

УДК 543.421

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОТКАНИ

© 2023 г. Н. И. Петрова^{1, *}, А. И. Сапрыкин^{1, 2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: petrova@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 13.07.2022 г.

После доработки 27.01.2023 г.

Принята к публикации 27.01.2023 г.

Разработана методика электротермического атомно-абсорбционного определения Pt и Pd в катализаторах на основе стеклоткани после растворения образца во фтористоводородной кислоте и последующей обработки полученного раствора царской водкой. Правильность анализа подтверждена способом “введено—найдено”. Пределы обнаружения Pt, Pd в стекловолокнистых катализаторах — 5×10^{-5} , 3×10^{-5} мас. % соответственно. Методика использовалась для контроля содержания активных компонентов катализаторов на основе стеклоткани на уровне $1.5-n \times 10^{-3}$ мас. %.

Ключевые слова: стеклоткань, катализаторы, пробоподготовка, электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X23020136, **EDN:** YEQXNS

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы с активной составляющей из металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh) широко используются в промышленности, в частности автомобильной, нефтяной, энергетической, при органическом синтезе и т.д. Стекловолоконные катализаторы с активными компонентами из платиновых металлов применяются для целей очистки отходящих газов промышленных предприятий от токсичных органических примесей и диоксида серы, экологически чистого производства электрической и тепловой энергии [1]. Это принципиально новый тип каталитических систем, в которых в качестве носителей используются стеклянные микроволокна, структурированные в виде нитей в стеклотканях различного плетения, а активные компоненты выбираются из широкого ряда благородных и переходных металлов и/или их оксидов, сочетание которых и содержание определяются требованиями конкретного каталитического процесса [2]. Использование выщелоченных силикатных стекловолокон в качестве носителей для гетерогенных катализаторов началось сравнительно недавно, несмотря на такие очевидные преимущества, как высокая термическая стабильность (до 1200°C), химическая инертность, высокая механическая прочность, а также возможность создавать оригинальные структурированные

слои катализатора с низким гидравлическим сопротивлением [3]. Для обеспечения оптимальной каталитической активности и эффективной переработки отработанных катализаторов, содержащих дорогостоящие металлы, необходима разработка новых методик количественного анализа.

В литературе широко представлены инструментальные методы анализа отработанных автомобильных катализаторов, являющихся источником извлечения металлов платиновой группы [4]. Для анализа автомобильных катализаторов применяют следующие методы: масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой [5, 6], рентгенофлуоресцентный [7], лазерную искровую спектрометрию [8, 9], атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [10], электротермическую атомно-абсорбционную спектрометрию (ЭТААС) [11, 12]. Следует отметить, что в процессе работы автомобильных катализаторов происходит загрязнение окружающей среды платиновыми металлами, что также необходимо контролировать [13, 14].

Несмотря на низкое содержание металла (0.01–0.02 мас. %), катализаторы на основе стекловолокон отличаются высокой активностью в процессах селективного гидрирования ацетилена и глубокого окисления углеводородов [3, 15].

Таблица 1. Условия атомно-абсорбционного определения Pt, Pd

Элемент	Pt	Pd
Длина волны, нм	265.9	340.5
Сила тока лампы с полым катодом, мА	12.5	10
Ширина щели, нм	0.4	0.4

Таблица 2. Температурно-временная программа определения каталитических компонентов в стеклоткани методом ЭТААС

Элемент	Температура, °С			
	сушка		пиролиз	атомизация
	начальная	конечная		
Pt	80	120	900	2800
Pd	80	120	800	2700

Примечание. Время сушки и пиролиза 30 с, время атомизации 5 с.

В настоящей работе предложена методика электротермического атомно-абсорбционного определения Pt и Pd в катализаторах на основе стеклоткани, которая не требует использования дорогостоящего оборудования и проста в исполнении.

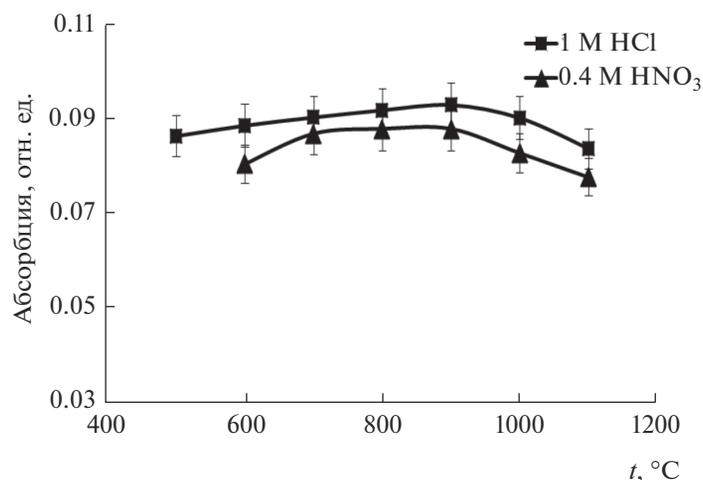
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. ЭТААС-анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Hitachi Z 8000 с коррекцией неселективного поглощения по Зеemannу. Анализируемые растворы (20 мкл) вводили в атомизатор микропипеткой. Определяли Pt, Pd с использованием одноэлементных ламп с полым катодом и графитовых

атомизаторов с пиропокрытием, выбранные длины волн указаны в табл. 1. Для оптимизации температурных программ графитовых атомизаторов изучены зависимости аналитических сигналов определяемых элементов от температуры на стадиях пиролиза и атомизации. На рис. 1, 2 приведены кривые пиролиза и атомизации для Pt из различных сред – HCl и HNO₃, аналогичные кривые получены для Pd. Согласно кривым пиролиза и атомизации выбраны температурно-временные программы электротермического атомно-абсорбционного определения Pt и Pd (табл. 2). Анализ методом ЭТААС проводили при “мгновенном” нагреве печи на стадиях пиролиза и атомизации. Скорость потока аргона на стадиях сушки, пиролиза и отжига – 0.2 л/мин. На стадии атомизации применяли остановку потока аргона (режим “газ стоп”) и регистрировали площадь пика атомного поглощения.

Реактивы и материалы. В работе использовали деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм см (Direct-Q3, Millipore), а также HNO₃, HCl квалификации “ос. ч.”, дополнительно очищенные суббойлерной дистилляцией (DuoPUR, Milestone). Концентрации HNO₃ и HCl после двукратной дистилляции составили ~14, 10 моль/л соответственно. Для растворения образцов использовали HF квалификации “ос. ч.”. ЭТААС-анализ проводили с использованием аргона высокой чистоты (ТУ 6-21-12-94).

Для приготовления исходных растворов сравнения с концентрацией Pt и Pd 1 г/л навески металлов (~100 мг) растворяли в смеси концентрированных HNO₃ и HCl (1 : 3) при нагревании до 60–70°C. После двойной обработки этих растворов упариванием с концентрированной HCl при 60–70°C объем раствора довели до 100 мл 2 М HCl. Последовательным разбавлением (~1 М HCl) растворов с концентрацией аналитов 1 г/л еже-

**Рис. 1.** Зависимости аналитического сигнала Pt из различных сред от температуры на стадии пиролиза.

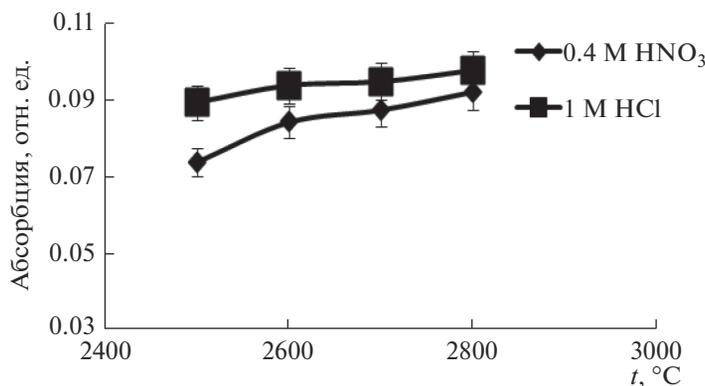


Рис. 2. Зависимости аналитического сигнала Pt из различных сред от температуры на стадии атомизации.

дневно готовили рабочие растворы сравнения для ЭТААС-анализа с содержанием (мкг/л): Pt 30–500, Pd 10–100. Образцы растворяли, анализируемые и рабочие растворы сравнения хранили в одинаковых пробирках из полиэтилена емкостью 15 мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для растворения стеклоткани использовали фтористоводородную кислоту, поскольку в любом неорганическом стекле основным компонентом является кварцевый песок и содержание SiO₂ в стеклянных нитях варьируется от 50 до 99% в зависимости от их назначения. Кроме кремния, в состав силикатных стекловолокон могут вводиться различные структурообразующие элементы, например алюминий, цирконий, а также редкоземельные элементы [3].

В работе исследовали три способа пробоподготовки катализаторов для определения в них Pt, Pd методом ЭТААС после выбора минимального объема фтористоводородной кислоты (0.4–0.5 мл) для растворения ~100 мг стеклоткани. Для этого один образец стеклоткани обрабатывали тремя способами и анализировали полученные растворы методом ЭТААС:

1) стеклоткань (~100 мг) растворяли во фтористоводородной кислоте (0.4 мл) с последующей обработкой раствора царской водкой (ЦВ) — смесью концентрированных HNO₃ и HCl (1 : 3) без нагревания;

2) стеклоткань (~100 мг) растворяли во фтористоводородной кислоте (0.4 мл) с последующей обработкой раствора ЦВ с нагреванием на кипящей водяной бане ~2 ч;

3) стеклоткань (~100 мг) обрабатывали ЦВ при нагревании на кипящей водяной бане ~2 ч.

Результаты проведенных экспериментов приведены в табл. 3. Из данных табл. 3 видно, что найденное содержание Pt в образце стеклоткани больше после растворения в HF и дальнейшей обработки полученного раствора ЦВ (способы 1 и 2) по сравнению с результатами, полученными после обработки образца только ЦВ (способ 3). Что касается растворения образцов в HF с последующей обработкой раствора ЦВ, то для Pt нет различия между результатами, полученными после растворения стеклоткани и обработки с нагреванием и без нагревания.

Содержания Pd, найденные после растворения образца стеклоткани в HF с последующей обработкой раствором ЦВ с нагреванием (способ 2) и обработки только раствором ЦВ (способ 3), согласуются. При растворении в HF и обработке ЦВ без нагревания (способ 1) содержание Pd занижено. Исходя из полученных данных для анализа катализаторов на Pt и Pd выбрана следующая пробоподготовка: навеску стеклоткани (~100 мг) растворяли в минимальном объеме фтористоводородной кислоты (0.4 мл) в полиэтиленовой пробирке, добавляли 1.5 мл ЦВ, нагревали на кипящей водяной бане в течение ~2 ч и доводили до

Таблица 3. Результаты сравнительного анализа образца катализатора методом ЭТААС с применением трех различных способов химической пробоподготовки ($n = 3$, $P = 0.95$)

Элемент	C, мас. %		
	HF + ЦВ без нагрева (1)	HF + ЦВ с нагревом (2)	ЦВ с нагревом (3)
Pt	$(6.8 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	$(6.8 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	$(5.1 \pm 0.6) \times 10^{-3}$
Pd	$(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	$(2.6 \pm 0.2) \times 10^{-2}$

Таблица 4. Оценка правильности ЭТААС-анализа катализаторов методом “введено–найдено” ($n = 3, P = 0.95$)

Элемент	C, мас. %			s_r
	в пробе	введено	найдено (в пробе + введено)	
Pt	$(6.8 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	2.5×10^{-2}	$(3.2 \pm 0.7) \times 10^{-2}$	0.08
		7.0×10^{-2}	$(8.1 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	0.04
Pd	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	4.0×10^{-2}	$(6.9 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	0.04
		8.0×10^{-2}	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-1}$	0.09

10 мл 0.2 М HCl. При такой подготовке пробы основа не влияет на аналитические сигналы Pt и Pd при определении методом ЭТААС. Все необходимые дальнейшие разбавления для определения Pd, Pt методом ЭТААС проводили 1 М HCl. Для анализа особенно важно минимизировать содержание фтористоводородной кислоты в анализируемом растворе, чтобы не испортить оборудование – оптическую систему атомно-абсорбционного спектрометра.

Правильность методики определения Pt, Pd в катализаторах с помощью ЭТААС оценивали способом “введено–найдено”. Для этого использовали образец катализатора с предварительно установленными методом ЭТААС содержаниями Pt и Pd. Аналиты вводили накапыванием солянокислых растворов на навеску катализатора при растворении. Концентрация вводимых элементов ($n \times 10^{-2}$ мас. %) превосходила в 2–10 раз их содержание в образце. Результаты ЭТААС-анализа образца с введенными аналитами приведены в табл. 4. Указанные доверительные интервалы для найденной средней массы аналита рассчитаны по формуле $\Delta C = \pm t_{p,n} s / \sqrt{n}$, где $t_{p,n}$ – коэффициент Стьюдента для заданной доверительной вероятности P и n параллельных определений ($n = 3$); s – стандартное отклонение сходимости. Как видно из табл. 4, между введенными и найденными содержаниями с учетом концентрации аналита в

пробе нет значимого различия. Кроме того, для оценки правильности определения Pt сопоставляли результаты, полученные по разработанной методике, с данными независимого метода АЭС–ИСП. Значимые систематические погрешности между результатами, полученными методами АЭС–ИСП и ЭТААС, не выявлены.

Пределы обнаружения аналитов методом ЭТААС, рассчитанные по $3s$ -критерию, для Pt, Pd – 5×10^{-5} , 3×10^{-5} мас. % соответственно. Следует отметить, что указанные пределы обнаружения Pt и Pd достаточно высокие, т. к. для растворения стеклоткани используется фтористоводородная кислота, и перед определением элементов необходимо разбавление. Поскольку активные каталитические компоненты находились в стеклоткани на уровне $1.5-n \times 10^{-3}$ мас. %, разработанная методика с вышеуказанными пределами обнаружения аналитов обеспечила количественное определение Pt, Pd методом ЭТААС. Результаты ЭТААС-анализа ряда образцов катализаторов на содержание Pt и Pd, полученные по разработанной методике, представлены в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована пробоподготовка, выбраны условия и оптимизированы температурно-временные программы определения Pt, Pd в катализаторах на основе стеклоткани с помощью ЭТААС. Разработана методика ЭТААС, позволяющая определять вышеуказанные активные компоненты в этих катализаторах с пределами обнаружения 5×10^{-5} , 3×10^{-5} мас. % соответственно. Методика использовалась для контроля содержания активных компонентов катализаторов на основе стеклоткани на уровне $1.5-n \times 10^{-3}$ мас. %.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований (проект № 121031700315-2).

Таблица 5. Результаты анализа катализаторов на содержание Pt и Pd методом ЭТААС ($n = 3, P = 0.95$)

C $\times 10^2$, мас. %	
Pt	Pd
8 ± 1	–
2.6 ± 0.3	–
2.3 ± 0.4	–
6.9 ± 0.6	2.6 ± 0.4
2.1 ± 0.4	6 ± 1
2.3 ± 0.3	7.8 ± 0.5

Примечание. Катализатор содержал один активный компонент.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят сотрудников Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН А.Н. Загоруйко и С.А. Лопатина за предоставление образцов стекловолокнистых катализаторов и полезное обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Загоруйко А.Н., Лопатин С.А. Структурированные каталитические системы на основе стекловолокнистых катализаторов. Новосибирск: НГТУ, 2018. 207 с.
2. Куликов А.В., Загоруйко А.Н., Лопатин С.А., Порсин А.В. Каталитический нагревательный элемент на основе платинового стекловолокнистого катализатора ИК-12-С111 // Науч. вестн. НГТУ. 2015. Т. 58. № 1. С. 257–270.
3. Бальжинимаев Б.С., Сукнёв А.П., Гуляева Ю.К., Ковалев Е.В. Силикатные стекловолокнистые катализаторы: от науки к технологиям // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 4. С. 22–29. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-4-22-29>
4. Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А., Дальнова О.А., Еськина В.В., Барановская В.Б., Горбатова Л.Д. Современное состояние и проблемы аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов (Обзор) // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 11. С. 5–14. <https://doi.org/10.1134/S0020168518140029>
5. Brown J.A., Kunz F.W., Belitz R.K. Characterization of Automotive Catalysts Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Sample Preparation // J. Anal. At. Spectrom. 1991. V. 6. № 5. P. 393–395.
6. Borisov O.V., Coleman D.M., Oudsema K.A., Carter R.O. Determination of Platinum, Palladium, Rhodium and Titanium in Automotive Catalytic Converters Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Liquid Nebulization // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. № 2. P. 239–246.
7. Van Meel K., Smekens A., Behets M., Van Grieken R. Determination of Platinum, Palladium, and Rhodium in Automotive Catalysts Using High-energy Secondary Target X-ray Fluorescence Spectrometry // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 6383–6389. <https://doi.org/10.1021/ac070815r>
8. Asimellis G., Michos N., Fasaki I., Kompitsas M. Platinum Group Metals bulk Analysis in Automobile Catalyst Recycling Material by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // Spectrochim. Acta, Part B. 2008. V. 63. P. 1338–1343. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.09.016>
9. Lucena P., Vadillo J.M., Laserna J.J. Mapping of Platinum Group Metals in Automotive Exhaust Three-Way Catalysts Using Laser-Induced Breakdown Spectrometry // Anal. Chem. 1999. V. 71. P. 4385–4391. <https://doi.org/10.1021/ac9902998>
10. Дьячкова А.В., Малютина Т.М., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А. Химическая подготовка проб отработанных автомобильных катализаторов для последующего определения платины, палладия и родия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 3–9. <https://doi.org/10.1134/S0020168512140075>
11. Resano M., del Rosario F.M., Queralt I.T., Marguí E. Determination of Palladium, Platinum and Rhodium in Used Automobile Catalysts and Active Pharmaceutical Ingredients Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Direct Solid Sample Analysis // Spectrochim. Acta, Part B. 2015. V. 105. P. 38–46. <https://doi.org/10.1134/S0020168512140075>
12. Puig A.I., Alvarado J.I. Evaluation of Four Sample Treatments for Determination of Platinum in Automotive Catalytic Converters by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry // Spectrochim. Acta, Part B. 2006. V. 61. № 9. P. 1050–1053. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.10.001>
13. Akrivi A.A., Tsogas G.Z., Giokas D.L., Vlessidis A.G. Analytical Determination and Bio-Monitoring of Platinum Group Elements in Roadside Grass Using Microwave Assisted Digestion and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry // Anal. Lett. 2012. V. 45. P. 526–538. <https://doi.org/10.1080/00032719.2011.649464>
14. Orecchio S., Amorello D. Platinum Levels in Urban Soils from Palermo (Italy); Analytical Method Using Voltammetry // Microchem. J. 2011. V. 99. P. 283–288. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.05.016>
15. Бальжинимаев Б.С. Катализ частицами платины и палладия, стабилизированными в объеме стекловолокнистых материалов // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 11. С. 1184–1203. <https://doi.org/10.1070/RCR4958>