

doi: 10.11857/j.issn.1674-5124.2018.08.009



SCR 催化剂中钒钨钛含量的测定

姚慧, 王坤, 杨惠玲

(中国汽车技术研究中心, 天津 300300)

摘要: 试验首先采用6种不同酸配比的酸溶法和2种碱熔法对SCR催化剂进行前处理, 采用电感耦合等离子体质谱法测定样品中钒、钨、钛含量。实验发现: 需添加氢氟酸, 否则钨、钛溶出率极低, 钨在高温下易挥发, 采用碱熔法溶出率低。试验通过对酸添加量, 微波消解温度和消解时间的考察, 进一步优化酸溶法, 并以电感耦合等离子体质谱法测定样品中钒、钨、钛含量。结果显示: 采用8 mL 盐酸, 2 mL 硝酸和1 mL 氢氟酸, 在180 °C 下微波消解30 min, 为SCR最佳前处理方案, 钒钨钛的回收率分别为101.0%, 100.7%, 101.7%, 相对标准偏差分别为1.0%, 2.2%, 0.3%, 结果满意。

关键词: SCR; 钒; 钨; 钛; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1674-5124(2018)08-0047-05

Determination of vanadium, tungsten and titanium content in SCR catalyst

YAO Hui, WANG Kun, YANG Huiling

(China Automotive Technology and Research Center, Tianjin 300300, China)

Abstract: Firstly, 6 acid solution methods and 2 alkali fusion methods were used to compare the pretreatment of SCR catalyst, and the content of vanadium, tungsten and titanium in the sample was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS). The results showed that hydrofluoric acid was needed, otherwise the dissolution rate of tungsten and titanium was very low, tungsten was easy to volatilize at high temperature, and the dissolution rate was low by alkali fusion methods. The amount of acid added, the temperature of microwave digestion and the time of microwave digestion were investigated to further optimize the acid dissolution method, and the content of vanadium, tungsten and titanium in the sample was determined by ICP MS. The results show that the best method for SCR catalyst digestion was using 8 mL hydrochloric acid, 2 mL nitric acid and 1 mL hydrofluoric acid, microwave digestion of 30 min at 180 °C. The recoveries of vanadium, tungsten and titanium were 101%, 100.7% and 101.7%, respectively. The relative standard deviations were 1%, 2.2% and 0.3%, respectively. The results were satisfactory.

Keywords: selective catalyst reduction; vanadium; tungsten; titanium; inductively coupled plasma mass spectrometry

收稿日期: 2018-02-04; 收到修改稿日期: 2018-03-16

作者简介: 姚慧(1984-), 女, 天津市人, 工程师, 硕士, 主要从事车用催化剂贵金属检测研究工作。

0 引言

NO_x(氮氧化物)作为大气污染物之一,其主要来源有火力发电、采暖燃烧、机动车排放,特别是柴油车的排放等等^[1]。选择性催化还原(selective catalyst reduction, SCR)技术被认为是最好的烟气脱硝技术,不但广泛应用于工矿企业,还作为柴油机后处理净化技术应用于柴油车尾气净化中,以达到国IV以上排放法规的要求^[2]。SCR催化器是提供还原剂与污染物NO_x反应的载体,目前应用最多的SCR催化器是钒基催化器,该种催化剂采用TiO₂(二氧化钛)作为载体,V₂O₅(五氧化二钒)作为活性成分,并以WO₃(三氧化钨)作为助催化剂,该种催化剂具有较高活性和抗SO₂(二氧化硫)特性^[3]。催化剂作为SCR脱硝反应的核心,其含量的多少关系到脱硝效率的高低。随着废气脱硝过程中SCR催化剂活性的降低直至失活,正常催化剂的寿命在3年左右^[4]。废弃的SCR催化器需要妥善处理,否则会对环境造成巨大的污染。并且SCR催化剂本身含有的WO₃、V₂O₅和TiO₂都是宝贵的资源,确定其含量并进行回收利用具有重要的经济价值。

目前对废弃SCR催化剂中钒钨钛回收利用方法研究较多,包括浸出萃取^[4],钠化焙烧^[5-6],酸浸反应^[7],碱性浸出^[8-9]等。但对于准确测定SCR催化剂中的钒钨钛含量的方法却很少,只有准确测定出SCR中钒钨钛的含量才能准确计算出钒钨钛的回收率,进一步考虑利用方法的有效性。目前对于钒钨钛元素的分析主要有滴定法^[10],光度法^[11],X射线荧光光谱法^[12],电感耦合等离子体光谱法^[13-14]和电感耦合等离子体质谱法^[15]等。

本文首先采用酸溶法和碱熔融法对SCR催化剂进行溶样比较,再通过优化前处理条件找到适合SCR催化剂的酸溶样方法,用ICP-MS作为最后分析测定,建立对SCR催化剂中钒、钨、钛最优的测定方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7500a型电感耦合等离子体质谱仪;MARS6型微波消解萃取系统;Milli-Q Academic型超纯水系统;SRJX-8-13A型箱式电阻炉。

钒、钨、钛混合标准溶液:20 μg/L~1 mg/L,将钒、钨、钛标准储备溶液(浓度1.000 g/L)用硝酸(2+98)溶液逐级稀释至所需浓度。

钒、铼混合内标溶液:1 mg/L,将钒、铼标准储备溶液(浓度1.000 g/L)用硝酸(2+98)溶液稀释至所需浓度。

盐酸、硝酸、氢氟酸为优级纯,其他试剂为分析纯;试验用水均为一级水。

1.2 样品

YSBC19721-2011样品为国家标准物质样品,定值为V:4.3800 mg/g, Ti:61.2600 mg/g;YSBC19726-2014样品为国家标准物质样品,定值为V:1.500 0 mg/g, Ti:62.160 0 mg/g;GBW07241(GSO-W-2)样品为国家标准物质样品,定值为W:2.200 0 mg/g, Ti:0.260 0 mg/g;SCR样品为催化剂制造厂商提供样品,定值为V:6.365 5 mg/g, W:29.936 3 mg/g, Ti:193.888 0 mg/g,文章中计算得出的回收率或溶出率均为测定值与定值比较得出。

1.3 仪器工作条件

发射功率1 380 W,等离子气流量15.0 L/min,载气流量1.20 L/min,辅助气流量1.0 L/min,采样深度7.0 mm,采样模式为全定量,采样锥孔径1.0 mm,截取锥孔径0.4 mm,检测器模式为脉冲,模拟双模式。

1.4 试验方法

将SCR催化器载体在100℃烘箱内烘干2 h,磨成直径小于75 μm的粉末。再次烘干后,待用。

称取0.25 g左右粉末样品放入消解罐中,对样品加入8 mL盐酸、2 mL硝酸和1 mL氢氟酸,放入微波消解仪中,20 min升温至180℃消解,并保持0.5 h。消解完毕后冷却至室温后再取出,定重至50 g,稀释后上机分析。

1.5 仪器工作曲线

在仪器优化条件下,对空白和浓度为20, 40, 100, 200, 400, 800, 1 000 μg/L的钒、钨、钛标准系列溶液进行测定,仪器自动绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 内标元素的选择

内标元素不但对基体效应起到补偿作用,还可以有效校正分析信号的漂移。内标元素的选择应考虑到,首先待测样品中不含内标元素,其次要选择与待测元素质量数和电离能相近的元素。因此常选用⁷³Ge、¹¹⁵In、¹⁸⁵Re、⁴⁵Sc、⁸⁹Y、⁷Li、²⁰⁹Bi作为内标。本次试验检测元素为⁵¹V、¹⁸²W、⁴⁷Ti,所以选择样品中含量极低的⁴⁵Sc作为⁵¹V和⁴⁷Ti的内标,选择¹⁸⁵Re作为¹⁸²W的内标,采用在线加入的方式,有效补偿了待

测元素由于基体效应引起的偏差。

2.2 方法的线性范围、检出限和测定下限

根据 1.5 方法绘制仪器工作曲线, 并对空白溶

液测定 11 次, 求其标准偏差, 方法检出限是 3 倍标准偏差对应的样品含量, 测定下限是 10 倍标准偏差对应的样品含量, 结果见表 1。

表 1 线性范围、检出限及测定下限

元素	线性范围/(ng·g ⁻¹)	线性回归方程	相关系数	检出限/(ng·g ⁻¹)	检测下限/(ng·g ⁻¹)
钒	20~1 000	$Y=4.314 \times 10^{-3}X+8.554 \times 10^{-3}$	1.000 0	0.012	0.041
钨	20~1 000	$Y=4.895 \times 10^{-3}X+8.687 \times 10^{-2}$	1.000 0	0.025	0.082
钛	20~1 000	$Y=1.320 \times 10^{-2}X-1.271 \times 10^{-2}$	1.000 0	0.018	0.059

2.3 试验方法确定

2.3.1 酸溶法

称取 0.25 g 左右粉末样品放入消解罐中, 加入配好的混酸, 放入微波消解仪中, 20 min 升温至 200 °C 下消解, 并保持 30 min。消解完毕后完全冷却至室温后取出定重, 上机前稀释后分析。

考察的混酸分别为: a. 6 mL 盐酸+2 mL 硝酸; b. 6 mL 盐酸+2 mL 硝酸+1 mL 氢氟酸; c. 6 mL 盐酸+2 mL 过氧化氢; d. 6 mL 硝酸+2 mL 过氧化氢; e. 6 mL 盐酸+1 mL 氢氟酸; f. 6 mL 硝酸+1 mL 氢氟酸。

2.3.2 碱熔融法

称取 0.5 g 左右粉末样品放入刚玉坩埚, 加入熔剂, 放入马弗炉中在 700 °C 下进行碱熔融, 并保持 30 min, 冷却后取出坩埚放入 500 mL 烧杯中, 加入 200 mL 盐酸(1+1)溶解碱熔融物, 冲洗出坩埚后定重, 上机前稀释后分析。

考察的熔剂分别为: g. 5 g 过氧化钠^[16]; h. 2.5 g 氢氧化钾+1 g 四硼酸钠^[17-18]。

试验选用国家标准物质作为参考样, 并选取企业自制 SCR 标准样品作为试验考察对象。

通过试验发现只有加入氢氟酸才能将 SCR 样品中的钨和钛溶出, 没有加氢氟酸的样品中钨、钛两种元素溶出率极低。由于载体材质二氧化钛不易溶于盐酸、硝酸, 但溶于氢氟酸, 助剂三氧化钨不溶于水及除氢氟酸外的无机酸, 所以需要加入氢氟酸将钨和钛元素溶出。单独加盐酸、氢氟酸两种混酸或硝酸、氢氟酸两种混酸均没有盐酸、硝酸、氢氟酸 3 种混酸溶出效果好, 所以确定试验方法为加入该 3 种酸, 下面对该方法进行优化。加入盐酸和过氧化氢两种混酸对钒的溶出有效果, 但是对钨和钛两种元素溶出效果差, 如要同时测定 3 种元素不考虑加入过氧化氢, 如要单独测定钒元素可以考虑盐酸过氧化氢酸配比方案。由于碱熔融法使得钨在高

温下出现挥发的现象, 因此最终选用酸溶法。

2.4 样品溶解方法优化

2.4.1 酸配比确定

通过 2.3 方法确定, 采用盐酸、硝酸、氢氟酸 3 种混酸作为消解溶剂。通过改变酸的配比进行试验验证, 找到溶出率最高的酸配比方案。考察的酸配比方案为: 1) 6HCl+2HNO₃+0.5HF; 2) 6HCl+2HNO₃+1HF; 3) 6HCl+2HNO₃+2HF; 4) 6HCl+2HNO₃+4HF; 5) 6HCl+1HNO₃+1HF; 6) 6HCl+4HNO₃+1HF; 7) 6HCl+6HNO₃+1HF; 8) 4HCl+2HNO₃+1HF; 9) 8HCl+2HNO₃+1HF。

通过对不同的酸配比的考察, 发现随着加入氢氟酸的量增加对于样品溶出效果越好, 加入 2 mL 氢氟酸和加入 1 mL 氢氟酸溶出效果差别不大, 由于钨元素高温下易挥发, 所以不能有赶酸的步骤, 而氢氟酸如不经过赶酸, 分析时对仪器有一定损害, 所以选择酸配比时要兼顾氢氟酸加量少且溶出率高的。随着盐酸量的增加, 3 种元素的溶出率均有提高, 经过比较最终采用 8 mL 盐酸, 2 mL 硝酸, 1 mL 氢氟酸酸配比方法, 采用该方法对 SCR 样品中钒钨钛元素溶出率最高。

2.4.2 微波消解温度的确定

通过 2.4.1 酸配比结果所示, 采用 8 mL 盐酸, 2 mL 硝酸, 1 mL 氢氟酸酸对比对微波消解温度进行考察, 结果如表 2 所示。

通过表 2 可以看出, 在 180 °C 时 SCR 样品的钒钨钛元素的溶出率均达到最高值, 说明在该温度下 3 种元素均已溶出, 单纯增加温度对溶出率无增益效果, 所以确定微波消解温度为 180 °C。

2.4.3 微波消解时间的确定

通过 2.4.1 和 2.4.2 结果所示, 采用 8 mL 盐酸, 2 mL 硝酸, 1 mL 氢氟酸酸配比在 180 °C 消解温度下对微波消解时间进行考察, 结果如表 3 所示。

表2 不同微波消解温度样品结果

微波消解温度/℃	溶出率/%								
	YSBC19721		YSBC19726		GBW07241		SCR 样品		
	V	Ti	V	Ti	W	Ti	V	W	Ti
160	97.3	98.8	95.8	99.7	99.0	89.3	98.2	94.4	98.1
180	100.7	99.3	98.5	99.2	99.2	93.2	100.3	96.7	100.1
200	97.6	101.2	94.7	101.5	99.6	94.5	100.7	95.8	100.6
220	98.9	99.6	95.9	100.8	100.5	94.3	100.8	93.8	100.8

表3 不同微波消解时间样品结果

微波消解时间/min	溶出率/%								
	YSBC19721		YSBC19726		GBW07241		SCR 样品		
	V	Ti	V	Ti	W	Ti	V	W	Ti
10	95.3	96.5	91.9	97.9	98.6	92.0	97.5	91.7	100.1
30	100.7	99.3	98.5	99.2	99.2	93.2	100.3	96.7	100.1
60	100.6	101.1	94.0	101.1	99.6	93.8	98.7	93.0	101.1
90	98.3	101.4	95.7	102.0	100.2	93.5	99.3	90.1	101.3

通过表3可以看出,消解时间为10 min不足以将SCR样品中钒钨钛充分溶出,在消解时间为30 min~90 min时,SCR样品的钒、钨、钛元素溶出率无明显增加,在消解时间为30 min时已达到最大值,所以确定微波消解30 min为最佳消解时间。

2.5 精密度与准确度

为了验证方法的精密度和准确度,选取催化剂制造厂商提供定值SCR样品,称取7个平行样品按照2.4最终确定的方法进行测定,并与定值比较得出回收率。检测结果见表4。

从结果可以看出,通过7个平行样的检测,得出的相对标准偏差分别为,钒1.0%,钨2.2%,钛0.3%,回收率分别为,钒101.0%,钨100.7%,钛101.7%。可见采用该试验方法测定SCR样品其精密度和准确度都可以满足日常检测要求。

3 结束语

1)对于SCR样品,只有加入氢氟酸才能将样品中的钨和钛溶出,没有加氢氟酸的方法时两种元素溶出率极低。所以同时测定钒、钨、钛3种元素需要加入氢氟酸。

2)采用盐酸、硝酸、氢氟酸3种酸可将SCR样品中钒、钨、钛溶出,增加盐酸的添加量有助于样品元素的溶出,增加硝酸和氢氟酸对元素溶出效果影响不明显。

表4 精密度与准确度结果

编号	测定结果/(mg·g ⁻¹)		
	V	W	Ti
1	6.467 0	28.982 9	196.669 6
2	6.521 7	29.406 7	196.957 3
3	6.376 3	29.667 7	196.944 0
4	6.354 2	28.570 4	197.239 7
5	6.366 6	29.362 1	196.554 6
6	6.494 1	30.506 5	198.133 0
7	6.407 8	30.084 0	197.239 7
本底值	0.000 0	0.000 0	0.000 0
测得平均值/(mg·g ⁻¹)	6.426 8	30.157 1	197.105 4
RSD/%	1.0	2.2	0.3
定值/(mg·g ⁻¹)	6.365 5	29.936 3	193.888 0
精密度回收率/%	101.0	100.7	101.7

3)钨元素在高温下易挥发,所以不能采用碱熔融法进行溶解,并且在酸溶法中不能有赶酸的步骤,所以添加氢氟酸的量应在保证溶出率的基础上控制在最小以免对分析仪器造成影响。

4)对于SCR样品,加入盐酸和过氧化氢就能将样品中的钒溶出,不需要加氢氟酸,如单独测定钒

可选择该两种酸进行配比消解 SCR 样品。

5)采用电感耦合等离子体质谱法测定 SCR 样品中的钒、钨、钛元素,以铈和铪作为内标,可有效降低基体效应的影响。

6)采用本文试验方法操作简单、准确度和精密度好,与钒钨钛相关测定标准方法^[18]相比,该方法更适用于对 SCR 样品中钒、钨、钛元素含量的检测,相比于 SCR 专利方法,本试验方法的准确度和精密度更高。

参考文献

- [1] 邵利娜. V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂选择性催化还原车用柴油机 NO_x 的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- [2] ANU S S, TOMMI M, MATTI A, et al. Fleet owner's experiences on SCR technology Euro IV/V vehicles in finland [R]. 2010.
- [3] 曹雅彬. 柴油车用 NH₃-SCR 系统中锰基催化剂的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [4] 张琛. 废 SCR 催化剂中钒钨的浸出与萃取分离研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [5] 罗建斌, 王勇利, 吕宏达, 等. 一种从废弃 SCR 催化剂中提取钨、钛、钒的方法: CN102936049A[P]. 2013-02-20.
- [6] 李春启, 梅长松, 王旭金, 等. 一种废弃钒钨钛基脱硝催化剂的回收再利用方法: CN105618162A[P]. 2016-06-01.
- [7] 徐庆鑫, 和晓才, 魏可, 等. 废钒钨钛脱硝催化剂中有价金属钨、钒、钛综合回收的方法: CN105648241A[P]. 2016-06-08.
- [8] 刘彬. 废钒催化剂综合回收利用技术研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.
- [9] 刘清雅, 刘振宇, 李启超. 一种从废弃钒钨钛基脱硝催化剂中回收钒、钨和钛的方法: CN103484678A[P]. 2014-01-01.
- [10] 周金芝, 李佗. 硫酸亚铁铵滴定法连续测定铝钒锡铬合金中钒和铬[J]. 冶金分析, 2015, 6(35): 70-73.
- [11] 岳玉妍, 王雪峰, 胡星云, 等. 改进的磷钨酸光度法测定水溶液中的钒(IV)和总钒[J]. 分析实验室, 2017, 3(36): 363-368.
- [12] 刘江斌, 武永芝. X 射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿石中的主次量组分[J]. 甘肃地质, 2012, 4(21): 87-89.
- [13] 高小飞, 肖芳, 姚明星, 等. 电感耦合等离子体原子光谱法测定钼精矿中钼、钨的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 7(53): 771-774.
- [14] SCHILDHAUER T J, ELSENER J, MOSER J, et al. Measurement of vanadium emissions from SCR catalysts by ICP-OES: method development and first results[J]. Emission Control Science and Technology, 2015, 1(4): 292-297.
- [15] 刘磊, 王洪彬. 电感耦合等离子体-质谱法测定岩石和矿物中的钨和钼[J]. 光谱实验室, 2017, 6(30): 2833-2835.
- [16] 金属催化转化器中铂 钯 铑含量的测定方法: QC-T 968-2014[S]. 北京: 中国计划出版社, 2014.
- [17] 刘伟洪, 刘文卫, 杨峰, 等. 基于氢氧化钾-四硼酸钠熔样体系-ICP-OES 法测定锡矿中的钨钼锡[J]. 当代化工, 2015, 5(44): 1193-1196.
- [18] 钼化学分析方法 第 26 部分: 铝、镁、钙、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、镉、锡、锑、钨、铅和铋量的测定电感耦合等离子体质谱法: GB/T 4325.26-2013[S]. 北京: 中国质检出版社, 2014.

(编辑:徐柳)