

УДК 543.422.3;543.51;665.64.097.3

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© Л. Д. Горбатова¹, Ю. Н. Годовых¹, А. А. Штукина¹,
Г. Р. Исхакова¹, Ю. А. Карпов²

Статья поступила 31 мая 2016 г.

Разработана методика анализа проб отработанных катализаторов нефтехимии, основанная на кислотном разложении проб с последующим определением платины и рения методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Методика позволяет анализировать катализаторы различных марок, смеси и отходы катализаторов, образующиеся в процессе их регенерации. Проведено сравнение результатов определения платины, полученных разными аналитическими методами, в пробах нескольких типов катализаторов. Показано, что спектрофотометрический метод определения платины в отработанных алюмоплатиновых катализаторах, рекомендованный для паспортизации партий катализаторов, а также для арбитражного анализа, не является универсальным. При сопоставимых показателях точности выбор метода анализа необходимо проводить с учетом особенностей состава конкретной партии катализаторов и ограничений применяемого метода.

Ключевые слова: отработанные алюмоплатиновые катализаторы; драгоценные металлы; аналитический контроль; ограничения в применении методов анализа; спектрофотометрия; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; показатели точности.

Отработанные монометаллические и полиметаллические платиносодержащие катализаторы, применяемые в настоящее время в нефтехимической промышленности, являются одним из важнейших видов вторичного сырья. Как известно, носителями в катализаторах указанных типов являются: промотированный фтором или хлором оксид алюминия; алюмосиликат; цеолит и др. [1]. В качестве каталитического агента в монометаллических катализаторах выступает нанесенная на носитель платина, а в полиметаллических кроме платины могут быть нанесены рений, иридий, свинец, германий, олово и другие металлы [1, 2]. Высокое содержание платины (до 0,5 %) и большие массы одновременно загружаемых/выгружаемых в ходе технологического процесса катализаторов (десятки тонн) требуют особенно тщательного подхода к установлению достоверного содержания 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в труднорастворимую $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и т.д. Поэтому отработанные катализаторы (далее по тексту — катализаторы), выгружаемые после окончания

производственного цикла из технологического оборудования, представляют собой отличные от исходных системы, в которых (в качестве привнесенных компонентов) содержатся 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 входят углерод, кислород и сера. Нередко при выгрузке отработанных катализаторов происходит смешивание катализаторов различных типов, отличающихся по содержанию металлов платиновой группы (МПП) и составу носителя.

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

¹ АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия;
e-mail: gorbatova@ezocm.ru

² Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия.

тины в катализаторах, основанный на образовании ее комплексного соединения с хлоридом олова (II), является преобладающим и заложен как в зарубежные, так и отечественные стандарты 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 необходима экстракция окрашенного комплекса изоамилацетатом [6]. В указанных источниках авторы также показывают, что присутствие в материале катализатора элементов, растворы которых окрашены (хром, родий, кобальт, молибден и некоторые другие), ведет к получению завышенных результатов определения платины.

Методика ВНИИНефтехим [7] основана на измерении оптической плотности ($\lambda = 403$ нм) раствора, окрашенного в желто-оранжевый цвет комплексным соединением $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ с хлоридом олова (II) и имеет ограничения по содержанию примесей (в пересчете на прокаленный при температуре 850°C 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 методики [7] не указывают, что обязательным требованием является предварительное определение мешающих компонентов (кроме рения), а также не уточняют, какой метод аналитического контроля катализатора должен быть использован в случае, если содержания мешающих компонентов превышают допустимые. Мешающее влияние рения устраняют добавлением его в градуировочные растворы. В методике [7] также указано, что только в случае визуального наблюдения осадка в анализируемом растворе, полученном после химической пробоподготовки, его центрифугируют при скорости не менее 5000 мин^{-1} . Таким образом, для принятия решения о необходимости 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 опалесценции и, как следствие, формированию дополнительной составляющей погрешности спектрофотометрического определения платины, 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 мы проанализировали 30 проб разных партий катализаторов.

Предварительно с целью установления состава основы пробы, а также выявления присутствия ме-

шающих примесей все пробы подвергли полуквантитативному рентгенофлуоресцентному анализу (РФА). Затем методом ИСП-МС определили концентрации примесей. В исследуемых пробах катализаторов не выявлено присутствие мешающих спектрофотометрическому определению платины примесей, за исключением железа. Однако в методике [7] железо не обозначено как «мешающий» элемент для спектрофотометрического определения платины в катализаторах. В трех из тридцати исследуемых проб (№ 24, 25, 27) содержание железа составило 0,8, 4,7 и 14,7 % соответственно. Необходимо отметить, что указанные пробы были отобраны из партий, являющихся отходами и пылью.

Подготовленный для спектрофотометрических измерений окрашенный раствор каждой пробы делили на две части: одну часть центрифугировали в течение 1 ч при скорости 5000 мин^{-1} , а вторую — оставляли для отстаивания. Оптическую плотность растворов измеряли через 1,5–2 ч после их приготовления в условиях повторяемости. В соответствии с методикой [7] этого времени достаточно для формирования устойчивой окраски комплекса и коагуляции осадка. Результаты визуального контроля растворов показали, что часть растворов была прозрачна и, следовательно, не требовала центрифугирования, а часть содержала осадок, и центрифугирование перед выполнением фотометрических измерений было необходимо [7]. Одновременно с пробами эти же процедуры провели с материалом стандартного образца состава отработанного алюмоплатинового катализатора ГСО 10232–2013 (аттестовано: $0,355 \pm 0,006$ % Pt, $0,313 \pm 0,004$ % Re). Полученные растворы осадка не содержали.

Однако для проверки положений методики [7] относительно необязательности центрифугирования растворов перед спектрофотометрическими измерениями центрифугированию подвергали все растворы независимо от наличия в них осадка.

Результаты спектрофотометрического определения платины представлены на диаграмме (рис. 1) в виде двух групп: 1-я группа (столбцы № 1–20) — результаты анализа прозрачных растворов; 2-я 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 рис. 1 видно, что результаты спектрофотометрического определения платины, полученные при анализе растворов без центрифугирования, имеют тенденцию к завышению по сравнению с результатами анализа растворов с предварительным центрифугированием (для одной и той же пробы). Эта закономер-

ность прослеживается для обеих групп растворов и, как видно из диаграммы, для растворов 1-й группы завышение может достигать 10 %, для растворов 2-й группы — 35 %, для материала ГСО завышение в среднем составляет 1,7 %. Полученные данные подтверждают наше предположение о том, что опалесценция, обусловленная присутствием в растворе твердой фазы, ведет к получению завышенных результатов спектрофотометрического определения платины в катализаторах.

В связи с этим для получения достоверных результатов спектрофотометрического определения платины в отработанных катализаторах процедура центрифугирования должна быть обязательной.

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

Таким образом, согласно литературным источникам, а также полученным экспериментальным данным, на результаты спектрофотометрического определения платины в отработанных катализаторах систематическое «завышающее» влияние оказывают присутствие в растворе, приготовленном для измерений, твердой фазы, вызывающее опалесценцию, и наличие перечисленных выше примесей. По нашему мнению, для устранения влияния опалесценции центрифугирование растворов, приготовленных для спектрофотометрических измерений, должно быть обязательным, а для учета влияния вышеперечисленных примесей необходимо проводить предварительный анализ проб с целью выявления компонентов, которые потенциально могут повлиять на получение достоверных результатов. По итогам предварительного анализа нужно либо отделять эти компоненты, либо учитывать, либо использовать для анализа катализаторов другие методы, которые не являются зависимыми от присутствия мешающих компонентов или 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 и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

В литературе описано использование современных методов аналитического контроля катализаторов как включающее стадию химической пробоподготовки (для ИСП-АЭС [2, 9] и ИСП-МС [10]), так и без нее (для РФА [11] и атомно-абсорбционной спектро-

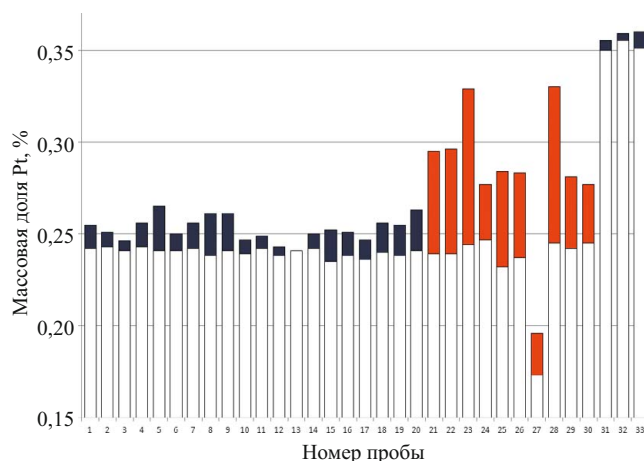


Рис. 1. Результаты спектрофотометрического определения платины в пробах отработанных катализаторов нефтепереработки

метрии с электротермической атомизацией ЭТААС [12, 13]).

Несмотря на очевидные преимущества метода РФА, 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.

Анализ твердых проб катализаторов методом ЭТААС предусматривает измельчение и просеивание материала пробы. Затем 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 возможности потерь драгоценных металлов, возникающие при химической пробоподготовке. Однако, как и в методе РФА, в данном случае остается открытым вопрос, связанный с обязательным применением образцов сравнения идентичных материалу проб.

В последние 15 лет в связи с широким распространением в аналитической практике инструментальных методов анализа растворов с применением в качестве источника возбуждения индуктивно-связанной плазмы наиболее часто для аналитического контроля катализаторов используют методы ИСП-АЭС и ИСП-МС. Благодаря высокой температуре индуктивно-связанной плазмы незначительное количество взвешенных (твердых) частиц также ионизируется наряду с компонентами раствора пробы и не создает условий для появления негативных факторов, способных привести к недостоверным результатам анализа. Применение стандартных образцов требуется только для 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 ИСП-АЭС методики [2, 7, 9, 14] позволяют определять платину в отработанных катализаторах в диапазоне от 0,1 до 0,8 % (некоторые методики — от 0,05 до 5,0 %). Относительное стандартное отклонение составляет 4,5 – 1,5 % отн. при содержаниях платины в пробе от 0,05 до 0,5 % и 1 % отн. при содержании платины свыше 0,5 %. Для перевода платины в раствор применяют различные способы химической пробоподготовки. Традиционно для полного растворения проб катализаторов используют способ, описанный в методике [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 фтороводородной, серной и азотной кислот для удаления кремния. Остаток растворяют в смеси соляной и азотной кислот.

Используют также методики, в которых прокаленные при 500 °С в течение 16 ч навески проб катализаторов кипятят в серной кислоте с последующим добавлением 7 %-ного раствора сульфата натрия. Затем образовавшийся при нагревании в течение 12 ч сульфид платины отфильтровывают и растворяют в «царской водке».

Все вышеперечисленные способы разложения проб катализаторов длительны и трудоемки. 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. Затем добавляют азотную кислоту и дальнейшее растворение продолжают при температуре 110 °С. Автоклавная система имеет ряд преимуществ по сравнению с открытой: процесс разложения проб протекает более эффективно, что сокращает время пробоподготовки и снижает расход реагентов. При этом возникает необходимость удаления фтороводородной кислоты, разрушающей кварцевые горелки спектрометров.

В работе [2] предложено проводить разложение проб высокотемпературным сплавлением с пиросульфатом калия с последующим растворением плава в смеси хлороводородной 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, создаваемого пиросульфатом калия.

В работах [2, 9] было исследовано влияние сопутствующих элементов (железа, алюминия, магния, циркония, кадмия, церия, рения) на результаты определения платины в катализаторах методом ИСП-АЭС. Показано, что из всех перечисленных элементов только железо при содержании более 5 % требует введения поправки. Для устранения помех, связанных с различиями в вязкости и поверхностном натяжении анализируемых и градуировочных растворов, последние готовят с добавлением фонового раствора хлорида алюминия, приготовленного путем растворения металлического алюминия в хлороводородной 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 ИСП-МС [15]. При ее разработке и аттестации не было выявлено факторов, влияющих на результат определения платины, в том числе, установлено отсутствие влияния алюминия. Последнее связано с высокой кратностью разбавления исследуемых растворов (250 – 1000 раз), в результате чего устраняется влияние физико-химических факторов — вязкости и поверхностного натяжения. Поэтому градуировку прибора проводят с использованием аттестованных смесей, приготовленных на основе соляной кислоты (1:10) и содержащих 1,00; 5,00; 10,00; 20,00 и 50,0 мкг/дм³ платины и рения и 50,0 мкг/дм³ скандия в качестве внутреннего стандарта без дополнительного введения алюминия.

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

Пробу измельчают до крупности 200 мкм и прокаливают при (850 ± 10) °С в течение 1,5 ч. Химическую пробоподготовку проводят аналогично способу, описанному в [7]. Полученный охлажденный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят его объем до метки раствором соляной кислоты (1:10), тщательно перемешивают и дают отстояться не менее 12 – 15 ч.

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 с применением масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (PerkinElmer, модель ELAN DRC-e или NexION 300Q, 350D). Массовую долю определяемых элементов в пробе рассчитывают с учетом коэффициента разбавления и массы навески пробы, вклад реактивов учитывают холостым опытом.

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

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

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

В табл. 2 представлено сравнение метрологических характеристик методов, которые наиболее часто используют в отечественных лабораториях для аналитического контроля отработанных катализаторов.

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

На рис. 2 представлены сравнительные результаты анализа 30 партий катализаторов, полученные методами спектрофотометрии [7] и ИСП-МС [15].

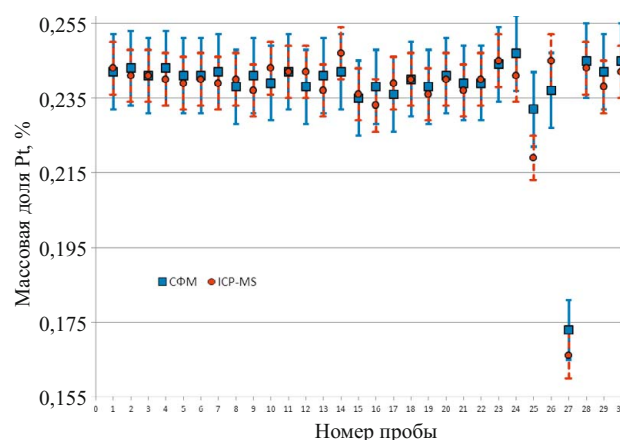


Рис. 2. Сравнительные результаты определения платины в пробах отработанных катализаторов методами СФМ и ИСП-МС

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, из 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 результа-

Таблица 1. Метрологические характеристики (%) методики определения платины и рения в отработанных алюмоплатиновых катализаторах и отходах их производства методом ИСП-МС [15]*

Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний	Границы абсолютной погрешности $\pm\Delta$	Критический диапазон $CR_{0,95}(3)$	Критический диапазон $CR_{0,95}(6)$	Предел внутрилабораторной прецизионности $R_{\text{л}}$
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 находят методом линейной интерполяции.

Таблица 2. Метрологические характеристики (%) методов аналитического контроля отработанных катализаторов нефтехимической промышленности

Массовая доля платины	Границы абсолютной погрешности $\pm\Delta$			Критический диапазон, $CR_{0,95}(3)$			Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_{\text{л}}$		
	ИСП-МС*	ИСП-АЭС**	СФМ***	ИСП-МС*	ИСП-АЭС**	СФМ***	ИСП-МС*	ИСП-АЭС**	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	—

* ИСП-МС — 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».

** ИСП-АЭС — 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 спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

*** СФМ — из Свидетельства об аттестации МВИ № 15-02-08, регламентирована в СТО 04610600-015–2008.

ты спектрофотометрического определения платины выше, чем результаты масс-спектрального анализа, что связано с наличием в этих пробах железа. Применение спектрофотометрического метода для анализа данных проб некорректно и ведет к получению недостоверных результатов.

Спектрофотометрический метод определения платины в отработанных алюмоплатиновых катализаторах [7] рекомендован для паспортизации партий катализаторов, а также для арбитражного анализа. Однако считать этот метод универсальным и надежным достаточно сложно, так как он подходит для анализа катализаторов не всех типов и 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 РФА, а также обязательное определение рения для учета его влияния на результаты определения платины. Кроме того, для исключения влияния присутствующей в растворе твердой фазы на результат определения платины необходимо обязательное центрифугирование растворов проб перед измерением оптической плотности.

К преимуществам метода СФМ можно отнести: невысокую стоимость применяемого аналитического оборудования; минимальную степень влияния квалификации оператора на процесс измерения; оптимальное соответствие содержания платины в катализаторах диапазону применимости метода.

По сравнению со СФМ метод ИСП-МС имеет ряд преимуществ: метод универсален, позволяет анализировать катализаторы различных марок, за счет дополнительного разбавления растворов влияние основы пробы не значимо, отсутствует влияние сопутствующих элементов-примесей и взвешенных частиц, а также сокращаются время химической пробоподготовки и расход химических реактивов. Однако разбавление растворов для измерений (250 – 1000-кратное) вносит дополнительную погрешность в результат анализа.

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

Метод ИСП-АЭС также универсален, однако более подвержен спектральным влияниям, что накладывает дополнительные требования на градуировку аналитического оборудования (метод добавок, введение основы пробы). Этот метод тоже требует высокой квалификации персонала и дополнительного разбавления растворов проб (2 – 10-кратного).

Метрологические характеристики методов аналитического контроля катализаторов сопоставимы (см. табл. 2). Однако достоверный результат может быть получен только при условии корректного выбора метода анализа, учитывающего особенности состава

конкретной партии катализатора и ограничения самого метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия нефти и газа / Под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина — Л.: Химия, 1981. — 358 с.
2. **Малютин 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. 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 D4642-04 (2016). Standard Test Method for Platinum in Reforming Catalysts by Wet Chemistry.
5. UOP274-13. Platinum in Fresh Catalysts by Spectrophotometry.
6. UOP823-90. 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. **Биминш Ф.** Аналитическая химия благородных металлов. — 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., et al.** 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, Vol. 77. P. 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. 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.
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, Vol. 75. P. 523 – 527.
14. **Бухбиндер Г. Л., Коротков В. А., Шихарева Н. П.** Определение платины и рения в катализаторах методом АЭС-ИСП / Сб. материалов XX Международной Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Красноярск, 2013. URL: <http://elibr.sfu-kras.ru/handle/2311/12800>.
15. 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. АО «ЕЗ ОЦМ».

REFERENCES

1. **Proskuryakov V. A., Drabkin A. E.** (eds.). Khimiya nefi i gaza [Chemistry of oil and gas]. — Leningrad: Khimiya, 1981. — 358 p. [in Russian].
2. **Malyutina T. M., Alekseeva T. Yu., D'yachkova A. V., et al.** Opredelenie platiny i palladiya v otrabotannykh katalizatorakh metodom atomno-émissonnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi posle vskrytiya proby vysokotemperaturnym splavleniem [Determination of platinum and palladium in waste catalysts using inductive coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) after opening the sample by high-temperature fusion] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 1. P. 4 – 7 [in Russian].
3. **Bukhryakov V. A., Alekseeva T. Yu., Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B.** Sostoyanie normativnoi dokumentatsii po analiticheskomu

- контролю катализаторов, содержащих драгоценные металлы [State regulatory documentation for analytical control catalysts containing precious metals] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2005. Vol. 71. N 2. P. 54 – 58 [in Russian].
4. ASTM D4642–04 (2016). Standard Test Method for Platinum in Reforming Catalysts by Wet Chemistry.
 5. UOP274-13. Platinum in Fresh Catalysts by Spectrophotometry.
 6. UOP823-90. Platinum in Fresh Platinum-Rhenium Catalysts by Spectrophotometry.
 7. Industry Standard STO 04610600-015–2008. Otrabotannye katalizatory alyumoplatinovye monometallicheskie i polimetallicheskie i otkhody proizvodstva katalizatorov. Metod vypolneniya izmerenii massovoi doli platiny [Spent catalysts aljuplatinovykh monometallic and polymetallic catalysts and waste production. The method of measurement of the mass fraction of platinum] [in Russian].
 8. **Bimish F.** Analiticheskaya khimiya blagorodnykh metallov [Analytical chemistry of precious metals]. — Moscow: Mir, 1969. — 592 p. [Russian translation].
 9. **Manshilin V. I., Vinokurova E. K., Kapelyushnyi S. A.** Opredelenie massovoi doli Pt, Pd, Re v probakh otrabotannogo katalizatora metodom atomno-émissionnoi spektrometrii s induktsionnoi plazmoi [Determination of the mass fraction of Pt, Pd, Re in the spent catalyst samples by atomic emission spectrometry with inductive plasma] / *Metody Ob"ekty Khim. Anal.* 2009. Vol. 4. N 1. P. 97 – 100 [in Russian].
 10. **Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., et al.** 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, Vol. 77. P. 889 – 896.
 11. **Aisueva T. S., Finkel'shtein A. L., Belozeroва O. Yu., Skornikova S. A.** Rentgenofluorescentnoe opredelenie platiny, reniya, palladiya v katalizatorakh na osnove oksida alyuminiya [X-ray fluorescence determination of platinum, rhenium, palladium catalysts based on aluminum oxide] / *Analitika Kontrol'.* 2014. Vol. 18. N 4. P. 411 – 417 [in Russian].
 12. **Dal'nova O. A., Shiryayeva O. A., Karpov Yu. A., et al.** Pryamoe atomno-absorbtsionnoe opredelenie platiny, palladiya i rodiya v otrabotannykh avtokatalizatorakh na keramicheskoi osnove [Direct atomic absorption determination of Pt, Pd, and Rh in dead auto-catalysts] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2009. Vol. 75. N 7. P. 3 – 7 [in Russian].
 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. Vol. 75. P. 523 – 527.
 14. **Bukhbinder G. L., Korotkov V. A., Shikhareva N. P.** Opredelenie platiny i reniya v katalizatorakh metodom AÉS-ISP [Determination of platinum and rhenium in catalysts by ICP-AES] / *Proc. of the XX Int. Chernyaev Conf. at Chem., Anal. and Tekhol. of Pt metals, Krasnoyarsk*, 2013. URL: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/12800> [in Russian].
 15. МКKhA N 010-LTK-2009. Opredelenie massovykh dolei platiny i reniya v otrabotannykh alyumoplatinovykh katalizatorakh i otkhodakh ikh proizvodstva metodom mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Methods of quantitative chemical analysis. Determination of the mass fraction of platinum and rhenium in the spent aluminoplatinum catalysts and waste from their production by means of mass spectrometry with inductively coupled plasma]. — Izd. OAO "EZ OTsM" [in Russian].

УДК 543–1;543.427.4;543.3;543.4;543.08

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ВОДЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ¹

© Башар Абдулазиз Махмуд^{2,3}, С. А. Бахтеев³, Р. А. Юсупов³

Статья поступила 23 сентября 2015 г.

Предложена экспрессная и экономичная методика определения свинца без предварительного концентрирования методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) в диапазоне концентраций 0,0030 – 30 мг/л в сточных, технологических, питьевых и природных водах. Для консервации проб воды разработана методика получения в лабораторных условиях чистой азотной кислоты, не содержащей примесей токсичных элементов. Для расчета метрологических характеристик анализа использован разработанный авторами программный продукт. Методика рассчитана на проведение анализа как в лабораторных, так и в полевых условиях.

Ключевые слова: вода; свинец; консервация проб воды; токсичные элементы; рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением.

Концентрация свинца в водах источников водоснабжения, а также питьевых бутилированных, природных водах жестко регламентируется [1 – 4]. Особое внимание уделяется контролю за содержанием свинца в организме детей [5, 6] и пищевых продуктах [7].

¹ Работа выполнена в рамках конкурсной части государственного задания № 4.1584.2014/К на 2014 – 2016 гг. с использованием оборудования ЦКП КНИТУ.

² Университет Анбар, Ирак; e-mail: bashar_msc@yahoo.com

³ КНИТУ, г. Казань, Россия; e-mail: said-bah@yandex.ru, yusupovraf@yandex.ru

В работах [8 – 10] изучено загрязнение природных вод Ирака в области Анбар, включая города Хит, Рамади, Фалуджа, токсичными веществами за счет нефтесодержащих и асфальтовых пород, через которые проходят природные горизонты воды. В Ираке актуальной задачей является организация массового контроля за содержанием токсичных веществ в воде, используемой для питья, орошения и в быту, в полевых условиях. Контролировать содержание Pb, Ni, Cd, Cr, As и некоторых других элементов можно с приме-