

Herausforderung

Bestimmung von Edelmetallen in Elektroschrott im Spurenbereich

Lösung

HR-ICP-OES mit außergewöhnlicher Empfindlichkeit und einem branchenführenden hochauflösenden optischen System für einen störungsfreien Nachweis von Edelmetallen

Zielgruppe

Unternehmen in Abfallwirtschaft und Schwerindustrie, die Elektronikschrott recyceln

Edelmetallanalyse in Elektronikschrott mittels HR-ICP-OES

Einleitung

Beim Edelmetallrecycling aus Elektronikschrott werden wertvolle Metalle wie Gold, Silber, Platin und Palladium aus ausrangierten elektronischen Geräten zurückgewonnen. Dies trägt nicht nur zu einer Verringerung der Menge von Elektronikschrott bei, sondern bietet auch einige andere Vorteile. Elektronikschrott (E-Schrott) stellt aufgrund der zunehmenden Verwendung von elektronischen Geräten und deren kurzer Lebenszyklen ein schnell wachsendes globales Problem dar. Andererseits bietet E-Schrott jedoch auch eine große Chance für das Recycling von Edelmetallen, da diese aufgrund ihrer hervorragenden Leitfähigkeit und Beständigkeit gegen äußere Einflüsse häufig in elektronischen Bauteilen verwendet werden. Somit ist das Recycling von Edelmetallen aus Elektroschrott ein wichtiger Aspekt der nachhaltigen Entwicklung, da es die Umweltauswirkungen des Bergbaus verringert und die natürlichen Ressourcen schont. Gleichzeitig eröffnet es eine sichere und nachhaltige Quelle für diese Edelmetalle, die für die Herstellung neuer elektronischer Geräte unerlässlich sind.

Allerdings erfordert das Recycling von Edelmetallen aus E-Schrott spezielle Geräte und Fachwissen, um die Metalle sicher und effizient zu extrahieren. Daher ist es wichtig, mit zertifizierten Unternehmen für E-Schrott-Recycling zusammenzuarbeiten, die bewährten Verfahrensweisen für die Handhabung und Verarbeitung von E-Schrott einhalten und so eine sichere Rückgewinnung von Edelmetallen gewährleisten und gleichzeitig die menschliche Gesundheit und die Umwelt schützen. Der Recyclingprozess umfasst das Sammeln und Sortieren des E-Schrotts und die anschließende Anwendung verschiedener Techniken zur Rückgewinnung der Edelmetalle, wie chemische Auslaugung, Ausschmelzen und Elektrolyse. Der ökologische Fußabdruck dieser Technologien kann je nach verwendetem Verfahren, der Art und Menge der verarbeiteten Materialien und der verwendeten Energiequelle variieren. Chemisches Auslaugen benötigt zum Lösen der Edelmetalle aus dem Schrott beispielsweise Chemikalien wie Säuren und Cyanide. Dieses Verfahren ist zwar effektiv, kann jedoch toxische Abfallprodukte erzeugen und bei unsachgemäßer

Handhabung und Entsorgung die Umwelt schädigen. Ausschmelzen beinhaltet das Erhitzen und Schmelzen von Materialien zum Extrahieren der Edelmetalle. Dieses Verfahren ist mit einem erheblichen Energieaufwand verbunden und kann bei Verwendung fossiler Brennstoffe als Energiequelle zu Emissionen von Treibhausgasen und anderen Schadstoffen führen. Die Elektrolyse erfordert zum Extrahieren der Edelmetalle die Verwendung von elektrischem Strom. Die hierfür benötigte Menge an Strom ist beträchtlich und kann bei nicht erneuerbaren Energiequellen mit erheblichen Treibhausgasemissionen und anderen Umweltauswirkungen einhergehen. Um die Umweltauswirkungen dieser Edelmetall-Recyclingprozesse zu verringern, ist die Verwendung von intelligenten Verfahren zur Aufbereitung des Recyclats und von Messgeräten, die selbst feinste Spuren von Edelmetallen erkennen können, unabdingbar. Nur so ist ein moderater Einsatz von umweltschädlichen Chemikalien in Kombination mit einer maximalen Recyclingrate garantiert.

Aus technischer Sicht ist die Technologie der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) besonders geeignet, um genaue Edelmetallkonzentrationen in der Metallverbindung des Recyclats nachzuweisen. Zwar bewältigen viele ICP-OES-Geräte ohne Weiteres die Bestimmung unedler Metalle, jedoch beeinträchtigen ihre begrenzte Empfindlichkeit und starke spektrale Störungen aus der komplexen Matrix häufig den Nachweis von Edelmetallen. Das robuste Plasma des PlasmaQuant 9100 Elite verträgt ohne Probleme metallurgische Proben und bietet eine hohe Langzeitstabilität.

Für diese Applikationsschrift wurde eine fein gemahlene Elektronikschrottprobe nach mikrowellenunterstütztem Aufschluss in einer Mischung aus HNO_3 , HCl und HF einer Analyse auf Ag, Au, Pd und Pt unterzogen. Für die Messungen wurde das mit einem HF-Kit ausgestattete PlasmaQuant 9100 Elite für hochauflösende (HR-) ICP-OES verwendet.

Material und Methoden

Probenvorbereitung

Sämtliche Laborgeräte wurden mit deionisiertem (DI-) Wasser aus einem PURELAB-System gewaschen (18,2 M Ω -cm, ELGA LabWater, High Wycombe, England). Chemikalien waren von analytischer Reagenzienqualität. Etwa 0,25 g einer fein gemahlene Elektronikschrottprobe wurden genau (0,0001 g) in ein Aufschlussgefäß (DAK-100) eingewogen. Anschließend wurden 2 ml HNO_3 , 6 ml HCl und 2 ml HF zugegeben. Die Mischung wurde vorsichtig geschwenkt und mindestens 15 Minuten lang stehen gelassen, wonach das Gefäß verschlossen wurde. Das anschließende Erhitzen erfolgte schrittweise (160 °C für 5 min, 190 °C für 5 min, 210 °C für 5 min; 230 °C für 30 min) in einem speedwave XPERT Mikrowellenaufschlussystem. Danach ließ man die Gefäße auf Raumtemperatur abkühlen, um Schaumbildung und Spritzer zu vermeiden. 10 ml einer gesättigten H_3BO_3 -Lösung wurden zugegeben und die Komplexierung von freiem HF wurde bei einer Temperatur von 190 °C durchgeführt. Die Lösungen wurden in ein graduiertes Polypropylenröhrchen überführt, mit DI-Wasser auf 50 ml verdünnt und zentrifugiert (1125xg, 10 min). Die Überstände wurden direkt analysiert.

Kalibrierung

Alle Multielement-Stammlösungen wurden unter Verwendung von Einzelelement-Standardlösungen (Merck, Sigma-Aldrich) hergestellt. Die Arbeitsstandards wurden aus den Stammlösungen durch serielle Volumen/Volumen-Verdünnung in Polypropylenröhrchen mit einer Säuremischung aus 4 Vol.-% HNO_3 , 12 Vol.-% HCl , 4 Vol.-% HF und 20 Vol.-% H_3BO_3 hergestellt. Die verwendeten Konzentrationen für jedes Element wurden basierend auf den erwarteten Konzentrationsbereichen gewählt. Für jedes Element wurden drei Kalibrierstandards verwendet, wie in Tabelle 1 beschrieben. Ausgewählte Kalibrierkurven sind in Abbildung 1 gezeigt. Die Kalibrierstandards wurden aus derselben Säuremischung hergestellt und die Robustheit wurde anhand mehrerer Emissionslinien pro Element und Wiederfindungsraten von Aufstockungen geprüft. Aus zwei Linien pro Element wurden durchgängig Gehalte von etwa 1200 (Ag), 80 (Au), 10 (Pd) und 1 mg/kg (Pt) gefunden und matrixspezifische Nachweisgrenzen von 14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ag), 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Au), 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pd) und 140 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pt) erreicht.

Tabelle 1: Konzentration der Kalibrierstandards

Element	Einheit	Kal. 0	Std. 1	Std. 2	Std. 3
Ag, Au, Pd, Pt	mg/l	0	0,1	1	10



Abbildung 1: Ausgewählte Kalibrierkurven

Geräteparameter

Die Analyse wurde mit einem PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES, ausgestattet mit einem HF-Kit, durchgeführt. Die Komponenten für die Probenzufuhr wurden so ausgewählt, dass ein hohes Empfindlichkeitsniveau für Spurenelemente in Hochmatrixproben erreicht wurde, dabei aber eine Beständigkeit gegen Flusssäure gegeben war. In Verbindung mit diesem Gerät wurde ein Teledyne CETAC ASX-560 Autosampler verwendet. Tabelle 2 gibt eine Zusammenfassung der einzelnen Einstellungen und Komponenten.

Tabelle 2: Geräteeinstellungen

Parameter	Spezifikation
Plasmaleistung	1200 W
Plasmagasfluss	12 l/min
Hilfsgasfluss	0,5 l/min
Zerstäubergasfluss	0,7 l/min
Zerstäuber	Parallelvernebler, 1,0 ml/min, PFA
Sprühkammer	Zyklon-Zerstäuberkammer, 50 ml, PTFE
Äußeres Rohr / Inneres Rohr	Syalon/Aluminiumoxid
Injektor	Aluminiumoxid, ID: 2 mm
Pumpenschläuche	PVC (schwarz/schwarz)
Pumprate	1,00 ml/min
Schnelllaufpumpe	4,00 ml/min
Verzögerungszeit/Spüldauer	45 s/45 s
Torch-Position	0 mm

Methoden- und Messparameter

Die Methodenparameter sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Methodenparameter

Element	Linie [nm]	Plasmabeobachtung	Integration	Integrationszeit [s]	Auswertung		
					Pixel	Basislinienanpassung	Korrektur
Ag	328,0683	axial	Peak	10	3	ABC ¹	-
Ag	338,2891	axial	Peak	10	3	ABC	-
Au	197,7440	axial	Peak	10	3	ABC	-
Au	242,7950	axial	Peak	10	3	statisch	CSI ²
Pd	324,2700	axial	Peak	10	3	statisch	-
Pd	360,9550	axial	Peak	10	3	statisch	-
Pt	214,4240	axial	Peak	10	3	statisch	-
Pt	265,9450	axial	Peak	10	3	statisch	-

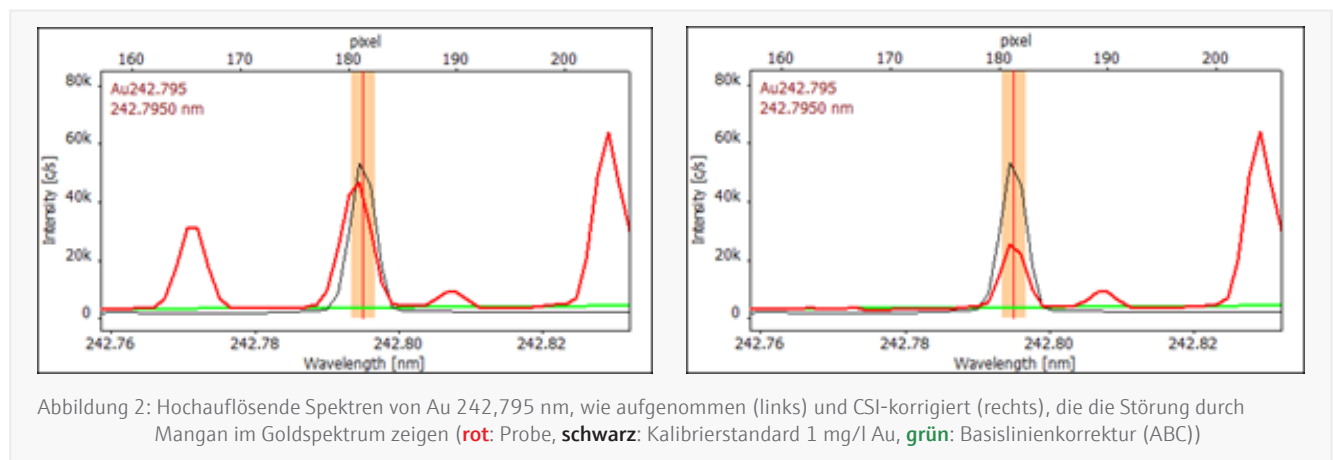
1 ... Automatische Basislinienkorrektur(ABC)

2 ... Softwaretool für die Korrektur spektraler Störungen (siehe Abbildung 2 und 3)

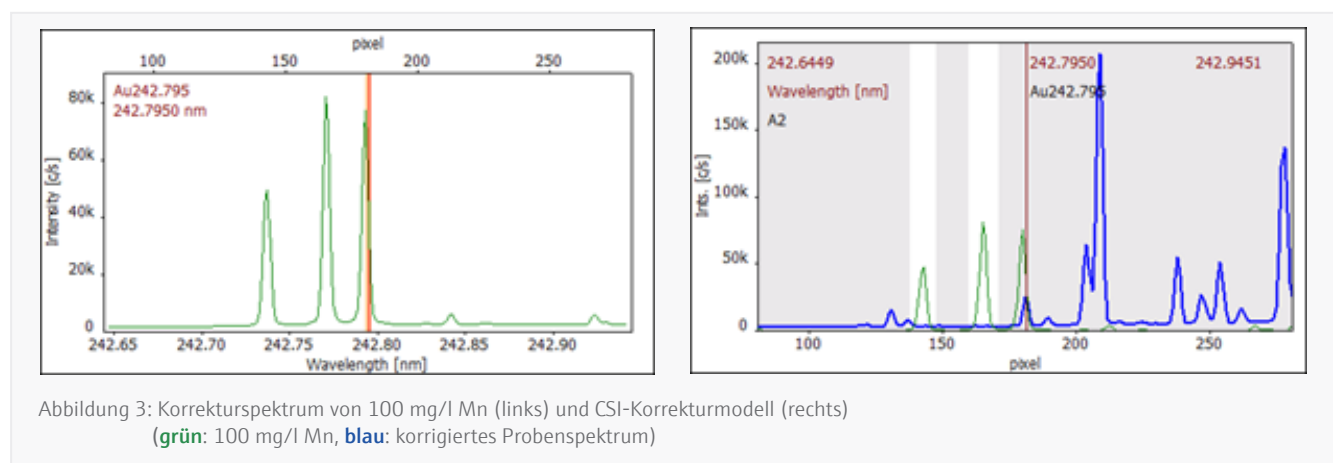
Ergebnisse und Diskussion

Es ist bekannt, dass die Emissionslinien von Kupfer, Eisen und anderen Metallen die analytischen Linien bestimmter Elemente stören. Insbesondere die Bestimmung von Edelmetallen und Platingruppenmetallen (PGM) wird durch solchen Matrizes beeinträchtigt. Zur Lösung dieses Problems wird in der Regel ein Matrixabgleich für die Kalibrierung empfohlen. Dazu werden reine Standards oder Referenzmaterialien benötigt, die nur eine minimale Verunreinigung für die zu bestimmenden Elemente aufweisen. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von hochauflösenden Geräten, die in der Lage sind, spektrale Störungen von der gewünschten analytischen Linie zu trennen. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen deutlich die enormen Anwendungsvorteile, die sich aus der hohen Auflösung (2 pm @ 200 nm) des PlasmaQuant 9100 Elite-Systems verglichen mit anderen Geräten mit geringerer Auflösung ergeben. Dadurch wird die Auswahl geeigneter und empfindlicher Analysenlinien für fast alle Elemente möglich. Die Plasmageometrie und die effiziente Entfernung des Plasmaschweifs unter Verwendung von Argon (das aus der Spülung des optischen Systems wiederverwendet wird) als Counter Gas führen zu der hohen Empfindlichkeit des Geräts.

Eine hochauflösende Optik und ein CCD-Detektor (charged coupled device) bieten eine hervorragende spektrale Auflösung, die eine störungsfreie Messung durch gut getrennte Linien ermöglicht. Der CCD-Detektor zeigt gleichzeitig die Intensitäten der Emissionslinien und des Hintergrunds und ermöglicht eine automatische Hintergrundkorrektur. Abgesehen von Au 242 waren alle verwendeten Emissionslinien dank der hochauflösenden Optik des PlasmaQuant 9100 Elite störungsfrei. Die direkte Linienüberlappung von Au 242 mit Mangan wurde mit dem CSI-Softwaretool korrigiert. Die Wiederfindungsraten für alle Metalle lagen im Bereich von 95 % bis 110 % und können durch die Verwendung eines internen Standards noch verbessert werden. Trotz der hohen Auflösung des Systems kann jedoch die empfindlichste Emissionslinie von Gold bei 242,795 nm in der komplexen Matrix von Elektronikschrott nicht ausreichend getrennt werden. Durch Überlagerung der Spektren eines Goldstandards und der Probe wird deutlich, dass die beiden Spektren nicht genau dieselbe Wellenlänge aufweisen und dass sich die Form der Emissionsspektren unterscheidet. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei dem Probenspektrum nicht nur um Gold handelt (siehe Abbildung 2). Mit Hilfe der in der Software implementierten Spektrenbibliothek konnte Mn bei 242,794 nm als das störende Element identifiziert werden.



Eine Spektralkorrektur wurde mit einem Spektrum des reinen Interferenten durchgeführt. Das Korrekturspektrum wurde durch Messung eines verdünnten Einzelelement-Mangan-Standards (z. B. 100 mg/l Mn) bei der spezifischen, zu korrigierenden Analyselinie erhalten. Abbildung 3 zeigt das Korrekturspektrum und das Korrekturmodell bei 242,795 nm. Durch Anwendung des CSI-Algorithmus zur Spektralkorrektur wird die hochempfindliche Goldlinie für die Quantifizierung zugänglich und verdeutlicht eindrucksvoll die hohe Leistungsfähigkeit der optischen Bauteile im Gerät.



In Tabelle 4 sind alle Ergebnisse aufgeführt. Die Nachweisbarkeit von niedrigen bis sub- $\mu\text{g/L}$ -Konzentrationen in den Messlösungen entspricht für alle untersuchten Elemente Nachweisgrenzen im sub-mg/kg-Bereich. Die Genauigkeit der Methode wurde durch Wiederfindungsmessungen von Aufstockungen (1 mg/l) zur Messlösung verifiziert. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, zeigen alle untersuchten Elemente Wiederfindungswerte von 95 bis 110 %.

Tabelle 4: Elektronikschrottprobe

Element	Linie [nm]	Massenanteil [mg/kg]	RSD ¹ [%]	NWG ² [$\mu\text{g/l}$]	NWG _m ³ [mg/kg]	Wiederfindung Aufstockung [%]
Ag	328,068	1200	2	0,07	0,014	110
Ag	338,289	1250	1	0,08	0,016	110
Au	197,744	82,6	1	2,0	0,4	101
Au	242,795	84,3	0,8	0,3	0,06	104
Pd	324,270	9,5	0,7	0,8	0,16	102
Pd	360,955	7,6	1,5	0,5	0,10	103
Pt	214,424	1	6	0,7	0,14	96
Pt	265,945	(0,6) ⁴	(14) ⁴	1,2	0,24	95

1 ... Relative Standardabweichung, erhalten aus 3 Wiederholungsmessungen pro Probe

2 ... Instrumentelle Nachweisgrenze, bestimmt im Kalibrierungsblindwert

3 ... Methodische Nachweisgrenze; bezieht sich auf ein 0,25-g-Probe in 50 ml

4 ... Wert liegt unter der Bestimmungsgrenze dieser Emissionslinie (LOQ = 3 x LOD), somit ist der RSD-Wert durch Rauschen beeinflusst

Zusammenfassung

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass das PlasmaQuant 9100 Elite gut für Elektronikschrottanwendungen geeignet ist. Die hohe Auflösung, die hohe Empfindlichkeit und die hochentwickelten Softwaretools des Geräts erlauben eine einfache Bestimmung von Edelmetallen in solchen Materialien. Die Eignung des Systems wurde durch die Verwendung zweier verschiedener Wellenlängen pro Element und durch die Bestimmung von Wiederfindungsraten nach dem Aufstocken nachgewiesen.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
PlasmaQuant 9100 Elite	818-09101-2	Hochauflösendes ICP-OES
speedwave XPERT	819-5005000-2	Mikrowellen-Druckaufschlussystem



Abbildung 6: PlasmaQuant 9100 Elite

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Telefon +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.0- Autor: FISc
de · 03/2023

© Analytik Jena | Picture © p. 1: Adobe Stock/Youril