



Herausforderung

Die Analyse flüchtiger organischer Lösemittel ist oft beeinträchtigt durch Plasmadestabilisierung, Signaldrift aufgrund von Konus-Verstopfung und polyatomaren Interferenzen auf Kohlenstoffbasis.

Lösung

Das PlasmaQuant MS mit gekühlter Sprühkammer, Nitrox-Gaszufuhr und Wasserstoff als Reaktionsgas ermöglicht eine robuste, präzise und akkurate Spurenanalytik organischer Lösemittel.

Bestimmung von Element-Verunreinigungen in Naphtha mittels ICP-MS nach ASTM D8110-17

Einleitung

Naphtha ist eine Erdölfraction aus C5-C12-Kohlenwasserstoffen, welche Ausgangspunkt für die Herstellung von Benzin sowie einer Vielzahl petrochemischer Produkte wie Ethylen, Propylen oder p-Xylol ist. Die Überwachung von Metallspuren in Naphtha ist aus verschiedenen Gründen wichtig^[1]. Während der Raffination muss die Freisetzung von toxischen Metallen wie Blei, Quecksilber und Arsen überwacht und minimiert werden, da sie umweltschädlich sind. Bei der Herstellung von Kraftstoffen kann das Vorhandensein von Metallen wie Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium zu harten Ablagerungen und dadurch zu einem höheren Verschleiß an den Motorkomponenten führen. Bei industriellen Crack-Prozessen wirkt Nickel als Katalysatorgift, während Vanadium Korrosionsschäden verursacht.

Für die Analyse von kleinsten Verunreinigungen in Naphtha sind niedrigste Nachweisgrenzen erforderlich, was die ICP-MS zur Technik der Wahl macht. Aufgrund der komplexen Beschaffenheit von Naphtha erfordert die Analyse mittels ICP-MS jedoch besondere Aufmerksamkeit, um die Bildung von Kohlenstoffablagerungen im Interface zu minimieren sowie Instabilitäten oder das vollständige Erlöschen des Plasmas, bedingt durch die Überladung mit organischen Dämpfen, zu verhindern. Kohlenstoffmatrix- und Plasma-bedingte polyatomare Interferenzen müssen ebenfalls berücksichtigt und eliminiert werden.

Diese Applikationsschrift zeigt die Leistungsfähigkeit des PlasmaQuant MS und seine unerreichte Toleranz gegenüber organischen Lösemitteln, die die Routineanalyse von leichtflüchtigen organischen Lösemitteln gemäß ASTM D8110-17 ermöglichen und dabei die Anforderungen an Richtigkeit und Plasmastabilität übertreffen^[2].

Materialien und Methoden

Proben und Reagenzien

Es wurden vier Naphtha-Proben gemessen. Eine Leicht- bzw. Mitteldestillat-Petroleumprobe wurden vor der Analyse verdünnt. Hierzu wurde eine Portion (ca. 1 g) der gründlich homogenisierten Probe eingewogen und im Verhältnis 1:10 über die Einwaage mit n-Hexan (für die organische Spurenanalyse UniSolv®, Merck) verdünnt. Jedes andere geeignete Lösemittel, wie beispielsweise o-Xylol, kann ebenfalls verwendet werden.

Die Stammlösungen der Multielement-Standards wurden aus metallorganischen Multi- und Einzelement-Standards und As- und Hg-organischen Standards in n-Hexan hergestellt. Daraus wurden für die Ziel-Elemente vier Multielement-Kalibrierstandards für den Bereich von 0,5 - 10 ng/g durch Einwiegen hergestellt.

Die Verdünnungslösung wurde als Blindwert für die Kalibrierung verwendet. Allen Lösungen wurde Yttrium (25 ng/g) als interner Standard zugesetzt, um Schwankungen in der Effizienz von Probenzuführung und Element-Ionisation im Plasma auszugleichen. Das Probenaufgabesystem wurde zwischen den verschiedenen Proben mit n-Hexan gespült.

Pb wurde aus seinen drei Hauptisotopen (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) gemittelt, um mögliche Schwankungen der relativen Häufigkeiten der einzelnen Isotope in den Proben und Standards zu berücksichtigen.

Kalibrierung

Für die quantitative Bestimmung von Spurenelementen in Naphtha gemäß ASTM D8110-17 sind mindestens drei Kalibrierstandards und ein Blindwert für die externe Kalibrierung erforderlich. Die so erzeugte Kalibrierung muss einen Korrelationskoeffizienten (r^2) von $\geq 0,995$ aufweisen. Abbildung 1a und 1b zeigen die Kalibriergeraden und Kalibrierdaten ausgewählter Elemente. Alle gemessenen Elemente erfüllen das Kriterium für die Kalibriergenauigkeit ($r^2 > 0,997$).

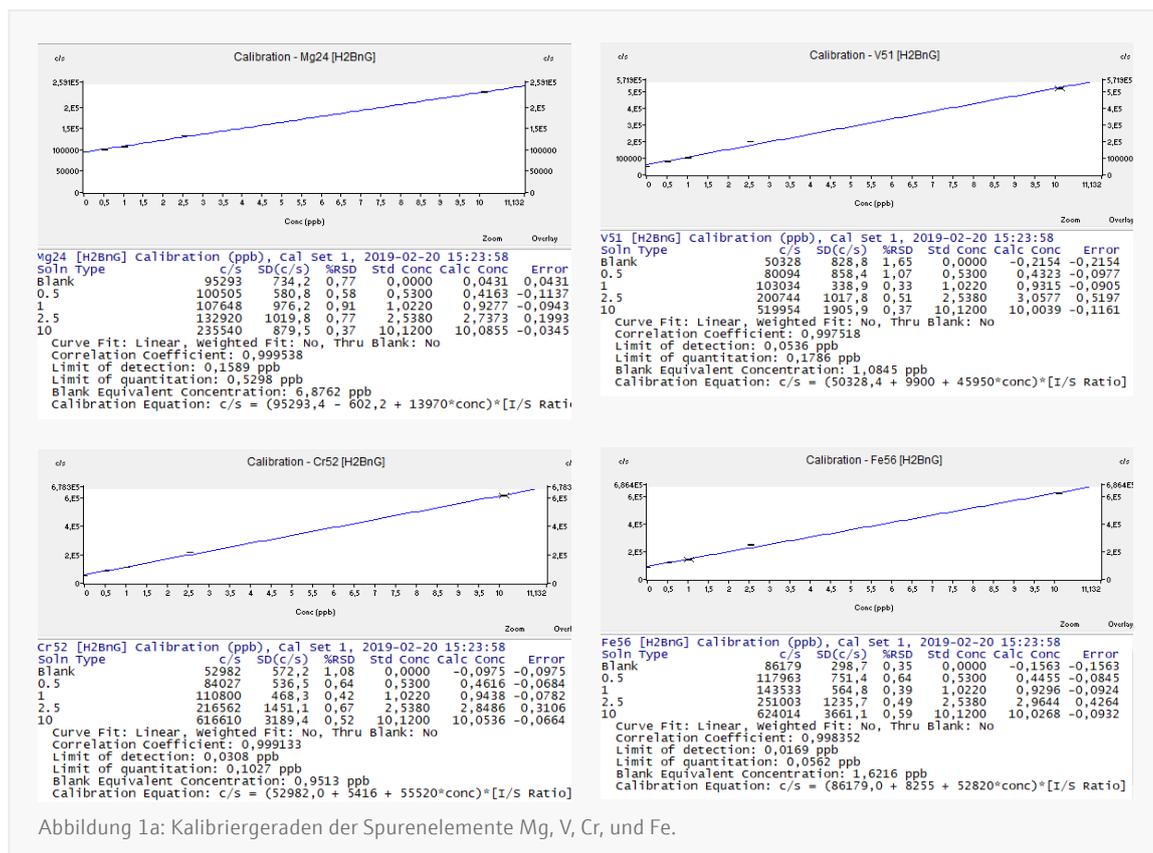


Abbildung 1a: Kalibriergeraden der Spurenelemente Mg, V, Cr, und Fe.

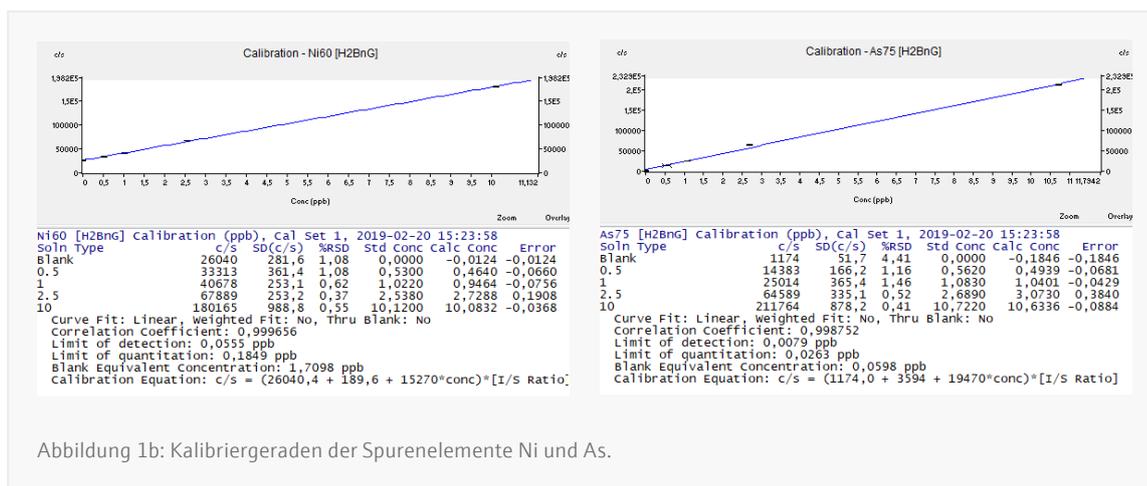


Abbildung 1b: Kalibriergeraden der Spurenelemente Ni und As.

Geräteparameter

Alle analytischen Arbeiten wurden am PlasmaQuant MS mit einer optimierten Konfiguration des Probenaufgabesystems durchgeführt, um dem hohen Organik-Gehalt und der Flüchtigkeit der Proben Rechnung zu tragen. Die Naphtha-Proben wurden mittels Selbstansaugung direkt dem ICP-MS-System zugeführt. Ein MicroMist™ -Zerstäuber (0,4 ml/min) war an eine Sprühkammer angeschlossen, die durch einen schwarz/schwarzen Viton® -Pumpschlauch mit einer Peristaltikpumpe mit 30 U/min entleert wurde. Um die Lösemittel-Last für das Plasma zu minimieren, wurde eine Plasma-Fackel mit 1,5-mm-Injektor verwendet. Eine auf -10 °C gekühlte Sprühkammer des Typs Scott und die Option zur Aerosol-Verdünnung wurden zur Stabilisierung des Plasmas während aller Messungen verwendet. Sauerstoff wurde mittels Nitrox-Gaszubehör über den Hilfsgasstrom ins Plasma eingeleitet, um die Ablagerung von nicht ionisiertem Kohlenstoff an den Interface-Konen zu verhindern. Der Sauerstofffluss wurde in Bezug auf die Kohlenstoffkettenlänge der Matrix optimiert, da beide direkt miteinander korrelieren. Zu beachten ist dabei, dass eine übermäßige Zugabe von Sauerstoff die Bildung von Oxiden, insbesondere bei leicht ionisierbaren Elementen, fördern kann. Wegen der korrosiven Bedingungen, die durch die Zugabe von Sauerstoff entsteht, wurden Konen mit Pt-Spitze verwendet. Kohlenstoffbasierte polyatomare Störungen wurden mit Wasserstoff als Reaktionsgas mit Hilfe der integrierten Kollisions- und Reaktionszelle (iCRC) eliminiert. Die BOOST-Option (Skimmer-Vorspannung) wurde verwendet, um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern und damit niedrigere Nachweisgrenzen erreichen zu können. Tabelle 1 zeigt die Geräteeinstellungen und die verwendeten Methodenparameter.

Tabelle 1: PlasmaQuant MS Einstellungen und Methodenparameter für die Analyse von Naphtha

Parameter	Einstellung	Parameter	Einstellung
Plasma-Gasfluss	10,5 l/min	Pumprate (Ablauf Sprühkammer)	30 rpm, black/black Viton® Pumpschlauch
Hilfsgasfluss	1,50 l/min	Stabilisierungszeit	20 s
Mantel-Gasfluss	0,50 l/min	iCRC-Gas, -Fluss	H ₂ – 200 ml/min
Zerstäuber- Gasfluss	0,40 l/min	Nitrox	O ₂ – 180 ml/min
Plasmaleistung	1,30 kW	Skimmer Bias (BOOST)	10 V
Zerstäuber Typ	MicroMist™ 0,4 ml/min (Quarz konzentrisch)	Verweilzeit	20 ms
Konus	Platin	Scan-Modus	Peak hopping, 1 pt/Peak
Fackel	Fassel-Torch mit 1,5 mm Injektor	Anzahl Scans/Replikat	25
Spray-Kammer Typ und Temperatur	Glas, Scott mit Peltier-Kühler, -10 °C	Anzahl Replikate/Probe	5
Probenaufgabe	Selbstansaugung	Gesamt-Messdauer	140 s

Ergebnisse und Diskussion

Nachweisgrenzen

Die ICP-MS-Nachweisgrenzen für alle interessierenden Elemente wurden wie folgt bestimmt: Eine Blindwert-Lösung mit internem Standard wurde hergestellt, versiegelt und gut gemischt. Sieben aufeinanderfolgende Analysen dieser Lösung wurden unter den gleichen Bedingungen wie für die Kalibrierstandards durchgeführt. Die methodische Nachweisgrenze (MNG) berechnet sich:

$$MNG=(t) \times (s) \times (d)$$

mit:

t = Student's t-Wert für 99 % Vertrauensintervall und n-1 Freiheitsgrade (t = 3,14 für sieben Wiederholmessungen)

s = Standardabweichung der Wiederholmessungen

d = Verdünnungsfaktor, verwendet für alle Proben (10). Tabelle 2 zeigt typische MNG's in ng/g.

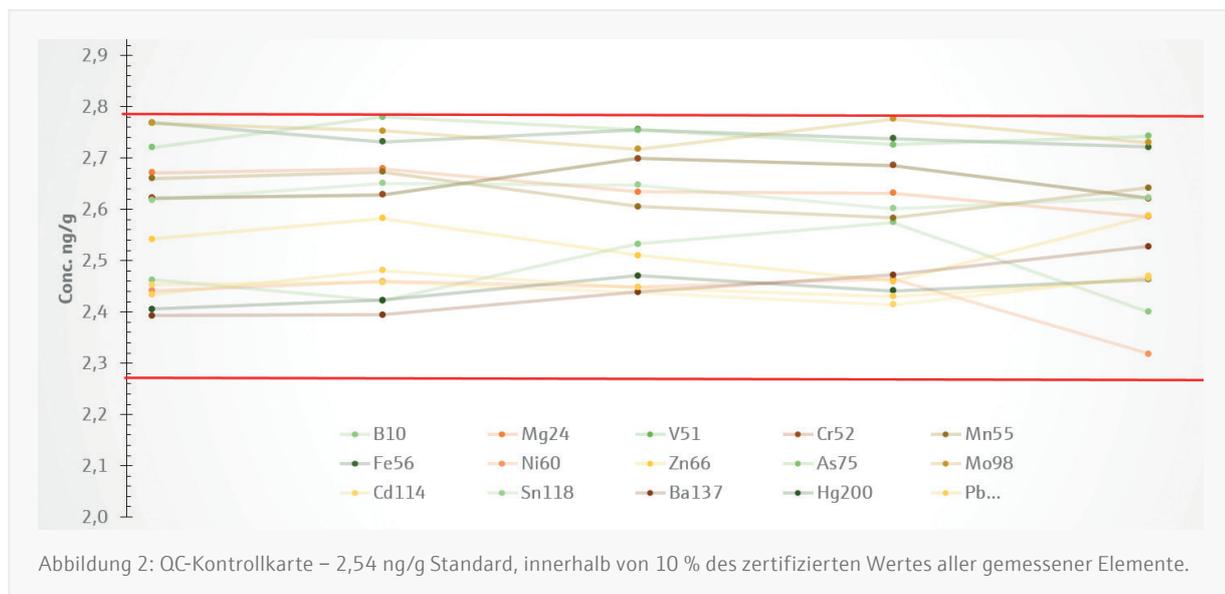
Tabelle 2: Nachweisgrenzen der Methode für das Lösemittel (Blindwert), in ng/g.

Isotop	MNG	Isotop	MNG	Isotop	MNG	Isotop	MNG
¹⁰ B	3,3	⁵² Cr	0,03	⁶⁶ Zn	0,30	¹¹⁸ Sn	0,02
²⁴ Mg	1,1	⁵⁵ Mn	0,09	⁷⁵ As	0,06	¹³⁷ Ba	0,04
⁴⁹ Ti	1,3	⁵⁶ Fe	0,25	⁹⁸ Mo	0,02	²⁰⁰ Hg	0,04
⁵¹ V	0,11	⁶⁰ Ni	0,65	¹¹⁴ Cd	0,01	²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb	0,01

Kontrollstandard – QC

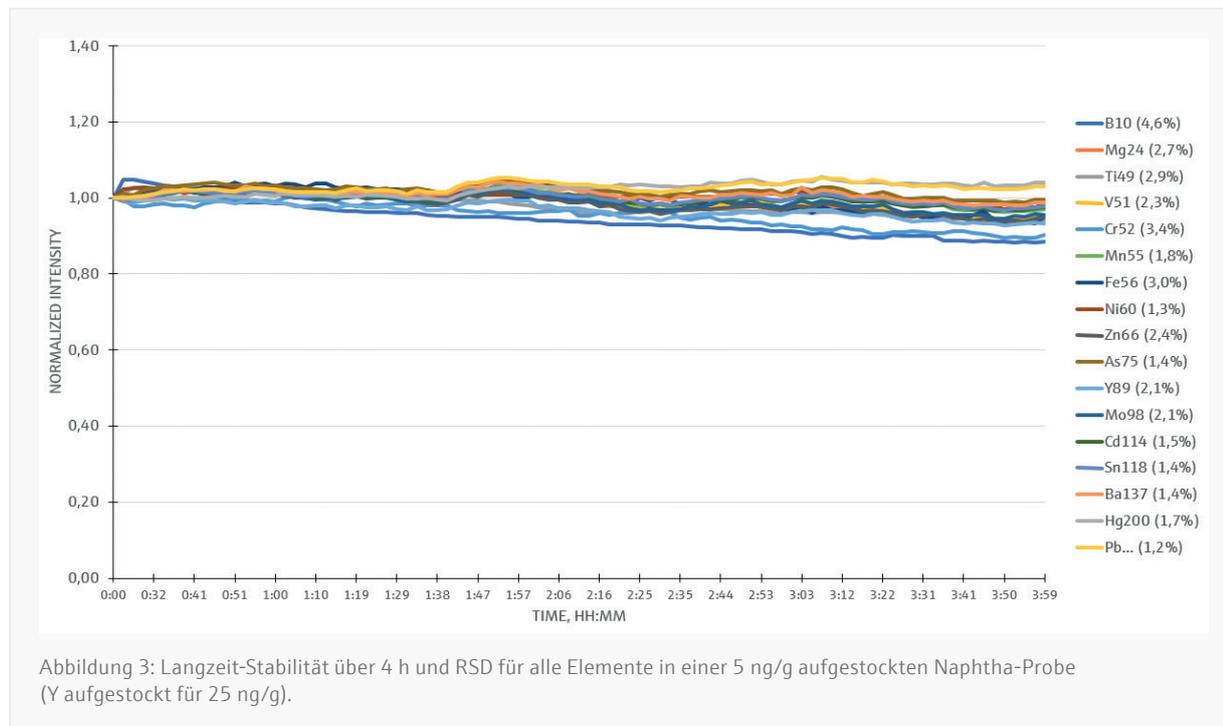
Zu Beginn der Analyse jeder Probencharge wurde eine Kalibrierung durchgeführt. Ein Kontrollstandard (QC - 2,54 ng/g) wurde verwendet, um zu prüfen, ob die erhaltenen Ergebnisse für alle untersuchten Elemente innerhalb eines tolerierbaren Fehlers von 10 % der erwarteten Konzentration liegen. Dieses Vorgehen wurde nach jeweils 10 Proben wiederholt. Zwischen den Messungen der Standards wurde mithilfe der Blindwert-Lösung gespült. Nach Messung des höchst-konzentrierten Kalibrierstandards wurden die Signalstärken der untersuchten Elemente in drei aufeinanderfolgenden Blindwert-Messungen überprüft, bevor die nächsten Proben analysiert wurden, um eine Kreuzkontamination zu verhindern.

Abbildung 2 zeigt die Stabilität über die Zeit für den Kontrollstandard QC - 2,54 ng/g.



Stabilität des internen Standards

Abbildung 3 zeigt die Stabilität der Methode anhand der Überwachung der Wiederfindung der gemessenen Elemente in einer 1:10 verdünnten und mit 5 ng/g dotierten Naphtha-Probe über eine Zeitspanne von vier Stunden. Alle Elemente zeigen eine bemerkenswerte Stabilität (5 %) einschließlich der durch polyatomare Interferenzen in organischen Lösungsmitteln beeinträchtigten Isotope wie Magnesium und Chrom. Die ASTM D8110-17 erlaubt eine Schwankung des internen Standards zwischen 50 % und 150 % für jede Probe. In dieser Arbeit zeigte der interne Standard Yttrium einen Drift von 7 %.



Präzision

Die Präzision auf dem 2,5 ng/g-Niveau wurde anhand der Wiederholbarkeit gemäß ASTM D8110-17 überprüft und durch statistische Analyse der Laborergebnisse ermittelt (Tabelle 3). Darüber hinaus wurden zwei 1:10 verdünnte Naphtha-Proben als Duplikate gemessen (Tabelle 4). Die Präzision der Methode stellt eine hohe Datenqualität sicher.

Tabelle 3: Präzision der Methode im Vergleich zur in der ASTM D8110-17 berichteten Wiederholbarkeit.

Isotop	ASTM-Wiederholbarkeit 5 ng/g Niveau	Präzision dieser Studie für das 2,5 ng/g Niveau	Isotop	ASTM-Wiederholbarkeit 5 ng/g Niveau	Präzision dieser Studie für das 2,5 ng/g Niveau
¹⁰ B	Nicht berichtet	2,98	⁶⁶ Zn	Nicht berichtet	2,10
²⁴ Mg	2,5	1,42	⁷⁵ As	Nicht berichtet	0,87
⁴⁹ Ti	Nicht berichtet	5,85	⁹⁸ Mo	Nicht berichtet	0,90
⁵¹ V	Nicht berichtet	1,43	¹¹⁴ Cd	Nicht berichtet	0,87
⁵² Cr	Nicht berichtet	0,43	¹¹⁸ Sn	Nicht berichtet	0,78
⁵⁵ Mn	Nicht berichtet	1,43	¹³⁷ Ba	Nicht berichtet	2,33
⁵⁶ Fe	1,81	0,70	²⁰⁰ Hg	Nicht berichtet	1,11
⁶⁰ Ni	Nicht berichtet	2,52	²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb	3,93	0,86

Tabelle 4: Erreichte Präzision in zwei 10-fach verdünnten Naphtha-Proben-Duplikaten. Konzentration in ng/g.

Isotop	1968496	1968496 Duplikat	RSD in %	1970837	1970837 Duplikat	RSD in %
¹⁰ B	1,49	1,59	4,6	1,35	1,45	5,1
²⁴ Mg	35,5	35,3	0,4	31,7	31,1	1,5
⁴⁹ Ti	11,6	12,1	2,9	9,63	10,4	5,6
⁵¹ V	0,22	0,24	6,1	0,26	0,23	8,7
⁵² Cr	30,9	30,7	0,3	27,2	29,5	5,7
⁵⁵ Mn	0,16	0,16	0,0	0,14	0,15	4,9
⁵⁶ Fe	4,28	4,17	1,8	2,42	2,49	2,0
⁶⁰ Ni	5,5	5,02	6,5	0,83	0,89	4,9
⁶⁶ Zn	0,5	0,55	6,7	0,45	0,43	3,2
⁷⁵ As	0,24	0,24	0,0	0,15	0,15	0,0
⁹⁸ Mo	<MNG	<MNG	–	<MNG	<MNG	–
¹¹⁴ Cd	<MNG	<MNG	–	<MNG	<MNG	–
¹¹⁸ Sn	<MNG	<MNG	–	<MNG	<MNG	–
¹³⁷ Ba	<MNG	<MNG	–	<MNG	<MNG	–
²⁰⁰ Hg	0,31	0,28	7,2	0,14	0,15	4,9
²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb	0,02	0,02	0,0	0,04	0,04	0,0

Genauigkeit

Nach ASTM D8110-17 ist die Reproduzierbarkeit derzeit nicht definiert. Ein zweiter Ringversuch wird innerhalb von fünf Jahren durchgeführt werden, um hierfür genügend Daten zu erhalten. Da jedoch keine kommerziellen Referenzmaterialien für Naphtha verfügbar sind, wurde die Genauigkeit der Methode an zwei mit 10 ng/g dotierten Naphtha-Proben, 10-fach in n-Hexan verdünnt, überprüft. Tabelle 5 zeigt für alle gemessenen Elemente eine hervorragende Wiederfindung im Bereich von 90 % bis 110 %. Diese Leistung zeigt deutlich die Effizienz der iCRC-Technologie zur Entfernung polyatomarer Interferenzen selbst in organischen Lösungsmitteln mit hohem Kohlenstoffgehalt.

Tabelle 5: Wiederfindung von zwei aufgestockten 10 ng/g Naphtha-Proben. Konzentration in ng/g, 1:10 Verdünnung.

Isotop	1968779	Aufgestockt	%-Wiederfindung	1968702	Aufgestockt	%-Wiederfindung
¹⁰ B	1,16	11,8	106	0,45	11,2	108
²⁴ Mg	5,18	14,6	94	2,79	12,2	94
⁴⁹ Ti	0,65	10,3	97	0,03	9,23	92
⁵¹ V	0,40	10,3	99	<BG	8,99	90
⁵² Cr	0,01	9,06	91	<BG	9,61	96
⁵⁵ Mn	0,21	10,5	103	0,23	10,1	99
⁵⁶ Fe	2,47	12,0	95	2,92	13,6	107
⁶⁰ Ni	1,09	10,7	96	1,24	10,2	90
⁶⁶ Zn	0,64	10,5	99	<BG	9,39	94
⁷⁵ As	0,10	10,2	101	<BG	9,65	97
⁹⁸ Mo	0,02	10,3	103	<BG	9,84	98
¹¹⁴ Cd	0,04	10,1	101	0,08	9,91	98
¹¹⁸ Sn	0,03	10,3	103	<BG	9,95	100
¹³⁷ Ba	0,19	11,0	108	0,02	9,95	99
²⁰⁰ Hg	0,52	10,4	99	0,41	9,81	94
²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb	0,19	11,2	110	0,02	10,3	103

BG = Bestimmungsgrenze = BG

Schlussfolgerung

Diese Arbeit demonstriert die Leistungsfähigkeit des PlasmaQuant MS, bei der ASTM D8110-17-konformen Analyse von Naphtha-Proben. Die Kombination einzigartiger Funktionen wie dem Nitrox-Gaszubehör für die Zugabe von Sauerstoff oder Stickstoff in den Hilfgasstrom, die iCRC zur effektiven Entfernung polyatomarer Störungen und die BOOST-Option zur Aufrechterhaltung der Empfindlichkeit im Wasserstoff-Modus gewährleistet eine herausragende und stabile Leistung in der Analytik anspruchsvoller Matrices wie organischen Lösemitteln.

Die entwickelte Methode ermöglicht das Erreichen ausgezeichneter Nachweisgrenzen bei gleichzeitigem Übertreffen des Kalibrier-Korrelationskoeffizienten-Kriteriums von $r^2 > 0,995$ für alle Analyten. Die zur Qualitätskontrolle routinemäßig in die Probenanalyse einbezogenen Wiederholmessung von QC-Standards erfüllt die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit mit <10 % Variation. Weniger als 7 % Drift des überwachten internen Standards innerhalb von vier Stunden im Routinebetrieb unterstreichen die Methoden-Stabilität. Die Präzision für unbekannte Proben wurde nach ASTM D8110-17 anhand von Wiederfindungs- und Probenmessungen verifiziert. Die Tests bestätigen die Eignung der am PlasmaQuant MS entwickelten Methode zur Routineanalytik von Element-Verunreinigungen in Naphtha.

Referenzen

- [1] Kumar, S. J. and Gangadharan, S., Determination of trace elements in naphtha by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry using water-in-oil emulsions, J. Anal. At. Spectrom., 1999, 14, pages 967-971
- [2] ASTM D8110-17, Standard Test Method for Elemental Analysis of Distillate Products by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), ASTM International; <https://www.astm.org/Standards/D8110.htm>

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.

Hauptsitz

Analytik Jena GmbH
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

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

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

Version 1.1 | Autor: RS
de - 06/2021

© Analytik Jena GmbH | Foto©: Shutterstock/Hanna Kuprevich