

Определение алюминия и неодима в каталитических системах для полимеризации диеновых мономеров методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой

ECA-МИ-6-02-01-16

Морев А.А.
Виноградова О.В., к.х.н.
отдел исследований и разработок
ООО «ECA Сервис», Санкт-Петербург

20.11.2016

4200 (4210) МП-АЭС, Agilent

Статья посвящена разработке процедуры определения содержания неодима и алюминия в каталитической системе в среде углеводородного растворителя для целей теххимического контроля производства синтетического каучука. Измерения проводили методом АЭС с микроволновой генерацией плазмы на спектрометре Agilent 4200 (4210) МП-АЭС. Разработанный метод позволяет проводить прямое определение неодима и алюминия в образце, практически исключая стадию подготовки пробы, при этом достигаются следующие пределы обнаружения — 2,4 мкг/дм³ для неодима и 0,7 мкг/дм³ для алюминия. Наряду с высокой чувствительностью предложенный метод имеет хорошие метрологические характеристики и обеспечивает необходимую для нужд промышленного производства экспрессность аналитического контроля.

Введение

В начале 90-х годов в России запускается промышленный крупнотоннажный синтез стереорегулярных цис-1,4-полидиенов нового поколения на основе бутадиена и изопрена с использованием редкоземельных (неодимовых) катализаторов. «Неодимовые» полидиены представляют собой линейные макромолекулы с малым числом разветвлений и отсутствием полимер-катализаторных частиц (гель-фракции). Резины на основе таких каучуков обладают рядом ценных свойств, таких как высокая эластичность, морозостойкость и износостойкостью. Благодаря этому они заняли прочное место в рецептуре шинных резин [1].

Концентрация катализатора в реакционной среде влияет на кинетические параметры конверсии диенов и на кривые молекулярно-массового распределения (ММР), получаемых полимеров [2]. В связи с этим перед заводскими лабораториями возникает необходимость точного и экспрессного контроля содержания неодима и алюминия в каталитических системах перед началом процесса полимеризации.

Сложность задачи обусловлена тем, что высокоактивный катализатор является сложной смесью карбоксилата неодима и алкилпроизводного алюминия в углеводородном растворителе. Данная смесь энергично взаимодействует с влагой, кислородом и углекислым газом атмосферного воздуха. По этой причине каталитический комплекс хранят в герметичной емкости в атмосфере осушенного аргона.

Недостатками существующих методов совместного определения неодима и алюминия в каталитической системе являются трудоемкая процедура подготовки проб — для гравиметрии; низкая чувствительность и неспецифичность — в прямом и обратном комплексонометрическом титровании с ЭДТА [3]. Дополнительно нужно отметить вклад погрешности, вносимой при отборе и «мокрой» минерализации пробы, связанные с высокой нестабильностью катализатора в воздушной атмосфере.

В данной работе представлен новый метод для

определения содержания неодима и алюминия, который не подразумевает разрушения органической матрицы на стадии подготовки проб. Подготовка пробы включает только процедуру разбавления, проводимую в инертной атмосфере. Применение спектроскопии с ионизацией элементов в СВЧ-плазме может служить альтернативой существующим методам в этой отрасли. Примером такого спектрометра является 4200 (4210) МП-АЭС компании Agilent. Данный подход позволяет существенно снизить затраты на проведение анализа, поскольку в качестве плазмообразующего газа выступает азот воздуха. Источником газа является генератор со встроенным компрессором, что упрощает обслуживание прибора и обеспечивает безопасность эксплуатации, по сравнению с другими спектральными методами.



Agilent 4200 (4210) МП-АЭС

Экспериментальная часть

Оборудование

Измерения проводили на спектрометре Agilent 4200 МП-АЭС с аксиальным обзором плазмы и внешним газорегулятором EGCM, который обеспечивает подачу воздуха в плазму. Использование EGCM способствует снижению фонового сигнала и предотвращает отложения сажи на инжекторе горелки, что позволяет проводить измерения в среде органического растворителя.

Подача газов обеспечивалась генератором азота со строенным компрессором — Genius 3055, PEAK Scientific. Процедура, описанная в статье, может быть реализована на более поздней модели спектрометров — Agilent 4210 МП-АЭС.

Параметры измерений содержания неодима и алюминия приведены в табл. 1.

Параметр	Значение	
	Al	Nd
Длина волны, нм	394,401	424,738
Скорость подачи воздушного потока EGCM	Высокая	
Тип распылителя	Концентрический распылитель	
Тип распылительной камеры	Двухходовая распылительная камера	
Трубки перистальтического насоса для ввода пробы	black/black	
Трубки перистальтического насоса для слива пробы	blue/blue	
Скорость насоса, об/мин	5	
Число измерений	3	
Время чтения, с	3	
Время на подачу образца в камеру, с	15	
Время стабилизации, с	40	
Ускоренная подача образца в камеру	Включено	
Тип коррекции фона	Авто	

Таблица 1. Параметры измерений неодима и алюминия.

Реактивы, стандартные образцы и образцы для исследования

- Пропанол-2, ХЧ (Экос-1).
- Нефрас П1-63/75, ТУ 38.1011228-90.
- Растворитель Premisolv ICP (Conostan).
- Стандартный образец алюминия ГСО 7854-2000.
- Стандартный образец неодима ГСО 8554-2004.
- Азотная кислота, ОСЧ 27-5 (Новомосковский хлор).
- Анализ проводили на примере проб каталитических систем, отобранных из технологической линии нефтехимического завода.

Результаты и обсуждение

Пробу катализатора отбирали из технологической емкости в сосуд Шленка.

Для предотвращения интенсивного разложения

металлоорганических соединений на воздухе, пробу катализатора предварительно разбавляли, для этого в инертной атмосфере азота аликвоту 0,5 см³ каталитического комплекса переносили в колбу на 50 см³ и доводили до метки нефрасом.

Далее из полученного раствора отбирали аликвоту 0,5 см³, переносили в колбу на 50 см³ и доводили до метки специальным растворителем, который является смесью пропанола-2 и Premisolv ICP с добавкой 0,5 см³ 2М раствора HNO₃. Точно подобранный состав компонентов данного растворителя позволяет получить стабильный раствор неорганических полярных компонентов в органической среде.

Для устранения различий матричного состава проб и градуировочных растворов последние готовили, соблюдая состав аналитических проб: в колбу на 25 см³ вносили 0,5 см³ нефраса и аликвоты растворов ГСО алюминия и неодима с концентрацией 300 мг/см³, доводили до метки смесью пропанола-2 и Premisolv ICP. Диапазон градуировочных растворов — от 0 до 3 мг/кг.

Перед проведением измерений на спектрометре пробы охлаждали до – 20 °С в морозильной камере. Для этих целей также можно использовать распылительную камеру с возможностью охлаждения аэрозоля перед вводом в плазму до – 10 °С, например, Isomist (Glass Expansion).

С помощью программного обеспечения MP Expert выбирали рациональный тип нелинейной аппроксимации калибровочной кривой, т. к. он позволяет расширить рабочий аналитический диапазон с использованием одной длины волны без разведения пробы. Коэффициент корреляции калибровочных кривых составлял 0,999 — для Nd и 1,000 — для Al.

Измерения для каждого элемента проводили в условиях повторяемости — анализировали две параллельные пробы катализатора в трех повторностях для каждого элемента. Предел обнаружения определяли по 3σ-критерию. Результаты исследований (табл. 2) позволяют утверждать, что предложенный метод обладает хорошей чувствительностью по отношению к определяемым элементам; относительное СКО измерений составляет менее 3 %, что является показателем стабильности аналитических сигналов прибора.

Определяемый элемент	ПО (3σ), мкг/дм ³	RSD, %
Алюминий	0,7	1,7
Неодим	2,4	1,3

Таблица 2. Параметры процедуры измерения содержания элементов.

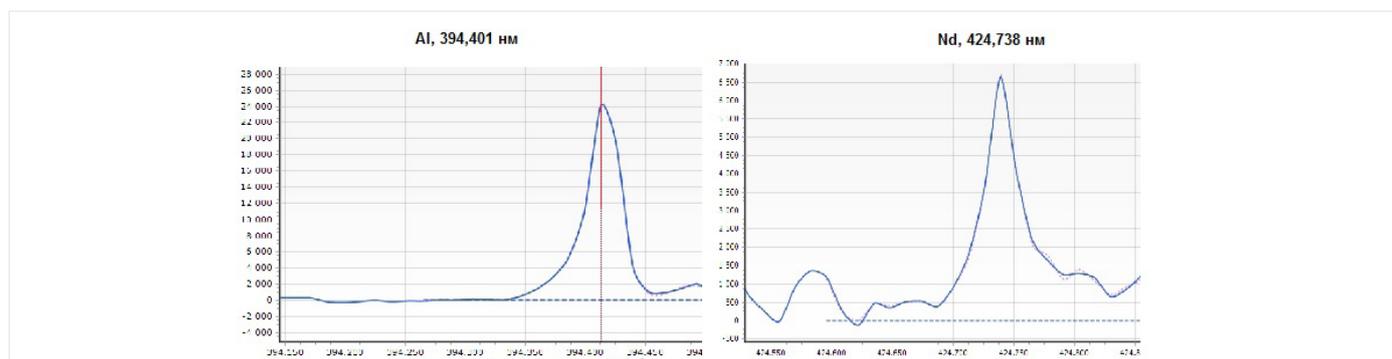


Рисунок 1. Примеры спектров для Al и Nd, полученные при анализе пробы катализатора.

Правильность предлагаемого метода была проверена посредством межлабораторных сличительных испытаний. В качестве арбитражного метода использовались

фотометрические методы с Арсеназо I для неодима и с алюминоном для алюминия. В результате была получена хорошая сходимость результатов (табл. 3).

Наименование пробы	Результат измерения методом МП-АЭС, моль/л		Результат измерения методом спектрофотометрии, моль/л	
	Al	Nd	Al	Nd
п. III	0,27 ± 0,05	0,014 ± 0,005	0,34 ± 0,04	0,020 ± 0,003
п. IV	0,18 ± 0,05	0,012 ± 0,005	0,23 ± 0,04	0,014 ± 0,003
п. V	0,25 ± 0,05	0,020 ± 0,005	0,21 ± 0,04	0,023 ± 0,003
п. VI-1	0,39 ± 0,05	0,052 ± 0,005	0,35 ± 0,04	0,048 ± 0,003

Таблица 3. Результаты сравнения двух методов при определении содержания Al и Nd в пробах катализаторов.

Заключение

Спектрометр Agilent МП-АЭС 4200 (4210) с внешним газорегулятором EGSM является новым и эффективным решением для теххимического контроля состава каталитических смесей до стадии их загрузки в реактор полимеризации олефинов. Разработанный метод является удобным и быстрым подходом для определения Al и Nd. Предлагаемая процедура минимизирует время, затрачиваемое на анализ, исключает стадию пробоподготовки, что позволяет отказаться от использования дорогостоящих реагентов и нивелировать трудности, связанные с неустойчивостью металлоорганических компонентов каталитической системы. При этом метод МП-АЭС имеет неоспоримые преимущества в сравнении с ИСП-АЭС — низкую себестоимость анализа и возможность работы без газовых баллонов.

Список литературы

1. Шашок Ж. С., Вишневецкий К. В. Технология эластомерных композиций. Минск: БГТУ, 2014 г. — 100 с.
2. Ахметов И. Г., Ахметова Д. Р. Влияние концентрации мономера и катализатора на процесс поли-меризации бутадиена / Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 6. С. 121 – 126.
3. Гатиятуллина Л. Я., Борейко Н. П., Ахметова Т. И. Фотоколориметрическое определение неодима в каучуках и сточной воде / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 4. С. 13 – 16.