

報 文

蛍光X線による自動車排出ガス清浄用触媒中の白金、パラジウム及びロジウムの定量

水 城 勝 美, 八 丁 直 義*

蛍光X線法を用いて、自動車排出ガス清浄用触媒中の微量の白金、パラジウム及びロジウムの簡易定量法について検討し、さらに触媒担体である酸化アルミニウム中の白金、パラジウム及びロジウムなどの触媒成分を定量する場合、白金、パラジウム及びロジウムのX線強度に対する共存元素等のマトリックス効果についても検討した。

白金及びパラジウムの含有量とX線強度間には直線関係があるが、ロジウムでは、含有量が増加すると酸化アルミニウムのマトリックス効果等によりX線強度との間に直線性を示さなくなる。また、パラジウムやロジウムの含有量が低い場合には、パラジウム及びロジウムのX線強度に対する白金のマトリックス効果は小さく、濃度とX線強度との間には直線関係にあり、これらの検量線から定量が可能である。

この方法により、実際試料として自動車排出ガス清浄用触媒中に含まれている白金、パラジウム及びロジウムを定量した。

1 結 言

自動車排出ガスの浄化対策として、排出ガス中の炭化水素、一酸化炭素を水及び炭酸ガスに転換する酸化触媒や、窒素酸化物を窒素と酸素に分解する還元触媒が使用されてきたが、自動車排出ガス規制の強化にともない、これら三成分を同時に浄化するための三元触媒も使用されるようになった¹⁾²⁾³⁾。

酸化触媒としては、白金や白金 パラジウムが多く使用されており、三元触媒としては、主に白金 ロジウムが使用されている。

関税率表上では、白金触媒は他の触媒と異った取扱いをしているので、これらを鑑別することが必要となる。

白金族化合物や白金族元素の定性分析には、X線回折法や蛍光分光法等が用いられているが、排出ガス清浄用触媒に使用されている白金、パラジウム等は、その含有量が非常に微量であり、X線回折法でこれらを

検出するのは困難である。また、発光分光法では、白金族以外の元素を助触媒として添加している場合、例えば、ニッケルやコバルト等が添加されていると、これらの金属元素のスペクトル線が混在し、白金族元素の検出が困難となる場合がある。

一方、定量分析では、鉍石、合金、石油改質触媒等に含有している白金族元素を比色法⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾ 原子吸光光度法⁷⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾、蛍光X線法¹⁰⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾等で定量する方法が報告されている。

最近では、自動車排出ガス清浄用触媒中の微量の白金、パラジウム及びロジウムの定量に、フレイムレス原子吸光光度法¹⁶⁾¹⁷⁾が報告されている。

ここでは、前処理操作が簡単で、定性、定量分析が容易に行える蛍光X線法を用いて、自動車排出ガス清浄用触媒に含有されている白金、パラジウム及びロジウムの定量について検討し、この方法を実際試料に応用した結果を報告する。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬531

2 実 験

2・1 試薬及び試料

試薬：塩化白金，塩化パラジウム及び硫酸ロジウムは，原子吸光光度用のもので，これらの元素の含有量が正確に調製されているもの及び酸化アルミニウム。

これらは，いずれも和光純薬（株）製のものを使用した。

試料：自動車排出ガス清浄用触媒 6 種

2・2 装 置

蛍光 X 線分析装置：ガイガーフレックス SX，
理学電機（株）

計数管：シンチレーションカウンター

管球：クローム対陰極，フィリップス（株）

2・3 測定条件

酸化アルミニウム中の白金，パラジウム及びロジウムを定量する際の共存元素によるマトリックス効果について検討するため，印加電圧 50KV，電流 40mA とし測定用マスクは，アルミニウム円板に直径 20mm の穴をあけたものを用い Table 1 の条件で測定した。

Table 1 Conditions of measurements

Elements	X-ray line	LiF (2 θ)	F·T (sec)
Pt	PtL α	38.05	20
Pd	PdK α	16.76	20
Rh	RhK α	17.56	20

2・4 試料調製

自動車排出ガス清浄用触媒は担体に酸化アルミニウム，触媒に白金，パラジウム又はロジウムが用いられていることから，測定用試料は次のようにして調製した。

各濃度の白金族化合物を酸化アルミニウム粉末に加えて，最終重量が 2g になるように調製する。これを 150 で乾燥後，ミキサーミルで振動混合し，アルミニウム製リング（内径 25 mm 高さ 2 mm）に詰め加圧成型した。

実際試料は，粉碎した自動車排出ガス清浄用触媒 2g を，検量線用測定試料と同一の条件で加圧成型した。

3 結果と考察

3・1 白金の検量線

酸化アルミニウムを母体とし，これに各種濃度になるように塩化白金（白金として 1.0～5.0mg）を加え，PtL の X 線強度を白金含有量に対しプロットした結果を Fig. 1 に示した。印加電圧 50KV では白金の PtK は測定できないが，この条件での PtL の X 線強度は，白金の含有量に応じてほぼ直線を示す検量線が得られた。

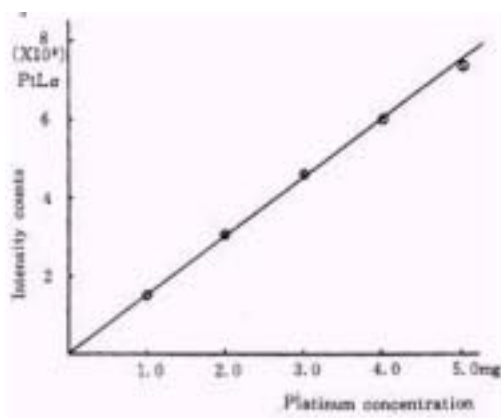


Fig.1 Calibration curve for Platinum in Aluminium oxide.

3・2 パラジウムの検量線

酸化アルミニウムを母体とし，これに塩化パラジウム（パラジウムとして 1.0～5.0mg）を加え，PdK の X 線強度をパラジウム含有量に対しプロットした結果を Fig. 2 に示した。パラジウムの含有量と X 線強度の間には，直線関係が得られた。

報 文 蛍光 X 線による自動車排出ガス清浄用排出ガス清浄用触媒中の白金、パラジウム及びロジウムの定量

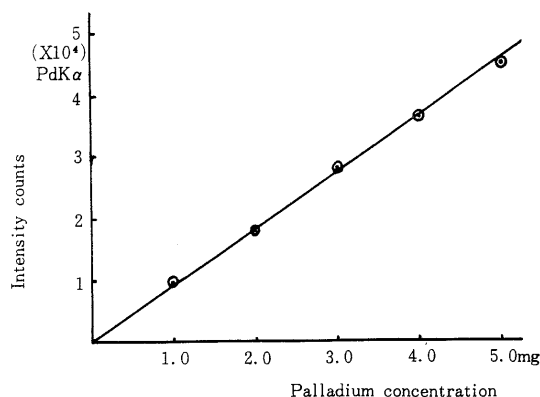


Fig. 2 Calibration curve for Palladium in Aluminium oxide.

3・3 ロジウムの検量線

酸化アルミニウムを母体とし、これに硫酸ロジウム（ロジウムとして 0.1～0.5mg）を加え、RhK の X 線強度をロジウムの含有量に対しプロットした結果を Fig.3 に示した。ロジウムの含有量が 0.3mg 以上にな

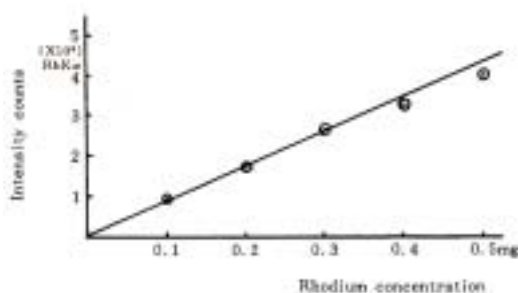


Fig. 3 Calibration curve for Rhodium in Aluminium oxide.

ると、RhK の X 線強度は弱くなり直線性を示さなくなる。これは、ロジウムの含有量が増加すると、酸化アルミニウムのマトリックス効果や管球の連続 X 線の影響を受けるためと考えられる。

3・4 白金共存下でのパラジウムの検量線

Table 2 に示したように 酸化アルミニウムに塩化白金（白金として 2.0mg）及び塩化パラジウム（パラジウムとして 0.5～2.0mg）を加え、PdK の X 線強度とパ

Table 2 Standard samples for calibration curves of determining Pd

Samples No	Chemical Composition	
	Pt (mg)	Pd (mg)
1	2.0	0.5
2	2.0	1.0
3	2.0	1.5
4	2.0	2.0
5	2.0	3.0

Each sample 2.00g

Balance Al₂O₃

ラジウムの含有量との関係をプロットした結果を Fig. 4 に示した。Fig. 4 で明らかなように、PdK の X 線

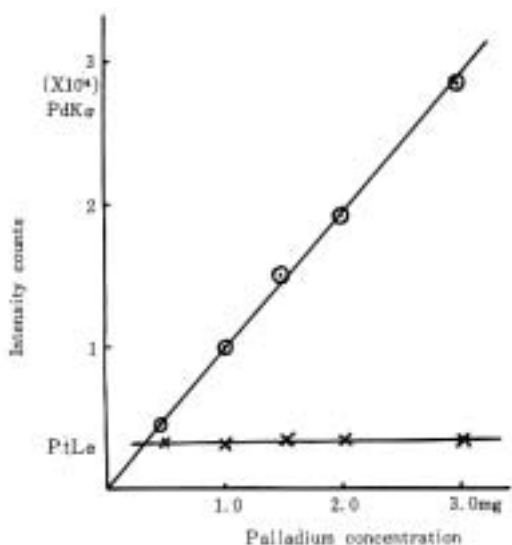


Fig. 4 Calibration curve for Palladium in presence of Platinum.

$$= \text{PdK} \quad \times = \text{PtL}$$

強度とパラジウムの含有量の間には、直線関係がある。また、PtL の X 線強度は、パラジウムの濃度が変

化してもほぼ一定の値を示すことから、PtL のX線強度に対するパラジウムのマトリックス効果は、ほとんどないものと考えられる。

白金共存下における PdK のX線強度とパラジウムの濃度との間には、直線関係があり、この場合の相対誤差は、4%程度であった。

一方、PdK のX線強度は、PtL のX線強度に対し約6 倍の値を示すが、パラジウムの含有量に対する PdK /PtL の値は、Fig.5 に示したように、直線関係がある。

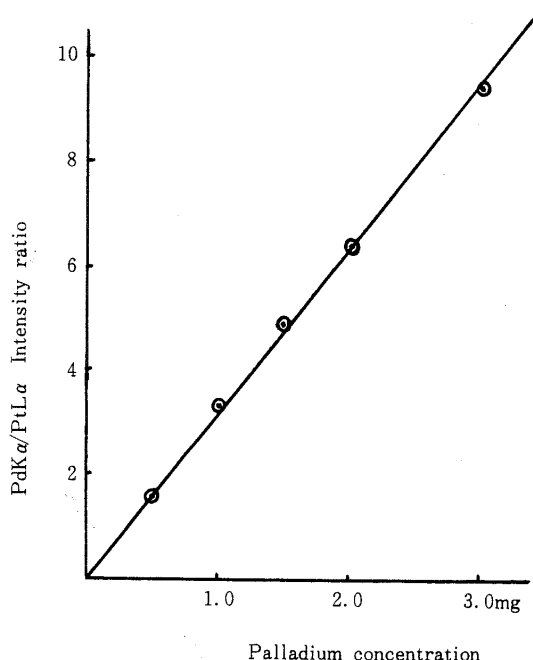


Fig. 5 Calibration curve for Palladium in presence of Platinum.

3・5 白金共存下でのロジウムの検量線

自動車排出ガス清浄用触媒中のロジウムの含有量は、白金の含有量に対して約1/10程度と考えられるので、Table 3 に示したように酸化アルミニウムを母体とし、これに塩化白金（白金として 2.0mg）及び硫酸ロジウム（ロジウムとして、0.05～0.25mg）を各種濃度になるように加え、それぞれについて RhK のX線強度とロジウムの含有量との関係をプロットした結果を Fig. 6 に示した。酸化アルミニウムにロジウムを加えた場合、ロジウムの含有量が0.3mg 以上の濃度で直

Table 3 Standard samples for calibration curves of determining Rh

samples No	Chemical Composition	
	Pt (mg)	Rh (mg)
1	2.0	0.05
2	2.0	0.10
3	2.0	0.15
4	2.0	0.20
5	2.0	0.25

Each sample 2.00 g
Balance Al_2O_3

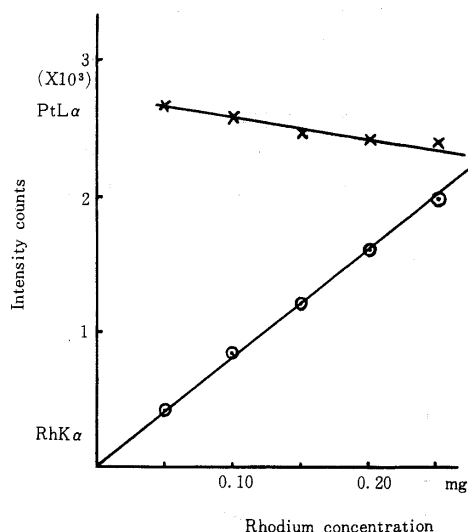


Fig. 6 Calibration curve for Rhodium in presence of Platinum.

$$= \text{RhK} \quad , \quad \times = \text{PtL}$$

線性を示さなくなるが、低濃度では、白金共存下の条件でもほぼ直線性を示す。この場合 PtL のX線強度は、ロジウムの濃度が高くなるにつれ、わずかに弱くなっていることから、ロジウムによるマトリックス効果があるものと考えられる。

RhK のX線強度と PtL のX線強度の比を、ロジウムの含有量に対してプロットした結果は、Fig.7 に示したとおりであり、ロジウムが低濃度の場合には、ほぼ

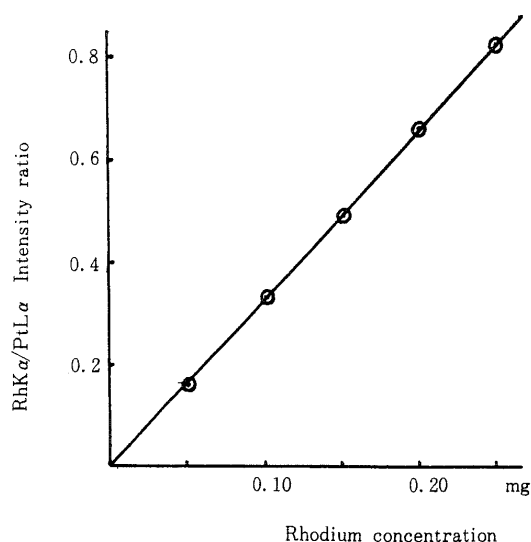


Fig. 7 Calibration curve for Rhodium in presence of Platinum.

直線性を示すことがわかる。

白金共存下でのロジウムの検量線は，ロジウムの濃度が低い場合，RhK の X 線強度とロジウムの含有量との間には直線関係があり，この場合の相対誤差は 8 % 程度であった。

3・6 実際試料への応用

上記で検討した検量線を用いて，自動車排出ガス清浄用触媒中の白金，パラジウム及びロジウムを定量した結果を Table 4 に示す。

白金 - パラジウム触媒（酸化触媒）では，ロジウムは検出されず，パラジウムの含有量は白金の 3～4 倍に達している。

一方，白金 - ロジウム触媒（三元触媒）では，パラジウムは検出されず，ロジウムの含有量は白金の約 1/8～1/15 程度であった。

これらの値は，原子吸光光度法による測定結果と同じ値を示し，触媒中の白金族元素を定量するのに非常に有効であった。

Table 4 Determination of Platinum, Palladium and Rhodium in catalysts for automotive exhaust by x-ray fluorescence method.

Sample No	Pt (%)	Pd (%)	Rh (%)
1	0.053	0.180	—
2	0.143	—	0.017
3	0.062	0.220	—
4	0.188	—	0.011
5	0.185	—	0.021
6	0.140	—	0.020

4 要 約

自動車排出ガス清浄用触媒中の微量の白金，パラジウム及びロジウムを，蛍光 X 線法で簡易定量するための基礎的な検討を行った。

担体に酸化アルミニウムを用いた場合，白金，パラジウム及び白金 - パラジウム系については，各元素の X 線強度に対する酸化アルミニウムや白金のマトリックス効果はみられず，検量線は直線性を示した。

また，ロジウム及び白金 - ロジウム系については，ロジウムの含有量が 0.3mg 以下の場合には，いずれも酸化アルミニウムや白金のマトリックス効果等は少なく，検量線はほぼ直線性を示した。

これらの検量線を用いて，自動車排出ガス清浄用触媒中の白金，パラジウム及びロジウムを定量した値は，原子吸光光度法による測定結果とほとんど同じ値であった。

文 献

- 1) 齊藤孟：自動車技術，**32**, 994 (1978)。
- 2) 安盛岩雄，井上泰宣：化学，**43**, 885 (1979)。
- 3) 触媒学会編：“触媒便覧”，地人書館，543 (1978)。
- 4) A . L . Conrad and J . K . Evas:Anal . Chem , **32**, 47 (1960) .
- 5) I . Maziekien, L . Ermanis and T . J . walsh : Anal . chem , **32**, 645 (1960) .
- 6) A . Diamantatos : Anal . chim . acta , **61**, 233 (1972) .
- 7) G . R . List, J . P . Friedrich, W . F . Kwolek and C . D . Evans : J . Am . oil chem. soc , **50**, 210 (1972) .
- 8) S . Kallmann : Talanta , **23**, 579 (1976) .
- 9) A . Diamantatos and A . A . Verbeek : Anal. chim . acta , **91**, 287 (1977) .
- 10) F . E . Beamish, C . L . Lewis and J . C . van Loon : Talanta , **32**, 645 (1960) .
- 11) E . Adriaenssens and P . knoop : Anal . chim. Acta , **68**, 37 (1973) .
- 12) R . J . Coombes and A . chow : Talanta , **24**, 421 (1976) .
- 13) A . Diamantatos : Anal . chim , Acta , : **92**, 171 (1977) .
- 14) R . J . Coombes , A . chow and R . W . Flint : Anal . chim . Acta , **91**, 273 (1977) .
- 15) A . J . Lincoln and E . N . Davis : Anal . chem , **31**, 1317 (1959) .
- 16) N . M . potter : Anal . chem , **48**, 531 (1976) .
- 17) N . M . potter : Anal . chem , **50**, 769 (1978) . 1978
- 18) N . M . potter and R . A . Waldo : Anal . chim , Acta , **110**, 29 (1979) .

Determination of Platinum , Palladium and Rhodium in Catalyst for Automotive Exhaust by X - ray Fluorescence

Katsumi MIZUKI and Naoyoshi HATCHO*

*Central Customs Laboratory , Ministry , of Finance ,
531 , Iwase , Matsudo - shi , Chiba - ken , 271 Japan

An X - ray fluorescence analysis method for determination of Platinum, Palladium and Rhodium in automotive catalyst was investigated.

The difference of X - ray fluorescence line intensities between the samples and the reference standards were related to small differences in concentration and small differences in the matrix effects.

The linear relationships were obtained between the concentration of Pt, Pd and Rh and X - ray fluorescence line intensities . Intensities of Pd were not affected by matrix of Pt. Intensities of Rh were reduced by the matrix effect of Pt and Aluminium oxide, but those matrix effects were practically negligible small under the 0.3mg of Rh contents.

Consequently the relative error of analytical value were 4% for the Pt , or Pd series catalyst, but 8% were permitted for the Pt - Rh series catalyst.

- Received sep.16,1980 -