



### Herausforderung

Schnelle, einfache und normkonforme Analyse von weit variierenden Stickstoffgehalten in Kraftstoffen

### Lösung

Präzise, konzentrations-unabhängige Ergebnisse durch matrix-optimierte vertikale Verbrennung am compEAct N

## Bestimmung von Stickstoff-Spurengehalten in verschiedenen Kraftstofftypen und ihren Blends mit Biokraftstoffen nach ASTM D4629 und DIN 51444

### Einleitung

Kraftstoffe sind Gemische verschiedener Kohlenwasserstoffe, die bei der fraktionierten Destillation von Rohöl entstehen. Sie werden überwiegend für Transport und Energieversorgung verwendet. Diesel wird hauptsächlich als Kraftstoff für Automobile verwendet. Kraftstoffe können Spuren von organisch gebundenem Chlor, Schwefel und Stickstoff enthalten, die entweder aus natürlichen Quellen oder von Additiven stammen. Diese bilden bei der Verbrennung der Kraftstoffe Verbindungen, die für die Gesundheit und Umwelt schädlich sind. Deshalb sollte ihre Konzentration im Kraftstoff so gering wie möglich gehalten werden. Um das sicherzustellen und gesetzliche Grenzwerte einzuhalten, ist eine engmaschige Kontrolle unerlässlich.

Der compEAct N ist ein Analysensystem, das speziell für die einfache und schnelle Bestimmung von Stickstoffgehalten in organischen Kohlenwasserstoffen optimiert wurde. Durch die Kombination blindwertarmer, katalysatorfreier Hochtemperaturverbrennung und nachweisstarker HiPerSens-Detektionstechnik ermöglicht er den Nachweis von Stickstoffgehalten von 15 µg/l bis hin zu 10.000 mg/l.

## Material and Methoden

### Proben und Reagenzien

- Verschiedene Kraftstoffproben
- Isooktan ( $C_8H_{18}$ ), Suprasolv® für die Gaschromatographie (Merck Art.-Nr.: 1.15440.1000)
- Pyridin ( $C_5H_5N$ ) für die Analyse (Merck Art.-Nr.: 1.09728.0100)
- Kit Kalibrierlösungen 0,10–25 mg/l Stickstoff (Analytik Jena, Art.-Nr.: 402-889.069)

### Probenvorbereitung

Die Kraftstoffproben sind leicht flüchtige Flüssigkeiten von niedriger Viskosität. Auf Grund ihrer Eigenschaften und des im Spurenbereich erwarteten TN-Gehalts ist eine Vorbehandlung überflüssig.

### Kalibrierung

Das Analysensystem wurde mit Stickstoff-Standardlösungen auf Basis von Pyridin (N) in Isooktan im Bereich von 0 bis 2000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  kalibriert. In Abbildung 1 sind beispielhaft die Leistungsparameter des Kalibrierbereichs 1 (Ultraspuren) und in Abbildung 2 die Kalibrierkurve des Kalibrierbereichs 2 (Spuren) dargestellt.

calibration range	1
measurement range [ $\mu\text{g}$ ]	0.0004 - 0.04
measurement range [AU]	167 - 14,851
$k_0$	-27.68
$k_1$	366,811.9
coefficient of determination, $R^2$	0.99867
calculation volume, $V_{\text{cal}}$ [ $\mu\text{l}$ ]	40
calculation density, $\rho_{\text{cal}}$ [-]	-
detection limit [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ]	14.33
quantification limit [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ]	52.16
method standard deviation [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ]	13.81
method coefficient of variation [%]	6.06
daily factor	0.918

Abb. 1: Kalibrierbereich 1 – Ultraspuren

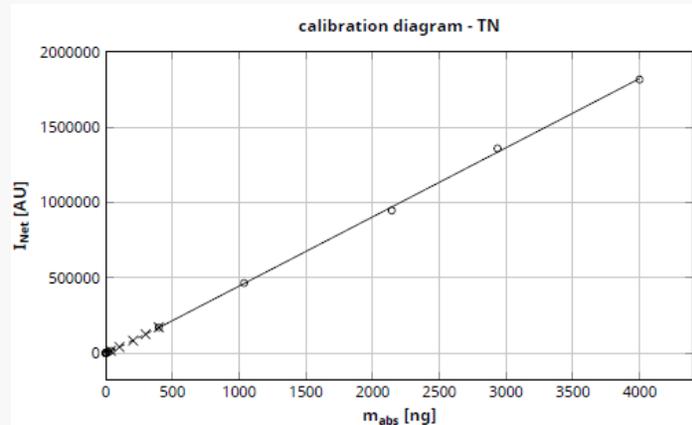


Abb. 2: Kalibrierkurve für den Kalibrierbereich 2 – Spuren (40–4.000 ng N)

Die Kalibrierung wurde mit Hilfe von Standardlösungen überprüft.

### Geräteparameter

Die Messungen wurden mit einem compEAct N, ausgestattet mit HiPerSens Chemolumineszenz-Detektor, durchgeführt. Um einen hohen Probendurchsatz zu erreichen, erfolgte die Probenaufgabe automatisiert.

Die Messungen erfolgten im vertikalen Betriebsmodus. Proben und Standardlösungen wurden direkt in die Verdampfungszone des Quarzglas-Verbrennungsrohres dosiert. Dieser Prozess erfolgte vollautomatisch mit Hilfe eines LS 2 Flüssigprobengebers. Der Verbrennungsprozess erfolgte katalysatorfrei in zwei Phasen bei Temperaturen von bis zu 1.050 °C. In der ersten Prozessphase findet die Verdampfung der flüchtigen Probenbestandteile in einem Inertgas-Strom, gefolgt von der Verbrennung der gebildeten gasförmigen Produkte in einer sauerstoffreichen Atmosphäre, statt. In der zweiten Phase werden nichtflüchtige Probenbestandteile und eventuell gebildete Pyrolyseprodukte im reinen Sauerstoff quantitativ oxidiert. Dabei sorgt der Quarz-Pyrolyzer für eine gleichmäßige Verdampfung, optimiert den Verbrennungsprozess und verhindert eine unvollständige Verbrennung. Damit sind die besten Voraussetzungen für eine reproduzierbare und schnelle Ultraspurenanalyse geschaffen. Das integrierte Auto-Protection-System garantiert höchste Betriebssicherheit und den vollständigen Transfer des gebildeten  $\text{NO}_x$  in den Chemolumineszenz-Detektor. Das ermöglicht eine nachweisstarke Analytik bis zu 15  $\mu\text{g}/\text{l}$  N.

## Methodenparameter

Für alle Messungen wurde die Standardmethode ASTM D4629 aus der Methodenbibliothek des Gerätes verwendet. In Tabelle 1 sind die Parametereinstellungen für die Probenaufgabe und Verbrennung und in Tabelle 2 die Detektionsparameter zusammengefasst.

Tabelle 1: Prozessparameter des compEAct N

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1.050 °C
Nachverbrennung	60 s
Ar-Fluss (erste Phase)	150 ml/min
O <sub>2</sub> -Hauptfluss	200 ml/min
O <sub>2</sub> -Fluss (Nachverbrennung)	150 ml/min
Probenahme	2 µl/s
Injektion	0,5 µl/s

## Detektionsparameter

Standardmethodeinstellungen wurden angewendet. Die Parametereinstellungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 2: Detektionsparameter compEAct N

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	300 s
Start (N)	1 cts*
Stopp (N)	1 cts*

\* cts = Counts

## Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen der verschiedenen Kraftstoffe und Kontrollstandards sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Sie sind Mittelwerte aus Dreifach-Bestimmungen.

Tabelle 3: TN-Konzentrationen der untersuchten Kraftstoff-Proben und Standardlösungen

Probe	TN	SD*	Probe	TN	SD*
Diesel (Kraftstoff, DK)	0,87 ppm	± 0,02 ppm	Leichtbenzin	0,14 ppm	< 0,01 ppm
UL-Diesel (UL-DK)	7,77 ppm	± 0,04 ppm	Jet Fuel A	9,17 ppm	± 0,04 ppm
Biodiesel (2. Generation B-t-L)	0,22 ppm	< 0,01 ppm	Kerosin	3,65 ppm	< 0,01 ppm
Diesel + 7 % FAME	2,53 ppm	± 0,04 ppm	TN Standard (c = 0,07ppm)	0,07 ppm	< 0,01 ppm
Diesel (Schiffsdiesel)	28,7 ppm	± 0,71 ppm	TN Standard (c = 0,72ppm)	0,72 ppm	± 0,03 ppm
Normalbenzin (OK)	2,24 ppm	± 0,12 ppm	TN Standard (c = 36 ppm)	36,2 ppm	± 0,09 ppm

\* SD = Standardabweichung

Die Abbildungen 3 bis 6 zeigen typische Messkurven für ausgewählte Proben und Standards.

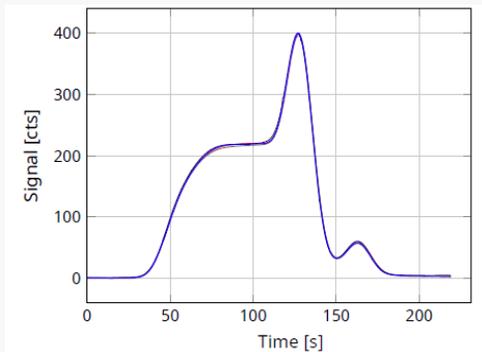


Abb. 3: TN-Messkurve - Kerosin

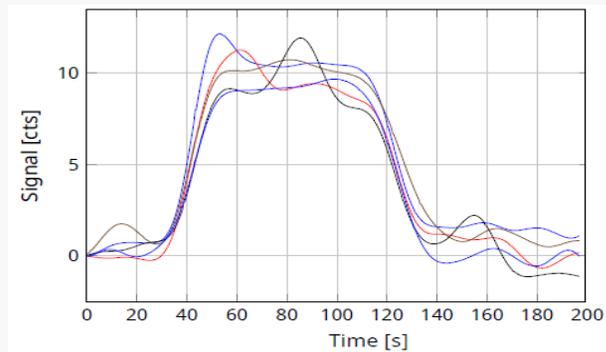


Abb. 4: TN-Messkurve - Leichtbenzin

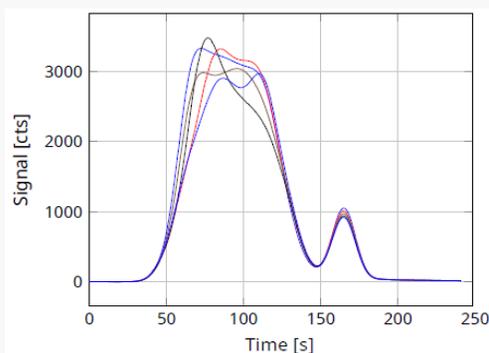


Abb. 5: TN-Messkurve - Schiffsdiesel

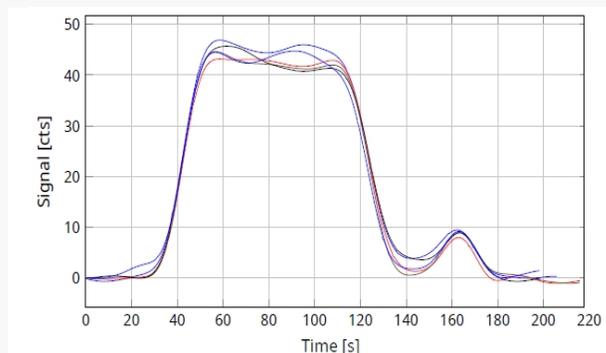


Abb. 6: TN-Messkurve - Standard 0,72 ppm N

Eine Dreifachbestimmung ist in der Regel ausreichend, um Ergebnisse innerhalb von 3 % RSD zu erreichen. Dies wirkt sich deutlich auf die Probenbearbeitungszeit aus und ermöglicht so einen hohen Probendurchsatz. Die optimale Probenverbrennung spiegelt sich in der hohen Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wider. Die einwandfreie Funktion des Analysensystems wurde durch die Analyse von Standardmaterialien mit bekannten N-Gehalten bestätigt (siehe Tabelle 3).

### Schlussfolgerung

Der compEAct N ist für die Messung von Stickstoffgehalten in einem weiten Konzentrationsbereich bestens geeignet. Dank optimaler Verbrennung können selbst leichtflüchtige, reaktive Proben wie Kraftstoffe schnell und präzise vermessen werden. Die effiziente Messgastrocknung erlaubt eine Nachweisgrenze von 15 µg/l Stickstoff. Dies gilt gleichwohl für fossile als auch synthetische Kraftstoffe und ihre Blends (z. B. NexBtL, FAME u.a.).

Durch eine Reduktion der Probenvolumina auf 10 bis 20 µl kann zusätzlich Analysezeit eingespart werden. Dank der Nachweisstärke des HiPerSens Chemolumineszenz-Detektors ist dies ausreichend, um zuverlässige Ergebnisse zu erzielen. Das System läßt sich auch für die Analyse gasförmiger Kraftstoffe verwenden. Für diesen Zweck stehen optional verschiedene matrix-optimierte Gasprobengeber zur Auswahl.

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.