

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ В АВТОКАТАЛИЗАТОРАХ НА КЕРАМИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Ю. В. АНТОНОВА**, А. В. ЗАБЛОЦКИЙ**, О. И. ЛЯМИНА***,
Ю. А. КАРПОВ****, А. Ю. КУЗИН*, Т. А. КУПРИЯНОВА***, М. Н. ФИЛИППОВ******

**Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума.*

Москва, Россия, e-mail: fgupnicpv@mail.ru

***Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия,*

e-mail: zalexh@gmail.com

****Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,*

Москва, Россия, e-mail: fil@igic.ras.ru

*****Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»*

Москва, Россия, e-mail: krusernstern@gmail.com

Исследована возможность использования способа добавок при рентгенофлуоресцентном определении платины и родия в отработанных автокатализаторах на керамической основе с переводом проб в порошок и внесением добавок в виде жидкостей.

Ключевые слова: *рентгенофлуоресцентный анализ, способ добавок, порошки, автокатализаторы на керамической основе.*

The possibility of additions method application at determination of Platinum and Rhodium in waste ceramic-based autocatalysts by X-Ray fluorescence using powdered samples powdering and liquid additions is studied.

Key words: *X-Ray fluorescence analysis, additions method, powders, ceramic-based autocatalysts.*

Быстрый рост и распространение автомобильного транспорта, использующего двигатели внутреннего сгорания, привели к обострению проблемы загрязнения атмосферы. Для ее решения разработаны

различные способы снижения токсичности выхлопных газов. Одним из наиболее эффективных является каталитическое дожигание. Широко применяются автокатализаторы (АК), содержащие металлы платиновой группы (МПП): платину (Pt), палладий (Pd), родий (Rh). Поскольку в процессе эксплуатации автокатализатора МПП практически не расходуются, возможна их регенерация из дезактивированных (отработанных) АК (ДАК). В 2012 г. потребление Pt по данным фирмы Johnson Matthey [1] для производства АК составило 100,8 т, а количество Pt регенерируемой из ДАК – 35,1 т, что составляет в мировом обороте (250,2 т/год) 14%. Аналогичные данные имеются по остальным МПП. В этих условиях большое значение приобретает оценка качества вторичного сырья, прежде всего по показателю содержания МПП.

Основными активными компонентами АК являются Pt, Pd и Rh, содержание которых варьируется в диапазоне 10^{-3} – 10^{-1} % масс. В катализаторах на керамической основе содержится до 40 % оксида Si, до 10 % оксида Mg, а также до 5 % оксидов Ce, Zr, Ti. В составе ДАК также могут встречаться примеси (Pb, Mn, Fe, S, P), попадающие из бензина и масляных добавок в процессе эксплуатации. Нередко пробы ДАК, поступающие на анализ, состоят из смеси различных типов катализаторов, отличающихся по содержанию МПП и составу носителей. Таким образом, ДАК, как объект анализа – это сложные многокомпонентные системы, отличительными особенностями которых являются нестереотипный состав и неоднородность проб.

Для определения содержания МПП используют ряд аналитических методов [1, 2]. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) ДАК на содержание МПП имеет следующие преимущества: общность методологии и последовательность анализа для всех МПП (единая схема анализа); отсутствие необходимости перевода твердой пробы в раствор; независимость интенсивности ярких линий от формы нахождения МПП при определении общего содержания; возможность достижения низких пределов обнаружения, так как все МПП имеют относительно высокий атомный номер.

В то же время РФА катализаторов на керамическом носителе осложнен отсутствием адекватных стандартных образцов состава. Состав матрицы варьируется от партии к партии, что может существенно влиять на аналитический сигнал.

Методика проведения исследований. В настоящей работе предложен подход к анализу МПП на содержание Pt и Rh, учитывающий

специфику ДАК, как объектов химического анализа. Предложено для твердых проб использовать способ добавок.

В аналитической практике способ добавок применяется для определения малых содержаний одного или нескольких элементов пробы. Его главное преимущество заключается в возможностях исследования объектов со сложным составом матрицы и изготовления набора образцов сравнения высокой степени адекватности. Этот способ предполагает введение некоторого (оптимально – одно-, двукратного от ожидаемого) количества определяемого элемента в пробу с получением аналитических сигналов до введения и после него. Если зависимость аналитического сигнала от содержания определяемого элемента линейная, то исследование проводится с использованием несложных арифметических формул либо графическим путем [3]. Одно из основных требований, предъявляемое к твердым пробам, заключается в равномерности распределения добавки.

При РФА твердых образцов определение элементов способом добавок проводят различным образом: с переводом в раствор [4], расплавлением (обычно при помощи различных присадок) и введением на этой стадии добавки [5], а также введением добавки в твердый измельченный образец [6]. В первом случае анализируют жидкие пробы, в других – полученные твердые излучатели. Авторами предложен достаточно простой подход, позволяющий исключить операции растворения или сплавления пробы. Для определения МПГ в ДАК метод добавок ранее не применялся. Его основным преимуществом в данном случае является возможность анализа проб с неизвестной матрицей.

Для исследования возможностей РФА при определении Pt и Rh был взят образец ДАК, представлявший собой керамический блок с ячеистой сотовой структурой, в состав основы которого входил кордиерит ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Для увеличения удельной поверхности при производстве ДАК на основу был нанесен слой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с развитой поверхностью, а на нее, в свою очередь, МПГ. Для увеличения срока службы на материале основы присутствуют также оксиды Zr, Ce, Ti и Fe.

Материал пробы измельчали на виброистирателе Gerzog HSM-100. Установлено, что керамика основы каталитических нейтрализаторов хорошо прессуется, если размер частиц меньше 200 мкм. Для получения гомогенных проб обеспечивали единство гранулометрического состава и условий прессования. Порошок просеивали через сито с отверстиями

диаметром 200 мкм. Остаток с сита подвергали повторному истиранию и просеиванию.

Добавки определяемых элементов вводили непосредственно в порошковую пробу в виде растворов. Для определения содержаний Pt и Rh использовали водные растворы K_2PtCl_4 и $RhCl_3 \cdot 4H_2O$, приготовленные из солей марки «хч». Концентрация раствора K_2PtCl_4 соответствовала содержанию 3 г/л Pt, раствора $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ – 0,67 г/л Rh. На 1 г порошковой пробы вносили по 300, 600 и 900 мкл раствора, что соответствовало добавкам Pt массой 0,001; 0,002; 0,003 г, добавкам Rh – $0,02 \cdot 10^{-2}$; $0,04 \cdot 10^{-2}$; $0,06 \cdot 10^{-2}$ г. При смешивании добавляли 1 мл ацетона, после испарения которого из полученного порошка усилием 15 мПа прессовали излучатель массой 1г, диаметром 20 мм. Полученный излучатель запрессовывали в подложку из борной кислоты диаметром 40 мм. Для каждого объема добавки готовили по 3 параллельные пробы.

Исследование однородности полученных порошков катализатора проводили методом рентгенофлуоресцентного микроанализа. Порошковую пробу помещали на скотч и вводили в камеру анализатора. Диаметр зоны облучения составлял около 100 мкм; время набора одного спектра – 100 °С; спектры получали для 10 «точек» пробы.

Для определения содержаний Pt и Rh методом РФА при выборе аналитических линий определяемых элементов, условий генерации (рентгеновская трубка, напряжение, ток), регистрации (кристалл-анализатор, детектор) руководствовались отсутствием влияния примесей (Mg, Al, Si, Ti, Fe, Ce, Zr, Hf, Mo) при наиболее высоком отношении пик/фон.

Были выбраны следующие условия: материал анода трубки – Cr; напряжение на трубке 50 кВ; ток 30 мА; кристалл-анализатор LiF(200); время набора данных 100 с. Использованы аналитические линии: $PtL\alpha_{1,2}$, $RhK\alpha_{1,2}$. Исследование спектральной ситуации для кристалл-анализатора LiF(200) показало достаточно хорошее разрешение аналитических линий и линий примесей основы. При выборе спектральных положений для измерения фоновой составляющей аналитических сигналов было учтено наличие близких к аналитическим линий $HfL\beta$ и $CeK\beta$. Для $PtL\alpha_{1,2}$ ($2\Theta = 38,02^\circ$) интенсивность фона рассчитывали как среднее между значениями интенсивности, полученными при $2\Theta = 37,02^\circ$ и $39,02^\circ$. Для $RhK\alpha_{1,2}$ ($2\Theta = 17,51^\circ$) измерения фона проводили в положениях $2\Theta = 17,00^\circ$ и $18,41^\circ$, интенсивность находили как результат интерполяции измеренных значений к $2\Theta = 17,51^\circ$.

Проведен расчет толщин насыщенных слоев $d_{\text{нас}}$ для аналитических линий PtL α и RhK α при выбранных условиях по формуле [3]:

$$d_{\text{нас}} = 4,61 / (\alpha_A C_A + \alpha_n C_n) \rho,$$

где C_A , C_n – массовые доли элемента А и наполнителя в пробе (%); α_A , α_n – суммарные коэффициенты поглощения первичного и флуоресцентного излучения атомами элемента А и наполнителя, соответственно; ρ – плотность пробы (г/см³).

Для расчета длины волны первичного излучения использовали ожидаемую эффективную длину волны возбуждения аналитических линий тормозной составляющей первичного спектра [7]. Применение такого способа расчета было обусловлено тем, что потенциалы возбуждения аналитических линий PtL α и RhK α (9,44 кэВ и 20,2 кэВ) больше, чем потенциал возбуждения К-серии Сг (6 кэВ), присутствующей в спектре первичного излучения рентгеновской трубки (анод рентгеновской трубки). В связи с этим возбуждение аналитических линий вызывает только тормозная часть первичного спектра. Получены следующие значения толщины насыщенного слоя: PtL α – 0,04 см, RhK α – 0,14 см. Так как толщина излучателей – 0,1 см, то для аналитической линии PtL α они являлись насыщенными, а для RhK α – ненасыщенными, поэтому в процессе подготовки проб контролировали массу излучателя (1 г) и соблюдали единство усилия прессования.

Пределы обнаружения и определения рассчитывали по рекомендациям [8]. За предел обнаружения принимали содержание, соответствующее превышению сигнала над уровнем фона, равному трехкратному стандартному отклонению (критерий 3 σ). При доверительной вероятности $P = 0,95$, пределы обнаружения Pt – 0,003 %, Rh – 0,001 %; пределы определения – 0,010 % масс Pt, и 0,005 % масс Rh.

Линейная зависимость PtL α от содержания Pt сохраняется при введении добавок до 0,2 % Pt. Поэтому для построения градуировочной зависимости и расчетов выбрали набор добавок 0,1 и 0,2 % Pt. Для линии RhK α такая зависимость сохраняется во всем диапазоне введенных добавок до 0,06 % Rh. Полученные зависимости носят линейный характер: коэффициент корреляции составляет более 99 %.

Содержание элементов в пробе вычисляли по формуле:

$$C_A = I_A C_d / (I_{A+d} - I_A),$$

где C_d – массовая доля добавки, внесенной в пробу; I_{A+d} , I_A – интенсивность линии элемента А в пробе с добавкой и без, соответственно.

Результаты исследований. Были проанализированы 18 проб, по 9 с Pt и Rh. Получены значения содержаний этих элементов в исходных образцах. Относительные стандартные отклонения σ_r составили 0,06 и 0,11, соответственно ($P = 0,95$). Для оценки достоверности значений, полученных методом РФА, пробы подверглись независимому атомно-абсорбционному анализу (ААА). Результаты исследований представлены в таблице.

Результаты определения массовой доли Pt и Rh методами РФА с использованием способа добавок и ААА ($P = 0,95$)

Определяемый элемент	Массовая доля, %	
	метод РФА	метод ААА
Pt	$0,092 \pm 0,004$	$0,088 \pm 0,003$
Rh	$0,021 \pm 0,002$	$0,018 \pm 0,002$

Выводы. Показано, что разработанный способ РФА порошковых проб с применением способа добавок позволяет решить задачу аналитического контроля ДАК. При массовой доле содержания Pt 0,01 % – 0,3 % относительное стандартное отклонение $\sigma_r = 0,06$; для Rh в диапазоне 0,00 5% – 0,08 % σ_r составляет 0,1. Пределы обнаружения для Pt и Rh – 0,003% и 0,001%, соответственно; адекватность результатов РФА подтверждена сравнением с данными ААА. Преимущество предлагаемого метода заключается в независимости результатов от состава матрицы, в частности от содержаний Pb и других компонентов, попадающих в АК в процессе эксплуатации.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования Центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием в области нанотехнологий (ЦКП МФТИ) (государственный контракт № 16.552.11.7070).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Platinum** today. Market data tables. [Электрон. ресурс]. <http://www.platinum.matthey.com/publications/market-data-tables> (дата обращения 20.05.2013 г.)
2. **Дальнова О. А. и др.** Прямое атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в отработанных автокатализаторах на керамической основе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 7. С. 3–7.
3. **Лосев Н. Ф.** Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969.
4. **Пашкова Г. В. и др.** Изучение возможности использования РФА для контроля содержания никеля в саломасе при производстве маргарина. // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 432–438.
5. **Симаков В. А.** Рентгенофлуоресцентный анализ руд и продуктов их переработки: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. докт техн. наук. М., 2000.
6. **Григорьев А. В.** Рентгенофлуоресцентный анализ растительных материалов, способы добавок и внешнего стандарта // Изв. РГПУ им. А. И. Герцена. 2012. № 144. С. 82–91.
7. **Краснолуцкий В. П., Блохина Г. Е.** Вклад монохроматического приближения в погрешность рентгенофлуоресцентного анализа тонких пленок // Журнал аналитической химии. 1980. Т. 35. № 10. С. 1898–1904.
8. **Дворкин В. И.** Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001.

Дата принятия 17.07.2013 г.

