



Herausforderung

Vermeidung von Grenzwert-überschreitungen für Gesamtschwefel (TS) durch positive Querempfindlichkeit von NO auf die UV-Fluoreszenztechnik

Lösung

Eliminierung von störenden N-Verbindungen durch Kalt-Plasma-Ionisation (MPO-Technologie)

Bestimmung des Schwefelgehalts von Kraftstoffen – UV-Fluoreszenzverfahren nach EN ISO 20846 – Strategien bei Störungen durch stickstoffhaltige Cetan-Improver

Einleitung

Unabhängig davon, ob ein Motorkraftstoff auf klassischem Wege, durch Raffination von Rohöl, durch Hydrierung von Kohle, Fermentation stärkehaltiger Biomasse oder Umesterung von Pflanzenölen hergestellt wurde – am Ende müssen seine Gebrauchseigenschaften den Spezifikationen entsprechen. Um dies zu gewährleisten werden dem Kraftstoff verschiedenste leistungssteigernde Additive zugesetzt, darunter auch die Cetan-Improver, auch als Zündverbesserer bekannt. Sie sollen die Zündfähigkeit (Cetanzahl) des Kraftstoffs erhöhen. Als besonders geeignet gelten Stickstoffverbindungen, wie z. B. Amylnitrat, Cyclohexylnitrit, Triethylenglykoldinitrat oder 2-Ethyl-Hxylnitrat (2-EHN). Neben der positiven Wirkung auf die Zündeigenschaften führen diese Substanzen auch zu einem merklich erhöhten Stickstoffgehalt im Endprodukt. Dies ist ein gravierendes Problem, da bestimmte Stickstoffverbindungen zu falschen Ergebnissen bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes mittels UV-Fluoreszenz führen. Dieser Zusammenhang ist auch als positive Querempfindlichkeit bekannt. Zum besseren Verständnis hier ein Beispiel: Enthält ein Kraftstoff bereits einen erhöhten Gehalt an Schwefelverbindungen, nahe dem gesetzlichen Grenzwert von 10 ppm (ASTM D4814, D6751//DIN EN 590, DIN EN 14214), verursacht die Gegenwart eines N-haltigen Cetan-Improvers bei der TS-Bestimmung falsche, zu hohe, Ergebnisse und damit eine Überschreitung dieses Grenzwertes. Da der Kraftstoff nicht mehr den gesetzlichen Anforderungen entspricht, wird eine kostspielige Nachbehandlung erforderlich. Dieser Aufwand kann jedoch vermieden werden, wenn eine UV-Fluoreszenz-Detektion verwendet wird, die es ermöglicht, zwischen „echtem“ Schwefel und Stickstoffstörung zu unterscheiden.

Die Mikroplasma-Optimierung (MPO), eine patentierte Technik, die als Erweiterung der klassischen UV-Fluoreszenz entwickelt wurde, garantiert zuverlässige Ergebnisse innerhalb kürzester Zeit. Dafür wandelt sie die störenden NO-Moleküle in unschädliche Spezies um. Zusätzliche Hilfsstoffe wie Katalysatoren, oder messzeitverlängernde Techniken zur Matrixabtrennung durch einen Trap-and-Release-Schritt sind nicht erforderlich.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

Es wurden verschiedene flüssige Kraftstoffe, Diesel und Benzin, mit und ohne N-haltige Additive, sowie jeweils ein Standard für die Schwefel- und ein Standard für die Stickstoffbestimmung analysiert.

Probenvorbereitung

Bei den Proben handelt es sich um leichtflüchtige, niederviskose Flüssigkeiten. Sie wurden direkt, ohne eine Vorbehandlung, untersucht.

Kalibrierung

Vor der Durchführung der Analysen wurde das Gerät mit flüssigen Standardlösungen auf Basis von Dibenzothiophen (S) in Isooktan kalibriert.

Geräteparameter

Die Kraftstoffe und Standardlösungen wurden mit einem Schwefelanalysator des Typs compEActS^{MPO} mit integriertem HiPerSens UV-Fluoreszenz-Detektor vermessen. Er ist mit der patentierten MPO-Technik ausgestattet. Sie ermöglicht, auch in Gegenwart erhöhter Stickstoffgehalte eine korrekte Schwefelbestimmung.

Die Probenaufgabe erfolgte vollautomatisiert mittels LS 2 Flüssigprobengeber, durch die direkte Injektion in das vertikal angeordnete Verbrennungsrohr. Der quantitative Probenaufschluss fand bei 1.050 °C in einem zweiphasigen Prozess statt. Damit dieser schnell und matrixunabhängig ablaufen kann, wird ein Zweikammer-Verbrennungsrohr verwendet. Dank des ausgeklügelten Prozessgas-Managements können leichtflüchtige Probenkomponenten schnell und sicher in einer reinen, Inertgasatmosphäre verdampfen. Schwerere Komponenten hingegen werden schnell und kontrolliert an der großen, aktiven Oberfläche des Pyrolyzers zersetzt. Auf diese Weise gelangen in der ersten Prozessphase nur gasförmige Komponenten in die Verbrennungskammer. In der zweiten Prozessphase werden gebildete Pyrolyseprodukte und schwerere Probenbestandteile, die vom Pyrolyzer zurückgehalten wurden, in reinem Sauerstoff quantitativ umgesetzt.

Bevor die Verbrennungsgase in den Detektor gelangen, werden sie gereinigt und getrocknet. Danach werden im MPO-Modul des Detektors die störenden Stickstoffverbindungen durch kalte Ionisation in einem leistungsstarken Plasma entfernt. Das verbleibende SO₂ wird mit Hilfe der UV-Fluoreszenz nachgewiesen.

Methodenparameter

Für die Durchführung der Messungen im vertikalen Betriebsmodus wurde eine Standardmethode der Methodenbibliothek verwendet. Für alle untersuchten Proben und Standardlösungen wurden als Dosiervolumen 10 µl verwendet. Die Parameter für die Probenaufgabe, die Verbrennung und die Detektion sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Prozessparameter

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1.050 °C
Nachverbrennung	60 s
Ar-Fluss (Verdampfungsphase)	100 ml/min
O ₂ -Hauptfluss	200 ml/min
O ₂ -Fluss (Nachverbrennung)	100 ml/min
Probenahme	2 µl/s
Injektion	0,5 µl/s
Injektionsvolumen	10 µl

Tabelle 2: Detektionsparameter

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	300 s
Start	0,1 ppb
Threshold	0,11 ppb
Stabilität	7

Ergebnisse

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Proben- und Standard-Messungen zusammengefasst. Sie sind Mittelwerte aus jeweils drei Wiederholungsmessungen.

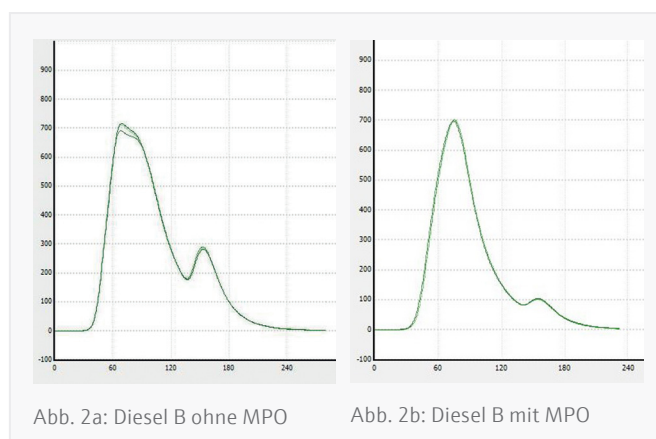
Tabelle 3: Ergebnisse der Schwefelbestimmung mit und ohne Verwendung der MPO-Technik

Probe	TS ± RSD Messung mit MPO	TS ± RSD Messung ohne MPO	TN *
Diesel A	6,2 ppm ± 1,12 %	6,7 ppm ± 2,06 %	26 ppm
Diesel B	9,8 ppm ± 1,17 %	10,6 ppm ± 0,22 %	75 ppm
FAM Normalbenzin	93,8 ppb ± 7,91 %	94,1 ppb ± 7,82 %	363 ppb
Benzin	969 ppb ± 2,17 %	973 ppb ± 2,69 %	1,60 ppm
5 ppm S-Standard	5,03 ppm ± 2,38 %	4,99 ppm ± 1,23 %	n.a.
100 ppm N-Standard	0,02 ppm ± 4,55 %	1,03 ppm ± 1,67 %	100 ppm

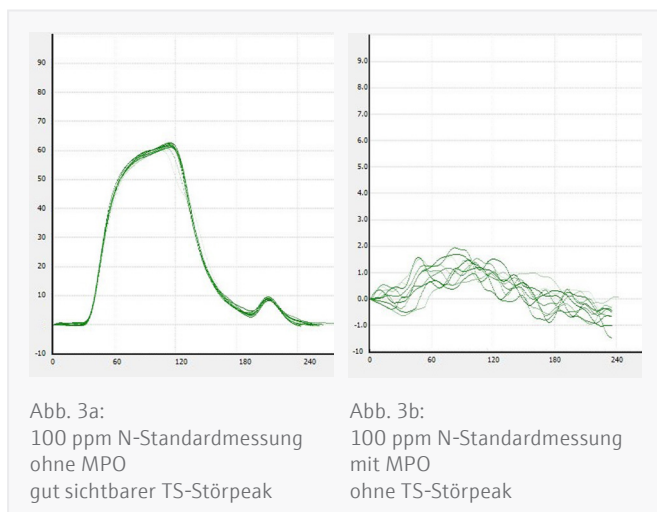
* TN-Gehalt mittels Elementaranalyse (CLD) bestimmt

Aufgrund der matrixoptimierten Verbrennung ist dies ausreichend, um Ergebnisse mit maximal 3 % RSD zu erzielen. Dies wirkt sich deutlich auf die Probenbearbeitungszeit aus und ermöglicht so einen hohen Probendurchsatz. Die Leistungsfähigkeit des Analysators wurde durch die Messung eines TS-Standardmaterials mit bekannter Konzentration validiert.

Typische Messkurven für die beiden angewandten Techniken sind beispielhaft für die Probe Diesel B und den 100 ppm N-Standard in den Abbildungen 2a-b und 3a-b dargestellt.



Messzeiten von ~ 3 Minuten, unabhängig von der analysierten Probe, und der nachweisstarke HiPerSens Detektor, der selbst bei kleinsten Injektionsvolumina verlässliche Ergebnisse liefert, ermöglichen eine noch schnellere Abarbeitung von Proben.



Die Analysekurven des schwefelfreien 100 ppm N-Standards in Abbildung 3a und b belegen eindrucksvoll die Wirksamkeit der MPO-Technik als wertvolles Hilfsmittel zur NO-interferenzfreien Bestimmung von Schwefelgehalten in der Kraftstoffanalytik.

Zusammenfassung

Der speziell für die Kraftstoffanalytik entwickelte compEAct S^{MPO} ermöglicht die schnelle und störungsfreie Bestimmung von Schwefelgehalten in Gegenwart von stickstoffhaltigen Additiven. Die zuverlässige und direkte Analyse von anspruchsvollen Matrices vereinfacht die Routineanalytik. Durch die Verwendung eines automatischen Probenaufgabesystems lässt sich ein hoher Probendurchsatz erreichen.

Der weite Arbeitsbereich und die Nachweisstärke des HiPerSens-Detektors machen eine Probenvorbehandlung, z. B. die Verdünnung höher konzentrierter Proben oder die Anreicherung von Ultraspuren durch Trap-and-Release-Technik, überflüssig. Dadurch reduziert sich das Risiko von Bedienfehlern und die Bearbeitungszeit einer Probe erheblich.

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und richtig; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Andere Dokumente können dieses Dokument ersetzen, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.