Особенности применения различных методов аналитического контроля отработанных катализаторов нефтехимической промышленности

Л.Д. Горбатова, *начальник Центральной аналитической лаборатории (ЦАЛ) АО «ЕЗ ОЦМ»; область научных интересов: аналитическая химия драгоценных металлов, технологии аффинажа и переработки драгоценных металлов, система менеджмента качества испытательных лабораторий.*

Ю.Н. Годовых, *начальник лаборатории технологического контроля ЦАЛ АО «ЕЗ ОЦМ», область научных интересов: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, спектрофотометрия.*

А.А. Штукина, *инженер 1 категории лаборатории технологического контроля ЦАЛ АО «ЕЗ ОЦМ»; область научных интересов: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой*

Г.Р. Исхакова, *аналитик 1 категории цеха опробования давальческого сырья и расчета с поставщиками АО «ЕЗ ОЦМ»; область научных интересов: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, опробование отходов, содержащих драгоценные металлы.*

Ю.А. Карпов, *главный научный сотрудник Института общей и неорганической химии РАН-ИОНХ, профессор, Член-корреспондент Российской АН; область научных интересов: аналитическая химия редких и драгоценных металлов.*

Отработанные монометаллические и полиметаллические платиносодержащие катализаторы, применяемые в настоящее время в нефтехимической промышленности, являются одним из важнейших видов вторичного сырья. Как известно, носителями и в тех и в других типах катализаторов являются: промотированный фтором или хлором оксид алюминия; алюмосиликат; цеолит и другие [1]. В качестве каталитического агента в монометаллических катализаторах выступает нанесенная на носитель платина. В полиметаллических катализаторах кроме платины могут быть нанесены рений, иридий, свинец, германий, олово и другие металлы [1, 2]. Высокое содержание платины (до 0,5 %) и большие массы единовременно загружаемых/выгружаемых в технологическое оборудование катализаторов (десятки тонн) требуют особенно тщательного подхода к процедуре установления достоверного количества ценных дорогостоящих компонентов в партии отработанных катализаторов.

В условиях эксплуатации катализаторы подвергаются многочисленным химическим воздействиям, в результате которых происходит их закоксование («отравление»), переход легко растворимой модификации γ-Al_2O_3 в труднорастворимую α-Al_2O_3 и т.д. Поэтому отработанные катализаторы (далее по тексту – катализаторы), выгружаемые после окончания производственного цикла из технологического оборудования, представляют собой системы, отличные от исходных. В них (в качестве привнесенных компонентов) содержится пиролитический углерод, компоненты нержавеющей стали (железо, никель, хром), диоксид кремния (бой фарфоровых шаров) и т.д. Сами ценные компоненты (платина и рений) присутствуют как в металлической, так и в сульфидных формах, а также в виде сложных комплексных соединений, в состав которых входит углерод, кислород и сера. Нередко при выгрузке отработанных катализаторов происходит смешивание различных типов катализаторов, отличающихся по содержанию металлов платиновой группы (МПГ) и составу носителя.

Таким образом, задача определения количества ценных компонентов в партии отработанных катализаторов становится еще более сложной, потому что с точки зрения химического состава отработанные ката-

лизаторы являются гетерогенными неоднородными системами [1, 2]. В связи с этим, корректный отбор средней пробы и выбор метода аналитического контроля драгоценных металлов очень часто определяют успешность коммерческих сделок по продаже/покупке и переработке катализаторов.

В работе [3], посвященной анализу нормативной документации по аналитическому контролю драгоценных металлов в катализаторах на основе оксида алюминия, в том числе и в отработанных, отмечено, что метод спектрофотометрического определения массовой доли платины в катализаторах, основанный на образовании комплексного соединения платины с хлористым оловом, является преобладающим и заложен в различные стандарты как зарубежные, так и отечественные, уже многие десятилетия. Спектрофотометрическая методика, внесенная в зарубежные стандарты [4, 5], распространяется только на монометаллические платиновые катализаторы, не содержащие рений. В случае его присутствия в материале пробы необходимо проведение экстракции окрашенного комплекса изоамилацетатом [6]. В указанных источниках авторы также показывают, что присутствие в материале катализатора элементов, ионы которых окрашены (хром, родий, кобальт, молибден и некоторые другие), ведет к получению завышенных результатов при определении платины.

Методика «ВНИИНефтехим» [7] основана на измерении величины оптической плотности (λ=403 нм) раствора, окрашенного в желто-оранжевый цвет комплексным соединением платинохлористоводородной кислоты с двухлористым оловом и имеет ограничения по содержанию примесей (в пересчете на прокаленный при температуре 850 °С продукт): не более 10 % углерода, 5 % оксида кремния (IV), 1 % рения, 1 % олова, 0,8 % кадмия и 0,1 % молибдена, а массовая доля платины должна находиться в пределах от 0,1 % до 0,7 %. Несмотря на вышеуказанные ограничения в применении метода, авторы [7] не указывают, что обязательным требованием является предварительное определение содержания мешающих компонентов (кроме рения), а также не указывают, какой метод аналитического контроля катализатора должен быть использован в случае, если мешающие компоненты превышают допустимые концентрации. Мешающее влияние рения в [7] устраняют добавлением его в градуировочные растворы. Также в [7] указано, что только в случае визуального наличия осадка в анализируемом растворе, полученном после химической пробоподготовки, его центрифугируют при скорости не менее 5000 оборотов в минуту. Таким образом, для принятия решения о необходимости выполнения операции центрифугирования по методике [7] допускается визуальный контроль мутности раствора перед выполнением спектрофотометрических измерений и, следовательно, операция центрифугирования не является обязательной.

Однако, по нашему мнению, присутствие в растворе даже минимального количества взвешенных частиц, может способствовать возникновению явления опалесценции, и как следствие, формированию дополнительной составляющей погрешности определения платины спектрофотометрическим методом (СФМ), что в итоге ведет к получению недостоверного, а именно «завышенного» содержания платины.

Для проверки влияния присутствия взвешенных частиц в растворе на результаты спектрофотометрического определения платины авторами были проанализированы 30 проб разных партий катализаторов.

Предварительно, с целью установления матричного состава материала проб, а также выявления присутствия «мешающих» примесей все пробы были проанализированы методом РСФА в режиме полуколичественного анализа. Затем в режиме количественного анализа методом ICP-MS были определены их концентрации. В исследуемых пробах катализаторов не выявлено присутствие «мешающих» спектрофотометрическому определению платины примесей, за исключением железа. Однако, в [7] железо не обозначено как «мешающий» элемент для спектрофотометрического определения платины в катализаторах. В трех из тридцати исследуемых проб концентрация железа составила 0,8 %, 4,7 % и 14,7 % (пробы № 24, 25, 27 соответственно). Необходимо отметить, что это были пробы, отобранные от партий, являющихся отходами и пылью.

Подготовленный для спектрофотометрических измерений окрашенный раствор каждой пробы делили на две части: одну часть центрифугировали в течение 1 часа при скорости 5000 оборотов в минуту, а вторую – оставляли для отстаивания. Оптическую плотность каждой части растворов измеряли через 1,5 – 2 часа после их приготовления в условиях повторяемости. В соответствии с [7] этого времени достаточно для формирования устойчивой окраски комплекса и коагуляции осадка. Результаты визуального контроля растворов показали, что часть растворов были прозрачны и, следовательно, не требовали центрифугирования, а часть растворов содержали осадок и требовали обязательного центрифигуривания перед выполнением фотометрических

измерений [7]. Одновременно с пробами эти же процедуры провели с материалом ГСО 10232-2013 [1]. Полученные растворы осадка не содержали.

Однако, для проверки положений методики [7] относительно необязательности центрифугирования растворов перед спектрофотометрическими измерениями операция центрифугирования была проведена для всех растворов, независимо от наличия в них осадка.

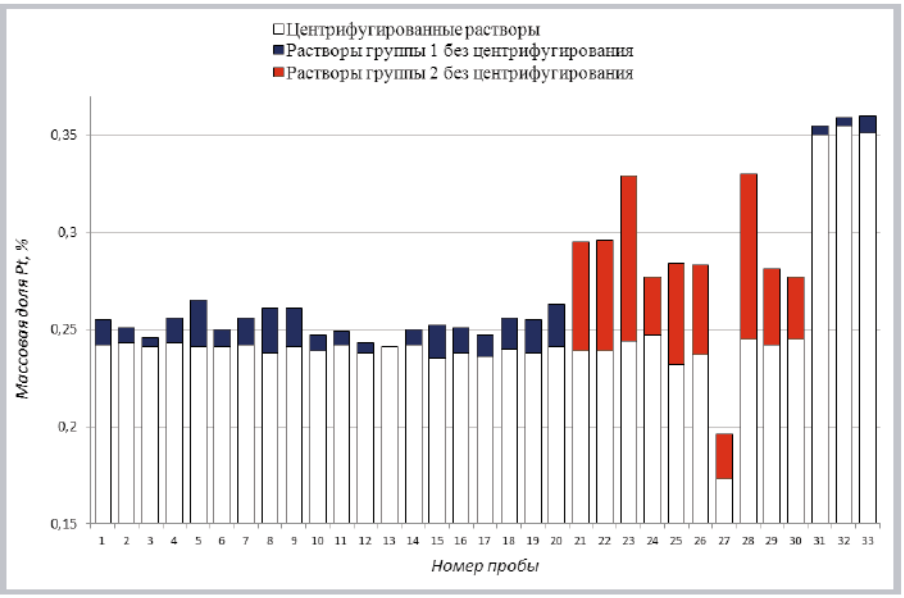


Рисунок 1. Результаты определения массовой доли платины в пробах отработанных катализаторов нефтепереработки спектрофотометрическим методом

Результаты определения платины спектрофотометрическим методом на диаграмме (рис. 1) представлены в виде 2-х групп: 1 группа (столбцы № 1-20) – результаты анализа прозрачных растворов; 2 группа (столбцы № 21-30) – результаты анализа растворов визуально «мутных» после химической пробоподготовки. Результаты анализа растворов ГСО представлены столбцами № 31-33. Полная высота столбцов определяется концентрацией платины, рассчитанной после спектрофотометрического анализа растворов без центрифугирования; нижняя часть столбцов соответствует концентрации платины в растворах после центрифугирования.

Из рисунка 1 видно, что результаты спектрофотометрического определения платины, полученные при анализе растворов без центрифугирования, имеют тенденцию к завышению по сравнению с результатами, полученными при анализе растворов с предварительным центрифугированием (для одной и той же пробы). Эта закономерность прослеживается для обеих групп растворов и, как видно из диаграммы, для растворов 1 группы завышение может достигать 10 %, для растворов 2 группы – 35 %, для материала ГСО завышение в среднем составляет 1,7 %. Полученные данные подтверждают наше предположение о том, явление опалесценции в спектрофотометрических измерениях, обусловленное присутствием в растворе твердой фазы, ведет к получению завышенных результатов определения платины в катализаторах.

Поэтому, для получения достоверных результатов спектрофотометрического определения платины в отработанных катализаторах процедура центрифигурирования должна быть обязательной.

Кроме того, в методике [7] при определении платины учитывается только мешающее влияние рения, путем добавления его в градуировочные растворы, а влияние элементов, которые вносят в качестве промоторов/модификаторов при производстве катализаторов, а также привнесенные в процессе производства примеси не учитываются. Однако, согласно [4, 6, 8], определению платины с хлоридом олова в солянокислых растворах также мешают палладий, иридий, родий, таллий, хром, никель, кобальт, молибден и некоторые другие элементы.

Таким образом, согласно литературным источникам, а также полученным экспериментальным данным, на результаты спектрофотометрического определения платины в отработанных катализаторах систематическое «завышающее» влияние оказывают: во-первых, присутствие в растворе, приготовленном для измерений, твердой фазы, вызывающей явление опалесценции, а, во-вторых, наличие перечисленных выше примесей. По нашему мнению, для устранения влияния явления опалесценции процедура центрифугирования растворов, приготовленных для спектрофотометриче-

[1] Стандартный образец состава отработанного алюмоплатинового катализатора ГСО 10232-2013, аттестованное значение массовой доли платины – (0,355±0,006) %, аттестованное значение массовой доли рения – (0,313±0,004) %.

ских измерений, должна быть обязательной, а для учета влияния вышеперечисленных примесей необходимо проводить предварительный анализ материалов проб с целью выявления компонентов, которые потенциально могут повлиять на получение достоверных результатов анализа. Затем, по итогам анализа, либо их отделять, либо учитывать, либо переходить на другие методы анализа катализаторов, которые не являются зависимыми от присутствия мешающих компонентов, либо их влияние легко устранимо.

Перечисленные выше негативные факторы не оказывают влияния или достаточно легко устранимы при определении платины в катализаторах современными инструментальными методами, такими как атомно-эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия с возбуждением в индуктивно-связанной плазме.

В литературе описаны современные методы аналитического контроля катализаторов, как включающие стадию химической пробоподготовки для атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) [2, 9] и масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (ICP-MS) [10], так и без химической пробоподготовки. К ним относится рентгенофлуоресцентный метод анализа (РСФА) [11] и метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (GF AAS) [12, 13].

Несмотря на очевидные преимущества метода РСФА, а именно, возможность проведения анализа без разложения пробы и высокую производительность, он не получил широкого применения из-за необходимости приготовления адекватных образцов сравнения для градуировки.

Способ анализа твердых проб катализаторов методом GF AAS предусматривает измельчение, просеивание материала пробы. Далее, из просеянной пробы готовят устойчивую водную эмульсию с добавлением ПАВ Triton X100. При такой пробоподготовке отсутствуют длительные стадии минерализации, связанные с применением агрессивных кислот, а также отсутствуют потенциальные пути потерь драгоценных металлов, возникающие при химической пробоподготовке. Однако, как и в методе РСФА, в данном случае остается открытым вопрос, связанный с обязательным применением идентичных материалу проб образцов сравнения.

В последние 15 лет в связи с широким распространением в аналитической практике инструментальных методов анализа растворов, связанных с применением в качестве источника возбуждения индуктивно-связанной плазмы, наибольшее распространение для аналитического контроля катализаторов получили методы ICP-AES и ICP-MS. Благодаря высокой температуре индуктивно-связанной плазмы, применяемой в методах для возбуждения и ионизации компонентов раствора пробы, незначительное количество взвешенных (твердых) частиц также ионизируются и не создают условий для появления негативных факторов, способных привести к недостоверным результатам анализа. Применение стандартных образцов требуется только для процедуры контроля качества результатов анализа. Градуировка аналитического оборудования может быть выполнена по растворам аналитов, что особенно важно при фактически полном отсутствии стандартных образцов катализаторов адекватного химического состава.

Описанные в литературе ICP-AES методики [2, 7, 9, 14] позволяют определять платину в отработанных катализаторах в диапазоне от 0,1 % (в некоторых методиках от 0,05 %) до 0,8 % (в некоторых методиках до 5,0 %). Относительное стандартное отклонение составляет (4,5 – 1,5) % относительных при содержаниях платины в пробе от 0,05 до 0,5 %, и 1 % относительный при содержании платины свыше 0,5 %. Для переведения платины в раствор применяют различные способы химической пробоподготовки. Традиционно для полного растворения проб катализаторов используют способ, описанный в [7]. В случае неполного растворения, осадок сплавляют с пероксидом натрия или бария с последующим выщелачиванием раствором соляной кислоты. Для учета солевого фона в градуировочные растворы вводят раствор хлорида натрия.

В методике [9] предложена следующая схема химической пробоподготовки: навеску катализатора растворяют в «царской водке» при нагревании. Раствор фильтруют, нерастворимый остаток обрабатывают смесью фтористоводородной, серной и азотной кислот для удаления кремния. Остаток растворяют в смеси соляной и азотной кислот.

Также используют методики, в которых прокаленные при 500 °С в течение 16 часов навески проб катализаторов проваривают в серной кислоте с последующим добавлением 7 %-ного раствора натрия сернокислого. Затем образовавшийся при нагревании в течение 12 часов сульфид платины отфильтровывают и растворяют в «царской водке».

Все вышеперечисленные способы разложения материала проб катализаторов отличаются длительностью, большой трудоемкостью. Указанных недостатков можно

избежать, применив более жесткие условия разложения проб (повышенная температура и давление). Так, в работе [14] описана методика микроволнового разложения смесью соляной и плавиковой кислот при температуре 110 °С в системе HotBlock. Далее, добавляют азотную кислоту и дальнейшее растворение продолжают при температуре 110 °С. Автоклавная система имеет ряд преимуществ по сравнению с химической пробоподготовкой в открытых системах. Процесс разложения проб протекает более эффективно, что сокращает время пробоподготовки и снижает расход реагентов. При этом возникает необходимость удаления фтористоводородной кислоты, разрушающей кварцевые горелки спектрометров при дальнейшем выполнении измерений.

В работе [2] предложено проводить разложение проб высокотемпературным сплавлением с пиросульфатом калия с последующим растворением плава в смеси хлористоводородной и азотной кислот. Процесс разложения с пиросульфатами щелочных металлов протекает аналогично растворению в серной кислоте, но использование гораздо более высоких температур (750–850) °С способствует более быстрому протеканию процесса, чем при растворении в кислотах. Такой способ разложения катализаторов требует учета солевого фона на последующих стадиях выполнения измерений, создаваемого пиросульфатом калия.

Также в работах [2, 9] было исследовано влияние сопутствующих элементов (железа, алюминия, магния, циркония, кадмия, церия, рения) на результаты определения платины в катализаторах методом ICP-AES. Показано, что из всех перечисленных элементов только железо при содержании в материале пробы более 5 % требует введения поправки. Для устранения влияния помех, связанных с различиями в вязкости и поверхностном натяжении анализируемых и градуировочных растворов, последние готовят с добавлением в них фонового раствора хлорида алюминия, приготовленного путем растворения металлического алюминия в хлористоводородной кислоте. В ряде методик рекомендуется проводить градуировку прибора с использованием метода добавок или метода внутреннего стандарта.

В Центральной аналитической лаборатории (ЦАЛ) АО «ЕЗ ОЦМ» для анализа отработанных катализаторов разработана и применяется методика определения платины и рения методом ICP-MS [15]. Применение метода масс-спектрометрии обусловлено тем, что масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой в ЦАЛ применяется уже почти 20 лет для анализа различных объектов, а также тем, метод ICP-MS является одним из самых универсальных современных методов анализа материалов со сложной матрицей в условиях отсутствия образцов сравнения.

При разработке и аттестации методики [15] не было выявлено факторов, оказывающих негативное влияние на результат определения массовой доли платины методом ICP MS, в том числе установлено отсутствие влияние матричного эффекта алюминия. Последнее связано с высокой кратностью разбавления исследуемых растворов (250 – 1000 раз). В результате разбавлений растворов устраняется влияние физико-химических факторов: вязкости и поверхностного натяжения. Поэтому градуировку прибора проводят по аттестованным смесям, приготовленным на соляной кислоте (1:10) и содержащим по 1,00; 5,00; 10,00; 20,00 и 50,0 мкг/дм^3 платины и рения соответственно и по 50,0 мкг/дм^3 скандия в качестве внутреннего стандарта, без дополнительного введения в качестве основы алюминия.

Контроль точности проводят с применением стандартного образца состава отработанного алюмоплатинового катализатора ГСО 10232-2013.

Анализ проводят из предварительно измельченного до крупности 200 мкм и прокаленного при (850±10) °С в течение 1,5 часов материала пробы. Химическую пробоподготовку проводят аналогично способу, описанному в [7]. Полученные охлаждённые растворы количественно переносят в мерные колбы вместимостью 100 см^3, доводят раствором соляной кислоты (1:10), тщательно перемешивают и отстаивают не менее 12–15 часов.

Пробу для измерений разбавляют в 500 раз соляной кислотой (1:10), добавляя в качестве внутреннего стандарта раствор скандия. Определение платины и рения в полученных растворах проводят на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы PerkinElmer, модель ELAN DRC e (либо модели NexION 300Q, 350D). Расчёт массовой доли определяемых элементов в пробе проводят с учётом коэффициента разбавления и массы навески пробы, вклад реактивов учитывают «холостой пробой».

Результат анализа представляет собой среднее арифметическое из трех параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески.

Значения установленных метрологических характеристик методики [15] для доверительной вероятности 0,95 приведены в таблице 1.

*Таблица 1. Метрологические характеристики методики определения массовой доли платины и рения в отработанных алюмоплатиновых катализаторах и отходах их производства методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [15] *, в процентах*

Определяемый элемент	Диапазон измерений (массовая доля)	Границы абсолютной погрешности +Δ	Критический диапазон $CR_{0.95}(3)$	Критический диапазон $CR_{0.95}(6)$	Предел внутрилабораторной прецизионности $R_л$
Платина	0,1-1,0				
	0,1000	0,0029	0,0025	0,0030	0,0039
	0,500	0,014	0,015	0,019	0,019
	1,000	0,025	0,023	0,028	0,031
Рений	0,1-1,0				
	0,100	0,005	0,003	0,004	0,006
	0,500	0,016	0,013	0,016	0,021
	1,000	0,030	0,025	0,031	0,039

**Значения в промежуточных точках находятся методом линейной интерполяции.*

Разработанная методика [15] является универсальной и позволяет анализировать различные марки катализаторов, их смеси и отходы, образующиеся в процессе регенерации катализаторов. Матричные компоненты и сопутствующие элементы, вносимые как при производстве, так и при эксплуатации катализаторов, не оказывают существенного влияния на результат определения платины.

В таблице 2 представлено сравнение метрологических характеристик методов, которые получили наибольшее распространение в аналитической практике в России при аналитическом контроле отработанных катализаторов.

Как следует из таблицы 2, значения метрологических характеристик методик сопоставимы, а это значит, что на практике возможно применение любой из рассмотренных методик. Однако, для получения достоверных результатов необходимо понимать и учитывать ограничения методов.

На рисунке 2 представлены сравнительные результаты анализа 30 партий катали-

Таблица 2. Сравнение некоторых метрологических характеристик методов аналитического контроля отработанных катализаторов нефтехимической промышленности, в процентах

Массовая доля платины	Границы абсолютной погрешности, +Δ			Критический диапазон, $CR_{0.95}(3)$			Предел внутрилабораторной прецизионности, Rл		
	ICP-MS [1]	ICP-AES [2]	СФМ [3]	ICP-MS	ICP-AES	СФМ	ICP-MS	ICP-AES	СФМ
0,1000	0,0029	0,0051	0,0059	0,0025	0,006	0,005	0,0039	0,0043	0,0076
0,500	0,014	0,018	0,013	0,015	0,018	0,012	0,019	0,013	0,014
0,700	0,018	0,024	0,016	0,018	0,024	0,016	0,024	0,017	0,018
1,000	0,025	0,033	-	0,023	0,033	-	0,030	0,024	-

[1] ICP-MS– из Свидетельства № 157 об аттестации МКХА № 010-ТЛ-2009 «Определение массовых долей платины и рения в отработанных алюмоплатиновых катализаторах и отходах их производства методом масс- спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой»

[2] ICP-AES – из Приложения к Свидетельству № 88-16374-099-01.00076-2014 об аттестации методики измерений содержаний платины и рения в отработанных алюмоплатиновых катализаторах и отходах их производства методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

[3] СФМ – из Свидетельства об аттестации МВИ № 15-02-08, регламентирована в СТО 04610600-015-2008

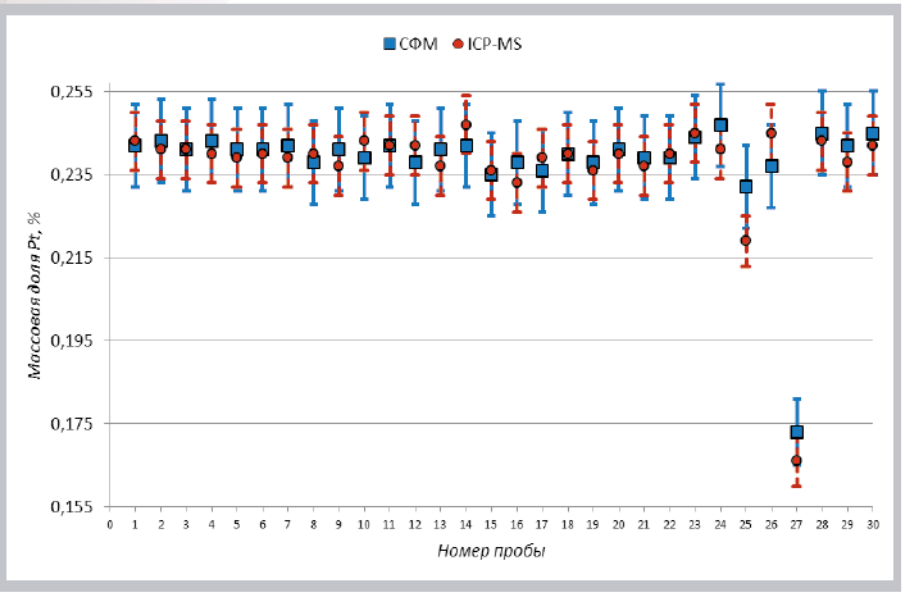


Рисунок 2. Сравнительные результаты определения массовой доли платины в пробах отработанных катализаторов методами СФМ и ICP-MS

заторов, полученные методами спектрофотометрии [7] и ICP MS [15].

Из представленной диаграммы видно, что с точки зрения метрологических критериев, различия в установлении концентрации платины можно отнести к незначимым для всех проб за исключением №№ 24, 25 и 27. Партии катализаторов, от которых были отобраны данные пробы, отнесены к так называемым "отходам" и "пылям", содержание железа в них составляет 0,8 %, 4,7 % и 14,5 % соответственно. Для этих проб результаты спектрофотометрического определения платины выше, чем результаты масс-спектрального метода анализа. Связано это с наличием в этих пробах железа. Применение спектрофотометрического метода для анализа данных проб некорректно и ведет к получению недостоверных результатов анализа.

Выводы:

1. Спектрофотометрический метод определения платины в отработанных алюмоплатиновых катализаторах в [7] рекомендован для паспортизации партий катализаторов, а также для арбитражных анализов. Однако отнести этот метод к универсальному и надежному достаточно сложно, т.к. подходит для анализа не всех типов катализаторов. Он имеет ряд ограничений по содержанию сопутствующих примесей – в частности углерода, кремния, рения, олова, кадмия, молибдена, железа. Для достоверной оценки возможности использования метода СФМ требуется проведение предварительного анализа, например, РСФА, а также обязательное определение массовой доли рения для корректного учёта его влияния при определении массовой доли платины. Кроме того, для исключения влияния присутствия твердой фазы в растворе на результат определения платины, необходимо обязательное их центрифугирование перед измерением оптической плотности.

К преимуществам метода СФМ можно отнести: невысокую стоимость применяемого аналитического оборудования; минимальную степень влияния квалификации оператора на процесс измерения; содержание платины в катализаторах оптимально соответствует диапазону метода.

2. По сравнению со СФМ метод ICP-MS имеет ряд преимуществ. Метод универсален, позволяет анализировать различные марки катализаторов, их смесей и отходов. За счет дополнительного разбавления проб матричное влияние основы не значимо, отсутствует влияние сопутствующих элементов-примесей и взвешенных частиц. Также сокращается время химической пробоподготовки и расход химических реактивов. Однако разбавление растворов для измерений (250 1000 кратное разбавление) вносит дополнительную погрешность в результат анализа.

К недостаткам метода относится высокая стоимость аналитического оборудования, высокие требования к квалификации персонала, обязательный контроль стабильности параметров спектрометра в процессе измерений.

3. Метод ICP-AES также универсален, однако более подвержен спектральным влияниям, что накладывает дополнительные требования к градуировке аналитического оборудования (метод добавок, введение основы). Этот метод требует высокой квалификации персонала. Также присутствует дополнительная стадия разбавления растворов (2–10 кратное разбавление).

4. Метрологические характеристики методов аналитического контроля катализаторов сопоставимы (таблица 2). Однако достоверный результат может быть получен только при условии корректного выбора метода анализа, учитывающего особенности состава конкретной партии катализатора и ограничения методов анализа.

Список литературы.

1 Химия нефти и газа / под ред. Проскурякова В.А., Драбкина А.Е. - Ленинград: Химия, 1981. 358 с.

2 Малютина Т.М., Алексеева Т.Ю., Дьячкова А.В., Кудрявцева Г.С., Берлинер Л.Д., Карпов Ю.А. 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. Т. 75, № 1. С. 4-7.

3 Бухряков В.А., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Состояние нормативной документации по аналитическому контролю катализаторов, содержащих драгоценные металлы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 2. С. 54-58.

4 ASTM D 4642-04 (2016) Standard Test Method for Platinum in Reforming Catalysts by Wet Chemistry.

5 UOP 274-13 Platinum in Fresh Catalysts by Spectrophotometry.

6 UOP 823-90 Platinum in Fresh Platinum-Rhenium Catalysts by Spectrophotometry

7 СТО 04610600-015-2008 Отработанные катализаторы алюмоплатиновые монометаллические и полиметаллические и отходы производства катализаторов. Метод выполнения измерений массовой доли платины.

8 Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов (в 2-х ч.). М.: Мир, 1969. – 592 с.

9 Маншилин В.И., Винокурова Е.К., Капелюшный С.А. Определение массовой доли Pt, Pd, Re в пробах отработанного катализатора методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой / Методы и объекты химического анализа. 2009. Т. 4, № 1. С. 97 100.

10 Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Sanchez A., Canals A. Investigation of ICP MS spectral interferences in the determination of Rh, Pd and Pt in road dust: Assessment of correction algorithms via uncertainty budget analysis and interference alleviation by preliminary acid leaching / Talanta. 2008, V. 77, pp. 889 896.

11 Айсуева Т.С., Финкельштейн А.Л., Белозерова О.Ю., Скорникова С.А. Рентгенофлуоресцентное определение платины, рения, палладия в катализаторах на основе оксида алюминия / Аналитика и контроль. 2014. Т 18, № 4. С.411 417.

12 Дальнова О.А., Ширяева О.А., Карпов Ю.А., Алексеева Т.Ю., Ширяев А.А., Куликаускас В.С., Филатова Д.Г. 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.

13 Goncalves A., Dominguez J. R., Alvarado J. Determination of Pd, Pt and Rh in vehicles escape fumes by GF-AAS and ICP-OES / Talanta, 2008, V. 75, pp. 523–527.

14 Бухбиндер Г.Л., Коротков В.А., Шихарева Н.П. Определение платины и рения в катализаторах методом АЭС-ИСП / «XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов», сборник материалов [Электронный ресурс]. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2013. http://elib.sfukras.ru/handle/2311/12800

15 Методика количественного химического анализа МКХА № 010-ЛТК-2009 «Определение массовых долей платины и рения в отработанных алюмоплатиновых катализаторах и отходах их производства методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой».