Определение платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах: способы подготовки образцов

С.Г. Бестань[1], О.И. Юрченко[2], О.Л. Квашина[3], Е.Ю. Брылева[3], Н.И. Шевцов[3], Т.В. Черножук[2]

[1] МП “Солярис”, ул. С.Скляренко, 15, г. Киев, 04073
[2] Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077; yurchenko@univer.kharkov.ua
[3] ГНУ "НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины", пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61001

Поступила: 12 декабря 2011 г. / Принята к публикации: 22 июня 2012 г.

Проведено сравнение различных приемов перевода платиновых металлов в раствор из образцов отработанных автомобильных катализаторов для их последующего анализа методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой(АЭС с ИнП). Правильность полученных результатов подтверждена межлабораторным экспериментом. Относительное стандартное отклонение $S_r \le 0.03$ для платины и палладия;$S_r \le 0.13$ для родия (n=4; P=0.95).

***S.G. BESTAN, O.I. YURCHENKO, O.L. KVASHINA, E.Yu. BRYLEVA, N.I. SHEVTSOV, T.V. CHERNOZHUK**. COMPARISON OF VARIOUS METHODS FOR PREPARATION OF USED CAR CATALYST SAMPLES FOR DETERMINATION OF PLATINUM METALS CONTENT. - Comparison of various methods of platinum metals transfer into solution with the aim of their determination by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry was made. Samples originate from spent car catalysts.. Validity of the obtained results was confirmed by the interlaboratory experiment. Relative standard deviation S_r was determined to be ≤ 0.03 for platinum and palladium; ≤ 0,13 for rhodium (n=4; P=0.95).*

Ключевые слова: платина, палладий, родий, атомно-эмиссионная спектрометрия с индукционной плазмой, катализатор

Keywords: platinum, palladium, rhodium, inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry.

Одним из наиболее опасных факторов вредного воздействия на экологию является автотранспорт, в целях нейтрализации выхлопных газов которого используют системы катализаторов, состоящих из керамики, покрытой благородными металлами (платина, родий, палладий). Срок службы подобных систем ограничен, в связи с чем возможно использовать отработанные катализаторы как один из источников получения платиновых металлов. Это вызывает необходимость точного и надёжного определения содержания благородных металлов (БМ) в данных материалах. Одним из перспективных методов определения малых содержаний БМ является атомно-эмиссионная спектрометрия с индукционной плазмой [1, 2]. Однако данный метод требует переведения анализируемых образцов в раствор, что вызывает ряд трудностей, так как в составе автокатализаторов платиновые металлы частично находятся в виде оксидов, нерастворимых в минеральных кислотах при обычных условиях.

Известен способ перевода платиновых металлов (платины, палладия) в раствор путем высокотемпературного сплавления образцов с пиросульфатом калия с последующим выщелачиванием плава царской водкой [3]. Однако при использовании такого метода пробоподготовки в анализируемый раствор попадают значительные количества веществ, осложняющих измерения. В работе [4] описана методика пробоподготовки, основанная на многостадийной обработке образца смесями кислот и его сплавлении с пероксидом бария. Этот способ, хотя и позволяет добиться полного перевода пробы в раствор, является достаточно длительным и трудоемким. Кроме того, в обеих работах не рассматривается возможность определения родия. Эта задача была реализована в настоящей работе.

Цель данной работы – сравнение и оптимизация различных способов пробоподготовки отработанных катализаторов для определения в них платиновых металлов методом АЭС с ИнП.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализируемые объекты – отработанные автомобильные катализаторы с известным содержанием платины (0.1% масс.).В работе использовали реактивы марки не ниже *хч*. Методы пробоподготовки: спекание с пероксидом бария, пероксидом натрия, термическое восстановление, восстановление в среде этилового спирта, разложение в микроволновой печи.

Образцы автомобильного катализатора сушили, прокаливали до постоянной массы, измельчали до размера 50-150 микрон на механической мельнице RetschRM 200 и тщательно перемешивали в закрытом сосуде. В дальнейшем обработка образцов производилась различными методами для определения оптимального способа. Содержание платины в растворе после обработки определяли методом АЭС с ИнП.

 © Г. Бестань, О.И. Юрченко, О.Л. Квашина, Е.Ю. Брылева , Н.И. Шевцов, Т.В. Черножук

Спекание с пероксидом бария. Навеску катализатора массой 1 г, взвешенную с погрешностью не более 0.0002 г, помещали в фарфоровый тигель разового использования и сплавляли в муфельной печи Snol с различными массами пероксида бария. Для определения зависимости степени извлечения платины от содержания BaO_2 были выбраны следующие массовые соотношения образца и плавня: 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6. Температура сплавления составляла 800 ^oC, время спекания 4 ч. Для определения зависимости степени извлечения платины в жидкую фазу от времени сплавления использовали соотношение катализатора к BaO_2 1:4 по массе и варьировали время спекания от 1 до 5 ч. Полученные плавы растворяли в 30 $см^3$ смеси минеральных кислот при нагревании [5], разбавляли дистиллированной водой и выпаривали до 20 $см^3$. Барий осаждали с помощью серной кислоты, объемы которой рассчитаны для полного осаждения каждого образца.

Нерастворимый осадок отфильтровывали и удаляли (наличие платины в нем контролировали атомно-эмиссионным методом анализа с дуговым возбуждением спектра), фильтрат помещали в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$ и доводили до метки дистиллированной водой. Результаты определения степени извлечения платины в растворах и графические зависимости от времени и соотношения с окислителем представлены на рис. 1, 2. Из представленных рисунков видно, что при достижении времени спекания 4 ч и соотношения навесок катализатора и окислителя (1:4) достигается наибольшее извлечение платины, которое при дальнейшем увеличении параметров практически не изменяется. Можно отметить, что при данном способе степень извлечения платины достигает порядка 98%. Однако, к недостаткам данного метода нужно отнести его высокую трудоемкость, кроме того, при спекании возможно внесение загрязнений из тигля, а также существует необходимость осаждения сульфата бария для устранения мешающего влияния ионов.

Спекание с пероксидом натрия. В стеклоуглеродный тигель помещали навеску катализатора и четырехкратный избыток пероксида натрия (1:4). Спекание проводилось при температуре 450-500 °C, так как при более высоких температурах наблюдается разрушение тигля. Время спекания изменяли от 2 до 5 ч. Затем образцы растворяли в смеси кислот, разбавляли дистиллированной водой и упаривали до 20 $см^3$.

Растворы переносили в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводили до метки дистиллированной водой. Результаты определения содержания платины и зависимость от времени спекания представлены на рис. 3. Как видно из рис.3, предлагаемый метод пробоподготовки непригоден для использования в связи с неполным извлечением платины.

Также следует отметить большое количество солей натрия в растворе, что может привести к мешающему влиянию матрицы.

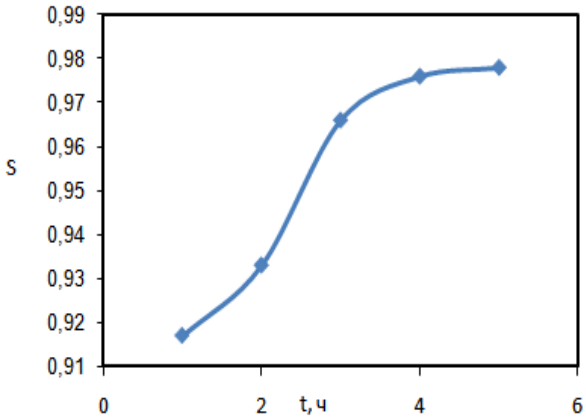

Рис.1 Зависимость степени извлечения платины от времени спекания избытка BaO_2

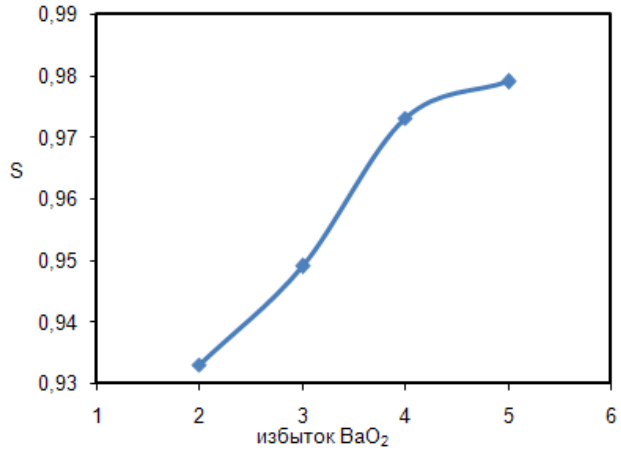

Рис.2 Зависимость степени извлечения платины от избытка BaO_2

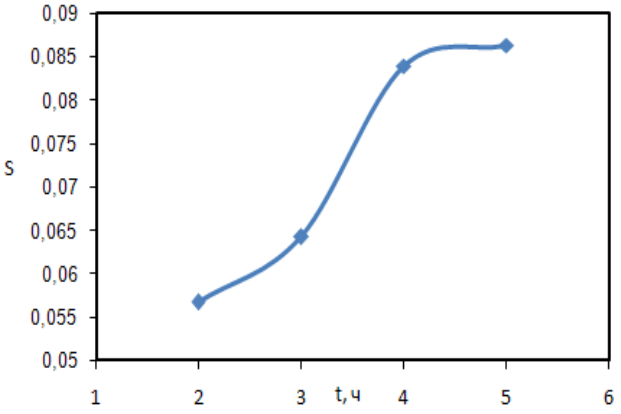

Рис. 3 Зависимость степени извлечения платины от времени спекания с Na_2O_2

Термическое разложение.

Известно, что оксиды платиновых металлов переходят в металлическую форму при 900 °C. В работе образцы катализатора массой по 0.5 г, взвешенные с погрешностью не больше 0.0002 г, помещали в тигли, обрабатывали в муфельной печи Snol в течение 2 ч и растворяли в смеси ки-

слот. Параллельно разлагали 4 пробы. Степень извлечения платины – 0.93. Данный метод имеет недостатки – вероятность внесения загрязнения тиглем.

Разложение в среде этилового спирта.

Для пробоподготовки образцов отработанных катализаторов по данной методике навески катализатора массой 0.5 г, взвешенные с погрешностью не больше 0.0002 г, в фарфоровых чашках смешивали с 2 см^3 этилового спирта и поджигали при слабом нагревании (~100°С). При сжигании C_2H_5OH выделяется оксид углерода(II), который выступает в качестве восстановителя. Платина в этих условиях переходит в металлическую форму. Затем образцы растворяли в смеси кислот, разбавляли водой, упаривали до объема 20 см^3, отфильтровывали нерастворимый осадок основы катализатора, переносили в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводили до метки дистиллированной водой. Проводили 4 параллельных разложения. Степень извлечения платины – 0.97. Причину столь низкой степени извлечения следует искать либо в неполном восстановлении, либо в потере массы образца при сжигании спирта. Из приведенных данных видно, что обе методики не обеспечивают полного выделения платины из отработанных катализаторов, поэтому непригодны для пробоподготовки.

Разложение в микроволновой печи.

В работе была использована система для микроволнового разложения проб CEMMDS 2000. Навеску образца катализатора массой 0.5 г, взвешенную с погрешностью не больше 0.0002 г, помещали в герметичный фторопластовый сосуд для микроволновой печи, добавляли 25 см^3 смеси соляной и азотной кислот (3 : 1). Программа разложения состояла из двух стадий при мощности 1050 Вт и давлении 570 кПа; время стадии обработки 30 мин; время стабилизации 15 мин.

Данная методика пробоподготовки дала наилучшие результаты выделения платины (максимальная степень извлечения - 0.998) , поэтому она и была выбрана для определения платиновых металлов методом АЭС с ИнП.

В работе использован сканирующий атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой TRACE SCAN Advantage (Thermo Jarrell Ach, USA). Спектрометр имеет аксиально расположенную горелку с рабочей мощностью аргоновой плазмы 750 – 1350 Вт; скорость несущего потока аргона 14 дм^3·мин$^{-1}$, вспомогательного потока 0 – 1.5 дм^3·мин$^{-1}$; скорость подачи анализируемого раствора 0 – 2.5 см^3·мин$^{-1}$. Термостатированная оптическая система включает в себя монохроматор Эберта с двумя дифракционными решётками – 2400 и 1200 штр/мм; оптический диапазон 160 – 850 нм; спектральное разрешение 0.036 нм. Мощность плазмы 1500 Вт, давление несущего потока аргона 30 psi (1 psi = 6.8948·10^{-3} мПа), скорость подачи анализируемого раствора 1.85 дм^3·мин$^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В ходе работы было проведено 20 параллельных измерений для растворов платиновых металлов, извлеченных из образцов отработанных катализаторов. Рассчитан доверительный интервал (ε). Для оценки воспроизводимости рассчитано относительное стандартное отклонение (S_r). Результаты определения содержания Pt, Pd и Rh (с использованием микроволновой печи) и метрологические характеристики методики их определения представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты АЭС-ИСП определения содержания Pt, Pd, и Rh и сопоставление полученных результатов с данными фирмы “Rekom” (n=20; P=0.95)

$\varpi \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}, \%масс$		S_r	ω, % масс “Rekom”	$t_{эксп}$	$t_{кр}$
Pt	0.101±0,001	0.021	0.100	1.81	2,09
Pd	0.086±0.001	0.025	0.085	1.98	2.09
Rh	0.016±0.001	0.13	0.016	1.79	2.09

Межлабораторное сопоставление результатов определения платиновых металлов. Образцы отработанного катализатора были проанализированы фирмой “Rekom” (Германия). Оценка значимости различий в определении металлов проводилась с помощью теста Стьюдента. Сопоставление результатов анализа приведено в табл. 1. Рассчитанные значения $t < t$ (P=0.95, f=19)=2.09, что свидетельствует о сходимости результатов, систематическая погрешность весьма низка в сравнении с остальными составляющими суммарной погрешности.

Проверка правильности атомно-эмиссионного с индукционной плазмой определения содержания Pt, Pd, Rh методом добавок. Для проверки правильности методики в анализируемый раствор с помощью микропипеток (Ленхиммет; Biohit Proline) вводили рассчитанные объемы стандартного раствора металлов с концентрацией 1 г·дм$^{-3}$. Для растворов с массовой долей платины (% масс) – 0.1; 0.2; 0.4 были введены объёмы стандартного раствора (см^3) соответственно – 0.05; 0.01; 0.02; для растворов с массовой долей палладия (% масс) – 0.086; 0.172 объемы стандартного раствора (см^3) составили соответственно— 0.043; 0.086; для растворов с массовой долей родия (% масс) – 0.016; 0.032 вводили объемы стандартного раствора (см^3) соответственно — 0.008; 0.016. Определение содержания платины проводили по трем аналитическим линиям – 203.6; 214.4; 265.9 нм для оценки сходимости по длинам волн, определение содержания палладия осуществляли при длине волны 363.47 нм, родия - 369.24 нм. Для определения правильности рассчитывали экспериментальное значение t-критерия. Результаты определения содержания платины, палладия, родия и значения метрологических характеристик приведены в табл. 2, 3, 4 соответственно.

Таблица 2. Проверка правильности АЭС-ИнП определения содержания Pt методом добавок (n=4; P=0.95)

Введено, % масс	Найдено, % масс									$t_{кр}$
	λ=203.6 нм			λ=214.4 нм			λ=265.9 нм			
	$\varpi \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}, \%масс$	S_r	$t_{эксп}$	$\varpi \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}, \%масс$	S_r	$t_{эксп}$	$\varpi \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}, \%масс$	S_r	$t_{эксп}$	
0.1	0.104±0,005	0.03	2.61	0.102±0,005	0.03	1.66	0.097±0.005	0.03	1.53	3.18
0,2	0.205±0.007	0.03	2.11	0.204±0.007	0.02	1.87	0.192±0.009	0.03	2.93	3.18
0,4	0.406±0,008	0.02	2.25	0.402±0.009	0.02	0.56	0.392±0.009	0.02	2.48	3.18

Полученные значения S_r и критерия Стьюдента $t<t$ (f=3, P=0.95)=3.18 свидетельствуют о правильности результатов и отсутствии систематических погрешностей. Разброс результатов определения обусловлен только случайными погрешностями.

Выделение металлов из растворов после АЭС с ИнП определения

Остатки платиновых металлов из проанализированных растворов являются ценными материалами, которые необходимо возвращать заказчику. Опробованы различные методики выделения металлов. Для осаждения платины в виде комплекса используют хлориды цезия и аммония, однако CsCl является дорогим реагентом, а NH_4Cl не полностью осаждает металл. Поэтому оптимальным способом выделения платины оказался гипохлоритный метод. Для этого остаток проанализированного раствора сильно разбавляли водой, подщелачивали до pH=8 и нагревали до 80°C. При добавлении гипохлорита натрия платина осаждается в виде оксида. Палладий выделяли осаждением в виде $[PdCl_2(NH_3)_2]$. При этом раствор, содержащий хлорид палладия, кипятили с избытком аммиака после осаждения платины хлоридом аммония. Родий после выделения платины и палладия из растворов осаждали в виде гидроксида.

Платину, палладий и родий получали в результате восстановления в виде чистых металлов. Эмиссионно-спектральным анализом установлено, что содержание основного компонента для каждого металла не менее 99.9% масс. Содержание основного компонента определяется вычитанием суммы определяемых примесей в процентах из 100%.

Таблица 3. Проверка правильности АЭС - ИнП определения содержания Pd методом добавок (n=4; P=0.95)

Введено, % масс	Найдено, % масс			
	$\varpi \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}, \%масс$	S_r	$t_{эксп}$	$t_{кр}$
0.086	0.084±0.004	0.03	1.59	3.18
0.172	0.176±0.006	0.02	2.12	3.18

Таблица 4. Проверка правильности АЭС - ИнП определения содержания Rh методом добавок (n=4; P=0.95)

Введено, % масс	Найдено, % масс			
	$\varpi \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}, \%масс$	S_r	$t_{эксп}$	$t_{кр}$
0.016	0.015±0.001	0.04	3.08	3.18
0.032	0.031±0.002	0.04	1.59	3.18

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Апробированы различные методы перевода платины, палладия, родия в раствор из образцов отработанных катализаторов: спеканием с пероксидом бария, пероксидом натрия, термическим восстановлением, восстановлением в среде этилового спирта, разложением в микроволновой печи. Показано, что максимальное количественное извлечение платины достигается при использовании микроволновой печи. Методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой проведено определение содержания платины, палладия, родия в катализаторах. Полученные нами данные в пределах погрешности определения согласуются с результатами определения платиновых металлов фирмы “Rekom”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой.*Итоги науки и техники*. *Аналит. химия*.1990, 2, 3-251.

2. Патент РФ RU 2209843 от 22.06.2001. Способ извлечения платиновых металлов из автомобильных катализаторов. / В.А. Шипачев.

3. Малютина Т.М., Алексеева Т.Ю., Дьячкова А. В. и др. Определение платины и палладия в отработанных катализаторах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после вскрытия пробы высокотемпературным сплавлением. *Заводская лаборатория*. *Диагностика материалов*. 2009. 75(1), 12-17.

4. Маншилин В.И., Винокурова Е.К., Капелюшный С.А. Определение массовой доли Pt, Pd, Rh в пробах отработанного катализатора методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой .*Методы и объекты химического анализа*.2009.4(1),97-100.

5. Актуганова К.В. Источники погрешностей при электротермическом атомно-абсорбционном определении платиновых металлов во вторичном и техногенном сырье: *Автореферат дис. канд. техн. наук: 02.00.02*, Москва, 2006.

 © Г. Бестань, О.И. Юрченко, О.Л. Квашина, Е.Ю. Брылева , Н.И. Шевцов, Т.В. Черножук