

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ XXX-200X

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

Measurement method for precious metal loading in the vehicle-used  
catalytic converters ICP-OES and ICP-MS

(征求意见稿)

200X-XX-XX 发布

200X-XX-XX 实施

环 境 保 护 部 发布

目次

前言..... II

1 适用范围..... 3

2 规范性引用文件..... 3

3 术语和定义..... 3

4 方法原理..... 4

5 试剂和材料..... 4

6 仪器设备..... 4

7 试验步骤..... 5

8 精密度和准确度..... 7

9 分析结果..... 7

10 质量保证和控制..... 8

11 检测报告..... 9

附录 A..... 10

前 言

为贯彻《中华人民共和国大气污染防治法》，防治机动车污染，规范车用催化转化器中贵金属含量的测定方法，制订本标准。

本标准规定了机动车用陶瓷载体催化转化器中铂（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）测定方法。

本标准首次发布。

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。

本标准参加起草单位：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 200□年□月□日批准。

本标准自 2009 年□月□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

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

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载体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）的检测方法。

本标准适用于堇青石蜂窝陶瓷载体并附载贵金属作活性组分的新鲜催化转化器中贵金属 Pt、Pd、Rh 含量的检测。对于样品，ICP-OES 分析 Pt、Pd、Rh 元素的检出限为 0.1 ug/g，测定下限为 10ug/g；ICP-MS 分析 Pt、Pd、Rh 元素的检出限为 0.0001ug/g，测定下限为 0.01ug/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。

GB 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB 18352.3-2005 轻型汽车污染物排放限值及测量方法（中国III、IV阶段）

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

**新鲜催化转化器 fresh catalytic converter**

未经使用过的或装车行驶里程数小于 300 公里的催化转化器。

3.2

**贵金属比例 precious metal proportion**

催化剂中贵金属 Pt、Pd、Rh 含量与其中含量最低元素的依次比例。

3.3

**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、化合物或基团浓度的溶液。

3.4

**试样 test sample**

由实验室样品制备的，从中抽取试料的样品。

3.5

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

催化转化器中贵金属含量的检测法主要包含三部分：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，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；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，检测试液中 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，光谱检测器依据特征光谱进行定性、定量的分析方法。

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进行分离并定性、定量的分析方法。

5 试剂和材料

除非另有说明，均使用优级纯试剂。

- 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）：ρ = 1.19g/mL。
- 5.3 硝酸（HNO<sub>3</sub>）：ρ = 1.42g/mL。
- 5.4 氢氟酸（HF）：ρ = 1.49g/mL。
- 5.5 高氯酸（HClO<sub>4</sub>）：ρ = 1.68g/mL。
- 5.6 王水：三个单位体积的盐酸（5.2）与一个单位体积的硝酸（5.3）混合。用时现配。
- 5.7 王水（1+19）：一个单位体积的王水（5.6）与十九个单位体积的纯水（5.9）混合。用时现配。
- 5.8 王水（1+99）：一个单位体积的王水（5.6）与九十九个单位体积的纯水（5.9）混合。用时现配
- 5.9 纯水：GB/T 6682，一级。
- 5.10 标准储备液：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 仪器设备

6.1 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<sub>90</sub>≤0.1mm；
  - 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。

6.2 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：≤1%；
- 适用于松散的粉料和粒料。
- 6.3 电感耦合等离子体原子发射光谱仪  
主要用于溶液中贵金属元素含量的分析。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：≤10W；
  - 功率波动：≤0.1%；
  - 频率稳定性：≤0.1%。
- 6.4 电感耦合等离子体质谱仪  
主要用于溶液中贵金属元素含量的分析。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：≥1200W；
  - 频率稳定性：≤0.1%。
- 6.5 分析天平
  - 量程：≤200g；
  - 分度值：≤0.1mg。
- 6.6 电子天平
  - 量程：≤3kg；
  - 分度值：0.1g。
- 6.7 电加热板
  - 控温范围：50~250℃；
  - 控温误差：≤±2℃。
- 6.8 其他试验器皿
  - 6.8.1 聚四氟乙烯坩埚：容量 100mL。
  - 6.8.2 单刻线容量瓶：GB 12806 A 类。
  - 6.8.3 PET 样品瓶。

7 试验步骤

- 7.1 试样的制备  
试样制备的原则应依据 GB/T 6679 的规定，包括 7.1.1~7.1.4 条的内容。
  - 7.1.1 剥除催化器壳体  
剥开外层金属壳和衬垫，取出内层的催化器芯体，样品的外观质量应符合 GB/T 18881 表 3 中的规定。
  - 7.1.2 称量芯体质量  
将催化器芯体在电子天平（6.6）上称重，数值按 GB/T 8170 中的规定修约至四位有效数字。
  - 7.1.3 测量载体容积  
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，将催化器芯体用保鲜膜密封，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。
  - 7.1.4 破碎研磨并缩分样品  
将样品破碎至粒径 1mm 左右，用分样器（6.2）一次或多次将全部样品缩分至 80mL 左右，再使用研磨器（6.1）研磨成粉末（可通过 150 目筛）。  
注：在试样制备过程中应注意防止样品交叉污染。
- 7.2 试液的制备
  - 7.2.1 待测液的制备



做两份以上试料的平行测定，取其平均值。

称取 1g 试样，精确到 0.0001g，置于聚四氟乙烯坩埚（6.8.1）中。用少量水润湿后，加入 6mL HCl（5.2），4mL HNO<sub>3</sub>（5.3），6mL HF（5.4），1mL HClO<sub>4</sub>（5.5）后，在加热板上合盖于（130±10）℃缓慢回流加热 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 HNO<sub>3</sub>、HCl 和 HF，重复上述消解过程。

开盖，于（240±10）℃驱赶 HClO<sub>4</sub> 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，合盖于（130±10）℃缓慢回流加热 2h 以上，直到得到清亮试液，取下冷却至室温后，移入容量瓶（6.8.2）中，迅速定容至标线摇匀后转移至 PET 样品瓶（6.8.3）中，备测。必要时，应根据工作曲线范围，稀释待测试液，且保证总溶解固体量（TDS）质量浓度满足仪器测试要求。

7.2.2 程序空白试液的制备

采用与 7.2.1 相同的步骤和试剂，制备程序空白。每批样品制备 1 个程序空白。测定的样品分析结果应减去程序空白值。

7.2.3 标准溶液的制备

用王水（5.7）（ICP-OES 适用）或王水（5.8）（ICP-MS 适用）稀释贵金属标准储备液的混合溶液到指定浓度。配制至少 3 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。

7.2.4 标准空白溶液的制备

王水（5.7）（ICP-OES 适用）或王水（5.8）（ICP-MS 适用），即与待测试液的酸浓度和酸种类匹配的酸溶液，用来建立标准曲线。

7.3 分析测定

7.3.1 ICP-OES 方法

7.3.1.1 建立标准曲线

开机，仪器运行稳定后，编制分析程序，由低到高浓度测定标准系列，绘制标准曲线。

7.3.1.2 选择分析谱线

Pt、Pd、Rh 元素的分析谱线的选择见表 1。

表 1 测定元素推荐谱线

| 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  |

7.3.1.3 分析试液

标液与试液间至少要用标准空白溶液清洗系统 2min，样品应尽可能按照浓度从低到高的顺序测定，以避免记忆效应。

样品浓度高于设定的线性动态范围时，应将样品稀释至工作曲线范围内重新分析。

7.3.2 ICP-MS 方法

7.3.2.1 确定分析条件

开机，仪器运行稳定后，对仪器进行调谐，并扫描样品中被选作内标元素的背景值，防止数据计算时产生偏差。

7.3.2.2 内标溶液

7.3.2.2.1 内标元素选择的要求

- a) 样品试液中不含有的元素；
- b) 与分析元素质量接近；
- c) 电离电位与分析元素相近；

- d) 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。
- 7.3.2.2.2 推荐选用铟为内标元素
- 使用前稀释单元素浓度至工作曲线范围之内。
- 7.3.2.2.3 内标溶液加入方式：
- a) 直接加入到实验室试剂空白溶液、校准空白溶液和待分析试液中；
- b) 用蠕动泵在线加入。
- 7.3.2.3 建立标准曲线
- 编制分析程序，由低到高浓度测定标准系列，绘制标准曲线。
- 7.3.2.4 元素质量数
- Pt、Pd、Rh 元素的质量数选择见表 2。

| 表 2 测定元素推荐质量数 |     |
|---------------|-----|
| 元素            | 质量数 |
| Pt            | 195 |
| Pd            | 105 |
| Rh            | 103 |

- 7.3.2.5 分析试液
- 标液与试液间至少要用标准空白清洗系统 2min，样品应尽可能按照浓度从低到高的顺序测定，以避免记忆效应。
- 8 精密度和准确度
- 六个实验室利用本方法检测车用催化器中贵金属含量，排除离群值后的准确度分别为 Pt 0.49~7.32%、Pd 0.796~6.57%、Rh 7.88~18.9%；精密度分别为 Pt 1.87~6.87%、Pd 0.3~2.33%、Rh 0.24~2.08%。

9 分析结果

9.1 检测数据记录

检测数据按照表 3 进行记录。

| 表 3 试验数据记录表 |      |          |          |
|-------------|------|----------|----------|
| 送检单位        | 检测日期 |          | 检测负责人    |
|             |      |          |          |
| 催化转化器信息     |      |          |          |
| 样品型号        | 载体容积 |          | 催化器芯体质量  |
|             |      |          |          |
| 检测分析信息      |      |          |          |
| 检测仪器名称      | 型号   | 温度       | 湿度       |
|             |      |          |          |
| 元素          | 平行试料 | 含量（μg/g） | 谱线（或质量数） |
| Pt          | 1#   |          |          |





## 11 检测报告

检测结果报告格式见附录 A。

附录 A

（规范性附录）

检测结果报告格式

车用催化器中贵金属含量检测结果报告

检测单位名称：\_\_\_\_\_ 检测日期：\_\_\_\_\_

检验类别：\_\_\_\_\_

A.1 受检单位信息

受检单位名称：\_\_\_\_\_ 送检者：\_\_\_\_\_

送检日期：\_\_\_\_\_

单位地址：\_\_\_\_\_

联系电话：\_\_\_\_\_ 传真：\_\_\_\_\_

A.2 催化器信息

类型：\_\_\_\_\_ 型号：\_\_\_\_\_

数量：\_\_\_\_\_ 规格：\_\_\_\_\_

载体容积：\_\_\_\_\_ 原编号或生产日期：\_\_\_\_\_

A.3 检测设备

| 设备名称 | 型号 | 编号 | 检定周期 |
|------|----|----|------|
|      |    |    |      |
|      |    |    |      |
|      |    |    |      |
|      |    |    |      |

A.4 检测结果

| 载体容积<br>(L)             |    |    | 芯体质量<br>(g) |                  |     |
|-------------------------|----|----|-------------|------------------|-----|
| 贵金属                     | Pt | Pd | Rh          | 比例<br>Pt: Pd: Rh | 总含量 |
| 申报值<br>(g/L)            |    |    |             |                  |     |
| 检测值<br>(g/L)            |    |    |             |                  |     |
| 检测值与申报<br>值的相对偏差<br>(%) |    |    |             | _____            |     |

报告批准：\_\_\_\_\_ 审核人：\_\_\_\_\_ 主检人：\_\_\_\_\_

签发日期：\_\_\_\_\_

检测单位（盖章）