



Herausforderung

Robuste und hochauflösende Analyse von Verunreinigungen in organischer Matrix

Lösung

Genauere Analyse von Elementen von ppb bis % in Pyrolyseöl mittels langzeitstabiler HR ICP-OES

Zielpublikum

Betreiber von Pyrolyseanlagen, Akteure im Bereich des chemischen Recyclings, Weiterverarbeiter von Pyrolyseöl, Betreiber von Raffinerien, Vertragslabore

Elementanalyse von Pyrolyseöl mittels HR Array ICP-OES

Einleitung

Kunststoffe sind zweifellos vielseitig einsetzbar und haben zahlreiche Vorteile, doch der zunehmende Plastikmüll stellt ein globales Problem dar. Im Jahr 2019 wurden lediglich 9 % des weltweiten Plastikabfalls recycelt.^[1] Hier setzt die chemische Recycling-Technologie an, eine vergleichsweise neue Methode mit dem Potenzial diese Recyclingrate erheblich zu steigern und den Weg zu einer Kreislaufwirtschaft für Kunststoffe zu ebnen. Im Unterschied zu herkömmlichen Methoden erlaubt diese innovative Technologie das Recyceln von gemischtem Plastikmüll und die Herstellung neuer Kunststoffprodukte ohne Beschränkungen hinsichtlich Reinheit, Plastikart oder Farbe. Das beim chemischen Recycling von Kunststoffen gewonnene Pyrolyseöl überschreitet oft die Spezifikationen des Ausgangsmaterials für seinen nächsten Verarbeitungsort - dem Steamcracker - insbesondere in Bezug auf Si, Na, Fe, Pb, Hg und andere Metalle. Der Grad der Kontamination variiert erheblich, da keine einzelne Charge verarbeiteten Abfalls der nächsten gleicht. Daher kommt der analytischen Charakterisierung von Pyrolyseöl eine entscheidende Bedeutung zu.

Die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ermöglicht eine schnelle und umfassende Analyse der Metallbestandteile im Pyrolyseöl. Das PlasmaQuant 9100 Elite bietet den breiten Messbereich (ppb bis %), der für die Analyse von Pyrolyseöl erforderlich ist. Die unübertroffene optische Auflösung von 2 pm @ 200 nm trägt dazu bei, die Analytenlinie von den komplexen spektralen Interferenzen der organischen Matrix präzise zu unterscheiden. Gleichzeitig liefert der Hochfrequenzgenerator ein Plasma von überragender Robustheit, selbst bei einer stark organischen Probe wie Pyrolyseöl.

In dieser AppNote werden die Messergebnisse für zwei Pyrolyseöle mit bemerkenswerten methodischen Nachweisgrenzen präsentiert. Um die Messgenauigkeit sowie die Richtigkeit der Methodik zu ermitteln, wurden die Proben zusätzlich mit einer bekannten Analytkonzentration aufgestockt und die Wiederfindungsraten bestimmt. Zur Demonstration der Langzeitstabilität des Gerätes wurde eine Pyrolyseölprobe über einen Zeitraum von sechs Stunden gemessen.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

Die folgenden Chemikalien wurden für die Standards und die Probenvorbereitung verwendet:

- CONOSTAN® S21+Be+K+Li+Sb Metallorganischer Multielementstandard 100 mg/kg (CONOSTAN®)
- 5000 mg/kg ölbasierter Schwefelstandard (CONOSTAN®)
- 100 mg/kg ölbasierter As-Standard (CONOSTAN®)
- 100 mg/kg ölbasierter Hg-Standard (CONOSTAN®)
- 1000 mg/kg ölbasierter Y-Standard (CONOSTAN®)
- Blindwertöl (CONOSTAN®, 75 cSt)
- Xylol (Roth, ≥ 99 %, p.a.)

Es wurden zudem zwei Pyrolyseöl-Proben (Pyrolyseöl 1 und Pyrolyseöl 2) untersucht.

Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung wurde so gestaltet, dass sie die Viskosität der Probe verringert und mögliche Interferenzen reduziert werden. Als interner Standard wurde Yttrium verwendet. Der Yttriumstandard wurde auf eine Endkonzentration von 2 mg/kg mit Xylol verdünnt. Diese Yttriumlösung wurde als Verdünnungsmittel für jede Probe und jeden Standard verwendet. Um die Viskositätsunterschiede zwischen Proben und Standards zu verringern, wurde bei Bedarf Blindwertöl zugegeben, so dass die endgültige Lösung 10 Gew.-% Öl enthielt. Vor der Verdünnung der Proben wurden diese 15 Minuten lang im Ultraschallbad homogenisiert und danach zentrifugiert (1125xg, 5 min). Der Überstand wurde im Anschluss mit der Yttriumlösung verdünnt (Verdünnungsfaktor: 10).

Geräteeinstellungen

Für die Analyse wurde ein PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES in Kombination mit einem Teledyne Cetac Oils 7400 Autosampler verwendet. Das Gerät war mit dem Organik-Kit ausgestattet. Eine Übersicht der verwendeten Materialien sowie Geräteeinstellungen ist in Tabelle 2 zu finden.

Kalibrierung

Der Kalibrierblindwert wurde durch Verdünnen des Blindwertöls in der Yttriumlösung hergestellt. Die Kalibrierstandards wurden durch gravimetrische Verdünnung der Stammlösungen hergestellt, um die erforderlichen Konzentrationen zu erhalten. Da der metallorganische Multielement-Standard aus Metallsulfonaten besteht, wurden separate Kalibrierstandards für Schwefel aus dem entsprechenden Einzelement-Ölstandard hergestellt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Standard	Konzentration [mg/kg]			
	Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn	As	Hg	S
Kal 0	0	0	0	0
Std. 1	0,298	0,305	0,293	-
Std. 2	2,56	1,09	0,992	-
Std. 3	-	-	-	125
Std. 4	-	-	-	500

Tabelle 2: Gerätekonfiguration und -einstellungen

Parameter	Spezifikation
Leistung	1450 W
Plasmagasfluss	15 l/min
Hilfsgasfluss	1,75 l/min
Zerstäubergasfluss	0,30 l/min
Zerstäuber	Micromist, Borosilikatglas; 0,4 l/min
Sprühkammer	Zyklonsprühkammer mit Tauchrohr, 50 ml
Äußeres Rohr/Inneres Rohr	Quarzglas / Quarzglas
Injektor	Quarzglas, ID 1 mm
Pumpschlauch	Viton
Pumprate	0,40 ml/min
Spülpumprate	0,80 ml/min
Verzögerungszeit	90 s
Fackel-Position ¹	- 3 mm

¹... Abstand zwischen Injektor und Spule zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen auf der Injektorspitze

Methoden- und Auswerteparameter

Es wurden Analysewellenlängen gewählt, welche durch die hervorragende spektrale Auflösung des PlasmaQuant 9100 Elite ohne Interferenzen gemessen werden können. In der Analytik Jena ASpect PQ Software wurde die automatische Untergrundkorrektur (ABC) zur Datenauswertung verwendet. Die ABC-Funktion passt automatisch während der gesamten Probenanalyse eine globale Basislinie an den gesamten spektralen Untergrund an. Zusätzlich wurde das CSI-Softwaretool (Correction of Spectral Interferences) für einige Elementlinien eingesetzt, um spektrale Störungen zu eliminieren, die von der organischen Matrix herrühren. Die Auswerteparameter sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Methodenparameter

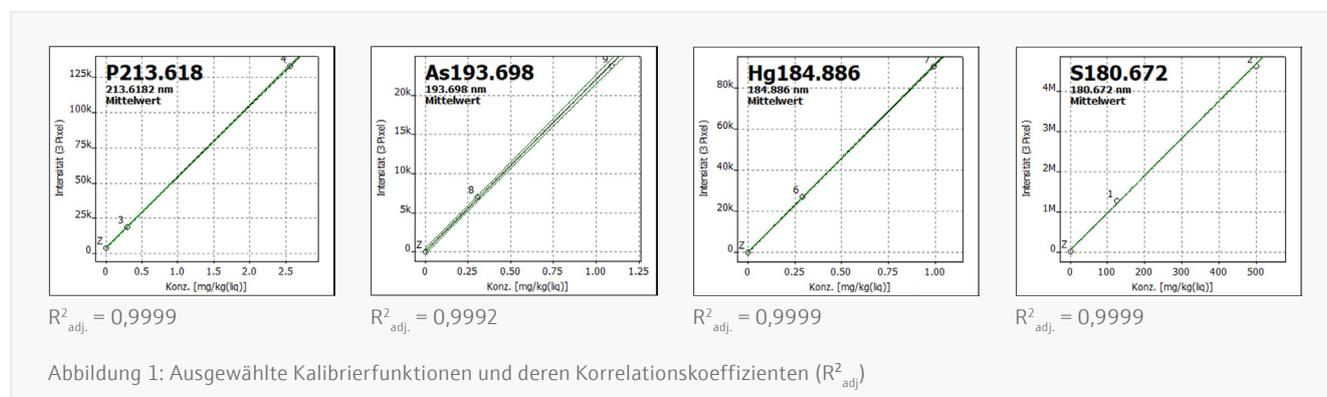
Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Integration	Messzeit [s]	Auswertung			
					Ausw.-pixel	Grundlinien-anpassung	Polynom	Korrektur
Ag	328,068	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Al	396,152	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI
As	193,698	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI
Ba	455,403	radial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI
Ca	315,887	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI
Cd	214,441	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Cr	267,716	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI
Cu	324,754	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI
Fe	259,940	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Hg	184,886	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
K	766,491	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Li	670,791	axial	Peak	5	3	ABC	auto	CSI
Mg	280,271	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI
Mn	257,610	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI
Mo	202,030	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Na	589,592	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI
Ni	221,648	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
P	213,618	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Pb	220,353	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
S	180,672	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Sb	217,581	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Si	251,611	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Sn	189,927	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI
Ti	334,941	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
V	309,311	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Zn	213,856	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI

ABC: Automatische Untergrundkorrektur (Automatic Baseline Correction)

CSI: Korrektur von spektralen Interferenzen

Ergebnisse und Diskussion

Für alle Elemente wurden lineare Kalibrierfunktionen mit Korrelationskoeffizienten $>0,999$ erzielt, was eine ausgezeichnete Linearität über den gesamten Kalibrierbereich zeigt. Ausgewählte Kalibrierkurven und deren angepasste Korrelationskoeffizienten (R^2_{adj}) für die Methode sind in Abbildung 1 dargestellt.



Die Messergebnisse für die Proben sind in der folgenden Tabelle 4 aufgelistet. Zusätzlich wurden die Proben mit einer entsprechenden Analytkonzentration aufgestockt, um eine mögliche Matrixabhängigkeit der Methode zu überprüfen. Die Wiederfindungsraten sowie die methodischen Nachweisgrenzen (NWG_m , unter Einbeziehung aller Verdünnungsfaktoren) der Analyten sind ebenfalls in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Konzentration in den Proben, Wiederfindungsraten sowie methodenspezifische Nachweisgrenzen (NWG_m) der Analyten

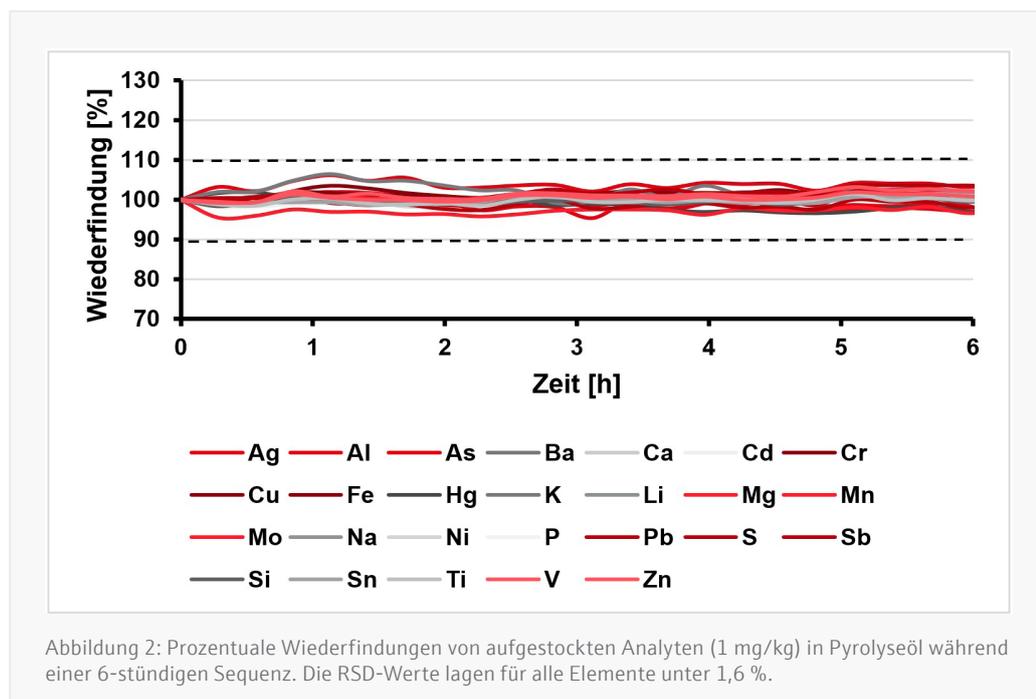
Element	NWG_m [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Pyrolyseöl 1			Pyrolyseöl 2		
		Konz. gemessen [mg/kg]	Aufstockung [mg/kg]	Wiederfindung [%]	Konz. gemessen [mg/kg]	Aufstockung [mg/kg]	Wiederfindung [%]
Ag	2,2	0,776	1,14	103	0,626	0,962	106
Al	42,5	< NWG_m	1,14	104	< NWG_m	0,962	102
As	47,3	0,095	1,12	100	< NWG_m	1,02	95
Ba	12,3	0,107	1,14	105	0,120	0,962	100
Ca	8,0	< NWG_m	1,14	99	0,099	0,962	95
Cd	1,1	0,052	1,14	99	0,367	0,962	98
Cr	1,2	< NWG_m	1,14	104	< NWG_m	0,962	98
Cu	2,3	0,079	1,14	105	0,151	0,962	95
Fe	1,0	0,955	1,14	103	0,467	0,962	92
Hg	15,5	0,042	0,94	93	< NWG_m	1,03	109
K	66,2	< NWG_m	1,14	96	< NWG_m	0,962	90
Li	4,3	< NWG_m	1,14	106	< NWG_m	0,962	91
Mg	1,2	< NWG_m	1,14	103	0,034	0,962	96
Mn	1,5	0,028	1,14	104	0,012	0,962	103
Mo	4,3	0,231	1,14	101	0,285	0,962	105
Na	319	< NWG_m	1,14	99	< NWG_m	0,962	84

Fortsetzung von Tabelle 4:

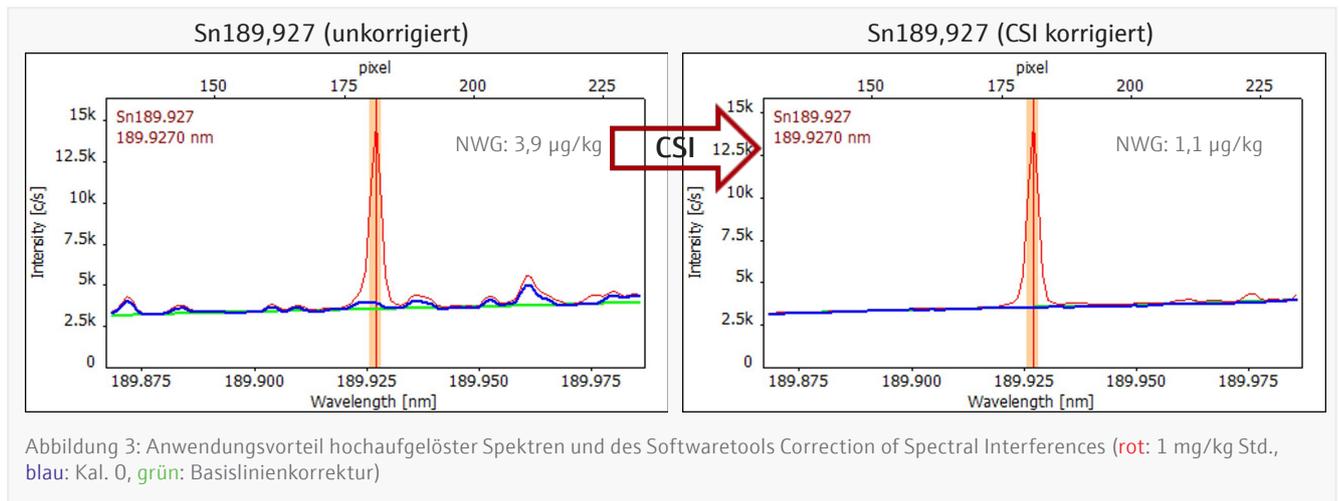
Element	NWG _m [µg/kg]	Pyrolyseöl 1			Pyrolyseöl 2		
		Konz. gemessen [mg/kg]	Aufstockung [mg/kg]	Wiederfindung [%]	Konz. gemessen [mg/kg]	Aufstockung [mg/kg]	Wiederfindung [%]
Ni	3,6	<NWG _m	1,14	102	0,928	0,962	94
P	30,5	10,05	1,14	102	6,43	0,962	94
Pb	33,6	<NWG _m	1,14	102	<NWG _m	0,962	106
S	116	26,33	-	-	47,5	68,7	100
Sb	22,5	0,070	1,14	101	<MDL	0,962	105
Si	6,9	2615	-	-	10,2	0,962	97
Sn	11,4	<NWG _m	1,14	101	<NWG _m	0,962	104
Ti	1,0	0,007	1,14	101	<NWG _m	0,962	102
V	2,9	0,061	1,14	104	<NWG _m	0,962	101
Zn	1,6	0,063	1,14	103	0,214	0,962	102

Die Wiederfindungsraten fast aller Analyten lagen innerhalb eines Bereichs von ± 6 %, was die hervorragende Eignung der Methodik für die Bestimmung von Verunreinigungen in Pyrolyseölen verdeutlicht.

Die Robustheit des Gerätes ist entscheidend für Labore, die organische Matrices, wie Pyrolyseöle direkt analysieren wollen. Der Hochfrequenzgenerator des PlasmaQuant 9100 Elite liefert ein Plasma mit überragender Stabilität, welches eine starke und konstante Signalintensität selbst bei organischer Matrix liefert. Um die Robustheit und Langzeitstabilität des Gerätes zu demonstrieren, wurde das Pyrolyseöl 1 mit einer Analytkonzentration von 1 mg/kg aufgestockt und sechs Stunden gemessen. Dabei ergaben sich Wiederfindungen im Bereich von 95-106 % (siehe Abbildung 2). Relative Standardabweichungen unter 1,6 % deuten auf eine äußerst stabile Leistung des Gerätes während der gesamten Langzeitmessung hin.



Durch Verwendung des CSI-Tools können spektrale Überlagerungen aus dem aufgezeichneten Probenspektrum entfernt werden. Dies führt zu einem ungestörten und einfach auszuwertenden Analytpeak, was in der Regel zu einem verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis und folglich auch einer verbesserten Messgenauigkeit und Präzision beiträgt. Abbildung 3 zeigt die Effektivität des CSI-Tools am Beispiel von Zinn (Sn). Auf der linken Seite ist ein aufgenommenes Spektrum mit signifikanten Untergrundsignalen dargestellt. Die Auswertung eines solchen Peaks mit einem niedrig auflösenden Gerät führt zu einer fehlerhaften Quantifizierung des betreffenden Analyten. Das CSI-korrigierte Spektrum, dargestellt auf der rechten Seite in Abbildung 3, zeigt einen Analytpeak, welcher durch das deutlich verbesserte Signal-Rausch-Verhältnis einfach und zuverlässig ausgewertet werden kann. Darüber hinaus kann eine niedrigere Nachweisgrenze erreicht werden.



Zusammenfassung

Die vorgestellte Methodik ermöglicht eine einfache Routineanalyse von Spurenverunreinigungen in Pyrolyseölen. Typische Herausforderungen bei der Analyse organischer Proben sind die Instabilität des Plasmas, Signalschwankungen aufgrund von Kohlenstoffablagerungen und matrixbedingte spektrale Interferenzen. Eine hohe Messgenauigkeit und -präzision wird durch eine gleichmäßige Anregung der organischen Proben mit dem Hochfrequenzgenerator des PlasmaQuant 9100 Elite erreicht. Kohlenstoffablagerungen auf den Glaskomponenten können durch die Verwendung einer vertikalen Fackel (einzigartige V-Shuttle Torch) unterdrückt werden. Darüber hinaus minimiert eine optimierte Fackelposition die Rußbildung und garantiert damit eine hervorragende Langzeitstabilität der Messungen. Die hohe spektrale Auflösung des PlasmaQuant 9100 Elite von 2 pm @ 200 nm in Kombination mit dem CSI-Softwaretool gewährleistet eine ausreichende Trennung von Analyten und Untergrundsignalen. Somit wird der unspezifische Untergrund, der sich aus dem hohen Kohlenstoffgehalt im Pyrolyseöl ergibt, effizient von den Emissionslinien des Analyten getrennt und spektrale Interferenzen werden eliminiert. Dies ermöglicht die Verwendung der empfindlichsten Emissionslinien und garantiert somit höchste Messempfindlichkeit für



alle untersuchten Elemente. Darüber hinaus wird die Datenauswertung durch automatische Basislinien- und Spektralkorrekturen mit Hilfe von Softwaretools wie ABC und CSI erleichtert. Hierdurch werden Nachweisgrenzen im unteren µg/kg-Bereich erreicht, was eine präzise und genaue Bestimmung der geforderten Analyten gewährleistet.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Übersicht empfohlener Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
PlasmaQuant 9100 Elite	818-09101-2	Hochauflösendes ICP-OES
Teledyne Cetac Oils 7400	810-88122-0	Probengeber für die Analyse von Ölen und Kühlmitteln mit Rührfunktion und Doppelspülstation
ORGANIC KIT	810-88008-0	Probeneinführungssystem empfohlen für petrochemische Proben und organische Lösungsmittel
Consumables Set Organic Kit	810-88044-0	Empfohlene Verbrauchsmaterialien für ca. 1000 Analysen

Referenzen

[1] OECD (2022), Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/de747aef-en>

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.

Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

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

Version 1.0 · Autor: SiM, FIS
de · 01/2024

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: Istock/Shadrakhov