

Herausforderung

Bestimmung von Spurenelementen in flüchtigen organischen Verbindungen, wie z.B. Benzin, mit hoher Robustheit und niedrigen Nachweisgrenzen.

Lösung

HR ICP-OES mit hervorragender Empfindlichkeit und Matrixtoleranz ermöglicht sehr niedrige Nachweisgrenzen für die Analyse von Spurenelementen in flüchtigen organischen Verbindungen

Analyse von Spurenelementen zur Spezifikation von Benzin mittels HR ICP-OES

Einleitung

Hinsichtlich ihrer Spezifikation werden flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds, VOCs) wie Benzin und Naphtha auf Spuren umweltschädlicher Elemente (z.B. Blei) und Verbindungen, die für Motoren und Turbinen potentiell schädlich sind, untersucht. Elemente wie Vanadium, Eisen, Nickel oder Silizium tragen zu Korrosionsprozessen bei und erhöhen daher das Risiko von Motor- oder Sensorausfällen in Kraftfahrzeugen oder Flugzeugen. Aufgrund der potenziellen Umweltgefährdung und des Risikos eines technischen Ausfalls durch Verunreinigungen mit Spurenelementen unterliegt deren Analyse zahlreichen Vorschriften, wie z.B. ASTM D5708, ASTM D7111, UOP389 und DIN EN 228, in denen für Elemente wie Al, As, Fe, K, Na, Ni, P, Pb, Si und V Grenzwerte im ppb-Bereich gefordert werden. Darüber hinaus wird der Wert von Erdölprodukten oft über das Vorkommen der oben genannten Spurenelemente definiert.

VOCs gehören zu den anspruchsvollsten Probenmatrizes, die mit ICP-Techniken analysiert werden. Für die Analyse von Spurenelementen im unteren $\mu\text{g}/\text{kg}$ Bereich ist ICP-MS oft die Methode der Wahl, da herkömmliche ICP-OES Instrumente aufgrund von Probenverdünnung und spektralen Interferenzen vermehrt eine mangelnde Empfindlichkeit aufweisen. Typische analytische Herausforderungen sind schlechte Kurz- und Langzeitstabilität aufgrund der hohen Flüchtigkeit der Proben, sowie ein hohes Risiko von Rußbildung durch den hohen Kohlenstoffgehalt der Proben. Die durch die Kohlenstoffmatrix hervorgerufene Emission erschwert darüber hinaus die zuverlässige Auswertung der aufgenommenen Spektren und birgt das Risiko starker spektraler Interferenzen. Herkömmliche ICP-OES Instrumente können Interferenzen auf Primärlinien vieler Analyten oftmals nicht vermeiden und erfordern daher die Nutzung von alternativen Linien mit geringerer Nachweistärke.

Durch die vertikale Plasmageometrie der V Shuttle Torch sowie die einzigartige Plasmaleistung des Hochfrequenz-Generators ist die direkte Analyse von unverdünntem Benzin in der täglichen Routine mit dem PlasmaQuant 9100 Elite möglich. Durch die Vermeidung von Rußbildung und von Memory-Effekten gehört ein häufiger Wechsel der Fackel der Vergangenheit an. Nachweisgrenzen unterhalb von 1 µg/kg für Eisen, Nickel und Vanadium überwinden die Grenzen der Nachweisstärke üblicher ICP-OES-Instrumente. Das PlasmaQuant 9100 Elite stellt somit eine praktikable Alternative zur Analyse von VOCs mittels ICP-MS-Instrumenten dar.

Kohlenstoffbasierte spektrale Interferenzen werden dank der spektralen Auflösung der hochauflösenden Optik effizient beseitigt. Weiterhin wird für die Analyse von Natrium und Kalium die Zugabe von Sauerstoff zum Plasma empfohlen. Die Robustheit der Methode wurde durch einen Langzeitstest bestätigt, in dem nur geringste Intensitätsdrifts aller Emissionslinien während der ununterbrochenen Injektion von Benzin über einen Zeitraum von 3,5 Stunden beobachtet wurden.

Materialien und Methoden

Proben und Reagenzien

Niedrigsiedendes Benzin (Straight-Run) wurde unverdünnt hinsichtlich der Konzentrationen von Al, As, Fe, Ni, Na, K, P, P, Pb, Si und V mit dem PlasmaQuant 9100 Elite analysiert.

Probenvorbereitung / Kalibrierung

Da kein hochreines Benzin als Referenz zur Herstellung einer externen Kalibrierung zur Verfügung stand, wurde eine Standardaddition durchgeführt. Metallorganische Multielement- (S-21+K, 100 ppm) und Einzelelement-Standards (As, 100 ppm) von CONOSTAN wurden zur Herstellung der Kalibrierstandards (wie in Tabelle 1 dargestellt) verwendet.

Tabelle 1: Konzentration der Kalibrierstandards für die Standardaddition

Element	Einheit	Add.Kal.1	Add.Kal.2	Add.Kal.3	Add.Kal.4	Add.Kal.5
Al, Fe, K, Na, Ni, P, Pb, Si, V	mg/kg	0,051	0,102	0,220	0,305	0,540
As	mg/kg	0,050	0,100	0,216	0,300	0,530

Geräte- und Methodenparameter

Für die Analyse wurde ein PlasmaQuant 9100 Elite mit Organik-Kit und temperierbarer Sprühkammer verwendet. Die detaillierte Systemkonfiguration ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Plasma-Konfiguration und Aufbau des Probeneintragssystem

Parameter	Spezifikation
Leistung	1600 W
Plasmagasstrom	15 ^A (16 ^B) l/min
Hilfsgasstrom	1,2 ^A (0,3 ^B) l/min
Sauerstoffgasstrom	0 ^A (0,03 ^B) l/min
Zerstäubergasstrom	0,35 l/min
Zerstäuber	0,4 ^A (0,1 ^B) mL/min konzentrischer Zerstäuber, Borosilikat
Sprühkammer	IsoMist Zyklonsprühkammer mit Tauchrohr, 50 ml, Peltierkühlung auf -14 °C
Injektor	Quarz, 1 mm; Abstand zur Spule eingestellt auf - 2 mm ^C
Äußeres Rohr/Inneres Rohr	Quarz / Quarz
Pumpschlauch	Viton (0,76 mm ID) schwarz/schwarz
Pumprate	0,1 ml/min
Spül-/ Verzögerungszeit	180 s

A Standardeinstellungen für unverdünntes Benzin

B Einstellungen für die Zugabe von Sauerstoff zum Plasma, durch die unspezifische spektrale Interferenzen aus der Benzinmatrix reduziert werden (siehe Tabelle 7).

C Abstand zwischen Injektor und Spule unterdrückt zusätzlich die Ablagerung von Kohlenstoff an der Injektorspitze (verlängert die Lebensdauer der Fackel); nicht anwendbar bei Sauerstoffzugabe. Zu beachten ist, dass für eine Änderung der Plasmabedingungen nicht erforderlich ist, das Plasma abzuschalten.

Tabelle 3: Überblick über methodenspezifische Evaluierungsparameter

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Integrations-modus	Messzeit [s]	Auswertung			
					Pixelanzahl	Untergrund-korrektur	Polynom	Korrektur
Al	396,152	axial	peak	10	3	ABC ²	auto	-
As	188,979	axial	peak	10	3	ABC	auto	-
Fe	259,940	axial	peak	10	3	ABC	auto	-
K	766,491 ¹	axial	peak	10	3	ABC	auto	-
Na	589,592 ¹	axial	peak	10	3	ABC	auto	-
Ni	221,648	axial	peak	10	3	ABC	auto	-
P	213,618	axial	peak	10	3	ABC	auto	-
Pb	220,353	axial	peak	10	3	ABC	auto	-
Si	251,611	axial	peak	10	3	ABC	auto	-
V	309,311	axial	peak	10	3	ABC	auto	-

1 gemessen mit Zugabe von Sauerstoff zum Plasma

2 automatische Basislinienkorrektur

Ergebnisse und Diskussion

Der Einsatz eines hochauflösenden ICP-OES ermöglicht die interferenzfreie Analyse von Spurenelementen, wie in Tabelle 4 dargestellt. Bei der Mehrzahl der analysierten Spurenelemente in flüchtigen organischen Verbindungen wurden keine Interferenzen durch die Probenmatrix oder andere Elemente festgestellt. Die Untersuchung ergab für alle analysierten Elemente herausragende matrixspezifische Nachweisgrenzen im unteren ppb-Bereich (<5 µg/kg).

Tabelle 4: Übersicht über die Ergebnisse der Benzinprobe

Element	Linie [nm]	Gehalt [µg/kg]	Konfidenzintervall	Matrixspezifische Nachweisgrenzen [µg/kg]
Al	396,152	284,4	± 7,8	1,83
As	188,979	21,6	±5,8	2,72
Fe	259,940	7,1	±5,7	0,45
K	766,491 ¹	< Nachweisgrenze	< Nachweisgrenze	0,76
Na	589,592 ¹	99,2	± 10,4	4,28
Ni	221,648	8,2	± 5,6	0,43
P	213,618	97	± 17,9	2,89
Pb	220,353	33,1	± 6,5	1,83
Si	251,611	77,5	± 5,7	0,56
V	309,311	24,6	± 5,6	0,38

1 gemessen mit Zugabe von Sauerstoff zum Plasma

Methodenvalidierung und Langzeitstabilität wurden durch die Bestimmung der Wiederfindung eines QC Standards (Add.Kal 3) über einen Zeitraum von 3,5 Stunden untersucht. Dabei wurden Wiederfindungsraten zwischen 97% und 107% bei einer relativen Standardabweichung von kleiner als 1,5% beobachtet. Außer bei Natrium und Kalium wurden diese Ergebnisse ohne Zugabe von Sauerstoff zum Plasma erzielt. Dies belegt die hervorragende Plasmastabilität des PlasmaQuant 9100 Elite bei hochflüchtigen Probenmatrizes. Die detaillierten Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse der Langzeitmessung über 3,5 Stunden mit minimalem Drift (97 bis 103%).

Tabelle 5: Übersicht über die Ergebnisse des Langzeittests mit der Benzinmatrix (Add.Kal.3)

Element	Nach 30 Min ¹		Nach 2 Stunden ³		Nach 3,5 Stunden ⁴	
	RSD [%] ²	Wiederfindung [%]	RSD [%]	Wiederfindung [%]	RSD [%]	Wiederfindung [%]
Al	0,56	97,3	0,46	105	1,26	102
As	0,53	102	0,43	101	0,90	101
Fe	0,02	101	0,38	102	0,17	102
K	0,71	104 ⁵	0,72	104 ⁵	1,33	102 ⁵
Na	0,46	102 ⁵	1,32	101 ⁵	0,20	99,9 ⁵
Ni	0,34	98,4	0,44	98,9	0,17	98,9
P	2,25	103	1,46	103	0,21	107
Pb	0,37	101	0,65	101	0,73	99,7
Si	0,52	99,3	0,38	98,2	0,52	98,4
V	0,20	101	0,46	101	0,30	102

1 Die Ergebnisse wurden nach 30 Minuten kontinuierlicher Aspiration von unverdünntem Benzin gewonnen (einschließlich Aufwärmung und Kalibrierung)

2 RSD-Werte aus drei Replikatmessungen

3 Die Ergebnisse wurden nach 2 Stunden kontinuierlichem Eintrag von unverdünntem Benzin gewonnen.

4 Die Ergebnisse wurden nach 3,5 Stunden kontinuierlichem Eintrag von unverdünntem Benzin gewonnen.

5 Gemessen mit Zugabe von Sauerstoff zum Plasma

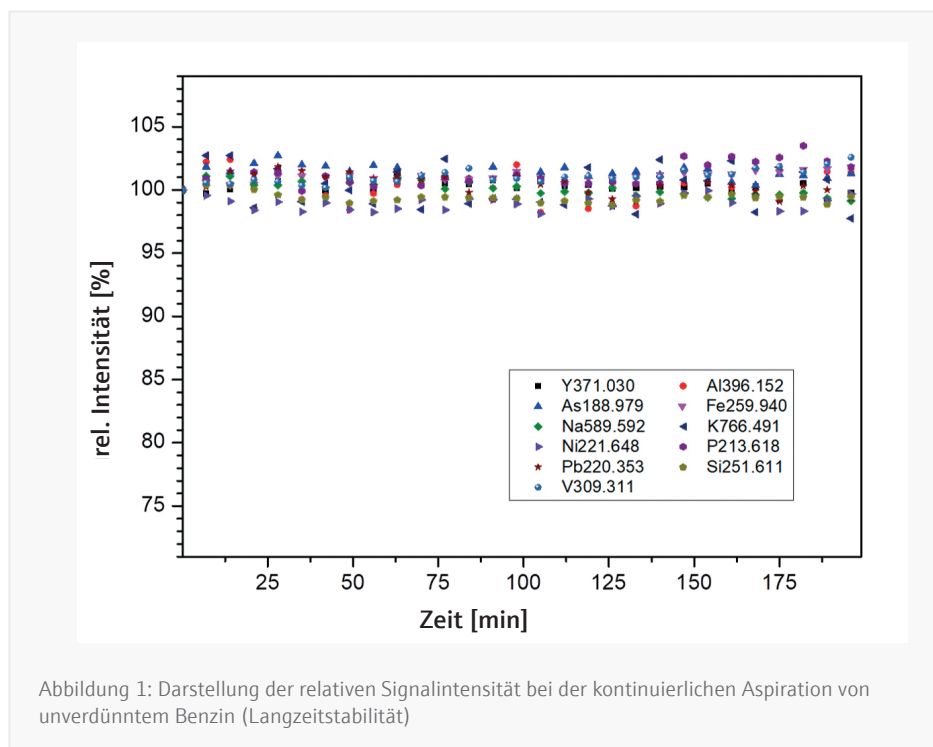
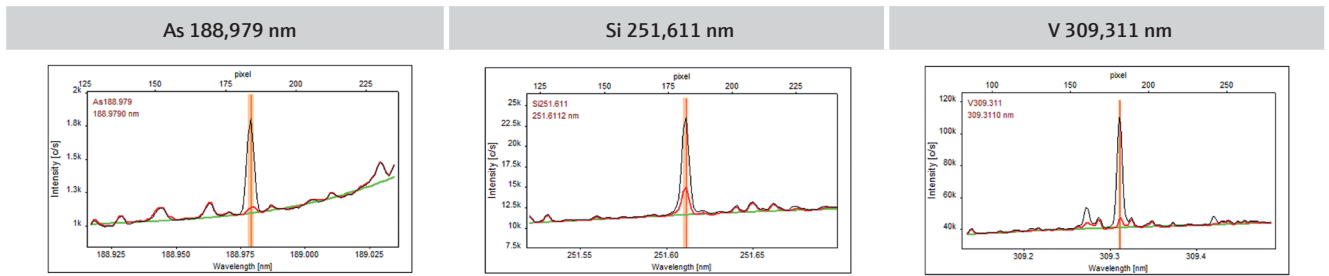


Abbildung 1: Darstellung der relativen Signalintensität bei der kontinuierlichen Aspiration von unverdünntem Benzin (Langzeitstabilität)

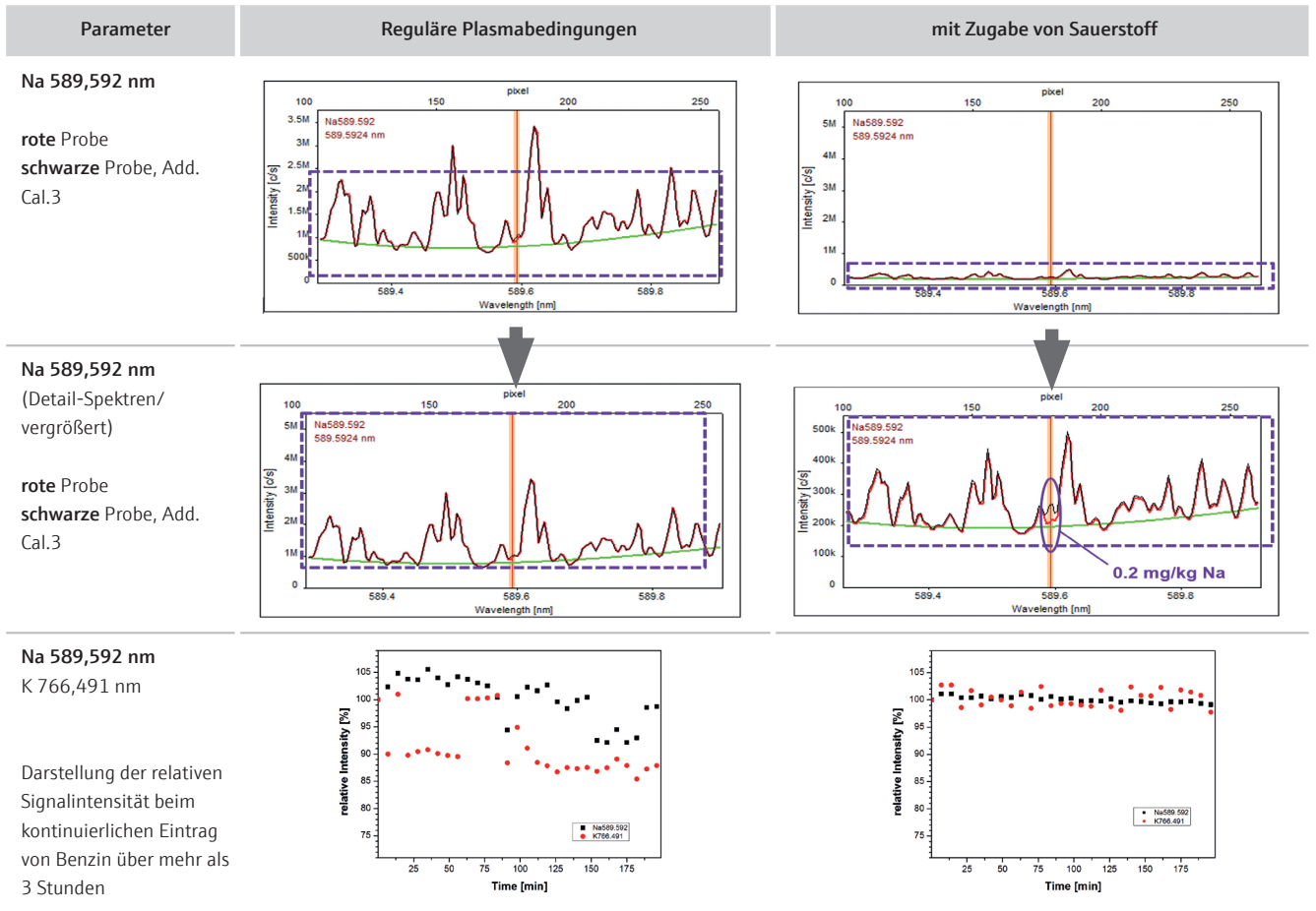
Die interferenzfreie Detektion von Elementen anhand ihrer empfindlichsten Emissionslinien, z.B. As 188,979; Si 251,611; V 309,311; Pb 220,353 ermöglicht außergewöhnlich niedrige, matrixspezifische Nachweisgrenzen im ppt bis ppb- Bereich (z.B. 0,38 µg/kg für Vanadium). Eine Auswahl an hochaufgelösten Emissionsspektren einschließlich der angewandten automatischen Untergrundkorrektur (Automatic Background Correction, ABC) ist in Tabelle 6 veranschaulicht.

Tabelle 6: Hochaufgelöste Spektren für unverdünntes Benzin (rot), Add.Kal.3 (schwarz) und ABC (grün)



Lediglich für die Analyse von Natrium und Kalium war die Zugabe von Sauerstoff zum Plasma erforderlich, um Interferenzen durch unspezifische kohlenstoff-induzierte Emissionen zu vermeiden. Bei normalen Plasmabedingungen führten unspezifische spektrale Interferenzen aus der Benzinmatrix zu einem Signal von etwa 3,5 Millionen Counts in unmittelbarer spektraler Nähe zu Na 589,592 (Tabelle 7, oben, links). Das Natriumsignal kann nicht vom Signal der Benzinmatrix (Tabelle 7, Mitte, links) aufgelöst werden, was zu einem signifikanten Liniendrift von Na 589,592 während der kontinuierlichen Injektion (Tabelle 7, unten, links) und damit zu einer falschen Quantifizierung führt. Durch die Zugabe von Sauerstoff werden unspezifische spektrale Interferenzen um ca. 90 % reduziert (Tabelle 7, oben, rechts), was einen Nachweis von Natrium mit guter Reproduzierbarkeit (Tabelle 7, Mitte, rechts) ermöglicht. Da es nun bei dem kontinuierlichen Eintrag von unverdünntem Benzin kaum zu einem Liniendrift von Na 589,592 (Tabelle 7, unten, rechts) kommt, ist eine hohe Genauigkeit der Spurenanalyse gewährleistet. Die Zugabe von Sauerstoff verbessert die matrixspezifischen Nachweisgrenzen weiter von 8,0 auf 4,3 µg/kg (Natrium) bzw. von 4,0 auf 0,76 µg/kg (Kalium).

Tabelle 7: Auswirkungen der Zugabe von Sauerstoff auf Signalintensität, spektrale Interferenzen und Langzeitsignalstabilität von Natrium und Kalium bei unverdünntem Benzin



Zusammenfassung

Die Analyse von Spurenelementen in flüchtigen organischen Verbindungen wie Naphtha oder Benzin stellt eine der anspruchsvollsten Aufgaben für ICP-Techniken dar. Die hohe Flüchtigkeit der Proben führt oft zu instabilen Plasmabedingungen, was einen starken Signaldrift und eine mangelhafte Präzision der erzielten Ergebnisse zur Folge hat. Bei konventionellen ICP-OES-Instrumenten ist eine Verdünnung in weniger flüchtigen Lösungsmitteln oder eine geänderte Plasmagaszusammensetzung erforderlich. Dank des Hochfrequenz-Generators in Kombination mit der vertikalen Fackelausrichtung der V Shuttle Torch kann das PlasmaQuant 9100 Elite unverdünnte VOCs mit großer Präzision und Langzeitstabilität messen.

Die hohe Auflösung des PlasmaQuant 9100 Elite kann spektrale Interferenzen auflösen, die durch die Kohlenstoffmatrix hervorgerufen werden. Durch die Verwendung der empfindlichsten Linien für die meisten Analyten und die Möglichkeit VOCs unverdünnt zu analysieren, werden Nachweisgrenzen im ppt- bis ppb Bereich sowie eine hohe Langzeitstabilität erreicht. Damit hebt sich das PlasmaQuant 9100 Elite von herkömmlichen ICP-OES-Instrumenten ab und bietet eine praktikable Alternative zu ICP-MS-Instrumenten.

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