

УДК 543.427.4

## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНА В КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА

**Т.С. Айсуева<sup>1</sup>, О.Ю. Белозерова<sup>1</sup>, А.Л. Финкельштейн<sup>1</sup>, Н.Ю. Брянцева<sup>2</sup>,  
С.А. Скорникова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУН Институт геохимии им. А.П.Виноградова Сибирского отделения РАН  
664033, г. Иркутск, Фаворского, 1А  
[aisu@igc.irk.ru](mailto:aisu@igc.irk.ru)

<sup>2</sup>Иркутский государственный технический университет  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

Поступила в редакцию 26 августа 2013 г.,  
после доработки – 27 сентября 2013 г.

Предложена методика рентгенофлуоресцентного определения лантана в синтетических катализаторах на основе цеолита Y, используемых при переработке нефти. Размер частиц порошков цеолитов и их химический состав определен с помощью электронно-зондового микроанализатора JXA 8200. Оценено влияние неоднородности распределения лантана в частицах катализатора на аналитический сигнал при рентгенофлуоресцентном анализе (РФА). Измерения интенсивности рентгеновской флуоресценции лантана выполнены на спектрометре с волновой дисперсией S8 Pioneer (Bruker, AXS). В качестве аналитической линии при РФА выбрана L $\alpha$ -линия лантана. Стандартное отклонение градуировочной характеристики определения La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составило: 0.007 % мас. для диапазона 0.5-3 % мас. и 0.021 % мас. для диапазона 3-10 % мас. Коэффициент вариации, характеризующий правильность определения лантана, составил величину 1-5 % в диапазоне содержания от 0.5 до 10 % мас.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, катализаторы на цеолитах, лантан.

**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.

**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.

**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.

**Брянцева Надежда Юрьевна** – студентка Иркутского государственного технического университета.

Область научных интересов – рентгеноспектральный анализ катализаторов.

**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 цеолитов используются в промышленности в таких важных процессах, как каталитический крекинг, изомеризация, алкилирование и ряде других [1, 2]. В частности, процесс каталитического крекинга, алкилирование изоалканов олефинами осуществляют в присутствии катализатора, содержащего модифицированные цеолиты Y [1, 3-6] (структурный тип – фожазит, FAU [7], химическая формула  $[\text{Na}_{56}][\text{Al}_{56}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$ ). Цеолиты Y обычно синтезируют в натриевой форме. Наибольшую активность, селективность и стабильность работы в процессах крекинга и алкилирования изоалканов олефинами проявили катализаторы на основе цеолита Y, модифицированного катионами кальция и лантана ( $\text{La}^{3+}$ ) [8]. Авторами [8] показано, что решающее значение в обеспечении селективности принадлежит катионам лантана, которые необходимо вводить в оптимальном количестве. Замещение катионов натрия на ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) в цеолите выше оптимального значения приводит к ухудшению эксплуатационных свойств катализаторов. Поэтому особенно важно контролировать содержание РЗЭ в составе катализатора.

Для этого используются различные химические, физико-химические и физические спектроскопические методы анализа [9-11], среди которых упоминается и рентгеноспектральный метод. С 90-х годов прошлого столетия для определения РЗЭ в катализаторах используется спектрометрия индуктивно связанной плазмы с регистрацией атомных оптических спектров (ИСП-АЭС) [10, 11] или спектра масс изотопов элементов (ИСП-МС) [11, 12]. Главным преимуществом методов ИСП-АЭС и ИСП-МС является возможность одновременного определения всех РЗЭ в широком диапазоне содержания и с низкими пределами обнаружения. Среди ограничений можно отметить необходимость и определенные трудности перевода твердой пробы в раствор в сильных кислотах. Различные подходы при решении этой проблемы рассмотрены в работах, использующих лазерную абляцию в сочетании с ИСП-АЭС [13, 14] или ИСП-МС [15]. Рент-

генофлуоресцентный метод анализа (РФА), также как и ИСП-АЭС/МС с лазерной абляцией, не требует трудоемкой процедуры перевода пробы в раствор, к тому же аппаратура для РФА дешевле, чем для ИСП-АЭС/МС с лазерной абляцией. В качестве недостатка применения РФА можно отметить сравнительно высокие пределы обнаружения РЗЭ. Однако при определении РЗЭ в катализаторах это обстоятельство не является ключевым, поскольку их содержания значительно выше предела обнаружения РФА для этих элементов порядка 0.001 % мас. РФА позволяет определять величину так называемого силикатного модуля ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) цеолита непосредственно из порошковой пробы [16]. Кроме этого, современные рентгеновские спектрометры имеют программное обеспечение приближенного количественного анализа и, таким образом, позволяют контролировать содержания примесей в исходных реагентах на уровне 0.01-0.001 % мас.

Настоящая работа посвящена разработке методики рентгенофлуоресцентного определения лантана в синтетических катализаторах на основе цеолита Y.

## Объект исследования

Образцы катализаторов на основе цеолита Y, полученные в процессе гидротермального синтеза, представляли собой порошки с размером частиц в диапазоне 1-50 мкм. Содержание лантана, вводимого в катализатор в процессе ионного обмена, варьировалось в диапазоне от 0.5 до 10 % мас. в пересчете на оксид лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Предварительно образцы порошков цеолита были изучены методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) на рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония). Образцы для исследования были нанесены на проводящий скотч и в каждом из них проанализировано по 20 частиц. В качестве примера на рис. 1 представлено изображение фрагмента порошка цеолита с введенным содержанием 7 % мас.  $\text{La}_2\text{O}_3$ , полученное в режиме растрового электронного микроскопа в обратно рассеянных электронах. По данным РСМА основная масса частиц имеет размер менее 10 мкм. Химический состав частиц порошков цеолитов определен с помощью энергодисперсионного полупроводникового спектрометра при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 5 нА, диаметре зонда 1 мкм, времени набора спектра 30-60 с. Спектры обработаны по программе приближенно-количественного анализа микроанализатора JXA-8200. Состав частиц цеолитов представлен алюмосиликатной матрицей. Лантан в образцах определяется во всех частицах. В виде самостоятельных фаз и включений этот элемент не обнаружен. Коэффициент вариации содержания  $\text{La}_2\text{O}_3$  в зернах цеолита составил величину приблизительно 0.4.

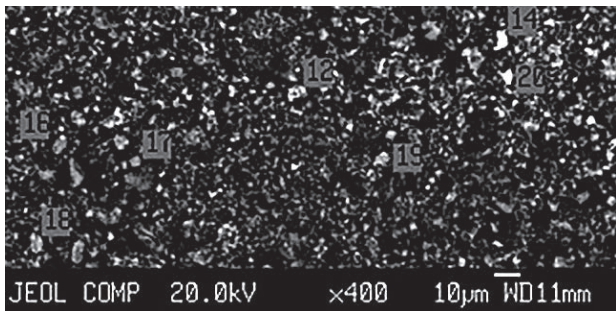


Рис.1. Растровое изображение в обратно рассеянных электронах фрагмента порошка цеолита, полученное на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8200

## Оценка влияния неоднородности распределения лантана в частицах катализатора

Наблюдаемые вариации содержания La в частицах порошка цеолита могут оказывать влияние на аналитический сигнал вследствие эффекта микроабсорбционной неоднородности [17]. Образец цеолита массой 1 г содержит более  $10^8$  частиц и, в соответствии с законом больших чисел, при вариациях содержания лантана в частицах порошка порядка 0.4 коэффициент вариации среднего содержания в образце массой 1 г будет менее 0.01 %. Эта величина значительно меньше коэффициента вариации статистической погрешности измерения интенсивности флуоресценции: как правило, более 0.1 %. Однако, в общем случае, интенсивность рентгеновской флуоресценции, соответствующая среднему содержанию аналита  $C_i$  в гомогенном образце  $I_i(C_i)$ , отличается от среднего значения интенсивности  $I_i(C_i)$  при вариациях содержания аналита в отдельных частицах образца.

Зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции от содержания аналита для бинарной смеси веществ (в нашем случае, лантан и цеолит) в приближении, когда энергия первичного возбуждающего излучения значительно больше энергии излучения аналита, т.е. можно пренебречь поглощением первичного излучения, и отсутствует вторичная флуоресценция, может быть представлена в виде следующего аналитического выражения [17]:

$$I_i(C_i) = \text{const} \frac{C_i}{C_i \mu_i + C_y \mu_y}, \quad (1)$$

где  $C_i + C_y = 1$ ,  $C_i$  и  $C_y$  – массовое содержание лантана и цеолита,  $\mu_i$  и  $\mu_y$  – массовые коэффициенты ослабления флуоресцентного излучения в лантане и в цеолите.

Принимая во внимание результаты электронно-зондового микроанализа, были выполнены численные оценки эффекта микроабсорбционной неоднородности при определении лантана по  $L\alpha$ -линии для модельного образца цеолита, содержащего 75 % мас.  $\text{SiO}_2$  и 25 % мас.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рассчитывали среднее значение и дисперсию интенсивности  $\overline{I_i(C_i)} = \int I(C) dF(C)$  и  $D(I_i) = \int (I(C) - \overline{I(C)})^2 dF(C)$ , где  $F(C)$  – функция равномерного распределения случайной величины  $C_i$ , и систематическое отклонение  $I_i(C_i)$  от  $\overline{I_i(C_i)}$ . Предполагали равномерное распределение содержания  $\text{La}_2\text{O}_3$  в матрице модельного цеолита от  $C_i - 2\sigma$  до  $C_i + 2\sigma$ , где  $\sigma = 0.4C_i$ . При изменении среднего содержания  $C_i$  от 0.5 до 10 % мас. отношение  $\overline{I_i(C_i)}/I_i(C_i)$  изменяется от 0.992 до 0.955. Стандартное отклонение среднего  $\sqrt{D(I_i)/n} \approx 10^{-5}$  при числе частиц в излучающем слое порядка  $10^8$ . Относительное систематическое отклонение  $(\overline{I_i(C_i)} - I_i(C_i)) / I_i(C_i)$

изменяется от 0.8 до 4.5 %. Толщина излучающего слоя образца цеолита для  $L\alpha$ -линии  $\approx 100$  мкм и такой слой может включать от нескольких до нескольких десятков слоев частиц в рассматриваемых реальных образцах. Поэтому для реальных образцов величина эффекта микроабсорбционной неоднородности будет меньше приведенных оценок. Влияние размера частиц образца можно приближенно оценить с помощью введения в правую часть выражения (1) следующего фактора [18]:

$$f = \frac{1 - \exp(-\mu_i^a \rho \cdot d)}{1 - \exp(-\mu_i \rho \cdot d)}, \quad (2)$$

где  $\mu_i^a$  – массовый коэффициент ослабления флуоресцентного излучения в частицах, содержащих аналит,  $\overline{\mu_i}$  – средний массовый коэффициент ослабления флуоресцентного излучения для образца в целом,  $\rho$  и  $d$  – средняя плотность и средний размер частиц порошка. Вычисления с использованием выражений (1) и (2) для порошка с размером частиц 10 мкм, приблизительно соответствующим среднему размеру частиц рассматриваемого катализатора, приводят к величинам относительного систематического отклонения от 0.18 до 1.5 % при изменении среднего содержания  $\text{La}_2\text{O}_3$  от 0.5 до 10 % мас., т.е. к изменению величины эффекта микроабсорбционной неоднородности приблизительно в 3-4 раза. Приведенные оценки величины эффекта микроабсорбционной неоднородности могут приводить к систематической погрешности в случае, когда образцы сравнения и анализируемые пробы имеют различающийся гранулометрический состав.

## Аппаратура и условия измерения

Исследования образцов катализаторов методом РФА выполнены на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией S8 Pioneer (Bruker, AXS). Спектрометр имеет рентгенооптическую схему по Соллеру, оснащен рентгеновской трубкой с Rh-анодом мощностью 4 кВт. Измерения рентгеновского спектра лантана проведены при напряжении на рентгеновской трубке 50 кВ, силе тока 40 мА, в вакуумном режиме, с использованием кристалл-анализатора  $\text{LiF}200$  и коллиматора  $0.23^\circ$ .

На рис. 2 приведены фрагменты рентгеновских спектров в области K- и L- линий лантана для образца катализатора с содержанием 1 % мас.  $\text{La}_2\text{O}_3$ . На рис.2 обозначены положения измерений пиков аналитических линий и фона. Высокий фон вблизи K $\alpha$ -линии лантана обусловлен тормозным спектром рентгеновской трубки. Для ослабления интенсивности тормозного спектра рентгеновской трубки и увеличения контрастности спектра использовали медные фильтры первичного излучения. Рядом с K $\alpha$ -линией лантана располагается линия  $\text{SeK}\alpha$ , которая может мешать определению La при сопоставимых содержаниях La и Se. Так, примесь Se на уровне содержания 0.1 % мас. была обнаруже-

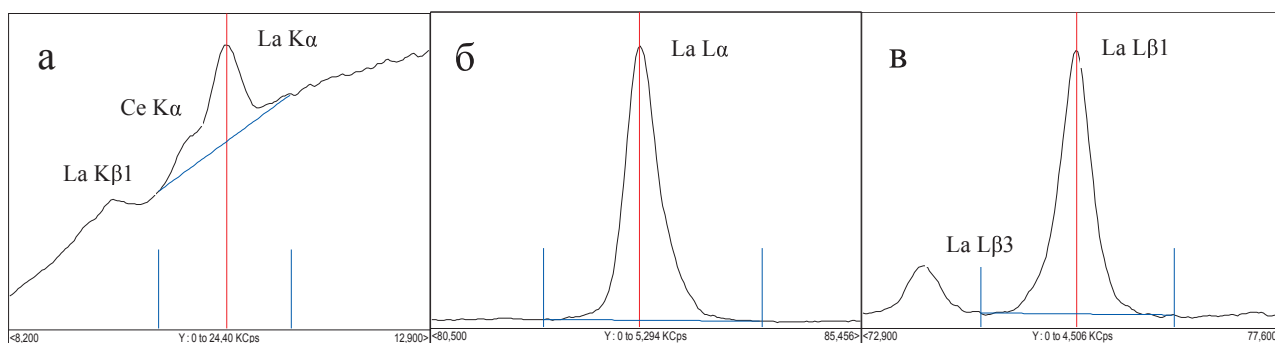


Рис. 2. Рентгеновский спектр в области K-линии (а) и L-линий (б, в) лантана для образца катализатора на основе цеолита Y с содержанием 1 % мас. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

на в реактиве лантана LaNO<sub>3</sub>, используемом в ионообменном процессе при получении катализатора.

В табл. 1 приведены условия измерения интенсивности и контрастность аналитических линий для образца цеолита Y, содержащего 1 % мас. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Все из указанных в табл. 1 линий рентгеновского спектра обеспечивают достаточную скорость счета и контрастность при определении содержания лантана в рассматриваемом диапазоне от 0.5 до 10 % мас.. Массовые коэффициенты ослабления Kα-, Lα- и Lβ1- линий в модельной матрице цеолита, содержащей 25 % мас. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 75 % мас. SiO<sub>2</sub> равны соответственно (см<sup>2</sup>/г): 0.67, 167 и 133. Масса образца, обеспечивающая «насыщенный слой» (величина интенсивности флуоресценции, составляет не менее 99 % по сравнению с интенсивностью образца бесконечной толщины) [17] в спрессованной таблетке диаметром 40 мм, для излучения K-серии – более 80 г, для L-серии – более 0.4 г. Навеска пробы при определении лантана по Kα-линии велика, и чтобы исключить влияние вариации массы образца на результаты анализа при использовании навесок менее 80 г, необходимо фиксировать навеску анализируемого материала. Lα-линия обеспечивает наибольшую контрастность и была выбрана в качестве аналитической линии. Экспозиция измерения интенсивности Lα-линии 20 с обеспечивает относительное стандартное отклонение статистики счета импульсов 0.3 %. Предел обнаружения лантана составляет 20 мг/кг

и значительно меньше нижнего диапазона определяемых содержаний.

### Подготовка проб к РФА

Порошок цеолита поддается прессованию без добавления связующего вещества. Излучатели готовили прессованием образца массой 1 г в виде таблеток диаметром 40 мм на подложке из борной кислоты при усилии прессования P = 6 т.

Для оценки погрешности подготовки проб к РФА применили однофакторный дисперсионный анализ. Были отобраны 4 пробы цеолита Y с содержанием La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0.75 до 2 % мас. Из материала каждой пробы приготовили по два излучателя, каждый излучатель измеряли четыре раза. Спланированный по такой схеме эксперимент позволяет разложить суммарный коэффициент вариации V<sub>Σ</sub> на составляющие:

$$V_{\Sigma}^2 = V_{\Pi}^2 + V_{\text{III}}^2, \quad (3)$$

где V<sub>Π</sub> – коэффициент вариации, характеризующий повторяемость измерения аналитической линии; V<sub>III</sub> – коэффициент вариации, характеризующий погрешность пробоподготовки.

Результаты дисперсионного анализа показали, что величина погрешности пробоподготовки значима на фоне повторяемости измерений (V<sub>Π</sub> = 0.27 %), и составила величину V<sub>III</sub> = 0.55 %. Такой уровень V<sub>III</sub> сопоставим с величиной эффекта микроабсорбционной неоднородности, приведен

Таблица 1

Условия измерения интенсивности и контрастность аналитических линий для образца цеолита Y, содержащего 1 % мас. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Аналитическая линия	Фильтр первичного излучения	2θ ° λ, Å	Детектор	Интенсивность, Кимп/с	K
Kα	Cu 200 мкм	10.62 / 0.373	СС	7.99	1.9
	Cu 300 мкм			4.92	2.1
Lα	нет	82.92 / 2.666	ПС	4.81	29
Lβ1	нет	75.28 / 2.459	ПС	3.96	20

Примечания: 2θ – угол гониометра, соответствующий положению пика линии; СС – сцинтилляционный счетчик; ПС – проточный пропорциональный счетчик; K – контрастность аналитической линии – отношение интенсивности излучения линии к интенсивности фона.



Таблица 2

Сопоставление результатов рентгенофлуоресцентного определения  $La_2O_3$  с содержаниями в контрольных образцах

Диапазон, % мас.	$C_{BB}$ , % мас.	$C_{РФА}$ , % мас.	$\Delta_{отн.}$
0.5 – 3.0	1.000	0.964	-0.036
	1.250	1.307	0.046
	1.750	1.804	0.031
	2.000	1.856	-0.072
	2.500	2.611	0.044
$S_R$ , % мас.	0.09		
$V_R$ , %	4.8		
3.0 – 10	3.000	2.97	-0.010
	5.000	4.93	-0.013
	6.000	6.01	0.002
	8.000	8.01	0.001
	9.000	8.96	-0.005
$S_R$ , % мас.	0.038		
$V_R$ , %	0.8		

ной выше, и, на наш взгляд, обусловлен этим эффектом. Величина суммарного коэффициента вариации  $V_{\Sigma} = 0.61\%$  и немного меньше относительного стандартного отклонения повторяемости методики ИСП-МС [12] (0.7-1.2 % при вариациях содержания лантана от 0.3 до 1 % мас.)

Необходимо отметить, что образцы катализаторов на основе цеолита гигроскопичны. Содержание влаги определяли прокаливанием образцов в фарфоровых тиглях в муфельной печи при температуре 800 °C (ОСТ 3801130-95). Потери массы при прокаливании составили от 1 до 6 % мас. Такие вариации влаги могут приводить к систематической погрешности при определении содержания лантана, поэтому образцы сравнения и анализируемые пробы должны быть предварительно прокалены и храниться в эксикаторе.

### Определение градуировочной характеристики

Для построения градуировочной характеристики (ГХ) использовали 9 образцов катализаторов на основе синтезированного цеолита Y, в которые введены содержания  $La_2O_3$  в диапазоне от 0.5 до 10 % мас. Набор градуировочных образцов включал также холостую пробу цеолита, не содержащую оксид лантана. ГХ строили с помощью программного обеспечения Spectra Plus спектрометра S4 Pioneer. Уравнение ГХ имеет вид:

$$C_{La} = a_0 + a_1 I_{La} + a_2 I_{La}^2 \quad (4)$$

Стандартное отклонение  $S_R$ , характеризующее рассеяние точек относительно градуировочной характеристики, равно 0.021 % мас. Коэффициент вариации  $V_R = 0.42\%$ , и эта величина сопоставима с величиной оценки погрешности пробоподготовки.

Разделение общего диапазона содержаний на 2 диапазона от 0.5 до 3 % мас. и от 3 до 10 % мас. позволило уменьшить стандартное отклонение ГХ до значений  $S_R = 0.007\%$  мас.,  $V_R = 0.47\%$  для диапазона от 0.5 до 3 % мас.

В табл. 2 приведено сопоставление результатов РФА ( $C_{РФА}$ ) с содержаниями  $La_2O_3$  в контрольных образцах ( $C_{BB}$ ), не участвующих в градуировочной выборке. В табл. 2 также дано относительное отклонение

$$\Delta_{отн.} = \frac{C_{РФА} - C_{BB}}{C_{BB}} \quad (5)$$

Относительное стандартное отклонение 0.031-0.072 в диапазоне 0.5-3 % мас. сопоставимо с отклонением, полученным в работе [12] для случая определения лантана в диапазоне 0.46–1 % мас. в катализаторах крекинга нефти методом ИСП-МС. Время для РФА, включающее пробоподготовку и измерение, составляет менее 5 мин.

### ВЫВОДЫ

Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения лантана в синтетических катализаторах на основе цеолита Y. Методика РФА позволяет контролировать содержание лантана в процессе изготовления катализаторов. Коэффициент вариации, характеризующий внутрилабораторную прецизионность измерения, составил величину 0.61 %. Погрешность пробоподготовки – 0.55 % значима на фоне повторяемости измерений 0.27 %, и обусловлена эффектом микроабсорбционной неоднородности образцов, вследствие неравномерного распределения содержания лантана в частицах порошкового катализатора. Коэффициент вариации, характеризующий правильность определения лантана, составил величину 1-5 % в диапазоне содержания от 0.5 до 10 % мас. Методика РФА обеспечивает экспрессное определение лантана вследствие простоты подготовки проб, не требующей перевода их в раствор.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти / С.Н. Хаджиев [и др.] // Нефтехимия. 2011. Т. 51, № 1. С. 33-39.
2. Герзелиев И. М., Хаджиев С. Н., Сахарова И. Е. Синтез этилбензола и трансалкилирование бензола диэтилбензолами на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 2011. Т. 51, № 1. С. 40–49.
3. Ирисова К.Н., Кузнецов А.С., Смирнов В.К. Катализаторы крекинга и гидрокрекинга на основе цеолитов типа фожазита и пентансила. Крекинг на алюмосиликатных катализаторах, содержащих цеолиты типа Y // Мир нефтепродуктов. 2008. № 9-10. С. 27-33.
4. Получение алкилатбензина на поликатион - декаатионированной форме цеолита типа Y, модифицированного Ni и Co / Р.Р. Ширияжданов [и др.] // Нефтехимия. 2009. № 1. С. 90-93.

5. Thomas B., Das B. B., S. Sugunan. Rare earth exchanged (Ce<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> and RE<sup>3+</sup>) H-Y zeolites as solid acid catalysts for the synthesis of linear alkyl benzenes // *Microporous and mesoporous Materials*. 2006. V. 95, № 1-3. P. 329-338.
6. Influence of different rare earth ions on hydrogen transfer over Y zeolite / Gabriela de la Puente [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. 2000. V. 197, № 1. P. 41-46.
7. Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. Fifth Revised Edition. London: ELSEVIER, 2001. P. 132-133.
8. Байбурский В.Л., Герзелиев И.М., Александрова И.А. Технологические аспекты алкилирования бензола и изобутана олефинами на цеолитных катализаторах // Сб. науч. тр. ГрозНИИ. 1986. № 40. С.107-116.
9. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 379 с.
10. John Lynch. Physico-chemical Analysis of Industrial catalysts. A practical guide to characterization. Paris: Edition TECHNIP, 2003. 305 p.
11. Balaram V. Recent trends in the instrumental analysis of rare earth elements in geological and industrial materials // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1996. V. 15, № 9. P. 475-486.
12. Kulkarni P., Chellam S., Mittlefehldt D. W. Microwave-assisted extraction of rare earth elements from petroleum refining catalysts and ambient fine aerosols prior to inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 2007. V. 581, № 2. P. 247-259.
13. 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. V. 12, № 6-7. P. 637-646.
14. Analysis of alumina based catalysts by LA-ICP-AES using a Lina-Spark atomizer / C. Dubois [et al.] // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2005. V. 20, № 9. P. 950-953.
15. Günther D., Hattendorf B. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2005. V. 24, № 3. P. 255-265.
16. Определение оксидов кремния и алюминия в цеолитах / В.Н. Таланова [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76, № 5. С. 19-21.
17. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
18. Lubecky A., Holyńska B., Wasilewska H. Grain Size Effect in Non-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis // *Spectrochim. Acta*. 1968. V. 23B, P. 465-479.

## DETERMINATION OF LANTHANUM IN SYNTHETIC CATALYSTS BASED ON ZEOLITE BY X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

**T.S. Aisueva<sup>1</sup>, O.Y. Belozeroва<sup>1</sup>, A.L. Finkelshtein<sup>1</sup>, N.Y. Bryanceva<sup>2</sup>, S.A. Skornikova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS  
1A Favorsky St., Irkutsk, 664033, Russian Federation  
[aisu@iqc.irk.ru](mailto:aisu@iqc.irk.ru)*

<sup>2</sup> *Irkutsk State Technical University  
83 Lermontova St., Irkutsk, 664074, Russian Federation*

The authors discuss the X-ray fluorescence technique to determinate lanthanum in synthetic catalysts based on Y zeolite used in oil refining. Samples of the catalysts were obtained by hydrothermal synthesis. The particle size of the zeolite powder and their chemical composition were measured by electron probe microanalyzer JXA 8200. The particle size of the zeolite powders varied in the range of 1-50 microns. The variation coefficient of the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the zeolite particles equaled to about 0.4. It is shown that the heterogeneity of lanthanum distribution in the catalyst particles may lead to a systematic error in X-ray fluorescence determination of its content. X-ray fluorescence measurements were carried out on a wavelength dispersive spectrometer S4 Pioneer (Bruker, AXS). The lanthanum L $\alpha$  line was selected as an analytical line at the X-ray fluorescence analysis. The coefficient of variation characterizing the precision of measurement was 0.61 %. The standard deviation of the calibration curve of content was: 0.007 % for the range 0.5-3 % and 0.021 % for the range 3-10 %. The variation coefficient characterizing the accuracy of the lanthanum determination was 1 to 5 % with the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content varying from 0.5 to 10 %.

**Key words:** X-ray fluorescence analysis, catalysts based on Y zeolite, lanthanum.

### REFERENCES

1. Khadzhiev S.N., Gerzeliev I.M., Kapustin V.M., Kadiev Kh.M., Dement'ev K.I., Pakhmanova O.A. [Catalytic cracking in composition of the modern petroleum refining complexes]. *Neftekhimiia* [Petrochemicals], 2011, vol. 51, no.1, pp. 33-39 (in Russian).
2. Gerzeliev I. M., Khadzhiev S. N., Sakharova I. E. [The synthesis of ethylbenzene and transalkylation of benzene with diethylbenzene on the zeolite catalysts]. *Neftekhimiia* [Petrochemicals], 2011, vol. 51, no. 1, pp. 40-49 (in Russian).
3. Irisova K.N., Kuznetsov A.S., Smirnov V.K. [Cracking and hydrocracking catalysts based on faujasite-type zeolites and pentasilas. Cracking on aluminosilicate catalysts containing zeolites Y]. *Mir Nefteproduktov* [World of Oil], 2008, no. 9-10, pp. 27-33 (in Russian).
4. Shiriazdanov R.R., Rysaev U. Sh., Akhmetov S.A., Turanov A.P., Morozov Iu.V., Nikolaev E.A. [Production of alkylatbenzina on the polycation - decationized form of the type Y zeolite, modified Ni and Co]. *Neftekhimiia* [Petrochemicals], 2009, no. 1, pp. 90-93 (in Russian).

5. Thomas B., Das B. B., Sugunan S. Rare earth exchanged (Ce<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> and RE<sup>3+</sup>) H–Y zeolites as solid acid catalysts for the synthesis of linear alkyl benzenes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, vol. 95, no. 1–3, pp. 329–338. doi:10.1016/j.micromeso.2006.05.035.
6. Gabriela de la Puente, Eduardo Falabella Souza-Aguiar, Fátima María Zanon Zotin, Vera Lúcia Doria Camorim, Ulises Sedran. Influence of different rare earth ions on hydrogen transfer over Y zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 2000, vol. 197, no. 1, pp. 41–46. doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00531-1.
7. Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Fifth Revised Edition, London, ELSEVIER, 2001, pp. 132–133.
8. Baiburskii V.L., Gerzeliev I.M., Aleksandrova I.A. [Technological aspects of the benzene and isobutane alkylation by olefins on zeolite catalysts]. *Sbornik nauchnih trudov GrozNII*. [Proceeding of GrozNII], 1986, no. 40, pp.107–116. (in Russian).
9. Riabchikov D.I., Riabukhin V.A. *Analiticheskaia khimiia redkozemel'nykh elementov i ittrii* [Analytical chemistry of REE and yttrium]. Moscow, Science, 1966. 379 p. (in Russian).
10. Lynch J. *Physico-chemical Analysis of Industrial catalysts. A practical guide to characterization*. Paris, Edition TECHNIP, 2003. 305 p.
11. Balam V. Recent trends in the instrumental analysis of rare earth elements in geological and industrial materials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 1996, vol. 15, no. 9, pp. 475–486. doi.org/10.1016/S0165-9936(96)00058-1.
12. Kulkarni P., Chellam S., Mittlefehldt D. W. Microwave-assisted extraction of rare earth elements from petroleum refining catalysts and ambient fine aerosols prior to inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2007, vol. 581, no. 2, pp. 247–259. doi:10.1016/j.aca.2006.08.035.
13. 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.
14. Dubois C., Gilon N., Lienemann C.P., Morin S. and Mermet J.M. Analysis of alumina based catalysts by LA-ICP-AES using a Lina-Spark atomizer. *J. Anal. Atom. Spectrom*, 2005, vol. 20, no.9, pp. 950–953. doi: 10.1039/B504515K.
15. Günther D., Hattendorf B. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2005, vol. 24, no. 3, pp. 255–265. doi.org/10.1016/j.trac.2004.11.017.
16. Talanova V.N., Lependina O.L., Buianovskaia A.G., Dzvonkovskii S.L. [Determination of silicon and aluminum oxides in zeolites]. *Zavodskaiia laboratorii. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2010, vol. 76, no. 5, pp. 19–21 (in Russian).
17. Losev N.F. *Kolichestvennyi rentgenospektral'nyi fluorostsentnyi analiz* [Quantitative X-ray fluorescence analysis], Moscow, Science, 1969. 336 p. (in Russian).
18. Lubecky A., Holynska B., Wasilewska H. Grain Size Effect in Non-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis. *Spectrochim. Acta*, 1968, vol. 23B, pp. 465–479.