АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА В КАТАЛИЗАТОРЕ НА ОСНОВЕ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

Р. А. ПЕТРОСЯН, О. С. ЭГИНЯН, В. К. БОЯДЖЯН и Р. М. ХАЧАТРЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер», Ереван

Поступило 22 V 1980

Показано, что 10^{-4} — 10^{-5} % палладия и золота в катализаторах на основе двуокиси кремния можно определить атомно-абсорбционным методом без их химического разделения. Относительная ошибка определения указанных элементов составляет 4% из навесок, не превышающих 0,1 г.

Табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии имеет первостепенное значение при анализе твердых веществ благодаря низкому пределу обнаружения и возможности одновременного определения большого числа элементов [1]. В частности, при анализе катализаторов, где применение длительных химических методов [2—4], обладающих недостаточной воспроизводимостью, не столь эффективно, преимущества использования атомно-абсорбционной спектроскопии очевидны.

В литературе описан ряд спектрофотометрических [5, 6] и экстракционно-фотометрических [7, 8] методов анализа катализаторов (преимущественно ванадиевых), которые, тем не менее, не характеризуются высокой чувствительностью и селективностью.

Цель настоящей работы—установление возможности использования метода атомно-абсорбционной спектроскопии для определения палладия и золота в катализаторе на основе двуокиси кремния без их предварительного разделения.

Экспериментальная часть

Анализируемые образцы представляли собой катализаторы парового синтеза винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислорода. В качестве носителя использовалась двуокись кремния с нанесением палладия 0,1—1,0 [9] и золота 0,05—0,5% [10].

Определение. Навеску 0,1 г тонко растертой пробы помещали в термостойкий стакан емкостью 100 мл и растворяли на песочной бане

в 40 мл свежеприготовленной смеси HCl и HNO₃ (3:1). После охлаждения полученный раствор отфильтровывали от нерастворившейся двуокиси кремния через воронку Бюхнера в мерную колбу емкостью 100 мл. Осадок на фильтре несколько раз промывали 1 н раствором HCl и им же разбавляли фильтрат до необходимого объема. В коническую колбу с притертой пробкой вносили 50 мл полученного раствора, добавив 10 мл изоамилового спирта. Колбу энергично встряхивали на механическом вибраторе 2—3 мин при комнатной температуре. Затем аликвотную часть раствора переводили в делительную воронку на 10 мл и после расслоения фаз (2—3 мин) верхний органический слой подвергали распылению в пламени атомизатора спектрофотометра.

Атомно-абсорбционный анализ проводили на спектрофотометре модели 306 фирмы «Perkin-Elmer». Источником резонансного излучения служила лампа с полым катодом (ЛПК) из золота и палладия; пламя—воздух-ацетилен.

Оптимальные условия анализа:	Au	Pd
Аналитическая линия, нм	242,8	247,6
Ток ЛПК, мА	10	20
Ширина щели, мм	1	0,3
Поток воздуха, л/мин	14	14
Поток газа, л/мин	0,4	0,5

Содержание элементов определяли из одного раствора (расход 50 мкл). Золото, склонное к выделению и осаждению на стенках сосуда, определяли из свежеприготовленных растворов в первую очередь.

Исходные стандартные растворы, приготовленные из соответствующих чистых металлов (99,99%), содержали сумму благородных металлов в 1 н HCl с таким же соотношением концентраций определяемых элементов, как в пробе (Au: Pd = 1:2). Эксперимент показал полную независимость влияния палладия и золота на их абсорбционную способность от их совместного присутствия. Аликвотные части стандартных растворов после разбавления изоамчловым спиртом подвергали фотометрированию, как указано выше. Концентрацию золота и палладия находили по калибровочным кривым, построенным в координатах $\left(\lg \frac{J_0}{J}\right) - C$, мкг/мл. В качестве фона использовали спирт с толуолом (1:1).

Расчет содержания золота (палладия) X, % производится по формуле

$$X = \frac{A \cdot V}{G \cdot 10^6} \cdot 100 \quad [11]$$

где A — содержание золота (палладия) в растворе (по калибровочной кривой), мкг/мл; V — объем мерной колбы, мл; G — навеска, г; 10⁶ — коэффициент пересчета.

Описанным методом удалось определить концентрации золота и палладия до 10^{-4} — 10^{-5} % по отношению к массе носителя. Относительная ошибка определения не превышает 4%.

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены результаты атомно-абсорбционного анализа 6 опытных партий катализаторов, содержащих палладий и золото в соотношении Au : Pd = 1 : 2. Для каждой пробы выполняли не менее 3 определений и содержание элементов оценивали как среднее из проведенных анализов. Относительное стандартное отклонение (S) разработанного метода составляет от 0,03 до 0,04 во всем диапазоне определяемых концентраций каждого элемента. Подобное изменение величины S обусловлено, по-видимому, спецификой многоэтапного процесса химической подготовки катализатора и неоднородным характером распределения нанесенных металлов на поверхности носителя.

Анализ большого числа образцов катализатора (от 6 до 15 опытных партий) показал хорошую воспроизводимость приведенного метода. В то же время при определении палладия и золота известными химическими методами [11, 12] наблюдалось существенное отличие от результатов, полученных атомно-абсорбционным методом. Более того, в большинстве случаев экспериментальные данные не воспроизводились. Это объясняется возможными потерями каждого из элементов при их экстракционном разделении химическими методами анализа.

Таблица

Результаты определения золота и палладия атомно-абсорбционным методом

№мер образца	Определяемый элемент	Содержание в смеси, %		S, %
		нанесено	найдено (n=3)	
1	Au	0,050	0,052	0,040
	Pd	0,100	0,098	0,035
2	Au	0,100	0,099	0,032
	Pd	0,200	0,200	0,030
3	Au	0,200	0,200	0,030
	Pd	0,400	0,402	0,030
4	Au	0,300	0,299	0,032
	Pd	0,600	0,598	0,031
5	Au	0,400	0,402	0,040
	Pd	0,800	0,800	0,030
6	Au	0,500	0,500	0,030
	Pd	1,000	1,020	0,032

Предложенная нами методика свободна от указанных недостатков, не требует химического разделения палладия и золота с применением

различных дорогостоящих реагентов и делает возможным их совместное определение из одного раствора. Высокая чувствительность метода позволяет также обнаружить микрограммовые количества палладия и золота из малых величин навесок анализируемого вещества—0,1 г (при химическом анализе эта величина составляет 5—10 г и выше). Прямое определение палладия и золота приводит к значительному сокращению продолжительности анализа.

ՍԻԼԻՑԻՈՒՄ-ԵՐԿՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՈՒՄ ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄԻ
ԵՎ ՈՍԿՈՒ ՈՐՈՇՄԱՆ ԱՏՈՄԱ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՆ ԵՂԱՆԱԿ

Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Օ. Ս. ԵԳԻՆՅԱՆ, Վ. Կ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ և Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Մշակվել է սիլիցիումային կատալիզատորում պալադիումի և ոսկու որոշման ատոմա-արսորբցիոն եղանակ, առանց վերահիշյալ էլեմենտների նախնական բաժանման նմուշից (0,1 գ ոչ բարձր), Պալադիումի և ոսկու որոշման առաջարկված եղանակի դեպքում համեմատական ստանդարտ շեղումը կազմում է 0,03—0,04 կոնցենտրացիայի հետազոտվող դիապազոնում:

Մեթոդը թույլ է տալիս որոշել պալադիումի և ոսկու քանակությունը, որը կազմում է 10^{-4} — 10^{-5} ‰ հաշված ըստ կատալիզատորի մասսայի:

AN ATOMIC-ABSORPTIVE DETERMINATION OF PALLADIUM AND
GOLD IN CATALYSTS ON THE BASIS OF SILICON DIOXIDE

R. A. PETROSSIAN, O. S. EGINIAN, V. K. BOYAJIAN
and R. M. KHACHATRIAN

An atomic-absorptive method has been worked out to determine palladium and gold in silicon catalysts without their preliminary separation from samples not exceeding 0.1 g.

In the case of the proposed method for palladium and gold determination the relative standard deviation was found to be 0.03—0.04 in the investigated concentration range. The method permits to determine the content of palladium and gold amounting to 10^{-4} — 10^{-5} ‰ of the weight of the catalyst.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Н. Фишкова., ЖАХ, 29, 2121 (1974).
2. А. К. Остякова, Г. О. Салибаев, Р. Г. Азарбаева, -Науч. тр. Казахск. политехн. ин-та, Алма-Ата. 1971, стр. 526.
3. J. P. Tandon, R. L. Chawla, Bull. Chem. Soc. Jap., 5, 566 (1967).
4. Л. И. Веселого, ЖАХ, 20, 335 (1965).
5. Г. А. Елизарова, А. С. Кученцова, ЖАХ, 23; 50 (1968).

6. Д. Х. Сембаев, Л. Н. Сауромбаева, С. М. Кич, ЖАХ, 33, 391 (1978).
7. И. А. Церковницкая, В. А. Лушкин, Вестн. ЛГУ, 10, 162 (1969).
8. И. Н. Лозановская, В. И. Петрашень, ЖАХ, 22, 1196 (1967).
9. Пат. ФРГ № 1196644; [С. А. 60, 11902 (1964)].
10. Пат. ФРГ № 1252662; [С. А. 66, 115318 (1967)].
11. Пробоотбирание и анализ благородных металлов, Спр., Изд. «Металлургия», М., 1978, стр. 287.
12. Ф. Е. Бимиш, Аналитическая химия благородных металлов, ч. 2, Изд. «Мир», М., 1969, стр. 117.