Методы и объекты химического анализа, 2009, т. 4, № 1, С. 97–100.

Определение массовой доли Pt, Pd, Re в пробах отработанного катализатора методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой

В. И. Маншилин[1], Е. К. Винокурова[1], С. А. Капелюшный[2]

[1]Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов; пр. Лагутенко, 14, 83086, г. Донецк, Украина; e-mail: ifhl@ikm.com.ua
[2]Государственное предприятие "Донецкстандартметрология", ул, Челюскинцев, 289, 83121, г. Донецк, Украина; e-mail: standart@csms.dn.ua

Поступила: 28 декабря 2007 / Принята к опубликованию: 11 июня 2009

Разработана и аттестована методика определения платины, рения (от 0,2 % до 0, 8%) и палладия (от 0,5 % до 2,0 %) в пробах отработанных катализаторов и других отходов атомно-эмиссионным с индукционной плазмой методом (АЭС с ИнП). Установлены метрологические характеристики методики анализа как традиционным методом (расчет погрешностей) так и в соответствии с международными требованиями (расчет неопределенностей). Сопоставлены полученные метрологические характеристики методики анализа.

Manshilin V.I., Vinokurova E.K., Kapelushniy S.A. Determination of Pt, Pd, Re mass fraction in dead catalyst samples using ICP atomic emission spectrometry method *– The procedure is developed and certified as to the determination of platinum, rhenium (0.2% to 0.8%) and palladium (0.5% to 2.0%) in samples of spent catalysts and other wastes using ICP method. The calculation of metrological performance of tne procedure has been done both by conventional method (error) and according to the international requirements (uncertainty). Received metrological performance of tne procedure is compared to.*

Ключевые слова: *платина, рений, палладий, отработанные катализаторы, атомно-эмиссионный с индукционной плазмой метод*
Keywords: *platinum, rhenium, palladium, spent, catalysts, ICP method*

Среди отработанных катализаторов нефтеперерабатывающих предприятий и производств азотной кислоты на Украине преобладают катализаторы на основе Al_2O_3 с добавлением 0,1–2% Pd, 0,3–0,5% Re, до 0,6% Pt [1]. Основными методами контроля содержания Pd, Pt и Re в шламах и отходах катализаторов на основе Al_2O_3 в настоящее время являются атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия, в том числе с индукционной плазмой (АЭС с ИнП), ренгенофлуоресцентный, нейтронно-активационный методы [2–4].

Главное требование, предъявляемое к анализу Pd, Pt и Re-содержащих катализаторов – это высокая точность результатов, что обеспечивается применением стандартизованных или аттестованных методик с установленными нормативами точности (сходимость, воспроизводимость, правильность и др.). Действующий нормативный документ [5] предполагает для анализа отработанных катализаторов только фотометрический метод определения (0,1–0,5)% Pt и атомно-абсорбционный метод определения (0,1–0,5)% Pd. Стандартизованные методики не позволяют одновременно определять Pd, Pt и Re в необходимых диапазонах массовых долей с высокой точностью.

АЭС с ИнП метод дает возможность проводить одновременное определение всех трех элементов с высокой чувствительностью и точностью, однако его метрологические характеристики применительно к решению этой конкретной задачи, а также возможные матричные влияния алюминия на них нуждаются в сравнительном исследовании.

Целью данной работы являлось исследование правильности, сходимости и воспроизводимости АЭС с ИнП определения (0,2–0,8)%, Pt, Re и (0,5–2)% Pd в пробах шламов и отработанных катализаторов на основе оксида алюминия типа АПК-2, АП-64 и др.

© В.И. Маншилин, Е.К. Винокурова, С.А. Капелюшный

Материалы и методика исследований

В работе использовались реактивы квалификации "чда" и выше. Стандартные растворы Pt(IV), Pd(II) и Re(VII) готовили растворением навески соответствующего металла с массовой долей основного вещества не менее 99,9% (Pt и Pd – в соответствии с [5], Re – в соответствии с [6]).

Работа выполнялась на атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой (полихроматор) типа "PS-4" фирмы "Baird" (США). В спектрометре используются аналитические линии платины (λ = 265,9 нм), палладия (λ = 363,4 нм) и рения (λ = 221,4 нм). При выборе оптимально-компромисных условий одновременного определения Pt, Pd и Re в соответствии с [7] были оптимизированы наиболее значимые параметры: мощность, подводимая к плазме, скорость потока аргона, транспортирующего аэрозоль, и высота зоны наблюдения плазмы. Значения параметров, при которых наблюдалась максимальная величина аналитических сигналов исследуемых элементов в модельном растворе, имитирующем состав раствора катализатора на основе оксида алюминия с содержанием Al(III) 5 г/дм^3, оказались близкими к их оптимальным значениям для алюминиевых сплавов [8] и составили: мощность – 1,25 кВт, высота зоны наблюдения – 15,5 мм. В связи с заменой распылителя Бабингтона на уголковый распылитель, оптимальный расход аргона, транспортирующего аэрозоль, изменился по сравнению с указанным ранее [8] и составил 0,84 дм^3/мин. Исследования матричных влияний на примере модельных синтетических смесей, содержащих соли Al(III), подтверждают отсутствие спектральных помех алюминия на определение Pt, Pd, Re.

Пробы отработанных катализаторов предварительно сушили, прокаливали до постоянной массы как описано в [5] и проводили их последовательную обработку кислотами с последующим сплавлением остатка с пероксидом бария, добиваясь полного вскрытия пробы.

Навеску катализатора (шлама) массой 2,5 г растворяли в 60 см^3 царской водки при нагревании. Раствор фильтровали через фильтр „синяя лента" (фильтрат 1), нерастворимый остаток озоляли, обрабатывали 15 см^3 смеси кислот HF, H_2SO_4 и HNO_3 в соотношении 40:1:20 для удаления кремния. Остаток обрабатывали 15 см^3 смеси кислот HCl и HNO_3 (соотношение 3:1) и фильтровали (фильтрат 2). Фильтраты 1 и 2 объединяли и переносили в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Нерастворимый остаток сплавляли в корундовом тигле с (6–10)-кратным избытком пероксида бария при температуре (850–900)°С, спек выщелачивали 20 см^3 раствора HCl, разбавленной 1:1. С целью минимизации влияния солевого состава раствора на условия образования и транспортировки аэрозоля в плазму, в полученном растворе отделяли барий осаждением раствором серной кислоты (1:9), избегая ее избытка, и фильтровали через фильтр "синяя лента" (фильтрат 3). Присоединяли фильтрат 3 к фильтрату 1 и 2, разбавляли водой до метки и перемешивали. Параллельно через все стадии анализа проводили холостой опыт. Анализируемые и холостые растворы распыляли в плазму спектрометра и измеряли величину аналитических сигналов Pt, Pd, Re. Данный алгоритм пробоподготовки позволяет полностью перевести пробу в раствор, что исключает возможность потери аналита. Для устранения влияния помех, связанных с различиями в вязкости и поверхностном натяжении анализируемых и градуировочных растворов, последние готовили путем разбавления стандартных растворов Pt(IV), Pd(II) и Re(VII) с добавлением в них фонового раствора хлорида алюминия, приготовленного путем растворения металлического алюминия в HCl, разбавленной 1:1.

Результаты исследований и их обсуждение

В связи с отсутствием в Украине стандартных образцов катализаторов, содержащих Pt, Pd, Re, при исследовании метрологического параметра правильности мы использовали метод анализа синтетической смеси, приготовленной на основе оксида алюминия и стандартных растворов Pt(IV), Pd(II) и Re(VII). Синтетическую смесь проводили через все стадии анализа как описано выше. Погрешность приготовления синтетической смеси по каждому элементу рассчитывали по методике [9]. Для объективной оценки метрологических характеристик экспериментально была получена выборка из 30 результатов. В один день получали не более двух-трех результатов анализа. Результат анализа представляет собой среднее арифметическое из трех параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески. Полученные данные представлены в табл. 1. Из представленных данных видно, что разработанная методика вскрытия проб и найденные оптимальные условия АЭС с ИнП определения Pt, Pd и Re в катализаторах на основе Al_2O_3 обеспечивают достаточную правильность анализа. При этом величина относительного стандартного отклонения не превышает 0,01.

В связи с особой значимостью правильности определения массовой доли Pt в катализаторах, полученные нами результаты сравнивали в ходе

Таблица 1. Результаты АЭС с ИнП метода определения массовой доли Pt, Pd и Re в синтетической смеси (n = 30; P = 0,95)

Определяемый элемент	Введено, μ, %	Найдено		
		$\overline{X}_{ср}$, %	S_r	Граница абсолютной погрешности измерений, ±Δ, %
Pt	0,400±0,002	0,400	0,01	0,030
Pd	1,000±0,004	1,000	0,01	0,030
Re	0,400±0,002	0,400	0,01	0,030

Таблица 2. Результаты межлабораторного анализа платины и рения в образцах отходов катализаторов на основе оксида алюминия

Шифр пробы	Определяемый элемент	Найдено по разработанной методике, % (n = 6; P = 0,95)	Действительное содержание μ, %
Los1	Pt	0,285±0,032	0,290
Los2	Pt	0,286±0,032	0,289
Los3	Pt	0,287±0,032	0,293
Los4	Pt	0,284±0,032	0,293
Los5	Pt	0,284±0,032	0,290
Los6	Pt	0,304±0,032	0,317
41C	Re	0,306±0,032	0,313
49C-1	Re	0,304±0,032	0,302
68C-1	Re	0,301±0,032	0,310

межлабораторного эксперимента с результатами атомно-абсорбционного и АЭС с ИнП методов, полученными независимыми арбитражными лабораториями: № 1 – Державна скарбниця (Украина), № 2 – "Recom" (Германия), № 3 – "Inspectorate" (Англия) и № 4 – ЗАО "Промкатализ" (Россия). За действительное (достоверно установленное) содержание μ платины принимали среднее арифметическое результатов, полученных лабораториями № 1, 2, 3, для рения – лабораторией № 4. Полученные данные обобщены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что во всех случаях значение μ попадает в доверительный интервал полученных нами результатов, следовательно, разработанная методика не содержит значимой систематической погрешности.

Оценку параметров сходимости и воспроизводимости для всего диапазона массовых долей Pt, Pd и Re проводили по стандартной процедуре [9]. Одновременно выполняли расчеты неопределенностей в соответствии с международными требованиями [10]. Полученные данные представлены в табл. 3. Сравнивая приведенные в табл. 3 параметры с аналогичными параметрами стандартизованных методик [5], можно сделать вывод, что разработанная АЭС с ИнП методика не уступает им по своим метрологическим характеристикам для Pt или превосходит их для Pd. При этом параметр неопределенности результатов, расчет которого требуется при вывозе за рубеж отходов катализаторов как давальческого сырья, практически совпадает с границей абсолютной погрешности измерений.

Заключение

Таким образом, точность разработанной нами АЭС с ИнП методики одновременного определения массовой доли Pt, Pd и Re в отработанных катализаторах на основе Al_2O_3 не уступает стандартизован-

Таблица 3. Оценка показателей точности разработанной АЭС с ИнП методики определения массовой доли Pt, Pd и Re в отходах катализаторов на основе оксида алюминия (n = 30; P = 0,95)

Определяемый элемент	Массовая доля,%	Параметры точности			Расширенная неопределенность $U_{0,95}$, %
		абсолютное допускаемое расхождение результатов параллельных определений, d, %	абсолютное допускаемое расхождение результатов анализа, D, %	границы абсолютной допускаемой погрешности, ±Δ, %	
Pt	от 0,2 до 0,8	0,030	0,05	0,030	0,032
Pd	от 0,5 до 2	0,030	0,07	0,030	0,032
Re	от 0,2 до 0,8	0,030	0,05	0,030	0,032

ным методикам, превосходя их в экспрессности, обладает более широким диапазоном определяемых массовых долей и дает возможность одновременно определять массовую долю рения в отходах катализаторов КР-108, КР-110.

Авторы выражают благодарность М.В. Карпенко и И.Г. Якушевой за помощь в проведении эксперимента и участие в обсуждении их результатов.

Литература

1. *Буряков В.А., Алексеева Т.Ю., Барановская В.Б., Карпов Ю.А.* Состояние нормативной документации по аналитическому контролю катализаторов, содержащих драгоценные металлы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – 71, № 2. – С. 54–58.
2. *Аналитическая* химия металлов платиновой группы / Ю.А. Золотов, Г.В. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
3. *Юделевич И.Г., Старцева Е.А.* Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 159 с.
4. *Борисова Л.В., Ермаков А.Н.* Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.
5. *ДСТУ* 2829.0-94 ÷ ДСТУ 2829.9-94. Брухт та відходи дорогоцінних металів і сплавів. – Київ: Держстандарт України, 1995. – 231 с.
6. *Коростелев П.П.* Реактивы и растворы в металлургическом анализе. – М.: Металлургия, 1977. – 400 с.
7. *Томпсон М.*, *Уолш Д.Н.* Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 288 с.
8. *Кусельман И.И., Маншилин В.И., Шибанов В.А.* Оптимизация условий анализа алюминиевых сплавов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Журн. аналит. химии. – 1988.– 43, № 9. – С. 1630-1635.
9. *МИ* 2083-90. ГСИ. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценивание их погрешностей. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 9 с.
10. *ДСТУ* ISO/IEC 17025:2006. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій. – Київ: Держспоживстандарт України, 2007. – 26 с.