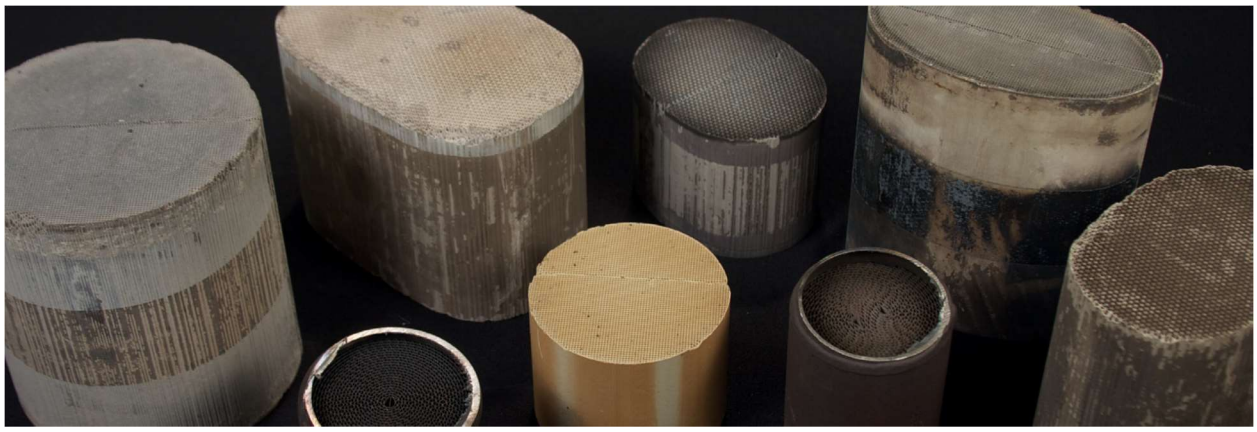
Thermo Scientific



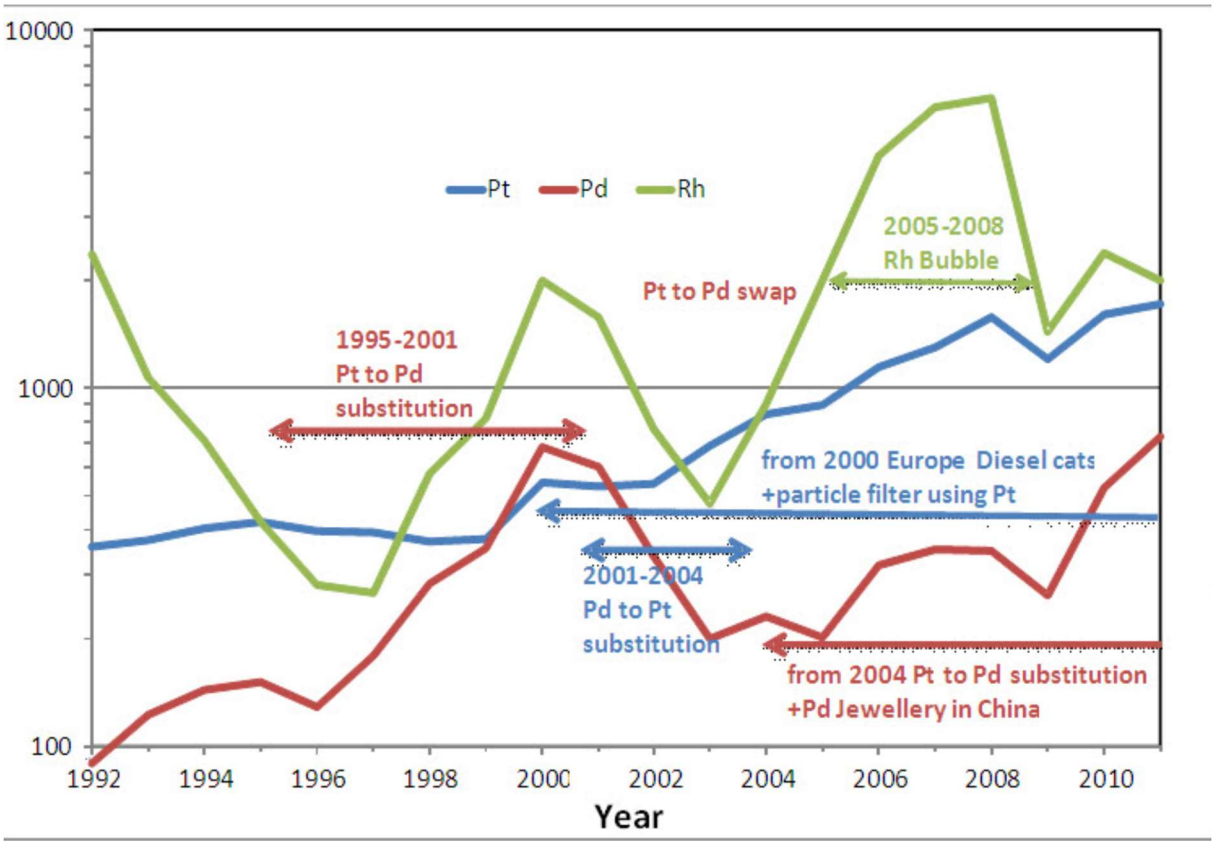
تعیین پلاتین، پالادیوم و رودیوم در کاتالیزورهای خودرو با آنالیزر های سری Niton XL3t شرکت Thermo Scientific

مقدمه:

در حال حاضر، ترکیبات بسیار متغیر و قیمت‌های ناپایدار پلاتین ، پالادیوم و رودیوم به عنوان عوامل مهم در خرید و بازیافت کاتالیزورهای استفاده شده خودرو اهمیت دارند. در سال 2010، فروش جهانی پلاتین، پالادیوم و رودیوم به ترتیب 245، 299 و 27.2 تن بود. حدود 46٪ از کل پلاتین، 57٪ از کل پالادیوم و 77٪ از کل رودیوم توسط صنعت کاتالیزور خودرو مصرف شدند. در همان سال، 33.7 تن پلاتین، 41.2 تن پالادیوم و 7.3 تن رودیوم از بازیافت کاتالیزورهای خودرو به دست آمده است که در مجموع ارزشی بالغ بر 3 میلیارد دلار با قیمت متوسط فلزات خالص در سال 2010 دارند. قیمت این سه عنصر به دلیل عرضه، تقاضا و شایعات در 20 سال گذشته به شدت نوسان کرده است. این نوسانات، همچنین سخت‌تر شدن قوانین آلایشی، تأثیر مستقیمی بر ترکیب کاتالیزورها داشته‌اند که خود تأثیر قابل توجهی بر تقاضا داشته‌اند. غلظت متوسط و نسبت پلاتین و رودیوم 20 سال پیش بیشتر یا کمتر ثابت بود ، بنابراین وزن‌دهی ساده کافی بود تا به تخمین خوبی از محتوای فلزات گرانبهای کاتالیزورها برسیم. در حال حاضر، ترکیب، که به وابستگی به حجم مکعب موتور و نوع سوخت استفاده شده، به شدت متغیر است. فرمولاسیون می‌تواند شامل تنها پلاتین باشد یا نسبت‌های مختلفی از Pt-Pd-Rh، Pt-Rh و Pd-Rh باشد. کاتالیزورهای بازیافتی امروزی از خودروهای ساخته شده در میانگین 10 تا 15 سال پیش به دست می‌آیند. علاوه بر این، مقادیر بازیافتی پلاتین، پالادیوم و رودیوم در هر کاتالیزور می‌تواند از 1-2 گرم برای یک خودروی کوچک تا 12-15 گرم برای یک کامیون بزرگ در ایالات متحده متفاوت باشد. ارزش معادل فلزات گرانبهای آن از 25 دلار تا چند صد دلار در هر خودرو است. علاوه بر این، تجارت مواد خرد شده کاتالیزورها بسیار خطرناک است زیرا ممکن است شامل ترکیباتی باشد که شامل سرب یا باتری‌های نیکل-کادمیوم مصرف شده باشد. برای جلوگیری از ضرر مالی دادن بسیار، نیاز به قطعی

sales@asasarir.com 09133189952 اصفهان، خ حکیم، بازار بزرگ حکیم

و دقیق و سریع بودن تعیین محتوای پلاتین، پالادیوم و رودیوم کاتالیزورهای خودرو بازیافتی در سایت جمع‌آوری‌کننده یا در کارخانجات وجود دارد. دستگاه‌های آنالیزر پرتو ایکس Niton XL3t سری شرکت Thermo Scientific ابزارهای مناسب برای دستیابی به این هدف هستند.



دستگاه‌های آنالیزر Niton XL3t سری XRF شرکت Thermo Scientific، ابزارهای پیشرفته‌ای هستند که به عنوان اولین دستگاه‌های XRF دستی با لوله ایکس-ری پرفورمنس (50kV/100µA max) مجهز شده‌اند. این دستگاه‌ها توانایی اندازه‌گیری عناصر خاکی نادر مانند سریم، لانتانوم، پراسئودیم و نئودیم را با استفاده از خطوط K بدون تداخل فراهم می‌کنند. در این دستگاه‌ها، الگوریتم Fundamental Parameter (FP) به کار گرفته می‌شود که با استفاده از ثابت‌های نظری برای تأثیر تمام عناصر موجود در نمونه، اصلاح می‌شود و ترکیبات کاتالیزور را اندازه‌گیری می‌کند. الگوریتمFP برای آنالیز مواد کاتالیزور مصرف شده که دارای تنوع بی‌سابقه در ترکیبات خود هستند، مناسب است. اطلاعات درست در مورد عناصر خاکی نادر، زیرکونیوم، سرب و سایر عناصری که به صورت ذخیره شده در مقادیر بالایی در کاتالیزورهای مصرف شده وجود دارند، عامل کلیدی در استفاده از FP برای به دست آوردن نتایج دقیق برای پلاتین، پالادیوم و رودیوم است.

sales@asasarir.com 09133189952 اصفهان، خ حکیم، بازار بزرگ حکیم

همچنین، دستگاه Niton XL3t GOLDD+ با تکنولوژی GOLDD™ (Geometrically Optimized Large Area Drift Detector) شرکت Thermo Scientific و لوله ایکس-ری با عملکرد بالاتر (50kV/200µA max)، قابلیت اندازه‌گیری عناصر سبک (مگنزیم، آلومینیوم، سیلیسیوم و فسفر) را داراست و حساسیت بهتری دارد.

متود شناسی:

مواد کاتالیزور خودرو از یک زیرلایه سرامیکی، اغلب کوردیریت با پوششی حاوی فلزات گرانبها ، یا از یک زیرلایه فلزی با پوشش اکسید آلومینیومی حاوی فلزات گرانبها ساخته میشوند. بدون آماده‌سازی نمونه، هیچ تکنیکی برای آنالیز مواد غیر همگن مانند کاتالیزورها وجود ندارد. بنابراین، کاتالیزورهای جمع‌آوری شده با زیرلایه سرامیکی، عملیات "de-canning" را تجربه می‌کنند که استخراج سرامیک از لایه فولادی است. سپس تمام سرامیک جدا شده، خرد و آسیاب می‌شود و بیشتر با سایر کاتالیزورها ترکیب می‌شود. در مقابل، کاتالیزورهای با زیرلایه فلزی ابتدا خرد یا آسیاب می‌شوند و سپس قطعات فلزی با استفاده از آهنربا و جداسازی پودر پوشش حاوی فلزات گرانبها جدا می‌شوند. به دلیل این غنی سازی، محتوای پودر فلزات گرانبهای این نمونه‌های پوشش بیشتر از سرامیک‌های خرد شده است. در هر دو مورد، مواد خرد شده تا حداکثر 250 میکرومتر خرد شده و در جایگاه های نمونه XRF یا کیسه‌های نمونه برای آنالیز قرارداده می‌شوند.

زمان کل اندازه‌گیری برای دستگاه آنالیزر Niton XL3t و Niton XL3t GOLDD+ ، 120 ثانیه است. پلاتین با فیلتر اصلی برای نصف زمان کل اندازه‌گیری ، اندازه گیری شده است، در حالی که پالادیوم و رودیوم با فیلتر درجه بالاتر برای نصف دوم زمان کل اندازه‌گیری ، اندازه‌گیری می‌شوند.

نتایج:

نتایج آنالیز سه ماده مرجع تجاری در جدول نشان داده شده است. مقادیر پلاتین، پالادیوم و رودیوم که با دستگاه‌های آنالیزر Niton XL3t و Niton XL3t GOLDD + اندازه گیری شده‌اند، با نمونه های مرجع تأیید شده همخوانی بسیار خوبی داشته‌اند. شکل 2 تا 4 نمودار همخوانی برای نتایج تأیید شده (fire assay+ICP) در مقابل

sales@asasarir.com 09133189952 اصفهان، خ حکیم، بازار بزرگ حکیم

غلظت‌های اندازه گیری شده برای پلاتین، پالادیوم و رودیوم را نشان می‌دهند. ضریب تعیین (R2) برای هر عنصر در شکل‌ها ارائه شده است. مقدار R2 اندازه‌گیری تطابق داده‌ها با یکدیگر است، جایی که تطابق کامل وجود دارد R2 برابر با 1 خواهد بود. برای تمام عناصر تعیین شده در 130 نمونه، مطابقت خطی عالی در طول یک محدوده گسترده از غلظت بین نمونه های مرجع و اندازه‌گیری شده وجود دارد: هم شیب و هم ضریب تعیین R2 به 1 نزدیک هستند. میانگین تفاوت نسبی بین نمونه های مرجع و اندازه‌گیری شده برای پلاتین 4.1٪، برای پالادیوم 2.8٪ و برای رودیوم 3.7٪ بود. این نتایج، قدرت آنالیز در برابر تغییرات قابل ملاحظه ماتریس و گاهی اوقات غلظت بسیار بالای عناصر همراه مرتبط مانند سریم، لانتانوم، زیرکونیوم، سرب، آهن یا کروم را نشان می‌دهد که در 130 نمونه یافت شده است.

Materials/ Elements	XRF Analyzer Value (ppm)	Certified Value (ppm)
NIST SRM 2557		
Pt	1110 ± 20 (2σ)	1131 ± 11
Pd	230 ± 10 (2σ)	233.2 ± 1.9
Rh	130 ± 10 (2σ)	135.1 ± 1.9
NIST SRM 2556		
Pt	690 ± 30 (2σ)	697.4 ± 2.3
Pd	310 ± 10 (2σ	326 ± 1.6
Rh	40 ± 10 (2σ)	51.2 ± 0.5
BAM ERM-504		
Pt	1720 ± 60 (2σ)	1777 ± 15
Pd	290 ± 10 (2σ)	279 ± 6
Rh	330 ± 20 (2σ)	338 ± 4

Table 1. Results of analysis for commercially available automotive catalyst CRMs

محدودیت های تشخیص (LOD) برای پلاتین، پالادیوم و رودیوم در کوردیریت خالص در جدول 2 برای هر دو دستگاه Niton XL3t و Niton XL3t GOLDD + نشان داده شده است. حساسیت بالاتر Niton XL3t GOLDD + به ما اجازه داد تا با افزایش تراکم نمونه، زمان اندازه‌گیری را به نصف کاهش دهیم.

Element	Niton XL3t GOLDD+ (30s/filter)	Niton XL3t (60s/filter)
The limits of detection depend on the testing time, the interferences/matrix, the level of statistical confidence		
Pt	10 ppm	16 ppm
Pd	5 ppm	7 ppm
Rh	5 ppm	6 ppm

Table 2. LODs (3σ) of precious metals in pure cordierite (common ceramic substrate of catalysts)

نتیجه‌گیری:

کاتالیزورهای خودرو با نسبت‌های مختلفی از Pt-Pd-Rh، Pt-Rh و Pd-Rh، همچنین کاتالیزورهای اکسیداسیون موتور دیزل با غلظت بالاتر از Pt یا لایه‌های کاتالیزورهای با زیرساخت فلزی با دقت خوبی آنالیز شدند. نتایج آنالیز قابل مقایسه با تجهیزات آزمایشگاه، نشان دادند که دستگاه‌های آنالیزر XRF Niton XL3t Series با موفقیت در زمینه ارائه تخمین خوبی در اندازه گیری محتویات کاتالیزورهای خودروی بازیافتی، در زمینه‌های مختلف قابل استفاده هستند.

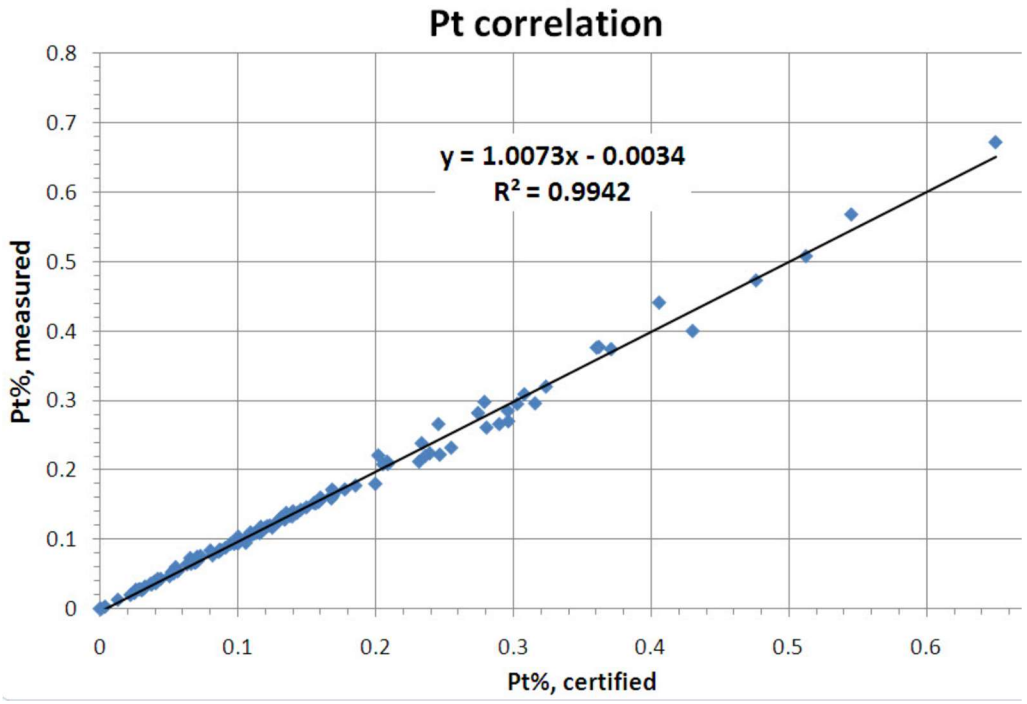
مزایای مهم حاصل از استفاده از دستگاه‌های آنالیزر Niton XL3t Series عبارتند از:

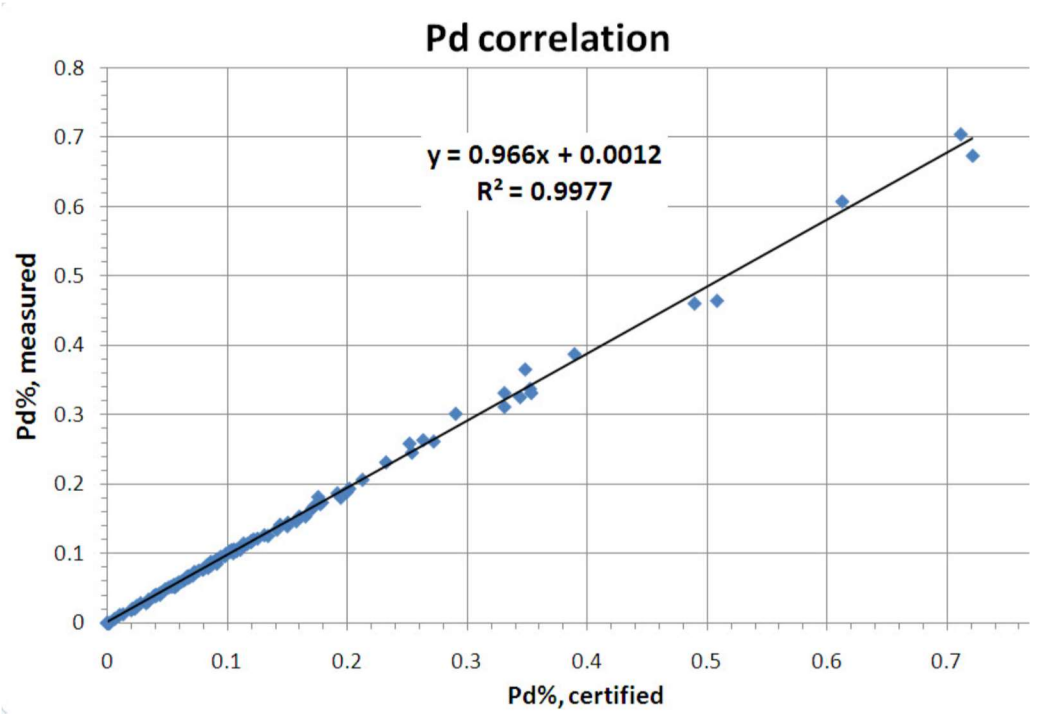
-آنالیز در یک یا دو دقیقه در مقابل آزمایشگاه‌های زمان‌بر

-سادگی استفاده با کمترین آموزش در مقابل آنالیز آزمایشگاهی که نیاز به دانش تخصصی دارد

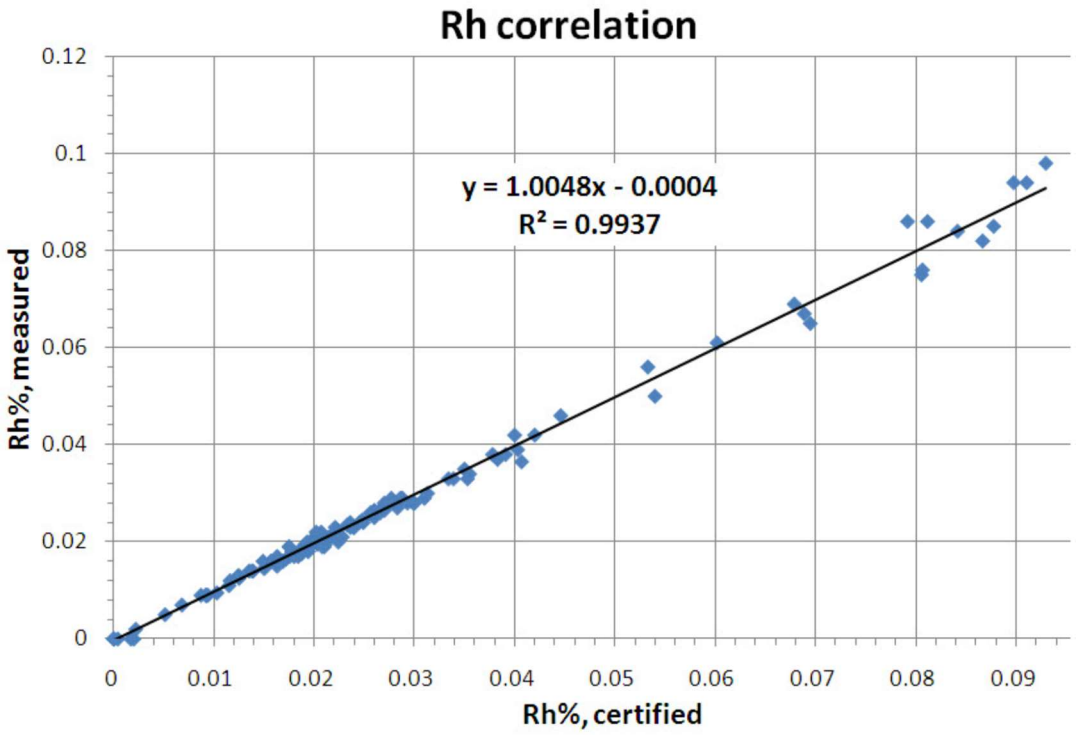
-کالیبراسیون FP قدرتمند که حساس به تغییرات ماتریس است

- هزینه کمتر برای هر آنالیز

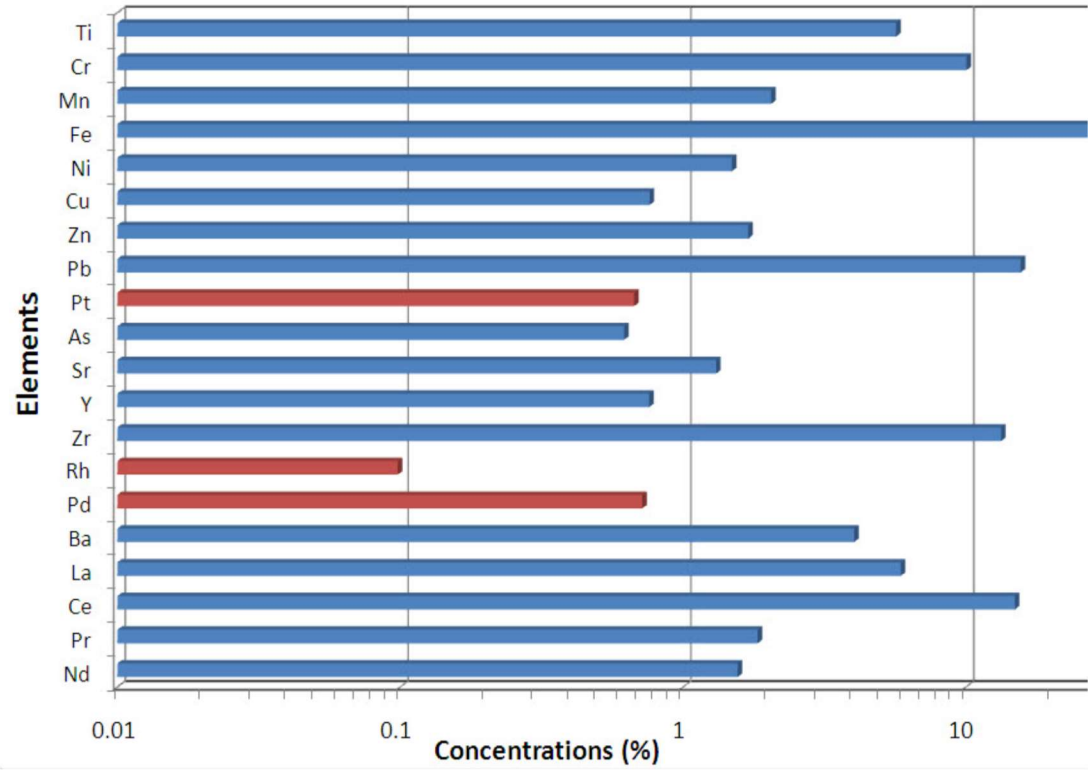




sales@asasarir.com
09133189952
اصفهان، خ حکیم، بازار بزرگ حکیم



sales@asasarir.com 09133189952 اصفهان، خ حکیم، بازار بزرگ حکیم



sales@asasarir.com
09133189952
اصفهان، خ حکیم، بازار بزرگ حکیم