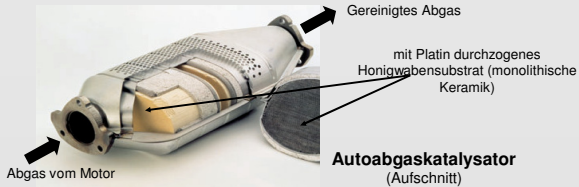


Bestimmung von Platin in Autokatalysatoren mit massenspektrometrischer Isotopenverdünnungsanalyse

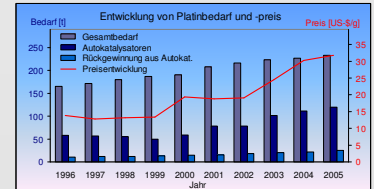
Gundel Riebe, Wolfgang Pritzkow, Jochen Vogl

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Platin und andere Platingruppen-elemente sind die aktiven Bestandteile von Autokatalysatoren. Etwa die Hälfte der weltweiten jährlichen Produktion von insgesamt ca. 233.000 kg Platin (2005) wird für deren Herstellung benötigt. Mit der Einführung neuer leistungsfähigerer Katalysatoren vor allem für Dieselfahrzeuge und der weiteren Entwicklung der Brennstoffzelle wird die Nachfrage nach Platin noch weiter zunehmen. Dadurch wird auch dessen Wiedergewinnung aus Altkatalysatoren mit der zunehmenden Anzahl der verschrotteten Katalysatorfahrzeuge eine immer stärkere Bedeutung erhalten.

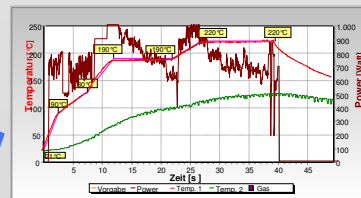
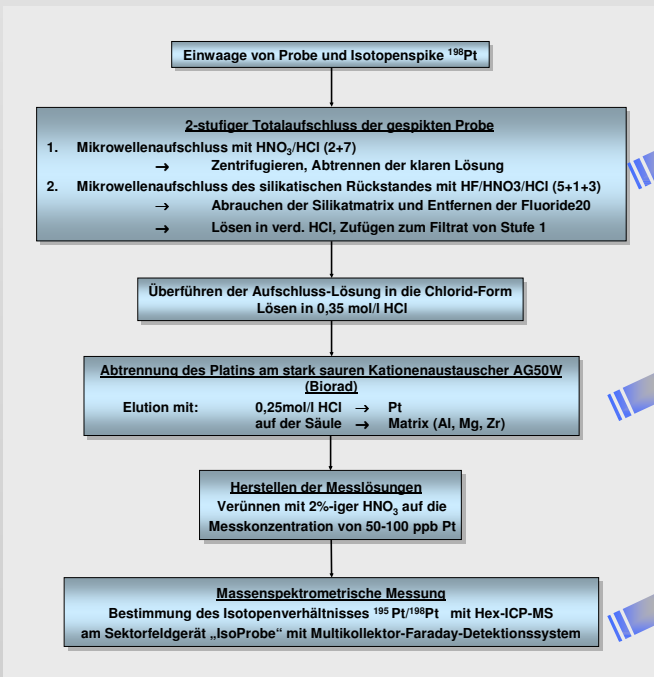


Seit 1999 hat sich der Preis für Platin auf dem Weltmarkt mehr als verdoppelt. Die von der Automobilindustrie benötigte Platinmenge entsprach im Jahr 2005 einem Marktwert von 3,2 Mrd. €. [1]

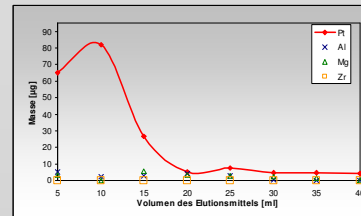


Der große ökonomische Wert bedingt, dass die Ermittlung des Platingehaltes in Autokatalysatorproben mit möglichst hoher analytischer Genauigkeit erfolgen muss. Auf dem Gebiet der anorganischen Elementspurenanalyse ist die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (IDMS) die Methode der Wahl, wenn hohe Präzision und Richtigkeit, d.h. kleinste Ergebnisunsicherheit gefordert werden. Einerseits wirken sich Analytverluste nach dem Isotopenaustausch nicht auf die Richtigkeit des Ergebnisses aus und andererseits ist die massenspektrometrische Messung nahezu matrixunabhängig. Bei Präzisionsanalysen von schwierigen Proben sollte allerdings trotzdem möglichst die Matrix vor der Messung abgetrennt werden, um die Isotopenverhältnisse so genau und richtig wie möglich messen zu können.

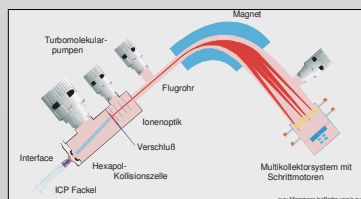
Durchführung der Analyse



Mikrowellenprogramm zum Aufschluss von Autokatalysatorproben mit dem Mikrowellengerät Ethos (MLS) Hochdruckrotor HPR 1000/10 mit 10 Gefäßen TFM-100, Rührung



Elutionsprofil und Reinheit des Eluats für eine Modelllösung, die der realistischen Zusammensetzung einer Autokatalysatorprobe (nach Entfernen des Si) entsprach: 16mg Al, 2,4mg Mg, 2,4mg Zr, 0,2mg Pt; Elutionsmittel: 0,25 mol/l HCl



Schematische Darstellung des IsoProbe (Micromass) mit Hexapol-Kollisionszelle und Multikollektor-Anordnung, bestehend aus 9 analogen Faraday Detektoren und einem Puls-Counting-Detektor im axialen Kanal

Ergebnisse

Die Herstellung und Zertifizierung von Referenzmaterialien sowie die Bereitstellung von Referenzverfahren für die chemische Analytik ist eine wichtige Aufgabe der BAM. Dazu gehört auch die Teilnahme der BAM an internationalen Ringversuchen der Staatsinstitute im Rahmen des „Comité consultatif pour la quantité de matière“ (CCQM), die zur international gegenseitigen Anerkennung von Analysenergebnissen beitragen.

CCQM P-62 Platinum Group Elements in automotive catalyst						
Einzelwerte mg/kg		Mittelwert mg/kg	U (k=2) mg/kg	U (k=2) %		
ohne Korrektur der HfO-Interferenzen						
1896	1912	1911	1919	1904	1908	19
mit Korrektur der HfO-Interferenzen						
1902	1909	1908	1915	1902	1907	12
						0,6

Kandidaten-Referenzmaterial						
Einzelwerte mg/kg		Mittelwert mg/kg	U (k=2) mg/kg	U (k=2) %		
ohne Korrektur der WO-Interferenzen						
1809	1810	1799	1805	1799	1804	12
mit Korrektur der WO-Interferenzen						
1809	1810	1799	1805	1799	1804	12
						0,7

Geringe HfO-Interferenzen auf den Pt-Massen lassen bei der Analyse der CCQM-Probe auf eine unvollständige Entfernung der Fluoride schließen, die dazu führt, dass geringe Anteile von Zr und Hf als Fluorid-Komplexe zusammen mit dem Pt eluiert werden. Allerdings wirkt sich das bei dem hier vorliegenden Gehalt nur auf die Unsicherheit aus, die nach der HfO-Korrektur merklich kleiner wird. Die WO-Interferenzen bei der Analyse des Kandidaten-Referenzmaterials haben dagegen weder einen Einfluss auf das Analysenergebnis noch auf dessen Unsicherheit.

Die angegebenen Unsicherheiten sind Gesamtunsicherheiten, die sich aus dem Beitrag der Messung und dem des Analysenmaterials selbst (Homogenität) zusammensetzen. Sie erfüllen sehr gut die Anforderungen an die Bestimmung des Platins in keramischen Proben von < 1% (Standardabweichung), die allerdings üblicherweise an Probenmengen von ca. 10 g mit der sogenannten Nickel-oder Blei-Dokimasie [2] als Aufschlussverfahren durchgeführt wird.

Referenzen:

- [1] Johnson Matthey-Homepage "Platinum Reviews" <http://www.platinum.matthey.com/prices/reports.php>
 [2] Hoffmann & Dunn (2002) in: The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements. – Herausgeber Louis J. Cabri, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Special Volume 54

