的规定，上述值为离群值，处理办法选择剔除数据。

根据排除离群值后的数据可知，剩余实验室 Pt、Pd、Rh 的检测值的平均值分别为 871.6μg/g、866.7μg/g 和 191.7μg/g，与其相应标称值得相对偏差分别为 -3.0%、-0.94%、+1.6%，说明该方法对 Pt、Pd、Rh 的检测结果比较真实。同时由于六个实验室按照该标准中的方法以 ICP-OES 检测车用催化器中的贵金属含量，相对标准偏差 RSD%分别为 Pt 0.49~7.32%、Pd 0.796~6.57%、Rh 7.88~18.9%。

6.4.2 方法精密度验证

6.4.2.1 验证数据汇总表

我们根据各实验室对未知含量值的实际样品的验证结果，对方法的精密度进行了计算。具体计算公式如下：

$$\text{标准偏差} \quad S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}$$

$$\text{相对标准偏差} \quad RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

计算结果分别如表 5、表 6 和表 7，其中用斜体显示的数据为离群值。

表 5 Pt 精密度测试数据汇总表

实验 室号	测定值/（μg/g）									
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	平均 值	S	RSD (%)
1	72	70.4	69.6	68.6	71.9	69.2	70.9	70.4	1.31	1.87
2	74.3	75.1	74	77.8	74.6	77.5	75	75.5	1.54	2.04
3	68.7	75.2	72.9	72	69.4	70.1	71.4	71.4	2.24	3.13
4	73.9	72.9	70.3	82.8	79	83.7	73.3	76.6	5.26	6.87
5	55.1	51.8	51.3	52.8	46.1	51.3	48.2	50.9	2.94	5.78
6	80.4	88.5	91.1	84.5	84.3	83.4	——	85.4	3.82	4.48

表 6 Pd 精密度测试数据汇总表

实验 室号	测定值/（μg/g）									
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	平均 值	S	RSD (%)
1	776.6	775.1	775.1	760.3	786	772	761.3	772.3	9.01	1.17
2	740.2	745.9	741.8	742.5	744	746.5	742.6	743.4	2.25	0.3

3	768.1	766.2	766.8	775.4	777.6	774.6	777.1	772.3	5.02	0.65
4	773	769	769	808	792	797	783	784.4	15.16	1.93
5 (离群值)	784.9	859.4	815.4	802.4	797.8	639.8	742.4	777.5	70.0	9.01
6	733	768	781.7	752.5	777	762	——	762.4	17.8	2.33

表 7 Rh 精密度测试数据汇总表

实验 室号	测定值/ (μg/g)									
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	平均 值	S	RSD (%)
1	102.2	102.7	101.6	99.5	102.2	100.7	99.9	101.3	1.24	1.22
2	97.3	97.1	97.3	97.6	97.2	97.7	97.6	97.4	0.23	0.24
3	99.6	100	100.8	100.5	100.8	99.9	100.2	100.3	0.46	0.46
4	102	101	100	106	103	105	102	102.7	2.14	2.08
5 (离群值)	78.9	77.9	69.6	68.8	65.6	82.1	65.4	72.6	6.86	9.45
6 (离群值)	0	0	0	0	0	0	——	0	0	——

6.4.2.2 数据统计分析

5 号实验室对 Pd 元素的测定分析结果的离散程度较大，导致相对标准偏差 (=9.01%) 过大，远超过其他实验室分析结果的相对标准偏差。因此，根据 GB/T 6379 中的规定，该组值为离群值，处理办法选择剔除数据。

6 号实验室对 Rh 元素的测定结果平均值为 0，即未检测到该元素的存在，与其他实验室的测定结果相差甚远；5 号实验室对 Rh 元素的测定分析结果的离散程度较大，导致相对标准偏差 (=9.45%) 较大。因此，根据 GB/T 6379 中的规定，上述值为离群值，处理办法选择剔除数据。

根据排除离群值后的数据可知，六个实验室按照该标准中的方法以 ICP-OES 检测车用催化器中的贵金属含量，相对标准偏差 RSD% 分别为 Pt 1.87~6.87%、Pd 0.3~2.33%、Rh 0.24~2.08%。

6.4.3 方法准确度和精密度

由于 ICP-MS 是比 ICP-OES 分辨率和灵敏度更高、检出限更低的分析仪器，因此经本实验室内验证，ICP-MS 方法具有与 ICP-OES 方法相同甚至更高的准确度和精密度，为保险起见，以 ICP-OES 剔除离群值后的数据分析所得的检测得

到的方法准确度和精密度作为两种检测方法共同的准确度和精密度，具体数据分别见表 8 和表 9。

表 8 方法的准确度

元素	Pt	Pd	Rh
参加的实验室数目	6	6	6
可接受结果的实验室数目	5	5	4
标称值或可接受值/($\mu\text{g/g}$)	899	874.9	188.6
总平均值/($\mu\text{g/g}$)	871.6	866.7	191.7
室内相对误差(%)	0.49~7.32%	0.796~6.57%	7.88~18.9%

表 9 方法的精密度

元素	Pt	Pd	Rh
参加的实验室数目	6	6	6
可接受结果的实验室数目	6	5	4
室内相对标准偏差(%)	1.87~6.87%	0.3~2.33%	0.24~2.08%

7 标准的可行性

由于 ICP-OES 及 ICP-MS 在很多催化剂公司或科研机构都具备，因此只要检测方法成熟，该标准是立即可行的。具体构建该检测实验室的可行性分析如下：

7.1 成本造价

该检测能力的主要成本造价取决于分析仪器，目前国外进口的 ICP-OES 和 ICP-MS 基本上都可以满足分析精度要求。ICP-OES 检测方法的试验能力造价(不包括场地占用费)约为 90,000~130,000 元人民币之间；ICP-MS 检测方法的试验能力造价(不包括场地占用费)约为 120,000~160,000 元人民币之间。两者的差距主要为 ICP-OES 和 ICP-MS 本身的差价。

7.2 房间布局及要求

样品前处理室 15 平方米左右(3m*5m)，主要作样品的粉碎研磨和消解的前处理，须有上下水；

精密仪器室 10 平方米左右；主要作样品的图片采集、质量测量和体积测量；
检测室 15 平方米左右，主要作贵金属元素含量分析。

7.3 人员要求

样品前处理尤其是样品消解步骤需由责任心强有一定操作经验的人员负责，另外还需一名有 ICP-OES 或 ICP-MS 操作经验的分析人员。

7.4 人员的安全配置

在做样品的粉碎研磨操作时，要求操作人员穿戴试验服，帽子，劳保手套，活性炭防尘口罩；

在做样品消解时，要求操作人员穿戴试验服，佩戴耐酸碱橡胶手套，活性炭防护口罩，防护眼镜，且操作过程中一定严格遵守操作规范，避免人身伤害；

在精密仪器室作天平称量时，要求操作人员穿戴实验服，佩戴医用手套，医用一次性口罩；

在检测室作分析时，要求操作人员穿戴实验服，佩戴医用手套。

7.5 对环境的影响

操作过程中会向外界排放少量酸性气体，一般采取直接高处排放形式；

操作过程中产生的一定量的废酸液，可自行先中和，后集中回收处理，或直接统一回收处理。

7.6 检测周期

从样品送检到样品的分析报告完成，约 30 小时。样品可按批次集中处理从而缩短检测周期。

8 实施本标准的管理措施、技术措施建议

催化剂转化效率的高低与温度有密切关系，催化剂只有达到一定温度以上才能开始工作，称为起燃。催化剂的起燃温度越低，催化器在冷起动时越能迅速起燃。排放试验表明，发动机冷起动时催化转化器的快速起燃特性，是目前降低车用汽油机排放的关键点。催化剂的起燃温度特性的主要取决于催化剂配方，而催化剂配方中的贵金属由于具有独特的催化活性、选择性和稳定性，因此在催化剂性能的表现上有着不可替代的直接作用。通过对汽车后处理装置中的关键件催化转化器中贵金属含量的分析可为催化器质量的快速筛选提供一条便捷可行的途径，有助于催化剂行业向规范性方向发展，保证整车/机排放生产一致性顺利执行。但由于催化剂中的非贵金属配方、催化剂涂敷工艺和催化器封装工艺等多种因素均可对催化器性能产生不可忽视的影响，因此对于替代用催化转化器市场上的疑似不合格催化器，建议采用现行国家标准和环保产品技术条件作进一步判定。

参 考 文 献

- [1] GB/T 4650-1998 工业用化学产品采样词汇 (idt ISO 6206: 1997)
- [2] GB/T 20001.4 《标准编写规则》第 4 部分：化学分析方法

验证报告

1 方法准确度

1.1 验证数据汇总表

表 1 Pt 准确度测试数据汇总表

实验室号	测定值/ (μg/g)					
	X1	X2	X3	平均值	S	RSD(%)
1	873.2	879	873	875.1	29.51	3.28
2	837.4	852.7	846.9	845.7	65.77	7.32
3	894.9	897	894.7	895.5	4.43	0.49
4	865	939	841	881.7	55.32	6.15
5	894.3	818.2	867.5	860	61.39	6.83
6	945.1	1021.2	1014.4	993.6	123.2	13.7

表 2 Pd 准确度测试数据汇总表

实验室号	测定值/ (μg/g)					
	X1	X2	X3	平均值	S	RSD(%)
1	895.3	867.6	891	884.6	19.09	2.18
2	883.1	853	890	875.4	19.68	2.25
3	883.3	873.8	879.9	879.9	6.96	0.796
4	825	831	828	828	57.52	6.57
5	873.8	872.2	850.8	865.6	17.19	1.97
6	835.5	988.1	943.4	922.3	97.61	11.2

表 3 Rh 准确度测试数据汇总表

实验室号	测定值/ (μg/g)					
	X1	X2	X3	平均值	S	RSD(%)
1	208.6	206.8	204.1	206.5	22.03	11.7
2	179.9	178.9	172.1	177	14.87	7.88
3	217.3	218.5	217.3	217.7	35.65	18.9
4	167	162	168	165.7	28.27	15.0
5	227.2	219.9	230.7	225.9	46.1	24.4
6	38.9	17.2	51.2	35.8	188	99.7

1.2 数据统计分析

6 号实验室对 Pt、Pd、Rh 元素的测定分析结果分别与真值 899、874.9、188.6

偏差较大，导致 RSD 值过大，分别为 13.7%、11.2%、99.7%，远超过其他实验室的同等分析结果的 RSD 值。因此，根据 GB/T 6379 中的规定，该值为离群值，处理办法选择剔除该数据。

2 方法精密度

2.1 验证数据汇总表

表 4 Pt 精密度测试数据汇总表

实验室号	测定值/ (μg/g)									
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	平均值	S	RSD (%)
1	72	70.4	69.6	68.6	71.9	69.2	70.9	70.4	1.31	1.87
2	74.3	75.1	74	77.8	74.6	77.5	75	75.5	1.54	2.04
3	68.7	75.2	72.9	72	69.4	70.1	71.4	71.4	2.24	3.13
4	73.9	72.9	70.3	82.8	79	83.7	73.3	76.6	5.26	6.87
5	55.1	51.8	51.3	52.8	46.1	51.3	48.2	50.9	2.94	5.78
6	80.4	88.5	91.1	84.5	84.3	83.4	——	85.4	3.82	4.48

表 5 Pd 精密度测试数据汇总表

实验室号	测定值/ (μg/g)									
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	平均值	S	RSD (%)
1	776.6	775.1	775.1	760.3	786	772	761.3	772.3	9.01	1.17
2	740.2	745.9	741.8	742.5	744	746.5	742.6	743.4	2.25	0.3
3	768.1	766.2	766.8	775.4	777.6	774.6	777.1	772.3	5.02	0.65
4	773	769	769	808	792	797	783	784.4	15.16	1.93
5	784.9	859.4	815.4	802.4	797.8	639.8	742.4	777.5	70.0	9.01
6	733	768	781.7	752.5	777	762	——	762.4	17.8	2.33

表 6 Rh 精密度测试数据汇总表

实验室号	测定值/ (μg/g)									
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	平均值	S	RSD (%)
1	102.2	102.7	101.6	99.5	102.2	100.7	99.9	101.3	1.24	1.22
2	97.3	97.1	97.3	97.6	97.2	97.7	97.6	97.4	0.23	0.24
3	99.6	100	100.8	100.5	100.8	99.9	100.2	100.3	0.46	0.46
4	102	101	100	106	103	105	102	102.7	2.14	2.08
5	78.9	77.9	69.6	68.8	65.6	82.1	65.4	72.6	6.86	9.45
6	0	0	0	0	0	0	——	0	0	——

2.2 数据统计分析

5 号实验室对 Pd 元素的测定分析结果的离散程度均较大，导致 RSD 值 (=9.01) 过大，远超过其他实验室分析结果的 RSD 值。因此，根据 GB/T 6379 中的规定，该值为离群值，处理方法选择剔除该数据。

6 号实验室对 Rh 元素的测定结果平均值为 0，即未检测到该元素的存在，与其他实验室的测定结果相差太远，并且与实际情况不符（该样品含 Rh）。因此，根据 GB/T 6379 中的规定，该值为离群值，处理方法选择剔除该数据。

3 方法特性指标

剔除离群值后的数据分析所得的方法准确度和精密度分别见表 7 和表 8。

表 7 方法的准确度

元素	Pt	Pd	Rh
参加的实验室数目	6	6	6
可接受结果的实验室数目	5	5	5
标称值或可接受值/ (μg/g)	899	874.9	188.6
总平均值/ (μg/g)	871.6	866.7	198.6
相对误差最终值 (%)	-3.0±4.3	-0.94±5.2	5.3±27.7

表 8 方法的精密度

元素	Pt	Pd	Rh
参加的实验室数目	6	6	6
可接受结果的实验室数目	6	5	5
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