



Herausforderung

Analyse von Spurenelementen mit niedriger NWG in Wasser-Methanol-Öl-Gemischen mit matrixbedingten komplexen Emissionsspektren

Lösung

HR ICP-OES mit hochauflösender Optik, herausragende Empfindlichkeit und Matrixtoleranz für die Spurenelementanalytik in komplexen Wasser-Alkohol-Öl-Proben.

Analyse von Spurenmetallen in Wasser-Methanol-Öl-Gemischen mittels HR ICP-OES

Einleitung

Wasser-Methanol-Öl-Gemische werden in unterschiedlichen Zusammensetzungen als Additive in Verbrennungsmotoren eingesetzt. Durch Einspritzung von Wasser bzw. Wasser-Methanol-Gemischen in die Kraftstoff-Luft-Mischung wird das Einspritzsystem gekühlt und so ein vorzeitiges Zünden des Kraftstoffs vermieden. Dies führt zu einem verbesserten Verhalten in Bezug auf Motorklopfen und das Verdichtungsverhältnis in Motoren von Flugzeugen und Rennwagen. Das Ergebnis sind erhöhte Leistung und Kraftstoffeffizienz und eine kurzzeitige Erhöhung der Startleistung, z. B. Erhöhung des Schubs von Jets beim Startvorgang und eine Reduzierung der NO_x - und CO-Emissionen durch eine verminderte Rußbildung während des Verbrennungsprozesses.

In der Wassereinspritzung dient Methanol als Gefrierschutzmittel und brennbarer Zusatz. Der geringe Anteil an wasserlöslichem Öl wirkt hauptsächlich als Korrosionsinhibitor, dient aber auch als Schmiermittel. Die Qualitätskontrolle von einzuspritzenden Flüssigkeiten in Bezug auf Spurenelemente ist erforderlich, um sicherzustellen, dass keine Verbindungen enthalten sind, die den Wirkungsgrad beeinträchtigen oder Korrosion, die zum technischen Ausfall des Motors führen kann, verursachen. Daher sind für QC-Labore möglichst niedrige Spezifikationsgrenzen (z. B. Nachweisgrenzen (NWG)) von hohem Interesse.

Die komplexe Matrix der Flüssigkeitsgemische ist eine anspruchsvolle Herausforderung für atomspektrometrische Methoden wie die ICP-OES. Ein sehr robustes Plasma für die zuverlässige Anregung der Probe ist eine wesentliche Voraussetzung, um eine hohe Präzision und Genauigkeit der Ergebnisse

zu erreichen. Darüber hinaus ist eine außerordentliche optische Auflösung erforderlich, um spektrale Interferenzen, die aus unspezifischer Emission der Methanol/Öl-Matrix stammen, auflösen zu können.

In dieser Studie wurde mit Hilfe des PlasmaQuant 9100 Elite eine wässrige Lösung, die 7 % Methanol und Spuren von Öl enthält, einer Grenzwertkontrolle für Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Ni, Sb, Sn, W und Zn unterzogen. Unterstützt durch seine Argon-neutrale Counter-Gas-Technologie bietet der hochtransparente Strahlengang des PlasmaQuant 9100 Elite die niedrigsten Nachweisgrenzen in der ICP-OES. Insbesondere für Arsen und Zinn, deren empfindlichste Emissionslinien im UV-Bereich liegen, resultiert die Abwesenheit von Sauerstoff, Luft oder Stickstoff in erhöhter Nachweisbarkeit und guter Präzision. Zusätzlich werden spektrale Störungen, die durch unspezifische Emissionslinien der organischen Matrix (Methanol/Öl) entstehen, durch die hochauflösende Optik (FWHM < 3 pm bei 200 nm) und/oder das CSI-Software-Tool erfolgreich entfernt. Die hohe Plasmarobustheit des Hochfrequenzgenerators und das Probeneinführungssystem mit seinem Herzstück, der V-Shuttle-Torch, ermöglichen selbst für Proben mit hoher Matrixbelastung Analysen mit hoher Genauigkeit.

Material und Methode

Proben und Reagenzien / Probenvorbereitung

Eine wässrige Lösung, die 7 % Methanol und Spuren von Öl enthielt, wurde einer Grenzwertkontrolle für Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Ni, Sb, Sn, W und Zn unterzogen.

Kalibrierung

In Ermangelung eines geeigneten Materials für eine matrixangepasste Kalibrierung wurde eine Standard-Additionskalibrierung durchgeführt. Hierfür wurden ein Multielementstandard (ICP IV, MERCK, 1000 ppm) und As, Sb, Sn und W Einzelementstandards (SIGMA-ALDRICH) zur Herstellung von Standards mit den Konzentrationen 100, 200 und 500 µg/l verwendet.

Tabelle 1: Konzentration der Kalibrierstandards

Element	Einheit	Add. Cal.0	Add. Cal.1	Add. Cal.2	Add. Cal.3
Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Ni, Sb, Sn, W, Zn	µg/l	0	100	200	500

Geräte-Einstellungen / Methodenparameter

Für die Messungen wurde ein PlasmaQuant 9100 Elite, ausgestattet mit einem Standard-Kit und einem Probengeber des Typs ASPQ 3300, verwendet. Die detaillierte Systemkonfiguration ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Plasma-Konfiguration und Aufbau des Probeneinführungssystems

Parameter	Spezifikation
Leistung	1400 W
Plasma-Gasfluss	13,5 l/min
Hilfsgas-Fluss	0,5 l/min
Zerstäuber-Gasfluss	0,25 l/min
Zerstäuber	Konzentrischer Zerstäuber, Borosilikat, 0,4 ml/min
Sprühkammer	Zyklon-Sprühkammer, Borosilikat, 50 ml
Raumtemperatur	20 °C
Injektor	Quarz, Innendurchmesser 1 mm
Außenrohr/ Innenrohr	Quarz/Quarz
Pumpenschlauch	PVC
Pumprate	0,75 ml/min
Spül-/Verzögerungszeit	60 s
Probengeber	ASPQ 3300

Auswertungsparameter

Tabelle 3: Übersicht der methodenspezifischen Auswertungsparameter

Element	Linie [nm]	Plasmabeobachtung	Integrationsmodus	Messzeit [s]	Auswertung			
					Pixelanzahl	Untergrundkorrektur	Polynom	Korrektur
Al	396,15	axial	Spektrum	3	3	ABC ¹	auto	–
As	193,70	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Bi	223,06	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Ca	315,89	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Cd	214,44	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Cd	228,80	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Co	228,62	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Cr	267,72	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Cu	324,75	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Fe	259,94	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
In	325,61	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Mg	285,22	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Mn	257,61	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Ni	231,60	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Sb	217,58	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Sn	189,93	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	CSI ²
W	207,91	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–
Zn	206,20	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	–

1 ... automatische Basislinienkorrektur (ABC)

2 ... interner Standard, mathematische Korrektur spektraler Interferenzen (CSI) empfohlen

Ergebnisse und Diskussion

Die komplexe Matrix von ADI Fluids weist linienreiche Emissionsspektren auf, was zu einem hohen Potenzial an spektralen Interferenzen führt. Oft gestörte Linien wie Ca 315,887 oder As 193,698, die zu den empfindlichsten Linien dieser Elemente gehören, sind am PlasmaQuant 9100 Elite störungsfrei. Die geringe Anzahl an Elementen, die noch teilweise von der unspezifischen matrixbasierten Emission überlagert werden, in diesem Fall Sn 189,927, profitieren vom CSI-Software-Tool, einem Software-Algorithmus, der durch eine einfache Subtraktion der matrixbasierten Emissionslinien ein störungsfreies Signal ermöglicht. Eine Auswahl von typischerweise aufgenommenen hochauflösenden Spektren ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Exemplarisch hochauflösende Spektraldaten und Anwendbarkeit des CSI-Software-Tools

Element/ Beschreibung	Spektrum
<p>As 193.698 nm</p> <p>rot ... Probe</p> <p>grün ... Probe mit 100 ppb Aufstockung</p> <p>grau ... Probe mit 200 ppb Aufstockung</p> <p>blau ... Probe mit 500 ppb Aufstockung</p> <p>Basislinien-Fit (ABC, grün)</p> <p>* ... unspezifische Emissionslinien der organischen Matrix</p>	
<p>Ca 315.887 nm</p> <p>rot ... Probe</p> <p>grün ... Probe mit 100 ppb Aufstockung</p> <p>grau ... Probe mit 200 ppb Aufstockung</p> <p>blau ... Probe mit 500 ppb Aufstockung</p> <p>Basislinien-Fit (ABC, grün)</p>	
<p>Sn 189.927 nm</p> <p>rot ... Probe</p> <p>grün ... Probe mit 100 ppb Aufstockung</p> <p>grau ... Probe mit 200 ppb Aufstockung</p> <p>blau ... Probe mit 500 ppb Aufstockung</p> <p>Basislinien-Fit (ABC, grün)</p> <p>* ... unspezifische Emissionslinien der organischen Matrix</p>	

Die hier für die Analyse von ADI Fluids entwickelte Methodik ermöglicht für alle untersuchten Elemente matrixspezifische Nachweisgrenzen zwischen 5 - 50 µg/l. Die untersuchte Probe zeigte erhöhte Werte für Arsen und Zinn, was den Erwartungen für diese spezielle Probe entspricht. Die Gehalte der übrigen Elemente liegen im Bereich der Nachweisgrenze oder darunter. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Ergebnisübersicht für den Spezifikationstest der untersuchten Probe und matrixspezifische Nachweisgrenzen (NWG)

Element	Linie [nm]	Gemessene Konzentration	Matrixspezifische NWG
		[µg/l]	
Al	396,15	(15,55) ¹	13,2
As	193,70	145,7	15,9
Bi	223,06	< NWG	51,0
Ca	315,89	(22,27) ¹	19,1
Cd	214,44	< NWG	11,8
Cd	228,80	< NWG	30,6
Co	228,62	< NWG	36,1
Cr	267,72	< NWG	19,0
Cu	324,75	< NWG	6,11
Fe	259,94	< NWG	14,1
In	325,61	< NWG	44,4
Mg	285,22	< NWG	4,72
Mn	257,61	< NWG	6,98
Ni	231,60	< NWG	29,2
Sb	217,58	< NWG	38,3
Sn	189,93	254,2	41,9
W	207,91	< NWG	17,6
Zn	206,20	< NWG	36,7

1 ... gemessene Konzentration leicht oberhalb der Nachweisgrenze (NWG)

Schlussfolgerung

Die Bestimmung von Spurenelementen ist ein fester Bestandteil der Qualitätskontrolle von Kraftstoffadditiven für Verbrennungsmotoren, wie z. B. ADI Fluids, da diese Auslöser von internen Korrosionsprozessen sind, die zum technischen Ausfall der Motoren führen können.

Um für Proben, die organische Verbindungen enthalten, Ergebnisse mit hoher Präzision und Genauigkeit erzielen zu können, sind robuste Systeme für die Probenaufgabe als auch ein robustes Plasma erforderlich. Die Geräte der PlasmaQuant 9100 Elite Serie adressieren dies mit einem vertikalen Plasma (V-Shuttle Torch) und dem Hochfrequenzgenerator, der eine gleichmäßige Anregung aller Analyten und damit eine große Kurz- und Langzeitstabilität für die Analyse von matrixhaltigen Proben gewährleistet.

Unspezifische Emissionslinien, die aus der Methanol/Öl-Matrix stammen, überlappen teilweise mit Emissionslinien von Spurenelementen. Dies stellt eine große Herausforderung für die Analyse von Wasser/Alkohol/Öl-Proben dar. Dank der hohen spektralen Auflösung des PlasmaQuant 9100 Elite und seines CSI-Software-Tools ist eine interferenzfreie Analyse aller untersuchten Elemente möglich. Die hohe Nachweisstärke des PlasmaQuant 9100 Elite ermöglicht matrixspezifische Nachweisgrenzen von weniger als 50 µg/l für Spurenelemente in Einspritzlösungen.

Diese außergewöhnliche analytische Leistung in Verbindung mit der, durch die CSI- und ABC-Software-Tools ermöglichte, Benutzerfreundlichkeit machen den PlasmaQuant 9100 Elite zum idealen Gerät für die Qualitätskontrolle von Additiven für Verbrennungsmotoren.

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.