

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ, РЕНИЯ, ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Т.С. Айсуева¹, А.Л. Финкельштейн¹, О.Ю. Белозерова¹, С.А. Скорникова²

¹ФГБУН Институт геохимии им. А.П.Виноградова Сибирского отделения РАН
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, Фаворского, 1А
aisu@igc.irk.ru

²Иркутский государственный технический университет
Российская Федерация, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

Поступила в редакцию 7 октября 2014 г.
после доработки – 29 октября 2014 г.

Предложены методики рентгенофлуоресцентного определения платины, рения и палладия в катализаторах на основе оксида алюминия. Содержание Pt и Re в платинорениевых катализаторах варьировало в диапазоне 0.2-0.5 % мас., содержание Pd в палладиевых катализаторах – от 0.4 до 2 % мас. В качестве аналитических линий выбраны Pt $L\alpha$, Re $L\beta_1$ и Pd $K\alpha$. Материал платинорениевых катализаторов (2.5 г) прессовали в виде таблеток с добавлением синтетического воска (0.1 г) в качестве связующего вещества. Пробоподготовка палладиевых катализаторов заключалась в горячем прессовании смеси 0.3 г катализатора с 2 г порошковой целлюлозы. Для построения градуировочных характеристик использовали образцы катализаторов с известным содержанием определяемых элементов и образцы с аттестованными содержаниями. Коэффициент вариации, характеризующий внутрилабораторную прецизионность, составил для Pt, Re менее 0.5 % и для Pd – 1.6 %. Результаты рентгенофлуоресцентного определения сопоставлены с содержаниями в стандартных образцах и с результатами спектрофотометрического определения. Погрешность рентгенофлуоресцентного определения составила для Pt, Re ~0.01 % мас. при содержаниях 0.2-0.4 % мас., для Pd – 0.02 % мас. в диапазоне 1-2 % мас. и ~0.01 % – при содержании Pd менее 0.5 % мас.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, катализаторы на основе оксида алюминия, платина, рений, палладий.

Айсуева Татьяна Санжаевна – кандидат химических наук, научный сотрудник Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов – рентгенофлуоресцентный анализ, анализ вещества в геохимии, анализ объектов окружающей среды.

Автор более 60 научных публикаций.

Финкельштейн Александр Львович – доктор технических наук, заведующий лабораторией рентгеновских методов анализа Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов – рентгеноспектральный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, анализ вещества в геохимии.

Автор более 100 публикаций.

Белозерова Ольга Юрьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов – рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов, растровая электронная микроскопия, экология, исследования микрочастиц, минералогия.

Автор более 100 научных публикаций, в том числе 1 монографии.

Скорникова Светлана Афанасьевна – кандидат химических наук, доцент физико-технического института ИрГТУ.

Область научных интересов – физическая химия, синтез и исследование свойств катализаторов.

Автор более 80 научных публикаций

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе оксида алюминия, содержащие металлы платиновой группы (МПГ), широко используются в химической и нефтехимической промышленности. Для определения содержания МПГ применяют различные химические, физико-химические и физические методы анализа, подробный обзор которых приведен в монографии [1]. В работе [2], посвященной анализу нормативной документации по аналитическому контролю содержания драгоценных металлов в катализаторах на основе оксида алюминия, отмечено, что для определения металлов платиновой группы в основном применяются два вида анализа – фотометрия и гравиметрия. Авторы [2] также отмечают необходимость разработки высокопроизводительных методов определения, таких как атомно-абсорбционная спектрометрия, спектрометрия индуктивно связанной плазмы и рентгенофлуоресцентный анализ, использующих современную аппаратную базу.

В литературе описан опыт использования для анализа катализаторов атомно-абсорбционной спектрометрии [3, 4], атомно-эмиссионной спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (АЭС-ИСП) [4-9], масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (МС-ИСП) [10, 11]. Преимуществом методов АЭС-ИСП и МС-ИСП является возможность одновременного определения всех МПГ и использования растворов определяемых элементов для градуировки методики. В качестве ограничения можно отметить необходимость и трудности переведения пробы в раствор в сильных кислотах (в частности,

труднорастворимого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5]). Исключить процедуру переведения пробы в раствор позволяют методы искровой абляции в сочетании с МС-ИСП [12] или лазерной абляции в сочетании с АЭС-ИСП [6], метод лазерной оптико-эмиссионной спектрометрии (LIBS) [13], а также рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА).

Метод РФА, несмотря на очевидные преимущества – возможность проведения анализа без разложения пробы и высокую производительность, не получил широкого распространения. Среди сложностей РФА можно отметить необходимость учета влияния матрицы и гранулометрического состава порошкового катализатора на аналитический сигнал и необходимость приготовления адекватных образцов сравнения для градуировки методики [14,15]. Компании-производители катализаторов использовали РФА на стадии внутреннего контроля качества исходных компонентов [14]. В работе [16] РФА применен для определения Pt, Pd, Rh в отработанных автомобильных катализаторах, основу которых составляли кордиерит ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) и смесь глинозема, оксидов церия и циркония (CeO_2 , ZrO_2).

Настоящая работа посвящена разработке методики рентгенофлуоресцентного определения Pt, Re и Pd в катализаторах на основе оксида алюминия, нашедших широкое применение в отечественной нефтехимической промышленности.

Объект исследования

Образцы платиновых и палладиевых катализаторов (серии РБ, КР108, АПК-2А, МА-15 и др. [17]) представляли собой порошки, основу которых составляет оксид алюминия (преимущественно α - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Содержание Pt и Re в платиновых катализаторах варьировало в диапазоне 0.2-0.5 % мас. Содержание Pd в палладиевых катализаторах варьировало в диапазоне 0.4-2 % мас.

Измерения распределения частиц по размерам, выполненные на анализаторе Analysette 22 (Fritsch), показали, что средний размер частиц порошков платинового катализатора составлял приблизительно 100 мкм, медиана распределения – 90 мкм, средний размер частиц палладиевого катализатора – 5 мкм, медиана распределения 4 мкм.

На рис. 1 приведены изображения, полученные на электронно-зондовом микроанализаторе JXA 8200 (JEOL), для образцов платинового катализатора (РБ 35ЮКА) во вторичных электронах и палладиевого катализатора (АПК-2А) в обратно рассеянных электронах. Измерения вариаций содержания элементов в отдельных частицах, проведенные на микроанализаторе JXA 8200, показали, что Pt, Re и Pd распределены довольно равномерно (коэффициент вариации менее 0.5). В платиновом катализаторе встречаются частицы с содержанием Pt более 1 % мас. при среднем содержании Pt в образце 0.35 % мас. В палладиевом катализаторе также встречаются частицы с со-

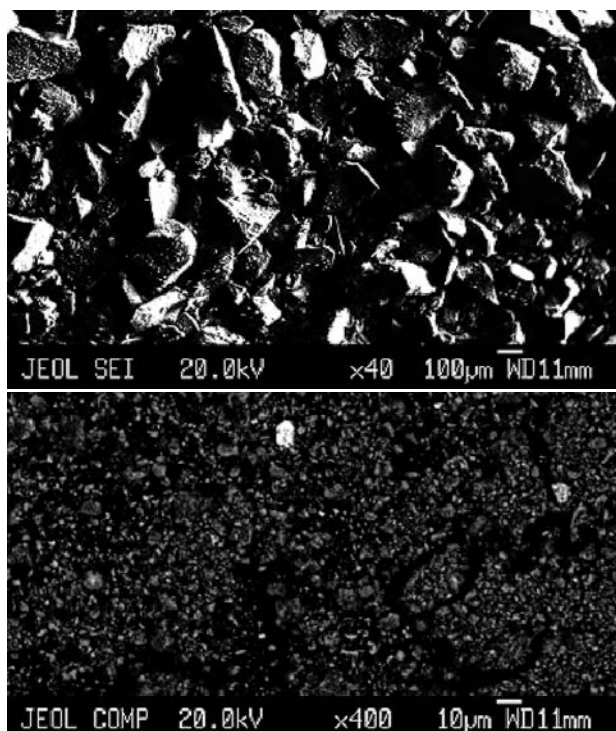


Рис. 1. Изображения платинового катализатора во вторичных электронах (верхний рисунок) и палладиевого катализатора в обратно рассеянных электронах (нижний рисунок)

держанием Pd, значительно превышающим среднее содержание 1.9 % мас., но доля таких частиц не велика. В виде самостоятельных фаз и включений эти элементы не обнаружены.

Аппаратура и условия измерения

Измерения проводили на волнодисперсионном рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker, AXS) с рентгенооптической схемой по Соллеру, оснащенном рентгеновской трубкой с Rh-анодом мощностью 4 кВт. В табл. 1 приведены условия измерения интенсивности аналитических линий, выбранные таким образом, чтобы обеспечить достаточные уровни интенсивностей и контрастность аналитических линий Pt, Re и Pd в рассматриваемых диапазонах содержаний определяемых элементов. При определении рения в качестве аналитической линии выбрана $Re\ L\beta_1$ -линия, т.к. определению Re по $L\alpha$ -линии мешает спектральное наложение $K\alpha$ -линии цинка, наличие примеси которого иногда наблюдали в материале отработанных катализаторов. При измерении $K\alpha$ -линии Pd использовали медный фильтр первичного излучения трубки, для ослабления интенсивности фона, обусловленного близко лежащими линиями Rh-анода трубки.

Подготовка проб к РФА

Массовые коэффициенты ослабления для Pt $L\alpha$ -, Re $L\beta_1$ - и Pd $K\alpha$ -линий в катализаторах на основе оксида алюминия равны соответственно ($см^2/г$): 19.6, 16.6, 1.92. Рассчитанная масса материала катализатора, обеспечивающая «насыщенный слой» [18] (величина интенсивности флуоресценции, составляет 99 % интенсивности от образца бесконечной толщины) в излучателе диаметром 40 мм для Pt $L\alpha$ - и Re $L\beta_1$ -линии составляет приблизительно 2 г, для Pd $K\alpha$ -линии – 12 г.

Для определения Pt и Re излучатели пресовали в виде двухслойных таблеток диаметром

40 мм на подложке из борной кислоты при усилии прессования 8 т из смеси 2.5 г образца катализатора с добавлением 0.1 г связующего вещества – синтетического воска. Необходимо отметить, что катализаторы на основе оксида алюминия не поддаются прессованию без связующего вещества. Подобный способ подготовки проб использован в работе [16] при определении Pt, Pd и Rh. Для оценки погрешности приготовления излучателей из материала катализатора марки РБ-35ЮКА с содержаниями Pt и Re 0.33 % мас. подготовили 5 таблеток, каждую из них измерили 8 раз. Суммарный коэффициент вариации V_Σ разложили на составляющие:

$$V_\Sigma^2 = V_n^2 + V_{np}^2,$$

где V_n – коэффициент вариации, характеризующий повторяемость измерения аналитической линии; V_{np} – коэффициент вариации, характеризующий погрешность приготовления излучателей. Результаты дисперсионного анализа представлены в табл. 2. Величина погрешности приготовления излучателей значима на фоне повторяемости измерений как для Pt, так и Re. По-видимому, это обусловлено влиянием гранулометрического состава платинорениевого катализатора на интенсивность аналитических линий. Значения суммарных погрешностей V_Σ не превышают 0.5 % и обеспечивают точность измерения менее 0.01 % мас. в диапазоне от 0.2 до 0.4 % мас., регламентируемую ОСТ 153-39.2-032-2003 (Pt) и ОСТ 153-39.2-034-2003 (Re). Величина V_Σ для Pt (табл.2) меньше величины относительного стандартного отклонения (1 %), приведенной в работе [16] при рентгенофлуоресцентном определении содержания платины на уровне 0.14 % мас.

При определении Pd по $K\alpha$ -линии навеска материала пробы для проведения анализа в «насыщенном слое» довольно велика (больше 12 г). Поэтому для палладиевых катализаторов выбрали способ подготовки проб, обеспечивающий тонкий «ненасыщенный» слой материала. Определение в тонком слое, в общем случае, позволяет уменьшить влия-

Таблица 1

Условия измерения аналитических линий определяемых элементов

Элемент	Линия	Фильтр первичного излучения	Кристалл / коллиматор	Пик (2 θ , град.)	Детектор	Напряжение (кВ)/ ток трубки (мА)
Pd	$K\alpha$	Cu, 300 мкм	LiF200/0.12°	16.72	Сцинтилляционный	50/40
Pt	$L\alpha$	-		38.05		
Re	$L\beta_1$	-		34.33		

Таблица 2

Результаты дисперсионного анализа

Элемент	Коэффициенты вариации, %		
	V_n	V_{np}	V_Σ
Pt	0.20	0.28	0.34
Re	0.27	0.37	0.46
Pd	1.00	1.30	1.64

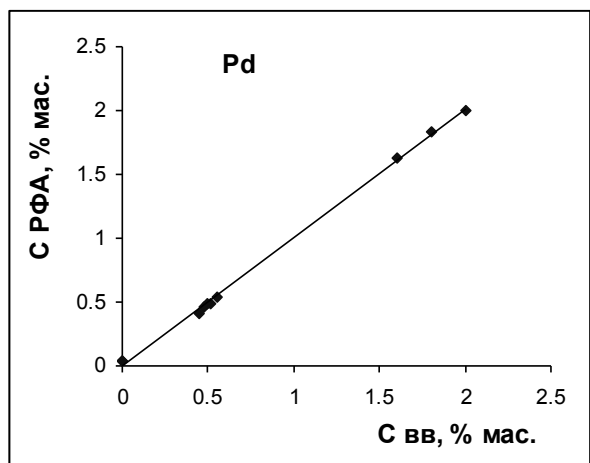
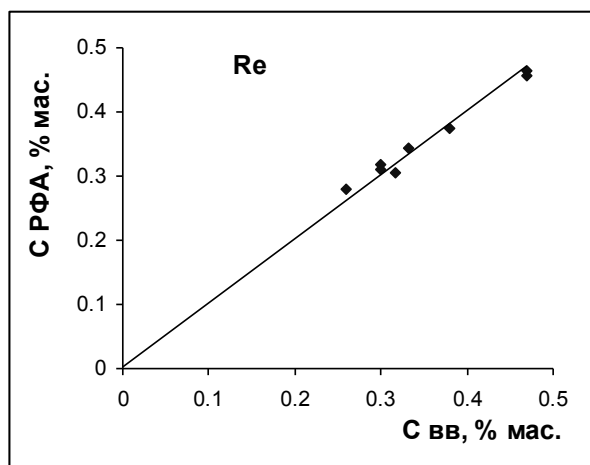
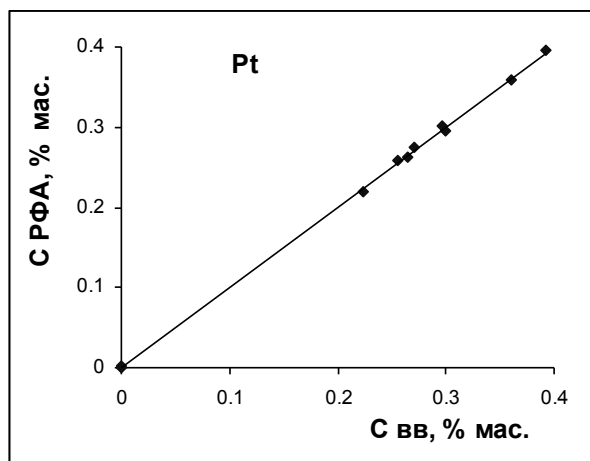


Рис. 2. Корреляционные зависимости для Pt, Re и Pd, полученные с использованием градуировочных образцов

ние матричных эффектов. Излучатели прессовали с помощью горячего прессования [19] из смеси 0.3 г катализатора и 2 г целлюлозы в виде таблеток диаметром 40 мм при усилии прессования 8 т. Анализируемую смесь перемешивали в яшмовой ступке, затем помещали в нагретую до 60-80 °С пресс-форму. Использование целлюлозы в качестве связующего вещества позволяет значительно уменьшить навеску катализатора и обеспечить приготовление прочного излучателя. Масса материала катализатора 0.3 г приблизительно соответствует 10 %-му критерию тонкого слоя [18]. Для оценки погрешности приготовления излучателей отобрали 5 образцов катализаторов с содержаниями Pd в диапазоне от 0.4 до 2 % мас., из материала каждого образца спрессовали по два излучателя, каждый излучатель был измерен 5 раз. Оценки погрешности измерения и приготовления излучателей для палладиевых катализаторов также приведены в табл. 2. Значение $V_{пп}$ для Pd значительно выше, чем для Pt и Re, и, вероятно, это связано с небольшой массой катализатора, используемой для приготовления излучателя, эффектом неоднородности, обусловленным влиянием распределения содержания палладия в частицах катализатора. Суммарная погрешность V_{Σ} для палладия не превышает 2 % и эта величина сопоставима с погрешностью метода АЭС-ИСП 1-2 % при содержании более 0.5 % мас. [5, 8] и обеспечивает необходимую точность измерений.

Определение градуировочной характеристики

Для построения градуировочных характеристик (ГХ) использовали образцы катализаторов с известным (введенным) содержанием определяемых элементов; образцы, проанализированные спектрофотометрическим методом; образцы с аттестованными содержаниями; а также холостые пробы, представляющие собой основу катализаторов. ГХ построили с помощью программного обеспечения Spectra Plus спектрометра S4 Pioneer.

В табл. 3 приведены диапазоны содержания определяемых элементов, уравнения ГХ, стандартные отклонения S_c , характеризующие рассеяние точек относительно ГХ и коэффициенты вариации V_c . Градуировочная выборка для всех элементов содержала 10 образцов, включая холостые пробы. На рис. 2 приведены графики корреляционной зави-

Таблица 3

Градуировочные характеристики для определяемых элементов

Определяемый элемент	Диапазон, % мас.	Уравнение ГХ	S_c , % мас.	V_c , %
Pt	0.2-0.4	$C_{Pt} = a_0 + a_1 I_{Pt}$	0.004	1.4
Re	0.2-0.5	$C_{Re} = a_0 + a_1 I_{Re} + a_2 I_{Re} I_{Pt}$	0.013	3.7
Pd	0.1-2.0	$C_{Pd} = a_0 + a_1 I_{Pd}$	0.024	2.4
	0.1-0.6		0.014	2.7

Таблица 4

Сопоставление результатов рентгенофлуоресцентного определения элементов ($C_{РФА}$) с содержаниями в образцах сравнения (C_{OC})

Элемент	Образец	C_{OC} , % мас.	$C_{РФА}$, % мас.	d , % мас.	V_d , %
Pt	№ 1	0.223	0.221	0.002	1.9
	№ 2	0.231	0.240	-0.009	
	№ 3	0.243	0.244	-0.001	
	№ 4	0.256	0.258	-0.002	
Re	№ 1	0.316	0.308	0.008	2.5
	№ 2	0.308	0.304	0.004	
	№ 3	0.328	0.335	-0.007	
	№ 4	0.333	0.343	-0.010	
Pd	№ 5	0.050	0.047	0.003	1.9
	№ 6	0.051	0.052	-0.001	
	№ 7	1.80	1.82	-0.02	

симости для Pt, Re, Pd для градуировочной выборки. Коэффициенты корреляции для всех элементов составляли величину более 0.997. Включение нелинейного члена в уравнение регрессии для Re значимо, т.к. приблизительно в два раза уменьшило стандартное отклонение ГХ. Этот эффект, по нашему мнению, может быть обусловлен селективным поглощением линии Re в Pt и корреляцией содержания Re и Pt в образцах. В случае определения Pd выделение поддиапазона в области содержания менее 0.6 % мас. позволяет заметно уменьшить погрешность.

Авторы [16] с помощью корреляционных зависимостей, подобных приведенным на рис. 2, сопоставили содержания Pt и Pd, определенные методами АЭС-ИСП и РФА, в 29 пробах катализаторов на основе перовскита в области 0.05-0.5 % мас. Расхождения между результатами методов составили приблизительно 1 % отн. Приведенные в табл. 3 оценки относительной погрешности (V_d) несколько выше этой величины. В то время как, стандартное отклонение ГХ меньше оценки погрешности метода АЭС-ИСП [5, 8] приблизительно равной 0.03 % мас.

Оценка правильности определения

Результаты рентгенофлуоресцентного определения элементов ($C_{РФА}$) сопоставили с содержаниями в образцах сравнения (C_{OC}), используемых в лаборатории ОАО «АЗК и ОС» (г. Ангарск) для калибровки методик спектрофотометрического анализа

(табл. 4). В табл. 4 также даны величины разности $d = C_{OC} - C_{РФА}$ и коэффициентов вариации V_d , характеризующих относительную погрешность определения. Расхождения между результатами рентгенофлуоресцентного определения платины, рения и содержаниями в образцах меньше допустимого расхождения $R \approx 0.01$ % мас., регламентируемого упомянутыми ранее отраслевыми стандартами (ОСТ 153-39.2-032-2003, ОСТ 153-39.2-034-2003). Коэффициенты вариации для платины и палладия сопоставимы с оценками относительной погрешности, приведенными в работах [9] (11-9 % при содержании 0.01-0.3 % мас.), и [5] (2-1 % при содержании более 0.5 % мас.).

Сравнение результатов рентгенофлуоресцентного определения с содержаниями элементов в стандартных образцах приведено в табл. 5. Доверительный интервал оценен по 8 результатам РФА в разные дни. Результаты находятся в пределах погрешности аттестованной величины содержания.

Выводы

Показано, что предложенные методики рентгенофлуоресцентного определения платины, рения и палладия в катализаторах на основе оксида алюминия обладают прецизионностью, сопоставимой с обычно используемым для анализа катализаторов методом АЭС-ИСП. Коэффициент вариации, характеризующий внутрилаборную прецизионность, составил для Pt, Re менее 0.5 % и для Pd – 1.6 %.

Таблица 5

Сравнение результатов рентгенофлуоресцентного определения элементов с содержаниями в стандартных образцах ($n = 8$, $P = 0.95$)

Элемент	Марка катализатора	$C_{АТТ}$, % мас.	$C_{РФА}$, % мас.
Pt	РБ 35ЮКА	0.33 ± 0.02	0.337 ± 0.002
Re	РБ 35ЮКА	0.33 ± 0.03	0.341 ± 0.004
Pd	МА-15	0.50 ± 0.05	0.500 ± 0.004
	АПК-2А	1.80 – 2.00	1.95 ± 0.02

Это позволяет применять разработанные методики РФА для производственного использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы. Сборник обзорных статей: Сост. и ред. Ю.А.Золотов, Г.В.Варшал, В.М.Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
2. Состояние нормативной документации по аналитическому контролю катализаторов, содержащих драгоценные металлы / В.А. Бухряков [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 2. С. 54-58.
3. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в отработанных автокатализаторах / О.А. Дальнова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 8. С. 18-22.
4. Goncalves A., Domínguez J. R., Alvarado J. Determination of Pd, Pt and Rh in vehicles escape fumes by GF-AAS and ICP-OES // *Talanta*. 2008. V. 75. P. 523-527.
5. Определение платины и палладия в отработанных катализаторах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой после вскрытия пробы высокотемпературным сплавлением / Т.М. Малютина [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 1. С. 4-7.
6. A new method for quantitative analysis of metal content in heterogeneous catalysts: Laser ablation ICP AES / G. Alloncle [et al.] // *C. R. Chimie*. 2009. V. 12, № 6-7. P. 637-646.
7. Determination of traces of palladium in stream sediment and auto catalyst by FI-ICP-OES using on-line separation and preconcentration with QuadraSil TA / J. Nakajima [et al.] // *Talanta*. 2009. V. 79. P. 1050-1054.
8. Маншилин В.А., Винокурова Е.К., Капеллошный С.А. Определение массовой доли Pt, Pd, Re в пробах отработанных катализаторов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой // *Методы и объекты химического анализа*. 2009. Т. 4, № 1. С. 97-100.
9. Химическая подготовка проб отработанных автомобильных катализаторов для последующего определения платины, палладия и родия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / А.В. Дьячкова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77, № 6. С. 3-9.
10. Determination of Platinum, Palladium, Rhodium and Titanium in Automotive Catalytic Converters Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With Liquid Nebulization / O. V. Borisov [et al.] // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1997. V. 12, № 2. P. 239-246.
11. 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 / K. Simitchiev [et al.] // *Talanta*. 2008. V. 77. P. 889-896.
12. Borisov O. V., Coleman D. M., Carter R. O. Determination of Vanadium, Rhodium and Platinum in Automotive Catalytic Converters Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With Spark Ablation // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1997. V. 12, № 2. P. 231-237.
13. Platinum group metals bulk analysis in automobile catalyst recycling material by laser-induced breakdown spectroscopy / G. Asimellis [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B*. 2008. V. 63. P. 1338-1343.
14. Allmann S., Blumberg P. Analysis of automobile-exhaust emission-control catalysts // *Talanta*. 1980. V. 27. P. 827-833.
15. Lynch J. Physico-chemical Analysis of Industrial catalysts. A practical guide to characterization. Paris: Edition TECHNIP, 2003. 305 p.
16. Determination of Platinum, Palladium, and Rhodium in Automotive Catalysts Using High-Energy Secondary Target X-ray Fluorescence Spectrometry / K. Van Meel [et al.] // *Anal. Chem*. 2007. V. 79, № 16. P. 6383-6389.
17. Каталог катализаторов, адсорбентов, носителей, осушителей, цеолитов // ОАО «АЗК и ОС», Ангарск. [Электронный ресурс]: <http://www.kataliz.ru/product.files/kataliz.doc> (дата обращения: 11.02.2014).
18. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
19. Гуничева Т.Н., Пашкова Г.В., Чупарина Е.В. Результаты изучения применимости способа горячего прессования для неdestructивного РФА растительных материалов // *Аналитика и контроль*. 2005. Т. 9, № 3. С. 273-279.

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF PLATINUM, RHENIUM AND PALLADIUM IN THE KATALYSTS BASED ON THE ALUMINIUM OXIDE

T.S. Aisueva¹, A.L. Finkeshtein¹, O.Y. Belozerova¹, S.A. Skornikova²

¹*Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS
1A, ul. Favorskogo, Irkutsk, 664033, Russian Federation
aisu@igc.irk.ru*

²*Irkutsk State Technical University
83, ul. Lermontova, Irkutsk, 664074, Russian Federation*

The techniques have been developed for XRF determination of platinum, rhenium and palladium in the catalysts based on the aluminum oxide. The content of Pt and Re in the platinum-rhenium catalysts varied within 0.2-0.5 % w/w, whereas the content of Pd in the palladium catalysts ranged from 0.4 to 2 % w/w. The analytical lines were selected to be Pt L α , Re L β and Pd K α . The material of platinum-rhenium catalysts (2.5 g) was pressed to produce the tablets with adding synthetic wax (0.1 g) as a binder. The sample preparation of palladium catalysts consisted of hot pressing a blend of 0.3 g of catalyst with 2 g powder cellulose. For constructing graduation characteristics the analysts used catalyst samples with known content of the elements to be analyzed and the samples with certified contents. The coefficient of variation characterizing the within-laboratory precision is <0.5% for Pt, Re and 1.6%

for Pd. The results of XRF determination are comparable with the contents in reference materials and results of spectrophotometric determination. The accuracy of XRF determination was defined as 0.01 % w/w for Pt, Re with contents 0.2 – 0.4 % w/w, for Pd it was 0.02 % w/w within content range 1 - 2 % w/w and about 0.01 % w/w with content <0.5 % w/w.

Key words: X-ray fluorescence analysis, catalysts based on the aluminum oxide, platinum, rhenium, palladium.

REFERENCES

1. *Analiticheskaya khimiya metallov platinovoi gruppy. Sbornik obzornykh statei* [Analytical chemistry of platinum group metals. Collection of review articles]. Sost. i red. Yu.A. Zolotov, G.V. Varshal, V.M. Ivanov. Moscow: Editorial URSS, 2003. 592 p. (in Russian).
2. Bukhriakov V.A., Alekseeva T.Yu., Baranovskaia V.B., Karpov Yu.A. [State of normative documentation on analytical control catalyst with precious metals]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2005, vol. 71, no. 2, pp. 54-58 (in Russian).
3. Dal'nova O.A., Shiriaeva O.A., Karpov Yu.A., Alekseeva T.Yu., Shiriaev A.A., Filatova D.G. [Sorption-Atomic-Absorption Determination of Pt, Pd and Rh in Dead Autocatalyst]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2009, vol. 75, no. 8, pp. 18-22 (in Russian).
4. Goncalves A., Domínguez J. R., Alvarado J. Determination of Pd, Pt and Rh in vehicles escape fumes by GF-AAS and ICP-OES. *Talanta*, 2008, vol. 75, pp. 523-527. doi:10.1016/j.talanta.2007.11.055.
5. Maliutina T.M., Alekseeva T.Yu., Diachkova A.V., Kudriavceva G.S., Berliner L.D., Karpov Yu.A. [Determination of Platinum and Palladium in Waste Catalysts using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy after Opening the Sample by High-Temperature Fusion]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2009, vol. 75, no. 1, pp. 4-7 (in Russian).
6. Alloncle G., Gilon N., Lienemann C.-P., Morin S. A new method for quantitative analysis of metal content in heterogeneous catalysts: Laser ablation ICP AES. *C. R. Chimie*, 2009, vol. 12, no. 6-7, pp. 637-646. doi:10.1016/j.crci.2008.07.007.
7. Nakajima J., Ohno M., Chikama K., Seki T., Oguma K. Determination of traces of palladium in stream sediment and auto catalyst by FI-ICP-OES using on-line separation and preconcentration with QuadraSil TA. *Talanta*, 2009, vol. 79, pp. 1050-1054. doi:10.1016/j.talanta.2009.02.035.
8. Manshilin V.A., Vinokurova E.K., Kapeloshnyi S.A. [Determination of Pt, Pd, Re in samples of spent catalysts by atomic emission spectrometry with an induction plasma]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis], 2009, vol. 4, no. 1, pp. 97-100 (in Russian).
9. Diachkova A.V., Maliutina T.M., Alekseeva T. Yu., Karpov Yu.A. [Chemical Preparation of the Samples of Spent Automotive Catalysts for Subsequent Determination of Platinum, Palladium and Rhodium by Atomic Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2011, vol. 77, no. 6, pp. 3-9 (in Russian).
10. Borisov O. V., Coleman D. M., Oudsema K. A. and Carter R. O. Determination of Platinum, Palladium, Rhodium and Titanium in Automotive Catalytic Converters Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With Liquid Nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, vol. 12, no. 2. pp. 239-246. doi: 10.1039/A605159F.
11. 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, vol. 77, pp. 889-896. doi:10.1016/j.talanta.2008.07.041.
12. Borisov O. V., Coleman D. M., Carter R. O. Determination of Vanadium, Rhodium and Platinum in Automotive Catalytic Converters Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With Spark Ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, vol. 12, no. 2, pp. 231-237. doi: 10.1039/A605142A.
13. Asimellis G., Michos N., Fasaki I., Kompitsas M. Platinum group metals bulk analysis in automobile catalyst recycling material by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, vol. 63, pp. 1338-1343. doi:10.1016/j.sab.2008.09.016.
14. Allmann S., Blumberg P. Analysis of automobile-exhaust emission-control catalysts. *Talanta*, 1980, vol. 27, pp. 827-833.
15. Lynch J. *Physico-chemical Analysis of Industrial catalysts. A practical guide to characterization*. Paris: Edition TECHNIP, 2003, 305 p.
16. Van Meel K., Smekens A., Behets M., Kazandjian P. and Van Grieken R. Determination of Platinum, Palladium, and Rhodium in Automotive Catalysts Using High-Energy Secondary Target X-ray Fluorescence Spectrometry. *Anal. Chem.*, 2007, vol. 79, no. 16, pp. 6383-6389. doi: 10.1021/ac070815r.
17. *Katalog katalizatorov, adsorbentov, nositelei, osushitelei, ceolitov* [Catalog of catalysts, adsorbents, carriers, dehumidifiers, zeolites]. Available at: <http://www.kataliz.ru/product.files/kataliz.doc> (accessed 11 February 2014) (in Russian).
18. Losev N.F. *Kolichestvennyi rentgenospektral'nyi fluorestsentnyi analiz* [Quantitative X-ray fluorescence analysis], Moscow, Nauka Publ., 1969. 336 p. (in Russian).
19. Gunicheva T.N., Pashkova G.V., Chuparina E.V. [Results of studying of hot pressing adaptability for nondestructive X-ray fluorescence analysis of plants]. *Analitika i kontrol'* [Analytical and Control], 2005, vol.9, no.3, pp. 273-279 (in Russian).