

**Entwicklung massenspektrometrischer  
Isotopenverdünnungstechniken für die zuverlässige  
Bestimmung von Elementspuren und  
Schwefelspezies in Erdölprodukten**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

**Jens Heilmann**

geb. in Rüsselsheim

Mainz, 2007

## Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>1</b>
<b>1 Allgemeiner Teil .....</b>	<b>4</b>
1.1 Einleitung.....	4
1.2 Aufgabenstellung.....	9
1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse .....	11
<b>2 Grundlagen .....</b>	<b>16</b>
2.1 Erdöl und seine Produkte.....	16
2.1.1 Entstehung, Vorkommen und Zusammensetzung .....	16
2.1.2 Raffination.....	22
2.1.3 Analytik von Spurenelementen und Schwefelspezies in Erdölen und Erdöl- produkten .....	27
2.2 Kapillar-Gaschromatographie .....	32
2.3 Massenspektrometrie .....	35
2.3.1 Grundsätzliches .....	35
2.3.2 Probenzuführung.....	38
2.3.2.1 Sprühkammer und pneumatischer Zerstäuber.....	38
2.3.2.2 Laserablation (LA).....	38
2.3.2.3 Fließinjektion und „Total Consumption Mikrozerstäuber“ .....	44
2.3.3 Ionenquellen .....	47
2.3.3.1 Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) .....	47
2.3.3.2 Elektronenstoßionisation (EI) .....	50
2.3.4 Massenseparation und Detektion .....	52
2.3.4.1 Hochauflösendes, doppelfokussierendes ICP-Sektorfeldmassenspektrometer (ICP-SF-MS) .....	52
2.3.4.2 ICP-Quadrupolmassenspektrometer (ICP-Q-MS).....	54
2.3.4.3 Quadrupolionenfallenmassenspektrometer (QIT-MS).....	56
2.4 Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA).....	58
2.4.1 Prinzip und Optimierung.....	58
2.4.2 Die spezies-spezifische GC-ICP-MSIVA .....	61
2.4.3 Die spezies-unspezifische GC-ICP-MSIVA .....	62

<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>67</b>
3.1	Spurenanalytisches Arbeiten.....	67
3.1.1	Verwendete Chemikalien, Verbrauchsmaterialien und Geräte.....	67
3.1.2	Lagerung von Proben, Standards und Indikatoren .....	70
<b>3.2</b>	<b>GC-ICP-Q-MS.....</b>	<b>71</b>
3.2.1	Geräteoptimierung .....	71
3.2.1.1	Entwicklung einer GC-ICP-Q-MS Kopplung zur Analyse schwerflüchtiger Schwefelspezies .....	71
3.2.1.2	Optimierung der Kapillargaschromatographie.....	75
3.2.1.3	Optimierung ICP-Q-MS Messbedingungen .....	77
3.2.1.4	Untersuchung möglicher Blindwertquellen und deren Vermeidung.....	83
3.2.2	Speziesidentifikation.....	85
3.2.2.1	Aufstockexperimente unter Verwendung von Standards .....	85
3.2.2.2	GC-EI(Cl)-QIT-MS .....	89
3.2.3	Synthese von Schwefelindikatoren zur Verwendung bei der spezies-spezifischen und der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA.....	97
3.2.3.1	Schwefelindikatoren für die spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA .....	97
3.2.3.2	Schwefelindikatoren für die spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA .....	103
3.2.4	Spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA .....	106
3.2.4.1	Charakterisierung der spezies-spezifischen Indikatoren.....	107
3.2.4.2	Spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA von Benzenen.....	110
3.2.4.3	Spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA von Gas- und Dieselölen.....	113
3.2.5	Spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA .....	117
3.2.5.1	Optimierung des Systems zur Spikezugabe .....	117
3.2.5.2	Spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA von Referenzmaterialien und Realproben .....	120
3.2.6	Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung.....	132
<b>3.3</b>	<b>Analyse von Metallspuren in Erdölen und deren Produkte.....</b>	<b>136</b>
3.3.1	Charakterisierung und Synthese von Metallindikatoren in organischer Phase..	136
3.3.2	Analyse von Metallspuren in Ölen mittels LA-ICP-SF-MSIVA.....	141
3.3.3	Analyse von Metallspuren in Erdölen und Erdölprodukten mittels Fließinjktions-ICP-SF-MSIVA .....	148
3.3.3.1	Optimierung des Systems .....	148
3.3.3.2	Analyse von Ölproben mit der Fließinjktions-ICP-SF-MSIVA.....	152

<b>4</b>	<b>Auswertung und Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>155</b>
<b>4.1</b>	<b>Gesamtschwefelbestimmung und Schwefelspeziesbestimmung mittels ICP-Q-MSIVA.....</b>	<b>155</b>
4.1.1	Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung.....	155
4.1.1.1	Anwendbarkeit der entwickelten Methode zur routinemäßigen Schwefelbestimmung in Raffinerien .....	155
4.1.1.2	Validierung der Methode durch die Analyse von Referenzmaterialien und Methodenvergleich.....	158
4.1.2	Bestimmung von Schwefelspezies mittels GC-ICP-Q-MSIVA.....	164
4.1.2.1	Anwendbarkeit und Einsatzgebiete der spezies-spezifischen und spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA zur routinemäßigen Schwefelspeziesbestimmung .....	164
4.1.2.2	Einfluss von Empfindlichkeitsänderungen des ICP-Q-MS durch koeluiierende Kohlenwasserstoffe auf GC-ICP-Q-MS Analysen ohne MSIVA .....	166
4.1.2.3	Validierung der Methoden durch Analyse von Referenzmaterialien und Methodenvergleich.....	168
4.1.3	Zusammenfassung der Gesamtschwefelbestimmung und Schwefelspeziesbestimmung mittels ICP-Q-MSIVA .....	175
<b>4.2</b>	<b>Direktanalyse von Metallspuren in Erdölen und Erdölprodukten mittels Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA und LA-ICP-SF-MSIVA.....</b>	<b>177</b>
4.2.1	Anwendbarkeit der neu entwickelten Methoden zur routinemäßigen Metallspurenbestimmung in Erdölen .....	177
4.2.2	Validierung der Methoden durch Analyse von Referenzmaterialien und Methodenvergleich.....	179
<b>5</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>185</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>188</b>
<b>Anhang</b>	<b>.....</b>	<b>203</b>

# 1 Allgemeiner Teil

## 1.1 Einleitung

Erdöl als Rohstoff ist der Menschheit schon seit etwa 4000 Jahren bekannt. Größtenteils wurde an die Oberfläche austretendes Erdöl und das nach dem Verdampfen zurückbleibende Bitumen genutzt, wobei aber auch schon im alten China nach Erdöl gebohrt wurde, um es beispielsweise zu Beleuchtungszwecken zu nutzen. Bitumen wurde weiterhin als Bindemittel in Mörtel und zum Abdichten von Schiffen genutzt (erstmalig in Mesopotamien). Bis zum Aufkommen der Elektrizität Anfang des 20. Jahrhunderts wurde Petroleum in großen Mengen zu Beleuchtungszwecken verwendet und ab der Mitte des 19. Jahrhunderts großindustriell gefördert und genutzt (erste wirtschaftlich bedeutende Bohrung 1859 in Titusville/USA). An Stelle der Nutzung zu Beleuchtungszwecken gewann die Verwendung als Treibstoff für Verbrennungsmotoren zunehmende Bedeutung. Die Nachfrage nach Erdöl stieg besonders nach Ende des Zweiten Weltkriegs durch den immer weiter steigenden Erdölverbrauch der Industrieländer sprunghaft an. Zusätzlich zur immer weiter steigenden Motorisierung kam nun auch die Synthese von Polymeren aus Erdölprodukten als Verwendungszweck hinzu [1]. Die Entwicklung des Anteils der einzelnen Energiequellen in Deutschland zeigt *Abbildung 1*.

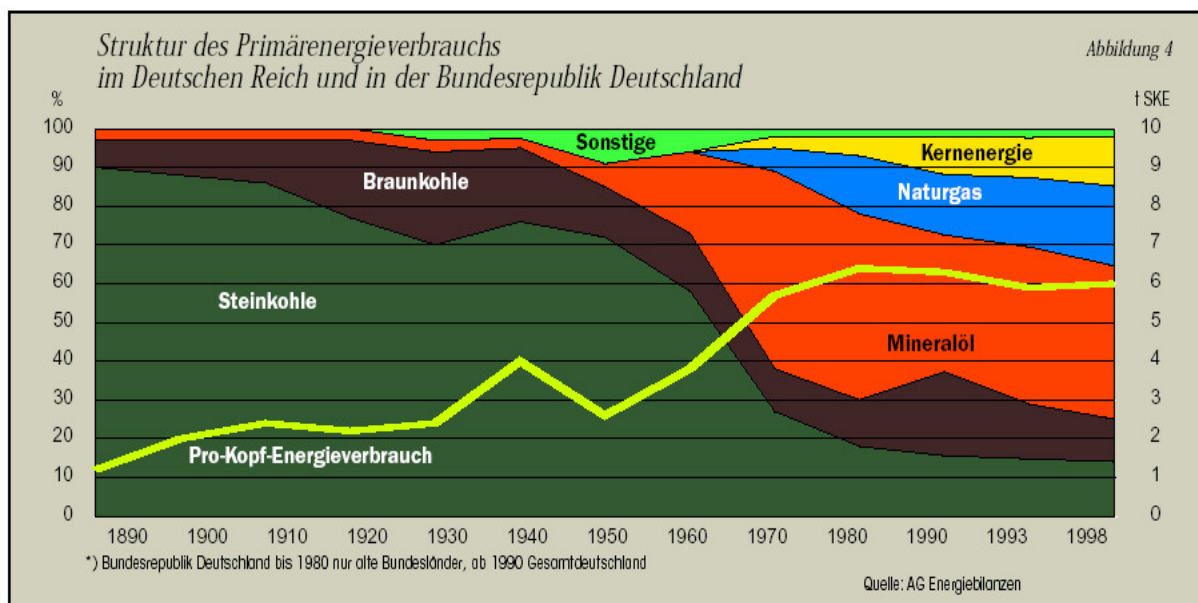


Abbildung 1: Struktur des Primärenergieverbrauchs [2]

Der Welterdölverbrauch ist auch heute noch weiter steigend. So stieg der Verbrauch von 3511,5 Millionen Tonnen im Jahre 1999 auf 3838,3 Millionen Tonnen im Jahre 2005 [3].

## Allgemeiner Teil

---

Erdöl ist mit 38% der Weltenergieerzeugung (2003) aktuell der dominante Energieträger und wird nach einer Studie der Energie Information Administration des US Departments of Energy diese Rolle auch in naher Zukunft behalten. 2030 werden nach dieser Studie zwar nur noch 33% der Weltenergie durch Rohöl gedeckt, was aber aufgrund des gestiegenen Gesamtenergieverbrauchs einer weiteren Steigerung des Rohölbedarfs entspricht [4]. Durch die Exploration immer neuer Lagerstätten und die Verfeinerung der Fördertechniken sind die ausbeutbaren Erdölreserven in den letzten Jahren trotz des sehr hohen Verbrauchs sogar gestiegen und liegen im Jahre 2005 mit gut 175 Milliarden Tonnen auf einem Höchststand [5]. Somit wird Erdöl in naher Zukunft auch weiterhin die weltweit wichtigste Energiequelle bleiben. Der Großteil des verbrauchten Erdöls wird für Verkehr und Industrie genutzt. Geringere Bedeutung haben die Erzeugung von Strom, Heizwärme im privaten Sektor und die direkte Vermarktung. Diese Verteilung wird sich in absehbarer Zeit voraussichtlich nicht grundlegend ändern [6].

Der Rohstoff Erdöl besteht aus einer Vielzahl organischer und anorganischer Verbindungen, wobei Kohlenwasserstoffe den Hauptanteil bilden. Weiterhin sind Heteroverbindungen mit Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen enthalten. Außerdem wurden auch Spuren verschiedener Metalle nachgewiesen [7]. Die im Erdöl enthaltenen Schwefelspezies führen zu einer Vielzahl von Problemen bei der Refination und bei ihrer Verbrennung. Sie können sowohl die Effektivität von Abgaskatalysatoren mit der Zeit reduzieren [8], als auch im Raffinationsprozess verschiedene Katalysatoren schädigen [9]. Bei der Verbrennung schwefelhaltiger Kraftstoffe freigesetztes  $\text{SO}_2$  führt zu Atembeschwerden und wird in der Atmosphäre rasch zu Schwefelsäure umgesetzt, welche häufig an Ruß- oder Rauchpartikel anhaftet. Diese Partikel wirken stark korrodierend und schädigen das Lungengewebe. Im Dezember 1952 herrschte strenger Smog in London, welcher aus dem nebligen Wetter (Fog) und dem Rauch (Smoke) aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe hervorging. Es traten verbreitet Atemwegsbeschwerden auf und es starben in diesem Zeitraum schätzungsweise über 3000 Menschen an deren Folgen [10]. Auf diesen Vorfall hin wurde 1956 erstmals ein Gesetz zur Reinhaltung der Luft in Großbritannien erlassen [11]. Wie schädigend  $\text{SO}_2$  besonders auf vorbelastete Personen wirkt, bewies Goldsmith [12], als gezeigt werden konnte, dass Beschwerden schon bei  $1 \text{ mL/m}^3$  auftraten, obwohl die maximale Arbeitsplatzkonzentration auf  $2 \text{ mL/m}^3$  festgelegt ist. Hoher Schwefelgehalt in Kraftstoffen bewirkt besonders bei hoher Motorlast eine Erhöhung von kleinen lungengängigen Partikeln in Autoabgasen [13,14], was zusätzlich gesundheitsschädigend wirkt. Diese Problematik ist aus der aktuellen Feinstaubdebatte bekannt [15,16]. Der schädliche Einfluss der Verbrennung von schwefelhaltigen Kraftstoffen durch Flugzeuge auf die Atmosphäre ist ein weiterer Gegenstand aktueller Forschung [17,18]. Zusätzlich zur

## Allgemeiner Teil

direkten Schädigung der Gesundheit führt das durch die Verbrennung freigesetzte und vom Regen ausgewaschene  $\text{SO}_2$  (bzw. als ausgewaschene Schwefelsäure) zum so genannten „sauren Regen“. Dieser bewirkt eine Übersäuerung der Gewässer und Böden und führt über verschiedene Mechanismen zur Schädigung des Bodens und der Vegetation. Hier sind zum Beispiel die Herabsetzung der mikrobiellen Zersetzung und Stickstoffbindung sowie die Zunahme der Löslichkeit und Mobilität toxischer Schwermetalle zu nennen [19].

Die durch diese neuen Erkenntnisse in den letzten Jahren gestiegenen Bedenken über die Schädlichkeit von Schwefelemissionen drücken sich auch in der Entwicklung der gesetzlichen Grenzwerte für Gesamtschwefel in Diesel und Benzin aus. Waren 1994 noch  $500 \mu\text{g S/g}$  in Benzin und  $2000 \mu\text{g S/g}$  in Diesel gesetzlich erlaubt [20], wurde der Grenzwert 1998 EU-weit auf  $150 \mu\text{g S/g}$  für Benzin und  $350 \mu\text{g S/g}$  für Diesel festgelegt. Dieser wurde im Jahr 2005 auf  $50 \mu\text{g S/g}$  für beide Kraftstoffsarten weiter verschärft [21,22]. Schon jetzt sind steuerbegünstigte so genannte „schwefelfreie“ Kraftstoffe erhältlich, welche einen Gesamtschwefelgehalt von höchstens  $10 \mu\text{g S/g}$  aufweisen dürfen [23]. Dieser Grenzwert wird ab dem 1. Januar 2009 in der Bundesrepublik Deutschland gesetzlich bindend [24]. Die Wirksamkeit dieser kontinuierlichen Reduktion der Grenzwerte zeigt sich eindrucksvoll in den Messkarten für  $\text{SO}_2$  des Umweltbundesamts (siehe Abbildung 2).

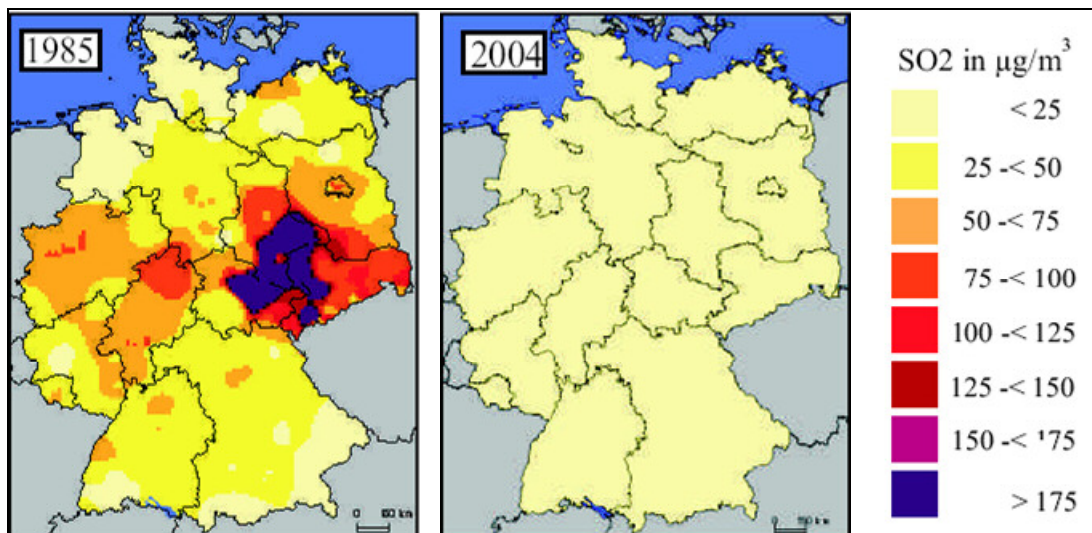


Abbildung 2:  $\text{SO}_2$ -Jahresmittelwerte 1985 und 2004 [25]

Deutlich ist der massive Rückgang der Emissionen zwischen 1985 und 2004 zu erkennen. Die massiven  $\text{SO}_2$ -Emissionen in der ehemaligen DDR sind der Braunkohleverfeuerung zuzuschreiben.

Für Raffinerien ergab sich aus der rasanten Verschärfung der Grenzwerte die Problematik, ihre Analytik und ihre Entschwefelungstechniken den geänderten Verhältnissen anzupassen,

## Allgemeiner Teil

---

damit ihre Produkte auch weiterhin den gesetzlichen Rahmenbedingungen zu vertretbaren Kosten entsprechen konnten. Hierfür ist eine zuverlässige und schnelle Bestimmung sowohl des Gesamtschwefelgehalts (Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte) als auch der Schwefelspezies (Optimierung des Entschwefelungsprozesses) dringend notwendig. Traditionell angewandte Analysetechniken, wie z.B. die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie (WD-XRF), geraten zunehmend an die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit. Die Entwicklung von neuen, zuverlässigen sowie vor allem routinefähigen und schnellen Analysetechniken zur Bestimmung des Gehalts der einzelnen Schwefelspezies und des Gesamtschwefelgehalts in Erdölprodukten ist somit dringend notwendig.

Ein weiteres Problem für Raffinerien sind die in den Rohölen enthaltenen Metallspuren. Von größter Problematik sind hier Nickel- und Vanadiumionen, welche zum Teil als Porphyrinkomplexe und zum Teil in Form anderer organischer Komplexe (z.B. komplexiert mit Pentan-2,4-dion) vorliegen [26,27]. Sie können in den Raffinerien zu ungewünschten Nebenreaktionen, zur Beschädigung der verschiedenen Katalysatoren, sowie zu Ablagerungen und Korrosion führen [28,29,30]. Vanadium- und Nickelverbindungen in Erdölprodukten sind weiterhin aufgrund der sich bei der Verbrennung bildenden, gesundheits- und umweltschädlichen Stäube unerwünscht [31,32]. Die maximal zulässige Konzentration in Abgasen bei Großfeuerungsanlagen, welche hauptsächlich mit den vanadium- und nickelreichen schwereren Erdölfractionen betrieben werden, beträgt  $0,5 \text{ mg/m}^3$  [33]. Eine weitere problematische Verunreinigung von Rohölen sind partikuläre Eisenspuren, welche zum Beispiel aus den Pipelines stammen können. Sie reagieren mit dem bei der Entschwefelung entstehenden  $\text{H}_2\text{S}$  und schlagen sich als  $\text{FeS}$  auf den Katalysatoren nieder, was zu einer Verringerung von deren Effektivität und Selektivität führt [34]. Um die Rohöle angemessen und kostengünstig vor der Raffination aufzureinigen zu können, muss somit eine schnelle und zuverlässige Bestimmung von Fe, Ni und V in den angelieferten Rohstoffen durchgeführt werden. Die Analytik von Metallen in Erdölprodukten wird auch in der Qualitätskontrolle von Schmierstoffen eingesetzt. Molybdänverbindungen werden Ölen und Fetten als Additiv zugesetzt, da sie hervorragende Schmier- und Korrosionsschutzeigenschaften aufweisen [35,36]. Diese Zugabe muss im Rahmen der Prozessanalytik und der Qualitätssicherung überwacht werden.

Sowohl die Analytik von Schwefelspezies als auch die Analytik der im Rohöl enthaltenen Metallspuren werden als wichtige Instrumente zur Beurteilung von neu entdeckten Erdölfeldern genutzt. Die Verhältnisse der verschiedenen Schwefelspezies und Kohlenwasserstoffe sowie die Konzentration der Metallspuren sind für jede Lagerstätte



charakteristisch. Es ergibt sich hieraus ein so genannter „Fingerabdruck“, an dem sogar eine recht sichere Identifikation der Herkunft durchgeführt werden kann. Aus den gemessenen Verhältnissen können Rückschlüsse auf die geologischen Verhältnisse der Lagerstätte und somit die Möglichkeiten der Ausbeutung geschlossen werden. So kann man z.B. anhand des 2,3-Dimethyldibenzothiophen-/1-Methyldibenzothiophen-Verhältnisses erkennen, ob das Erdölmuttergestein aus Carbonat- oder aus klastischem Silikatgestein bestanden hat. Weiterhin ergeben sich wichtige Hinweise auf Verwertbarkeit und Qualität der Rohölvorkommen [37,38,39,40,41]. Mit Hilfe des charakteristischen „Fingerabdrucks“ ist es auch möglich, Umweltverschmutzer und Kontaminationsquellen zu ermitteln [42,43,44]. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass zwischen der Freisetzung und der Probennahme die Möglichkeit eines Abbaus von einzelnen Spezies gegeben ist [45,46,47].

Wie aktuell die Problematik der Analyse von Schwefel- und Metallspuren in Erdölen und deren Produkten ist, zeigt die Tatsache, dass im „Jahresbericht Mineralölzahlen 2005“ des Mineralölwirtschaftsverbands explizit die Schwefel- und Metallgehalte von schwerem Heizöl und der Schwefelgehalt von Bunkertreibstoffen als wichtige Themen 2005 erwähnt werden [48]. Aufgrund der immer weiter ansteigenden Anforderungen an die Prozessanalytik in der Erdölverarbeitung und dem dadurch entstandenen Bedarf an zuverlässiger und schneller Metallspuren- und Schwefelspurenanalytik sollen im Rahmen dieser Arbeit neue nachweisstarke, zuverlässige und routinefähige Analysenmethoden entwickelt werden.

### 1.2 Aufgabenstellung

Die Analytik von Elementspuren und Elementspezies in Erdölen und Petroprodukten stellt aufgrund der sehr komplexen Probenmatrix eine herausfordernde Aufgabe an die analytische Chemie dar. Der Aufgabenbereich der Analytik in der Petroindustrie besteht sowohl aus einer zuverlässigen Gesamtelementspurenanalyse in den verschiedenen Produkte und Rohölen als auch aus einer detaillierten Schwefelspeziesanalytik zur Optimierung der Entschwefelung. Aufgrund der fortschreitenden Verschärfung bestehender Grenzwerte sind die Anforderungen an die Analytik stetig gestiegen, wodurch die Entwicklung neuer, nachweisstarker, zuverlässiger und für die Prozessanalytik routinefähiger und schneller Analysemethoden unerlässlich wird.

Im Rahmen dieser Arbeit soll mit Hilfe der nachweisstarken Massenspektrometrie (MS) mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionenquelle (ICP) in Kombination mit der Isotopenverdünnungsanalyse (IVA) ein umfassendes Methodenpaket sowohl für die Elementspuren- als auch für die Schwefelspeziesanalytik entwickelt werden. Als Massenspektrometer können sowohl ein Quadrupolmassenspektrometer (ICP-Q-MS) als auch ein hochauflösendes Sektorfeldgerät (ICP-SF-MS) eingesetzt werden.

Für die schnelle Gesamtelementspurenanalytik sollen die Proben direkt nach Zugabe des Indikators analysiert werden. Hierzu sollen adäquate Indikatoren für die hydrophoben Proben ausgehend von den vorhandenen wässrigen Indikatorlösungen und elementarem isotopenangereichertem Schwefel synthetisiert werden, um eine Equilibrierung ohne zeitraubenden Aufschluss zu ermöglichen. Die für die Gesamtelementspurenanalytik entwickelten Methoden sollen neben der Routinefähigkeit auch die Möglichkeit eines hohen Probendurchsatzes bei hoher Zuverlässigkeit bieten.

Für die Schwefelspeziesanalytik soll sowohl eine spezies-spezifische als auch eine spezies-unspezifische ICP-MSIVA entwickelt werden. Zur Speziesseparation soll die Gaschromatographie (GC) eingesetzt werden, welche sich schon in der Vergangenheit als sehr leistungsfähig bei der Separation flüchtiger Spezies erwiesen hat, wobei die bereits vorhandene Kopplung zwischen ICP-Q-MS und GC hinsichtlich ihrer Einsetzbarkeit bei der Analyse von flüchtiger Schwefelspezies untersucht werden muss.

Für die spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA sollen möglichst relevante Schwefelspezies als isotopenangereicherte Indikatoren, ausgehend von dem zur Verfügung stehenden elementarem  $^{34}\text{S}$ -angereichertem Schwefel, im Mikromaßstab synthetisiert werden. Bei der Synthese der Indikatoren soll auf eine hohe Ausbeute geachtet werden, um die

## Allgemeiner Teil

---

Gesamtkosten der Methode zu minimieren. Diese Spezies sollen anschließend mit Hilfe dieser Indikatoren in verschiedenen Proben und Referenzmaterialien durch die Isotopenverdünnungstechnik analysiert werden.

Bei der zu entwickelnden spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA soll mit Hilfe eines einzelnen flüchtigen Indikators, welcher mit konstantem Fluss den gaschromatographisch getrennten Spezies zugegeben wird, eine MSIVA aller chromatographisch zu trennenden Schwefelspezies ermöglicht werden. Hierzu ist die Entwicklung eines Systems, welches diese konstante Zugabe des Indikators garantiert, notwendig.

Bei den speziesanalytischen Methoden muss auch untersucht werden, in wie weit mögliche Empfindlichkeitsänderungen des ICP-Q-MS durch koeluisierende Kohlenwasserstoffe Einfluss auf das Analyseergebnis haben. Dies soll anschließend im Vergleich mit Ergebnissen, welche ohne die Anwendung einer IVA erhalten werden, diskutiert werden.

Alle neu entwickelten Methoden sollen mittels Referenzmaterialien und/oder durch Vergleich mit den Ergebnissen alternativer Methoden validiert werden. Darüber hinaus sollen die Vorteile der neuen gegenüber etablierten Methoden herausgearbeitet werden und darauf aufbauend eine Einordnung in die Gesamtheit der existierenden Methoden erfolgen.

### 1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein umfassendes Paket neuer routinefähiger Methoden sowohl für die Gesamtelementspurenanalytik als auch für die Schwefelspeziesanalyse erarbeitet.

Einer der Hauptschwerpunkte der Arbeit lag in der Entwicklung einer spezies-spezifischen und einer spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA von Schwefelspezies in Petroprodukten. Hierfür musste zuerst die in früheren Arbeiten entwickelte GC-ICP-Q-MS-Kopplung derart modifiziert werden, dass die Analyse von in Gas- und Dieselölen enthaltenen schwerflüchtigen Schwefelspezies, wie z.B. Dibenzothiophen, möglich wird. Diese Modifikation war notwendig, da es bei dem zuvor genutzten System aufgrund von Kondensationen in einem ungeheizten Teil der Transferkapillare zu einer mit dem Siedepunkt der Spezies ansteigenden Signalverbreiterung kam. Das so modifizierte Kopplungssystem zeichnet sich durch Robustheit und kostengünstige Bauweise aus und ist dabei den kommerziellen GC-ICP-Q-MS-Kopplungen in Hinsicht auf die Leistungsfähigkeit ebenbürtig.

Eine weitere Modifikation des Systems musste für die spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA durchgeführt werden. Um eine kontinuierliche, konstante Zugabe des Indikators nach Trennung der Schwefelspezies zu ermöglichen, wurde ein entsprechendes Indikatorsdosiersystem entwickelt. Bei diesem System wird der isotonenangereicherte flüchtige Indikator in eine anschließend mit Argon befüllte Gasflasche gebracht und über einen zweistufigen Druckregler sowie einen elektronischen Gasflussregler und einen speziell konstruierten Adapter dem Zerstäubergas zudosiert. Hierdurch kann nach einer Stabilisierungszeit (40-50 min) ein konstanter Indikatorfluss gewährleistet werden.

Sowohl für die spezies-unspezifische als auch für die spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA wurden Indikatoren, ausgehend von elementarem  $^{34}\text{S}$ -angereichertem Schwefel, im Mikromaßstab synthetisiert. Für die spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA wurde die erstmalige Synthese von  $^{34}\text{S}$ -markiertem Thiophen, Dibenzothiophen und 4-Methyldibenzothiophen verwirklicht. Als Indikatorsynthese für die spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA erfolgte die erstmalige Darstellung von  $^{34}\text{S}$ -angereichertem Dimethyldisulid, welches sich als ein für die spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA hervorragend geeigneter Indikator herausstellte. Als Alternative wurde eine Synthese von symmetrischen Thioethern, ausgehend von elementarem Schwefel, ausgearbeitet, jedoch noch nicht mit  $^{34}\text{S}$ -angereichertem Schwefel durchgeführt. Durch die im Vergleich mit der Synthese von Dimethyldisulfid nochmals gesteigerten Ausbeuten, stellen diese Verbindungen jedoch eine

## Allgemeiner Teil

---

interessante Alternative für zukünftige Arbeiten dar. Mit Hilfe der synthetisierten Verbindungen wurden erstmalig spezies-spezifische und spezies-unspezifische massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalysen von Schwefelspezies in Petroprodukten durchgeführt.

Vor allen GC-ICP-Q-MSIVA-Analysen erfolgte eine umfangreiche Speziesidentifizierung durch Aufstockexperimente mit kommerziell erhältlichen Standards und mit einem mit der GC gekoppelten Elektronenstoßionisation (EI)-MS. Als Massenanalysator diente hierbei eine Quadrupolionenfalle (QIT), so dass auch MS/MS-Experimente zur Identifizierung durchgeführt wurden. Als alternative Ionisationsart kam zusätzlich die chemische Ionisation (CI) mit Methan als Reaktandgas zum Einsatz.

Mit beiden GC-ICP-Q-MSIVA-Methoden werden bei der Analyse des für drei Schwefelspezies und den Gesamtschwefelgehalt zertifizierten Referenzmaterials SRM-2296 (synthetisches Benzin) hervorragend mit dem Zertifikat übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Auch der Vergleich der spezies-spezifischen und spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA von Thiophen, Dibenzothiopen und 4-Methyldibenzothiopen in verschiedenen nicht für Schwefelspezies zertifizierten Proben zeigt eine vollständige Übereinstimmung der erhaltenen Ergebnisse innerhalb der kombinierten Standardunsicherheiten nach Eurachem/Citac. Beide Methoden zeichnen sich durch sehr niedrige Nachweisgrenzen (7 ng S/g) aus, welche auch eine Anwendbarkeit auf tiefentschwefelte Kraftstoffe garantieren.

Mit der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA ist neben einer Speziesanalyse auch eine Gesamtschwefelanalyse durch Aufsummierung aller in der Probe vorhandenen Spezies möglich, welche zudem als wichtige Kontrolle für die Erfassung aller Schwefelspezies mit GC-ICP-Q-MSIVA dient. Die Zuverlässigkeit dieser Gesamtschwefelbestimmung wurde durch die Analyse verschiedener Referenzmaterialien und durch Methodenvergleich im Falle der Analyse von unzertifizierten Proben überprüft. Hierbei wurde innerhalb der Fehlergrenzen eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Ergebnisse festgestellt. Zu erwähnen ist, dass hierbei auch zwei zum Zeitpunkt der Analyse in Vorbereitung befindliche Referenzmaterialien („schwefelarmes“ (< 50 µg S/g) Benzin EF-211 und „schwefelfreies“ (< 10 µg S/g) Benzin EF-213) ohne Vorabkenntnis des jeweiligen Gesamtschwefelgehalts analysiert wurden. Die Ergebnisse der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA erwiesen sich als sehr gut übereinstimmend mit den vom Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) in Geel/Belgien vorgeschlagenen Gehalten.

## Allgemeiner Teil

---

Es wurde im Rahmen dieser Arbeit auch der Einfluss möglicher Empfindlichkeitsänderungen des ICP-Q-MS durch koeluiierende Kohlenwasserstoffe überprüft, wobei diese erwartungsgemäß auf das Ergebnis der spezies-spezifischen und spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA keinerlei Einfluss haben. Bei einer Quantifizierung ohne Anwendung der MSIVA traten besonders bei niedrigen Splitverhältnissen erhebliche Abweichungen von den Resultaten der GC-ICP-Q-MSIVA-Methoden auf. So wurde bei der Analyse des Referenzmaterials EF-213 („schwefelfreies“ Benzin) ein wesentlich niedrigerer Thiophengehalt erhalten und das Ergebnis der Gesamtschwefelbestimmung lag ohne MSIVA außerhalb des zertifizierten Wertes. Somit lässt sich zusammenfassend sagen, dass mit den zwei neu entwickelten GC-ICP-Q-MSIVA-Methoden eine routinefähige und zuverlässige Schwefelspeziesanalytik ermöglicht wird, welche erstmals auch bei niedrigen Split-Verhältnissen uneingeschränkt von möglichen Empfindlichkeitsänderungen des ICP-Q-MS durch koeluiierende Kohlenwasserstoffe richtige Ergebnisse generiert.

Der zweite Hauptschwerpunkt der Arbeit lag auf der Ausarbeitung routinefähiger, schneller und zuverlässiger Methoden zur Gesamtelementspurenanalytik von Schwefel und Schwermetallen in Erdölen und Petroprodukten.

Für die Gesamtschwefelanalyse wurde eine MSIVA nach thermaler Verdampfung mit <sup>34</sup>S-markierten Dibenzothiophen als Indikator entwickelt. Hierzu musste ein passendes System konstruiert werden, wobei als Verdampfer der Injektor eines GC-Systems zum Einsatz kam. Die neu entwickelte Methode erlaubt eine sehr schnelle Bestimmung des Gesamtschwefelgehalts, wobei die eigentliche Messung des Isotopenverhältnisses innerhalb von Sekunden nach der Injektion der Probe erfolgt. Weiterhin zeichnet sich die Methode durch Robustheit und eine niedrige, mit der UV-Fluoreszenz nach Verbrennung vergleichbare Nachweisgrenze (40 ng S/g) aus. Die Überprüfung der Zuverlässigkeit der Methode wurde mit Hilfe von Referenzmaterialien durchgeführt. Hierbei wurde eine hervorragende Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten festgestellt. Somit bietet die Gesamtschwefelanalyse nach thermaler Verdampfung unter Anwendung der MSIVA die Möglichkeit, als eine zuverlässige, nachweisstarke, routinefähige und extrem schnelle Methode Zugang zur Prozessanalytik der Petroindustrie zu erlangen.

Für die Analyse von Schwermetallen wurden erstmals Möglichkeiten einer direkten MSIVA von Erdölproben ohne zeitraubenden, kontaminationsträchtigen Aufschluss bzw. die schwierige Erzeugung einer Mikroemulsion zwischen hydrophober Probe und wässrigem Indikator entwickelt. Um eine homogene Verteilung des Indikators in der hydrophoben Probe zu ermöglichen, musste ausgehend von den zur Verfügung stehenden wässrigen

## Allgemeiner Teil

---

Indikatorlösungen, eine Überführung des Indikators in ein organisches Lösungsmittel erfolgen. Hierzu wurde der jeweilige Metallindikator unter Komplexbildung aus den zur Verfügung stehenden wässrigen Metallindikatorlösungen extrahiert. Für die Analyse der mit diesen Indikatorlösungen in organischer Phase versetzten Proben wurden zwei alternative Methoden ausgearbeitet.

Bei der mit der Laserablation (LA) kombinierten ICP-SF-MS/MS wird die isotonenverdünnte Probe aus einer eigens für diesen Zweck entwickelten Probenhalterung ablatiert und so dem ICP-SF-MS zugeführt wird. Bei zeitlich sich verändernden Intensitäten der gemessenen Isotope werden aber reproduzierbare und konstante Isotopenverhältnisse erhalten. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für eine zuverlässige Isotopenverdünnungsanalyse. Mit Hilfe des zertifizierten Referenzmaterials BCR-1634c (Probenmatrix: Rückstand der Vakuumdestillation von Erdöl) und der Analyse von Realproben inklusive anschließendem Ergebnisvergleich mit Alternativmethoden wurde die neue Analysentechnik validiert. Als Vergleichsmethode wurde eine ICP-SF-MS/MS nach Aufschluss gewählt, zusätzlich standen für die Analyse der Erdölproben auch die von einer Raffinerie angegebenen Werte (bestimmt mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz) zur Verfügung. Im Falle einer homogenen Verteilung der Metallspuren wurde eine hervorragende Übereinstimmung von LA-ICP-SF-MS/MS und ICP-SF-MS/MS nach Aufschluss festgestellt. Die von der Raffinerie angegebenen Werte wichen demgegenüber teilweise ab, wobei dies ein Indiz für die größere Zuverlässigkeit der LA-ICP-SF-MS/MS gegenüber der routinemäßig in der Raffinerie angewendeten Methode ist. Im Falle einer heterogenen partikulären Verteilung der Metallspuren, wie sie z.B. bei Eisenspuren in den Erdölen vorlag, ist die Anwendbarkeit der LA-ICP-SF-MS/MS jedoch begrenzt. Aufgrund des kleinen Probenvolumens (20 µL) pro Ablation ergaben sich in diesem Fall sehr große Standardabweichungen bei den Bestimmungen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die LA-ICP-SF-MS/MS eine zuverlässige, sehr schnelle und direkte Analyse von Metallspuren in Erdölen und Erdölprodukten bis in den ng/g-Bereich hinein ermöglicht und somit neben einem Zeitvorteil hervorragende Nachweisgrenzen mit sehr großer Zuverlässigkeit verbindet.

Als Alternative zur LA-ICP-SF-MS/MS wurde ein System unter Verwendung der Fließinjektion für die Zuführung der isotonenverdünnten Probe zum ICP-SF-MS ausgearbeitet. Die isotonenverdünnte Probe wird hierbei in einen Eluentenstrom von Toluol injiziert und mit Hilfe einer Total-Consumption-Zerstäuber/Sprühkammer-Einheit vollständig bei einer Flussrate von 10 µL/min in das Plasma eingebracht. Neben einer nochmaligen Verkürzung der

Analysenzeit und Vereinfachung der Probenvorbereitung bietet diese Methode zusätzlich stark verbesserte Nachweisgrenzen (z.B. Ni 0,9 ng/g). Leider sind mit diesem Verfahren bis jetzt nur Ni und Mo zuverlässig bestimmbar. Bei der Analyse von V und S ergaben sich systematisch falsche Analysenergebnisse, welche auf eine Analyt/Indikator-Fraktionierung auf dem Weg in das Plasma hinweisen. Durch Variation des Kapillarmaterials oder des Eluenten sind diese Probleme jedoch wahrscheinlich zu beheben, weshalb diese viel versprechende Methode unbedingt in der Zukunft weiter ausgearbeitet werden sollte.

Das in dieser Arbeit ausgearbeitete Methodenpaket erlaubt erstmals eine breite Einführung der ICP-MSIVA als zuverlässige Methode in die Routineanalytik der Petroindustrie. Durch die bewiesene Zuverlässigkeit, den geringen Zeitaufwand und die Robustheit der Methoden steht ihrem routinemäßigen Einsatz, außer einer weitergehenden Automatisierung einzelner Verfahrensteile, prinzipiell nichts entgegen.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Erdöl und seine Produkte

#### 2.1.1 Entstehung, Vorkommen und Zusammensetzung

Erdöle bestehen aus den organischen Resten von pflanzlichen und auch tierischen Organismen, welche über Jahrmillionen in Meeressedimenten lagerten. Zur Einlagerung in die Sedimente ist, um oxidative Zersetzung zu vermeiden, ein reduzierendes Milieu notwendig. Deshalb entstanden die meisten Erdölmuttergesteine in den sauerstoffarmen Tiefenwässern von abgeschlossenen Meeresbecken. Aber auch eine durch Überangebot von Nährstoffen erzeugte, organische Massenproduktion mit nachfolgendem Massensterben kann entsprechende Bedingungen schaffen. Dieses Massensterben wird durch  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung bei Zersetzungsprozessen ausgelöst und es bildet sich ein Faulschlamm. Eine weitere Möglichkeit zur Schaffung von anoxischen Bedingungen ist eine Erwärmung der Meere, wie sie in der Kreidezeit stattfand. Heute findet die Bildung von Erdölmuttergesteinen zum Beispiel im Schwarzen Meer statt. Hier bildet sich in zwei über 2000 m tiefen stillen Zentren, welche von Meeresströmungen umkreist werden, schwarzer Schlamm (Saproel). Dies findet erst seit einem für geologische Verhältnisse kurzen Zeitraum ( $<4000$  Jahre) statt. Abhängig vom jahreszeitlichen Rhythmus entstehen tonreiche und bituminöse Lagen. Die höheren Organismen leben in den oberen sauerstoffreichen Schichten des Meeres und sinken nach dem Absterben in das sauerstofffreie,  $\text{H}_2\text{S}$ -reiche Tiefenwasser und schließlich auf den Meeresboden ab [7]. Neben dieser Einlagerung organischer Partikel unter Sauerstoffausschluss hat die moderne Meeresforschung auch noch die Adsorption an und die Einlagerung in Tonmineralien (besonders Smektiten) nachgewiesen [49]. Auch hierdurch werden organische Verbindungen in den entsprechenden Sedimenten fixiert.

Durch sulfatreduzierende Bakterien (z.B. *Desulfovibrio*) wird in den Faulschlämmen  $\text{H}_2\text{S}$  aus dem  $\text{SO}_4^{2-}$  des Meerwassers gebildet [50]. Dieses bewirkt, ebenso wie  $\text{HS}^-$ , eine frühdiagenetische „Vulkanisierung“ der organischen Substanz, die dadurch vor bakteriellem Abbau geschützt wird [7]. Durch andere Bakterien (z.B. *Thiobacillus*) können die reduzierten Schwefelverbindungen zu Schwefel und Polysulfiden oxidiert werden. Eine Übersicht über den biologischen Schwefelzyklus wurde von Kleinjan et al. erstellt [50] (siehe *Abbildung 3*).

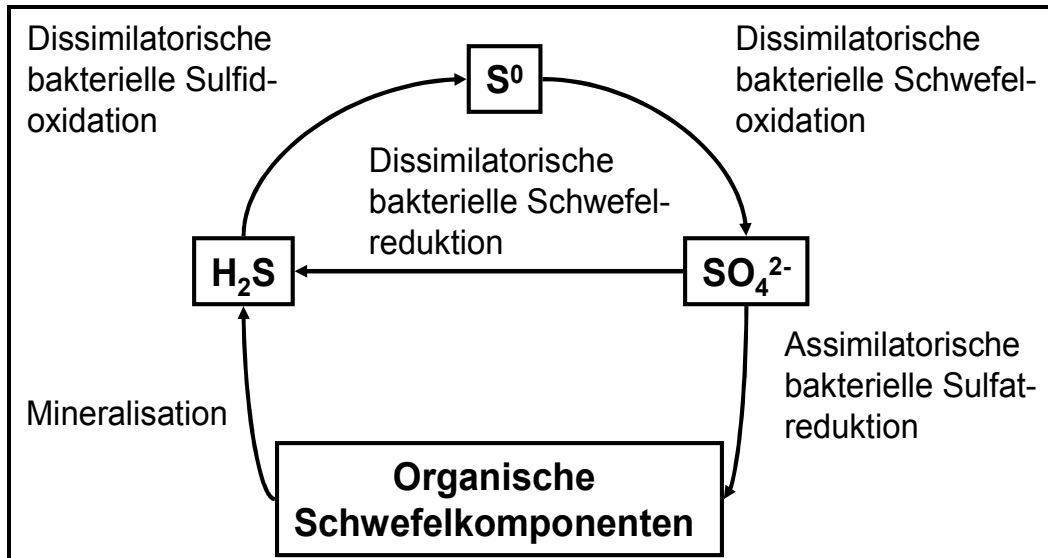


Abbildung 3: Der biologische Schwefelzyklus [50]

Schwefel und Polysulfide gehen unter Luftausschluss recht leicht Reaktionen mit den in den Sedimenten eingelagerten, organischen Stoffen ein. Der hohe Schwefelgehalt von Rohölen (durchschnittlich 1,5 % und teilweise bis zu 14 %) kann nur durch das Einbringen von Schwefel über diese mikrobiellen Prozesse ausgehend vom Sulfat des Meerwasser verstanden werden. Über den Schwefelgehalt des organischen Materials, zum Beispiel durch Cystein und Methionin alleine, wären diese Schwefelgehalte nicht zu erklären. Der entstandene elementare Schwefel und die Polysulfide werden in den Sedimenten in die organischen Strukturen eingebaut, wobei sich zuerst aliphatische Schwefelverbindungen bilden [51]. In den Gesteinen unterliegen diese Verbindungen weiteren Reaktionen, wie z.B. Kondensationen zu Ringstrukturen, Aromatisierungen und Alkylierungen, so dass schließlich sehr komplexe Schwefelspeziesgemische entstehen. Die meisten dieser Umwandlungen sind jedoch nur ansatzweise verstanden, aber man findet häufig Verbindungen, welche aus bekannten pflanzlichen Inhaltsstoffen abgeleitet werden können und deshalb als sogenannte Biomarker dienen. Sie sind in vielfältigen Formen in Erdölen enthalten [52]. Ein Beispiel sind isoprenoide Alkohole, die in Chlorophyllen vorliegen und zu einer Reihe von aromatischen schwefelhaltigen Verbindungen reagieren [53]. Ein weiterer Ausgangsstoff sind die in der biologischen Matrix enthaltenen Kohlenhydrate [54]. In den *Abbildungen 4* und *5* sind die verschiedenen Reaktionswege schematisch dargestellt.

## Grundlagen

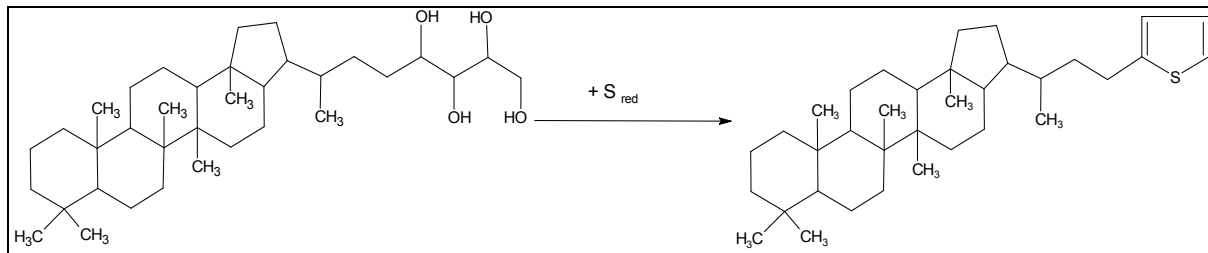


Abbildung 4: Möglicher Bildungsweg eines Thiophens aus einem Bakterioltriol (nach [51])

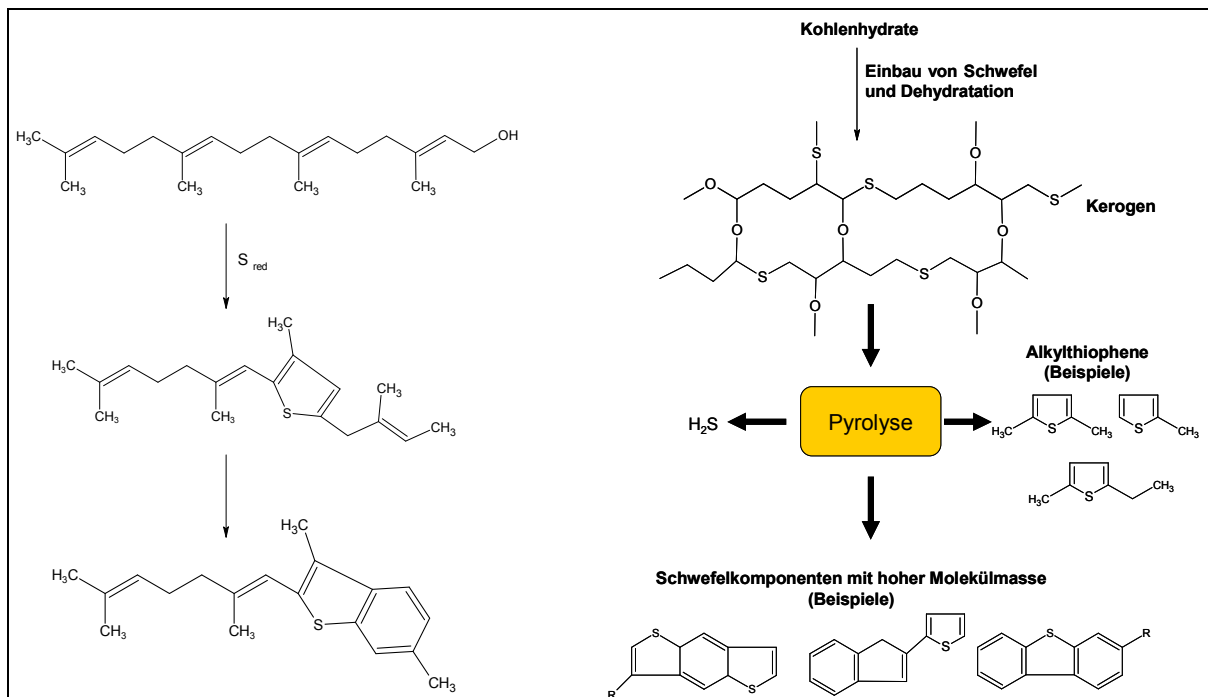


Abbildung 5: Mechanismen zur Entstehung von aromatischen Schwefelverbindungen in Erdölen, (links: Einbau des Schwefels in ungesättigte Phytanole nach [53]; rechts: Pyrolyse eines aus Kohlenhydraten hervorgegangenen Kerogens nach [54])

Neben Schwefel wird auch Sauerstoff und Stickstoff in die organischen Moleküle eingebaut. Der Hauptteil des Rohöls besteht jedoch aus Kohlenwasserstoffen. Die durchschnittliche elementare Zusammensetzung beträgt 84 % Kohlenstoff, 13 % Wasserstoff, 1,5 % Schwefel, 0,5 % Sauerstoff und 0,5 % Stickstoff. Daneben wurden in Spuren Si, Fe, Al, Ti, Ca, Mg, V, Mo, Ni, Ba, Sr, Mn, Pb, Cu, Cr, U, As, Hg, Edelmetalle und andere Elemente festgestellt. V und Ni dürften aus der organischen Muttersubstanz stammen [7]. Diese Elemente liegen als Porphyrin und Nonporphyrinkomplexe (z.B. mit 2,4-Pentadion komplexiert) gelöst im Erdöl vor [26,27]. Es handelt sich, aufgrund der während der langen Lagerzeit auftretenden Reaktionen und der Vielzahl der Ausgangsstoffe, bei Rohöl um eine sehr komplexe Mischung verschiedenster Verbindungen. Hughey et al. konnten mit der Electrospray Ionization (ESI) Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR-

MS) im positiven Modus 11000 verschiedene Massen nachweisen und es konnten ca. 8000 diskrete Elementarzusammensetzungen ermittelt werden. Hierbei konnte natürlich nicht zwischen Isomeren unterschieden werden, so dass die Zahl der Verbindungen weit höher liegt. Die Autoren vermuten, dass auch die Zahl der diskreten Elementarzusammensetzungen 30000 übersteigen kann. Es wird hier in Anlehnung an das Proteom auch von einem Petroleom gesprochen, was die große Anzahl an vorhandenen Verbindungen verdeutlichen soll [55]. Marshall und Rodgers prägten mit Ihrer Veröffentlichung „*Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis*“ den Begriff der Petroleomics [56]. Auf diesem recht jungen Forschungsfeld sind in den letzten zwei Jahren eine Vielzahl interessanter Veröffentlichungen erschienen [57,58,59].

Das durch Sedimentation entstandene, an organischem Material reiche Erdölmuttergestein muss im Laufe der Zeit durch Überlagerung in immer größere Tiefen gebracht werden, damit eine Erdölbildung möglich ist. Das Erdölmuttergestein unterläuft mit zunehmender Überlagerung, was natürlich zunehmenden Druck und Temperatur bedeutet, einen Reifeprozess. Dies wird in der Geologie als Zunahme an Maturität bezeichnet. Zuerst bildet sich in organischen Lösungsmitteln unlösliches Kerogen, aus dem sich bei größerem Druck und höherer Temperatur Erdöl bildet (optimale Parameter: ca. 65-120 °C, 2000-4000 m Gesteinstiefe). Wird der Druck und die Temperatur weiter erhöht, bildet sich unter Verkohlung des Kerogens Erdgas (optimale Parameter: ca. 120°C-180 °C, 4000-6000 m Gesteinstiefe [60]). Die Temperatur- und Gesteinstiefenangaben sind nur relativ zu verstehen, da die Maturität noch von einer Vielzahl anderer Faktoren abhängen kann. Bei der Exploration neuer Erdölfelder wird die Maturität als wichtiges Kriterium zur Beurteilung neuer Erdöl- und Erdgasvorkommen verwendet. Es wird versucht Felder zu finden, welche in dem entsprechenden „Erdöl-“ oder „Erdgasfenster“ der Maturität liegen. Eine Übersicht über den Zusammenhang zwischen Tiefe und der gebildeten Kohlenwasserstoffe zeigt *Abbildung 6*. Um ausbeutbare Erdölreserven zu erhalten, muss sich das Rohöl in porösen, permeablen Speichergesteinen sammeln. Die Kompaktion der Erdölmuttergesteine durch den Tiefendruck, die Bildung von Kohlenwasserstoffen und die Erhöhung der Temperatur erzeugen einen Druck, der zur Migration des im Muttergestein enthaltenen Wassers führt. Hierbei werden die Öltröpfchen in dispergierter Form und möglicherweise auch in Lösung in Richtung abnehmenden Druckes transportiert. Diese Vorzugsrichtung ist gewöhnlicherweise die Erdoberfläche. Bei hohen Öl-Prozentsätzen, besonders in sehr dichten, wasserarmen Muttergesteinen, kann auch eine Migration zusammenhängender Ölphasen erfolgen.

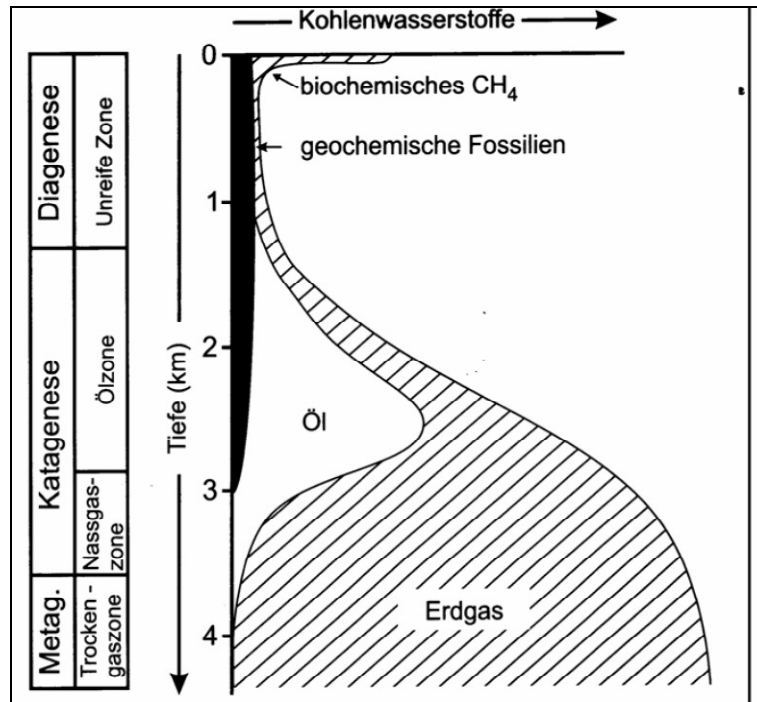


Abbildung 6: Die verschiedenen Phasen der Reifung des Kerogens [8]

Es ist nachgewiesen, dass Erdöl und Erdgas manchmal mehrere 100 km migrieren kann. Diese Migration muss, um ausbeutbare Vorkommen zu generieren, vor der Erdoberfläche gestoppt werden. Bei Austreten an die Oberflächen bilden sich Öl- bzw. Teerseen und Teersande, in welchen eine Degradierung der Kohlenwasserstoffe recht rasch erfolgt. Dies macht eine wirtschaftliche Ausbeutung der Vorkommen schwierig. Die meisten ausbeutbaren Vorkommen befinden sich deshalb in so genannten Erdölfallen, welche aus porösem, permeablem Speichergestein bestehen, das von undurchlässigen Sperrschichten umgeben wird. Eventuelles Erdgas lagert sich oben an, gefolgt von Erdöl und Tiefenwasser. In *Abbildung 7* sind die wichtigsten Lagerstättentypen schematisch dargestellt [60].

Das in den Erdölfallen enthaltene Erdöl steht normalerweise anfangs unter hohem Druck. Man unterscheidet zwischen Gastrieb (ausgehend von einer Erdgaskappe), Erschöpfungstrieb (ausgehend von im Erdöl gelöstem Erdgas) und Wassertrieb (ausgehend von nachfließendem, unter Druck stehendem Rand- oder Bodenwasser). Dieser Druck wird in der so genannten Primärförderung ausgenutzt. Im Laufe der Zeit nimmt dieser Druck ab und eine Förderung ist nur noch unter Einpressen von Gasen (vor allem  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ ) oder von Randwasser möglich. Diesen Vorgang nennt man sekundäre Förderung. Neue, teilweise noch in der Entwicklungsphase befindliche, tertiäre Förderverfahren sollen den möglichen

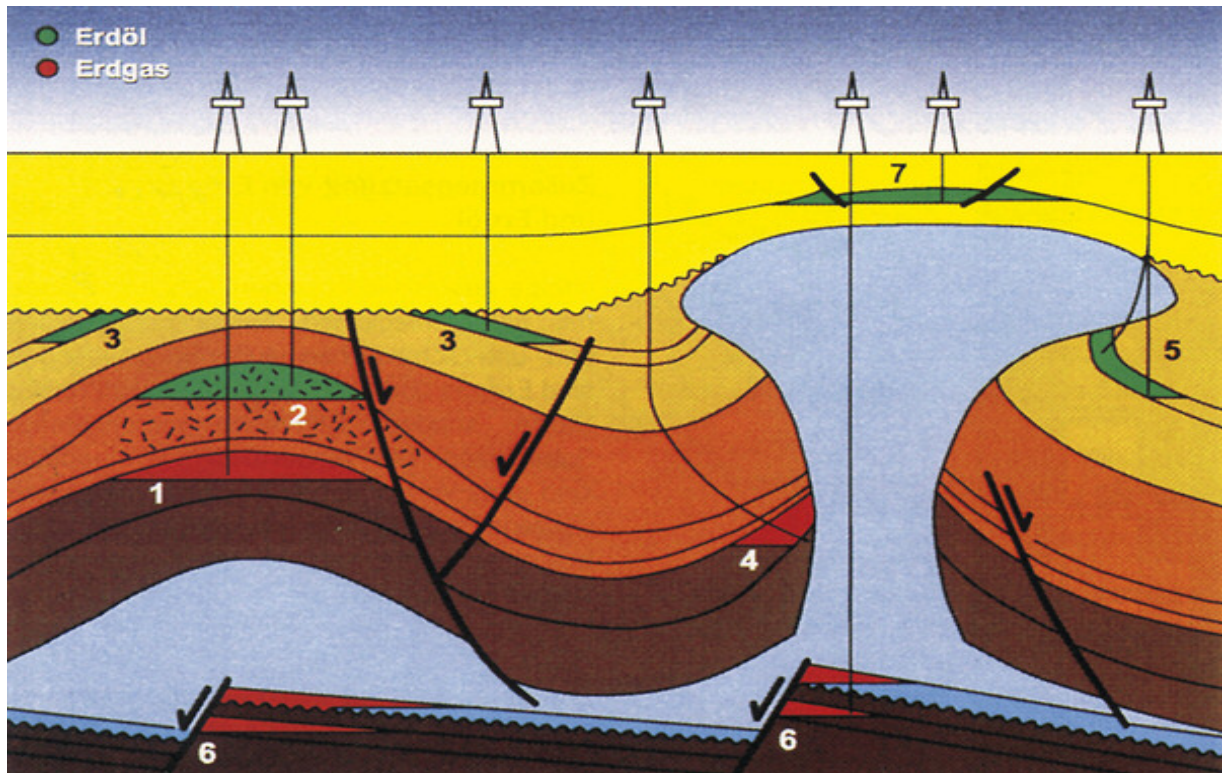
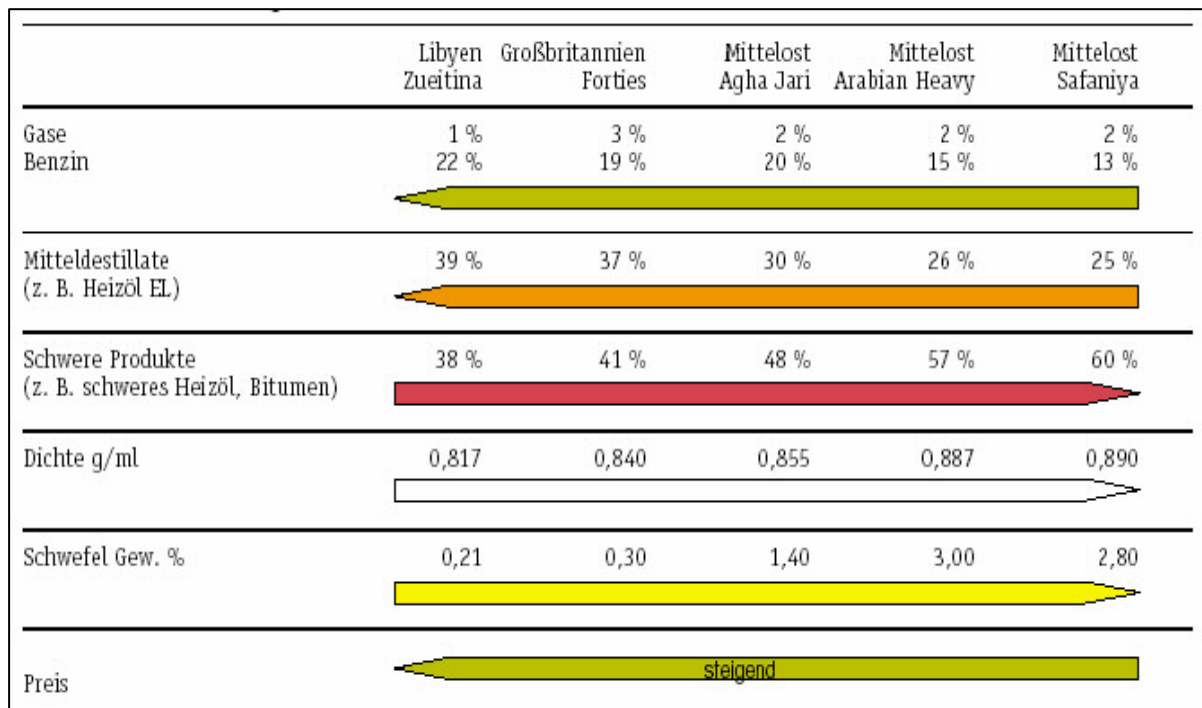


Abbildung 7: Die wichtigsten Lagerstättentypen für Erdöl und Erdgas [60]:  
1 Unter einer Aufwölbung; 2 In einem Korallenriff; 3 Unter übergreifenden Schichten; 4 An einer Salzstockflanke; 5 An einem Salzstocküberhang; 6 An einer gegensinnigen Verschiebung; 7 Scheitellagerstätte

Ausbeutungsgrad der Ölfelder weiter erhöhen. Durch den Einsatz dieser und anderer neuer Techniken hat sich der Ausbeutungsgrad der erschlossenen Felder stetig gesteigert und auch die Ausbeutung früher unrentabler Vorkommen, wie z.B. Ölsänden in Kanada, Schwerstöl in Venezuela und unterseeischer Vorkommen wurden möglich gemacht. Somit wird Erdöl in den nächsten Jahrzehnten der Menschheit wahrscheinlich noch ausreichend als Rohstoff zur Verfügung stehen [7].

## 2.1.2 Raffination

Da wie in Kapitel 2.1.1 ausführlich dargestellt, Erdöl ein sehr komplexes Gemisch verschiedenster Verbindungen ist und man daraus Produkte von definierten Eigenschaften (z.B. Viskosität, Flammpunkt, Siedeverlauf, Verbrennungseigenschaften) erhalten will, muss das über Pipelines oder Tanker angelieferte Rohöl in einer Raffinerie aufgearbeitet werden. Die eingehenden Rohöle weisen aufgrund ihrer komplexen geochemischen Entstehungsgeschichte sehr unterschiedliche Zusammensetzungen auf. Sowohl der Anteil von unerwünschten Elementen, wie z.B. S, Ni, V (Katalysatorschädigung, Umweltauflagen), als auch der verschiedenen Kohlenwasserstoffe (Alkane, Cycloalkane, Aromaten) variiert stark mit der Herkunft der Rohöle. Hiermit ist auch eine schwankende Produktausbeute je nach Rohöl verbunden und eine umfassende Analytik der Rohstoffe ist zur Optimierung des Raffinationsprozesses unbedingt notwendig. Diese Unterschiede werden in einer Gegenüberstellung von Produktausbeuten und Rohölsorte deutlich (siehe *Abbildung 8*).



*Abbildung 8: Produktausbeuten und Produkteigenschaften einiger Rohölsorten [61]*

Das in der Raffinerie ankommende Rohöl muss zuerst entsalzt und eventuell störende Metallspuren müssen abgetrennt werden. Danach erfolgt eine erste destillative Trennung unter Atmosphärendruck. Die verbleibenden Rückstände werden dann unter Vakuum destillativ getrennt. Eine Übersicht über die verschiedenen Rohprodukte und Kopplung zwischen der atmosphärischen Destillation und der Vakuumdestillation zeigt *Abbildung 9*. Daran schließen sich Umwandlungs- und Nachbehandlungsschritte an. Einen kurzen vereinfachten Überblick der wichtigsten Raffinationsschritte gibt *Abbildung 10*.



# Grundlagen

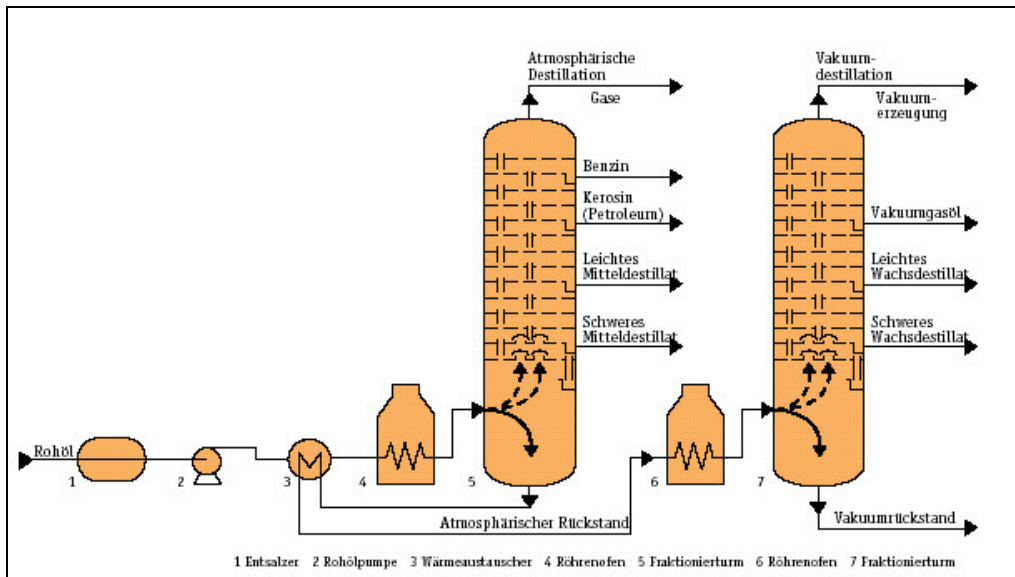


Abbildung 9: Atmosphärische Destillation und Vakuumdestillation [61] (die atmosphärische Destillation erfolgt bei 350°C – 370°C. Die Rückstände werden danach bei einem reduzierten Druck von 50 mbar erneut destillativ getrennt)

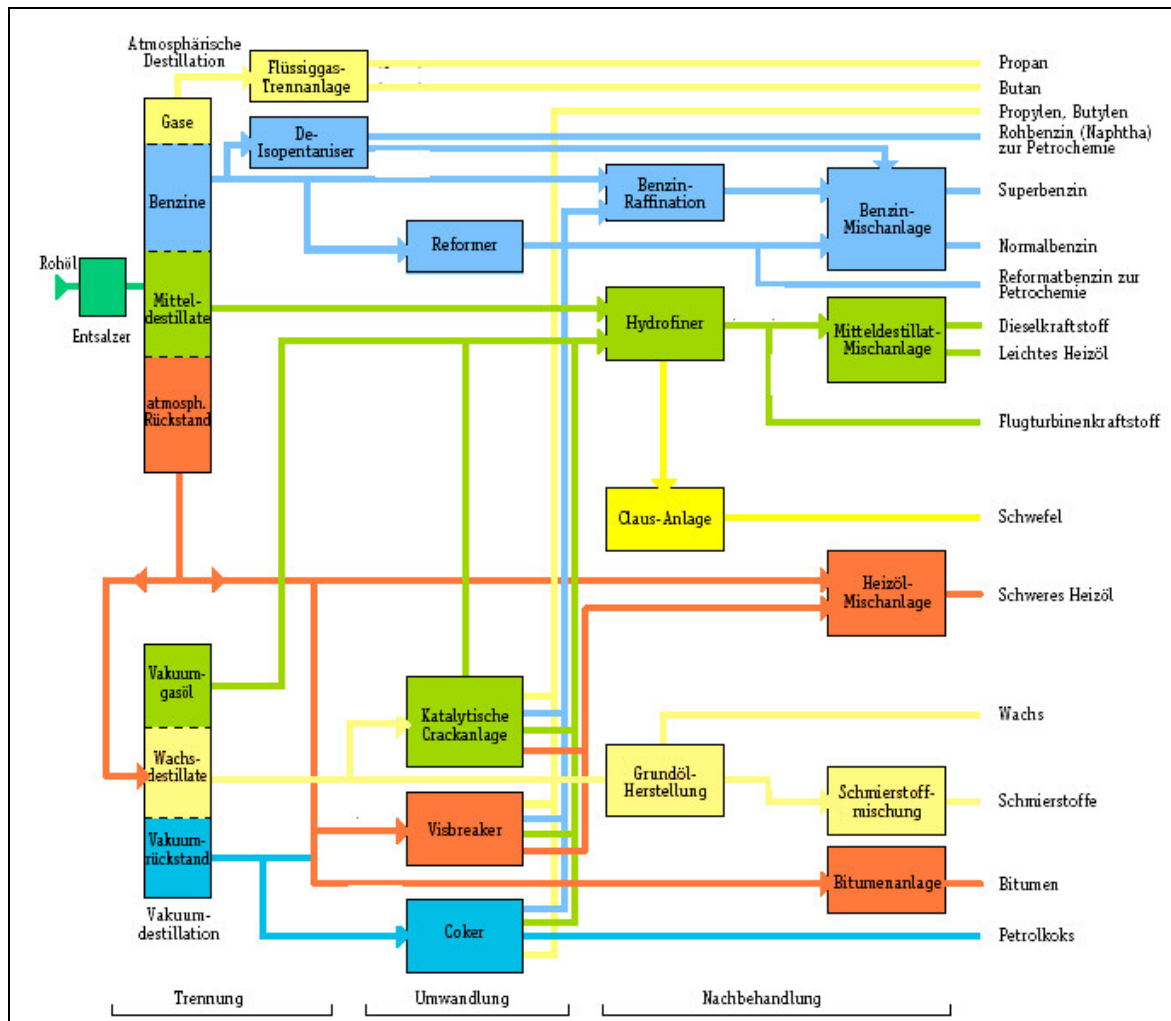


Abbildung 10: Verarbeitungsschema einer Raffinerie [61]



## Grundlagen

---

In der Flüssiggas-Trennanlage wird unter Druck die gasförmige Fraktion aus der atmosphärischen Destillation in verschiedene Flüssiggase und Methan/Ethan aufgetrennt. Der De-Isopentaniser extrahiert aus den Leichtbenzinen Isopentan, welches als Antiklopfmittel verwendet wird. Der Destillation sind verschiedene Umwandlungsschritte (Konversionen) angeschlossen, welche alle darauf abzielen, aus schwer- bzw. nichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen leichtflüchtigere (kurzkettigere) zu synthetisieren (Cracken). Dies geschieht bei hohen Temperaturen (bis zu 500°C) und teilweise unter Druck.

Die entstehenden leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe werden dann destillativ abgetrennt. Der Coker wandelt den Vakuumrückstand in leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe und Petrolkoks um. Im Visbreaker wird der atmosphärische Rückstand aufgearbeitet, leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe durch Cracken gebildet und die Viskosität des atmosphärischen Rückstands erhöht. Dieser Rückstand kann so leichter der Vakuumdestillation zugeführt werden. Wachsdestillate aus der Vakuumdestillation werden durch katalytisches Cracken oder Hydrocracken in leichter flüchtige Fraktionen zerlegt. All diese Umwandlungsschritte zielen auf eine größere Ausbeute an höherwertigen Produkten, wie z.B. Benzin, Diesel und Heizöl ab. Die entstandenen Produkte werden in den Nachbehandlungsschritten weiter veredelt. Beim Reformieren entstehen an Platinkatalysatoren aus Alkanen Isoalkane und aus Ringalkanen Aromaten. Diese zeichnen sich durch eine höhere Klopfestigkeit aus. Ohne diesen Prozess wäre es nicht möglich, eine ausreichende Klopfestigkeit von Ottokraftstoffen zu erreichen. Die einzelnen Kraftstoffe werden anschließend aus den verschiedenen Destillaten entsprechend den jeweiligen Anforderungen zusammengemischt.

Da Schwefelspezies in Verbrennungskraftstoffen unerwünscht sind und der Schwefelgehalt gesetzlich reglementiert ist, müssen diese Verbindungen entfernt werden. Durch die verschärften Grenzwerte mussten in den letzten Jahren die Verfahren in den Raffinerien immer weiter, unter teils immensem finanziellen Aufwand, verfeinert werden. Die Entschwefelung geschieht größtenteils in einem Hydrofiner (heterogene katalytische Hydrierung) und einer nachgeschalteten Klaus-Anlage zur Umwandlung des entstehenden  $H_2S$  zu elementarem Schwefel. Die meisten heute verwendeten Katalysatoren basieren auf Co/Mo- und Ni/Mo-Verbindungen, wobei durch die Entwicklung neuer Katalysatoren die Effektivität stetig gesteigert wird (z.B. von Mayo et al. um ca. 50-60%) [62]. Rohöle enthalten verschiedene Schwefelverbindungsklassen, wobei die Wirksamkeit der Entschwefelung stark von der Verbindungsklasse und den Substituenten in der Nähe des Schwefelatoms abhängig ist. Eine Übersicht über mögliche Verbindungsklassen zeigt *Abbildung 11*.

# Grundlagen

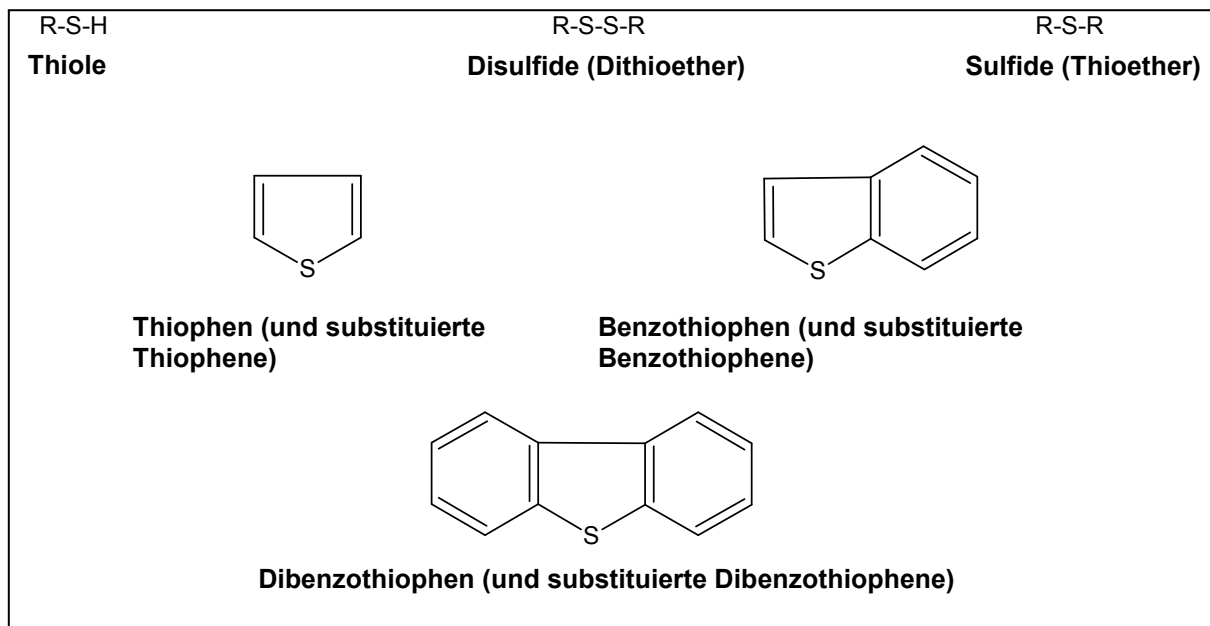


Abbildung 11: Typische Schwefelverbindungen in Rohölen und Kraftstoffen [63]

Die Entfernung der aromatischen Schwefelspezies, besonders wenn sie durch Alkylgruppen in Nachbarschaft des Schwefels substituiert sind, gestaltet sich am schwierigsten. Eine immer wieder für Studien verwendete Modellspezies ist daher das sehr reaktionsträge 4,6-Dimethyldibenzothiophen [64]. Dieses Molekül ist aufgrund seines aromatischen Charakters und der sterischen Abschirmung seines Schwefelatoms durch zwei Methylgruppen mit heterogenen Katalysatoren sehr schwer zu entschwefeln. Die Reaktivitätsreihenfolge der Verbindungsklassen vom sehr reaktiven Thiol bis zum sehr reaktionsträgen 4,6-Dimethyldibenzothiophen ist in *Abbildung 12* dargestellt. Zusätzlich ist der Schwefelgehalt des Endproduktes dem Entschwefelungsaufwand gegenübergestellt.

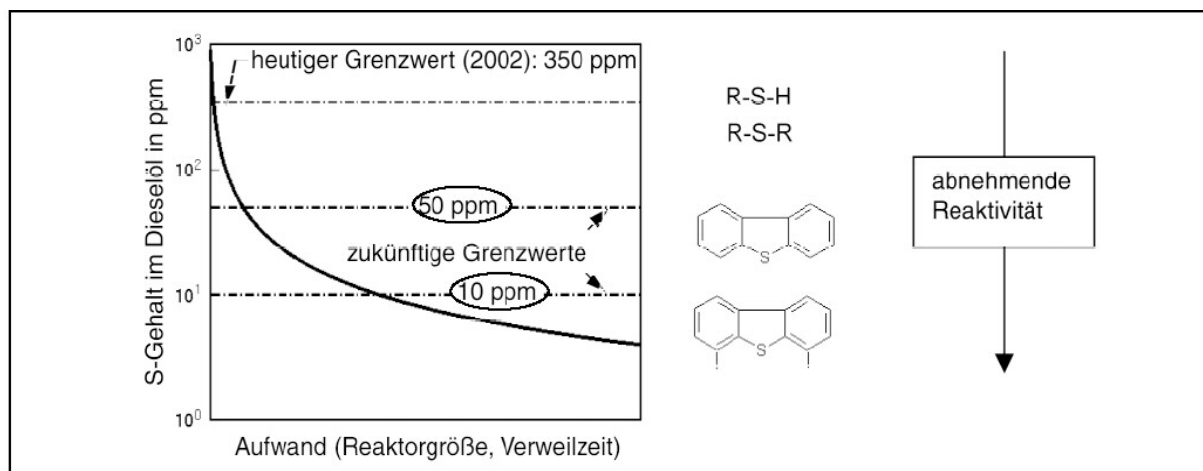
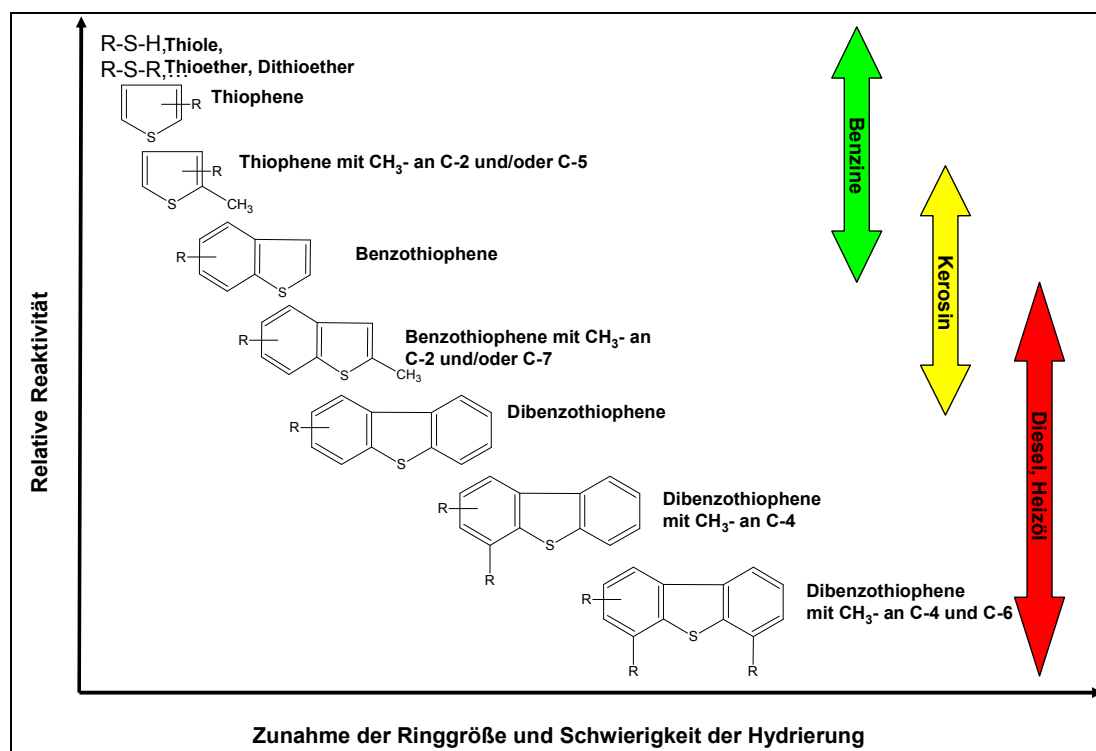


Abbildung 12: Gegenüberstellung Schwefelgehalt und Aufwand der Entschwefelung; Reaktivitätsreihenfolge Schwefelspezies [63]

## Grundlagen

Somit ist in „schwefelfreien“ Diesel- und Ottokraftstoffen nur noch mit Heterocyclen und besonders mit in der Nähe des Schwefelatoms substituierten Thiophenen, Benzothiophenen und Dibenzothiophenen zu rechnen. Auch die Heterocyclen unterscheiden sich in ihren Reaktivitäten. In *Abbildung 13* sind die Reaktivitäten der in den verschiedenen Produkten enthaltenen Schwefelaromaten dargestellt. Ihre Reaktivität nimmt mit zunehmender Ringgröße ab.



*Abbildung 13:* Verschiedene Schwefelverbindungsklassen, ihr Vorkommen und ihre Reaktivität bezüglich der Entschwefelung mittels katalytischer Hydrierung [65]

Ein Nachteil der Entschwefelung mittels katalytischer Hydrierung ist die Verminderung der Oktanzahl und somit der Klopfestigkeit des hydrierten Produkts. Weiterhin ist der gesamte Prozess durch die hohen Temperaturen (350 °C) bei der Entschwefelung, durch den eingesetzten Wasserstoff und die hohen Drücke (30-100 bar) sehr energie- und kostenintensiv. Deshalb ist es aus finanziellen Gründen vorteilhaft, die Entschwefelung bei sicherem Einhalten der Grenzwerte so früh wie möglich abubrechen. Dies erfordert eine schnelle und leistungsfähige Gesamtschwefelanalyse im laufenden Betrieb und die Notwendigkeit von leistungsfähigen Katalysatoren zur Hydrierung. Da die Reaktivität der einzelnen Schwefelkomponenten, wie aus den *Abbildungen 12 und 13* ersichtlich ist, sehr stark variiert, ist eine genaue Kenntnis der einzelnen enthaltenen Schwefelspezies von großem Vorteil. Die Prozessoptimierung der katalytischen Hydrierung zur Entschwefelung war in jüngster Vergangenheit der Gegenstand von sehr vielen Forschungsprojekten aus Hochschule und Industrie [66,67,68,69,70].

Es wurden auch neue, alternative Entschwefelungstechniken, wie z.B. der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten, Bakterien oder der selektiven Adsorption der Schwefelspezies, entwickelt [71,72,73,74]. Diese neuen Techniken sollen auch bei der Entwicklung von hochreinen Kraftstoffen ( $<1 \mu\text{g S/g}$ ) für Brennstoffzellen und der Reduzierung der Entschwefelungskosten helfen, wobei die Verfahren aber bis jetzt noch nicht großtechnisch etabliert sind. Das Erscheinen der hochreinen Kraftstoffe wird aber wahrscheinlich zu ihrer Implementation führen und die Anforderungen an die Schwefelspeziationsanalytik nochmals steigern.

### 2.1.3 Analytik von Spurenelementen und Schwefelspezies in Erdölen und Erdölprodukten

Um den Raffinationsprozess optimal zu gestalten (z.B. Entschwefelung) und zeitnah regeln zu können, ist eine zuverlässige und schnelle Prozessanalytik unentbehrlich. Hierbei müssen zur Prozesssteuerung der Gesamtschwefelgehalt und die Gehalte an Metallspuren in den ankommenden Erdölen schnell und zuverlässig bestimmt werden. Für die Analyse von Metallspuren in Erdölen wurden in der Vergangenheit eine Reihe von Verfahren unter Verwendung verschiedener Analysetechniken entwickelt. Verwendete Analysetechniken sind die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), sowohl mit Flamme (FAAS) [75] als auch mit elektrothermaler Verdampfung (ET-AAS) [76], die Röntgenfluoreszenz (XRF) [77, 78], die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) [79], die Massenspektrometrie unter Verwendung eines induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-MS) [80,81,82,83,84,85] und ICP-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) [38,86,87,88,89]. Bis auf den Einsatz der Neutronenaktivierungsanalyse (Arbeiten mit Radioaktivität und einer Neutronenquelle) ist ein routinemäßiger Einsatz aller aufgezählten Methoden prinzipiell möglich. Die verwendeten Analysengeräte sind heutzutage weit verbreitet und zu vertretbaren Kosten anzuschaffen. Eine Übersicht über die Gerätekosten und den Bereich der Nachweisgrenzen für Metalle in Petroprodukten von ET-AAS, ICP-OES, ICP-Quadrupol-MS (ICP-Q-MS), ICP-Q-MS mit Kollisionzelle (ICP-K-Q-MS) und ICP-Sektorfeldmassenspektrometer (ICP-SF-MS) zeigt *Tabelle 1*. Die Messzeit liegt bei den verschiedenen Methoden zwischen 1-5 min, wobei sie aber aufgrund des Zeitaufwands für die Probenvorbereitung (Aufschlüsse, Emulgation, Verdünnung mit organischem Lösungsmittel, Erstellung von Kalibrationsreihen) nicht entscheidend für die Dauer der Analyse ist. Die Nachweisgrenzen der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-XRF) für ausgewählte Elemente sind in *Tabelle 2* dargestellt.

## Grundlagen

*Tabelle 1: Übersicht ET-AAS, ICP-OES, und von einzelnen ICP-MS-Methoden [90]*

Technik	ET-AAS	ICP-OES	ICP-Q-MS	ICP-K-Q-MS	ICP-SF-MS
Kosten	40-60 Tsd. €	80-100 Tsd. €	100-150 Tsd. €	150-200 Tsd. €	300-500 Tsd. €
Nachweisgrenze	1-10 ng/g	0,5-10 µg/g	0,1-10 ng/g	0,1-10 ng/g	0,05-5 ng/g

*Tabelle 2: Nachweisgrenzen [µg/g] für Fe, Ni, V in Schwerölen mittels ED-XRF-Analyse bei unterschiedlichen Messzeiten [91]*

Element	V	Ni	Fe
100s Analysendauer	1,7	1,4	1,7
300s Analysendauer	1,0	0,8	1,0

Aufgrund der Multielementfähigkeit, aus finanziellen Gründen und der langen Erfahrung des Personals im Umgang mit der Methode, werden bislang vorzugsweise die XRF und die ICP-OES in der Routineanalytik von Metallspuren in Ölen genutzt. Durch die steigenden Ansprüche an die Produkte und die Verwendung neuer, empfindlicher Katalysatoren müssen aber immer geringere Mengen nachgewiesen werden. Somit wird sich langfristig die nachweisstärkere ICP-MS auch in diesem Bereich etablieren.

Die Bestimmung des Schwefelgehalts ist eine der wichtigsten Aufgaben der Prozessanalytik einer Raffinerie. Hierbei müssen Schwefelgehalte sowohl im Prozentbereich (Rohöle) als auch im unteren µg/g-Bereich (Endprodukte) zuverlässig und schnell bestimmt werden. Es wird größtenteils die multielementfähige Röntgenfluoreszenz für Schwefelgehalte über 50 µg S/g eingesetzt. Dies macht eine simultane Messung von Schwefel und Metallen in Rohölen möglich. Die Nachweisgrenze liegt bei ca. 5 µg S/g [92]. Für „schwefelfreie“ Kraftstoffe wird vorzugsweise die UV-Fluoreszenz von SO<sub>2</sub> nach Verbrennung der Probe in Sauerstoff angewendet. Mit dieser Technik können nach Herstellerangaben Nachweisgrenzen um die 30 ng S/g erreicht werden [93]. Diese Analysengeräte müssen natürlich kalibriert werden, wobei hierzu am besten Standardreferenzmaterialien verwendet werden. Für exakte Messungen ist eine Isotopenverdünnungsanalyse unter Verwendung der ICP-MS vorzuziehen (ICP-MSIVA) [94]. Diese Methode ist aufwendiger und zeitintensiver, wenn sie mit einem Druckaufschluss verbunden ist. Für die Zertifizierung von Referenzmaterialien wurde zudem die nochmals wesentlich aufwendigere Thermionenmassenspektrometrie (TIMS) verwendet, wobei u.a. Taylor et al. festgestellt haben, dass mit der ICP-MSIVA zumindest im Bereich bis 11 µg S/g Ergebnisse vergleichbarer Präzision und Richtigkeit

erhalten werden können [95,96,97,98,99,100,101]. Eine Alternative zu Aufschlüssen als Probenvorbereitung für die ICP-MSIVA ist das Emulgieren von hydrophober Probe in einem wässrigen isopenangereicherten Indikator mit anschließender Direktinjektion unter Verwendung eines Direct Injection High Efficiency Nebulisers (DIHEN) [102]. Hiermit ist eine direkte, schnelle und zuverlässige Gesamtschwefelanalyse möglich, wobei als Nachteil die gegenüber den anderen MSIVA-Techniken eine geringere Präzision zu nennen ist.

Neben der Gesamtschwefelanalyse kommt der Schwefelspeziesanalytik eine immer weiter steigende Bedeutung zu. Da, wie in Kap. 2.1.2 dargestellt, die Effizienz der Entschwefelung sehr stark von den enthaltenen Schwefelspezies abhängt, müssen zur Optimierung der Entschwefelung nachweisstarke und zuverlässige Methoden zu deren Bestimmung vorhanden sein. Sowohl in der Prozesssteuerung und somit in der Routineanalytik, als auch in der Forschung und Entwicklung neuer Entschwefelungsmethoden, ist die Information über die Verteilung der Schwefelspezies unentbehrlich. Wie bereits in Kap. 1.1 erwähnt, ist ein weiterer Anwendungsbereich die „Fingerprintanalytik“, welche zum Aufspüren von Erdöllagerstätten und zur Ermittlung von Kontaminationsquellen genutzt wird. Zu einer leistungsstarken Speziesanalytik gehört auch immer ein leistungsstarkes Trennsystem, welches die einzelnen Spezies vor einer zuverlässigen Identifizierungsmethode separiert. Die identifizierten Spezies sollten anschließend mit einer nachweisstarken Quantifizierungsmethode unter Verwendung des gleichen Trennsystems bestimmt werden. Somit sollte die Schwefelspeziesanalytik aus einem leistungsfähigen Trennsystem, einer sicheren Identifizierung der Schwefelspezies und einer nachweisstarken, zuverlässigen Quantifizierungsmethode bestehen.

Da es sich bei den Schwefelspezies in Erdölen und Erdölprodukten größtenteils um leichtflüchtige bis wachsartige Organoschwefelverbindungen handelt, hat sich als Trennsystem größtenteils die Kapillar-Gaschromatographie (Kapillar-GC) durchgesetzt, welche eine sehr geringe Trennstufenhöhe und somit eine sehr gute chromatographische Auflösung ermöglicht. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz der Flüssigkeitschromatographie (LC), welcher meistens eine gruppenselektive Probenvorbereitung vorausgeht (z.B. Oxidation zu Sulfonen oder Komplexbildung mit  $\text{PdCl}_2$  [103,104,105,106]). Die neueste Entwicklung im Bereich der Trenntechniken ist die so genannte GCxGC-Trennung, welche die einzelnen Spezies über eine erste Kapillare vortrennt und dann paketweise auf eine zweite Kapillare unterschiedlicher Selektivität aufgibt. Hiermit können wesentlich bessere Auflösungen erreicht werden und es ist möglich, auch Gemische zu trennen, welche mit den herkömmlichen Methoden nicht in einer chromatographischen Dimension aufzulösen wären [107,108].

Eine Vorabidentifizierung der Schwefelspezies kann unter Verwendung von Standards, welche mittlerweile in großer Zahl erhältlich sind [109], erfolgen. Mit diesen Standards können, durch Vergleich der Retentionszeiten und durch Aufstockexperimente, die Schwefelspezies näher charakterisiert werden. Diese Vorabidentifizierung kann bei bestimmten Fragestellungen durchaus ausreichend sind. Es sind jedoch Koelutionen von verschiedenen Schwefelspezies nie ganz auszuschließen, so dass aus den Aufstockexperimenten und dem Vergleich von Retentionszeiten keine absolut eindeutige Identifizierung erfolgt. Zu einem gewissen Maß können auch die Retentionszeiten homologer Verbindungen vorausgesagt werden und so eine Zuordnung durchgeführt werden [110].

Die Identifizierung der einzelnen Schwefelspezies erfolgt größtenteils durch Elektronenstoßmassenspektrometrie (EI-MS). Ein Hauptproblem der EI-MS ist, dass das Molekülion der Schwefelspezies nicht mit der in dieser Arbeit verwendeten Quadrupolionenfalle von anderen Ionen gleicher Masse (z.B. Fragmente koeluerender Kohlenwasserstoffe) unterschieden werden können. Die Empfindlichkeit und Selektivität der Detektion kann teilweise durch den Einsatz von Reaktandgasen in der Ionenquelle erreicht werden. Die Ladung wird vom ionisierten Reaktandgas übertragen, weshalb man auch von chemischer Ionisation (CI) spricht. Sowohl positive als auch negative Ladung kann so übertragen werden, so dass man entsprechend negative oder positiv geladene Analytionen anschließend detektieren kann. Durch die indirekte Ionisation über das Reaktandgas wird die Fragmentierung des Analytions verringert, was zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit bei Messung des Molekülions führen kann. Die Verringerung der Fragmentierung kann auch zu einer Erhöhung der Selektivität führen, da unter Umständen störende Fragmente koeluerender Kohlenwasserstoffe unter diesen Bedingungen nicht entstehen. Einen weiteren Ansatz zur selektiven Detektion stellt die Identifizierung durch spezifische Additionsprodukten aus ionisiertem Reaktandgas und der jeweiligen Schwefelspezies dar. Auch der Einsatz von MS/MS-Techniken, wobei Molekülionen eines Masse zu Ladungsverhältnisses extrahiert, fragmentiert und die spezifischen Fragmente anschließend analysiert werden, führen zu einer weiteren Verbesserung der Selektivität und unter Umständen auch der Empfindlichkeit [111,103].

Nach der Trennung und Identifizierung müssen die Schwefelspezies schließlich quantifiziert werden. Da es sich bei Erdölen und Erdölprodukten um ein Gemisch tausender Verbindungen handelt, ist ein möglichst elementspezifischer Detektor für die Quantifizierung vorzuziehen. Hierfür sind besonders der Atomemissionsdetektor (AED) [112,113,114] und der Schwefelluminiszenzdetektor (SCD) [115,116,117] geeignet. Auch das ICP-MS kann als Detektor mit der GC gekoppelt werden [118]. Bouyssiere et al. berichten eine

## Grundlagen

---

Nachweisgrenze von 0,5 pg unter Verwendung eines Quadrupolgerätes mit Kollisionszelle [119]. Ein weiterer Vorteil der ICP-MS ist, dass man verschiedene Isotope eines Elementes unterscheiden kann, und somit zu Techniken wie der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse Zugang hat. Der AED hingegen kann nur im unteren Massenbereich (bis  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ ) die Emissionen verschiedener Isotope eines Elements auflösen. Das einzige Argument gegen eine Speziation mittels GC-ICP-MS-Kopplung in der Routineanalytik sind die gegenüber dem AED höheren Kosten für Anschaffung, Betrieb und Wartung. Eine Übersicht der Nachweisgrenzen verschiedener schwefelspezifischer Detektionsmethoden zeigt *Tabelle 3*.

*Tabelle 3: Nachweisgrenzen verschiedener schwefelspezifischer Detektionsmethoden*

Detektor	Nachweisgrenze pro Schwefelspezies [ng/g]	Referenzen
GC-AED	500-700	[120,113]
GC-SCD	50	[121]
GC-ICP-Q-MS (Agilent 7500)	3-10	[197]
GC-ICP-K-Q-MS (Agilent 7500 mit Kollisionszelle)	0,5-0,7	[119]



## 2.2 Kapillar-Gaschromatographie

Bei der Gaschromatographie wird die Probe in einem Injektor verdampft und anschließend werden mit einem Gas als mobiler Phase die verschiedenen Verbindungen über eine Säule chromatographisch getrennt. Der chromatographischen Trennung ist eine Detektion angeschlossen, welche sowohl der Identifizierung als auch der Quantifizierung dienen kann.

In der 1957 von Golay entwickelten Kapillar-GC werden heute 10-100 m lange Kapillaren aus Stahl oder aus einem mit Polyimid beschichtetem Quarzglas verwendet, welche einen Innendurchmesser von 0,1-0,75 mm aufweisen. Diese Kapillaren sind innen mit einem 0,1-5 µm dicken stationären Flüssigkeitsfilm beschichtet (WCOT-Säule). Die Trennung beruht auf der Einstellung von Gleichgewichten zwischen der stationären Phase und der mobilen Gasphase. Die Trennleistung und Probenkapazität der Kapillar-GC werden von der verwendeten Phase, der Länge der Säule, dem inneren Durchmesser der Säule und der Schichtdicke der stationären Phase bestimmt. Für eine ausführliche Erläuterung des Einflusses der verschiedenen Parameter sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [122]. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät handelte es sich um einen Gaschromatographen des Typs HP6890 (Agilent Technologies, Waldbronn).

Die Abhängigkeit der Bodenhöhe  $H$  und somit des Trennvermögens von der mittleren Lineargeschwindigkeit der mobilen Phase bei einer chromatographischen Trennung wird von der als van Deemter-Gleichung bekannten Beziehung beschrieben [123]:

$$H = A + \frac{B}{u} + C_G \cdot u + C_L \cdot u \quad (1)$$

$H$ : Bodenhöhe

$A$ : Unterschiede in den Diffusionswegen der mobilen Phase (proportional zum Partikeldurchmesser des Packungsmaterials und dessen Unregelmäßigkeit)

$B$ : Longitudinale Diffusion in der Gasphase (proportional zum Diffusionskoeffizienten des Analyten)

$C_G$ : Verzögerung des Massetransfers aufgrund der Diffusion des Analyten in und aus der mobilen Phase

$C_L$ : Verzögerung des Massetransfers aufgrund der Diffusion des Analyten in und aus der flüssigen stationären Phase

$u$ : mittlere Lineargeschwindigkeit der mobilen Phase

Die Summe der C-Therme beschreibt die Verzögerung des Massentransfers zwischen mobiler Gas- und stationäre Flüssigphase. *Abbildung 14* verdeutlicht den Einfluss des A-, B-

und der Summe der C-Terme auf die Bodenhöhe und somit auf die Trennleistung der Säule. Bei den verwendeten WCOT-Säulen ist der A-Term nahezu null [124]. Daraus ergibt sich die im Vergleich zu gepackten Säulen wesentliche höhere Trennleistung. In *Abbildung 15* sind die van Deemter-Kurven bei Verwendung verschiedener Gase dargestellt.

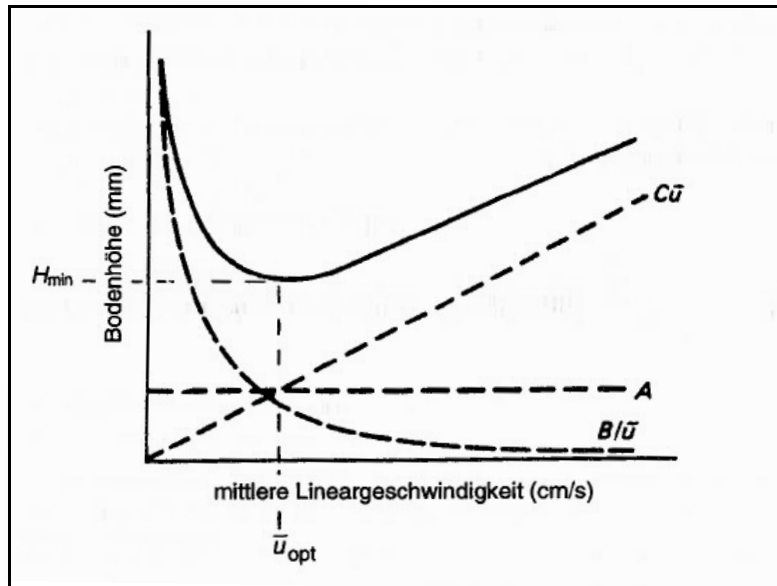


Abbildung 14: Einfluss der A, B und C-Terms auf die Bodenhöhe [122]

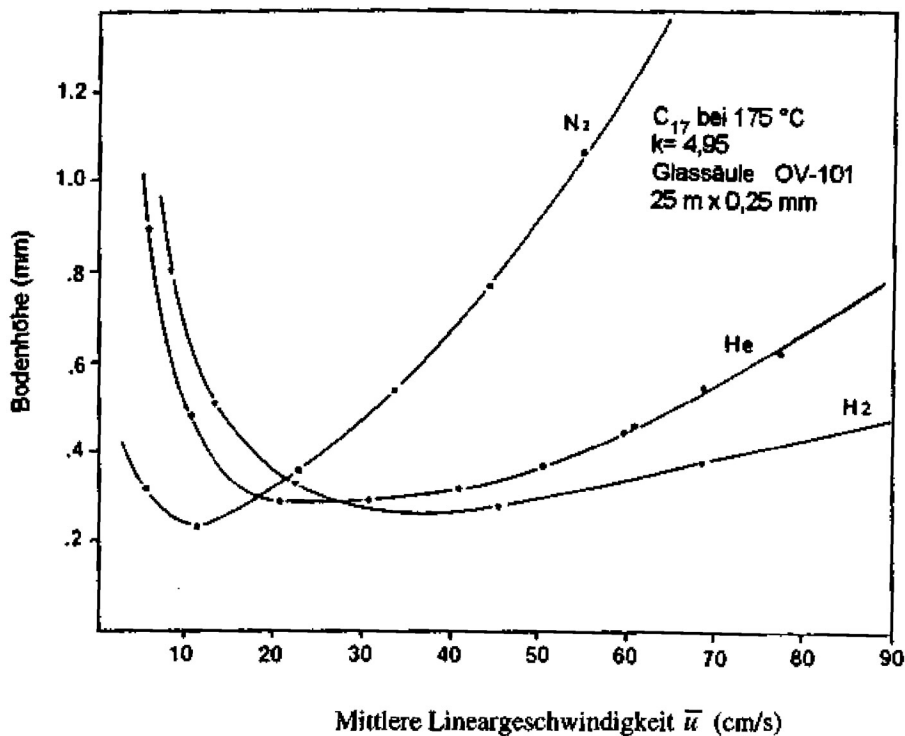


Abbildung 15: Abhängigkeit der van Deemter-Kurve vom gewählten Gas [122]

In dieser Arbeit wurde He als mobile Phase gewählt, da so wesentlich schnellere Trennungen als mit  $N_2$  durchgeführt werden konnten, ohne die bestehenden Risiken des

Arbeitens mit H<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen eingehen zu müssen. Da es sich bei den Schwefelspezies in Erdölen und Erdölprodukten um Spezies mit einer großen Siedepunktverteilung handelt, wurde in dieser Arbeit stets ein Temperaturprogramm angewendet. Hierdurch können sowohl niedrig siedende als auch höher siedende Spezies gut getrennt werden.

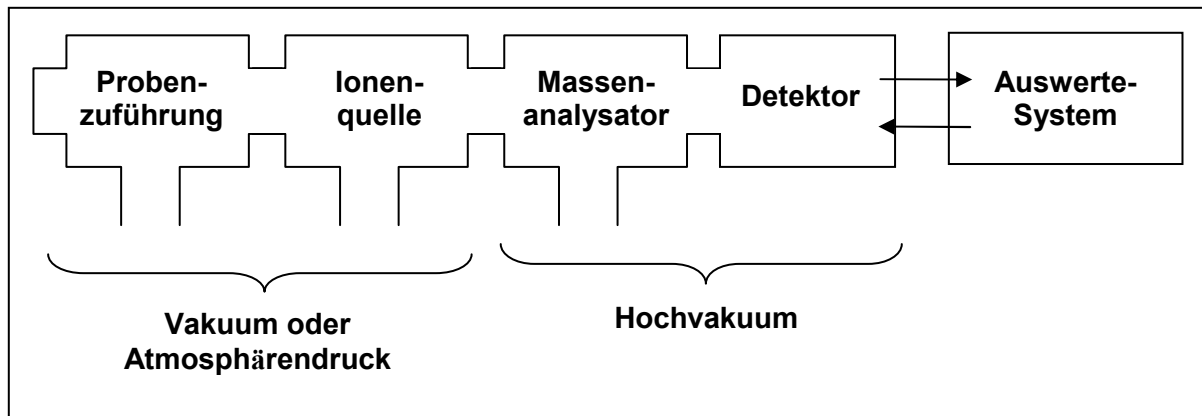
Auch die Einspritztechnik und der verwendete Injektor beeinflussen wesentlich die Qualität der mit der Gaschromatographie erhaltenen Ergebnisse. Bei dem verwendeten Split/Splitless-Injektor kann man durch Regelung von Gasflüssen im Injektor bestimmen, ob nur ein Teil oder die ganze Probe auf die Säule aufgebracht wird. Bei der Split-Injektion wird nur ein vorher durch die Gasflüsse festgelegter Anteil der injizierten Probe (meist 1 µl) nach dem Verdampfen in der Injektorkammer („Liner“, aus desaktivierten Quarzglas) auf die Säule gebracht. Dieser Verdampfungsschritt wird stark von der Temperatur des Injektors und auch der Geschwindigkeit der Injektion beeinflusst, so dass sich bei manueller Injektion Probleme mit der Reproduzierbarkeit ergeben können [125]. Vor der Säule befindet sich im Liner desaktivierte Glaswolle, dessen große Oberfläche gewährleistet, dass die Probe komplett gasförmig auf die Säule gelangt. Der Einsatz der Glaswolle trägt auch zum Schutz der Säule bei. Es ist bei der Anwendung der Split-Technik auf jeden Fall darauf zu achten, dass sich die Analyten nicht im Injektor zersetzen oder eine Diskriminierung nach den Siedepunkten der Analyten stattfindet. Durch Schließen des Split-Ventils ist der so genannte splitless-Betrieb eingestellt. Hiermit kann die eingebrachte Probenmenge erhöht werden. Hierbei muss man aber beachten, dass ein Überladen der Säule vermieden wird. Aufgrund der großen Anzahl der mit den Schwefelspezies koeluerender Kohlenwasserstoffe wurde, um ein Überladen der Säule zu vermeiden, stets ein Split von mindestens 3/1 bei einem Injektionsvolumen von 1 µL gewählt. Für eine genaue Beschreibung der Optimierung der Kapillar-Gaschromatographie siehe auch Kap. 3.2.1.2.

Nach der gaschromatographischen Trennung werden die getrennten Spezies über eine beheizte Kapillare direkt in den Zerstäubergasstrom des ICP-Q-MS transferiert. Um eine Kondensation von schwerflüchtigen Schwefelspezies zu verhindern, musste die vorhandene Kopplung für die Schwefelspeziesanalytik umfassend überarbeitet werden. Details der in dieser Arbeit verwendeten Transferleitung und deren Entwicklung werden in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben. Die vorhandene Kopplung zwischen EI-MS und dem dort verwendeten GC war bereits ausreichend, so dass hier keine weiteren Modifikationen notwendig waren.

## 2.3 Massenspektrometrie

### 2.3.1 Grundsätzliches

„Grundprinzip der Massenspektrometrie ist es, aus anorganischen oder organischen Substanzen in geeigneter Weise Ionen zu erzeugen, diese Ionen nach ihrer Masse zu Ladungsverhältnis zu trennen und sie mit einem Registriersystem (Detektor) nach Masse und Häufigkeit qualitativ und quantitativ zu erfassen. Die Ionisation der Substanzen kann thermisch, durch elektrische Felder oder durch den Beschuss der Probe mit Elektronen, Ionen und Photonen erfolgen. Die im Allgemeinen positiven Ionen können einzelne ionisierte Atome oder deren Vielfache, ionisierte Moleküle, deren Bruchstücke oder Assoziante sein. Die Iontrennung erfolgt durch statische oder dynamische elektrische und magnetische Felder“ [126]. Diese Definition von Kienitz aus dem Jahre 1968 ist auch heute noch allgemein gültig, wenn sie durch zwei Zusätze erweitert wird. Es können auch energiereiche neutrale Atome und schwere Clusterionen zur Ionisation genutzt werden, und außerdem kann eine Trennung nach Masse zu Ladung-Verhältnis auch in einem feldfreien Raum erfolgen, wie mit großem Erfolg durch die Flugzeitmassenspektrometrie demonstriert wurde [127]. Da das Grundprinzip aller massenspektrometrischen Methoden identisch ist, ist auch der grundsätzliche Aufbau eines Massenspektrometers vergleichbar. In *Abbildung 16* sind die Grundelemente schematisch dargestellt.



*Abbildung 16: Grundelemente eines Massenspektrometers [127]*

Die Probenzuführung hat die Aufgabe die Probe der Ionenquelle in einer für diese Quelle ionisierbaren Form zuzuführen. Nach der Ionisierung werden die Ionen im Massenanalysator nach dem Masse zu Ladung-Verhältnis ( $m/z$ ) getrennt und in einem Detektor registriert. Die Auswertung erfolgt heutzutage fast immer unter Verwendung eines EDV-Systems. Die in dieser Arbeit verwendeten Probenzuführungssysteme, Ionisationsquellen, Massen-separatoren werden in Kapitel 2.3.2 –2.3.4 in dieser Reihenfolge ausführlich erläutert. Ein

## Grundlagen

---

wesentliches allgemeines Leistungsmerkmal der Massenspektrometrie ist die Massenauflösung. Die Massenauflösung ist ein Maß für den minimalen  $m/z$ -Unterschied den zwei Ionen haben dürfen, damit ihre Signale noch unterschieden werden können. Sie ist als Verhältnis einer bestimmten Masse  $m$  durch dessen Signalbreite  $\Delta m$  bei einer bestimmten relativen Signalthöhe zum Maximum definiert (für  $z=1$ ) [128].

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (2)$$

R: Massenauflösung

m: Masse (für  $z=1$ )

$\Delta m$ : Signalbreite bei der jeweiligen Masse in einer bestimmten Signalthöhe

Die Signale zweier Massen gelten als aufgelöst, wenn das Tal zwischen zwei gleich hohen Maxima höchstens 10% von deren Intensität aufweist. Dies bedeutet eine Überschneidung der beiden Signale bei 5% Signalthöhe relativ zum Maximum. Mit dem Aufkommen der ICP-Q-MS wurde besonders von den Herstellern eine 50% Tal-Definition der Massenauflösung aufgebracht. Bei großen Unterschieden in den Signalintensitäten ist eine größere Massenauflösung nötig um eine Trennung zu erreichen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Massenanalytoren besitzen unterschiedliche Abhängigkeiten der Massenauflösung vom Massebereich. Sektorfeldgeräte besitzen eine gleich bleibende Massenauflösung über den gesamten Massebereich, wohingegen bei Quadrupol- und Quadrupolionenfallengeräten die Auflösung zu höheren Massen hin zunimmt.

Das zur Schwefelspeziesanalyse verwendete Quadrupolgerät war aufgrund seiner geringen Massenauflösung generell nicht in der Lage, massenspektrometrische Interferenzen von Analytionen zu separieren. Deshalb musste, um die Bildung der Molekülioninterferenz  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  zu verhindern, bei der Analyse der Schwefelspezies ein Eindringen von Sauerstoff vermieden werden. Eine Messung unter Zugabe von Sauerstoff am hochauflösenden Sektorfeldmassenspektrometer Element2 bei mittlerer Massenauflösung ( $R = 4000$ ) zeigt die Bildung der Molekülioninterferenz  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  sehr deutlich (siehe *Abbildung 17*).

Bei der Analyse von Metallspuren mittels Laserablations-ICP-SF-MS/MS und Fließinjektions-ICP-SF-MS/MS musste, um alle Molekülioninterferenzen wirkungsvoll abtrennen zu können, ein Sektorfeldgerät in der mittleren Auflösung ( $R = 4000$ ) verwendet werden. Ein Beispiel einer solchen Molekülioninterferenz ist  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , welches bei der Analyse des Analytions  $^{52}\text{Cr}^+$  in niedriger Auflösung interferieren würde (siehe *Abbildung 18*).

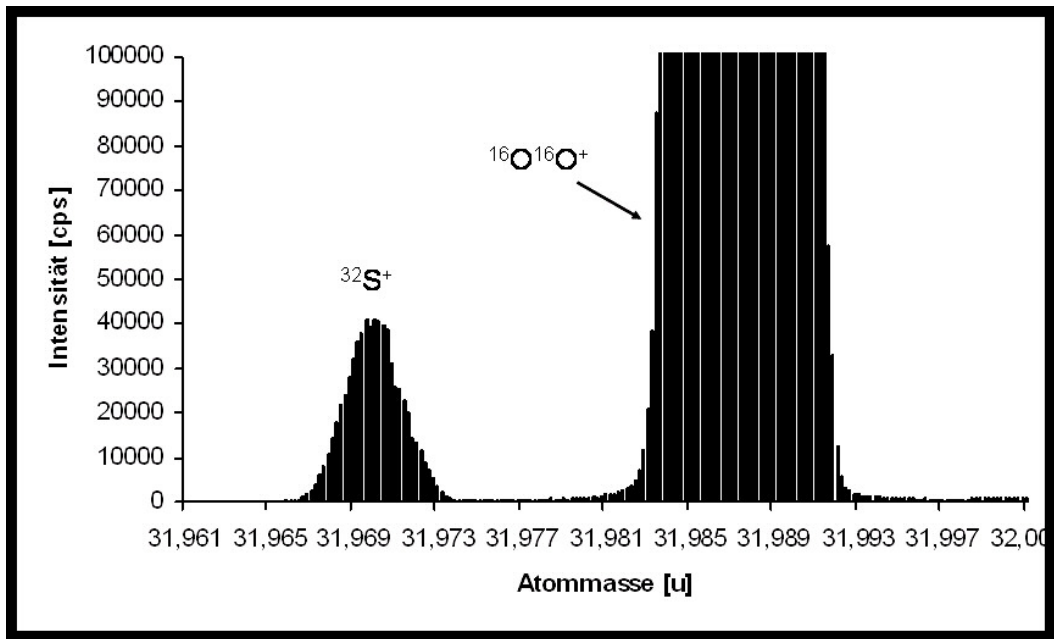


Abbildung 17: Bildung der Molekülioninterferenz  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  bei Zugabe von Sauerstoff (gemessen am Sektorfeldgerät Element2;  $R = 4000$ )

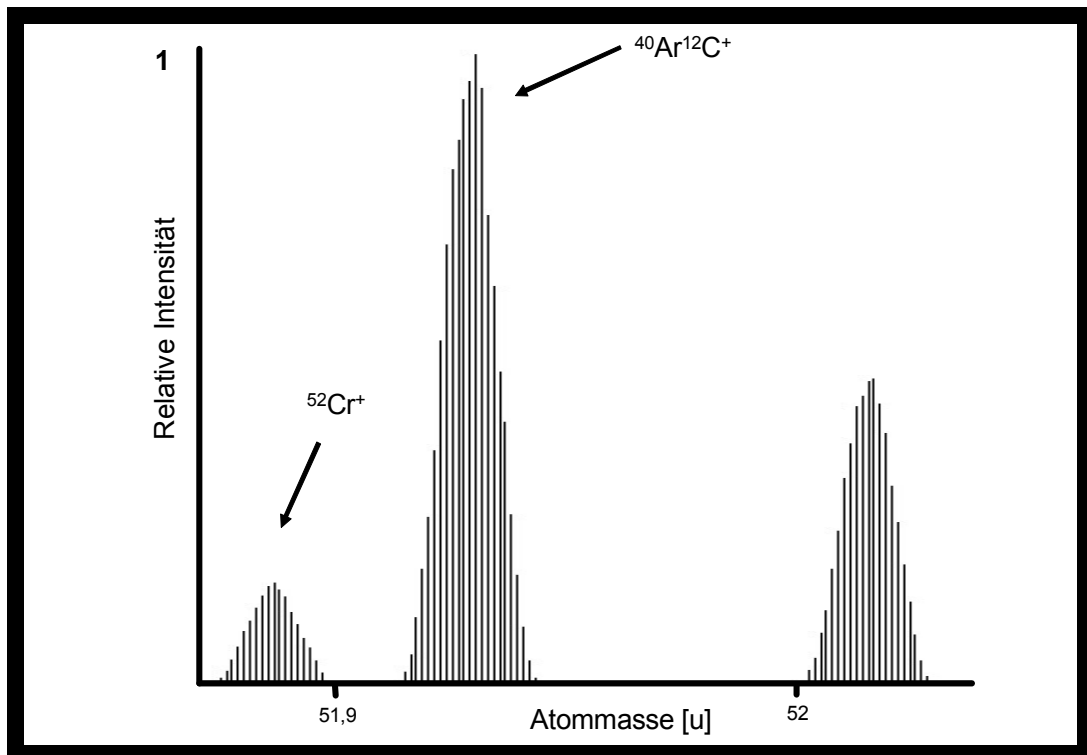
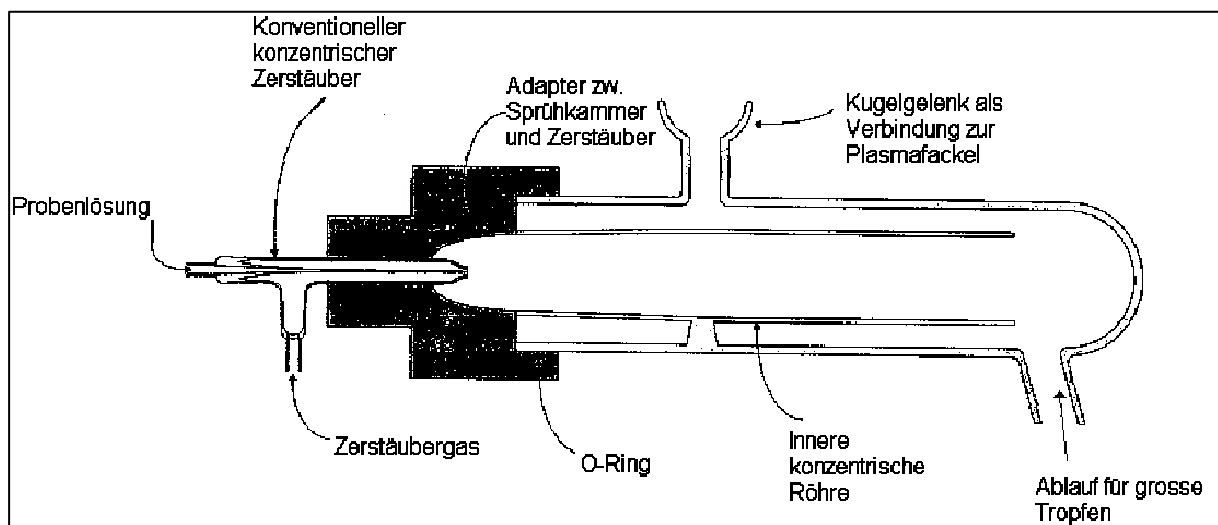


Abbildung 18: Abtrennung der Molekülioninterferenz  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  vom Analyten  $^{52}\text{Cr}^+$  (gemessen am Sektorfeldgerät Element2;  $R = 4000$ )

## 2.3.2 Probenzuführung

### 2.3.2.1 Sprühkammer und pneumatischer Zerstäuber

Die Probenzuführung der Aufschlusslösungen in das ICP-MS erfolgte durch einen konzentrischen Zerstäuber mit einer Scott-Sprühkammer aus Quarzglas. Die Probe wird hierbei vom Zerstäubergas an der Ausgangsdüse pneumatisch in eine Wolke feiner Tröpfchen zerstäubt. Den schematischen Aufbau der verwendeten Zerstäubereinheit zeigt *Abbildung 19*.



*Abbildung 19: Schema der Probenzufuhr mit Zerstäuber und Sprühkammer [129]*

Die Sprühkammer hat die Aufgabe, größere Tröpfchen ( $>10\ \mu\text{m}$ ) abzutrennen. Dies geschieht durch eine scharfe Richtungsänderung des Gas-Flüssigkeits-Stromes, welche durch eine senkrechte Anordnung der Plasmafackel zur Hauptachse der Sprühkammer realisiert wird. Der Nachteil besteht in dem Verlust von ca. 99% der Probenlösung, was die Nachweisempfindlichkeit natürlich signifikant verschlechtert [130].

### 2.3.2.2 Laserablation (LA)

#### 2.3.2.2.1 Allgemeines

Seit der Entwicklung der LA-ICP-MS-Kopplung durch Gray im Jahre 1985 [131], hat sich die LA-ICP-MS zu einer der bedeutendsten Methoden der massenspektrometrischen Festkörperanalyse entwickelt [132]. Die LA-ICP-MS ermöglicht die schnelle und einfache Analyse in vielfältigen Anwendungsgebieten unter vergleichsweise geringem apparativen Aufwand [133,134,135]. Sie wird sowohl zur Mikro- bzw. Oberflächenanalytik als auch zur

Bulkanalyse verwendet, welche auch das größte Anwendungsgebiet der LA-ICP-MS darstellt.

Die Vorteile der Bulkanalyse mittels LA-ICP-MS gegenüber den Analysen nach Aufschlüssen liegen hauptsächlich in der deutlich reduzierten Probenvorbereitung, wobei viele Proben, z.B. kompakte Festkörper, ohne jegliche Probenvorbereitung direkt analysiert werden können. Hierdurch wird sowohl die Analysendauer drastisch verkürzt, als auch viele Kontaminationsquellen (z.B. Aufschlussreagenzien, -gefäße und Probenhandling) vermieden. Pulverproben müssen vor der Analyse mittels Pressen in kompakte Festkörper überführt werden, wobei der Aufwand im Vergleich zur herkömmlichen nasschemischen Probenvorbereitung immer noch sehr gering ist. Die Anwendbarkeit der LA-ICP-MS zur Direktanalyse soll in dieser Arbeit auf flüssige Petroproben erweitert werden. Hierzu war die Entwicklung einer geeigneten Probenhalterung notwendig, welche das Fixieren von flüssigen Proben im Strahlengang des Lasers ermöglicht (s. Kapitel 2.3.2.2.3).

Ein Hauptproblem der LA-ICP-MS ist die richtige Quantifizierung der Analysenergebnisse. Da der Ablationsprozess von einer Vielzahl von Parametern abhängt (s. *Abbildung 20*), unter anderem auch den Stoffeigenschaften des ablatierten Materials, sollten für eine externe Kalibration stets Standards mit übereinstimmender Matrix verwendet werden. Diese sind jedoch nicht immer verfügbar. Es ist auch eine Verwendung von nicht matrixangepassten Standards möglich, wobei jedoch eine zuverlässige Quantifizierung mit Problemen verbunden sein kann. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wird die LA-ICP-MS in der Industrie als Routinemethode oder bei internationalen Zertifizierungsrunden noch kaum angewendet.

Eine elegante Alternative zur Analyse von Pulverproben ist die Verwendung der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse [136]. Es erfolgt hierbei eine ideale interne Standardisierung und es kann somit auf den Einsatz von matrixangepassten Standards verzichtet werden. Diese Quantifizierungsmethode soll auf die Analyse von flüssigen fossilen Petroproben adaptiert und die Leistungsfähigkeit anschließend nachgewiesen werden.



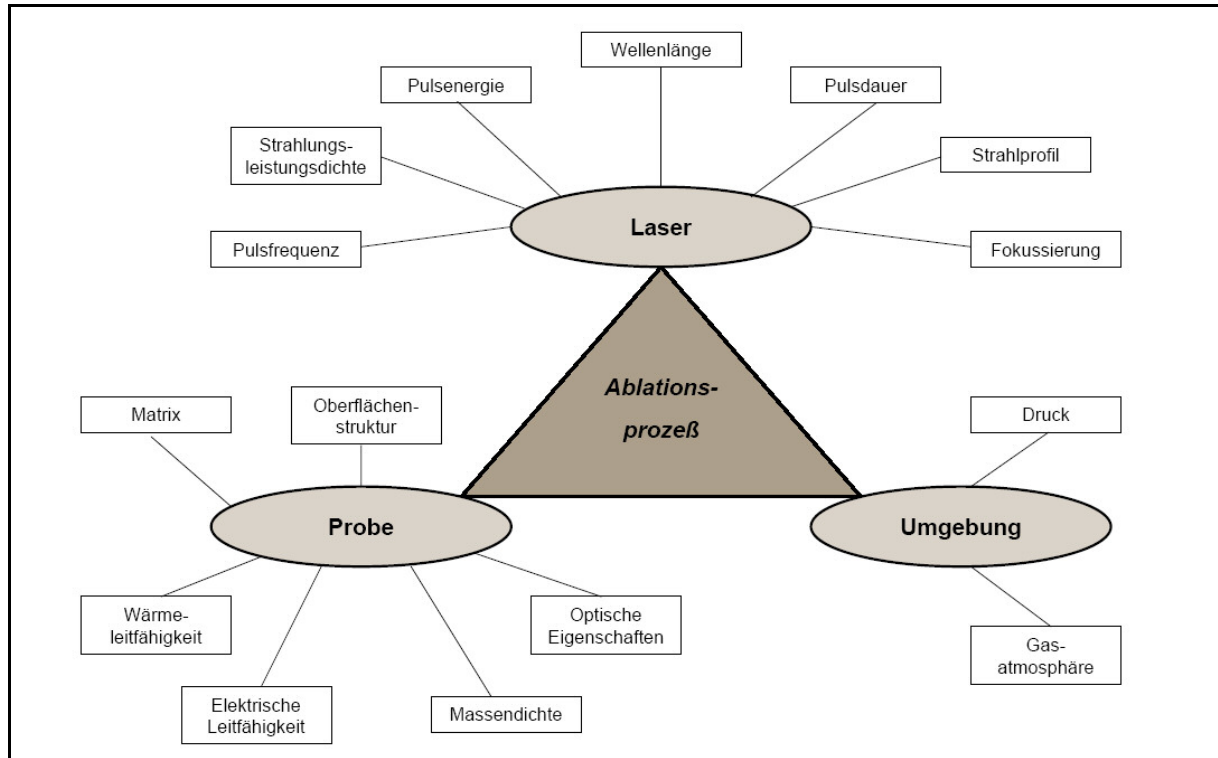


Abbildung 20: Übersicht über die verschiedenen die Ablation beeinflussenden Parameter [137]

### 2.3.2.2 Ablation und Fraktionierungseffekte

Aufgrund der Vielzahl der die LA beeinflussenden Parameter existiert bis jetzt noch keine allgemeingültige Theorie, welche alle Abhängigkeiten erfasst. Nach Phipps und Dreyfus [138] lässt sich für die Ablation im Vakuum, bei Pulsdauern von einigen Nanosekunden und Strahlungsleistungsdichten  $> 10^9 \text{ Wcm}^{-2}$  die Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Festkörperoberfläche in zwei Phasen einteilen. In der ersten Phase erfolgt die Aufheizung einer dünnen Schicht an der Probenoberfläche durch die Strahlungsenergie der auftreffenden Photonen. Die resultierende Temperatur kann nach Gl.(3) berechnet werden:

$$T = 2P \sqrt{\frac{t}{\pi\rho KC}} + T_0 \quad (3)$$

- T : Oberflächentemperatur [K]
- P : Strahlungsleistungsdichte [ $\text{W m}^{-2}$ ]
- t : Pulsdauer [s]
- $\rho$  : Massendichte [ $\text{kg m}^{-3}$ ]
- K : spezifische Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
- C : spezifische Wärmekapazität [ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
- $T_0$  : Ausgangstemperatur [K]

Es werden in dieser Phase bereits Temperaturen von mehreren 1000 K erreicht, so dass eine augenblickliche Verdampfung der Probe eintritt. Diese Temperatur lässt sich durch Variation von Laserpulsdauer und eingestrahelter Strahlungsleistungsdichte beeinflussen.

In der zweiten Phase tritt das bei der Ablation verdampfte Material mit der eintreffenden Laserstrahlung in Wechselwirkung und es kommt zur Ausbildung eines Plasmas. Die in der ersten Phase entstandenen freien Elektronen werden durch inverse Bremsstrahlung weiter aufgeheizt und können durch Stossionisation weitere Neutralteilchen ionisieren, wodurch eine lawinenartige Kettenreaktion ausgelöst wird. Die Absorption der Laserstrahlung ist auf einen Bereich von etwa 100 µm oberhalb der Probenoberfläche begrenzt, wobei IR-Strahlung durch die hier vorherrschende hohe Elektronendichte (ca.  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) fast vollständig absorbiert wird. Die nachfolgende Expansion führt zu einer Abnahme der Temperatur und Dichte des Plasmas, wobei ab einer Entfernung von 1-2 mm von der Probenoberfläche kaum noch Stossionisation zu beobachten ist. Da diese Theorie die Verhältnisse im Vakuum beschreibt, muss für die Betrachtung des in dieser Arbeit verwendeten LA-Systems noch der Einfluss des Argons unter Normaldruck auf den Ablationsprozess betrachtet werden. Durch die Trägheit der Argonatmosphäre bleibt die Plasmabildung auf Bereiche näher an der Probenoberfläche beschränkt. Die erforderliche Strahlungsleistungsdichte zur Plasmaausbildung ist geringer, da es sich um eine dem Umgebungsdruck antiproportionale Abhängigkeit handelt.

Für eine massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse ist es unerlässlich, dass keine Fraktionierung zwischen Indikator und Analyt auftritt. Fraktionierungseffekte wurden jedoch sehr wohl in LA-ICP-MS-Systemen beobachtet, sodass diese Fehlerquelle bei Indikatoren, welche nicht der chemischen Spezies in der Probe entsprechen, nicht auszuschließen ist. Die verschiedenen Fraktionierungseffekte werden oft nach dem Ort ihrer Entstehung eingeordnet. Sie können bei der Ablation, dem Transport von der Ablationszelle ins Plasma und auch im Plasma selbst auftreten.

Die Fraktionierungseffekte während der Ablation werden hauptsächlich durch die Erwärmung der Probe und somit der unterschiedlich starken Verdampfung der verschiedenen Substanzen je nach Schmelz- und Siedetemperaturen verursacht. Dieser Effekt wurde z.B. bei der Ablation von Legierungen nachgewiesen, wobei auch eine Abhängigkeit der Anreicherung der einzelnen Metalle von den Partikelgrößen festgestellt wurde [139]. Bei nichtmatrixangepassten Standards können hier unterschiedliche Fraktionierungen bei Standard und Probe auftreten und somit zu Fehlern bei der Quantifizierung führen. Ein

vergleichbarer Effekt ist bei der Verwendung einer Mischung von Analyten und Indikatoren stark unterschiedlicher Siedetemperatur durchaus nicht auszuschließen.

Weitere Fraktionierungsprozesse können beim Transport des ablatierten Materials zum Plasma auftreten. Es wurden unterschiedliche Transporteffizienzen, abhängig vom Partikeldurchmesser des ablatierten Materials, beobachtet [140]. Aufgrund der unterschiedlichen Elementkonzentrationen in den verschiedenen Partikelgrößenfraktionen besitzt das Probenaerosol, welches das Plasma erreicht, eine von der Probe abweichende stöchiometrische Zusammensetzung. Auf dem Weg zwischen der Ablationszelle und dem Plasma ist auch bei der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse eine Fraktionierung möglich, falls Indikator und Analyt nach der Ablation in unterschiedlichen Verbindungen vorliegen.

Eine letzte Quelle der Fraktionierung bei der LA-ICP-MS ist die unvollständige Verdampfung und Ionisierung großer Partikel (Durchmesser  $> 1.5 \mu\text{m}$ ) im Plasma [141]. Aus diesen Partikeln werden bevorzugt leichtflüchtige Elemente bzw. Verbindungen verdampft [142].

Diese Effekte überlagern sich in der Praxis bei einer LA-ICP-MS-Analyse und können sich auch teilweise gegenseitig aufheben. Prinzipiell empfiehlt sich bei einer externen Kalibrierung die Verwendung matrixangepasster Standards, um so die Fraktionierungseffekte zwischen Probe und Standard anzugleichen [143]. Hieraus lässt sich auch schließen, dass bei einer massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse der Analyt und der Indikator weitestgehend übereinstimmende physikalische und chemische Eigenschaften besitzen sollten. Die zu entwickelten Metallindikatoren müssen sich somit mit der hydrophobe Probe homogen mischen und analog der Metallspuren in der Probe komplexiert in einer organischen Matrix vorliegen. In jedem Falle muss aber im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden, ob bei der neu entwickelten LA-ICP-SF-MSIVA-Methode Fraktionierungseffekte zwischen Analyt und Indikator auftreten.

### **2.3.2.2.3 Aufbau des Lasersystems und der neu entwickelten Probenhalterung**

Das in dieser Arbeit verwendete System (LINA-Spark-Atomizer, LSA Sarl, Cully, Schweiz) unterscheidet sich in vielen Dingen von anderen kommerziell erhältlichen Lasersablationssystemen. In *Abbildung 21* ist das verwendete System schematisch dargestellt.

## Grundlagen

Ein wesentlicher Unterschied ist die hohe Pulsenergie des Lasersystems von 150-350 mJ. Es wird die Grundwellenlänge von 1064 nm (Infrarotbereich) eines Nd:YAG-Lasers (Surelite Continuum, Santa Clara, USA) zur Laserablation verwendet. Die Besetzungsinversion wird durch eine Xenon-Hochdruckblitzlampe erzeugt und es werden Laserpulse von 7 ns emittiert. Durch Variation der Lampenspannung kann die Pulsenergie im oben angegebenen Bereich variiert werden.

Der gepulste Laserstrahl wird über ein Spiegelsystem umgelenkt und von unten durch eine Fokussierlinse (150 mm Brennweite) auf die Probe eingestrahlt. Diese Linse kann über einen Schrittmotor angesteuert und somit der Laserpuls in der X,Y-Ebene auf der Probenoberfläche bewegt werden. Hierbei kann eine Fläche von 16 mm<sup>2</sup> ablatiert werden, wobei die Einzelspots einen Durchmesser von 0.7 mm aufweisen. Durch das Abrastern dieser relativ großen Fläche ist dieses System speziell für die Durchführung von Bulkanalysen geeignet, da der Einfluss von Probeninhomogenitäten minimiert ist.

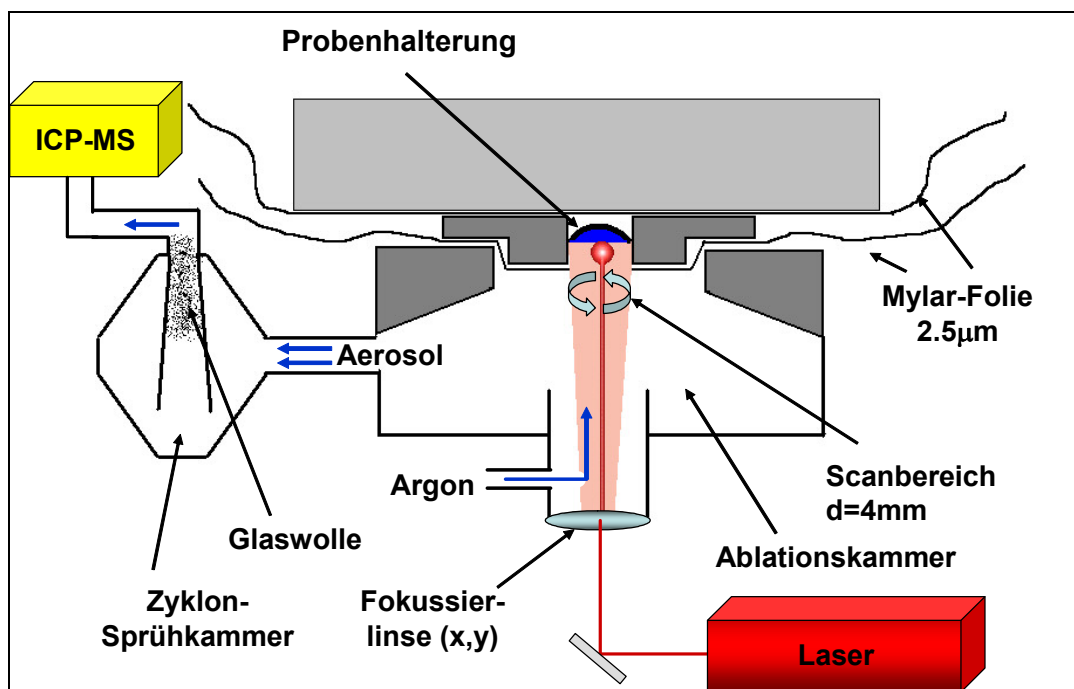
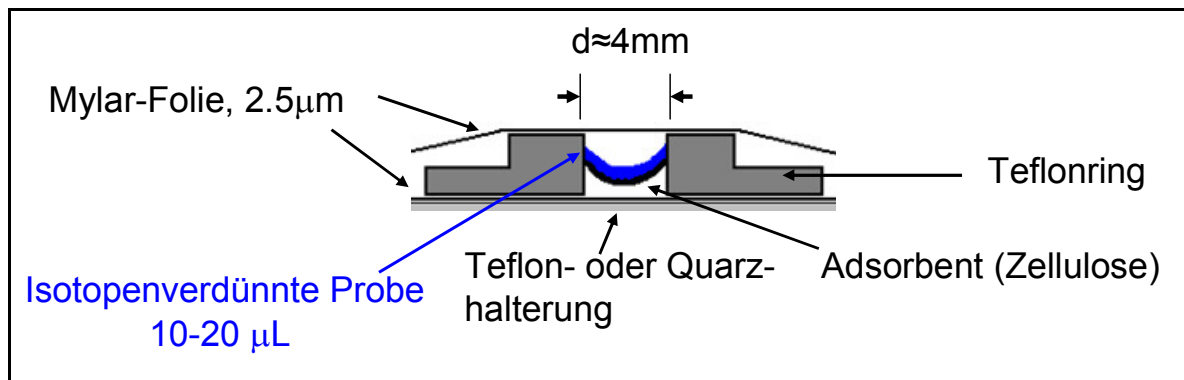


Abbildung 21: Schema des verwendeten LA-ICP-MS-Systems

Eine weitere Besonderheit ist die Defokussierung des Laserstrahls, dessen Brennpunkt sich 10-15 mm hinter der Probenoberfläche befindet. Hierdurch wird die Plasmabildung bei der Ablation auf einen Bereich relativ nahe der Probenoberfläche reduziert, was zu einer intensiveren Wechselwirkung zwischen dem laserinduzierten Plasma und dem ablatierten Material führt.

Das durch die Ablation erzeugte Aerosol wird mit einem Argongasstrom (ca. 1 L/min) aus der Ablationskammer in eine Zyklon-Sprühkammer aus Quarzglas gespült, wobei sich in der Sprühkammer größere Partikel abtrennen. Am Ausgang der Sprühkammer werden verbleibende, größere Partikel mit deaktivierter Glaswolle (Supelco, Bellefonte, USA) zurückgehalten und das Aerosol über einen Durchflusszähler und einen PFA-Schlauch (4 mm Innendurchmesser) zum ICP-Sektorfeldmassenspektrometer weitergeleitet. Der PFA-Schlauch wird über einen Kugelschliff direkt am Injektorrohr der Plasmafackel befestigt.

Um mittels LA flüssige, isotonenverdünnte Proben analysieren zu können, musste zuerst eine geeignete Probenhalterung entwickelt werden. In *Abbildung 22* ist das entsprechende Design dargestellt, welches sich nach Vorversuchen als ideal erwies.



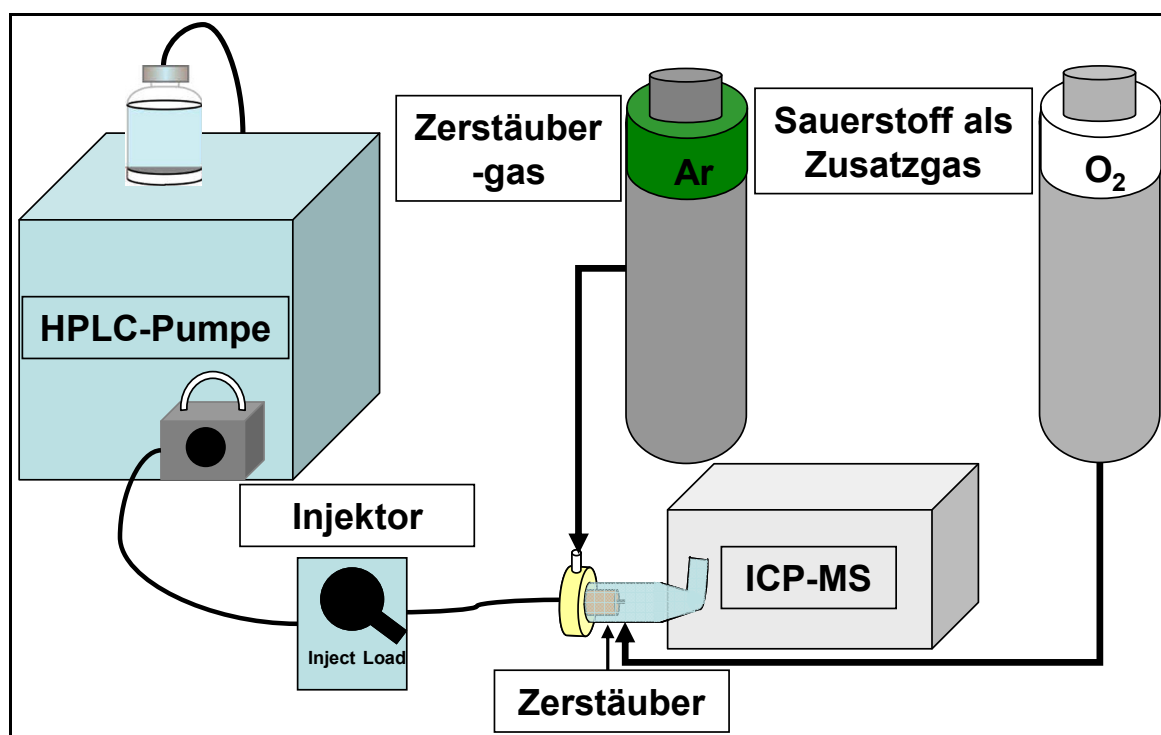
*Abbildung 22: Probenhalterung für die Analyse flüssiger Proben mittels LA*

Die isotonenverdünnte Probe wird auf einen Adsorbenten aufgebracht, welcher sich in einem Teflonring befindet. Um das Verdampfen von leichtflüchtigen Substanzen vor der Ablation zu vermeiden, wird dieser Teflonring auf beiden Seiten mit Mylar-Folie abgedeckt. Weiterhin wird der Adsorbent dadurch fixiert, so dass dieser beim Einbau in das LA-System nicht aus der Probenhalterung fallen kann (Vergleiche *Abbildung 21*).

### 2.3.2.3 Fließinjektion und „Total Consumption Mikrozerstäuber“

Das Einbringen organischer Flüssigkeiten in das induktiv gekoppelte Plasma ist eine herausfordernde Aufgabe, da bei der Verwendung von konventionellen, pneumatischen Zerstäubern oder Ultraschallzerstäubern die Bildung von Ablagerungen, ausgeprägte „Memory-Effekte“ und auch Fraktionierungseffekte beobachtet wurden [144,145,146]. Diese Probleme verbunden mit dem Auftreten von Plasmainstabilitäten standen der Routinefähigkeit solcher Methoden entgegen. Der Einsatz von Direktinjektionszerstäubern, welche die Probe direkt ins Plasma einbringen, verringerte diese Probleme, wobei sich die schwierige Handhabung der Zerstäuber und ausgeprägte Massendiskriminierungseffekte als Nachteile erwiesen [147,148]. Durch den Einsatz von „Total Consumption Mikrozerstäubern“

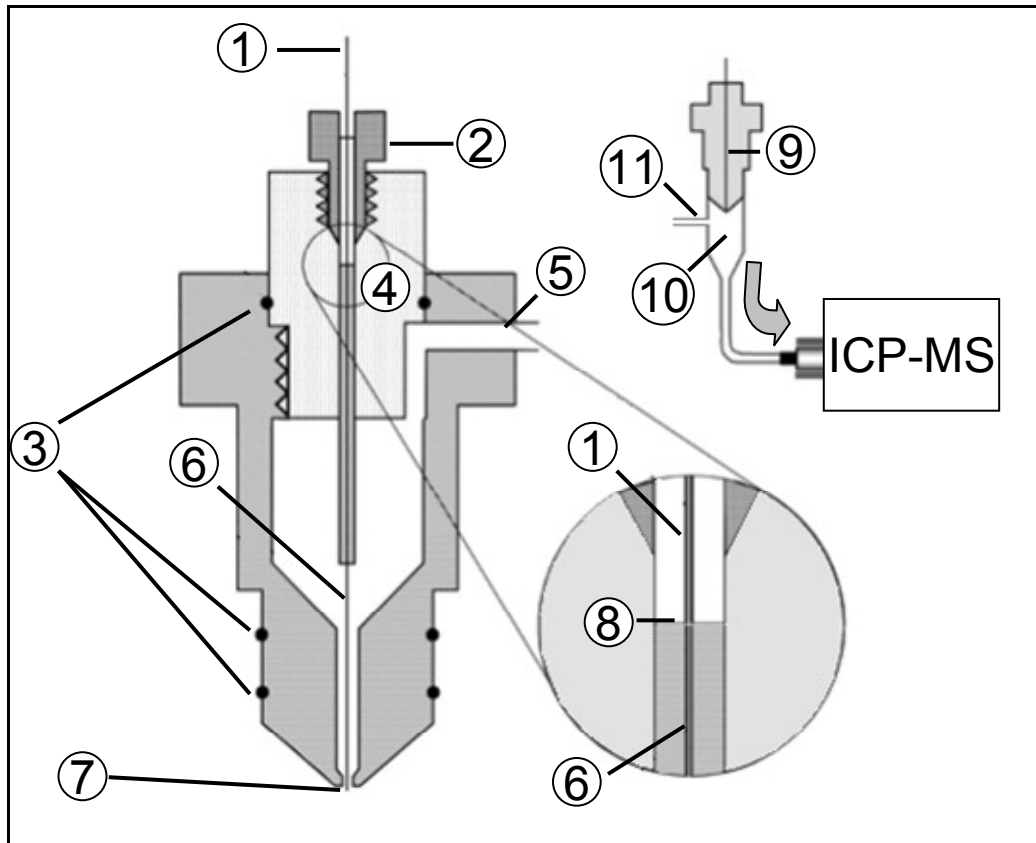
ist der Eintrag von bis zu 100% an organischen Lösungsmitteln über längere Zeiträume problemlos möglich, ohne dass die Probleme der vorher genannten Systeme auftreten [149]. Die Kombination dieses Probenzuführungssystems mit der Fließinjektionstechnik ermöglicht eine schnelle, routinefähige Metallspurenanalytik in organischen Flüssigkeiten bei niedrigen Nachweisgrenzen ( $<1$  ng/g für Ni, Mo, V, Hg) [150,151]. In dieser Arbeit soll erstmals mit dieser Art der Probenzuführung auch die Anwendbarkeit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse als Quantifizierungsmethode untersucht werden. Ein schematischer Aufbau des verwendeten Systems zeigt *Abbildung 23*.



*Abbildung 23: System zur Fließinjektion unter Verwendung eines „Total Consumption Mikrozerstäubers“*

Dem Eluentenstrom (z.B. Toluol) werden  $2 \mu\text{L}$  der isotonenverdünnten Probe mit Hilfe eines Injektors mit 6-Wege-Ventils (VICI C1, VICI Europe) zugemischt. Bei einem Eluentenstrom von  $4\text{--}25 \mu\text{L}/\text{min}$  wird die Probe zum „Total Consumption Mikrozerstäuber“ (DS5, Cetac, USA) transportiert. Dort wird sie zerstäubt und vollständig in das Plasma des ICP-MS eingebracht. Zusätzlich zum Zerstäubergas ( $0,6\text{--}0,8 \text{ L}/\text{min}$ ) wird über die Sprühkammer Sauerstoff zugemischt, wodurch Kohlenstoffablagerung an den Kones und eine Signalunterdrückung vermieden wird. Der Sauerstoffstrom ist dem Eluentenstrom angepasst und beträgt ca.  $20\text{--}30 \text{ mL}/\text{min}$ . Die Verbindungen zwischen der HPLC-Pumpe und Injektor, sowie die Verbindung zwischen dem Injektor und dem Zerstäuber wird über eine Fused Silica-Kapillare ( $50 \mu\text{m}$  Innendurchmesser, Upchurch Scientific, Inc., Oak Harbor, USA) hergestellt. Im Zerstäuber endet diese in einer Fused Silica-Kapillare mit  $25 \mu\text{m}$

Innendurchmesser, in welcher die Probe dann bis zur Zerstäuberspitze geführt und pneumatisch zerstäubt wird. Der schematische Aufbau des „Total Consumption Microzerstäuber“ ist in *Abbildung 24* dargestellt. Die verwendete Sprühkammer wurde von Zinn ausgehend von einer kommerziell erhältlichen Sprühkammer entwickelt [152].



*Abbildung 24:* „Total Consumption Microzerstäuber“ nach [150], 1 Fused Silica Kapillare, 2 Fitting, 3 Dichtungen, 4 Schraube zur Regulierung der Zerstäuberkapillarposition, 5 Zerstäubergaseinlass, 6 Zerstäuberkapillare, 7 Zerstäuberspitze, 8 Verbindung mit minimalem Totvolumen, 9 Zerstäuber, 10 Sprühkammer, 11 Sauerstoffeinlass

## 2.3.3 Ionenquellen

### 2.3.3.1 Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP)

Seit Anfang der achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts wird das induktiv gekoppelte Argonplasma (ICP) in kommerziell erhältlichen Massenspektrometern eingesetzt. Durch die im Argonplasma entstehenden sehr hohen Temperaturen (6000-10000 K) können viele Elemente effizient ionisiert werden und sind nach ihrer Ionisierung einer massenspektrometrischen Messung zugänglich. Die Kombination des induktiv gekoppelten Plasmas mit der Massenspektrometrie (ICP-MS) stellt derzeit eine der modernsten und empfindlichsten massenspektrometrischen Methoden dar. In dieser Arbeit wurden sowohl ein Quadrupolgerät vom Typ HP4500 (Agilent Technologies, Waldbronn) als auch ein hochauflösendes Sektorfeldgerät vom Typ Element2 (Thermo Fisher Scientific, Bremen) benutzt. Der Aufbau der entsprechenden massenseparierenden Einheiten wird in Kap. 2.3.4.1 und Kap. 2.3.4.2 beschrieben.

Bei der ICP-MS erfolgt die Probenzuführung des vorher erzeugten Aerosols oder der gasförmigen Probe über das Injektorrohr der Plasmafackel (Torch), welche aus drei konzentrischen Quarzröhren besteht. Das Plasma wird durch induktives Einkoppeln einer hochfrequenten Wechselspannung mit einer Leistung von 600-1500 W über eine die Plasmafackel umgebende Induktionsspule generiert. Die in das 6000-10000 K heiße Plasma eintretenden Analyten werden verdampft, atomisiert und überwiegend einfach positiv ionisiert. In *Abbildung 25* ist der Aufbau einer Plasmafackel dargestellt.

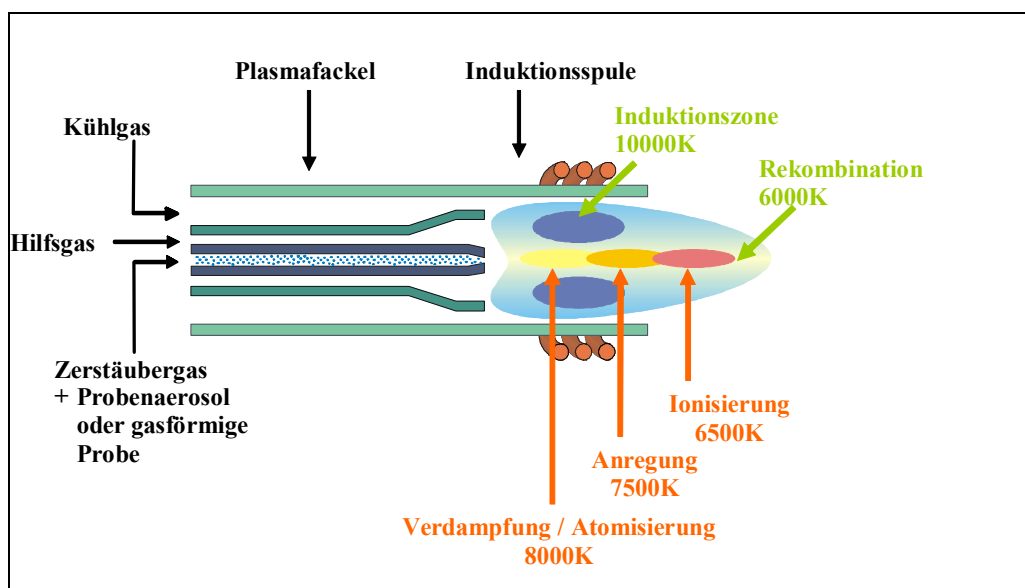


Abbildung 25. Schema einer Plasmafackel [153]



## Grundlagen

Aufgrund der hohen Temperaturen liegen die Ionisierungsausbeuten der meisten Metalle bei über 90%, welches einer der Gründe für die hohe Empfindlichkeit dieser Methode ist. Leider sind die Ionisierungsausbeuten für Nichtmetalle signifikant geringer, da diese ein höheres Ionisationspotential besitzen. Somit ist die Nachweisempfindlichkeit für diese Elemente verglichen mit Metallen deutlich verringert. Die berechneten Ionenausbeuten ( $T=9000\text{ K}$ ; Elektronendichte =  $4.5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ ) einiger in dieser Arbeit wichtigen Elemente sind in *Tabelle 4* dargestellt. Die Ionenausbeuten weichen in der Praxis etwas von den theoretisch ermittelten Werten ab, da bei der theoretischen Betrachtung nicht alle Effekte im Plasma (z.B. Bildung von Molekülionen) berücksichtigt werden. So wird für das Quadrupolgerät HP4500 für Schwefel eine Ionenausbeute von nur ca. 15% angegeben [154]. Diese geringe Ionenausbeute, die vorhandenen spektroskopischen Interferenzen (siehe *Tabelle 5*) und der hohe natürliche Schwefeluntergrund machen die Schwefelspurenanalytik mittels ICP-MS zu einer herausfordernden Aufgabe.

*Tabelle 4: Ionenausbeuten bei 9000 K in Abhängigkeit vom Ionisationspotential [155]*

Element	Ionisations-Potential [eV]	Ionisationsausbeute [%]
Mo	7.10	99
Ni	7.64	98.0
Cd	8.99	89,4
S	10.360	59.1

Da die Ionisierung im Plasma unter Normaldruck, die Massenseparation und anschließende Detektion jedoch im Hochvakuum (HP4500: ca.  $10^{-6}$  mbar; Element 2: ca.  $10^{-7}$  mbar) erfolgt, muss über einen Interfacebereich der Druck mit leistungsstarken Turbomolekularpumpen stufenweise abgesenkt werden. Dabei besteht das Interface aus zwei hintereinander angebrachte Metallkegeln mit konzentrischen Bohrungen von 1 mm Durchmesser (Sampler- und Skimmer-Konus), durch welche die Ionen in den Hochvakuumbereich gelangen. Danach erfolgen eine Beschleunigung der Ionen mittels Extraktionslinsen und eine anschließende Fokussierung des Ionenstrahls durch Ionenlinsen.

Ein großes Problem der ICP-MS stellen die in einer Vielzahl auftretenden spektroskopischen Interferenzen dar. Es können Interferenzen durch Isotope gleicher Massenzahl benachbarter Elemente (isobare Interferenzen), durch doppelt geladene Ionen sowie durch polyatomare Molekülionen auftreten. Isobare Interferenzen können durch gleichzeitiges Erfassen weiterer Isotope interferierender Elemente mathematisch über die bekannten, natürlichen Isotopenhäufigkeiten korrigiert werden. Eine solche Interferenz trat in dieser Arbeit bei der Messung des Isotops  $^{50}\text{V}^+$  auf, welches nicht von den Isotopen  $^{50}\text{Cr}^+$  und  $^{50}\text{Ti}^+$  aufgelöst

## Grundlagen

---

werden kann. Eine mathematische Korrektur konnte durch das gleichzeitige Messen von  $^{48}\text{Ti}^+$ ,  $^{49}\text{Ti}^+$ ,  $^{52}\text{Cr}^+$  und  $^{53}\text{Cr}^+$  durchgeführt werden. Doppelt geladene Ionen können aufgrund der Trennung nach  $m/z$  zu Interferenzen bei ihrer halben Masse führen. Polyatomare Molekülionen werden größtenteils vom Plasmagas Argon selbst ( $\text{Ar}_2^+$ ) oder durch Reaktion mit Matrixelementen in Form von Argonhydriden, -nitriden und -oxiden ( $\text{ArH}^+$ ,  $\text{Ar}_2\text{H}^+$ ,  $\text{ArN}^+$ ,  $\text{ArO}^+$ ) gebildet. Auch aus der Matrix selbst oder aus Gasverunreinigungen können polyatomare Molekülionen entstehen (z.B.  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$ ). Da die beiden letztgenannten Interferenzklassen durch die matrixabhängigen Bedingungen im Plasma beeinflusst werden, kann eine Korrektur durch einfaches Subtrahieren des Untergrunds oder durch eine mathematische Korrektur mit erheblichen Fehlern verbunden sein. Beispiele von in dieser Arbeit auftretenden Interferenzen zeigt *Tabelle 5*.

*Tabelle 5: Auswahl von in dieser Arbeit zu beachtenden Interferenzen*

Interferiertes Isotop	Interferierendes Ion
$^{32}\text{S}^+$	$^{16}\text{O}_2^+$ , $^{31}\text{P}^1\text{H}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$
$^{50}\text{V}^+$	$^{50}\text{Cr}^+$ , $^{50}\text{Ti}^+$
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
$^{60}\text{Ni}^+$	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$

Durch verschiedene apparative Möglichkeiten, wie den Einsatz von hochauflösenden Massenspektrometern, Kollisions- oder Reaktionszellen sowie durch Beeinflussung der Plasmaparameter (z.B. Kaltplasma) können die störenden Interferenzen minimiert bzw. abgetrennt werden. Allerdings sind dabei Kompromisse bezüglich der Empfindlichkeit und der Multielementfähigkeit notwendig.

Neben den Interferenzen sind bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen auch so genannte Massendiskriminierungseffekte zu berücksichtigen. Diese Effekte bewirken, dass das gemessene Isotopenverhältnis gegenüber dem wahren Wert abweicht, da das leichtere Isotop vor allem durch Raumladungs- und Diffusionseffekte beim Eintritt des Ionenstrahls in das Hochvakuum bevorzugt von der Fokussierungsrichtung nach außen hin abgedrängt wird. Die Größe dieser Abweichung nimmt mit der relativen Massendifferenz zu und kann mit Hilfe verschiedener Gesetze (linear law, exponential law und power law) betrachtet und korrigiert werden [156].

Der Massendiskriminierungseffekt ist abhängig von verschiedenen Messgrößen, wie z.B. dem Zerstäubergasfluss und den Spannungseinstellungen der Ionenlinsen [156,102]. Von

großer Bedeutung für die Isotopenverdünnungsanalyse ist, dass die Massendiskriminierung nach der Optimierung des Gerätes über die Messzeit konstant bleibt [157]. Da alle in die Isotopenverdünnung eingehenden Messgrößen (Isotopenverhältnisse des Standards, des Indikators, der isotonenverdünnten Probe und die Gehaltsbestimmung des Indikators durch inverse massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA)) unter gleichen Bedingungen ermittelt wurden, konnte in dieser Arbeit größtenteils darauf verzichtet werden, die Isotopenverhältnisse bezüglich der Massendiskriminierung zu korrigieren, da bei konstanter Massendiskriminierung, sich die Fehler der einzelnen Messgrößen eliminieren und man auch ohne Korrektur richtige MSIVA-Ergebnisse erhält [156]. Bei der Korrektur der  $^{50}\text{V}$ -Messungen musste die Massendiskriminierung jedoch mit eingerechnet werden (siehe Kapitel 3.3).

### 2.3.3.2 Elektronenstoßionisation (EI)

In dieser Arbeit wurde zur Identifizierung der Schwefelspezies ein GC-EI-MS vom Typ PolarisQ Ion Trap GC/MSn (Thermo Fisher Scientific, Bremen) mit einer Quadrupol Ionenfalle (QIT), welche in Kapitel 2.3.4.3 besprochen wird, verwendet. Die gasförmigen Probenmoleküle gelangen über eine Transferkapillare vom GC in die Ionenquelle, wo sie mit thermisch erzeugten Elektronen aus einem Wolframfilament ionisiert werden. Die Energie der Elektronen von 70 eV wird auf das Analytmolekül übertragen, wobei das Molekül diese Energie durch Schwingungen und die Besetzung von höheren elektronischen Niveaus aufnehmen kann. Übersteigt die elektronische Anregung nun die Ionisationsenergie, bilden sich die in der Elektronenstoßionisation gewünschten positiven Molekülionenradikale (Gl. (4)).



Es können neben diesen einfach geladenen Radikalkationen jedoch auch geladene Fragmente durch dissoziative Ionisierung oder Umlagerung entstehen. Die Vielzahl der gebildeten Ionen können in komplexen Proben die Identifizierung und Quantifizierung erschweren, jedoch bietet sich über die für jede Verbindung charakteristischen Fragmente auch die Möglichkeit, unbekannte Spezies zu identifizieren.

Eine weitere Möglichkeit der Ionisation ist der Einsatz der chemischen Ionisation (CI), bei der ein Reaktandgas (einige 100 Pa Partialdruck) in die EI-Quelle eingebracht wird. Dieses Gas wird ionisiert und überträgt anschließend seine Ladung auf den Analyten. In dieser Arbeit wurde hierzu Methan verwendet, welches unter diesen Bedingungen die reaktiven  $\text{CH}_5^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ -Ionen bildet. Dabei können sowohl  $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Ionen durch Protonentransfer als

auch  $[M+C_2H_5]^+$ - und  $[M+C_3H_5]^+$ -Ionen durch elektrophile Addition gebildet werden. Der prinzipielle Aufbau der verwendeten Ionenquelle für die CI zeigt *Abbildung 26*. Der Unterschied zwischen dem EI- und dem CI-Aufbau liegt in dem Einsatz eines kleinvolumigeren Ionisationsraums im Falle der CI, um das Vakuum aufrecht zu erhalten. Die Ionisationsräume konnten durch Einschleusen in das Hochvakuum innerhalb weniger Minuten gewechselt werden. Die gebildeten Ionen werden von einem Repeller in Richtung QIT-MS beschleunigt und mit Hilfe von Ionenlinsen extrahiert und fokussiert.

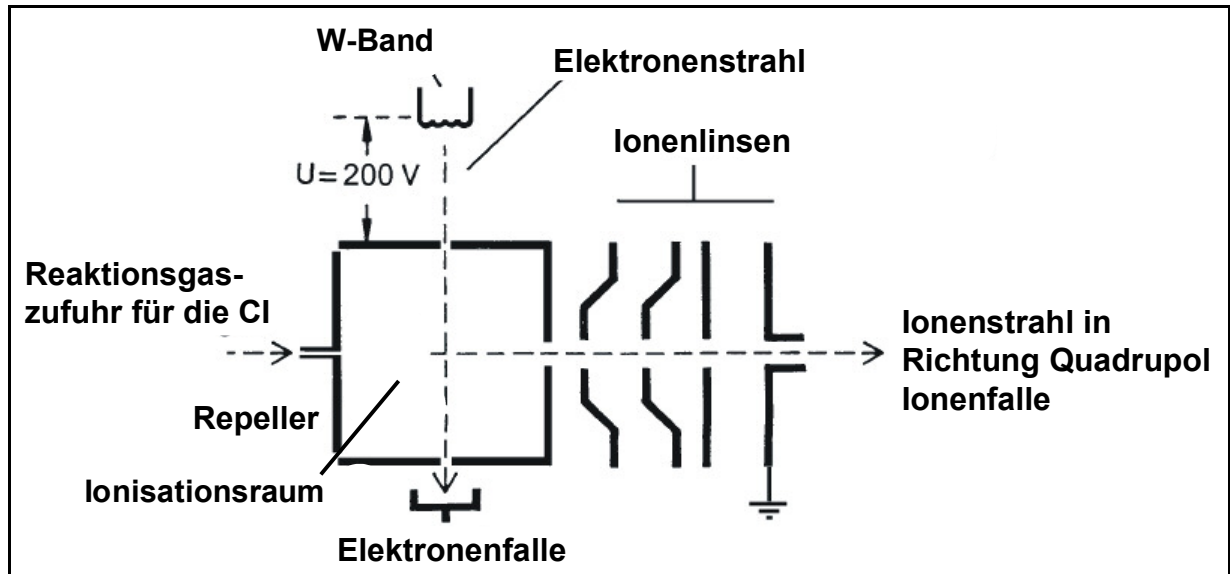
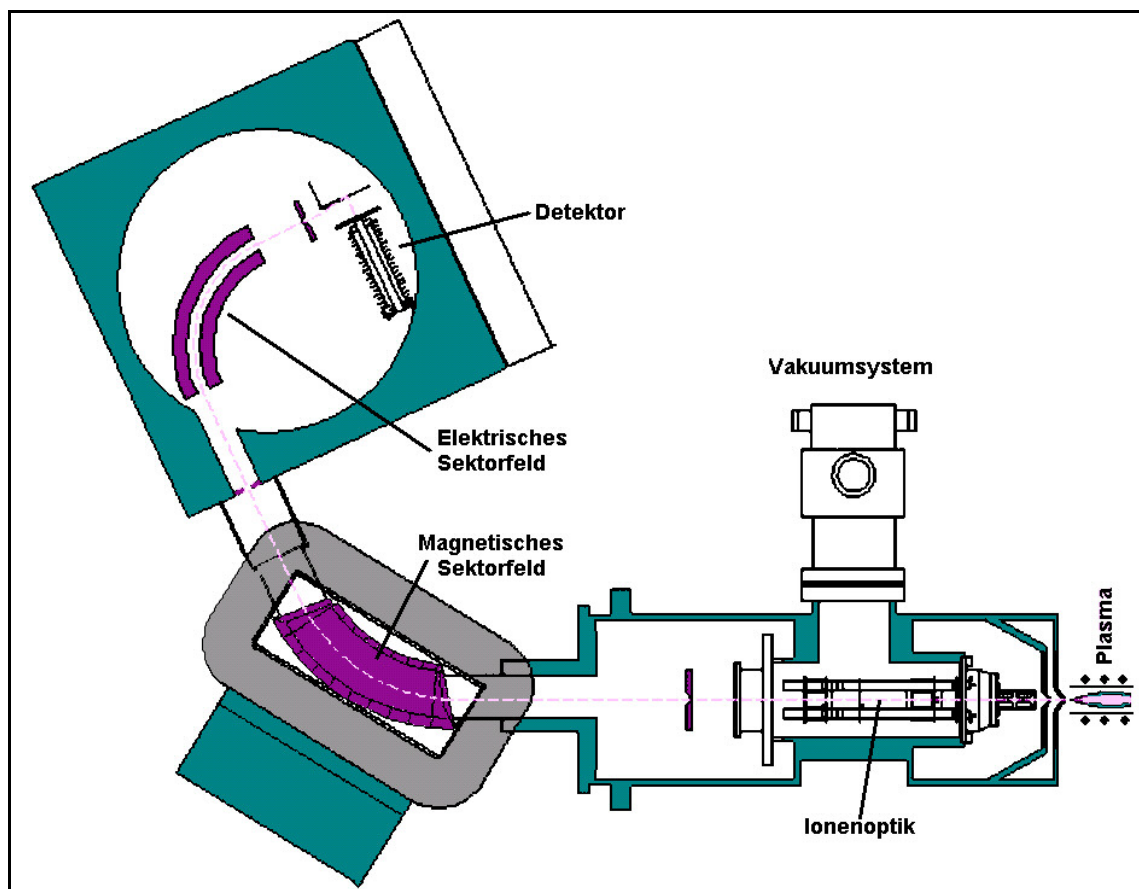


Abbildung 26: CI-Ionenquelle

## 2.3.4 Massenseparation und Detektion

### 2.3.4.1 Hochauflösendes, doppelfokussierendes ICP-Sektorfeldmassenspektrometer (ICP-SF-MS)

Das zur Analyse von Metallspuren in flüssigen fossilen Brenn- und Schmierstoffen verwendete hochauflösende ICP-SF-MS Element2 besitzt zur Massenseparation ein magnetisches Sektorfeld, das zur Korrektur von Energieinhomogenitäten zusätzlich mit einem elektrischen Sektorfeld gekoppelt ist. Die Anordnung der Sektorfelder entspricht der inversen Nier-Johnson-Geometrie (siehe *Abbildung 27*).



*Abbildung 27: Schematischer Aufbau des doppelfokussierenden Massenspektrometers Element2 [158]*

Im magnetischen Sektorfeld werden die, durch eine Ionenoptik extrahierten und in einem Ionenstrahl fokussierten, Ionen nach ihrem Masse zu Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) separiert. Da sich aber die im Plasma gebildeten Ionen in ihrer kinetischen Energie unterscheiden, kommt es zu einer Signalverbreiterung aufgrund von unterschiedlichen Trajektorien im Magnetfeld und damit zu einer schlechteren Massenauflösung. Um dies zu vermeiden wird ein elektrisches Sektorfeld nachgeschaltet, welches durch eine Energiefokussierung wieder Teilchen mit gleichem  $m/z$ , aber etwas unterschiedlicher Energie, am Detektor fokussiert [159].

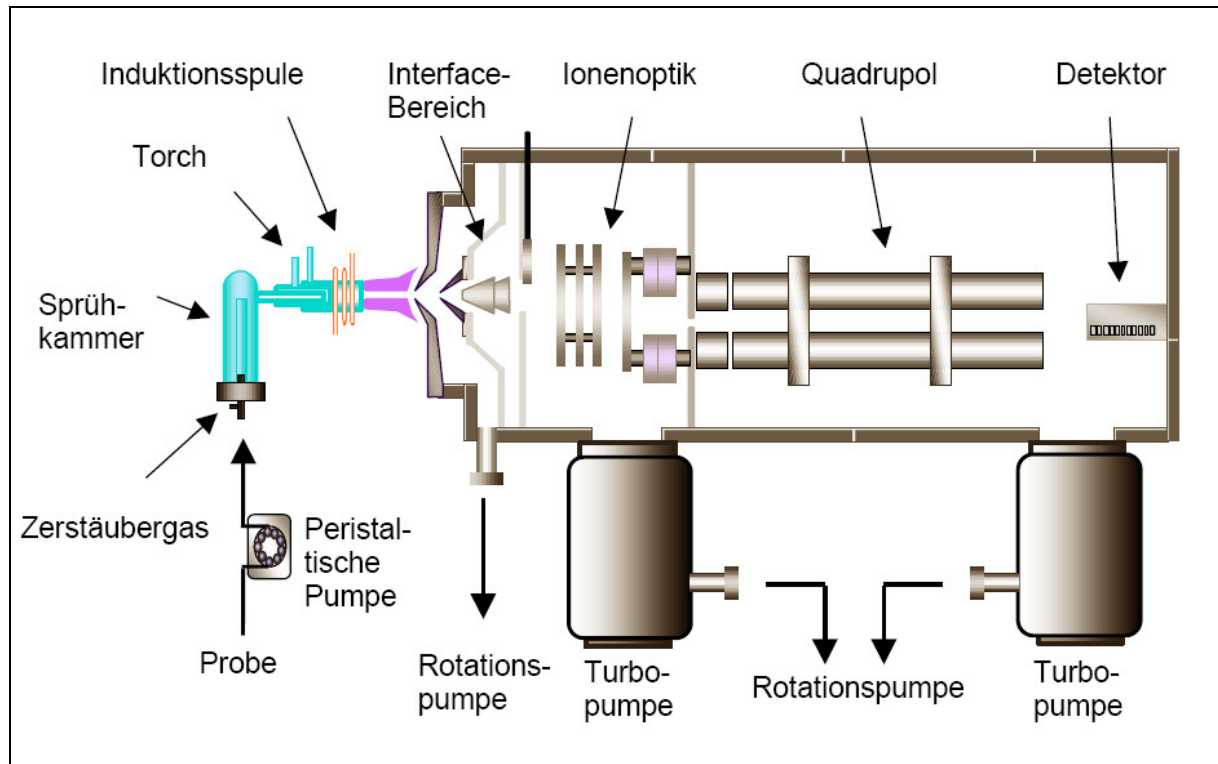
Die Detektion der Ionen erfolgt mit einem Sekundärelektronenvervielfacher, welcher sowohl diskret auftreffende Ionen zählen, aber auch bei hohen Intensitäten das erhaltene Signal analog auswerten kann. Um Fehler bei der Detektion zu vermeiden, muss die Detektortotzeit ermittelt und korrigiert werden. Die Totzeit des verwendeten Detektors betrug 15 ns und die entsprechende Korrektur erfolgte automatisch durch die Software.

Durch die Begrenzung des Ionenstrahls mittels dreier Spalte vor Eintritt in das magnetische Sektorfeld kann das Gerät in drei definierten Auflösungen betrieben werden: niedrige Auflösung ( $m/\Delta m \sim 300$ ), mittlere Auflösung ( $m/\Delta m \sim 4000$ ) und hohe Auflösung ( $m/\Delta m \sim 10000$ ). Die Empfindlichkeit des Sektorfeldgerätes ist in der niedrigen Auflösung gegenüber dem Quadrupolgerät um einen Faktor von ca. 10 erhöht. In der mittleren Auflösung ist die Empfindlichkeit ungefähr identisch und in der Hochauflösung um einen Faktor von ca. 5 erniedrigt. Alle im Zusammenhang mit den durchgeführten Analysen auftretenden Interferenzen konnten, bis auf die durch  $^{50}\text{Cr}^+$  und  $^{50}\text{Ti}^+$  bedingte Interferenz von  $^{50}\text{V}^+$ , mit Hilfe des Sektorfeldgerätes bei mittlerer Auflösung eliminiert werden. Da hier auch eine Hochauflösung nicht zum Ziel führt, musste für die Messung von  $^{50}\text{V}^+$  eine mathematische Korrektur durchgeführt werden. Die Beschreibung der notwendigen mathematischen Korrektur zur Messung von  $^{50}\text{V}^+$  erfolgt im Kapitel 3.3.1 des experimentellen Teils.

Ca. 20 min nach Starten des Gerätes wird an jedem Messtag nach Optimierung der Signalintensität eine Massenkalkulation durchgeführt. Mit Hilfe einer Tune-Lösung, welche 13 Elemente aus dem gesamten Massebereich enthält, werden besonders die Potentiale der Ionenlinse so variiert, dass eine symmetrische Peakform erhalten und die Massenskalisierung exakt auf die Peakmaxima eingestellt wird.

## 2.3.4.2 ICP-Quadrupolmassenspektrometer (ICP-Q-MS)

Die Schwefelspuren- und Schwefelspeziesanalysen in dieser Arbeit wurden an einem ICP-Q-MS (HP4500) durchgeführt, welches in *Abbildung 28* dargestellt ist.



*Abbildung 28: Schematischer Aufbau des ICP-MS HP4500 [160]*

Die gezeigte Anordnung mit Sprühkammer und Zerstäuber wird für eine Vorabmassenkalibration des Geräts verwendet. Hierbei wird mit Hilfe einer Tuning-Lösung von 10 ng/g Li, Y, Tl die Massensklierung und Peakform optimiert. Ein weiteres Feintuning der Massensklierung und die Optimierung der Signalintensität erfolgt bei installierter GC-ICP-Q-MS-Transferleitung im Trockenplasma mittels  $^{34}\text{S}$ -markiertem Dimethyldisulfid oder der Messung von  $^{40}\text{Ar}_2^+$  (siehe Kap. 3.2.1.3).

Nach Einbringen der im Plasma gebildeten Ionen über den Interfacebereich ins Hochvakuum und Beschleunigung durch Anlegen einer Extraktionsspannung wird der Ionenstrahl fokussiert. Photonen werden zur Vermeidung von Störsignalen durch eine Richtungsänderung des Ionenstrahls in der Ionenoptik abgetrennt und die Ionen nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis im Quadrupolmassenseparator getrennt. Der Quadrupolmassenseparator besteht aus vier parallelen, hyperbolischen Metallstäben, welche 20 cm lang sind. An den gegenüberliegenden Quadrupolstäben liegt gleiches Potential an, welches von einer hochfrequenten Wechselspannung überlagert wird (Gl.(5)).

$$U_o(t) = U + U_{\max} \cos(2\pi vt) \quad (5)$$

$U_o(t)$ : angelegte Spannung

$U$ : Gleichspannungsanteil                       $v$ : Frequenz der Wechselspannung

$U_{\max}$ : Amplitude der Wechselspannung     $t$ : Zeit

Durch das elektrodynamische Feld werden die Ionen auf Spiralbahnen gezwungen. Bei fest eingestellter Spannung können nur Ionen mit einem bestimmten  $m/z$ -Verhältnis den Quadrupolmassenseparator passieren. Die restlichen Ionen kollidieren mit den Quadrupolstäben, wo sie entladen werden. Eine genaue Darstellung der Theorie findet sich in der Literatur [161]. Da ein Großteil der herausgefilterten Ionen schon am Anfang der Massenseparation kollidiert, sind die ersten 2 cm der Quadrupolstäbe zur Reinigung separat ausbaubar. Diese Wartungsarbeiten wurden jährlich zusammen mit der Reinigung der Ionenlinsen durchgeführt. Die Einstellung des Massenbereiches erfolgt durch gleichzeitige Erhöhung der Gleichspannung (10-100 V) und der Wechselspannung (20 V bis einige kV) für zunehmendes  $m/z$ -Verhältnis. Nach Passieren des Massenseparators werden die Ionen zu einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) hin beschleunigt, wobei ein diskreter Impuls von ca.  $10^6$  Elektronen pro auftreffendem Ion erzeugt wird. Bei geringen Intensitäten werden diskrete Signale (Counts) erfasst und damit jedes Ion einzeln detektiert (pulse counting-Modus). Die Detektortotzeit ist im Gerät fest eingestellt und kann nicht verändert werden. Es wurde jedoch die interne Detektortotzeitkorrektur mit Platinlösungen überprüft und ein konstantes Isotopenverhältnis  $^{192}\text{Pt}/^{194}\text{Pt}$  bei Intensitäten bis zu 7 Millionen Counts pro Sekunde ( $^{194}\text{Pt}$ ) erhalten. Bei Intensitäten von über 3 Millionen Counts pro Sekunde kann ein Betrieb des Detektors im Analog-Modus erfolgen, bei welchem der erhaltene Strom über einen zu kalibrierenden Faktor in Counts umgerechnet wird.

Aufgrund der geringen Massenauflösung des Quadrupolgerätes ist ein Abtrennen von interferierenden Molekülionen oder doppelt geladenen Ionen generell nicht möglich. Da sowohl die Isotope  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  als auch  $^{34}\text{S}$  von Sauerstoffinterferenzen überlagert sind, muss ein Einbringen von Sauerstoff oder von Sauerstoffverbindungen in das System unbedingt vermieden werden. In *Tabelle 6* sind die zu erwartenden Interferenzen aufgelistet. Die doppelt geladenen Metallionen spielen als mögliche Interferenzen eine untergeordnete Rolle.  $^{36}\text{S}^+$  war aufgrund der isobaren Interferenz  $^{36}\text{Ar}^+$  nicht bestimmbar.

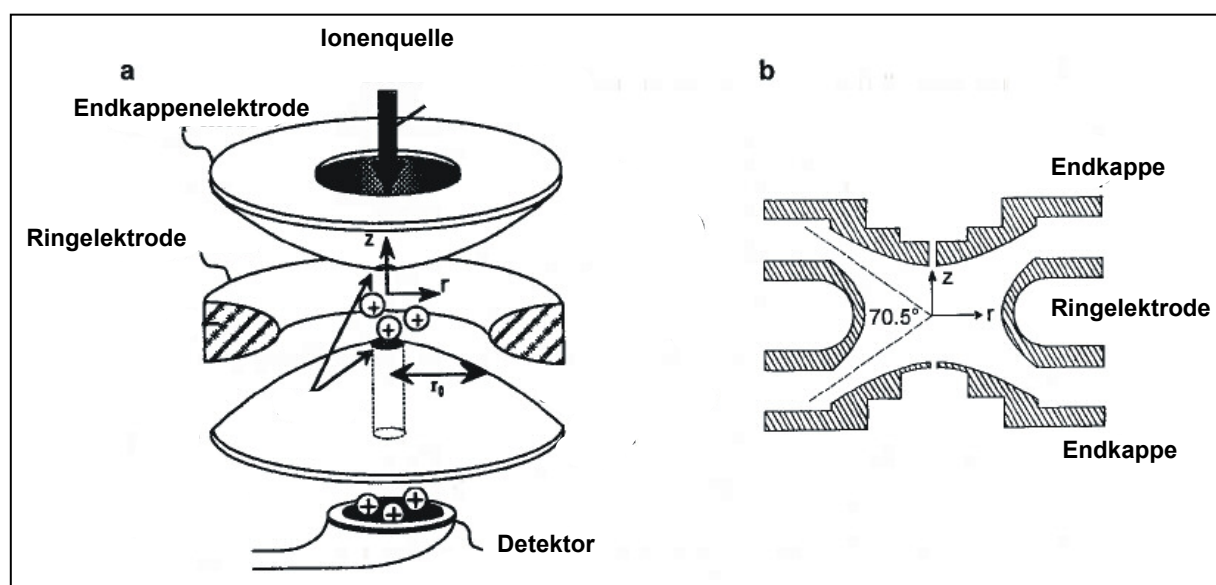


*Tabelle 6: Mögliche massenspektrometrische Interferenzen der Schwefelisotope (Wahrscheinlichste Interferenz **fett gedruckt**)*

Interferiertes Isotop	Interferenz
$^{32}\text{S}^+$	<b><math>^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+</math></b> , $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$ , $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{64}\text{Ni}^{2+}$ , $^{64}\text{Zn}^{2+}$
$^{33}\text{S}^+$	<b><math>^{16}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}^+</math></b> , $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{66}\text{Zn}^{2+}$
$^{34}\text{S}^+$	<b><math>^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+</math></b> , $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}^1\text{H}^+$ , $^{68}\text{Zn}^{2+}$

### 2.3.4.3 Quadrupol Ionenfallen-Massenspektrometer (QIT-MS)

Zur Schwefelspeziesidentifizierung wurde neben Schwefelspeziesstandards ein mit einem Gaschromatographen gekoppeltes QIT-MS verwendet. Die gaschromatographisch getrennten Spezies wurden per Elektronenstoßionisation oder chemischer Ionisation ionisiert und anschließend über eine Ionenoptik in die QIT eingebracht. Der Aufbau der auf Wolfgang Paul [162] zurückgehenden QIT ist in *Abbildung 29* dargestellt.



*Abbildung 29: Schema einer Quadrupol Ionenfalle a: QIT mit externer Ionenquelle b: Schnitt durch die rz-Ebene [163]*

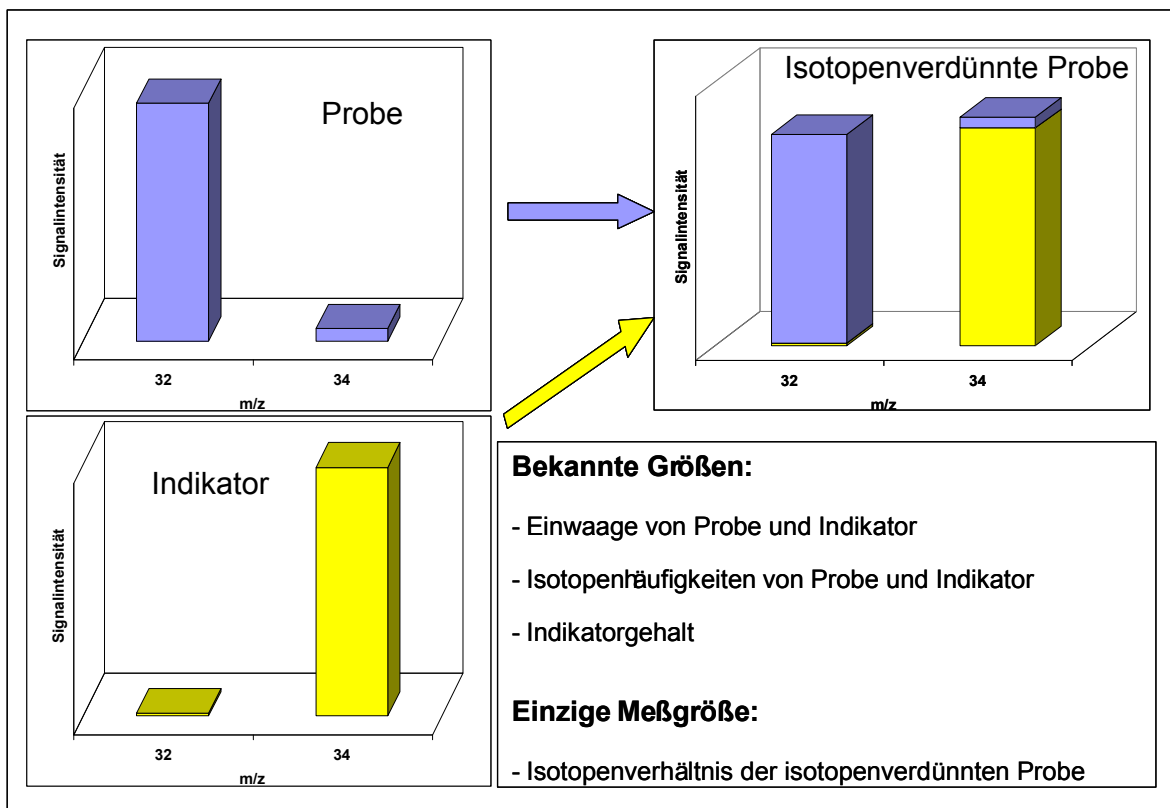
Die QIT besteht aus zwei hyperbolischen Endkappen und einer Ringelektrode, mit denen durch eine geeignete Wahl von elektrischen Wechselfeldern Ionen eines bestimmten  $m/z$  – Bereiches gespeichert werden können. Diese zirkulieren auf komplexen stabilen Bahnen in dem mit Helium bei  $10^{-4}$  mbar Partialdruck gefüllten Zwischenraum der Elektrode und können mit zunehmender Masse durch Anlegen einer zusätzlichen kleinen Wechselspannung an den Endkappen aus der Falle zum Detektor (SEV) hin extrahiert werden. Mit dem verwendeten Gerät konnten bis zu 5555 Masseneinheiten pro Sekunde gescannt werden. Es ist weiterhin möglich, Ionen einer diskreten Masse zu speichern, zu analysieren (SIM:

Selected Ion Mode) oder auch zu fragmentieren (MS/MS). Die Vorteile des SIM liegen in zum Teil stark verbesserten Nachweisgrenzen, da nur Ionen der interessierenden Masse gespeichert werden. Im MS/MS-Modus können durch Speichern eines Mutterions und anschließender Fragmentierung (durch wechselfeld-induzierte Kollision mit den Heliumatomen in der QIT) zu Tochterionen weitere Rückschlüsse auf die Struktur der jeweiligen Verbindung gemacht werden [163].

## 2.4 Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA)

### 2.4.1 Prinzip und Optimierung

Mit der MSIVA sind alle Elemente analysierbar, die mindestens zwei stabile oder quasistabile Isotope besitzen, deren Isotopenverhältnis massenspektrometrisch genau bestimmt werden kann [164,165]. Sie wird aufgrund ihrer anerkannt hohen Richtigkeit und Präzision auch als definitive Methode bezeichnet [166]. Am Beispiel des Schwefels ist das Prinzip der MSIVA in *Abbildung 30* dargestellt.



*Abbildung 30: Prinzip der MSIVA am Beispiel Schwefel*

Zu einer Probe mit in der Regel natürlichem Isotopenverhältnis aber unbekanntem Gehalt wird eine bekannte Menge eines so genannten Indikators, welcher das zu analysierende Element in einem nicht natürlichen Isotopenverhältnis enthält, zugegeben. Nach vollständiger Equilibrierung stellt sich ein neues Isotopenverhältnis  $R$  ein, welches massenspektrometrisch genau bestimmt wird. Aus den bekannten Isotopenhäufigkeiten der Probe, den Isotopenhäufigkeiten und der Menge des Indikators, sowie dem gemessenen  $R$  der isotopenverdünnten Probe lässt sich der Gehalt der Probe berechnen.

## Grundlagen

---

Für das Isotopenverhältnis der isotopenverdünnten Probe gilt:

$$R = \frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} = \frac{{}^{34}h_{\text{Ind}} \cdot N_{\text{Ind}} + {}^{34}h_{\text{Pr}} \cdot N_{\text{Pr}}}{{}^{32}h_{\text{Ind}} \cdot N_{\text{Ind}} + {}^{32}h_{\text{Pr}} \cdot N_{\text{Pr}}} \quad (6)$$

${}^{32}h_{\text{Pr}}, {}^{34}h_{\text{Pr}}$	:	Häufigkeiten der Isotope ${}^{32}\text{S}$ und ${}^{34}\text{S}$ in der Probe	[%]
${}^{32}h_{\text{Ind}}, {}^{34}h_{\text{Ind}}$	:	Häufigkeiten der Isotope ${}^{32}\text{S}$ und ${}^{34}\text{S}$ im Indikator	[%]
$N_{\text{Pr}}$	:	Zahl der Schwefelatome in der Probe	
$N_{\text{Ind}}$	:	Zahl der Schwefelatome im Indikator	

Durch Einsetzen von  $N_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}} \cdot G_{\text{Ind}}$  (7)

$E_{\text{Ind}}$	:	Indikatoreinwaage	[g]
$G_{\text{Ind}}$	:	Indikatorgehalt	[Atome·g <sup>-1</sup> ]

ergibt sich durch Auflösen von Gl. (6) nach  $N_{\text{Pr}}$ :

$$N_{\text{Pr}} = E_{\text{Ind}} \cdot G_{\text{Ind}} \frac{{}^{34}h_{\text{Ind}} - R \cdot {}^{32}h_{\text{Ind}}}{R \cdot {}^{32}h_{\text{Pr}} - {}^{34}h_{\text{Pr}}} \quad (8)$$

Mit  $m_{\text{Pr}} = N_{\text{Pr}} \cdot \frac{M_{\text{S,Pr}}}{N_{\text{A}}}$  (9)

$m_{\text{Pr}}$	:	Absolutmenge Schwefel in der Probe	[g]
$M_{\text{S,Pr}}$	:	Molmasse von Schwefel in der Probe	[g·mol <sup>-1</sup> ]
$N_{\text{A}}$	:	Avogadro-Konstante	[Atome·mol <sup>-1</sup> ]

und  $G_{\text{Ind}} = \frac{c_{\text{Ind}} \cdot N_{\text{A}}}{M_{\text{S,Ind}}}$  (10)

$M_{\text{S,Ind}}$	:	Molmasse von Schwefel im Indikator	[g·mol <sup>-1</sup> ]
$c_{\text{Ind}}$	:	Schwefelkonzentration des Indikators	[g·g <sup>-1</sup> ]

ergibt sich für die Elementkonzentration Schwefel  $c_{\text{Pr}}$  in der Probe:

$$c_{\text{Pr}} = c_{\text{Ind}} \cdot \frac{E_{\text{Ind}}}{E_{\text{Pr}}} \cdot \frac{M_{\text{S,Pr}}}{M_{\text{S,Ind}}} \frac{{}^{34}h_{\text{Ind}} - R \cdot {}^{32}h_{\text{Ind}}}{R \cdot {}^{32}h_{\text{Pr}} - {}^{34}h_{\text{Pr}}} \quad (11)$$

$E_{\text{Pr}}$	:	Probeneinwaage	[g]
-----------------	---	----------------	-----

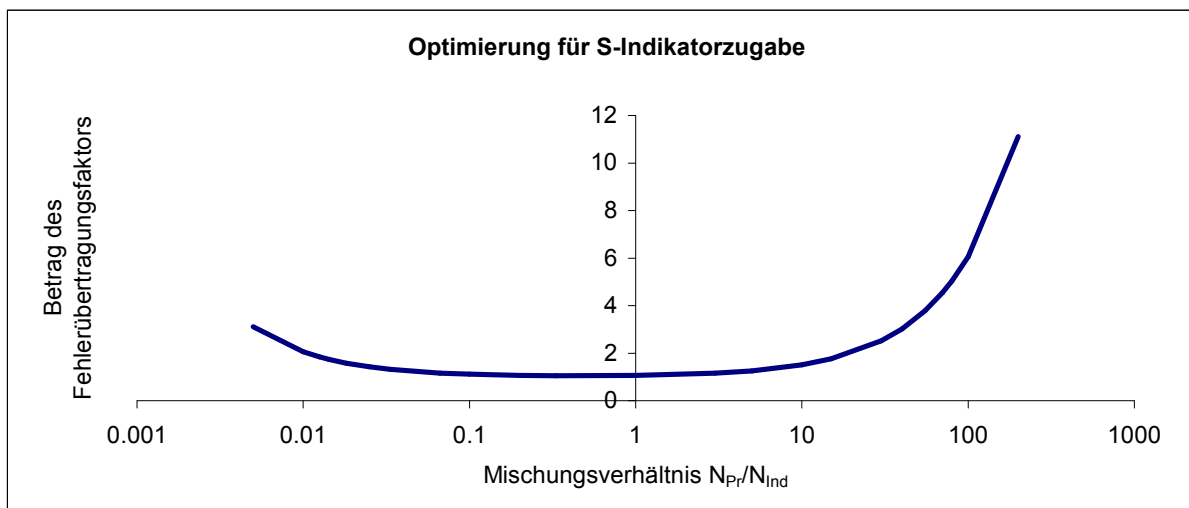
## Grundlagen

Der Gehalt des Indikators kann über eine inverse MSIVA bestimmt werden. Der Indikator wird hierzu mit einer exakt eingewogenen Menge eines Elementstandards mit natürlichem Isotopenverhältnis und bekannter Konzentration versetzt. Durch Umstellen von Gl.(8) erhält man unter Einsetzen der Schwefelatome  $N_{Std}$  und der Isotopenhäufigkeiten im Standard  $h_{Std}$  anstelle der entsprechenden Größen für die Probe den Gehalt des Indikators  $G_{Ind}$ :

$$G_{Ind} = \frac{N_{Ind}}{E_{Ind}} = \frac{N_{Std}}{E_{Ind}} \cdot \frac{(R \cdot {}^{32}h_{Std} - {}^{34}h_{Std})}{({}^{34}h_{Ind} - R \cdot {}^{32}h_{Ind})} \quad [\text{Atome} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (12)$$

Um den statistischen Fehler der MSIVA gering zu halten, ist es unbedingt notwendig, die Indikatorzugabe zu optimieren [167,168]. Dies kann man indem man unter der Verwendung von Gl.(13) (gezeigtes Beispiel Schwefel) den Betrag des Fehlerübertragungskoeffizienten  $|f_R|$  der Isotopenverhältnismessung der isotonenverdünnten Probe gegen den Quotienten aus  $N_{Pr}$  und  $N_{Ind}$  aufträgt. Dies ist in *Abbildung 31* für den verwendeten isotonenangereicherten Schwefel ( ${}^{34}\text{S}$ -Anreicherung 99,4 %) gezeigt.

$$|f_R| = \frac{\left( \frac{{}^{32}h_{Pr}}{{}^{34}h_{Pr}} - \frac{{}^{32}h_{Ind}}{{}^{34}h_{Ind}} \right) \cdot R}{\left( R - \frac{{}^{32}h_{Pr}}{{}^{34}h_{Pr}} \right) \left( \frac{{}^{32}h_{Ind}}{{}^{34}h_{Ind}} - R \right)} \quad (13)$$



*Abbildung 31: Abhängigkeit von  $|f_R|$  vom Mischungsverhältnis  $N_{Pr}/N_{Ind}$  für den in dieser Arbeit verwendeten  ${}^{34}\text{S}$ -angereicherten Schwefel*

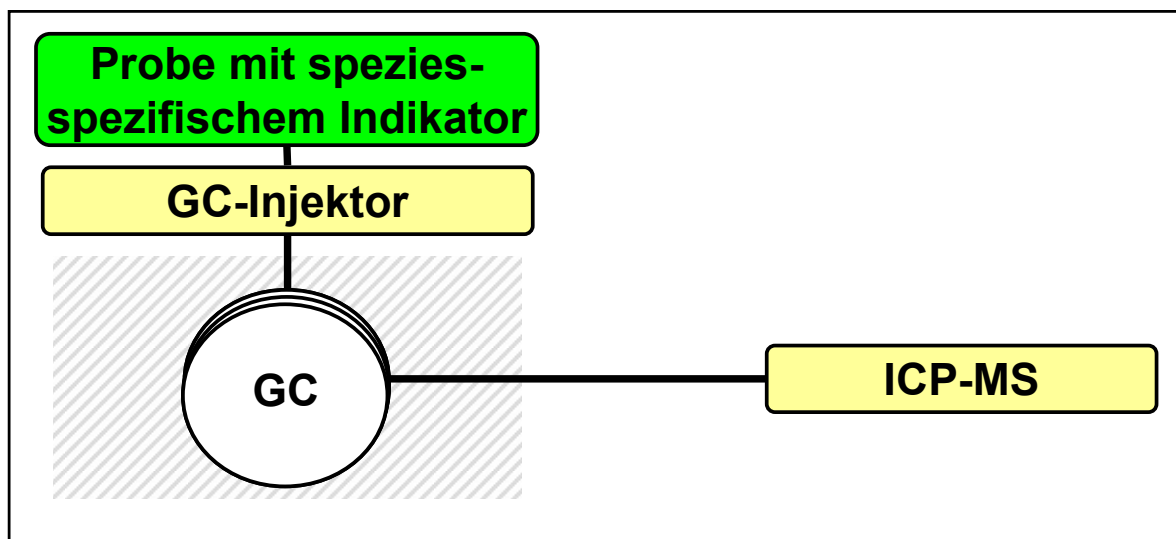
Von entscheidender Bedeutung bei der MSIVA ist, dass eine vollständige, homogene Durchmischung von Probe und Indikator stattfindet und dass keinerlei Analyt/Indikator-Fraktionierung auf dem Weg zum Plasma hin erfolgt. Im Falle eines vollständigen Aufschlusses oder einer spezies-spezifischen MSIVA (siehe 2.4.2) ist diese Fehlerquelle auszuschließen, da hier eine vollständige Equilibrierung von Probe und Indikator stattfindet. Im Falle, dass Indikator und Analyt als unterschiedliche chemische Spezies vorliegen, ist die Richtigkeit einer MSIVA nur dann gewährleistet, wenn die Detektion im ICP-MS unabhängig von der chemischen Form des Elementes ist. Auch bei einigen in dieser Arbeit entwickelten Methoden, wie z.B. der Bestimmung von Metallspuren in Erd- und Motoröl mittels Laserablation (bzw. Fließinjektion) sowie der spezies-unspezifischen MSIVA von Schwefelspezies in Kraftstoffen lagen Indikator und Analyt als unterschiedliche chemische Spezies vor. Somit musste in diesen Fällen für den Erhalt richtiger Ergebnisse eine Analyt/Indikator-Fraktionierung auf dem Transport in das Plasma und eine speziesabhängige Empfindlichkeit des ICP-MS ausgeschlossen werden. Dass die speziesunabhängige Empfindlichkeit des ICP-MS gegeben war, wurde in verschiedenen Arbeiten zur spezies-unspezifischen MSIVA (siehe auch 2.4.3) und zur Laserablation bewiesen [169,170,171,172,173].

Da bei der MSIVA ausschließlich Isotopenverhältnisse gemessen werden, bietet die Methode einige entscheidende Vorteile. Substanzverluste nach vollständiger Equilibrierung von Indikator und Probe wirken sich nicht mehr auf das Analysenergebnis aus. Ein weiterer Vorteil ist, dass Matrixeffekte aufgrund der idealen, internen elementspezifischen Standardisierung, das Ergebnis nicht beeinflussen. Die diskutierten Vorteile der MSIVA sollen bei der Metall- und Schwefelspurenanalytik in Erdölen und Erdölprodukten eingesetzt werden. Unter Kopplung eines geeigneten Trennsystems wird das Prinzip auch auf die Schwefelspeziesanalytik angewendet, wobei generell zwei Möglichkeiten existieren [172]: Die spezies-spezifische und die spezies-unspezifische MSIVA. Die Besonderheiten und Vorteile der beiden Methoden unter Kopplung eines gaschromatographischen Trennsystems zur Schwefelspeziation in Kraftstoffen werden in Kap.2.4.2 und Kap.2.4.3 diskutiert.

### **2.4.2 Die spezies-spezifische GC-ICP-MSIVA**

Bei der spezies-spezifischen MSIVA wird ein isotonenangereicherter Indikator in Form der zu analysierenden Spezies mit der Probe vermischt. Nach gaschromatographischer Trennung wird dann vom isotonenverdünnten Analyten das Isotopenverhältnis bestimmt. Das Schema dieser Vorgehensweise ist in *Abbildung 32* wiedergegeben. Das Isotopenverhältnis  $R$  der isotonenverdünnten Probe wird aus den möglichst basisliniengetrennten Signalen beider

Isotope durch Integration der Intensitäten über die Retentionszeit der entsprechenden Peaks (Auswertung über die Signalfächen, Auswertesoftware: G1824c, Agilent Technologies) berechnet und anschließend nach Gl.(11), S.59 die Konzentration dieser Spezies bestimmt. Grundvoraussetzung dieser Methode ist, dass die zu analysierende Spezies aus dem vorhandenen Indikator synthetisiert werden kann. Dies kann je nach Indikator und Spezies eine herausfordernde Aufgabe der chemischen Synthese darstellen. So mussten z.B. die in den Kraftstoffen enthaltenen, aromatischen Schwefelverbindungen in dieser Arbeit aus elementarem Schwefel synthetisiert werden. Weiterhin muss sichergestellt werden, dass der synthetisierte Indikator kinetisch stabil ist und kein Isotopenaustausch mit anderen Spezies vor oder während der gaschromatographischen Trennung stattfindet. Solch ein Isotopenaustausch konnte z.B. von Schwarz bei iodierten Kohlenwasserstoffen beobachtet werden [174]. Einen schematischen Überblick der spezies-spezifischen GC-ICP-MSIVA von leichtflüchtigen Spezies nach gaschromatographischer Trennung zeigt *Abbildung 32*.



*Abbildung 32: Schema der spezies-spezifischen GC-ICP-MSIVA*

### 2.4.3 Die spezies-unspezifische GC-ICP-MSIVA

Bei der spezies-unspezifischen GC-ICP-MSIVA erfolgt der Isotopenverdünnungsschritt nach chromatographischer Trennung der einzelnen Spezies (post-column). *Abbildung 33* zeigt eine schematische Darstellung und der Vergleich mit *Abbildung 32* verdeutlicht die Unterschiede zur spezies-spezifischen GC-ICP-MSIVA.

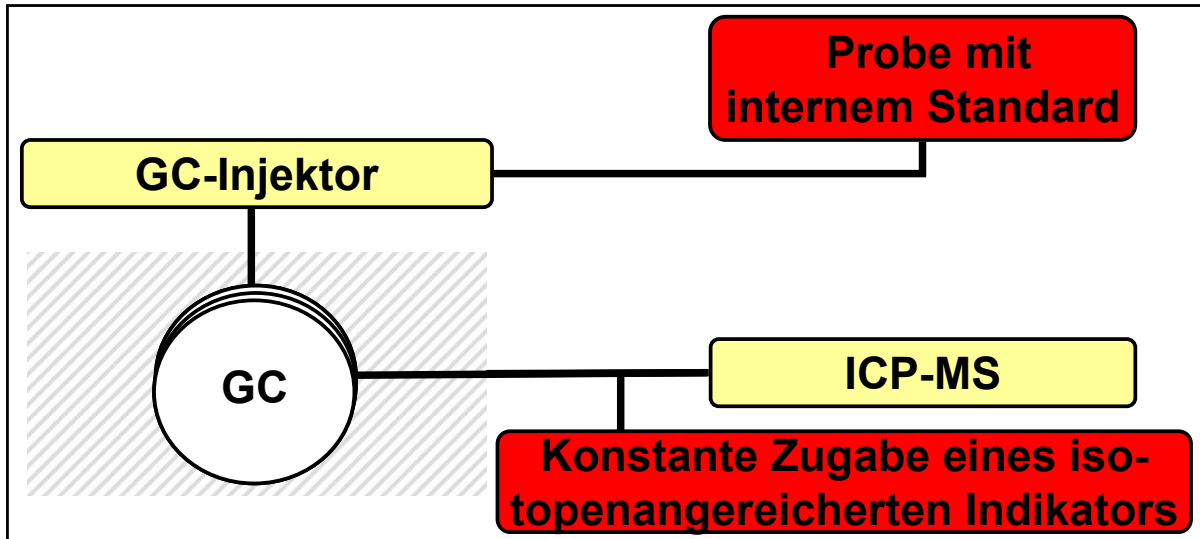


Abbildung 33: Schema der spezies-unspezifischen GC-ICP-MSIVA

Der Probe wird in dieser Arbeit eine definierte Menge einer Verbindung als interner Standard zugesetzt, welche außerhalb der Retentionszeiten der in der Probe enthaltenen Spezies eluiert. Es werden nun bei einem konstanten Indikatorfluss die Signalintensitäten der Schwefelisotope  $^{32}\text{S}$  und  $^{34}\text{S}$  gemessen (siehe *Abbildung 34a*), wobei sich bei Elution der einzelnen Schwefelspezies das Isotopenverhältnis  $R$  ändert, so dass man ein zeitabhängiges Isotopenverhältnis  $R(t)$  erhält (siehe *Abbildung 34b*).

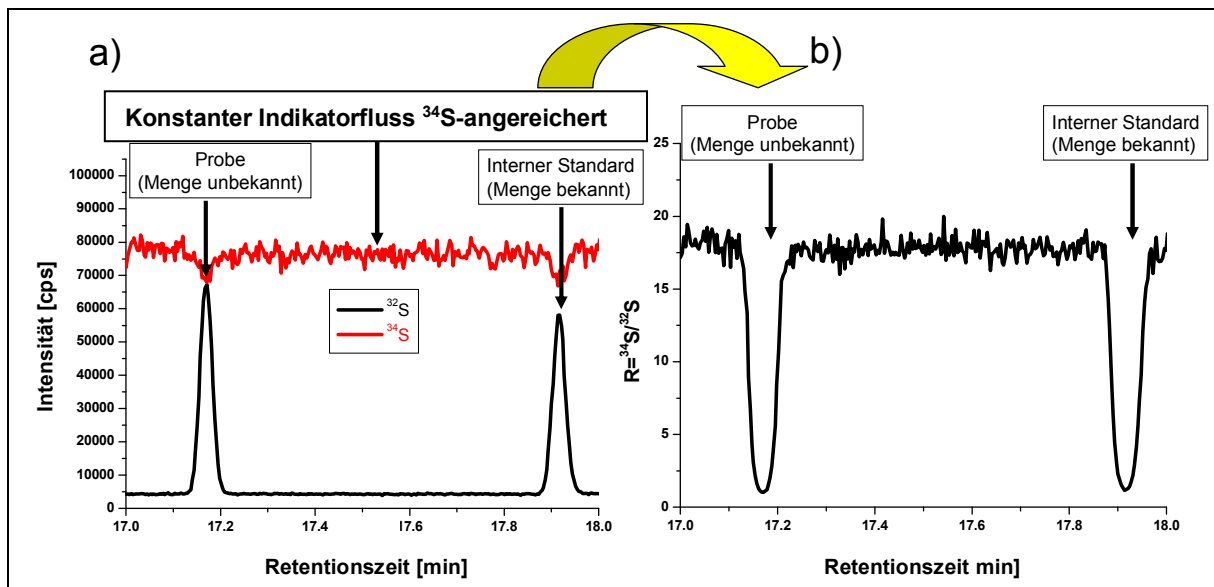


Abbildung 34: Intensitäts- und Isotopenverhältnischromatogramm einer spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA



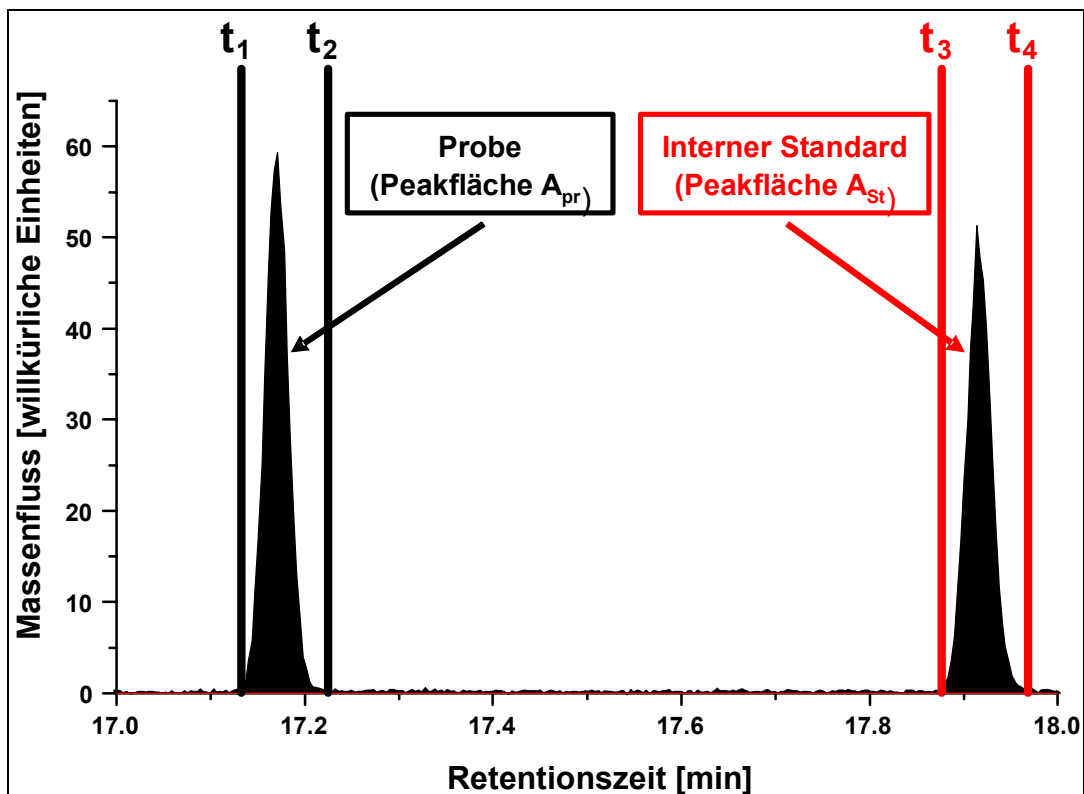
Die Elementkonzentration der spezies-unspezifischen GC-ICP-MSIVA leitet sich von Gl.(11), S.59 ab und durch Umstellen der Formel erhält man:

$$m_{Pr} = m_{Ind} \frac{M_{S,Pr}}{M_{S,Ind}} \frac{{}^{34}h_{Ind} - R \cdot {}^{32}h_{Ind}}{R \cdot {}^{32}h_{Pr} - {}^{34}h_{Pr}} \quad (14)$$

Unter Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit von R und unter Ersetzen von  $m_{Pr}$  und  $m_{Ind}$  durch den zeitabhängigen Massenfluss der Probe  $Mf_{Pr}(t)$  und den zeitunabhängigen Massenfluss des Indikators  $Mf_{Ind}$  erhält man Gl.(15):

$$Mf_{Pr}(t) = Mf_{Ind} \frac{M_{S,Pr}}{M_{S,Ind}} \frac{{}^{34}h_{Ind} - R(t) \cdot {}^{32}h_{Ind}}{R(t) \cdot {}^{32}h_{Pr} - {}^{34}h_{Pr}} \quad (15)$$

Trägt man nun  $Mf_{Pr}(t)$  gegen die Zeit t auf, erhält man für die beiden Substanzen aus *Abbildung 34* folgendes Massenflussdiagramm:



*Abbildung 35: Massenflussdiagramm von Probe (links) und internem Standard (rechts)*

Um nun aus dem Massenfluss die Menge der einzelnen Spezies zu erhalten, muss man über den gesamten Zeitraum der Elution integrieren:

$$\int_{t_1}^{t_2} Mf_{Pr}(t) dt = Mf_{Ind} \frac{M_{S,Pr}}{M_{S,Ind}} \int_{t_1}^{t_2} \frac{{}^{34}h_{Ind} - R(t) \cdot {}^{32}h_{Ind}}{R(t) \cdot {}^{32}h_{Pr} - {}^{34}h_{Pr}} dt \quad (16)$$

Für den zugesetzten internen Standard lässt sich eine analoge Formel für die Menge  $m_{Std}$  herleiten. Unter Vernachlässigung einer Isotopenvariation zwischen Probe und Standard folgt:

$$m_{Std} = Mf_{Ind} \frac{M_{S,Pr}}{M_{S,Ind}} \int_{t_3}^{t_4} \frac{{}^{34}h_{Ind} - R(t) \cdot {}^{32}h_{Ind}}{R(t) \cdot {}^{32}h_{Std} - {}^{34}h_{Std}} dt \quad (17)$$

Durch Division von  $m_{Pr}$  durch  $m_{Std}$  erhält man:

$$\frac{m_{Pr}}{m_{Std}} = \frac{Mf_{Ind} \frac{M_{S,Pr}}{M_{S,Ind}} \int_{t_1}^{t_2} \frac{{}^{34}h_{Ind} - R(t) \cdot {}^{32}h_{Ind}}{R(t) \cdot {}^{32}h_{Pr} - {}^{34}h_{Pr}} dt}{Mf_{Ind} \frac{M_{S,Pr}}{M_{S,Ind}} \int_{t_3}^{t_4} \frac{{}^{34}h_{Ind} - R(t) \cdot {}^{32}h_{Ind}}{R(t) \cdot {}^{32}h_{Std} - {}^{34}h_{Std}} dt} \quad (18)$$

Der Ausdruck im Zähler auf der rechten Seite von Gl.(18) entspricht der Fläche der unbekannt Probe  $A_{Pr}$  in *Abbildung 35* und die Fläche des internen Standards  $A_{Std}$  entspricht dem zugehörigen Nenner. Somit ergibt sich durch Einsetzen von  $A_{Std}$  und  $A_{Pr}$  in Gl. (18) nach Umformen:

$$m_{Pr} = m_{Std} \frac{A_{Pr}}{A_{Std}} \quad (19)$$

Durch Integration der entsprechenden Peaks im Massenflussdiagramm und der bekannten Menge  $m_{Std}$  kann so ohne Kenntnis des eigentlichen Indikatorflusses die Menge der Probe  $m_{Pr}$  alleine über das Flächenverhältnis  $A_{Pr}/A_{Std}$  ermittelt werden. Über die Einwaage kann anschließend die Umrechnung in eine Konzentration erfolgen.

Soweit auch der Massenfluss des Indikators bestimmt werden soll, kann dies über den zugesetzten Standard geschehen. Man setzt für den unbekannt Massenfluss des Indikators in Gl.(17) einen willkürlichen (unrichtigen) Massenfluss  $Mf'_{Ind}$  ein und erhält bei Integration über die Fläche des Standards im Massenflussdiagramm eine zugehörige Menge  $m'_{Std}$ :

$$m'_{Std} = Mf'_{Ind} \frac{M_{S,Pr}}{M_{S,Ind}} \int_{t_3}^{t_4} \frac{{}^{34}h_{Ind} - R(t) \cdot {}^{32}h_{Ind}}{R(t) \cdot {}^{32}h_{Std} - {}^{34}h_{Std}} dt \quad (20)$$

Teilt man nun Gl.(17) durch Gl.(20) erhält man:

$$\frac{m_{Std}}{m'_{Std}} = \frac{Mf_{Ind} \frac{M_{S,Pr}}{M_{S,Ind}} \int_{t_3}^{t_4} \frac{h_{Ind} - R(t) \cdot h_{Ind}}{R(t) \cdot h_{Std} - h_{Std}} dt}{Mf'_{Ind} \frac{M_{S,Pr}}{M_{S,Ind}} \int_{t_3}^{t_4} \frac{h_{Ind} - R(t) \cdot h_{Ind}}{R(t) \cdot h_{Std} - h_{Std}} dt} \quad (21)$$

Da die beiden Integralterme in Gl. (21) identisch sind, folgt für den wahren Indikatorfluss:

$$Mf_{Ind} = Mf'_{Ind} \frac{m_{Std}}{m'_{Std}} \quad (22)$$

Der Vorteil der in dieser Arbeit angewandten, internen Standardisierung besteht darin, dass eine Variation des Injektionsvolumens der Probe mit internem Standard keinen Einfluss auf das Analyseergebnis hat, da die Auswertung über das Verhältnis der entsprechenden Flächen im Massenflussdiagramm nach Gl.(19) erfolgt. Weiterhin muss bei einer internen Standardisierung der Indikatorfluss nur über den Zeitraum eines Chromatogramms konstant gehalten werden.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Spurenanalytisches Arbeiten

##### 3.1.1 Verwendete Chemikalien, Verbrauchsmaterialien und Geräte

Spurenanalytisches Arbeiten bedeutet auch immer, dass alle möglichen Kontaminationsquellen vermieden werden müssen. Schon geringste Verunreinigungen aus Chemikalien, Verbrauchsmaterialien oder Geräten können zu erheblichen Verfälschungen von Ergebnissen führen [175]. Die Reinigung der Geräte muss mit größter Sorgfalt erfolgen und es sind stets Chemikalien des höchsten Reinheitsgrades zu verwenden, um eine möglichst kontaminationsarme Analytik zu gewährleisten.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Teflongefäße wurden nach dreistündigem Auskochen mit 10%iger  $\text{HNO}_3$  erneut in Reinstwasser ausgekocht. Die gereinigten Teflongefäße wurden zur Vermeidung von Kontaminationen in Folie verpackt, getrocknet und bis zur weiteren Verwendung in einem Trockenofen bei 70 °C gelagert. Alle Pipettenspitzen und Zentrifugenröhrchen aus PP/PE wurden mit 10%iger  $\text{HNO}_3$  3 h und anschließend weitere 3 h mit Reinstwasser ausgeschüttelt. Glasgeräte wurden nach der Reinigung mit Isobutylmethylketon und Reinstwasser in Folie eingepackt und bei 70 °C im Trockenschrank bis zur Verwendung aufbewahrt. Zusätzliche, versuchsspezifische Reinigungsschritte werden im jeweiligen Kapitel ausführlich erklärt.

In *Tabelle 7* werden die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit Ihrer Reinheit und Bezugsquelle aufgeführt. Das Reinstwasser mit einer Leitfähigkeit von weniger als 0,05  $\mu\text{S}$  (MQ-Wasser) wurde einer Millipore-Wasserreinigungsanlage (Fa. Millipore, Eschborn) entnommen. Säuren wurden vor ihrer Verwendung oberflächendestilliert. Die verwendeten Gase sind in *Tabelle 8*, die analysierten Proben und Referenzmaterialien in *Tabelle 9* aufgeführt.

## Experimenteller Teil

Tabelle 7: Verwendete Chemikalien und ihre Reinheit

Chemikalie	Reinheit/Reinheitsgrad	Hersteller/Vertrieb
HNO <sub>3</sub> 65%	p.a.	Fluka
HCl 37%	p.a.	Merck
NH <sub>4</sub> OH	Suprapur	Merck
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Suprapur	Merck
Elementstandards (wässrig)	Certipur	Merck
Metallstandards in Öl	-	Merck/SCP
Thiophen	≥ 99,5 %	Acros
2-Methylthiophen	≥ 98 %	Acros
2-Ethylthiophen	≥ 98 %	Acros
Benzothiophen	≥ 99 %	Aldrich
4-Methyldibenzothiophen	≥ 96 %	Aldrich
2-Methyldibenzothiophen	keine Angabe	Aldrich
2,4-Dimethyldibenzothiophen	≥ 97%	Aldrich
Schwefelspezies in Toluol	-	Prof. Andersson, Münster
n-Hexan	p.a.	Fluka
Isobutylmethylketon	zur Extraktionsanalyse	Merck
Wasser	MQ	Milliporeanlage
8-Hydroxychinolin	p.a.	Fluka
2,4-Pentadion	p.a.	Fluka
Tributylphosphat	p.a.	Fluka
Tetra-n-oktylammoniumbromid	p.a.	Fluka
Aluminiumnitrat	p.a.	Fluka
Phosphor (rot)	≥ 97,0 %	Fluka
Schwefel (gelb)	≥ 99,0 %	Fluka
Natriumsuccinat dibasisch	≥ 98,0 % wasserfrei	Fluka
Aluminiumchlorid	≥ 99,0 % wasserfrei	Fluka
Biphenyl	≥ 98,0 %	Fluka
n-Butyllithium in Heptan	purum	Fluka
Dimethylsulfat	≥ 99,0 %	Acros
Methyliodid	≥ 99,0 %	Acros
Natriumsulfid Nonahydrat	extra pure	Acros
Natrium in Paraffin	≥ 99,0 %	Fluka
Alkylhalogenide	≥ 98-99 %	Fluka

## Experimenteller Teil

Tabelle 8: Verwendete Gase und ihre Reinheit

Gas	Reinheitsgrad	Hersteller
Helium	5.0	Westfalen
Argon	4.6	Westfalen
Argon	4.8	Westfalen
Stickstoff	5.0	Westfalen
Wasserstoff	5.0	Westfalen
Sauerstoff	5.0	Westfalen
Methan	4.5	Westfalen
Ammoniak	Wasserfrei	Westfalen
5 µg/g Xe in He	5.0 (He)	Westfalen

Tabelle 9: Analysierte Proben und Referenzmaterialien

<b>Bestimmung von Schwefelspuren und -spezies</b>		
Probe	Herkunft	Probenmatrix
BCR107	Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel/Belgien	Vakuumgasöl
BCR672	IRMM	Vakuumgasöl
SRM-2296	National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg/USA	Benzin nachempfundene Modelllösung („Synthetisches Benzin“)
EF-211	IRMM	Benzin
EF-213	IRMM	„schwefelfreies“ Benzin
Heizöl	Heizöl Wade/Rüsselsheim	-
Kraftfahrzeugdiesel	Tankstelle (Jahr 2000)	-
„schwefelfreies“ Benzin	Heizöl Wade/Rüsselsheim	-
Rohbenzin/Naphtha	Raffinerie MiRO/Karlsruhe	-
<b>Metallspurenbestimmung</b>		
Probe	Herkunft	Probenmatrix
SRM-1634c	NIST	Vakuumdestillationsrückstand von Rohöl
Metallstandard in Öl (Merck)	Merck KgaA/Darmstadt	-
Metallstandard in Öl (SCP-21)	SCP Science/Kanada	-
Erdöle (verschiedener Herkunft)	Raffinerie MiRO/Karlsruhe	-
Motoröl	Castrol Deutschland	-

### 3.1.2 Lagerung von Proben, Standards und Indikatoren

Der lipophile Charakter und die Leichtflüchtigkeit mancher der zu analysierenden Verbindungen stellen eine besondere Herausforderung an die Probenvorbereitung und Lagerung dar. Alle Proben, Standards und Indikatoren für die Schwefelanalytik (siehe Kap. 3.2 und Kap. 3.3) wurden deshalb in Glasgefäßen mit Schraubdeckelverschlüssen bei  $-20\text{ °C}$  gelagert. Kunststoffgefäße sind aufgrund des lipophilen Charakters der Schwefelspezies zu vermeiden. Die Verschlüsse wurden zusätzlich mit Teflonband gesichert. Es wurden keine Verluste bei dieser Art der Lagerung festgestellt.

Um die Verluste von leichtflüchtigen Komponenten bei der Probenentnahme zu verhindern, wurden die für den Messtag benötigten Probenmengen, Verdünnungen und isotonenverdünnten Proben in 2 mL große Braunglasgefäßen abgefüllt, welche mit einem Schraubdeckelverschluss mit Teflon/Gummi-Septum versehen waren. So konnte mit einer 1  $\mu\text{L}$  Spritze die für die Analyse benötigte Menge entnommen werden. Hierdurch war es auch möglich, an einem Messtag eine Probe ohne Probenverlust mehrfach zu verwenden.

Alle in organische Lösungsmittel extrahierten Metallindikatoren (siehe Kap. 3.3.1) wurden in Zentrifugenröhrchen bei  $-20\text{ °C}$  aufbewahrt. Der Verschluss war zusätzlich mit Parafilm oder Teflonband gesichert. Die für den Messtag benötigten Lösungen der Metallindikatoren, die Proben und die isotonenverdünnten Proben wurden in Braunglasflaschen mit Schraubdeckelverschluss abgefüllt und es wurden keine Veränderungen während des Messtags festgestellt. Jedoch konnte beim Nickelindikator nach Lagerung über einen längeren Zeitraum (1/2 Jahr) eine leichte Veränderung des Indikatorgehalts festgestellt werden, weshalb dieser kurz vor der erneuten Nutzung nochmals quantifiziert wurde. Wässrige Lösungen wurden generell in Zentrifugenröhrchen aufbewahrt und mit Parafilm gesichert. Eine Aufbewahrung unter Tiefkühlung war in diesem Fall nicht notwendig.

### 3.2 GC-ICP-Q-MS

#### 3.2.1 Geräteoptimierung

##### 3.2.1.1 Entwicklung einer GC-ICP-Q-MS Kopplung zur Analyse schwerflüchtiger Schwefelspezies

Eine schon in früheren Arbeiten verwendete GC-ICP-Q-MS Kopplung [176] wurde umfangreich modifiziert, um auch die Analyse schwerflüchtiger Schwefelspezies zu ermöglichen. Als Transferleitung, durch welche die gaschromatographisch getrennten Schwefelspezies in das ICP-Q-MS gelangen, wurde eine Sulfinert-Kapillare (Fa. Restek) verwendet. Diese besteht aus einer gegen Schwefelverbindungen deaktivierten Stahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 0,51 mm. Die Innenbeschichtung verhindert Verluste durch Reaktion mit der Kapillaroberfläche und außerdem werden auch Wechselwirkungen ausgeschlossen, welche zu einer weiteren Trennung der Spezies führen könnten. Weitere Vorteile dieser Kapillare sind die hervorragende mechanische Belastbarkeit sowie die sehr gute thermische Stabilität der Beschichtung, welche laut Herstellerangaben bis 600 °C garantiert ist.

Die Transferleitung wird auf der GC-Seite durch die Temperaturabschirmung aus Glaswolle in den Ofen geführt und mittels einer Swagelok-Verschraubung und Graphitdichtungen mit der GC-Kapillare verbunden. Auf der ICP-Q-MS-Seite endet die Transferleitung im Injektorrohr der Plasmafackel, an der sie über einen selbst gefertigten Glasadapter mit Kugelschliff durch eine Schraubklemme befestigt wird. Dieser einfache Aufbau ermöglicht eine schnelle Kopplung des GC an das ICP-Q-MS und durch den Kugelschliff erhält die Verbindung genügend Flexibilität um eine Veränderung der Plasmafackelposition in x-, y- und z-Richtung zuzulassen.

Eine direkte Heizung der Transferleitung erfolgt durch Anlegen einer Spannung mit einem Labornetzgerät (Model 3234, Fa. Statron, Fürstenwalde) an diese Leitung und die dabei auftretende Widerstandswärme des fließenden Stroms. Die Temperatur ist stufenlos über die elektrische Leistung regelbar und durch die Homogenität dieser direkten elektrischen Heizung werden kalte Stellen entlang der Transferleitung vermieden. Nach Ermittlung einer Temperaturkurve in Abhängigkeit von der elektrischen Leistung konnte die Temperatur der Transferleitung auch ohne einen Temperatursensor genau geregelt werden (siehe *Abbildung 36*).



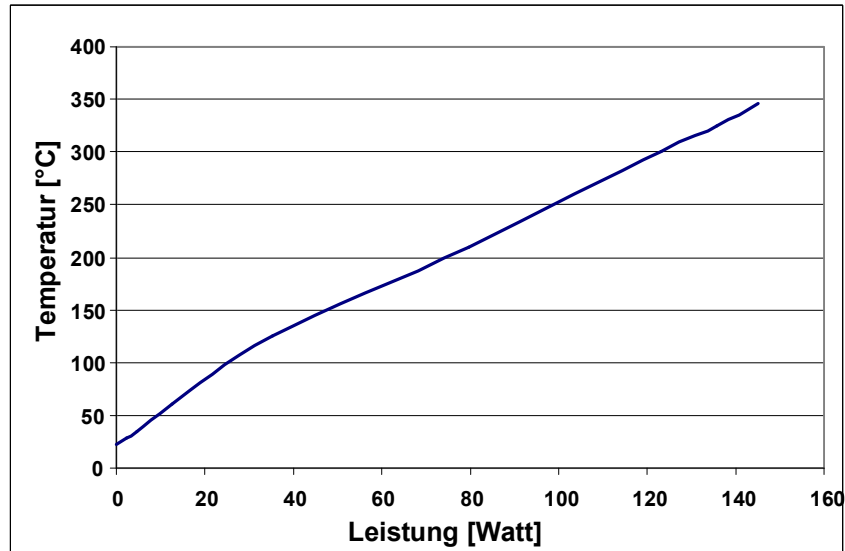


Abbildung 36: Temperaturcharakteristik der Transferleitung

Die in früheren Arbeiten genutzte Transferleitung wurde bis zum Glasadapter direkt, der im Injektorrohr und im Glasadapter befindliche Teil der Transferleitung aber nur indirekt über die Abwärme des Plasmas geheizt [176]. Da in diesen Arbeiten leichtflüchtige Spezies analysiert wurden, war diese indirekte Heizung ausreichend. Bei schwerflüchtigen Schwefelspezies, wie sie zum Beispiel in Dieselölen und Heizölen vorkommen, reicht diese indirekte Heizung jedoch nicht aus. Es treten mit dem herkömmlichen System bei schwerflüchtigeren Schwefelspezies zu extremen Peakverbreiterungen und Retentionszeitverschiebungen auf (siehe *Abbildung 37a*). Ein Chromatogramm, bei dem eine GC-Atomemissionsdetektor (AED)-Kopplung verwendet wurde (siehe *Abbildung 37b*), zeigt keinerlei Peakverbreiterungen. Bei der GC-AED-Kopplung wird die Transferleitung bis kurz vor Eintritt der Probe in das Plasma direkt beheizt. Somit scheint die Ursache für die beobachteten Peakverbreiterungen bei den GC-ICP-Q-MS-Messungen eine Kondensation der schwerflüchtigen Schwefelspezies im indirekt beheizten Teil der Transferleitung zu sein.

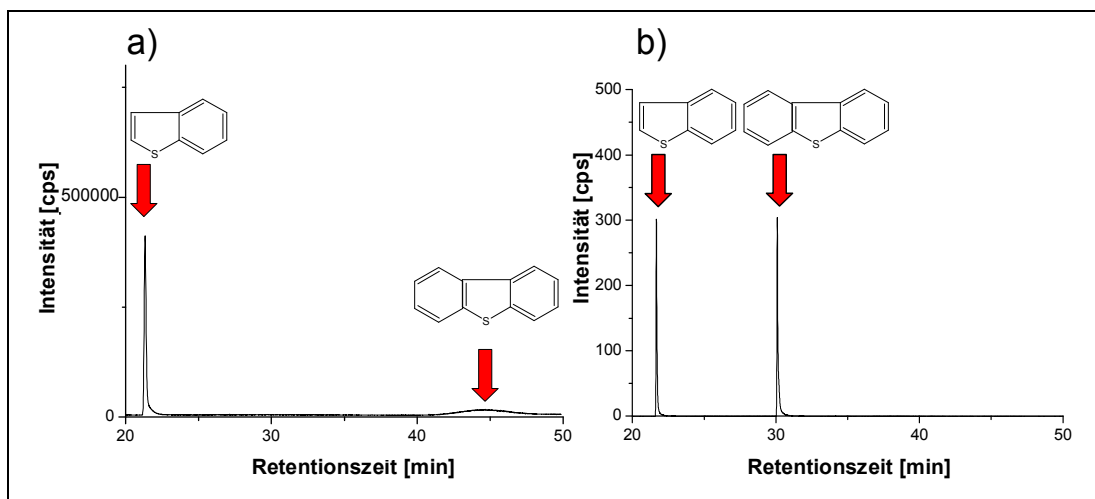


Abbildung 37: a)  $^{32}\text{S}$ -Chromatogramm zweier schwerflüchtiger Schwefelspezies mit der in früheren Arbeiten genutzten Transferleitung  
b) GC-AED-Chromatogramm

Um die Kondensation von hochsiedenden Spezies zu verhindern, muss somit auch die Spitze der Transferleitung im Glasadapter direkt beheizt werden. Die hierzu notwendigen Modifikationen des Glasadapters und der Transferleitung zeigt *Abbildung 38*.

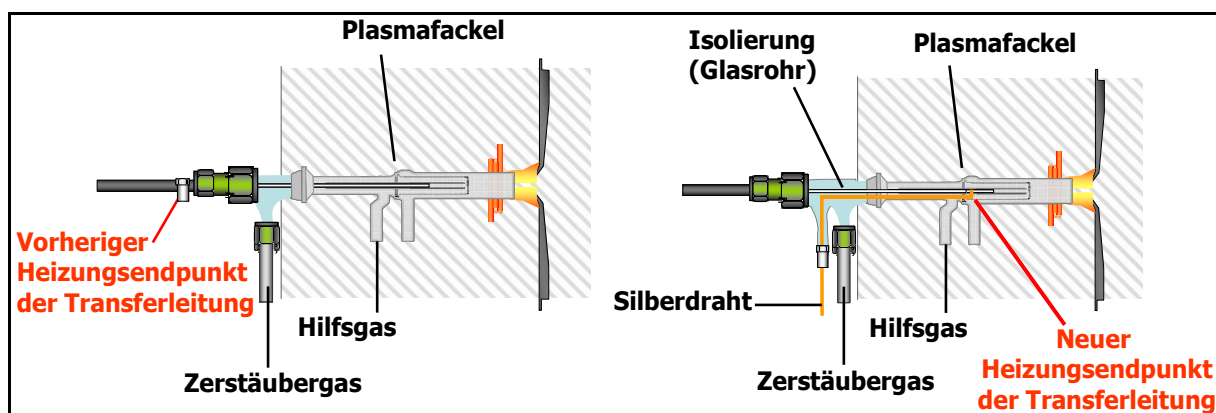


Abbildung 38: Vorherige und modifizierte Transferleitung/Glasadapter im Vergleich

Neben einer Kernolive für das Zerstäubergas besitzt der modifizierte Glasadapter einen zweiten Anschluss, durch den ein Silberdraht eingeführt wird. Über diesen, durch Kaltschweißen an der Transferleitung befestigten Silberdraht wird der elektrische Kontakt hergestellt. Zur Vermeidung eines Kurzschlusses ist die Transferleitung mit einem Glasröhrchen isoliert. Somit ist eine homogene direkte Heizung der ganzen Transferleitung gewährleistet. Eine Isolierung mit Teflonband erwies sich als nachteilig, da das Band der enormen thermischen Belastung nicht dauerhaft standhielt. Mit der so modifizierten Transferleitung ist nun auch eine Analyse von schwerflüchtigen Spezies möglich. Beispielhaft sei ein Chromatogramm von Benzothiophen und Dibenzothiophen gezeigt

## Experimenteller Teil

(Abbildung 39). Im Vergleich mit *Abbildung 37a* ist die deutliche Verbesserung zu erkennen. Die unterschiedlichen Intensitäten in den Abbildungen sind auf einen unterschiedlichen Split bei der Injektion zurückzuführen.

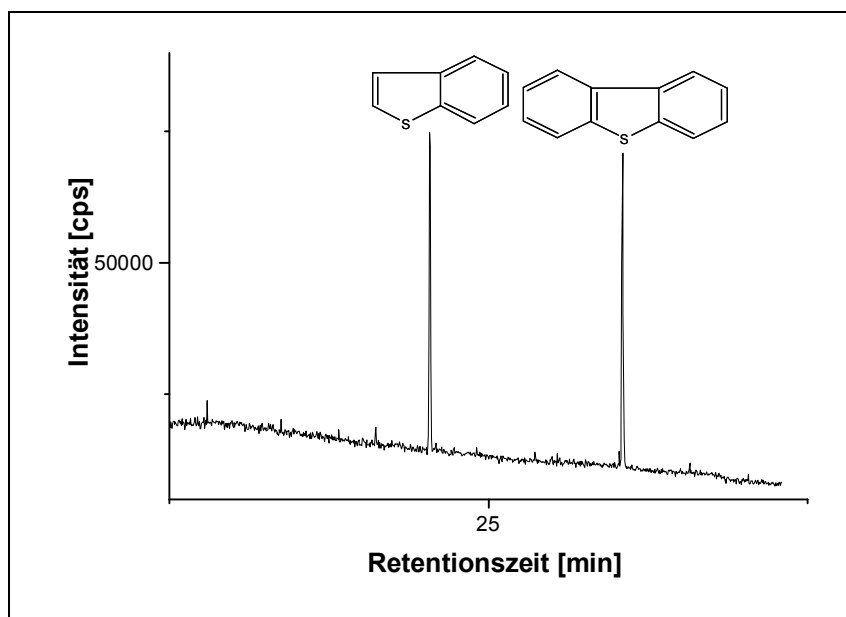


Abbildung 39:  $^{32}\text{S}$ -Chromatogramm von Benzothiophen und Dibenzothiophen mit modifizierter Transferleitung

Ein weiterer wichtiger Parameter, der neben einer homogenen und vollständigen Heizung der Transferleitung einen wesentlichen Einfluss auf die Peakform hat, ist der Abstand zwischen dem Ende der Transferleitung und dem Plasma. Ist dieser Weg zu lang, müssen die Substanzen einen langen, unfokussierten Weg nehmen. Es können Verwirbelungen der einströmenden Probe mit dem Zerstäubergas entstehen, was zu Adsorptionseffekten und aufgrund der Abkühlung auch zu einer Kondensation von hochsiedenden Spezies auf dem Weg ins Plasma führen kann. Als idealer Abstand zwischen dem Ende der Transferleitung und der Induktionsspule erwiesen sich 1,8 cm. Die Substanzen werden so fokussiert im Zerstäubergasstrom durch das Injektorrohr dem Plasma zugeführt. Den Einfluss des Abstands zwischen dem Ende der Transferleitung und der Induktionsspule auf das erhaltene Chromatogramm illustriert *Abbildung 40*. Bei einem Abstand von 10 cm ist eine Peakverbreiterung in Abhängigkeit vom Siedepunkt der Spezies zu erkennen, wohingegen bei einem Abstand von 1,8 cm für alle Spezies schmale und symmetrische Peaks erhalten werden.

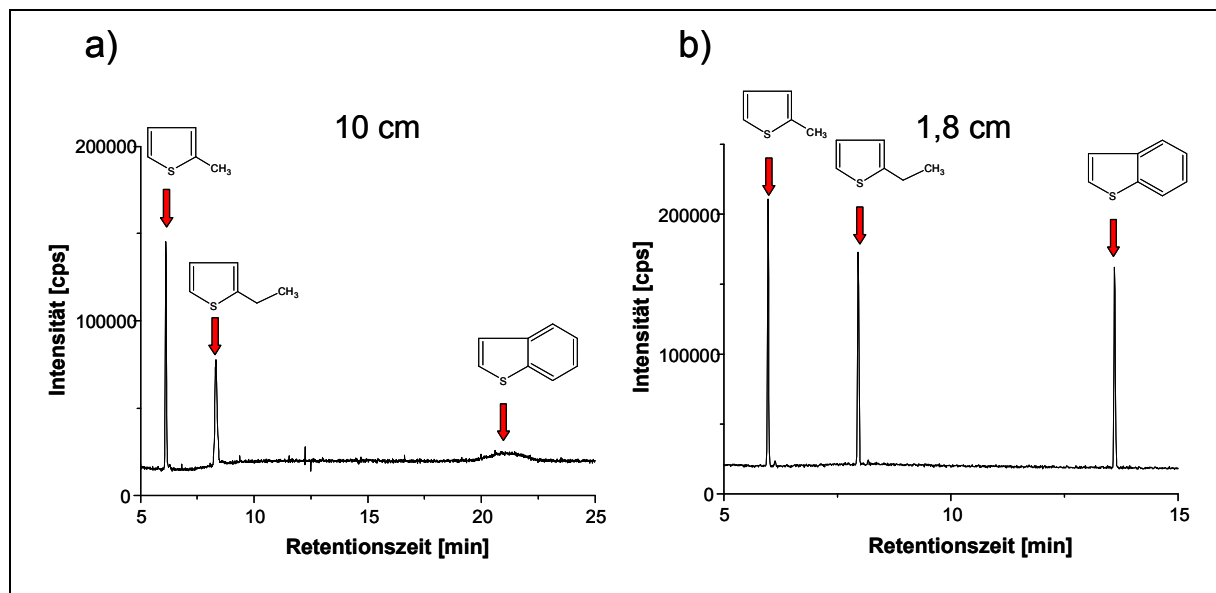


Abbildung 40: Einfluss des Abstands zwischen Transferleitungsende und Induktionsspule:  
 a) Peakverbreiterung im  $^{32}\text{S}$ -Chromatogramm in Abhängigkeit vom Siedepunkt bei zu großem Abstand  
 b)  $^{32}\text{S}$ -Chromatogramm bei idealem Abstand

Neben diesem selbstentwickelten System zur Analyse hochsiedender Spezies wurde auch die Eignung einer Kopplung eines kommerziell erhältlichen Injektors (G3158, Agilent Technologies, Waldbronn) mit der Sulfinert-Kapillare zur Analyse schwerflüchtiger Spezies untersucht. Hierzu mussten das Zündblättchen und die Zündparameter des ICP-Q-MS modifiziert werden. Um Kurzschlüsse zu vermeiden, erfolgte die Verbindung zwischen der Kapillare und Injektor über Teflonferrules. Die Temperatur des Injektors konnte über die Software des GC geregelt werden. Leider traten Schwierigkeiten beim Zünden des Plasmas auf und es wurden keine weiteren Vorteile gegenüber der Eigenentwicklung festgestellt.

### 3.2.1.2 Optimierung der Kapillargaschromatographie

Da es sich bei den zu analysierenden Spezies um recht unpolare Substanzen handelt, bieten sich als Säulenmaterialien Dimethylpolysiloxan und unter Umständen auch Mischungen von Phenyl- und Dimethylpolysiloxan an. Dimethylpolysiloxan-Kapillarsäulen zeichnen sich durch ein generell geringeres Säulenbluten aus, weshalb sich für diese Phase entschieden wurde (Phenomenex ZB1).

Das Ablösen der stationären Phase mit steigender Temperatur des GC (Säulenbluten) kann zu einem steigenden Untergrund im Chromatogramm führen. Im Falle des Schwefels wird dieser durch den im Polysiloxan enthaltenen Sauerstoff und der dadurch auftretenden Interferenz  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  bei der Massenzahl 32 erzeugt. Dies macht sich bei der verwendeten Säule besonders ab Temperaturen von 230-240 °C bemerkbar (siehe *Abbildung 41*).

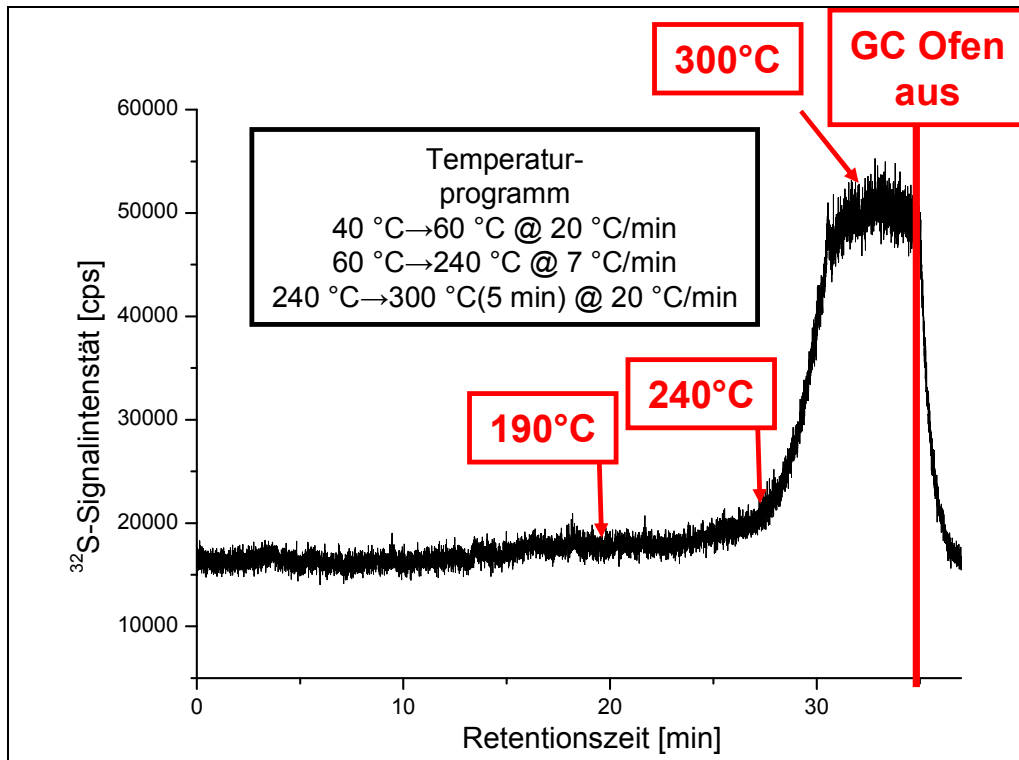


Abbildung 41: Abhängigkeit des Säulenblutens vom Temperaturverlauf

Neben dem geringeren Säulenbluten der Dimethylpolysiloxanphase im Vergleich zu anderen Säulenmaterialien ist ein weiterer Auswahlgrund die sehr gute Beschreibung der Verwendung dieses Säulenmaterials zur Schwefelspeziesanalytik in Kraftstoffen in der Literatur [177,178,179]. Die verschiedenen Schwefelspezies werden größtenteils nach ihren Siedepunkten getrennt, was eine Einordnung unbekannter Peaks erleichtert. Um eine ausreichende chromatographische Auflösung von sowohl leichtflüchtigen Spezies (z.B. in Benzenen) als auch von schwerflüchtigen Spezies (z.B. in Heizölen) zu gewährleisten, wurde eine Dicke der stationären Phase im mittleren Bereich (1  $\mu\text{m}$ ) gewählt. Als Kompromiss zwischen maximaler Probenkapazität und optimaler chromatographischer Auflösung wurde ein ebenfalls mittlerer Säulendurchmesser verwendet (0,32 mm). Aufgrund des sehr komplexen Probengemischs wurde, nach Vorversuchen mit einer 30 m langen Säule, eine Säulenlänge von 60 m gewählt, welche ein ausreichendes Trennvermögen bei akzeptabler Analysenzeit garantiert. Die Kapillarsäule wurde bei einer konstanten Flussrate von 1,6 mL Helium/min betrieben, was laut Herstellerangaben eine minimale Bodenhöhe und somit eine maximale Trenneffizienz gewährleistet. Die Temperaturprogramme und Injektortemperaturen des Gaschromatographen wurden der Charakteristik der jeweiligen Proben und Standards individuell angepasst. Um unnötige Kohlenstoffablagerungen an den Kones des ICP-Q-MS und um eine Überladung der Säule zu vermeiden, wurden die verschiedenen Proben je nach Schwefelspezieskonzentration bei angepassten Splitverhältnissen gemessen. Standards wurden generell höher konzentriert angesetzt und bei einem Split von mindestens 20/1

analysiert. Die genauen Parameter der gaschromatographischen Trennung werden in den Kapiteln 3.2.4 und 3.2.5 aufgeführt.

### 3.2.1.3 Optimierung ICP-Q-MS Messbedingungen

Um optimale Messbedingungen unter trockenen Plasmabedingungen zu garantieren, muss das Gerät nach erfolgter Massenkalkulation mit einer flüssigen Tuning-Lösung unter den nun veränderten Plasmabedingungen optimiert werden. Dies ist notwendig, da sich bei Verwendung eines trockenen Plasmas die optimalen Einstellungen teilweise wesentlich von denen eines nassen Plasmas unterscheiden. Die verschiedenen Geräteparameter wurden deshalb in dieser Arbeit systematisch unter trockenen Plasmabedingungen untersucht. Neben einer Optimierung mit den im Plasma immer vorhandenen  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ -Molekülonen wurde auch die Möglichkeit einer Optimierung mit Xenon oder einer  $^{34}\text{S}$ -angereicherten Verbindung untersucht. Hierzu wurde als GC-Trägervgas 1,6 mL/min mit Xenon angereichertes Helium (5  $\mu\text{g/g}$  Xe in Helium) eingesetzt und dem Zerstäubergas  $^{34}\text{S}$ -markiertes Dimethyldisulfid in Argon (Synthese und Befüllung der Flasche siehe Kap. 3.2.3) mit konstantem Fluss zugegeben.

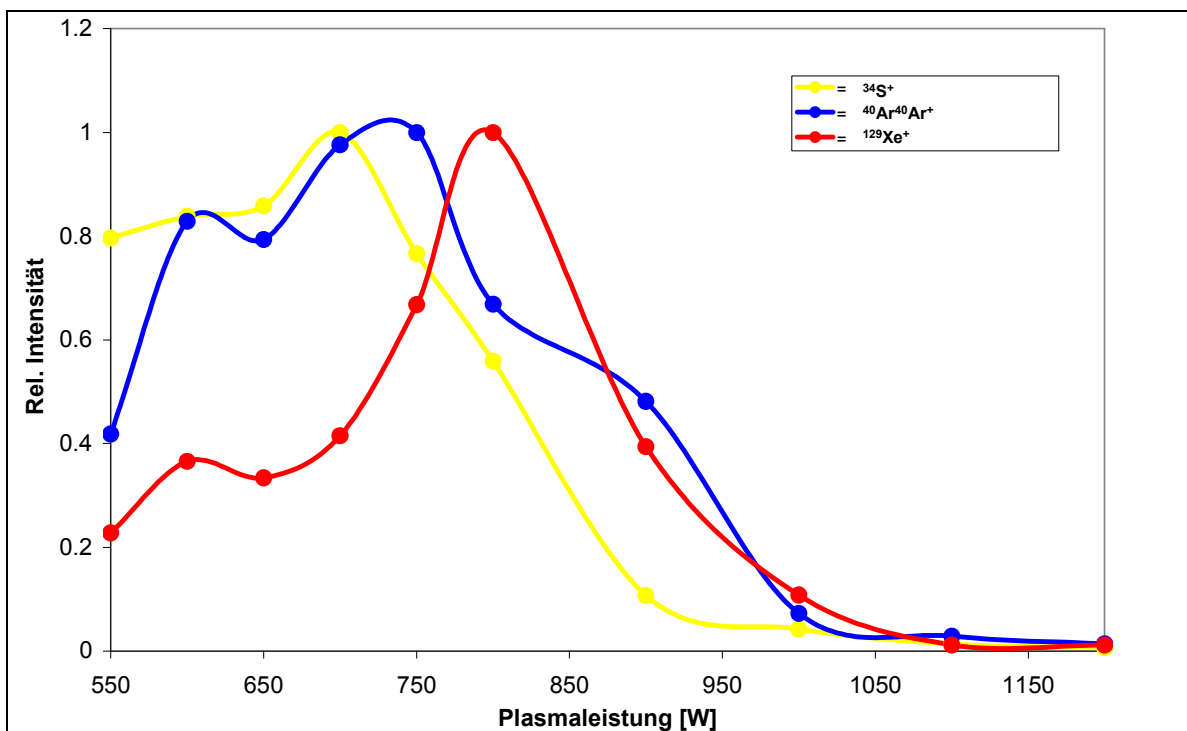


Abbildung 42: Abhängigkeit der Signalintensität von der Plasmaleistung (bei  $Z=9$  mm)

Einen maßgeblichen Einfluss auf die Signalintensität hat die eingekoppelte Plasmaleistung. Es zeigt sich, dass eine niedrigere Leistung ( $\sim 700$  W) als bei einem Nassplasma ( $\sim 1200$  W) zu optimalen Signalintensitäten führt (siehe *Abbildung 42*). Weiterhin ist zu erkennen, dass

## Experimenteller Teil

eine Optimierung über Xenon oder das Argondimer zu einer nicht optimalen Plasmaleistung für die Schwefelspeziesanalyse führen würde.

Auch der Abstand der Plasmafackel zu den Kones hat einen gravierenden Einfluss auf die Signalintensität. In *Abbildung 43* ist ein optimaler Abstand von  $Z=9$  mm zu erkennen. Zusätzlich zu  $^{34}\text{S}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{129}\text{Xe}^+$  wurde auch die Signalintensität bei der Massenzahl 32 in Abhängigkeit von der Z-Position untersucht. Hierbei wird sowohl das Schwefelisotop  $^{32}\text{S}$  als auch eine eventuelle Molekülinterferenz  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  erfasst. In *Abbildung 43* ist deutlich das Ansteigen bei der Massenzahl 32 bei einer Z-Position größer 17 mm zu erkennen. Ein Vergleich mit dem  $^{34}\text{S}^+$ -Signal zeigt, dass dieser Anstieg nicht durch  $^{32}\text{S}^+$ -Ionen, sondern wahrscheinlich durch die Molekülioninterferenz  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  verursacht wird. Dies ist mit einem Eindringen von Luftsauerstoff in das Argonplasma bei zu großem Abstand zwischen Konus und Plasmafackel zu erklären.

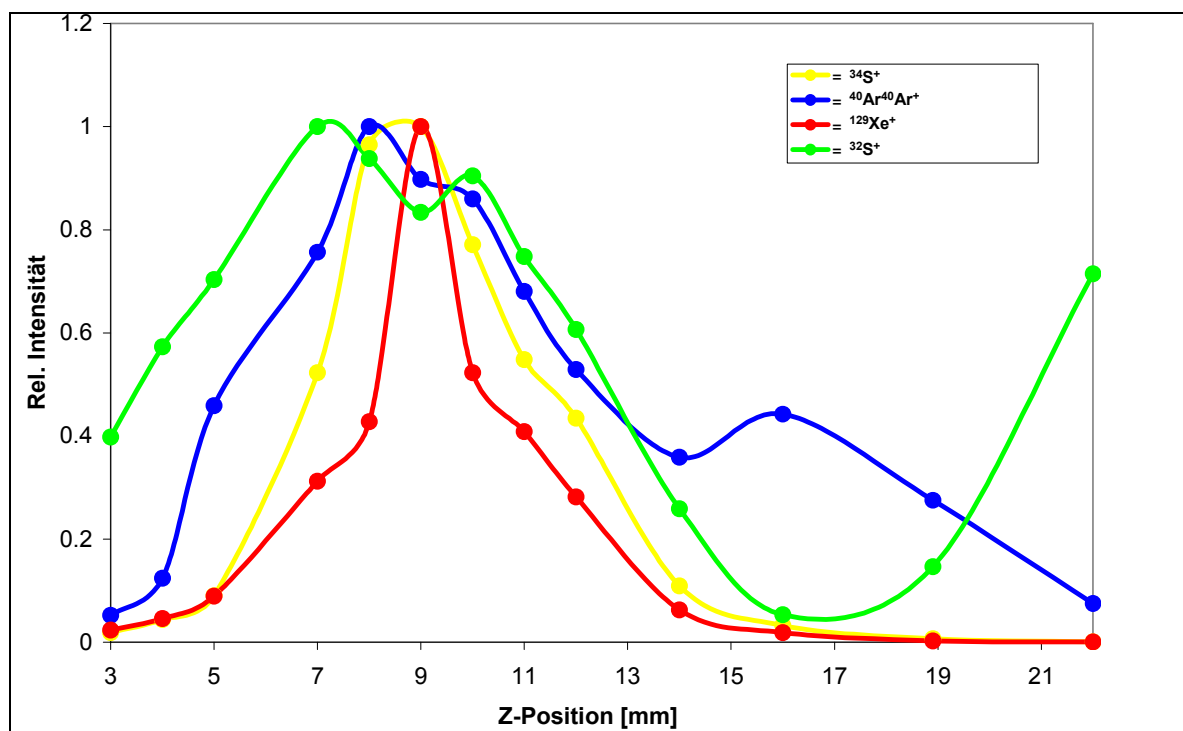


Abbildung 43: Abhängigkeit der Signalintensität von Z-Position (bei 700 W)

## Experimenteller Teil

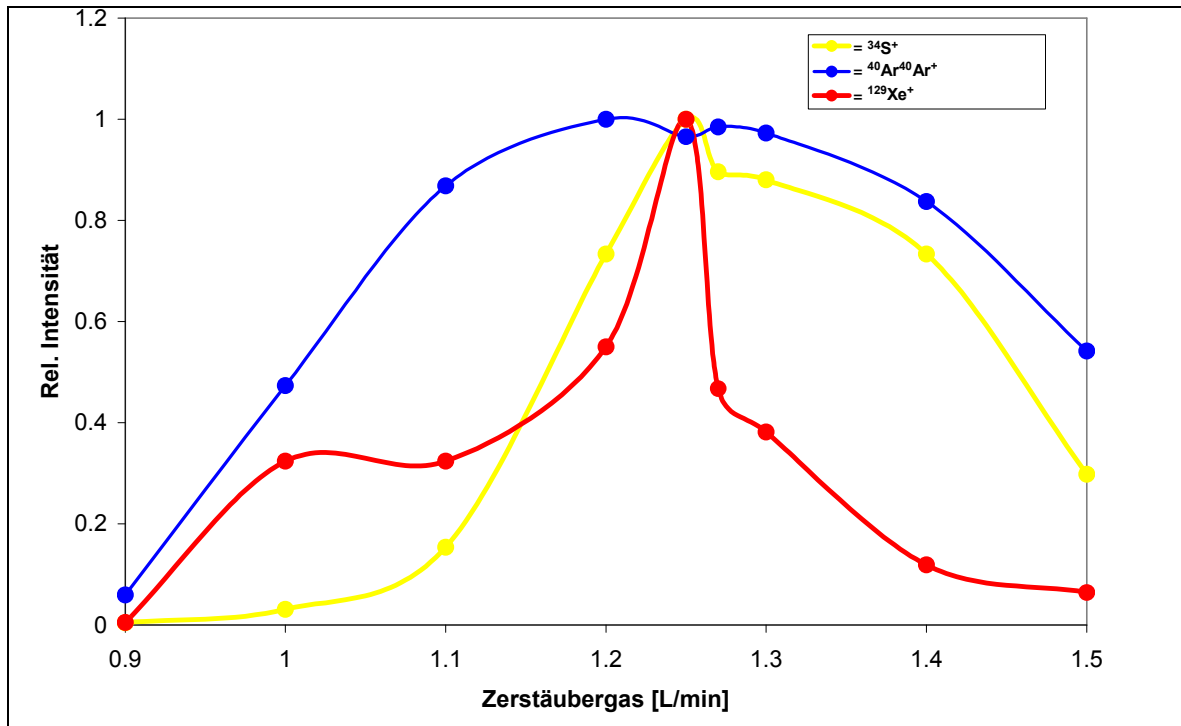


Abbildung 44: Abhängigkeit der Signalintensität vom Zerstäubergasfluss (bei  $Z=9$  mm und 700 W)

Einen weiteren wesentlichen Einfluss auf die Signalintensität hat der Zerstäubergasfluss. In *Abbildung 44* ist zu erkennen, dass ein deutliches Maximum der Signalintensität von Schwefel und Xenon bei einer Flussrate ca. 1,25 L/min erhalten wird. Die Signalintensität für das Argondimer verändert sich im Bereich von 1,1 L/min bis 1,4 L/min jedoch nur geringfügig. Deshalb ist eine Optimierung mit Xenon oder mit einer Schwefelverbindung der Optimierung mit dem Argondimer deutlich vorzuziehen.

Dass eine perfekte Optimierung des ICP-MS über das Argondimer nicht möglich ist, zeigt auch die in *Abbildungen 45* und *46* dargestellte Kalibrierung der X- bzw. der Y-Position der Plasmafackel. Bei optimaler Signalintensität für Schwefel und Xenon zeigt das Argondimersignal ein Plateau beziehungsweise sogar einen geringen Rückgang in der Signalintensität.



## Experimenteller Teil

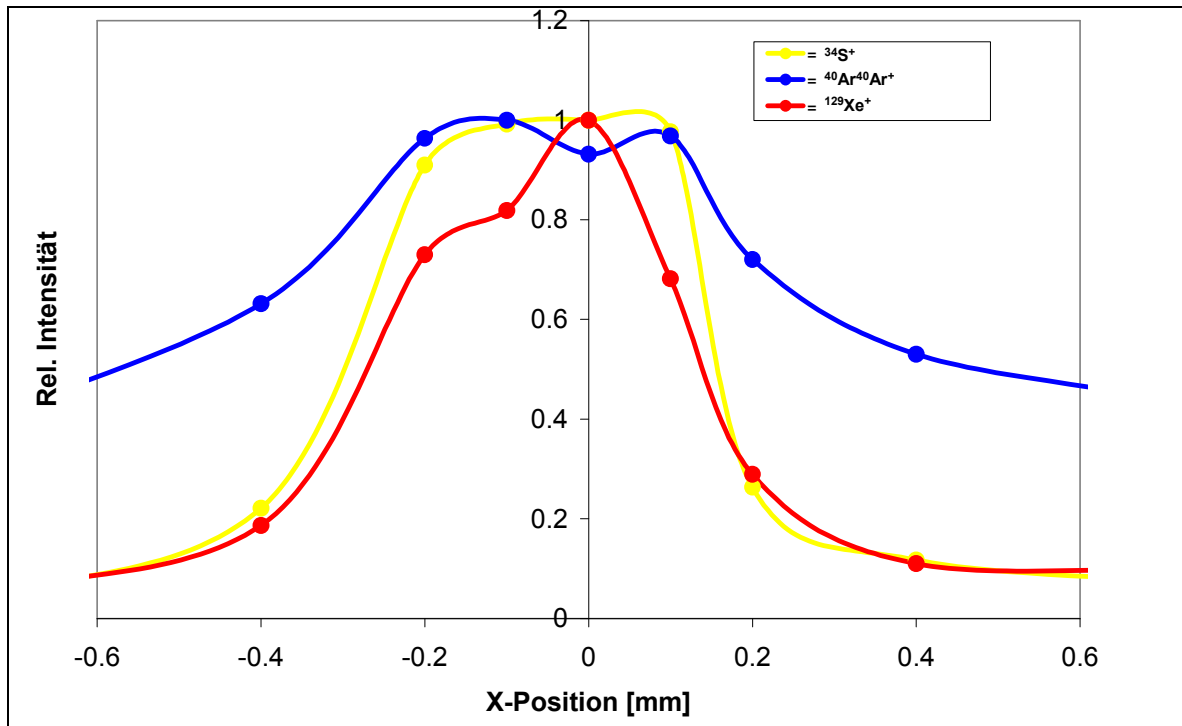


Abbildung 45: Optimierung der X-Position der Plasmafackel

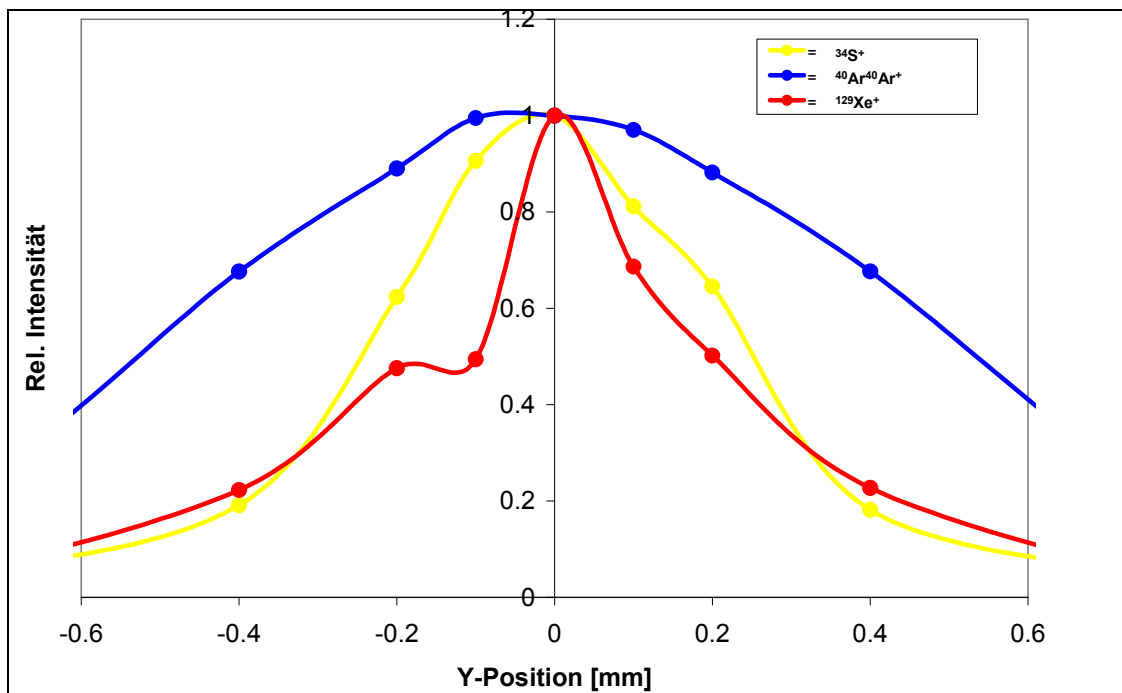


Abbildung 46: Optimierung der Y-Position der Plasmafackel

Auch die Spannungseinstellungen der Extraktionslinsen (besonders der ersten Extraktionslinse) im trockenen Kaltplasma unterscheiden sich grundsätzlich von denen im Heißplasma bei flüssiger Probenzuführung. Dies ist mit grundsätzlich unterschiedlichen Bedingungen im Plasma (z.B. kinetische Energie der Ionen) zu erklären.

## Experimenteller Teil

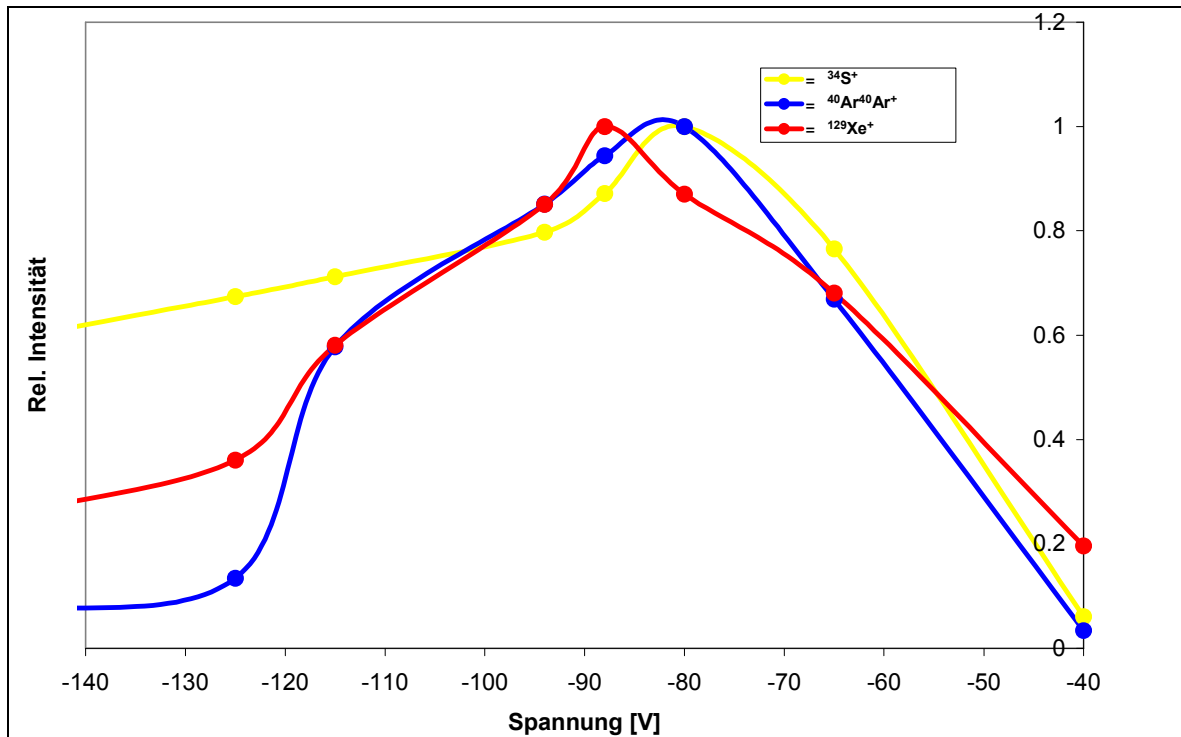


Abbildung 47: Optimierung der Extraktionslinse 1 (bei 700 W; Z=9 mm; Zerst. 1,25 L/min)

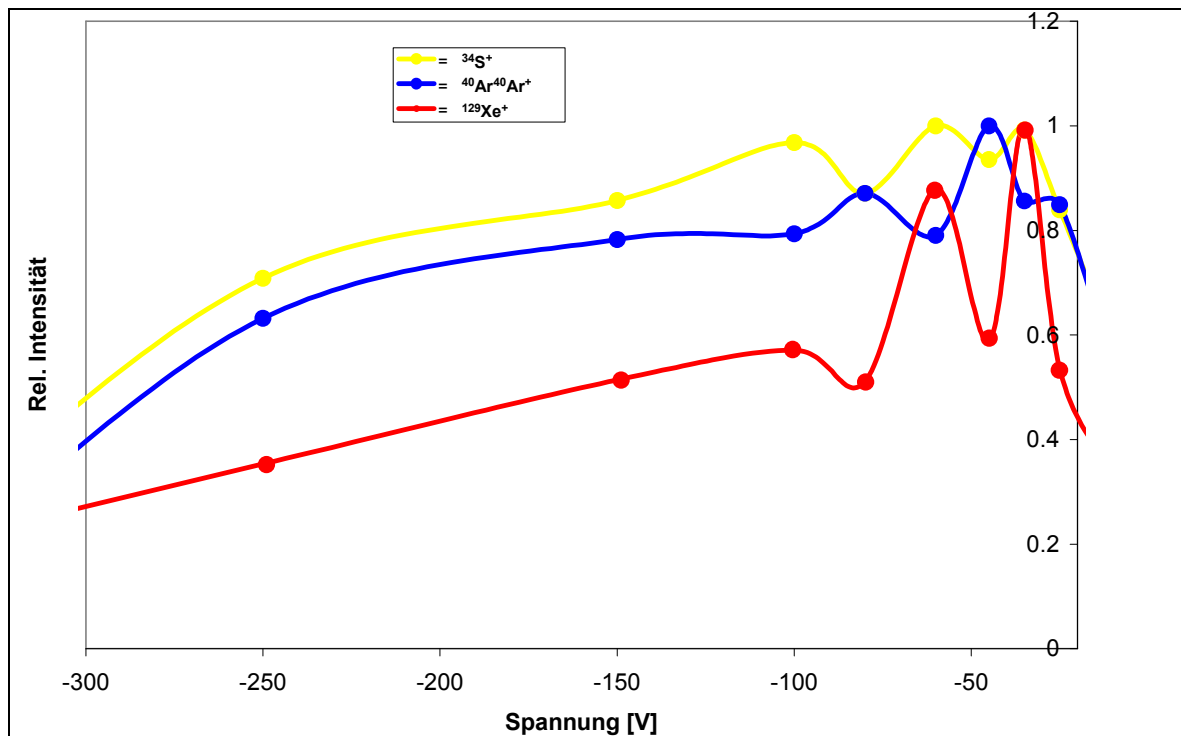


Abbildung 48: Optimierung der Extraktionslinse 2 (bei 700 W; Z=9 mm; Zerstäubergas 1,25 L/min)

Die optimale Extraktionsspannung an der Extraktionslinse 1 beträgt -80 V (s. *Abbildung 47*), welche klar außerhalb des im Handbuch angegebenen Spannungsbereiches bei Heißplasmabedingungen mit flüssigem Probeneintrag (-100 bis -260 V) liegt. Bei der Optimierung der Extraktionslinse 2 fällt auf, dass mehrere Maxima der Signalintensität für

## Experimenteller Teil

$^{129}\text{Xe}^+$  und  $^{34}\text{S}^+$  auftreten. Weiterhin ergeben sich Minima bzw. Maxima der Signalintensität des Argondimers bei den jeweiligen Signalmaxima bzw. -minima von  $^{129}\text{Xe}^+$  und  $^{34}\text{S}^+$ . Als Spannung der Extraktionslinse 2 wurde -35 V gewählt (siehe *Abbildung 48*).

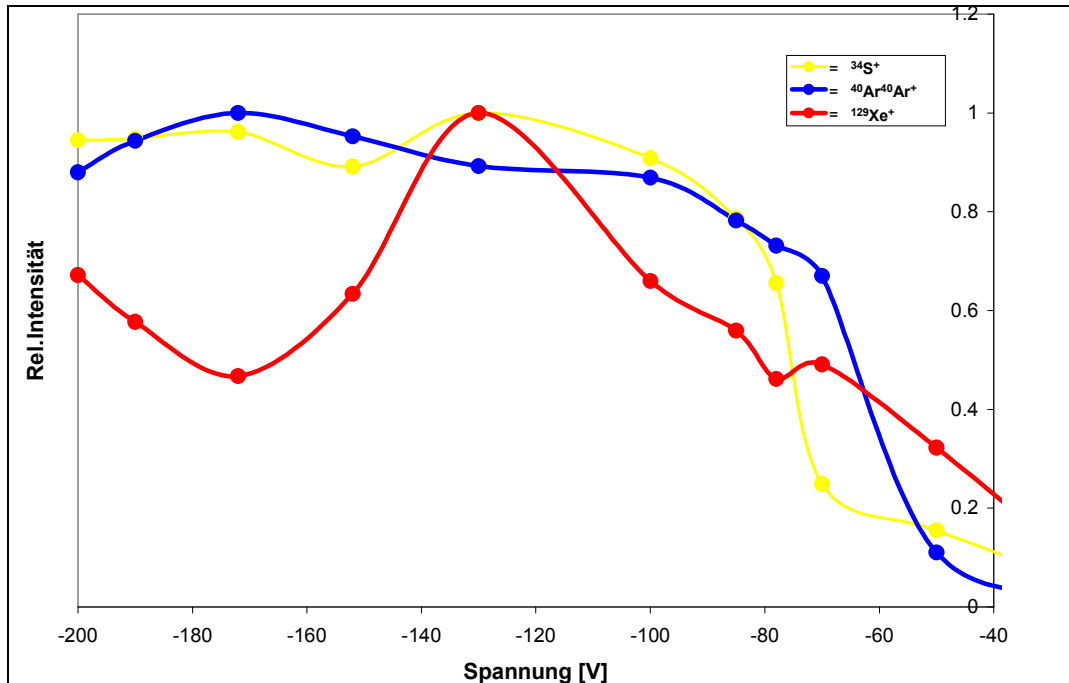


Abbildung 49: Optimierung der Einzellinsen 1 und 3 (nur gleiches Potential einstellbar)

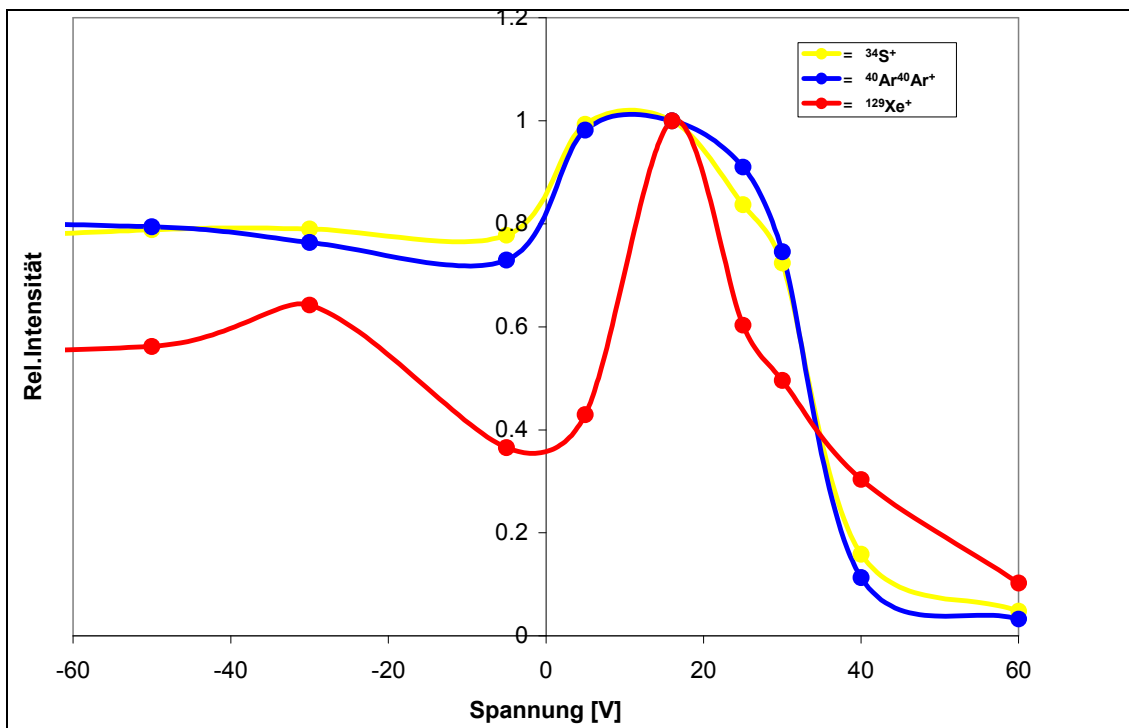


Abbildung 50: Optimierung der Einzellinse 2

Auch die Spannungen der Einzellinsen, welche den Ionenstrahl nach der Extraktion fokussieren, müssen den trockenen Kaltplasmabedingungen angepasst werden. Eine

Spannung von -130 V für die Linsen 1 und 3 und 20 V für die Einzellinse 2 erwiesen sich als optimal. Aus den systematischen Untersuchungen des Omegalinsensystems und der Quadrupolfokus-Linse ergaben sich keine Abweichungen zu den üblichen Spannungseinstellungen. Die Massenkalisierung wurde unter trockenen Plasmabedingungen am jeweiligen Messtag überprüft.

Bei der Analyse transienter Signale mit sehr kurzen Elutionszeiten der einzelnen Spezies kann die Wahl einer zu langen Integrationszeit eine nicht unerhebliche Fehlerquelle bei der Quantifizierung mittels ICP-MS/MS darstellen. Es kann zu einer verzerrten Wiedergabe der Isotopenverhältnisse kommen, da die verschiedenen Ionen außer bei Multikollektorsystemen nur sequentiell bestimmt werden können. Eine zu kurze Integrationszeit bei geringen Intensitäten kann wiederum zu Problemen mit der statistischen Erfassung der Signale führen. Somit muss eine Integrationszeit gewählt werden, welche einen Kompromiss darstellt. In dieser Arbeit hat sich eine Integrationszeit von 80 msec pro Punkt bei der Messung von einem Punkt pro Masse als ideal erwiesen. Bei einer Peakbreite von 4-6 sec im Chromatogramm können so bei der Detektion von  $^{32}\text{S}^+$  und bei derjenigen von  $^{34}\text{S}^+$  25-37 Datenpunkte pro Peak und Isotop erfasst werden.

### 3.2.1.4 Untersuchung möglicher Blindwertquellen und deren Vermeidung

Da die zu untersuchenden Schwefelspezies, wenn man von Erdölen einmal absieht, in der Umwelt kaum vorkommen, ist eine Kontamination der Proben mit den zu analysierenden Spezies bei sorgfältiger Arbeitsweise nahezu auszuschließen. Jedoch tritt aufgrund der großen Verbreitung von anderen Schwefelverbindungen und dem störenden Molekülioninterferenzen bildenden Sauerstoff in der Atmosphäre ein nicht unerheblicher unspezifischer Untergrund, welcher größtenteils von Verunreinigungen in den verwendeten Gasen verursacht wird, auf. Das eingesetzte Helium (GC) und Argon (ICP-Q-MS) kann sowohl mit Schwefelverbindungen als auch mit Sauerstoff verunreinigt sein, wobei Sauerstoff durch die Bildung der Molekülinterferenzen  $^{16}\text{O}_2^+$  und  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$  zum unspezifischen Untergrund beiträgt. Um den Einfluss des verwendeten Argons auf den unspezifischen Untergrund zu untersuchen, wurde der unspezifische Untergrund von Ar 4.6, Ar 4.8 und Ar 4.8, welches zusätzlich mit einem Gasreinigungssystem (ALO-750-4, Rainer Lammertz pure gas products, Hürth) gefiltert wurde, bestimmt. Helium für den Gaschromatographen wurde stets in der höchsten Reinheit (5.0) verwendet. Aufgrund der geringen Flussrate (1,6 mL/min) und der hohen Reinheit wird der Einfluss des Heliums auf den Untergrund als gering angenommen.

## Experimenteller Teil

---

Um den unspezifischen Untergrund zu bestimmen wurden je 6 Chromatogramme von 2-Ethylthiophen mit den jeweiligen Gasen aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgte über den Vergleich der Peakfläche von 520 pg 2-Ethylthiophen mit der Fläche des unspezifischen Untergrunds für die ersten 30 s des jeweiligen Chromatogramms, (bei jeweils 6 Wiederholungsmessungen). Die ersten 30 s wurden gewählt, um den Einfluss möglichen Säulenblutens gering zu halten (Vergleiche *Abbildung 41*, S.76).

Es wurde eine deutliche Abhängigkeit des unspezifischen Untergrunds vom verwendeten Gas festgestellt. Bei der Verwendung von Ar 4.6 betrug der unspezifische Untergrund  $131 \pm 12$  pg S/sec. Durch den Einsatz von Ar 4.8 konnte der Untergrund auf  $102 \pm 4$  pg S/sec gesenkt werden. Erst durch eine Aufreinigung des Argons mit dem Filtersystem konnte eine deutliche Verbesserung des Schwefeluntergrunds auf  $37 \pm 3$  pg S/sec erzielt werden.

### 3.2.2 Speziesidentifikation

#### 3.2.2.1 Aufstockexperimente unter Verwendung von Standards

Zu einer Speziesanalytik gehört neben einer nachweisstarken und zuverlässigen Quantifizierung auch immer eine sichere Identifizierung der zu bestimmenden Schwefelspezies. Hierzu wurden in dieser Arbeit kommerziell erhältliche Schwefelverbindungen und Standards von Schwefelspezies in Toluol verwendet (siehe *Tabelle 7*, S.68 und *Tabelle 10*). Zur Identifizierung wird das Chromatogramm der unaufgestockten Probe mit dem Chromatogramm einer mit der entsprechenden Spezies aufgestockten Probe verglichen. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der Peakflächenverhältnisse von vermuteter Spezies und einem benachbarten Spezies in der ursprünglichen und der aufgestockten Probe. Da unterschiedliche Schwefelverbindungen gleiches Elutionsverhalten aufweisen können, ist diese Art der Identifizierung nicht immer eindeutig. Weiterhin ist ein definitiver Ausschluss verschiedener Schwefelverbindungen möglich, falls keine Koelution mit bereits vor der Aufstockung vorhandenen Peaks auftritt.

*Tabelle 10: Schwefelspeziesstandards in Toluol zur Vorabcharakterisierung*

<b>Schwefelspeziesstandards in Toluol ( ca. 0.1 mg/mL)</b>
1,4-Dimethyldibenzothiophen
2,4-Dimethylbenzothiophen
1,2,3,4-Tetrahydrodibenzothiophen
2,3-Dimethylbenzothiophen
4,6-Diethyldibenzothiophen
2,4,6-Trimethyldibenzothiophen
2,6-Dimethyldibenzothiophen
2,7-Dimethylbenzothiophen
Naphtho[1,2-b]thiophen
1-Methyldibenzothiophen
2,3,7-Trimethylbenzothiophen
3-Methyldibenzothiophen

Die Charakterisierung eines Peaks durch Aufstockung der Probe mit einem Speziesstandard sei am Beispiel des 4,6-Dimethyldibenzothiophen im Standardreferenzmaterial BCR107 (Vakuumgasöl) dargestellt.

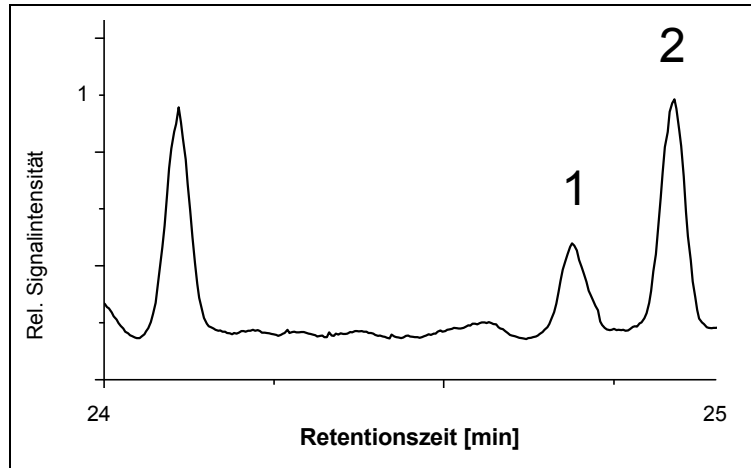


Abbildung 51: BCR107 (1: Bezugssubstanz, 2: Vermutetes 4,6-Dimethyldibenzothiophen)

Aus den Peakflächen des in *Abbildung 51* gezeigten Chromatogramms des Referenzmaterials BCR107 (Vakuumgasöl) lässt sich das Peakflächenverhältnis  $V_A$  aus den Flächen  $A_1$  und  $A_2$  unter den jeweiligen Peaks berechnen:

$$V_A = \frac{A_1}{A_2} \quad (23)$$

So ergibt sich für dieses Beispiel ein Verhältnis  $V_A = 0,37$ .

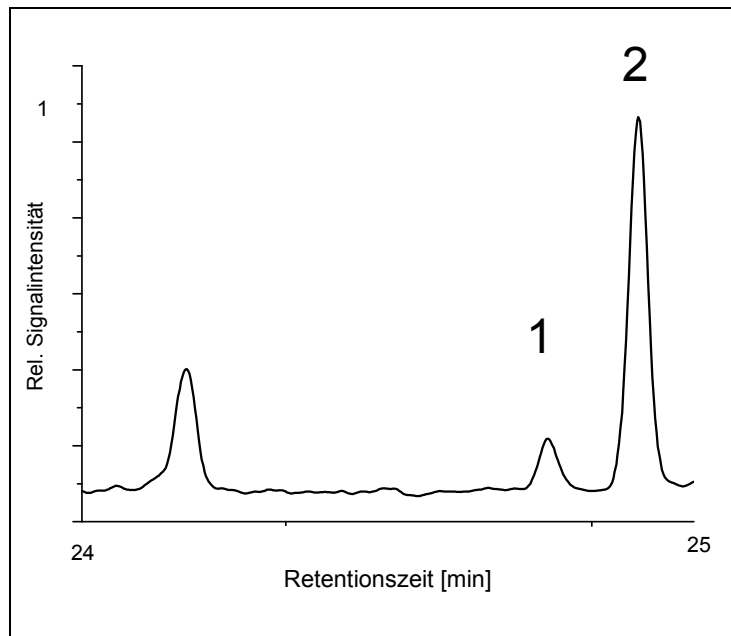


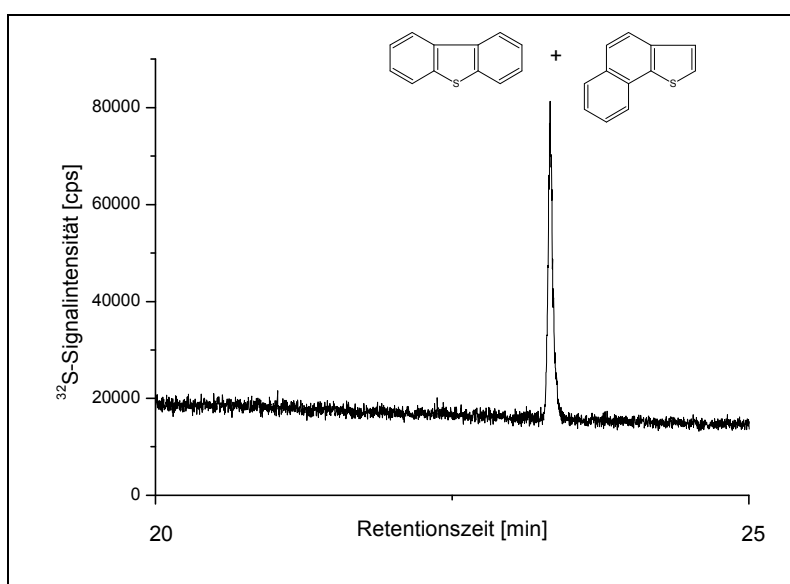
Abbildung 52: Mit 4,6-Dibenzothiophen aufgestocktes BCR107 (Vakuumgasöl)

Anschließend wurde eine aufgestockte Probe, welche einen Zusatz von 1,6 mg 4,6-Dimethyldibenzothiophen pro Gramm BCR107 enthielt, analysiert. In *Abbildung 52* ist deutlich eine Erhöhung des Peaks Nr.2 ohne Schulterbildung zu erkennen. Nach der Aufstockung ergab sich ein neues Peakflächenverhältnis von  $V_A = 0,16$ . Somit besteht eine

## Experimenteller Teil

hohe Wahrscheinlichkeit, dass es sich bei Peak Nr.2 um 4,6-Dimethyldibenzothiophen handelt.

Konstitutionsisomere Verbindungen konnten auf diese Weise nicht in allen Fällen chromatographisch getrennt werden. Als Beispiel hierfür seien die Konstitutionsisomere Dibenzothiophen und Naphto[1,2-b]thiophen genannt, welche mit der verwendeten Kapillarsäule chromatographisch nicht zu trennen waren. In *Abbildung 53* ist deutlich nur ein Peak für eine Mischung beider Substanzen zu erkennen. Somit war eine eindeutige Unterscheidung dieser Substanzen durch Aufstockexperimente mit der verwendeten Säule nicht möglich.



*Abbildung 53: Mischung von Dibenzothiophen und Naphto[1,2-b]thiophen im Verhältnis 1:1 in n-Hexan*

Als weitere koeluiierende Spezies wurden z.B. die Konstitutionsisomere 2-Methyldibenzothiophen und 3-Methyldibenzothiophen identifiziert. Diese können somit, genau wie Dibenzothiophen und Naphto[1,2-b]thiophen, bei einer Speziesquantifizierung nur als Summenparameter angegeben werden.

Als Beispiel für einen Ausschluss möglicher Substanzen durch Aufstockexperimente ist die Untersuchung des Referenzmaterials BCR107 (Vakuumgasöl) auf die Anwesenheit von 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzothiophen zu nennen. 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzothiophen erscheint im Chromatogramm nach der Aufstockung zu einer Retentionszeit, bei der vorher kein Peak vorhanden war. Somit ist eine Anwesenheit von 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzothiophen in BCR107 auszuschließen (s. *Abbildung 54* und *Abbildung 55* im Vergleich).



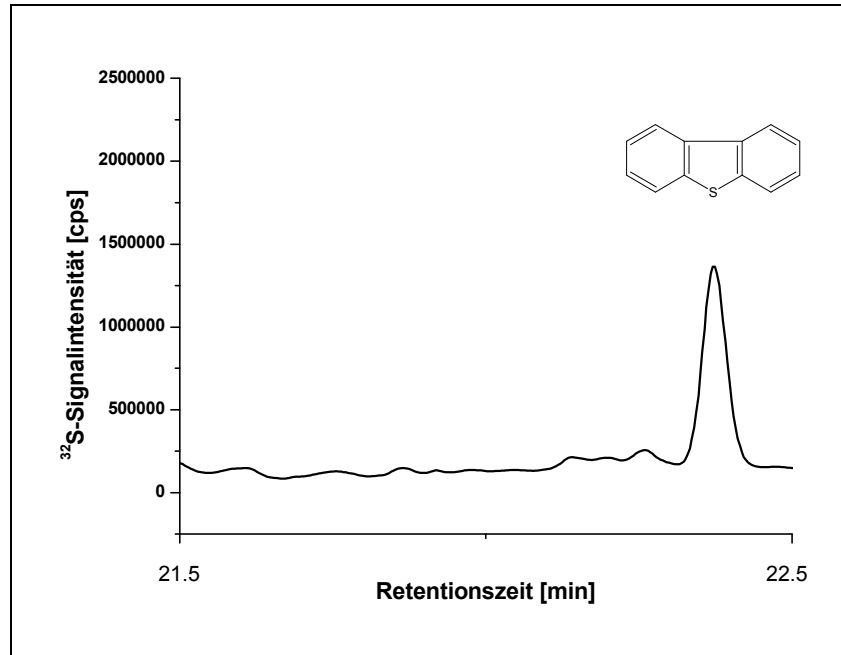


Abbildung 54: Dibenzothiophen (und Naphto[1,2-b]thiophen) in BCR107

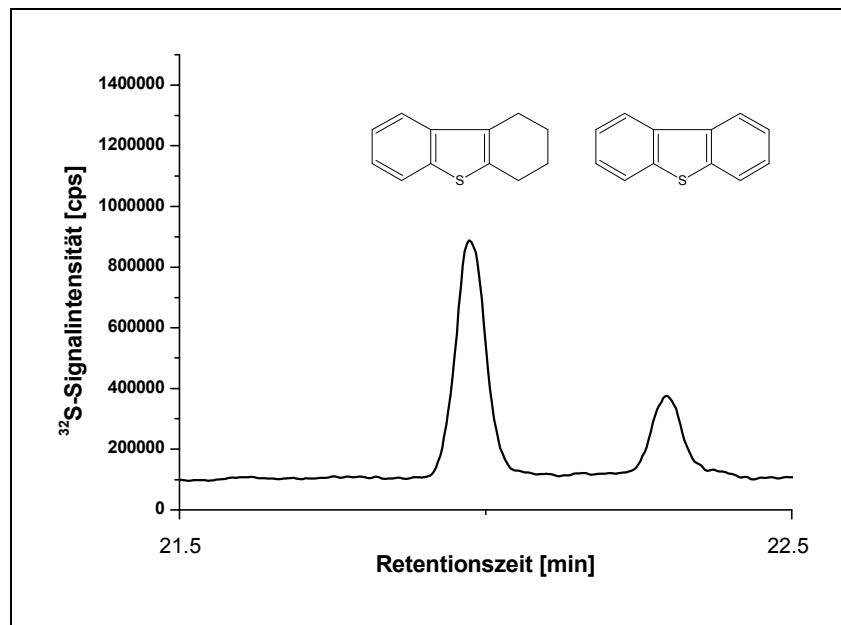


Abbildung 55: Aufstockung von BCR107 mit  $\sim 3$  mg/g 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzothiophen

Am Referenzmaterial BCR107 sei beispielhaft eine erste Zuordnung der Schwefelspezies nach den Aufstockexperimenten dargestellt.

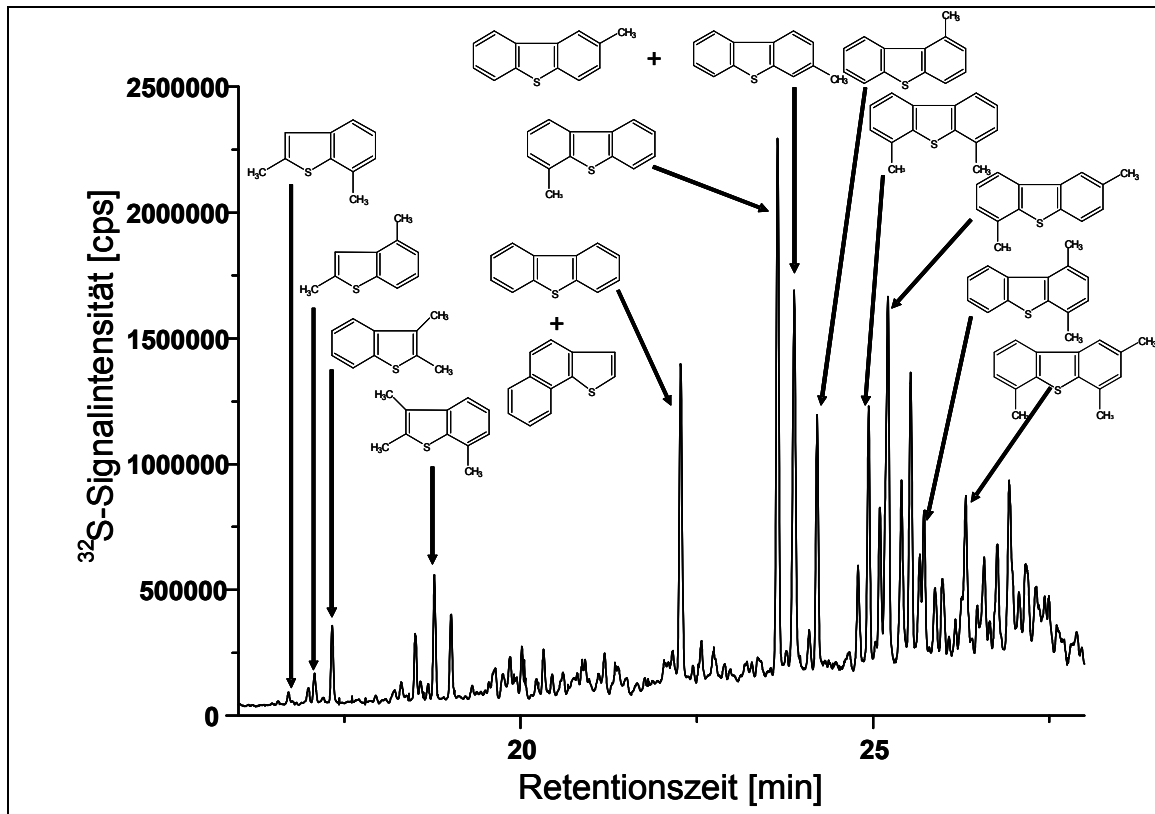


Abbildung 56: Vorabordnung verschiedener Schwefelspezies in BCR107 nach Aufstockexperimenten

Die aus den Aufstockexperimenten mit Schwefelspeziesstandards vermuteten Strukturen der Schwefelspezies müssen mit einer strukturanalytischen Identifizierungsmethode weiter verifiziert werden. In dieser Arbeit wurde hierzu die GC-EI(Cl)-QIT-MS (siehe Kap. 3.2.2.2) eingesetzt, mit deren Hilfe eine eindeutigere Zuordnung der verschiedenen Schwefelspezies möglich ist. Der Quantifizierung der einzelnen Schwefelspezies in den verschiedenen Proben (Kap. 3.2.4 und Kap. 3.2.5) gingen jeweils umfangreiche Aufstockexperimente und GC-EI(Cl)-QIT-MS Untersuchungen voraus.

### 3.2.2.2 GC-EI(Cl)-QIT-MS

Der nach den Aufstockexperimenten durchgeführten Vorabzuordnung schloss sich eine weitere strukturanalytische Analyse der verschiedenen Schwefelspezies mit der GC-EI(Cl)-QIT-MS (Kap. 2.3.4.3 und Kap. 2.3.3.2) an. Neben der Elektronenstoßionisation wurde eine Anwendbarkeit der chemischen Ionisation (CI) zur näheren Charakterisierung der Schwefelspezies untersucht. Für die CI musste, um ein Zusammenbrechen des Vakuums zu verhindern, ein kleinvolumigerer Ionisationsraum in die Quelle eingeschleust werden. Dies war jedoch mit dem verwendeten System innerhalb weniger Minuten ohne Aufhebung des Vakuums im Ionisationsraum möglich.

Zur Charakterisierung von Schwefelspezies, welche nur in sehr niedrigen Konzentrationen enthalten waren, wurde der so genannte „Selected Ion Mode“ (SIM) eingesetzt. Hierbei wird die Ionenfalle im Gegensatz zum „Scanning Mode“, der einen weiten Massenbereich abdeckt, nur mit Ionen eines bestimmten  $m/z$ -Bereichs gefüllt, wobei Ionen mit einem anderen  $m/z$ -Verhältnis von Anfang an ausgeschlossen werden. Dadurch kann die Empfindlichkeit für einen bestimmten Zielmassenbereich erheblich gesteigert werden. SIM-Modi für verschiedene  $m/z$ -Verhältnisse können zeitprogrammiert durchgeführt werden, womit ein sequentielles Erfassen verschiedener Massenbereiche innerhalb einer chromatographischen Trennung ermöglicht wird. Zusätzlich wurden zur Charakterisierung MS/MS-Experimente durchgeführt und die dabei entstehenden Fragmente zur Identifizierung herangezogen. Aufgrund des aromatischen Charakters der gefundenen Schwefelspezies und der damit verbundenen hohen Stabilität dieser Verbindungen, musste eine recht hohe Anregungsspannung von 1 V gewählt werden. Es wurden zusätzlich Versuche mit einer Ionisierung durch Elektroneneinfang mit anschließender Analyse im negativen Modus durchgeführt. Leider fand aber trotz des elektronegativen Charakters des Schwefels unter diesen Bedingungen keine ausreichende Ionisierung statt.

Eine Übersicht der Geräteparameter des GC-EI(Cl)-QIT-MS-Systems in den verschiedenen Betriebsarten ist in *Tabelle 11* aufgeführt. Die zur gaschromatographischen Separation verwendeten GC-Parameter waren der jeweiligen Probe angepasst und entsprachen denen der GC-ICP-Q-MS Messung (s. Kap. 3.2.5. und Kap. 3.2.4).

## Experimenteller Teil

Tabelle 11: Parameter des GC-EI(Cl)-QIT-MS Systems

<b>Autosampler</b>	
Injektionsvolumen	1 µL
Vor- und Nachreinigung (n-Hexan)	Je 2 mal
Split und Injektortemperatur	Der Probe angepasst
<b>EI-QIT-MS (Scanning Modus)</b>	
Temperatur der Transferleitung	320 °C
Elektronenenergie	70 eV
Temperatur der Quelle	200 °C
Massenbereich	50-290 u
Scanrate	3 scans/s
<b>EI-QIT-MS (SIM Modus)</b>	
Massenbereich	Zielmasse ± 0,5 u
Scanrate	4 scans/s
<b>EI-QIT-MS (MS/MS Modus)</b>	
Precursor Masse	Zielmasse ± 0,5 u
Sammelzeit	12 ms
Anregungsenergie	0.45
Anregungszeit	30 ms
<b>CI-QIT-MS (Scanning Modus)</b>	
Reaktionsgas	Methan
Reaktionsgasfluss	1,7 mL/min

Mit allen Proben wurde zuerst eine Analyse nach Elektronenstoßionisation im Scanning Modus durchgeführt. Da die Fragmentierung der aromatischen Schwefelspezies gering ausfällt, konnte vielfach eine Extraktion des Massenbereichs der Molekülmasse der nach der Vorabcharakterisierung (s. Kap. 3.2.2.1) vermuteten Schwefelspezies aus dem Totalionenstrom zur Verifizierung der Vermutung verwendet werden. Die Verifizierung erfolgte durch einen Vergleich der GC-ICP-Q-MS und GC-EI-QIT-MS Chromatogramme im entsprechenden Retentionszeitbereich.

Beispielhaft sei hier der Vergleich des mit der GC-ICP-Q-MS erhaltenen Chromatogramms von BCR107 (Vakuumgasöl) im Zeitbereich von 16-18 min mit einem entsprechenden GC-EI-QIT-MS Chromatogramm der Masse 162, welche der Molekülmasse von zweifach methylsubstituierten Benzothiophenen entspricht, gezeigt. Das GC-EI-QIT-MS Chromatogramm ist hierbei auf die Signalintensität des größten Peaks normiert.

## Experimenteller Teil

Abgesehen von einer leichten Verkürzung der Retentionszeiten, besteht eine hervorragende Übereinstimmung beider Chromatogramme. In Kombination mit den vorher durchgeführten Aufstockexperimenten ist nun eine sicherere Identifizierung möglich. Leider lassen sich Koelutionen verschiedener Konstitutionsisomere weiterhin nicht ganz ausschließen, jedoch lassen sich die Signale nun relativ sicher zweifach methylysubstituierten Benzothiophenen zuordnen. Durch umfangreiche MS/MS-Experimente konnte jedoch eine weitere Identifizierung über charakteristische Fragmente erfolgen.

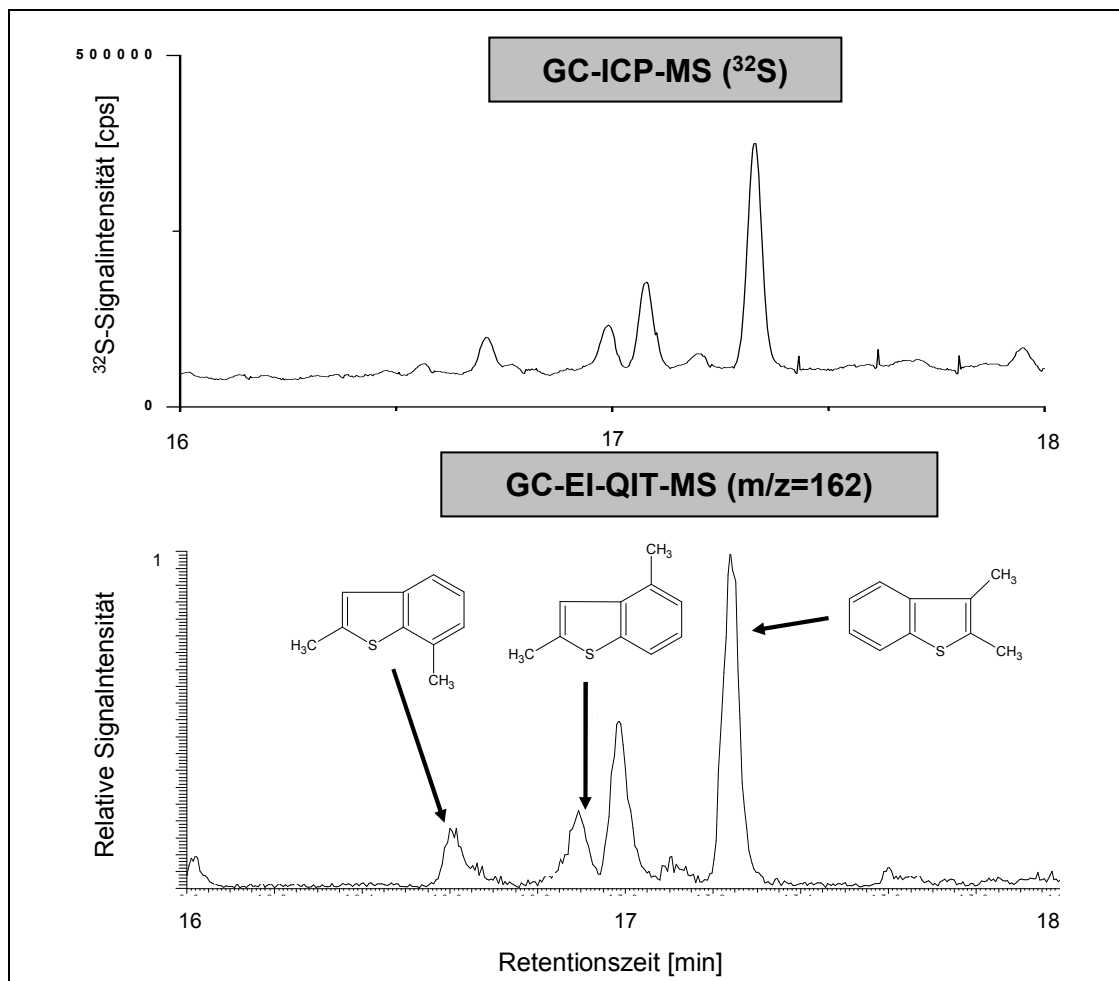
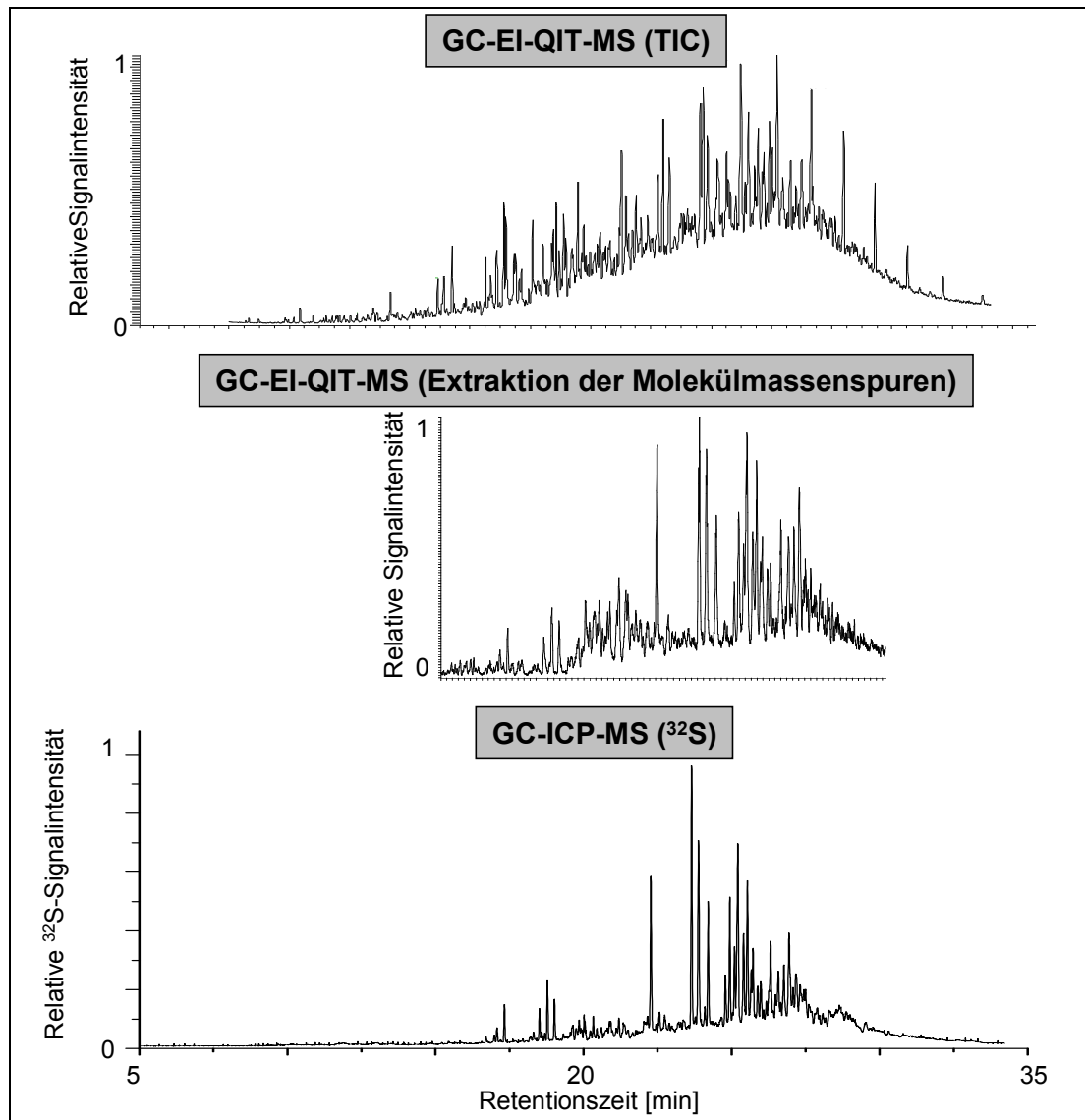


Abbildung 57: Vergleich der mit GC-ICP-MS bzw. GC-EI-QIT-MS erhaltenen Chromatogramme von BCR107 für den Zeitbereich 16-18 min

Alleine durch Extrahieren von Massenspuren der vermuteten Molekülmassen aus dem Totalionenstrom im Scanning-Modus kann in einigen Fällen sogar ein der GC-ICP-Q-MS von <sup>32</sup>S nahezu übereinstimmendes Chromatogramm erhalten werden. Dies sei am Beispiel des Referenzmaterials BCR107 in *Abbildung 58* dargestellt. Das Chromatogramm des Totalionenstroms (TIC) verdeutlicht noch mal die Komplexität der Probenmatrix. Umso erstaunlicher ist es, dass schon durch ein Extrahieren der Molekülmassen von vermuteten

## Experimenteller Teil

Schwefelspezies aus der Vorabcharakterisierung (siehe Kapitel 3.2.2.1 und *Abbildung 56*, S.89) ein dem  $^{32}\text{S}$ -Chromatogramm aus der GC-ICP-Q-MS fast analoges Muster erhalten wird.



*Abbildung 58: GC-EI-QIT-MS Chromatogramme des Totalionenstroms (TIC) und der Extraktion von Molekülmassenspuren im Vergleich mit dem  $^{32}\text{S}$ -Chromatogramm der GC-ICP-MS Methode*

Liegen die zu analysierenden Schwefelspezies in sehr geringen Konzentrationen ( $< 10\text{-}20 \mu\text{g/g}$ ) vor, ist eine Charakterisierung durch Extrahieren von entsprechenden Massenspuren aus dem TIC einer im Scanning Modus durchgeführten GC-EI-QIT-MS Analyse oft nicht möglich. In diesem Fall muss der wesentlich nachweisstärkere SIM-Modus angewendet werden. Als Beispiel sei hier die Identifizierung von 4-Methyldibenzothiophen in Kraftfahrzeugdiesel gezeigt (s. *Abbildung 59*). Eine Extraktion der Molekülmasse aus dem TIC des Scanning-Modus ermöglicht keine eindeutige Identifizierung, da das Signal vom Untergrundrauschen gestört wird und ein zusätzlicher Peak in der Massenspur der

## Experimenteller Teil

Molekülmasse ( $m/z=198$ ) auftritt. Da im SIM-Modus dieser zusätzliche Peak nicht auftritt, scheint es sich um ein erst in der Ionenfalle gebildetes Fragment zu handeln. Betrachtet man nun den SIM-Modus, erhält man einen einzigen Peak bei übereinstimmender Retentionszeit. Zusätzlich ist das Signal/Untergrund-Verhältnis deutlich verbessert (400/1 gegenüber 4-5/1).

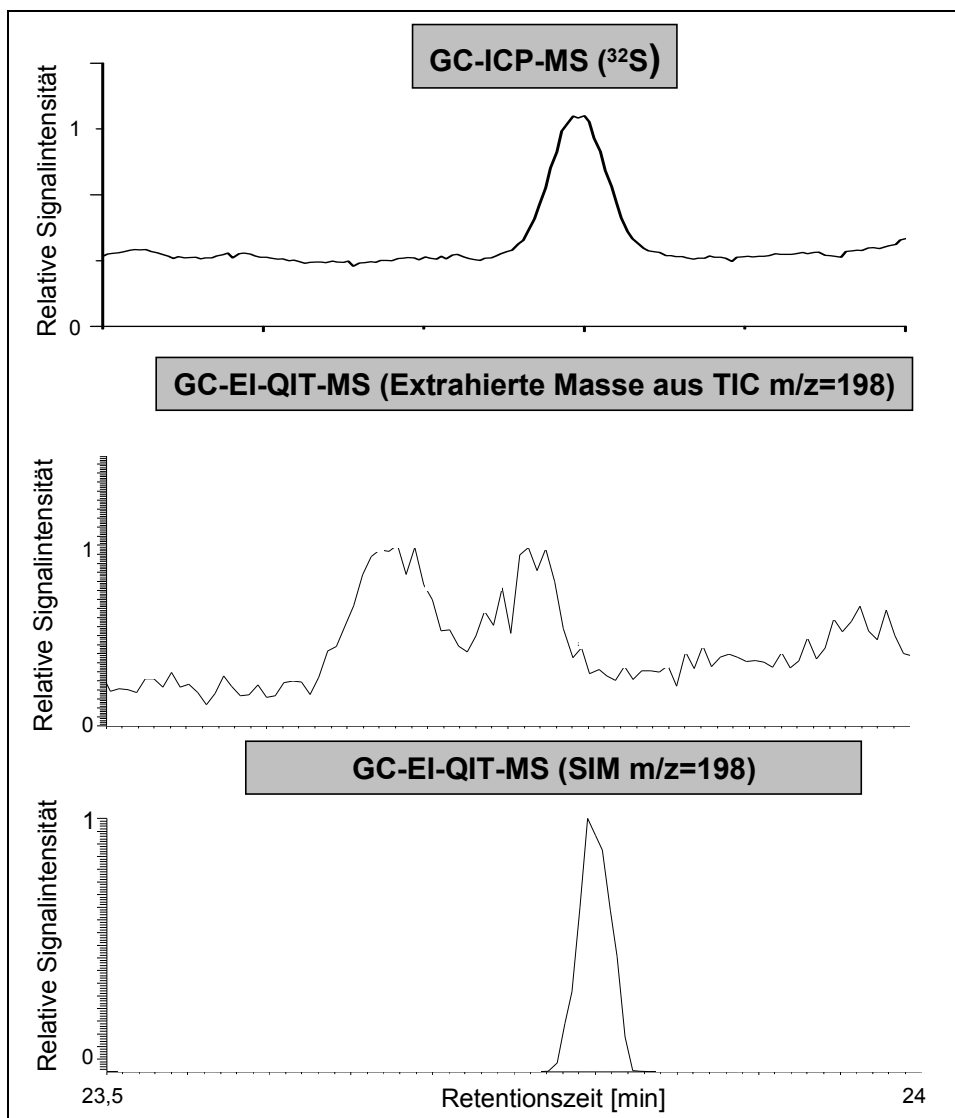
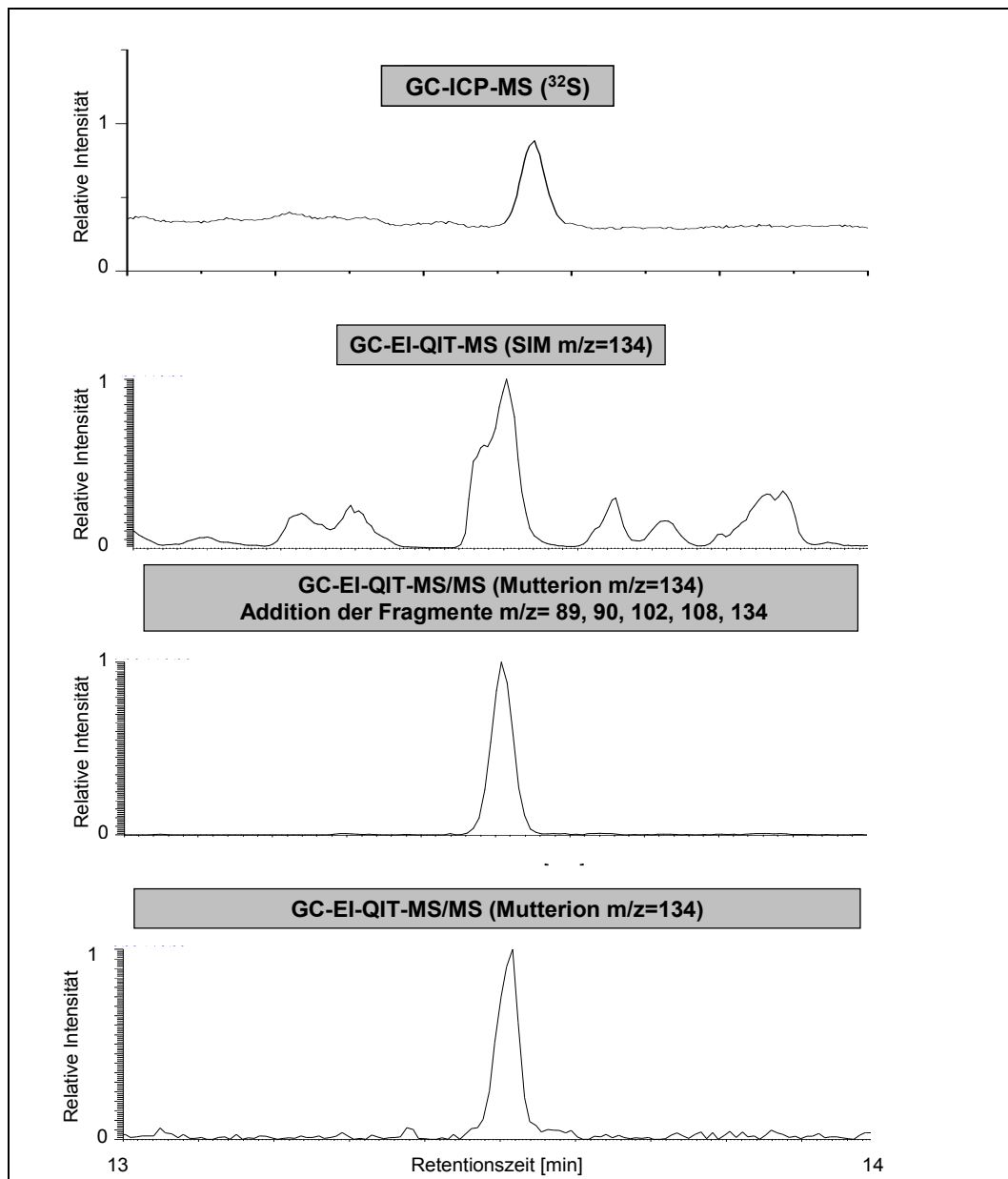


Abbildung 59: Identifizierung von 4-Methyldibenzothiophen in Kraftfahrzeugdiesel

Um die Zuordnung weiter abzusichern und um in Fällen, in denen der Scanning Modus unzufriedenstellende Ergebnisse liefert, eine Charakterisierung zu ermöglichen, wurden alle Proben zusätzlich zum Scanning-Modus auch im SIM-Modus untersucht. Da eine Identifizierung alleine über die Molekülmasse zu unsicher ist, wurden anschließend MS/MS Experimente zur weiteren Verifizierung der vermuteten Struktur durchgeführt. Hierzu wurden Ionen, welche in ihrem  $m/z$ -Verhältnis dem Molekülion der vermuteten Verbindung entsprachen in der QIT gesammelt. Nach einer Anregung zur Fragmentierung wurden die entstandenen Fragmente untersucht. Durch Abgleich mit den Spektren einer in der Software

## Experimenteller Teil

enthaltenen Datenbank konnte somit eine Verifizierung erfolgen. Als Beispiel sei die Identifizierung von Benzothiophen in Heizöl gezeigt. Im SIM-Modus treten im entsprechenden Retentionszeitbereich mehrere Signale für die entsprechende Molekülmasse auf. Auch ein SIM-Modus der Massen möglicher Fragmente oder die Extraktion aus dem Scanning-Modus erlauben keine zuverlässige Zuordnung. Nach einer Fragmentierung des Molekülions im MS/MS-Modus hingegen konnte eine eindeutige Identifizierung als Benzothiophen durch Aufsummierung der Hauptbruchstücke und des noch verbleibenden Mutterions erreicht werden (s. *Abbildung 60*).



*Abbildung 60: Identifizierung von Benzothiophen durch GC-EI-QIT-MS/MS*

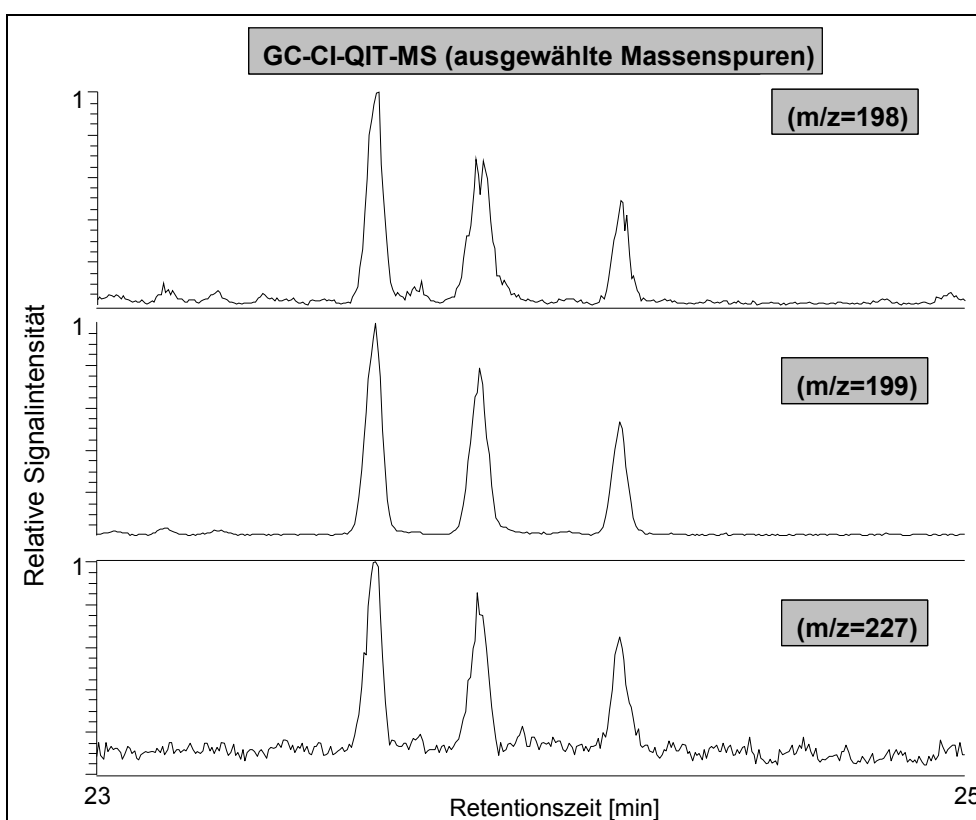
Bemerkenswert ist, dass nur noch ein symmetrischer Peak erhalten wird. Die Anregung in der Ionenfalle bewirkt, dass die noch im SIM-Modus störenden Ionen mit einem  $m/z$ -



## Experimenteller Teil

Verhältnis von 134 weiter fragmentiert werden. Es lässt sich in diesem Fall sogar schon über die alleinige Betrachtung der Massenspur des sehr stabilen Mutterions nach der Fragmentierung eine zuverlässige Aussage treffen (siehe *Abbildung 60*).

Zusätzlich zur Elektronenstoßionisation wurde die Anwendbarkeit der chemischen Ionisation zur Identifizierung der Schwefelspezies untersucht. Als Reaktandgas wurde Methan unter den in *Tabelle 11*, S.91 aufgeführten Bedingungen verwendet. Durch die Betrachtung von Reaktionsprodukten konnte so eine weitere Bestätigung der vermuteten Struktur erhalten werden. Als Beispiel sei die Untersuchung von Monomethyldibenzothiophenen in BCR107 gezeigt (s. *Abbildung 61*).



*Abbildung 61: GC-Cl-QIT-MS: Ausgewählte Massenspuren aus dem TIC*

Die Monomethyldibenzothiophene besitzen eine Molekülmasse von 198 u. Bei gleichen Retentionszeiten werden auch Signale auf den extrahierten Massenspuren von zu erwartenden Additionsprodukten erhalten ( $198 + \text{H}^+$ ,  $198 + \text{C}_2\text{H}_5^+$ ). Die chemische Ionisation stellt somit eine Möglichkeit zu einer zusätzlichen Überprüfung der vermuteten Struktur dar. Die zugewiesene Struktur aller in Kapitel 3.2.4 und Kapitel 3.2.5 untersuchten Schwefelspezies beruht auf einer Kombination der Aufstockexperimente (s. Kapitel 3.2.2.1) und umfangreichen strukturanalytischen Untersuchungen mittels GC-EI(Cl)-QIT-MS(/MS).

### 3.2.3 **Synthese von Schwefelindikatoren zur Verwendung bei der spezies-spezifischen und der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA**

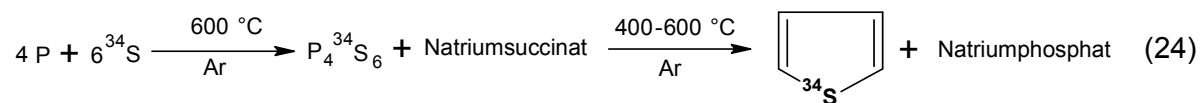
Alle in dieser Arbeit zur spezies-spezifischen und der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA verwendeten Schwefelindikatoren mussten ausgehend von elementarem  $^{34}\text{S}$ -angereichertem Schwefel synthetisiert werden. Neben dieser Einschränkung musste auch in Betracht gezogen werden, dass die Synthesen aufgrund des sehr hohen Preises des angereicherten Schwefels im mg-Bereich (100-200 mg elementarer Schwefel) durchgeführt werden. Um in diesem kleinen Maßstab ausreichende Ausbeuten zu ermöglichen, mussten Mikrodestillen und Mikrokolben verwendet werden. Da einige der Synthesezwischenprodukte luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden alle Arbeiten an einer Schlenk-Linie durchgeführt. Das Befüllen mit Argon (Reinheit 4.6) und das Anlegen von Vakuum konnte so mit Hilfe eines 3-Wege Hahns geregelt werden.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden mit einer Umlaufdestille getrocknet und alle Kolben vor der Verwendung an der Schlenk-Linie unter Vakuum ausgeheizt. Feste Ausgangssubstanzen wurden unter Anlegen von Vakuum und leichtem Erwärmen getrocknet. Alle Synthesen wurden vorab mit elementarem Schwefel mit natürlichem Isotopenverhältnis durchgeführt. Zur Identifikation der Reaktionsprodukte wurde die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und in einem Fall auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie eingesetzt.

#### 3.2.3.1 **Schwefelindikatoren für die spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA**

Für die Quantifizierung von relevanten Hauptschwefelspezies soll in dieser Arbeit die spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA angewendet werden. Bei der Auswahl der so zu analysierenden Spezies war neben der jeweiligen Relevanz auch die Durchführbarkeit der Synthese, ausgehend von elementarem Schwefel, ein wichtiges Kriterium. Aufgrund dieser Überlegungen wurde Thiophen als eine Hauptschwefelspezies von Benzin, Dibenzothiophen und 4-Methyldibenzothiophen als Hauptschwefelspezies von Diesel- und Vakuumgasölen im Mikromaßstab synthetisiert.

### 3.2.3.1.1 Synthese von $^{34}\text{S}$ -angereichertem Thiophen im Mikromaßstab



Die Synthese wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Friedburg durchgeführt [180]. Für die Thiophensynthese musste als Vorstufe das Phosphor(III)sulfid dargestellt werden. Hierzu wurden 207 mg  $^{34}\text{S}$ -isotopenangereicherter Schwefel (6,1 mmol) mit 143 mg rotem Phosphor (4,6 mmol) in einem Mikrokolben eingewogen. Auf den Kolben wurde ein Y-Stück mit 3-Wegehahn gesetzt, was ein Arbeiten im Kolben unter Anlegen eines Argonstroms ermöglichte. Mit einem Glasstab wurden beide Substanzen innig vermischt, wobei grobkörniges Material zerkleinert wurde. Das Y-Stück wurde anschließend mit einem Glasstopfen verschlossen und die Reaktionsmischung durch abwechselndes Anlegen von Vakuum und Befüllen mit Argon getrocknet. Nach dem Trocknen wurde die Mischung mit einer Laborheizpistole gezündet (ca. 600 °C). Es stellte sich spontane Rauchentwicklung ein, wobei die Reaktion nach der ersten Zündung durch dosiertes Zuführen von Wärme am Laufen gehalten wurde. Nachdem die Reaktionsmischung abreagiert hatte und abgekühlt war, wurde die Mischung mit trockenem Dichlormethan eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde anschließend die Argonatmosphäre 2-mal ausgetauscht. Um das Eindringen von Sauerstoff zu verhindern, wurde der Kolben anschließend mit Parafilm gesichert.

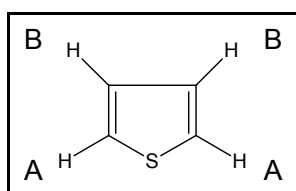
Das synthetisierte  $\text{P}_4\text{S}_6$  wurde anschließend mit 175 mg vorgetrocknetem Natriumsuccinat unter einem Argongegenstrom mit einem Glasstab vermischt. Nach dem Vermischen wurde auf den Mikrokolben eine vorher ausgeheizte Mikro-Criegree-Destille aufgesetzt. Über einen Vakuumvorstoß an der Destille wurde die Argonatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Linie 2-mal ausgetauscht. Anschließend wurde der Vorstoß, um einen Druckausgleich bei Einsetzen der Reaktion zu gewährleisten, mit einem Ballon verschlossen

Um die Mischung zu zünden, wurde der Reaktionskolben vorsichtig mit der Laborheizpistole bis zur ersten Rauchentwicklung erhitzt. Die Reaktion wurde danach unter wiederholter Wärmezufuhr in Gang gehalten. Das entstehende Produkt schied sich hierbei als gelbliche Flüssigkeit am Kühlfinger der Criegree-Destille ab, von welchem es in eine eisgekühlte Vorlage tropfte. Die im Reaktionskolben verbleibenden Reste wurden bis zum Einsetzen von Sublimation weitere 30 min erhitzt und anschließend der Kühlfinger mittels einer Pasteurpipette mit 15 mL n-Hexan gespült. Das n-Hexan wurde dabei mit dem Produkt in der Vorlage vereinigt. Die Ausbeute an  $^{34}\text{S}$ -angereichertem Thiophen betrug ca. 30 % der

## Experimenteller Teil

Theorie. In einem Vorversuch wurde unter Verwendung von Schwefel natürlicher Isotopenzusammensetzung auf das Spülen verzichtet und das Reaktionsprodukt mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie überprüft.

Die chemische Verschiebung  $\delta$  bei den nachfolgenden NMR Daten ist stets in ppm bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard angegeben. Als Lösungsmittel wurde immer deuteriertes Chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  verwendet und die  $^1\text{H}$ -NMR-Messung bei 400 MHz, bzw. die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messung bei 100 MHz durchgeführt. Bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten erfolgt nach der chemischen Verschiebung in ppm in den Klammern jeweils die Angabe der Multiplizität der Feinaufspaltung (s=singulett, d=dublett, t=triplett, q=quartett, h=heptett, m=multipllett), die Angabe der H-Atome und die Zuordnung dieser Atome in der Strukturformel. Für die theoretischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie sei auf Fachliteratur verwiesen [181].

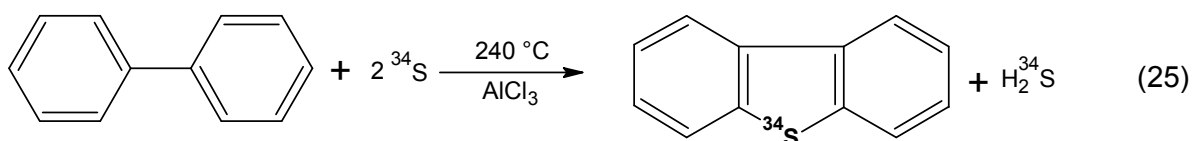


$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta$  [ppm] = 7,14 (quasi-d, 2 H, B), 7,35 (quasi-d, 2 H, A)

Zusätzliche Signale:  $\delta$  [ppm] = 0,80 (s, 2 H,  $\text{H}_2\text{S}$ ), 3,05 (s, unbekannt <2%)

Weiterhin wurde aus dem Schwefelisotopenstandard Soufre de Lacq (Elementarer Schwefel mit natürlicher Isotopenzusammensetzung, Referenzmaterial 8553, NIST) Thiophen nach der gleichen Vorschrift synthetisiert. Hierzu wurden 204 mg Schwefel, 139 mg Phosphor und 174 mg Natriumsuccinat eingesetzt.

### 3.2.3.1.2 Synthese von $^{34}\text{S}$ -angereichertem Dibenzothiophen im Mikromaßstab



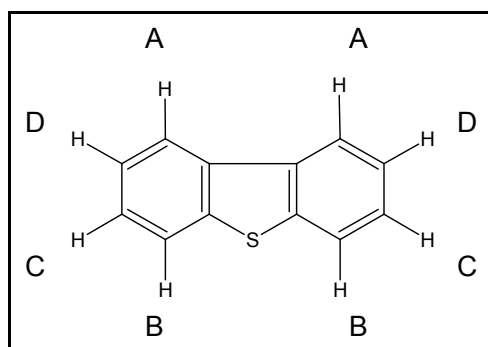
Die Synthese wurde in Anlehnung an Vorschriften früherer Veröffentlichungen durchgeführt [182,183]. Zur Synthese von  $^{34}\text{S}$ -angereichertem Dibenzothiophen wurden 234 mg Biphenyl (1,52 mmol) und 100 mg  $^{34}\text{S}$ -angereicherter Schwefel (2,94 mmol) in einen zuvor

## Experimenteller Teil

ausgeheizten Mikrokolben mit aufgesetzter Criegee-Apparatur gegeben. Die Mischung wurde anschließend durch Anlegen von Vakuum und mehrmaligem Austauschen der Argonatmosphäre getrocknet. Die so getrockneten Edukte wurden mit einem Sandbad auf 115 °C erhitzt, worauf eine gelbliche Schmelze entstand. Zu dieser Schmelze wurden anschließend mit Hilfe eines Mikrospatels über einen Zeitraum von 45 min ca. 25 mg wasserfreies  $\text{AlCl}_3$  körnchenweise im Argongegenstrom zugegeben. Hierbei konnte eine Braunfärbung der Schmelze unter Gasentwicklung festgestellt werden. Das entstandene Gas hatte den charakteristischen  $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch. Nach 1,5 h bei 115 °C wurde die Temperatur stufenweise nach folgendem Temperaturprogramm erhöht:

115 °C (45 min) → 130 °C (1,5 h) → 140 °C (2 h) → 170 °C (30 min) → 185 °C (2 h) → 200 °C (1,5 h) → 240 °C (3 h)

Nach dem Abkühlen erfolgte eine Destillation unter vermindertem Druck ( $10^{-1}$  mbar) bei bis zu 200°C. Dabei kristallisierte das Produkt am Finger des Kühlers aus. Es wurde anschließend durch vorsichtiges Erwärmen des Kühlfingers in die Vorlage überführt. Ein Extrakt des Destillationsrückstands mit siedendem Ethanol enthielt kein Dibenzothiophen mehr. Die Produktausbeute betrug ca. 67% der Theorie. Das nach Vorversuchen mit nicht isotopenangereichertem Schwefel erhaltene Reaktionsprodukt wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

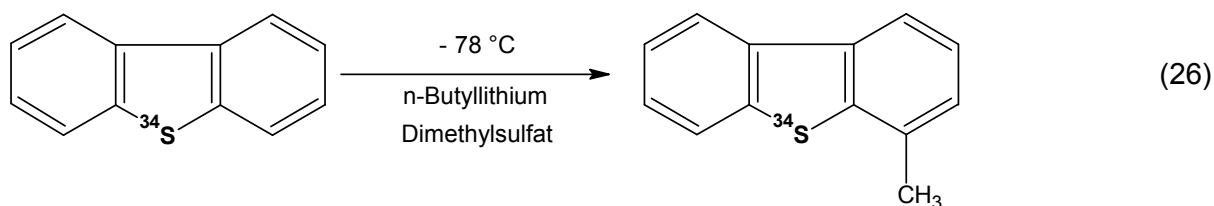


$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  [ppm] = 8,15 (m, 2 H, A), 7,85 (m, 2 H, B), 7,44 (m, 4 H, C u. D)

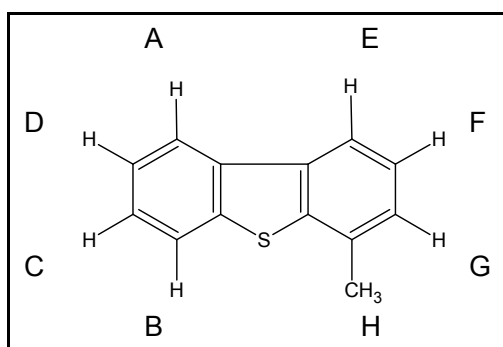
Zusätzliche Signale:  $\delta$  [ppm] = 7,24 (s, 1H,  $\text{CHCl}_3$ ), 1,51 (s, 2 H, Wasser), 7,6 (d, unbekannt), 7,3 (t, unbekannt)

Alle zusätzlichen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stammten von Verunreinigungen des Lösungsmittels  $\text{CDCl}_3$ , wobei die Intensitäten im Vergleich zu den vom Produkt stammenden Signalen sehr gering waren.

### 3.2.3.1.3 Synthese von $^{34}\text{S}$ -angereichertem 4-Methyldibenzothiophen im Mikromaßstab



Die Synthese wurde in Anlehnung an Vorschriften früherer Veröffentlichungen durchgeführt [183,184,185]. 190 mg (~1 mmol) des  $^{34}\text{S}$ -angereicherten Dibenzothiophens wurde in einem vorher ausgeheizten Schlenk Kolben eingesetzt. Nach dem Austausch der Argonatmosphäre und Trocknen des Edukts unter Vakuum, wurde der Glasstopfen durch ein Septum ersetzt. Mit Hilfe einer gasdichten Spritze wurde anschließend das Edukt in 10 mL getrocknetem und unter Argon gelagertem THF gelöst. Nach Herunterkühlen der Lösung mit einer Trockeneis/Aceton-Mischung (-78 °C) wurde tropfenweise 1,3 mL Butyllithium (1,6 mol/L in n-Hexan, ~2 mmol) unter starkem Rühren zugegeben. Bei der Zugabe färbte sich die Lösung orange. Nach 30 min bei -78°C und anschließendem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung für fünf weitere Stunden gerührt. Die Farbe der Lösung änderte sich in dunkelrot. Das entstandene lithiierte Dibenzothiophen wurde vor Zugabe des Methylierungsreagenz wieder auf -78°C gekühlt. Zur abgekühlten Lösung wurden 0,1 mL Dimethylsulfat mit einer 100  $\mu\text{L}$  Spritze unverdünnt (1 mmol = 2 mmol Methylierungsequivalent) tropfenweise unter Rühren zugegeben. Nach Erwärmen und Rühren über Nacht (12 h) wurde die Reaktionsmischung mit gesättigter, wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt und das Reaktionsprodukt fünfmal mit je 10 mL Diethylether im Scheidetrichter extrahiert. Die gesammelten Etherextrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer und Anlegen von Vakuum entfernt. Das verbleibende wachsartige, leicht ölige Produkt wurde daraufhin mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Zur besseren Identifizierung der im Gemisch enthaltenen Substanzen wurde zusätzlich ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erstellt. Es stellte sich heraus, dass eine Mischung aus Edukt und Produkt erhalten wurde.

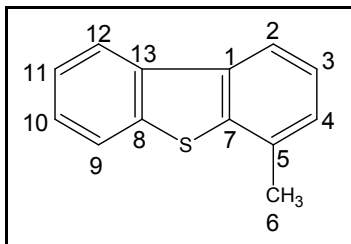


## Experimenteller Teil

---

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ [ppm] = 8,14 (m, 1 H, A), 8,01 (d, 1 H, E), 7,86 (m, 1 H, B), 7,46 (m, 2 H, C u. D), 7,43 (m, 1 H, F), 7,27 (d, 1 H, G), 2,58 (d, 3 H, H)

Zusätzliche Signale: δ [ppm] = 8,14; 7,85; 7,44 (Dibenzothiophen), [δ [ppm] = 3,6-3,8; 1,2-1,7; 0,90 (charakteristisch für Alkohole) Spuren von THF und unidentifizierten Verbindungen (wahrscheinlich aus dem Hexan entstanden Alkoholen)]



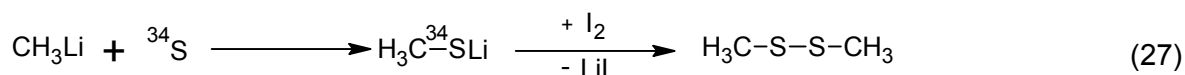
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ [ppm] = 20,3 (6), 118,9 (2), 121,6 (12), 122,6 (9), 124,0 (3), 124,5 (11), 126,4 (10), 126,8 (4), 132,1 (5), 135,2 (13), 136,0 (1), 139,1 (5), 139,4 (8)

Zusätzliche Signale: δ [ppm] = 121,4; 122,6; 124,2; 126,5; 135,4; 139,2 (Edukt: Dibenzothiophen), 13,9-71,7 (unidentifizierte Signale geringer Intensität)

### 3.2.3.2 Schwefelindikatoren für die spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MS/MS

Im Falle der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MS/MS muss es sich bei dem synthetisierten Indikator um eine in der Probe nicht enthaltene Spezies handeln. Es sollte vielmehr bei der Wahl einer entsprechenden Substanz immer bedacht werden, ob es möglich ist, den Indikator mit guten Ausbeuten darzustellen. Weiterhin sollte der Indikator flüchtig sein, um ihn z.B. aus einem Gaszylinder den zuvor am GC getrennte Substanzen kontinuierlich zuführen zu können. Reaktive Substanzen, wie z.B.  $\text{H}_2^{34}\text{S}$ , sind als Indikatoren ungeeignet, da Reaktionen mit Kapillaren und Ventilen nicht auszuschließen sind. Somit muss eine Substanz gefunden werden, welche alle diese Forderungen erfüllt und darüber hinaus noch mit einem annehmbaren Aufwand zu synthetisieren ist.

#### 3.2.3.2.1 Synthese von Dimethyldisulfid



Es wurden 200 mg elementarer  $^{34}\text{S}$ -angereicherter Schwefel (5.9 mmol) in einem Schlenk Kolben unter Vakuum vorgetrocknet. Die Argonatmosphäre wurde 3-mal ausgetauscht. Anschließend wurde durch ein Septum mit Hilfe einer gasdichten Spritze 8 mL 1,6 molares Methyllithium in Diethylether (12,8 mmol) im Überschuss zugegeben. Nach 12 h Rühren wurde die Reaktionsmischung vorsichtig mit Iod versetzt. Die Zugabe wurde beendet, als eine bleibende Färbung der Lösung zu erkennen war. Die leicht gefärbte Lösung wurde nun weitere 30 min gerührt, um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten. Danach wurde ein Grossteil des Diethylethers bei 50°C Wasserbadtemperatur über eine Vigreux-Kolonnen verdampft und die eingeengte Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Daran anschließend erfolgte eine fraktionierte Destillation. Der Vorlauf wurde bei 80 °C Ölbadtemperatur 1,5 h lang genommen. Anschließend wurde die Produktfraktion zwischen einer Ölbadtemperatur von 90-135 °C gesammelt. Die Hauptfraktion wurde durch Verdampfen des überschüssigen Ethers bei 80°C Ölbadtemperatur über eine Vigreux-Kolonnen erneut gereinigt, wobei sich eine Ausbeute von 45 % der Theorie ergab. Das Produkt wurde in ein mit Argon gefülltes Schlenkröhrchen überführt, welches anschließend mit einem Stopfen versehen in eine 10 L Argondruckgasflasche eingebracht wurde. Die Druckgasflasche wurde dann mit dem vorher entfernten Ventil verschlossen. In der verschlossenen Flasche wurde das Dimethyldisulfid durch Schütteln freigesetzt und ein

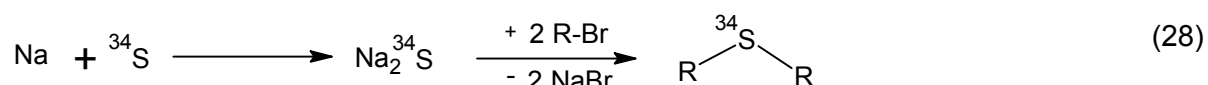


Druck von 70 bar aufgepresst. Die nächsten 3 Tage wurde die Flasche gelagert, um das Einstellen eines Gleichgewichtes zu ermöglichen.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ [ppm] = 2,40 (s, 6 H)

Zusätzliche Signale: δ [ppm] = 1,18; 3,46 (Spuren von Diethylether)

### 3.2.3.2.2 Synthese von Thioethern aus elementarem Schwefel



Die folgenden Synthesen wurden bisher nur ausgehend von elementarem Schwefel mit natürlichem Isotopenverhältnis durchgeführt, stellen aber aufgrund der höheren Produktausbeuten im Vergleich zur Synthese von Dimethyldisulfid einen viel versprechenden Ansatz für spätere Arbeiten dar. Darüber hinaus bietet der Syntheseweg über das Natriumsulfid die Möglichkeit, eine Vielzahl unterschiedlicher symmetrischer Thioether ausgehend von elementarem Schwefel zu synthetisieren.

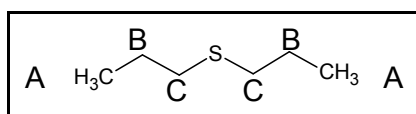
Die Synthesen wurde in Anlehnung an Vorschriften früherer Veröffentlichungen durchgeführt [186,187]. Zur Synthese des Natriumsulfids wurden 530 mg (23,0 mmol) Natrium unter Argon von der Oxidschicht befreit und in einen Schlenkkolben überführt. Anschließend wurde dieser mit einer Aceton/Trockeneis-Mischung auf -78 °C heruntergekühlt und ca. 30 mL Ammoniakgas einkondensiert. Es wurde eine blaue Lösung erhalten, zu der 370 mg (11,5 mmol) elementarer Schwefel in kleinen Portionen unter Rühren mit einem Quarzrührfisch zugegeben wurden. Danach wurden erneut 20 mL Ammoniak einkondensiert. Mit fortschreitender Reaktion entfärbte sich die Reaktionsmischung. Unter stetigem Rühren wurde schließlich der Ammoniak durch langsames Abdampfen entfernt. Zurück blieb ein hellgelber Feststoff.

Ausgehend vom synthetisierten Natriumsulfid lassen sich verschiedene Thioether leicht synthetisieren. Hierzu wurden Alkylbromide eingesetzt, wodurch die entsprechenden symmetrischen Alkylsulfide erhalten wurden. Es wurde auch eine Umsetzung mit Ethyliodid versucht, wobei sich aber leider nicht das gewünschte Reaktionsprodukt bildete.

320 mg (4,1 mmol) des synthetisierten Natriumsulfids wurden für die Synthese von Dipropylsulfid eingesetzt. In einem Zweihalskolben mit Dimrothkühler wurde das

## Experimenteller Teil

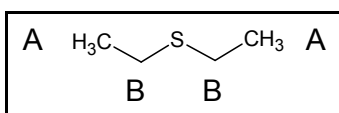
Natriumsulfid in 25 mL Wasser und 20 mL Methanol gelöst und danach tropfenweise unter Rühren mit 862 mg (7,0 mmol) Propylbromid versetzt. Anschließend wurde 5 h unter sehr kräftigem Rühren gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit je dreimal 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 150 mL 10 %iger Natronlauge und anschließend mit der gleichen Menge Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Calciumchlorid wurde mit einem Rotationsverdampfer der Diethylether abgezogen, wobei die Ausbeute 62 % der Theorie betrug. Das Endprodukt wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



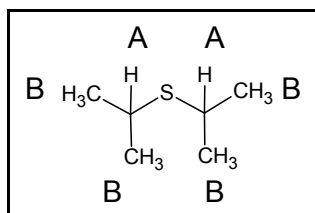
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  [ppm] = 0,95 (t, 3 H, A), 1,58 (h, 2 H, B), 2,45 (t, 2 H, C)

Zusätzliche Signale:  $\delta$  [ppm] = 1,17; 3,44 (Spuren von Diethylether)

Nach derselben Vorschrift wurden die Komponenten Diethylsulfid und Diisopropylsulfid im gleichen Maßstab synthetisiert. Die Ausbeuten betrugen 55 % (Diethylsulfid) und 50 % der Theorie (Diisopropylsulfid). Leider waren die Produkte noch etwas mit Diethylether verunreinigt.



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  [ppm] = 1,20 (t, 3 H, C), 2,50 (q, 2 H, B)



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  [ppm] = 2,94 (Septett, 1 H, A), 1,19 (d, 6 H, B)

Zusätzliche Signale:  $\delta$  [ppm] = 1,17; 3,44 (Diethylether)

### 3.2.4 Spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA

Mit den für die spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA synthetisierten isotopenangereicherten Verbindungen wurden entsprechende massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalysen sowohl von Benzinen als auch von Gas- und Dieselölen durchgeführt. Für Benzine wurde Thiophen als Indikator und für die Gas- und Dieselölprodukte ein Mischindikator aus Dibenzothiophen und 4-Methyldibenzothiophen verwendet. Die Einwaagen wurden stets so optimiert, dass die Isotopenverhältnisse  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  der isotopenverdünnten Probe sich im Bereich geringen Fehlers der MSIVA befanden (Vgl. auch Kapitel 2.4.1). Es wurden drei unabhängige Einwaagen je dreimal analysiert. Zur Analyse wurde eine angepasste Menge Indikator mit der jeweiligen Probe (oder einem Standard im Falle einer inversen MSIVA) in einem 2 mL Vial mit Septum (Restek, Teflon/Sillkon) gemischt. Als Lösungsmittel für eventuelle Verdünnungen diente n-Hexan. Im verwendeten n-Hexan wurden keinerlei störende Schwefelverbindungen festgestellt, wohl aber eine split-abhängige Empfindlichkeitsänderung des ICP-Q-MS bei Elution des Hexans. Das Injektionsvolumen betrug 1  $\mu\text{L}$  und das Split-Verhältnis wurde der jeweiligen Probe angepasst. Es wurden weiterhin individuell auf die Proben abgestimmte GC-Temperaturprogramme verwendet, welche in den nachfolgenden Kapiteln bei den jeweiligen Analysen beschrieben werden. Hierbei wurde die Injektortemperatur immer 10 °C niedriger als die Endtemperatur des GC-Programms gewählt. Die Isotopenverhältnisse wurden durch eine integrierte Auswertesoftware des Gerätes aus dem Verhältnis der Peakflächen im  $^{32}\text{S}$ - und  $^{34}\text{S}$ -Chromatogramm bestimmt.

Das Element Schwefel zeigt eine natürliche Isotopenvariationen, denen grundsätzlich auch die verwendeten Standards und Proben unterliegen können. Durch diese Isotopenvariationen kann die Molmasse des Schwefels in der Probe bzw. dem Standard nach IUPAC maximal zwischen 32,059 g/mol und 32,075 g/mol liegen [188]. Verwendet man nun den von der IUPAC vorgeschlagenen Mittelwert von 32,065 g/mol, beträgt der hierdurch begangene maximale Fehler weniger als 0,04 %. Nimmt man die von IUPAC berichteten molaren Massen von Schwefel in fossilen Brennstoffen (32,063 – 32,066 g/mol) als Grundlage für eine Fehlerabschätzung verringert sich dieser Fehler nochmals. Deshalb wurde der Einfluss der Isotopenvariation des Schwefels auf das Analyseergebnis als gering angesehen und auf eine genaue Bestimmung der molaren Masse durch eine Isotopenverhältnismessung unter Verwendung eines Isotopenstandards verzichtet.

### 3.2.4.1 Charakterisierung der spezies-spezifischen Indikatoren

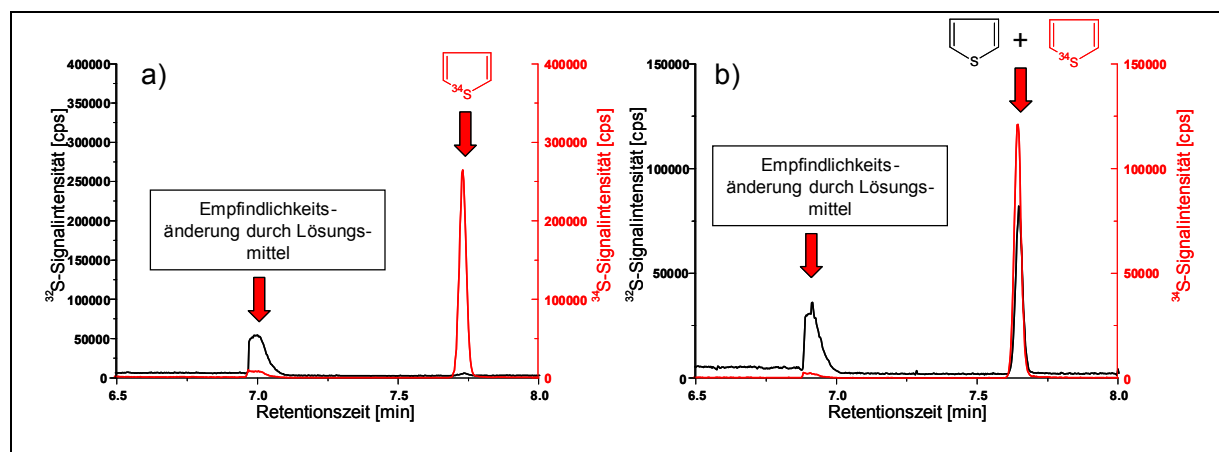
Vor der Charakterisierung wurde der nach der Synthese in n-Hexan vorliegende Thiophenindikator um ungefähr den Faktor 90 (0,058 g mit 5,1543g n-Hexan) verdünnt. Vom Dibenzothiophen/4-Methyldibenzothiophen-Mischindikator wurde eine Spatelspitze des Mischindikators (~15 mg) in 44,13 g n-Hexan gelöst. Da aus den Synthesen Indikatorlösungen mit einem nicht genau bekannten Gehalt der jeweiligen Spezies erhalten wurden, mussten diese erst durch inverse MSIVA bestimmt werden. Hierzu wurden Reinsubstanzen der entsprechenden Spezies in n-Hexan verdünnt und diese Standards mit dem Indikator vermischt. In den *Abbildungen 62* und *63* sind die Chromatogramme der Indikatoren und der invers isotoopenverdünnten Indikatoren dargestellt.

Es wurde zur Charakterisierung der Indikatoren die in *Tabelle 12* wiedergegebenen Temperaturprogramme verwendet. Die Temperaturprogramme sind so ausgelegt, dass eine schnelle Analyse bei ausreichender chromatographischer Trennung ermöglicht wird.

Auffällig ist der in *Abbildung 62* der auftauchende „Geisterpeak“, welcher durch eine Empfindlichkeitserhöhung des ICP-Q-MS bei Elution des Lösungsmittels n-Hexan verursacht wird. Diese reversible Empfindlichkeitserhöhung wird durch veränderte Plasmabedingungen im Zeitraum der Elution verursacht.

*Tabelle 12: GC-Temperaturprogramme zur Indikatorcharakterisierung*

Indikator	GC-Temperaturprogramm
Thiophen	50 °C (2 min) → 200 °C (20 °C/min, 3 min)
Dibenzothiophene	150 °C (1 min) → 300 °C (20 °C/min, 8 min)



*Abbildung 62: Charakterisierung des Thiophen-Indikators: a) Indikator; b) Indikator mit Thiophen-Standard*

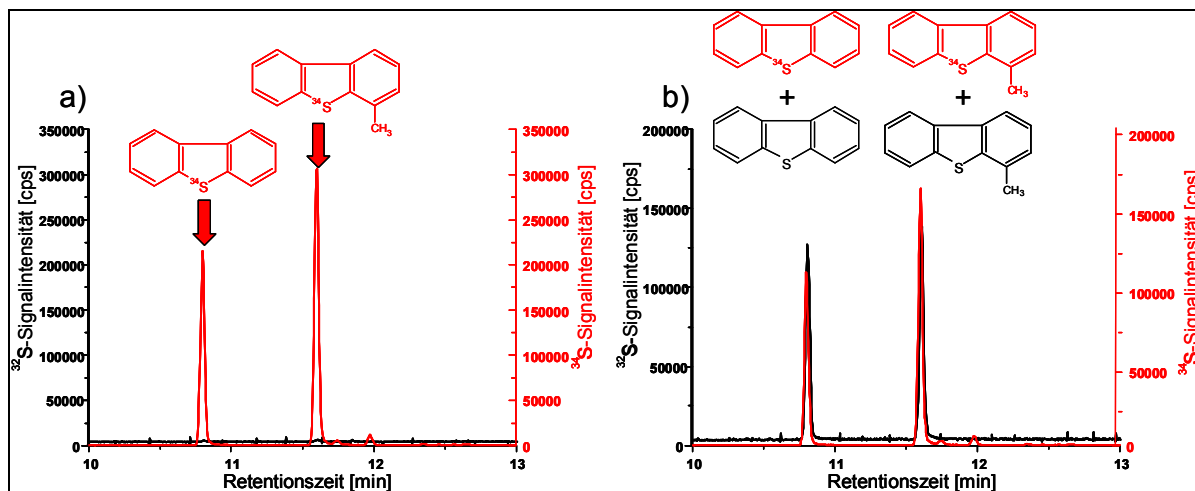


Abbildung 63: Charakterisierung des Dibenzothiophen/4-Methyldibenzothiophen-Mischindikators a) Indikator; b) Indikator mit Dibenzothiophen- und 4-Methyldibenzothiophen-Standard

In *Tabelle 13* sind die aus den Chromatogrammen bestimmten Isotopenverhältnisse der isotopenangereicherten Verbindungen zusammengestellt. Da alle Indikatoren aus dem selben isotopenangereicherten Material synthetisiert wurden, erhielt man erwartungsgemäß innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Isotopenhäufigkeiten.  $^{36}\text{S}$  konnte aufgrund der isobaren Interferenz  $^{36}\text{Ar}$  nicht bestimmt werden, weshalb der Literaturwert von 0,0001 % angenommen wurde [188]. Die Angabe der Isotopenverhältnisse des Indikators wurde mit Hilfe des aus dem Isotopenstandard Soufre de Lacq synthetisierten Thiophens ( $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 21,87$ ) unter Verwendung von Gl. (29) [156] korrigiert.

$$\left[ \left( R_{\text{Messung}} / R_{\text{Wahr}} \right) - 1 \right] * 100 = \text{Massenfraktionierung [\%]} \quad (29)$$

*Tabelle 13: Isotopenverhältnisse der  $^{34}\text{S}$ -angereicherten Verbindungen*

Isotop	Isotopenhäufigkeit [%]
$^{32}\text{S}$	$0,54 \pm 0,23$
$^{33}\text{S}$	$0,10 \pm 0,05$
$^{34}\text{S}$	$99,36 \pm 0,28$
$^{36}\text{S}$	0,0001

In *Tabelle 14* sind die durch die inverse MSIVA bestimmten Konzentrationen der verschiedenen  $^{34}\text{S}$ -angereicherten Indikatoren aufgelistet.

## Experimenteller Teil

Tabelle 14: Gehalte der spezies-spezifischen Indikatoren

Spezies	Gehalt [ $\mu\text{g Spezies/g}$ ]	Gehalt [ $\mu\text{g S/g}$ ]
Thiophen	$54,0 \pm 2,9$	$21,3 \pm 1,1$
Dibenzothiophen	$119,9 \pm 1,9$	$21,9 \pm 0,4$
4-Methyldibenzothiophen	$215,2 \pm 2,0$	$36,6 \pm 0,4$

Bei genauerer Untersuchung des Dibenzothiophen/4-Methyldibenzothiophen-Mischindikators fällt auf, dass die Methylierung nicht vollkommen regioselektiv an der 4-Position verlaufen ist (siehe *Abbildung 64*). Die Nebenprodukte machen in der Summe weniger als 5 % des Dibenzothiophens aus. Bei den Substanzen des Peaks Nr.1 handelt es sich um eine Mischung aus 2- und 3-Methyldibenzothiophen, bei Substanz Nr. 2 um 1-Methyldibenzothiophen und bei den Substanzen Nr.3 um Dimethyldibenzothiophene. Diese wurden aber nicht zur spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MSIVA eingesetzt, da die sehr geringe relative Häufigkeit im Mischindikator einen Einsatz erschwerte. Auch der Thiophen-Indikator enthielt anfangs eine Verunreinigung ( $\text{H}_2^{34}\text{S}$ ), welche aber durch Entgasen entfernt werden konnte. Diese Nebenprodukte stören jedoch nicht die Quantifizierung mit der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MSIVA, da sie vollständig chromatographisch von den zu analysierenden Spezies abgetrennt werden können.

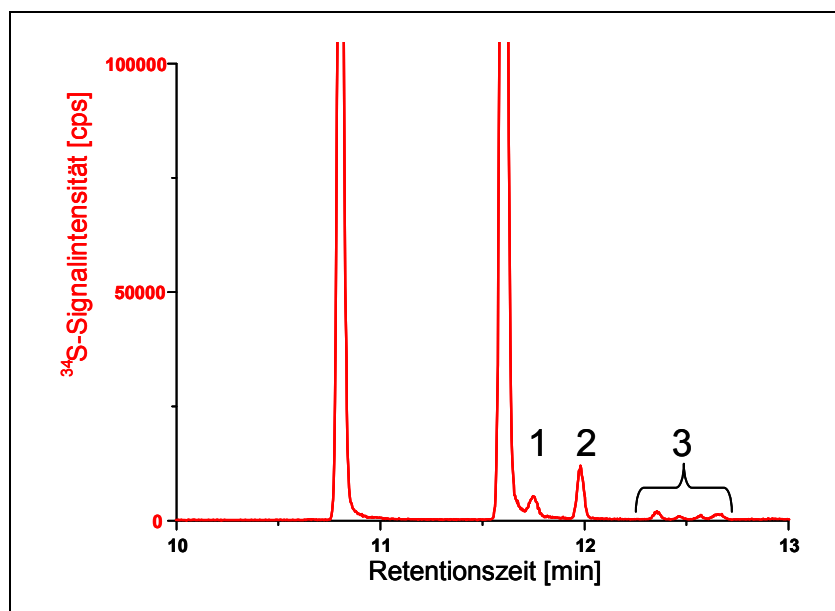


Abbildung 64: Zoom Dibenzothiophen/4-Methyldibenzothiophen-Mischindikator

### 3.2.4.2 Spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA von Benzinen

Thiophen wurde als eine Hauptschwefelkomponente von Benzinen in verschiedenen Benzinproben analysiert. Um die Richtigkeit der Methode zu untersuchen, wurden neben Realproben und zwei für den Gesamtschwefelgehalt zertifizierte Referenzmaterialien (EF-211, EF-213) auch ein für Thiophen zertifiziertes Referenzmaterial (SRM-2296) untersucht. Anzumerken ist, dass EF-213 und EF-211 zum jetzigen Zeitpunkt (April 2007) noch nicht offiziell erhältlich sind. Bei SRM-2296 handelte es sich um eine synthetische, dem Benzin nachempfundene Mischung. Bei den übrigen Proben handelt es sich um aus Erdöl raffiniertes Benzin oder Rohbenzin (Vgl. *Tabelle 9*, S.69).

Die spezifischen Temperaturprogramme der jeweiligen Proben sind in *Tabelle 15* aufgeführt. In den *Abbildungen 65-69* sind Ausschnitte der Chromatogramme im Elutionsbereich des Thiophens nach der Isotopenverdünnung für jede Probe gezeigt. Im Anschluss an die Chromatogramme sind in *Tabelle 16* die Thiophengehalte der verschiedenen Proben aufgelistet.

*Tabelle 15: GC-Temperaturprogramme für die spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA von Benzinen*

Probe	GC-Temperaturprogramm
SRM-2296	50 °C (2 min) → 250°C (20 °C/min, 5 min)
EF-211	50 °C → 300°C (20 °C/min, 2 min)
EF-213	50 °C → 180°C (20 °C/min, 2 min)
Rohbenzin/Naphtha	40 °C → 60 °C (6 °C/min, 1 min) → 300 °C (20 °C/min, 5 min)
„Schwefelfreies“ Benzin (30 m Säule)	35 °C (3 min) → 200°C (10°C/min, 2 min)

## Experimenteller Teil

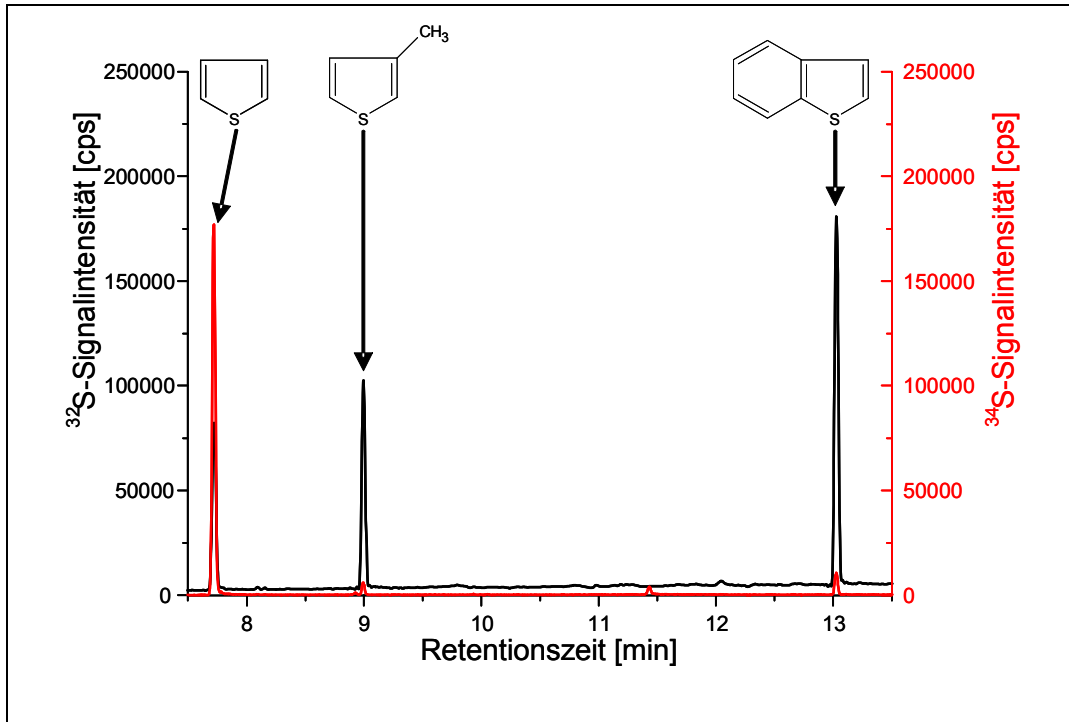


Abbildung 65: SRM2296 (zertifizierter Thiophengehalt  $31.0 \pm 1 \mu\text{g/g}$ )

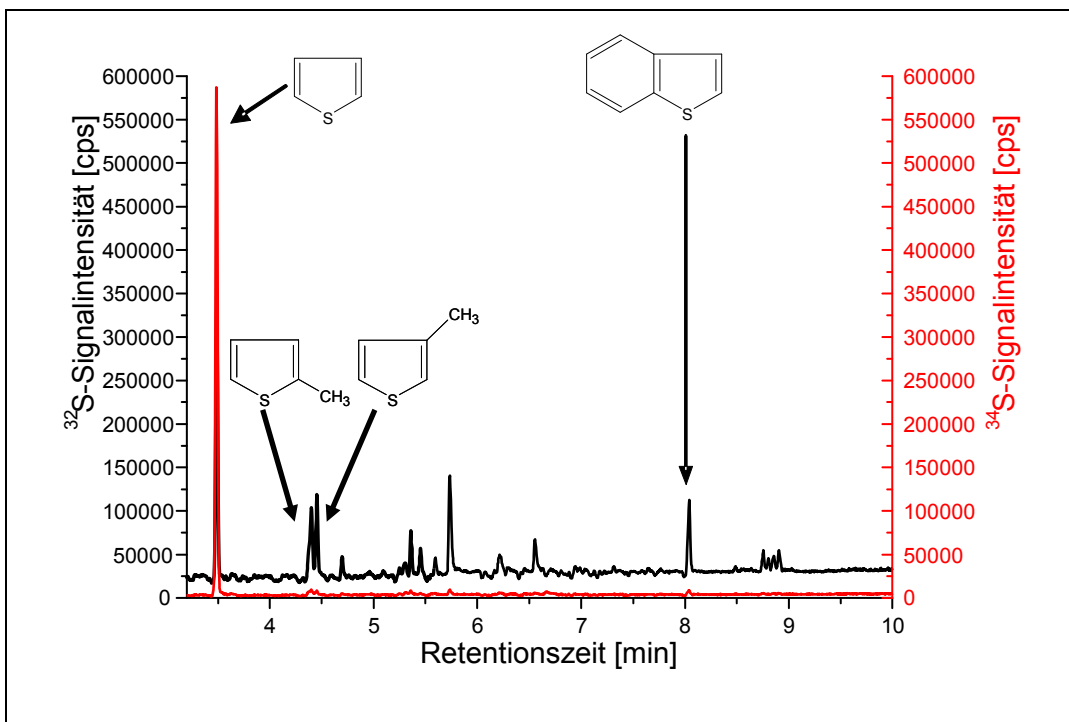


Abbildung 66: EF-211 (zertifizierter Gesamtschwefelgehalt  $48,8 \pm 1,7 \mu\text{g S/g}$ )



## Experimenteller Teil

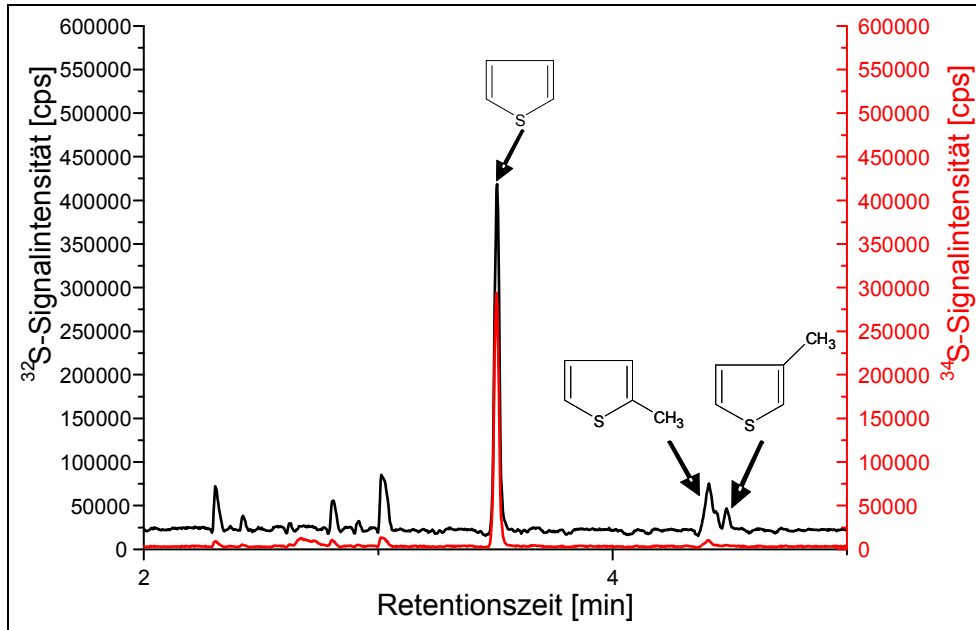


Abbildung 67: EF-213 (zertifizierter Gesamtschwefelgehalt  $9,1 \pm 0,8 \mu\text{g S/g}$ )

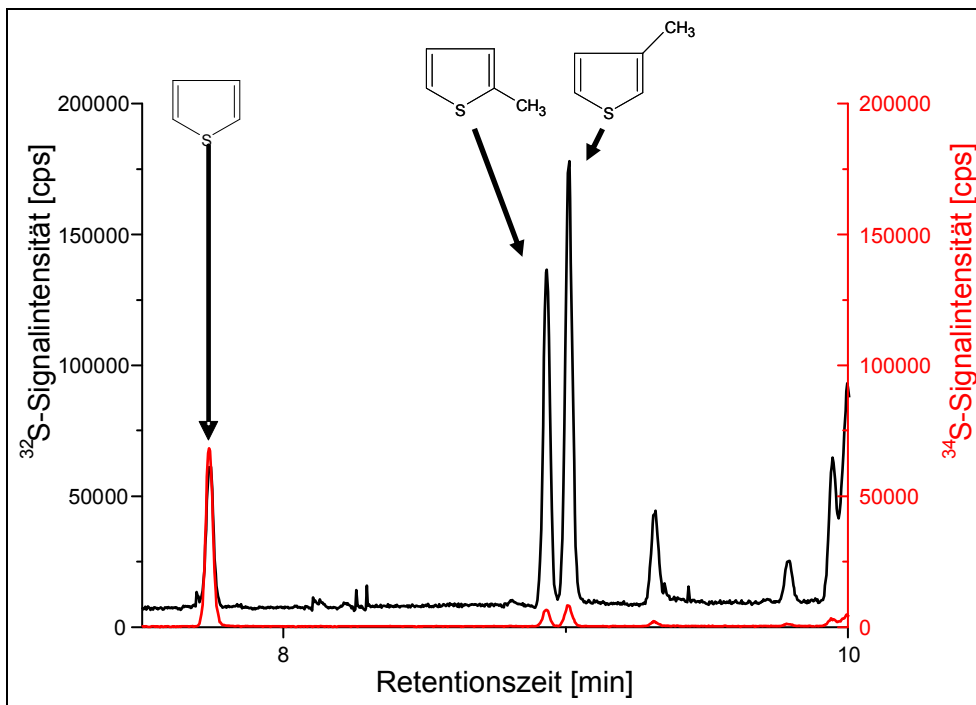


Abbildung 68: Rohbenzin/Naphtha (Gesamtschwefelgehalt nach [189]  $\sim 906 \mu\text{g S/g}$ )

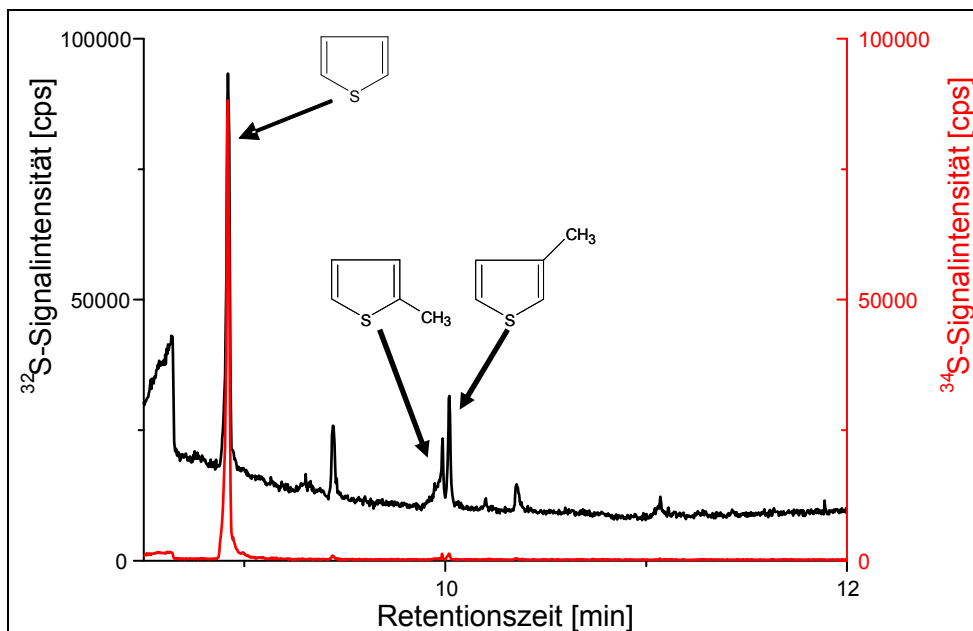


Abbildung 69: „Schwefelfreies“ Benzin

Tabelle 16: Ergebnisse der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MS/MS von Thiophen in Benzenen

Probe	$\mu\text{g Thiophen/g}$	$\mu\text{g S im Thiophen /g}$
SRM-2296 (Zert. $31 \pm 1 \mu\text{g/g}$ )	$31,0 \pm 0,2$	$11,8 \pm 0,1$
EF-211	$14,9 \pm 0,3$	$5,67 \pm 0,12$
EF-213	$17,2 \pm 0,2$	$6,55 \pm 0,08$
Rohbenzin/Naphtha	$8,3 \pm 0,19$	$3,17 \pm 0,07$
„Schwefelfreies Benzin“	$2,87 \pm 0,19$	$1,09 \pm 0,07$

### 3.2.4.3 Spezies-spezifische GC-ICP-Q-MS/MS von Gas- und Dieselölen

Dibenzothiophen und 4-Methyldibenzothiophen, welche Hauptschwefelspezies von Gas- und Dieselölen darstellen, wurden mit der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MS/MS in verschiedenen Proben untersucht. Als Proben dienten neben zwei für den Gesamtschwefelgehalt zertifizierten Referenzmaterialien (BCR107 und BCR672) auch zwei unzertifizierte Proben (Kraftfahrzeugdiesel und Heizöl), welche im Rahmen einer früheren Arbeit bezüglich des Gesamtschwefelgehalts mit einer ICP-SF-MS/MS nach Hochdruckaufschluss quantifiziert wurde [190] (Vgl. *Tabelle 9*, S.69).

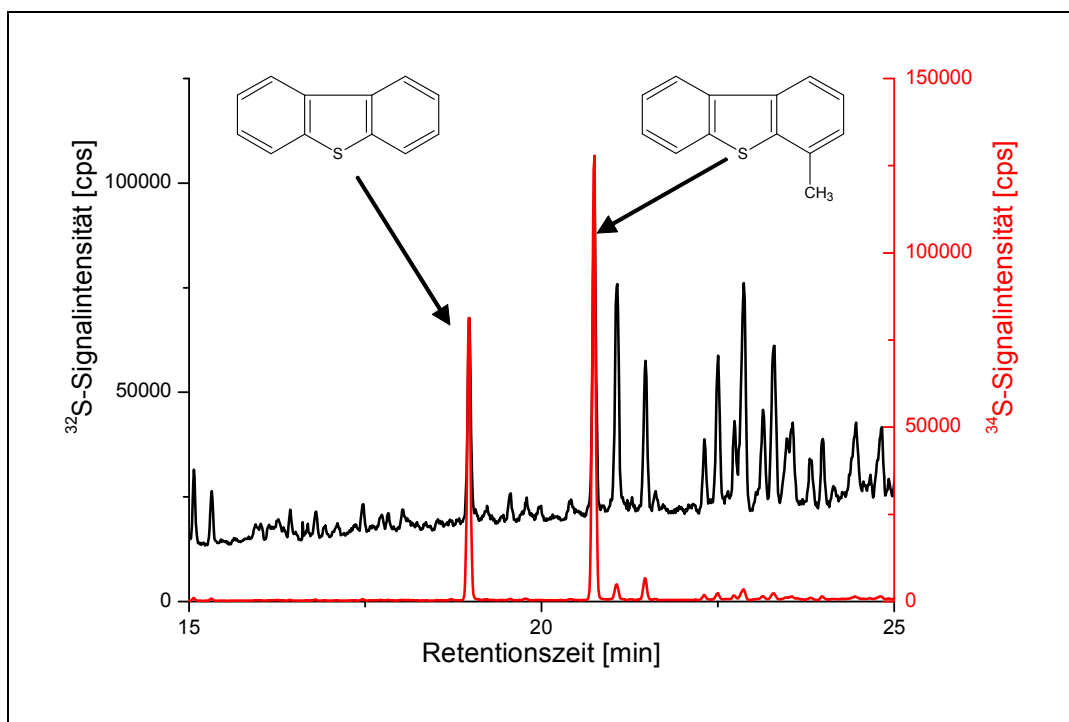
In den *Abbildungen 70-73* werden die Chromatogramme der verschiedenen isopenverdünnnten Proben im Retentionszeitbereich der Elution von Dibenzothiophen und 4-Methyldibenzothiophen gezeigt. In *Tabelle 18* sind die Ergebnisse der verschiedenen

## Experimenteller Teil

spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MSIVA-Analysen zusammengefasst. *Tabelle 17* enthält die zugehörigen GC-Temperaturprogramme.

*Tabelle 17: GC-Temperaturprogramme für die spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA von Gas- und Dieselölen*

Probe	GC-Temperaturprogramm
BCR107	50 °C (2 min) → 150 °C (20 °C/min, 2 min) → 320 °C (8 °C/min, 4 min)
BCR672/Heizöl/Kraftfahrzeugdiesel	150 °C → 300 °C (20 °C/min, 8 min)



*Abbildung 70: BRC107 (Vakuumgasöl, zertifizierter Gesamtschwefelgehalt:  $10400 \pm 150 \mu\text{g S/g}$ )*

## Experimenteller Teil

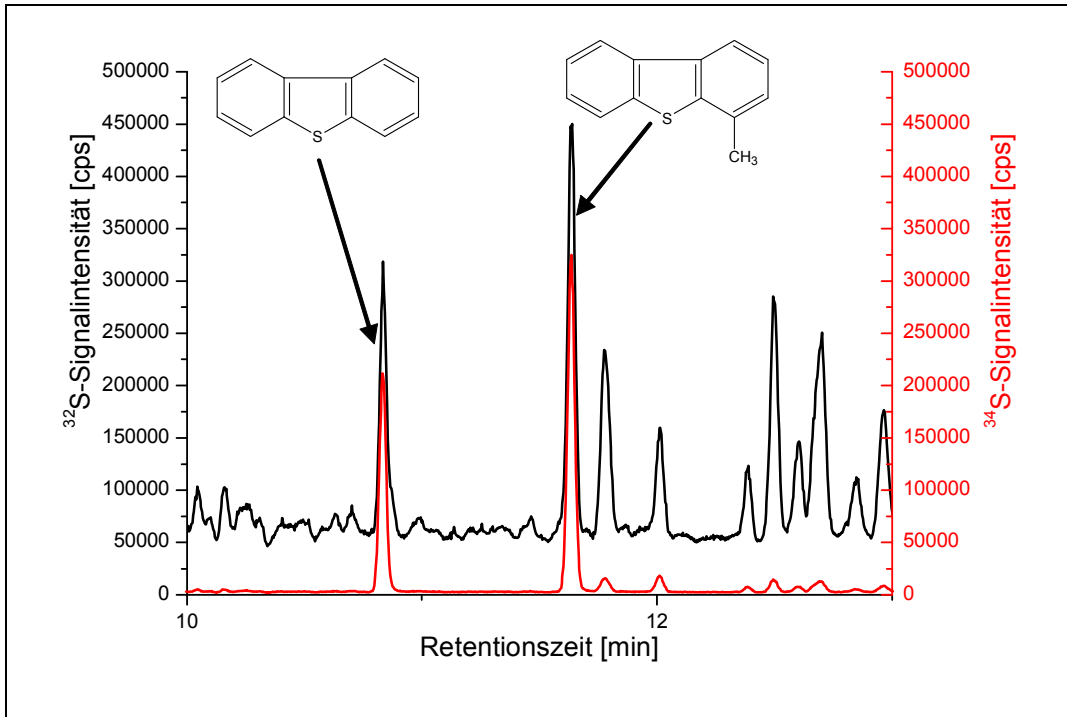


Abbildung 71: Heizöl (Gesamtschwefelgehalt nach [190]:  $1500 \pm 50 \mu\text{g S/g}$ )

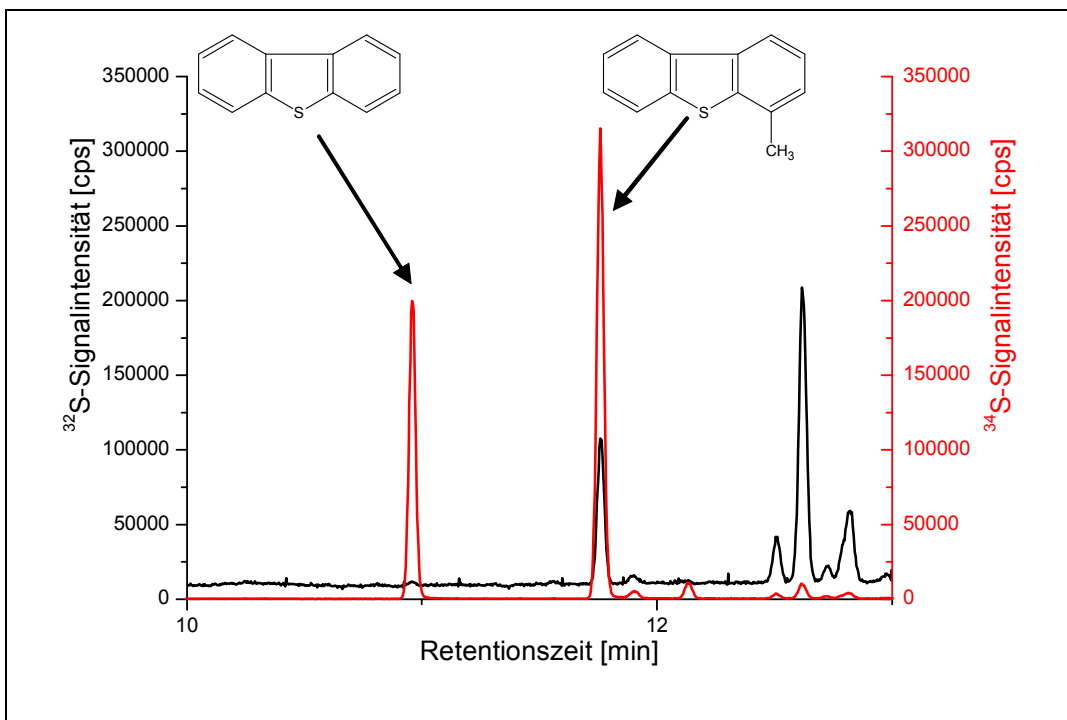


Abbildung 72: BRC672 (Vakuumgasöl, zertifizierter Gesamtschwefelgehalt:  $203 \pm 6 \mu\text{g S/g}$ )

## Experimenteller Teil

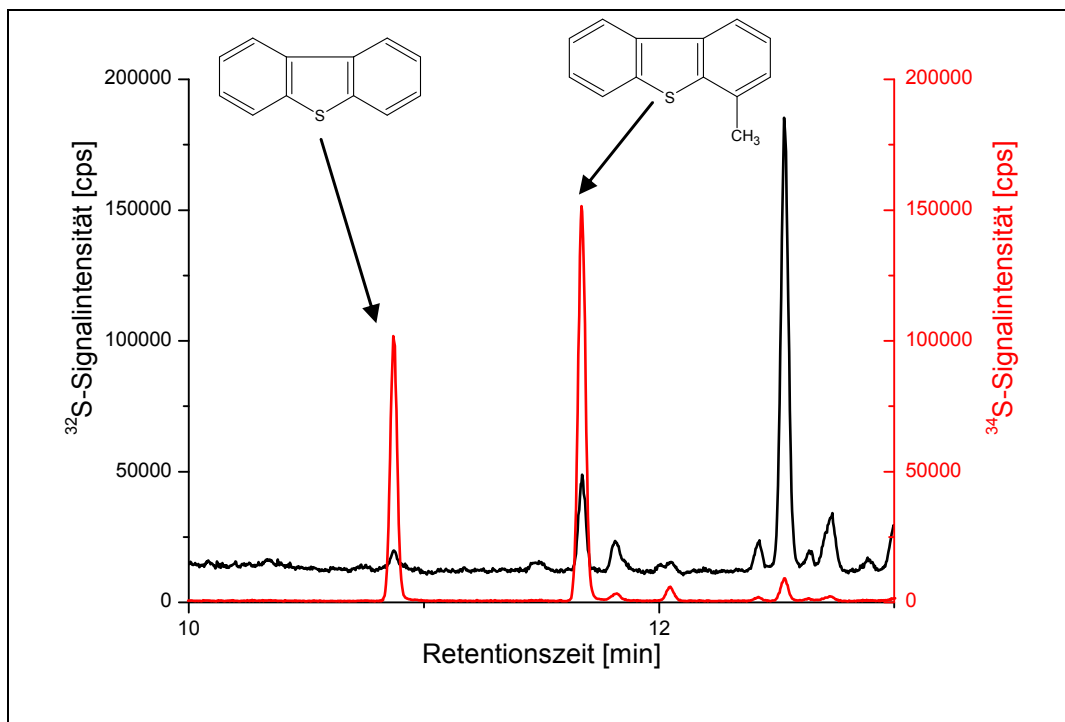


Abbildung 73: Kraftfahrzeugdiesel (Gesamtschwefelgehalt nach [190]:  $180 \pm 5 \mu\text{g S/g}$ )

Tabelle 18: Ergebnisse der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MS/MS von Dibenzothiophen und 4-Methyldibenzothiophen in Gas-, Diesel- und Heizöl

	$\mu\text{g Verbindung/g}$	$\mu\text{g S/g}$ in entsprechender Spezies
<b>BCR 107 (Vakuumgasöl)</b>		
Dibenzothiophen	$1207 \pm 23$	$210 \pm 4$
4-Methyldibenzothiophen	$2221 \pm 93$	$359 \pm 15$
<b>BCR 672 (Vakuumgasöl)</b>		
Dibenzothiophen	NWG	NWG
4-Methyldibenzothiophen	$76,6 \pm 1,4$	$13,3 \pm 0,3$
<b>Heizöl</b>		
Dibenzothiophen	$166,7 \pm 5$	$29,0 \pm 0,8$
4-Methyldibenzothiophen	$289,3 \pm 10$	$46,8 \pm 1,6$
<b>Kraftfahrzeugdiesel</b>		
Dibenzothiophen	$2,76 \pm 0,40$	$0,48 \pm 0,07$
4-Methyldibenzothiophen	$16,4 \pm 0,6$	$2,65 \pm 0,10$

Der Wert für Dibenzothiophen kann geringe Mengen Naphtho[1,2-b]thiophen beinhalten (siehe *Abbildung 53*, S.87). Dieses war jedoch bei der GC-EI-QIT-MS/MS nicht nachweisbar, wodurch die Menge als vernachlässigbar angenommen wurde.

### 3.2.5 Spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA

#### 3.2.5.1 Optimierung des Systems zur Spikezugabe

Um eine spezies-unspezifische MSIVA zu ermöglichen, muss der Indikator nach der chromatographischen Trennung mit einem konstanten Fluss dem Analyten zudosiert werden. Da der Indikatorfluss jeweils mit einem internen Standard neu bestimmt wird, muss dieser lediglich während des Zeitraums eines Chromatogramms konstant sein. Für die molare Masse des Schwefels wurde jeweils der IUPAC-Mittelwert angenommen, da mögliche Isotopenvariationen des Schwefels in den Proben aus den in Kapitel 3.2.4 aufgeführten Gründen nicht eingerechnet wurden.

Der in der Druckgasflasche enthaltene isopenangereicherte Indikator (siehe Kapitel 3.2.3.2.1) wird mit einem zweistufigen Druckminderer und einem elektronischen Flussregler (MKS PR 4000, MKS Instruments Wilmington/USA) über eine Sulfinert-Kapillare dem Zerstäubergasfluss des ICP-Q-MS zugesetzt. Mit Hilfe des elektronischen Flussreglers kann der Indikatorfluss genau geregelt werden, wobei die Flussrate hierbei ca. 1 mL/min beträgt. Die Sulfinert-Kapillare wird durch ein Septum in eine Glaskammer geführt, durch welche das Zerstäubergas mit einer Flussrate von ca. 1,25 L/min fließt. Die Kapillare wird hierbei so angeordnet, dass sie zentriert in Flussrichtung des Zerstäubergases sitzt. Die Anordnung der Komponenten ist in *Abbildung 74* wiedergegeben. Nach einer Stabilisierungszeit von ca. 40-50 min wird mit diesem System ein konstanter Indikatorfluss erreicht. Die anfangs noch sehr hohe Signalintensität bei der Massenzahl 32 wurde durch im System befindlichen Sauerstoff verursacht.

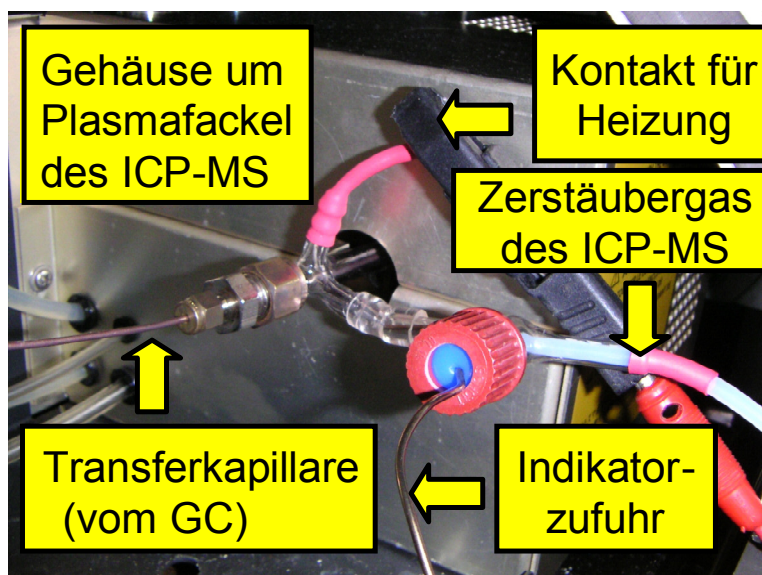


Abbildung 74: Übersicht des Indikatorzufuhrsystems

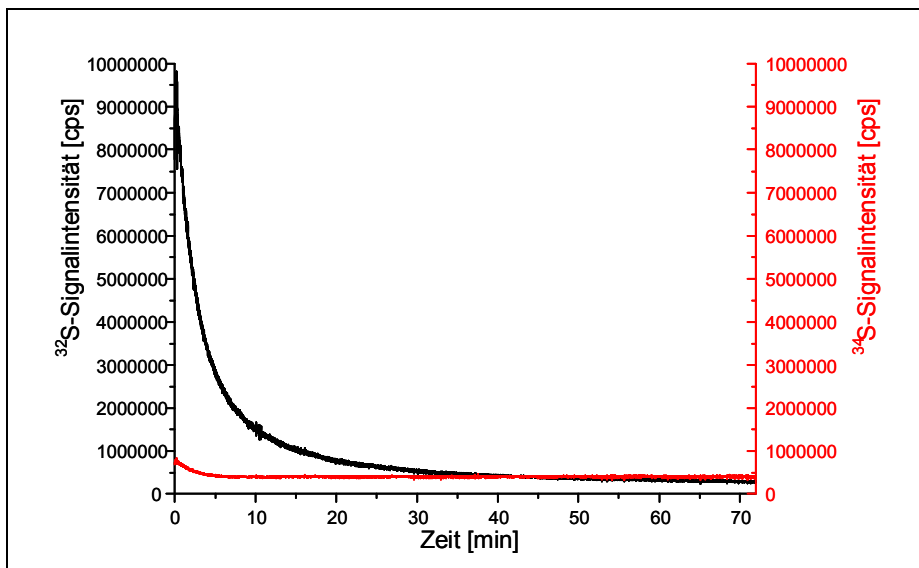


Abbildung 75: Stabilisierung des Indikatorflusses nach Inbetriebnahme des Systems

Nach der Optimierung des Systems wurde die Wiederfindung verschiedener Schwefelspezies mit Hilfe eines angesetzten Mischstandards überprüft. Hierzu wurde eine der Spezies dieses Mischstandards (2-Methylthiophen) als Bezugspunkt verwendet. Aus dem relativen Flächenverhältnis zu dieser Bezugssubstanz bekannten Gehalts konnte so nach Gl.(19), S.65, der Gehalt der einzelnen Spezies und somit auch die Wiederfindungsrate bestimmt werden. In den *Abbildungen 76* und *77* sind die zugehörigen Signalintensitäts- bzw. Massenflusschromatogramme gezeigt.

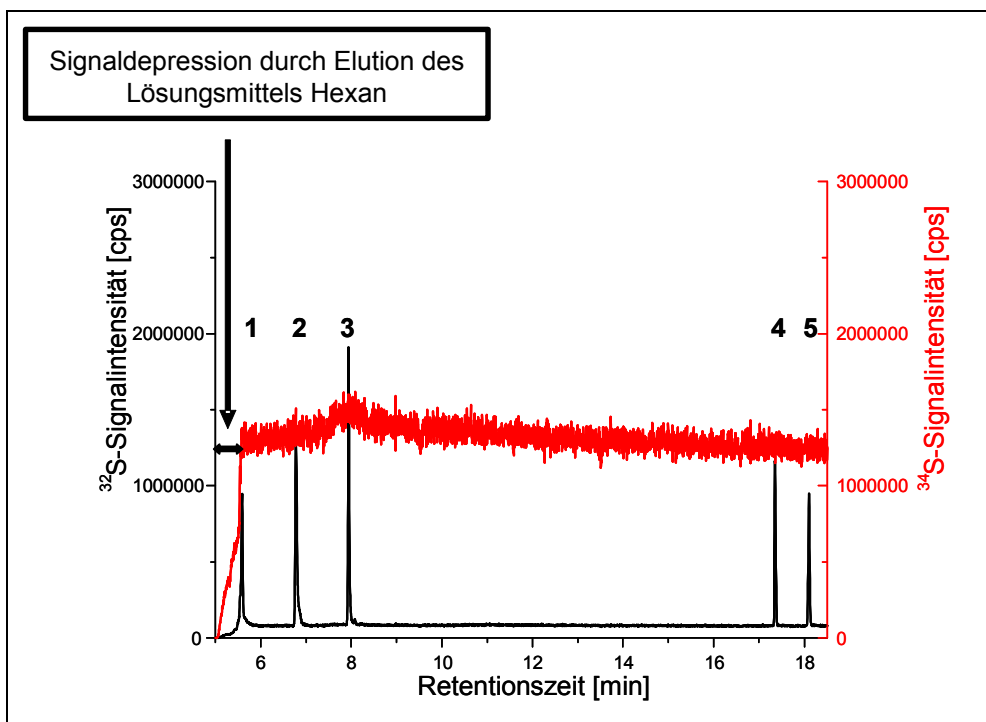


Abbildung 76: Signalintensitätschromatogramm der fünf Schwefelspezies des Mischstandards

## Experimenteller Teil

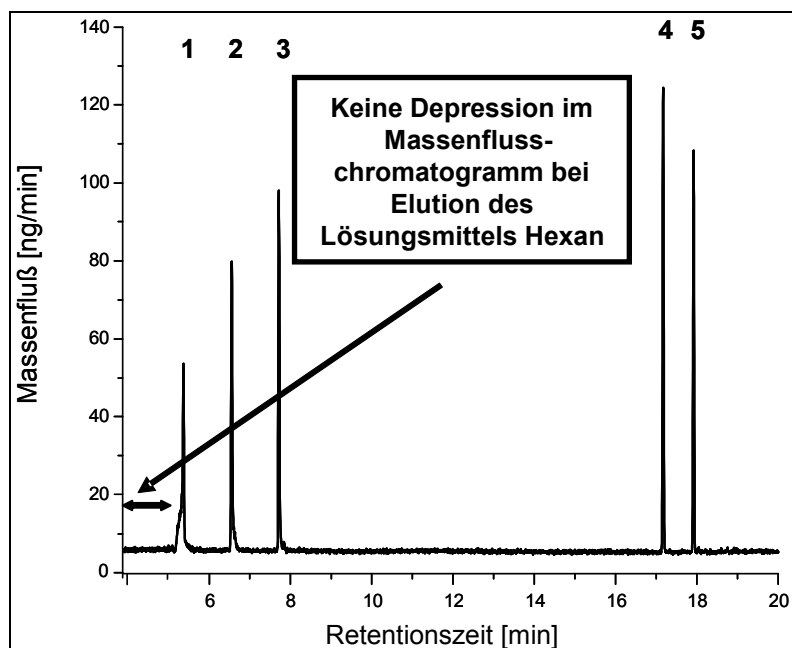


Abbildung 77: Massenflusschromatogramm der fünf Schwefelspezies

Das verwendete GC-Temperaturprogramm ist in *Tabelle 19* wiedergegeben und die bestimmten Wiederfindungsraten sind in *Tabelle 20* aufgeführt.

*Tabelle 19: Temperaturprogramm Wiederfindungsratenbestimmung*

Probe	Temperaturprogramm
Standard (Wiederfindung)	40 °C (1min) → 300°C (15 °C/min, 2 min)

*Tabelle 20: Wiederfindungsraten der Schwefelspezies*

	Wiederfindung [%]	Menge pro Injektion (ng)
2-Methylthiophen (2) (Bezugssubstanz)	100,0	2.83
2-Ethylthiophen (3)	101,6 ± 1,5	3.15
Dibenzothiophen (4)	100,1 ± 6,4	3.16
4-Methyldibenzothiophen (5)	95,4 ± 5,6	2.95
Thiophen (1)	100,2 ± 1,3	3.30

Es wurden innerhalb der Fehlergrenzen nahezu vollständige Wiederfindungen festgestellt. Die etwas erniedrigte durchschnittliche Wiederfindungsrate von 4-Methyldibenzothiophen kann durch den verringerten Reinheitsgrad der „Reinsubstanz“ erklärt werden (> 96 %, vergleiche *Tabelle 7*, S. 68).

Der Vergleich zwischen den *Abbildungen 76* und *77* zeigt auch, dass mögliche Veränderungen der Geräteempfindlichkeit sich nicht auf den berechneten Massenfluss



auswirken. Dies ist besonders beim Vergleich des Massenflusschromatogramms mit dem Signalintensitätschromatogramm im Retentionszeitbereich der Elution des Lösungsmittels n-Hexan zu erkennen. Die Basislinie des Massenflusschromatogramms bleibt trotz der Signaldepression beim Signalintensitätschromatogramm im entsprechenden Retentionszeitbereich konstant.

### 3.2.5.2 Spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA von Referenzmaterialien und Realproben

Fast alle in Kapitel 3.2.4.2 und Kapitel 3.2.4.3 untersuchten Proben und Referenzmaterialien wurden in dieser Arbeit auch mit der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA untersucht. Der Zuordnung der Schwefelspezies in den nachfolgenden *Tabellen 22-29 (S.124-131)* beruht auf umfangreichen GC-EI-QIT-MS-Untersuchungen und Aufstockexperimenten zur Schwefelspeziesidentifikation (siehe Kapitel 3.2.2.1 und 3.2.2.2).

Die einzelnen Proben wurden in 2 mL Vials mit Septum (Teflon/Silikon) eingewogen und mit einer nicht in der Probe enthaltenen Schwefelverbindung als interner Standard versetzt. Mit diesem internen Standard kann sehr einfach sowohl die Menge der verschiedenen Spezies, als auch der Indikatorfluss bestimmt werden (siehe auch Gl.(19), S.65 und Gl.(22), S.66). Durch Integration über den gesamten Elutionsbereich der Probe kann neben dem Gehalt der einzelnen Spezies außerdem der Gesamtschwefelgehalt der Probe berechnet werden. Die jeweiligen Splitverhältnisse und Temperaturprogramme wurden der jeweiligen Probe angepasst. Es wurden jeweils drei Einwaagen dreimal injiziert (Injektionsvolumen 1µL, Split der Probe angepasst), die jeweiligen Massenflussdiagramme mit dem Kalkulationsprogramm Origin erstellt und durch anschließende Integration die Substanzmengen bestimmt. Eine Aufstellung der zur Analyse der verschiedenen Proben verwendeten individuellen GC-Temperaturprogramme enthält *Tabelle 21*.

*Tabelle 21: GC-Temperaturprogramme zur spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA*

Probe	Temperaturprogramm
SRM-2296	50 °C (2 min) → 250°C (20 °C/min, 4 min)
EF-211	40 °C (2 min) → 180 °C (6 °C/min) → 340 °C (30 °C/min, 4 min)
EF-213	40 °C (2 min) → 180 °C (6 °C/min, 4 min)
Rohbenzin/Naphtha	40 °C → 60 °C (6 °C/min, 1 min) → 240 °C (7 °C/min) → 300 °C (20 °C/min, 4 min)
BCR107/BCR672/Heizöl/Kraftfahrzeugdiesel	50 °C (2 min) → 150 °C (20 °C/min, 2 min) → 320 °C (8 °C/min, 4 min)

## Experimenteller Teil

Die Analyse einer Probe mit der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MS/MS sei beispielhaft am Referenzmaterial BCR107 (Vakuumgasöl) mit einem zertifizierten Gesamtschwefelgehalt von 10400 µg S/g dargestellt. In *Abbildung 78* ist das gemessene  $^{32}\text{S}$ - und  $^{34}\text{S}$ -Intensitätschromatogramm wiedergegeben. Hieraus wurde dann nach Gl.(15), S.64, das entsprechende Massenflussdiagramm erstellt (*Abbildung 79*).

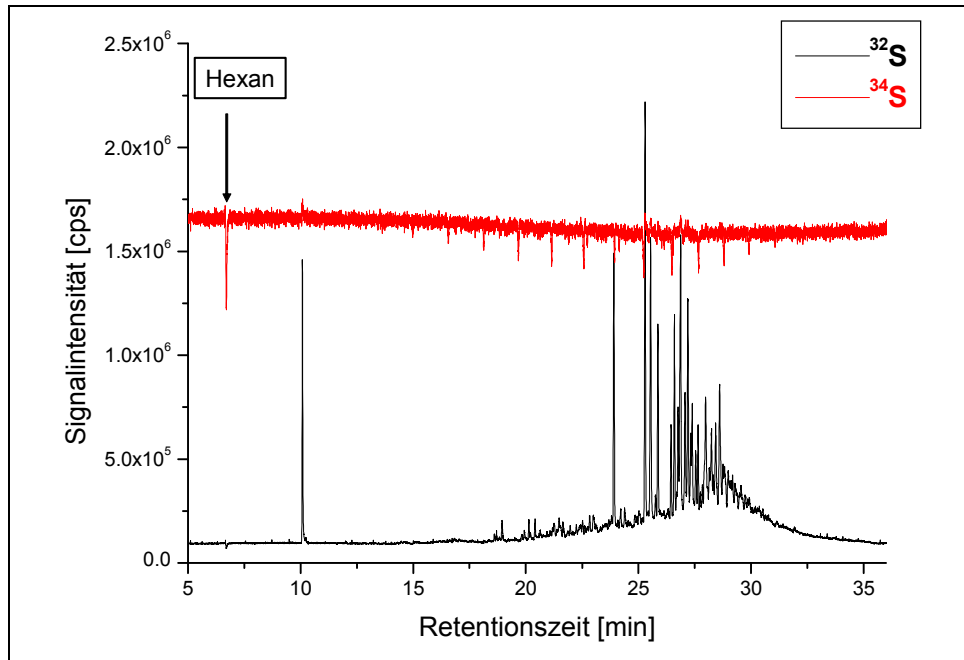


Abbildung 78: Signalintensitätschromatogramm BCR107

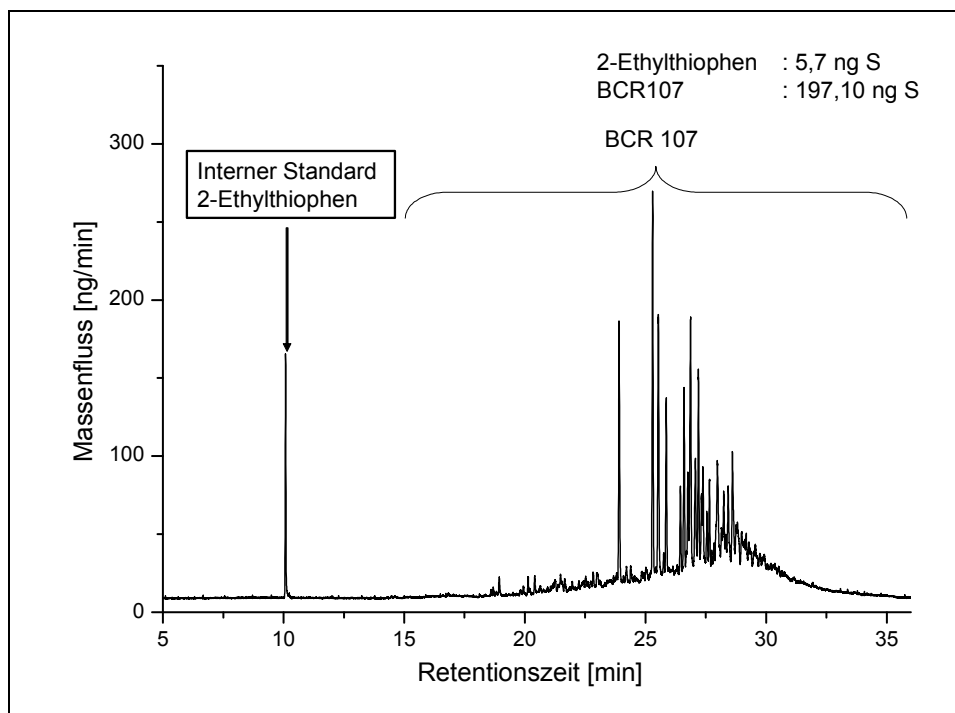
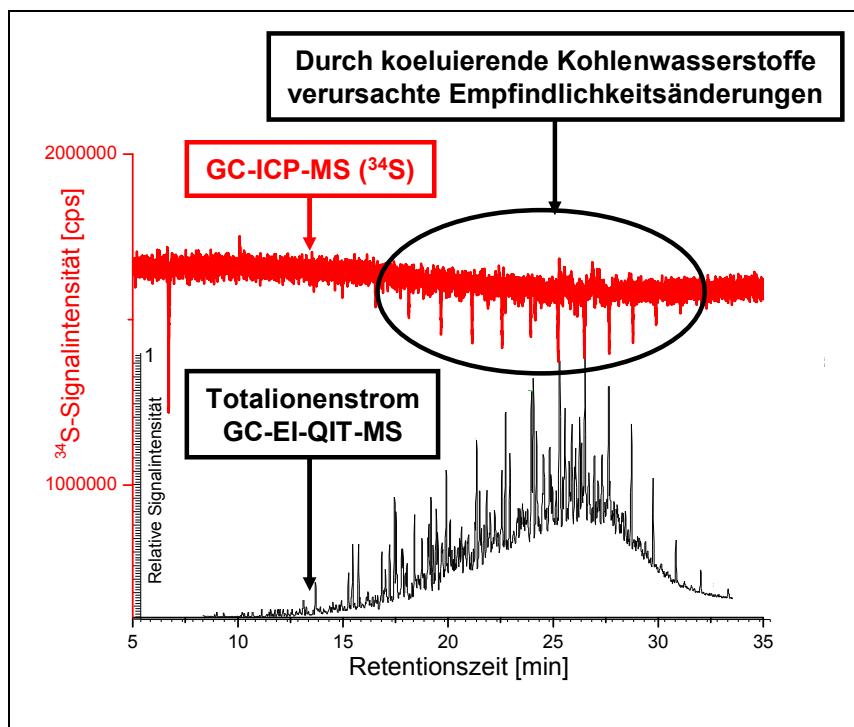


Abbildung 79: Massenflusschromatogramm BCR107

## Experimenteller Teil

Vergleicht man nun das Massenflusschromatogramm mit dem Chromatogramm der Signalintensitäten zeigt sich wie schon bei der Wiederfindungsratenbestimmung, dass sich die Empfindlichkeitsänderung durch das eluierende Hexan nicht auf das aus dem Isotopenverhältnis  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  errechnete Massenflusschromatogramm auswirkt. Im entsprechenden Retentionszeitbereich zeigt das Massenflusschromatogramm einen konstanten Massenfluss.

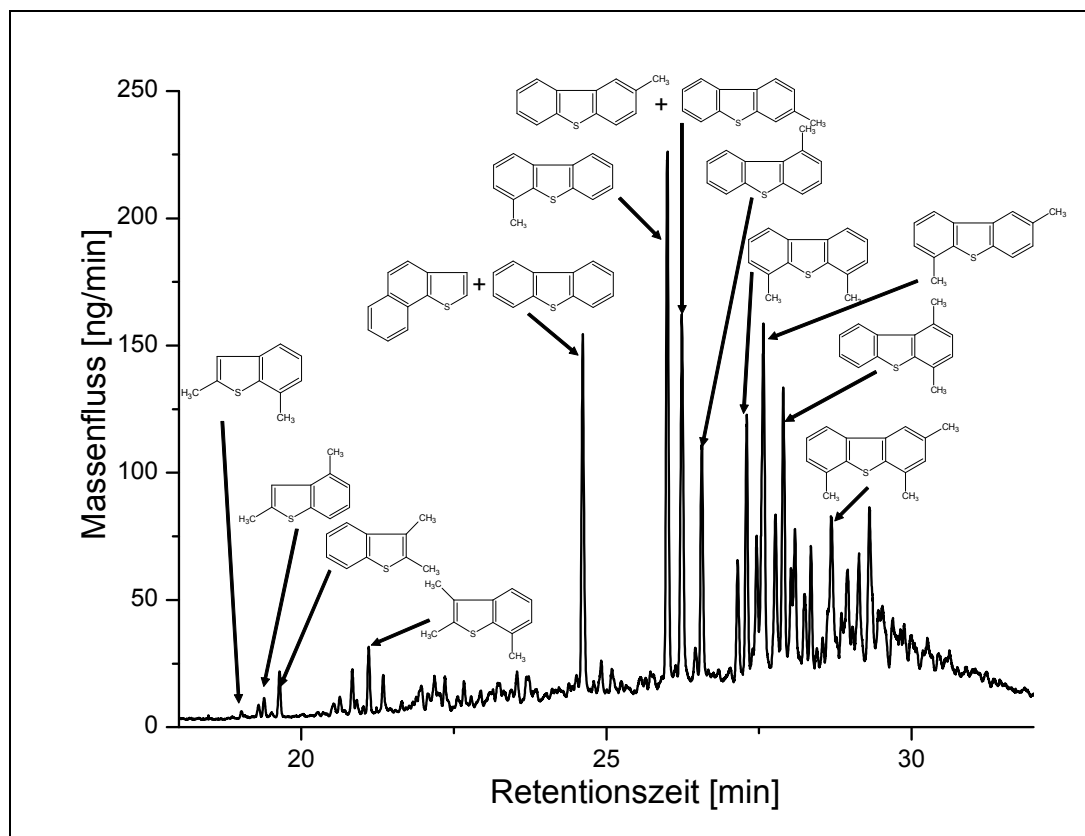
Eine genauere Untersuchung der Empfindlichkeitsänderungen des ICP-Q-MS in den Signalintensitätschromatogrammen zeigte, dass diese vorwiegend von koeluiierenden Kohlenwasserstoffen der Probe und dem verwendeten Lösungsmittel n-Hexan verursacht werden. In *Abbildung 80* ist der Totalionenstrom einer GC-EI-MS Analyse der  $^{34}\text{S}$ -Signalintensität einer spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSVA gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass bei Elution von Hauptfraktionen der Probe Empfindlichkeitsänderungen im GC-ICP-Q-MS Chromatogramm zu beobachten sind. Es zeigt sich aber auch, dass diese Matrixeffekte durch koeluiierende Kohlenwasserstoffe keinen Einfluss auf das Analyseergebnis der GC-ICP-Q-MSIVA-Methoden haben. Eine Quantifizierung über die Signalintensitäten der GC-ICP-Q-MS-Messung würde hingegen maßgeblich beeinflusst. Siehe hierzu auch die Diskussion des Einflusses der Matrixeffekte durch koeluiierende Kohlenwasserstoffe auf das Analyseergebnis der GC-ICP-Q-MSIVA-Methoden in Kapitel 4.1.2.2.



*Abbildung 80: Gegenüberstellung des Chromatogramms des Totalionenstromes einer GC-EI-MS Analyse mit einem entsprechenden  $^{34}\text{S}$ -Signalintensitätschromatogramm einer spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA von BCR107*

## Experimenteller Teil

Mit Hilfe der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA war eine quantitative Speziesanalyse des Referenzmaterials BCR107 möglich. Darüber hinaus wurde der Gesamtschwefelgehalt der Probe durch Integration über den Elutionsbereich aller Schwefelspezies bestimmt. Hierbei musste die Veränderung der Basislinie durch das mit der Temperatur steigende Säulenbluten (siehe auch Kapitel 3.2.1.2) korrigiert werden. Die Korrektur erfolgte durch Anpassung der Basislinie über ein vorher ohne Injektion einer Probe aufgenommenes Chromatogramm. In *Tabelle 22* sind die Ergebnisse der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA von BCR 107 zusammengefasst. In *Abbildung 81* ist die Zuordnung der analysierten Schwefelspezies im Massenflusschromatogramm dargestellt, die aus der Identifizierung mittels GC-EI-QIT-MS (Kapitel 3.2.2.2) und aus den Aufstockexperimenten mit Standards (Kapitel 3.2.2.1) erfolgte. Die Nummerierung möglicher Substitutionsstellen an Thiophen, Benzothiophen und Dibenzothiophen ist, um die Zuordnung zwischen Namen und Struktur zu erleichtern, in *Abbildung 82* dargestellt.



*Abbildung 81: Zuordnung der mit der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA quantifizierten Spezies im Massenflussdiagramm des Vakuumgasöls BCR107*

## Experimenteller Teil

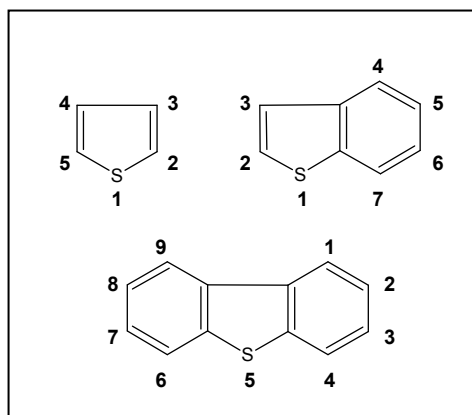


Abbildung 82: Nummerierung möglicher Substitutionsstellen an den Thiophen-, Benzothiophen- und Dibenzothiophengrundkörpern

Tabelle 22: Ergebnisse der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA des Vakuumgasöls BCR 107

Spezies	$\mu\text{g Spezies/g}$	Entsprechende $\mu\text{g S/g}$
2,7-Dimethylbenzothiophen	$47,0 \pm 2,3$	$10,1 \pm 0,5$
2,4-Dimethylbenzothiophen	$80,6 \pm 2,6$	$17,3 \pm 0,7$
2,3-Dimethylbenzothiophen	$244 \pm 4$	$52,5 \pm 0,8$
2,4,7-Trimethylbenzothiophen	$434 \pm 13$	$85,3 \pm 2,6$
Dibenzothiophen (+Naphto[1,2-b]thiophen)	$1300 \pm 52$	$226 \pm 9$
4-Methyldibenzothiophen	$2239 \pm 87$	$362 \pm 14$
2- und 3- Metyldibenzothiophen	$1986 \pm 68$	$321 \pm 11$
1-Methyldibenzothiophen	$1108 \pm 43$	$179 \pm 7$
4,6-Dimethyldibenzothiophen	$1172 \pm 40$	$177 \pm 6$
1,4-Dimethyldibenzothiophen	$1504 \pm 39$	$227 \pm 6$
2,4,6-Trimethyldibenzothiophen	$1306 \pm 42$	$185 \pm 6$
		Spezies-unspezifische
Gesamtschwefelgehalt	Zertifiziert	GC-ICP-Q-MSIVA
	$10400 \pm 150$	$10501 \pm 67$

Der Gehalt an 2,6-Dimethyldibenzothiophen konnte leider nicht bestimmt werden, da der Substanzpeak nicht ausreichend chromatographisch aufgelöst werden konnte.

Um die Richtigkeit der mit der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA erhaltenen Ergebnisse weiter zu überprüfen, wurde das Referenzmaterial SRM-2296 (synthetisches Benzin) analysiert, bei welchem neben dem Gesamtschwefelgehalt auch der Gehalt dreier Schwefelspezies zertifiziert ist. In *Abbildung 83* ist das Massenflusschromatogramm von

## Experimenteller Teil

SRM 2296 dargestellt und in *Tabelle 23* sind die erhaltenen den zertifizierten Werten gegenübergestellt. In Zertifikaten, welche vor dem 05.01.2007 ausgestellt worden sind, sind die Werte für Benzothiophen und 3-Methylthiophen vertauscht. Diese Vertauschung wurde durch die Analysen dieser Arbeit festgestellt und die Analyseergebnisse an das National Institute of Standards and Technology (NIST) übermittelt. Auf diesen Hinweis hin wurde das Zertifikat korrigiert.

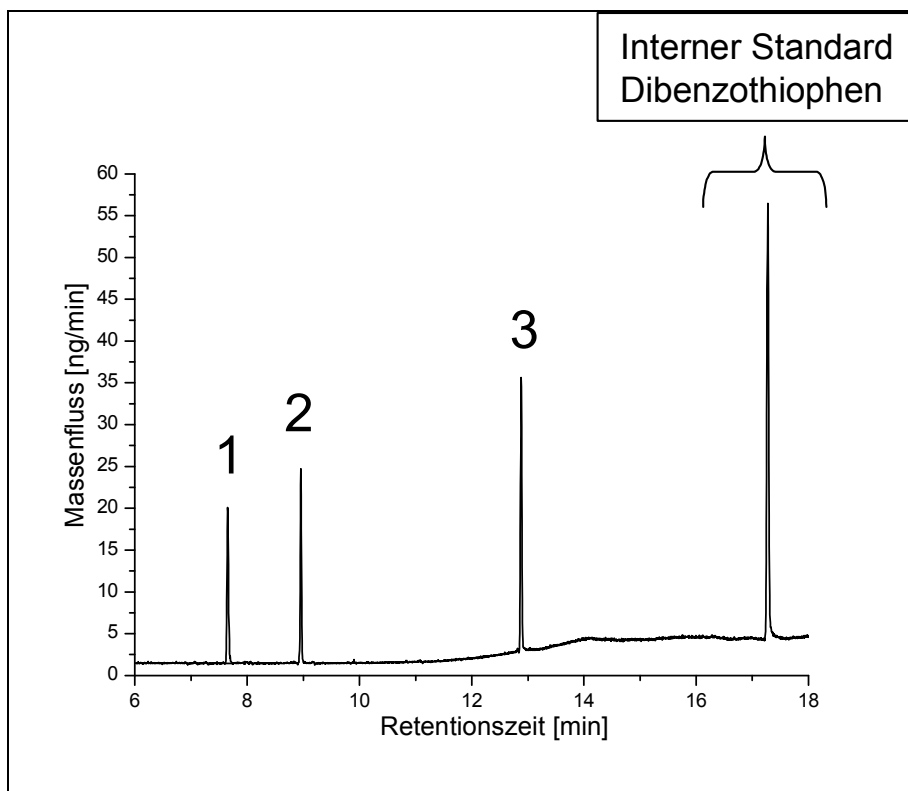


Abbildung 83: Massenflusschromatogramm SRM 2296

Tabelle 23: Ergebnisse der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA von SRM 2296

Spezies	Zertifizierter Wert [ $\mu\text{g/g}$ ]	Spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA [ $\mu\text{g/g}$ ]
Thiophen (1)	$31 \pm 1$	$31,2 \pm 0,3$
3-Methylthiophen (2)	$36 \pm 1$	$35,9 \pm 0,6$
Benzothiophen (3)	$69 \pm 1$	$69,0 \pm 0,4$
Gesamtschwefelgehalt	$40,0 \pm 0,4$	$40,1 \pm 0,7$

In den *Abbildungen 84-89* sind die Chromatogramme der restlichen mit der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA analysierten Proben dargestellt, wobei der Gehalt der verschiedenen Spezies und des Gesamtschwefelanteils in den *Tabellen 24-29* aufgelistet sind. Es wurde jeweils eine nicht koeluiierende Schwefelverbindung als interner Standard

## Experimenteller Teil

zugesetzt. Eine Ausnahme stellt die Analyse von EF-211 dar. In diesem Fall konnte keine geeignete Verbindung zum Zusetzen gefunden werden, weshalb als interner Standard das zuvor mit der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MS/MS quantifizierte Thiophen (siehe Kapitel 3.2.4.2) verwendet wurde.

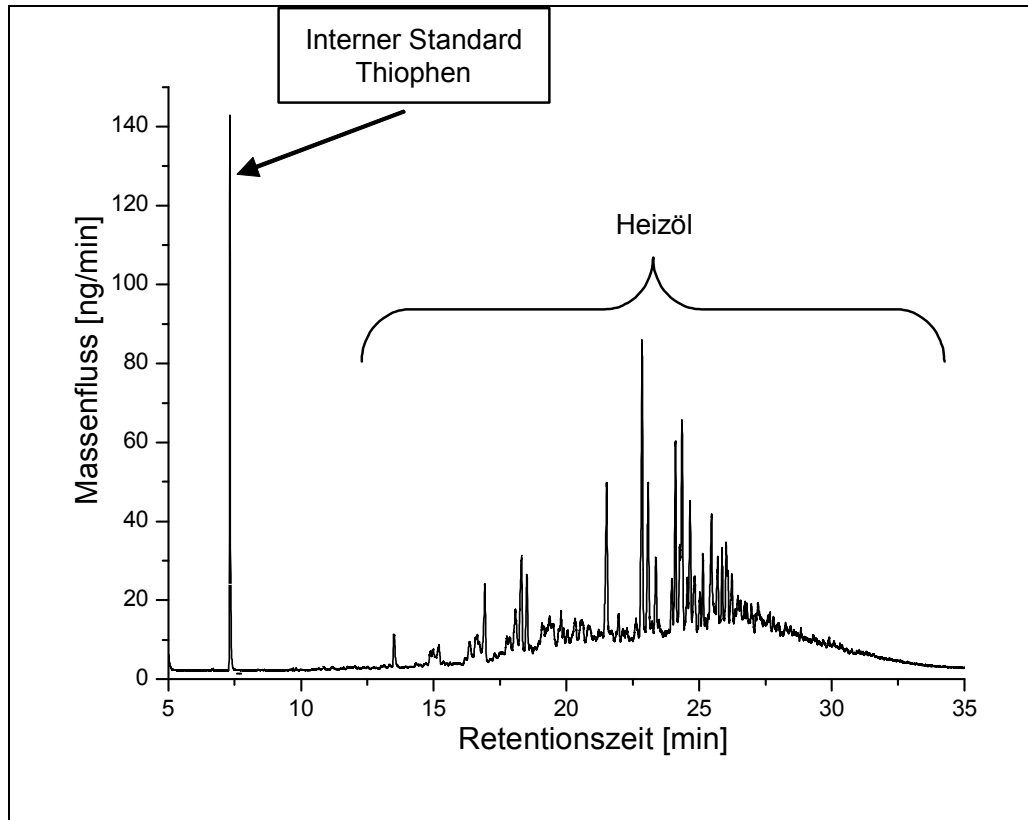


Abbildung 84: Massenflussschromatogramm Heizöl

Tabelle 24: Ergebnisse der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MS/MS von Heizöl

Spezies	$\mu\text{g Spezies/g}$	Entsprechende $\mu\text{g S/g}$
Benzothiophen	$28,6 \pm 1,1$	$7,58 \pm 0,30$
Methylbenzothiophene	$64 \pm 3$	$15,2 \pm 0,7$
Dimethyl- oder Ethylbenzothiophene	$213 \pm 7$	$45,8 \pm 1,6$
Benzothiophene + $\text{C}_3\text{H}_6$	$288 \pm 8$	$56,6 \pm 1,6$
Dibenzothiophen (+Naphto[1,2-b]thiophen)	$167 \pm 5$	$29,0 \pm 0,9$
4-Methyldibenzothiophen	$288 \pm 9$	$46,6 \pm 1,4$
2- und 3- Methyldibenzothiophen	$174 \pm 5$	$28,1 \pm 0,8$
1-Methyldibenzothiophen	$89 \pm 3$	$14,4 \pm 0,5$
4,6-Dimethyldibenzothiophen	$203 \pm 6$	$30,7 \pm 0,9$
1,4-Dimethyldibenzothiophen	$141 \pm 4$	$21,3 \pm 0,6$
2,4,6-Trimethyldibenzothiophen	$143 \pm 5$	$20,3 \pm 0,7$
Gesamtschwefelgehalt	-	$1575 \pm 65$

## Experimenteller Teil

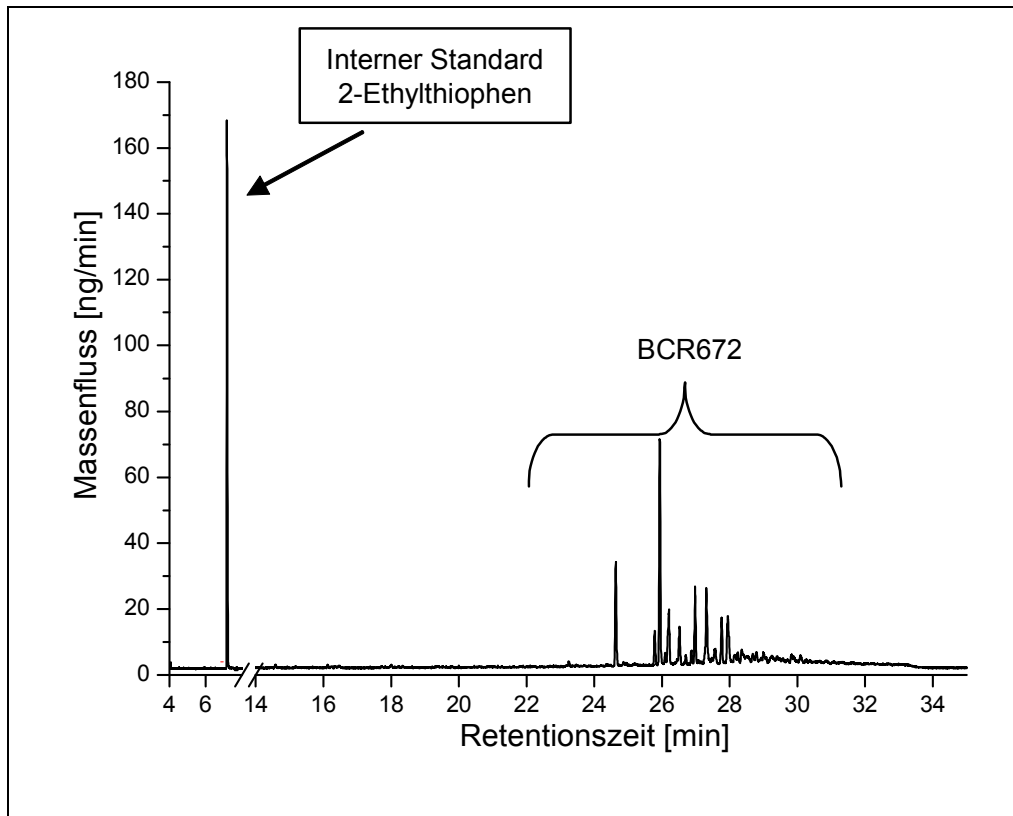


Abbildung 85: Massenflusschromatogramm des Vakuumgasöls BCR 672

Tabelle 25: Ergebnisse der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MS/MS des Vakuumgasöls BCR672

Spezies	$\mu\text{g Spezies /g}$	Entsprechende $\mu\text{g S/g}$
Monomethylbenzothiophene	$4,7 \pm 0,4$	$1,12 \pm 0,09$
4-Methyldibenzothiophen	$78,0 \pm 1,7$	$13,5 \pm 0,3$
2- und 3-Methyldibenzothiophen	$2,17 \pm 0,56$	$0,35 \pm 0,09$
4,6-Dimethyldibenzothiophen	$184 \pm 4$	$27,78 \pm 0,56$
1,4-Dimethyldibenzothiophen	$36,6 \pm 1,2$	$5,52 \pm 0,18$
2,4,6-Trimethyldibenzothiophen	$86,6 \pm 2,1$	$12,2 \pm 0,3$
Gesamtschwefelgehalt	-	$200 \pm 10$



## Experimenteller Teil

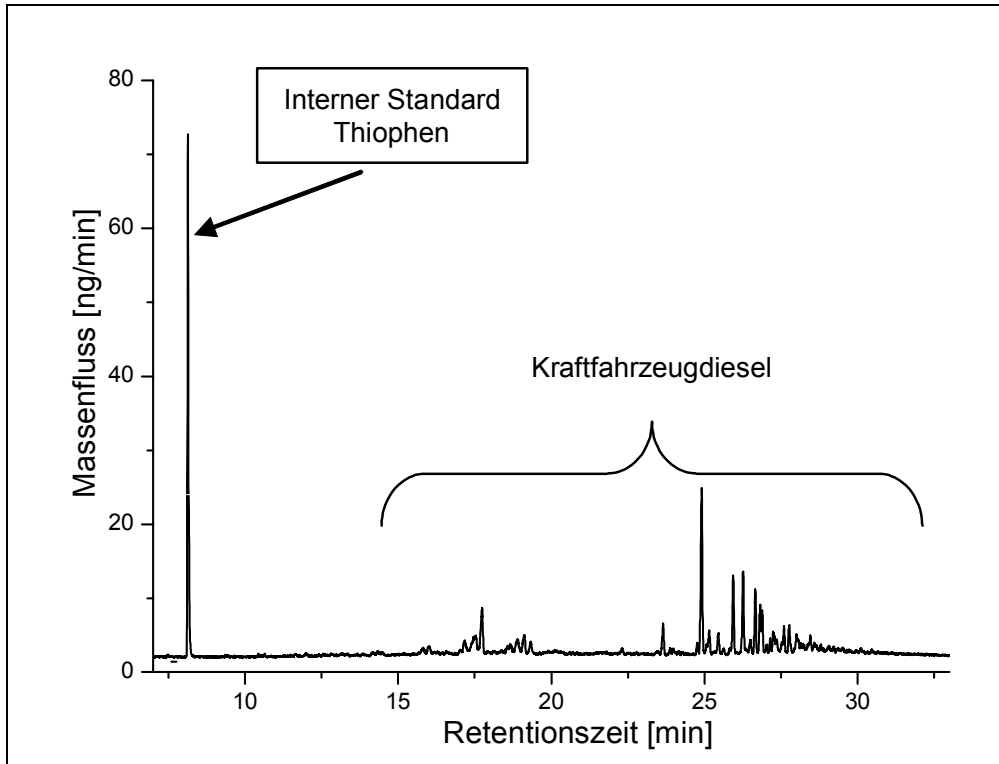


Abbildung 86: Massenflussschromatogramm Kraftfahrzeugdiesel

Tabelle 26: Ergebnisse der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MS/MS von Kraftfahrzeugdiesel

Spezies	$\mu\text{g Spezies /g}$	$\mu\text{g S/g}$
Monomethylbenzothiophene	$60,7 \pm 1,7$	$14,4 \pm 0,4$
Dimethyl- und Monoethyldibenzothiophene	$45,3 \pm 1,1$	$9,72 \pm 0,24$
Dibenzothiophen (+Naphto[1,2-b]thiophen)	$3,34 \pm 0,40$	$0,58 \pm 0,07$
4-Methyldibenzothiophen	$15,0 \pm 0,43$	$2,42 \pm 0,07$
2- und 3-Methyldibenzothiophen	$2,90 \pm 0,31$	$0,47 \pm 0,05$
1-Methyldibenzothiophen	$1,73 \pm 0,06$	$0,28 \pm 0,01$
4,6-Dimethyldibenzothiophen	$105 \pm 3$	$15,92 \pm 0,51$
1,4-Dimethyldibenzothiophen	$13,1 \pm 0,26$	$1,97 \pm 0,04$
2,4,6-Trimethyldibenzothiophen	$51,8 \pm 0,7$	$7,34 \pm 0,1$
Gesamtschwefelgehalt	-	$185 \pm 8$

## Experimenteller Teil

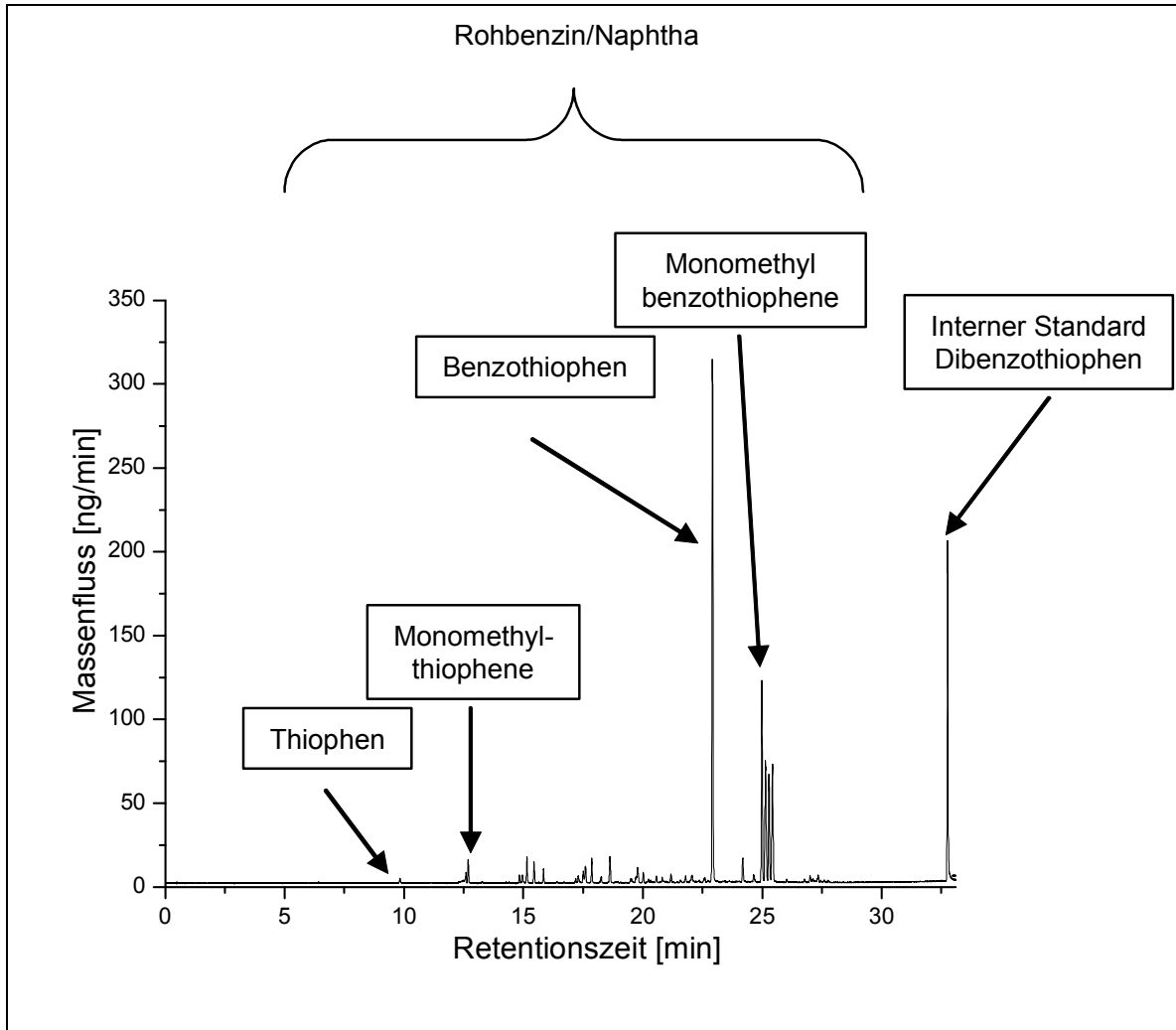


Abbildung 87: Massenflusschromatogramm Rohbenzin/Naphtha

Tabelle 27: Ergebnisse der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MS/MS von Rohbenzin / Naphtha

Spezies	$\mu\text{g Spezies /g}$	Entsprechende $\mu\text{g S/g}$
Thiophen	$8,09 \pm 0,18$	$3,08 \pm 0,07$
Monomethylthiophene	$56,7 \pm 3,7$	$18,5 \pm 1,2$
Benzothiophen	$1059 \pm 8$	$280 \pm 2$
Monomethylbenzothiophene	$1384 \pm 21$	$328 \pm 5$
Gesamtschwefelgehalt		$914 \pm 20$

## Experimenteller Teil

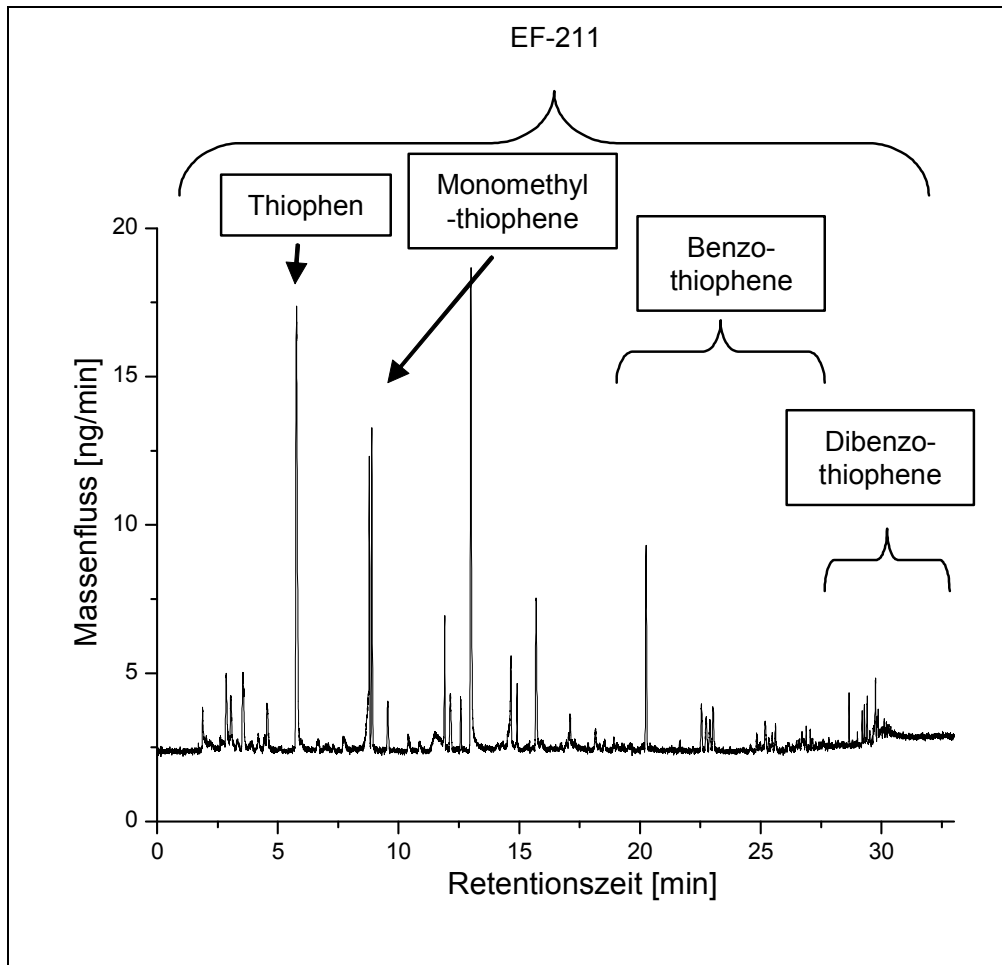


Abbildung 88: Massenflussschromatogramm des Benzins EF-211

Tabelle 28: Ergebnisse der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA des Benzins EF-211

Spezies	$\mu\text{g Spezies /g}$	Entsprechende $\mu\text{g S/g}$
Monomethylthiophene	$14,6 \pm 0,07$	$4,77 \pm 0,07$
Benzothiophen	$6,28 \pm 0,15$	$1,66 \pm 0,04$
Monomethylbenzothiophene	$7,04 \pm 0,33$	$1,67 \pm 0,08$
Dibenzothiophen (+Naphto[1,2-b]thiophen)	$1,44 \pm 0,15$	$0,25 \pm 0,02$
4-Methyldibenzothiophen	$0,87 \pm 0,06$	$0,14 \pm 0,01$
2- und 3- Methyldibenzothiophen	$1,11 \pm 0,06$	$0,18 \pm 0,01$
1-Methyldibenzothiophen	$1,67 \pm 0,06$	$0,27 \pm 0,01$
Gesamtschwefelgehalt	-	$46,2 \pm 2,1$

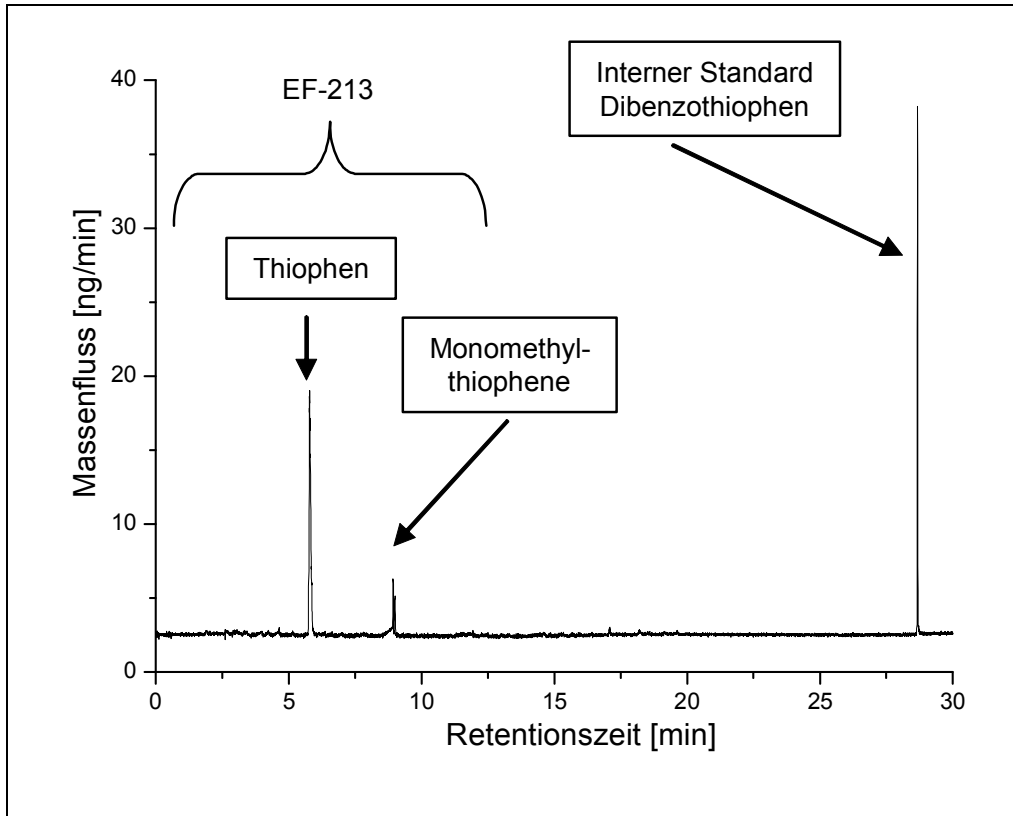


Abbildung 89: Massenflussschromatogramm des „schwefelfreien“ Benzins EF-213

Tabelle 29: Ergebnisse der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MS/MS von des „schwefelfreien“ EF-213

Spezies	$\mu\text{g Spezies /g}$	Entsprechende $\mu\text{g S/g}$
Thiophen	$17,4 \pm 0,3$	$6,62 \pm 0,12$
Monomethylthiophene	$4,07 \pm 0,27$	$1,33 \pm 0,09$
Gesamtschwefelgehalt	-	$9,50 \pm 0,04$

### 3.2.6 Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung

Eine Gesamtschwefelbestimmung mit der in Kapitel 3.2.5 vorgestellten speziesunspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA ist generell möglich. Eine schnelle Routineanalytik ist jedoch, z. B. zur Prozesskontrolle in einer Raffinerie, aufgrund der relativ langen Wartezeit zwischen den einzelnen Analysen (Abkühlen und Aufheizen des Ofens sowie chromatographischer Trennung) mit dieser Methode nur eingeschränkt durchführbar.

Um eine zuverlässige und vor allem schnelle Gesamtschwefelanalyse zu ermöglichen, wurde ein neues System zur Probenzuführung von flüchtigen Proben entwickelt. Mit diesem System werden 0,1 µL der isotonenverdünnten Probe (Indikator:  $^{34}\text{S}$ -angereichertes Dibenzothiophen in Hexan) im Injektorblock eines Gaschromatographen verdampft und in einem starken Heliumstrom (55 mL/min) über eine Silikostahlkapillare (Restek Sulfinert, 0,51 mm Innendurchmesser) in das Plasma eingebracht. Die Silikostahlkapillare ist über ein kurzes Stück Stahlkapillare (Restek Sulfinert, 0,50 mm Außendurchmesser, 0,32 mm Innendurchmesser) mit dem Injektor verbunden. Die Gasdichtheit des Systems wird via Graphitferrules realisiert.

Um kalte Stellen zu vermeiden, sind der Injektor, der GC-Ofen und die Transferleitung auf 340 °C erhitzt. Der starke Heliumstrom und die hohe Temperatur sind notwendig, um eine chromatographische Auftrennung der isotonenverdünnten Probe auf dem Weg zum ICP-Q-MS zu vermeiden. *Abbildung 90* enthält eine Gesamtübersicht des neu entwickelten Systems.

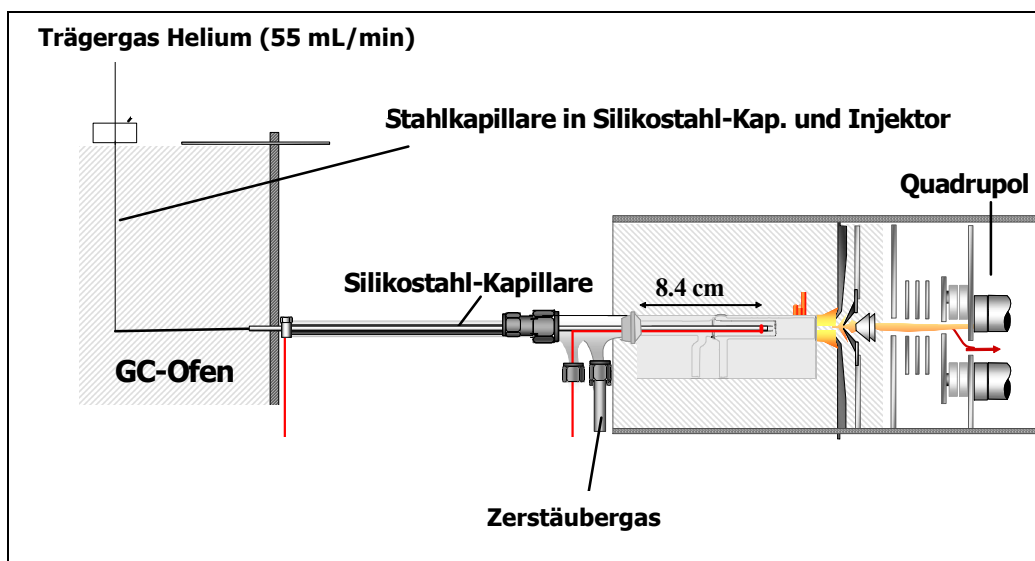


Abbildung 90: System zur Gesamtschwefelbestimmung nach elektrothermaler Verdampfung

## Experimenteller Teil

---

Das ICP-Q-MS (HP4500) wurde vor den Analysen analog den Beschreibungen in den Kapiteln 2.3.4.2 und 3.2.1.3 auf trockene Plasmabedingungen optimiert. Einzige Abweichung zu den dort angegebenen Werten ist die Verwendung einer höheren Plasmaleistung (900 W), da das Plasma aufgrund der Einbringung relativ großer Mengen organischer Substanz innerhalb kurzer Zeit bei niedrigeren Plasmaleistungen instabil wurde. Außerdem erwies sich eine etwas kürzere Integrationszeit (50 ms) als bei der kapillargaschromatographischen Trennung als vorteilhaft. Eventuell auftretende Kohlenstoffablagerungen an den Kones wurden zwischen den Analysen durch eine kurzzeitige (1-2 min), maximale Vergrößerung des Abstands zwischen Kones und Plasmafackel entfernt. Diese Abstandsvergrößerung bewirkt, dass Sauerstoff von außen in die Spitze des Plasmakegels eindringen kann und eventuelle Kohlenstoffablagerungen durch Oxidation entfernt werden.

Zur Injektion der Probe wurde eine gasdichte GC-Spritze mit einem Injektionsvolumen von 1 µL verwendet. Vor Aufnahme der Probe wurden ~0,4 µL Stickstoff in die Spritze aufgezogen, gefolgt von 0,1 µL Probe und weiteren 0,4 µL Stickstoff. Diese Sandwichtechnik bietet neben der Möglichkeit kleine Probenvolumen zu injizieren auch den Vorteil, dass die gesamte Probe sehr schnell fokussiert in den Injektor eingespritzt werden kann. Analyt/Indikator-Fraktionierungen durch vorzeitiges Verdampfen aus der Spritze in der Zeit zwischen dem Einstechen und der Injektion werden so vermieden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Spritze durch den der Probe nachfolgenden Stickstoff gereinigt wird. Die Wahrscheinlichkeit von Kontaminationen der Spritze wird somit deutlich verringert.

Bei Analyse der Proben wurde weiterhin festgestellt, dass es unabdingbar ist, Stickstoff anstatt Luft für die Sandwichtechnik zu verwenden. Bei Verwendung von Luft wurden stets erhöhte  $^{32}\text{S}$ -Signalintensitäten festgestellt, was auf die Molekülioninterferenz  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  zurückzuführen ist. Als Indikator wurde bei allen Analysen das  $^{34}\text{S}$ -angereicherte Dibenzothiophen in Hexan verwendet.

Am Beispiel der Analyse einer isotonenverdünnten Kraftfahrzeugdieselprobe sei der Ablauf illustriert. Von jeder Probe wurden drei unabhängige Isotonenverdünnungen durch entsprechende Einwaagen durchgeführt, welche jeweils sechsmal injiziert und analysiert wurden. In *Abbildung 91* sind 6 Injektionen einer isotonenverdünnten Kraftfahrzeugdieselprobe (je ~2 ng  $^{32}\text{S}$ ) dargestellt.

Bei jeder Injektion ergeben sich aufgrund des Eintrags größerer Mengen organischer Substanz während der Elution des Injektionspeaks starke, nicht reproduzierbare Signalempfindlichkeitsänderungen des ICP-Q-MS. Dies führt dazu, dass bei dieser

## Experimenteller Teil

Analysenmethode die Signalintensitäten nicht reproduzierbar sind. Bildet man jedoch die Isotopenverhältnisse aus den Flächen der Signalintensitäten der einzelnen Injektionen so kann man feststellen, dass diese reproduzierbar sind. Dies wird aus *Tabelle 30* deutlich, in der die aus 6 Einzelinjektionen einer isotopenverdünnten Kraftfahrzeugdieselprobe erhaltenen Isotopenverhältnisse und die daraus berechneten Schwefelgehalte aufgelistet sind.

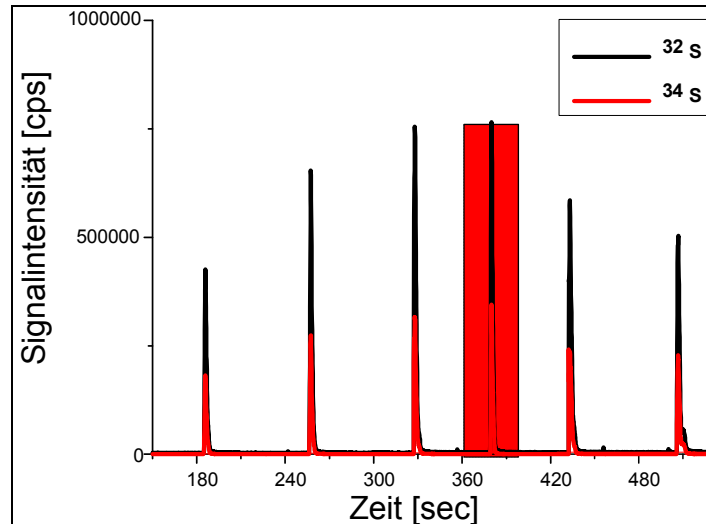


Abbildung 91: 6 Injektionen von isotopenverdünntem Kraftfahrzeugdiesel

Das gemessene Isotopenverhältnis ist zudem über die gesamte Elutionszeit einer Injektion konstant, wie man aus einer Gegenüberstellung des Verlaufs der Signalintensität und des Isotopenverhältnisses der in *Abbildung 91* markierten Einzelinjektion ersehen kann (siehe *Abbildung 92*).

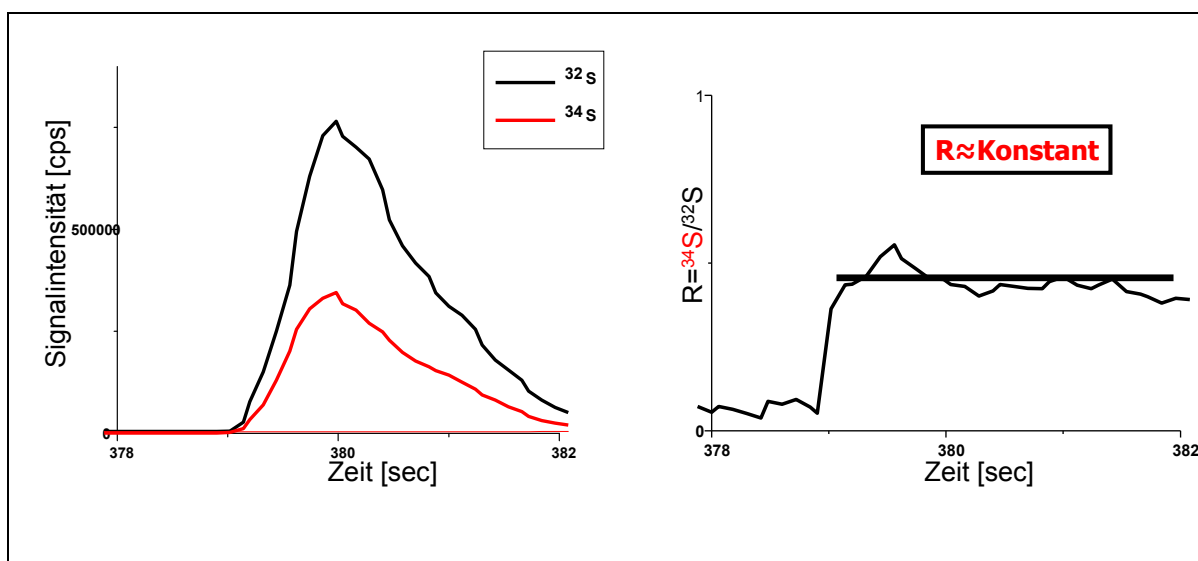


Abbildung 92: Gegenüberstellung von Signalintensität und Isotopenverhältnis bei der Gesamtschwefelanalyse nach thermaler Verdampfung

## Experimenteller Teil

*Tabelle 30: Isotopenverhältnisse und daraus errechnete Schwefelgehalte von 6 Einzelinjektionen einer isotonenverdünnten Kraftfahrzeugdieselprobe*

Injektion	Isotopenverhältnis R	µg S/g
1	0,478	173,6
2	0,475	174,9
3	0,476	174,5
4	0,465	179,7
5	0,465	179,6
6	0,494	167,3
Mittelwert	0,476	174,9
Standardabweichung	0,009	4,6
%	2,1	2,6

In *Tabelle 31* sind die mit der Gesamtschwefelbestimmung nach thermaler Verdampfung erhaltenen Ergebnisse sowohl von Referenzmaterialien als auch von nicht zertifizierten Proben zusammengestellt.

*Tabelle 31: Ergebnisübersicht der Gesamtschwefelbestimmung nach thermaler Verdampfung*

Probe	[µg S/g]	Zertifizierter Wert [µg S/g]
BCR 107 (Vakuumgasöl)	10571 ± 241	10400 ± 150
BCR672 (Vakuumgasöl)	203 ± 4	203 ± 6
Kraftfahrzeugdiesel	174 ± 4	-
Heizöl	1587 ± 49	-
Naphtha/Rohbenzin	939 ± 20	-
Schwefelfreies Benzin	4,87 ± 0,31	-



### 3.3 Analyse von Metallspuren in Erdölen und deren Produkte

#### 3.3.1 Charakterisierung und Synthese von Metallindikatoren in organischer Phase

Für die in dieser Arbeit entwickelten Analysemethoden zur schnellen Bestimmung von Metallgehalten in Erdölen bzw. deren Produkte mussten Indikatoren synthetisiert werden, welche eine vollständige Equilibrierung mit der hydrophoben Probe ohne aufwendigen Aufschluss ermöglichen. Ausgehend von den für diese Arbeit zur Verfügung stehenden wässrigen Indikatorlösungen mussten die Indikatoren in ein mit der Probe vollständig mischbares und somit hydrophobes Lösungsmittel überführt werden. Da Metallspuren in Erdölen und Erdölprodukten meist in Form von Komplexen vorliegen (z.B. Ni und V als Porphyrin- und Nonporphyrinkomplexe [26,27]), bot es sich an, die wässrigen Indikatoren zu komplexieren und anschließend zu extrahieren. Durch diese Optimierung des Indikators auf die Verhältnisse in der Probe erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass nach einer vollständigen Durchmischung keine Analyt/Indikator-Fraktionierung mehr bei der LA-ICP-SF-MSIVA oder der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA auftreten.

Es wurden Indikatoren von V, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Cd, Sn, Mo und Pb in die organische Phase extrahiert. Die Präparationsmethoden hierzu sind in *Tabelle 34*, S.138, wiedergegeben. Es konnte leider keine universelle Methode gefunden werden, weshalb auf verschiedene Methoden zurückgegriffen werden musste [191,192,193]. Die Indikatoren wurden nach der Extraktion mittels inverser MSIVA unter Verwendung von wässrigen Elementstandards nach einem Mikrowellenhochdruckaufschluss (Ethos Plus, MLS GmbH Leutkirch) mit 5 mL 65 %-tiger HNO<sub>3</sub> und 1 mL 30 %-tiger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> charakterisiert. Der Aufschluss erfolgte in TeflonhochdruckaufschlussstiegeIn, wobei die Einwaage von Probe und Indikator im Bereich von 0,2 - 0,5 g lag und von jeweils 3 Aufschlüssen je 6 Parallelanalysen durchgeführt wurden. Das hierzu verwendete Temperaturprogramm ist in *Tabelle 32* wiedergegeben. Es wurden nach dem Aufschluss klare mit nitrosen Gasen gesättigte Aufschlusslösungen erhalten.

*Tabelle 32: Mikrowellenprogramm für den Aufschluss von Metallindikatoren in organischer Phase*

Zeit [min]	Leistung [W]	Endtemperatur [°C]
5	700	85
10	600	135
7,5	1000	215
18	1000	225

## Experimenteller Teil

Die anschließenden ICP-SF-MS/MS-Analysen erfolgten nach Massenkalisierung und Optimierung der Signalintensität (siehe dazu auch Kap. 2.3.4.1) unter den in *Tabelle 33* aufgeführten Parametern. Zusätzlich zur Optimierung der Signalintensität wurde auch auf eine Minimierung der Massendiskriminierung durch optimale Einstellung der Ionenoptik geachtet, wobei die Vorgehensweise einer früheren Veröffentlichung zu entnehmen ist [190].

Es wurde eine Massenauflösung von 4000 gewählt, um massenspektrometrische Interferenzen, z.B.  $^{56}\text{Fe}^+$  durch  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , abzutrennen. Die zur Verfügung stehende maximale Massenauflösung von 10000 ist jedoch nicht ausreichend, um die isobaren Interferenzen auf  $^{50}\text{V}^+$  durch  $^{50}\text{Cr}^+$  und  $^{50}\text{Ti}^+$  aufzulösen. Deshalb musste die Signalintensität von  $^{50}\text{V}^+$  mathematisch korrigiert werden. Hierzu wurden parallel die Signalintensitäten der Isotope  $^{48}\text{Ti}^+$ ,  $^{49}\text{Ti}^+$ ,  $^{52}\text{Cr}^+$  und  $^{53}\text{Cr}^+$  erfasst und unter Einberechnung einer linearen Massenfraktionierung [156] und Annahme der natürlichen Isotopenverhältnisse von Ti und Cr die Signalintensität von  $^{50}\text{V}^+$  korrigiert.

*Tabelle 33: ICP-SF-MS Geräteparameter Aufschlusslösungen*

ICP-SF-MS	ELEMENT 2 mit Guard Elektrode aus Platin
Rf-Leistung, W	1300
Kühlgasrate	16 L/min
Hilfsgas	1,0 L/min
Zerstäubergas	1,05 L/min
Zerstäuber	Konzentrischer PFA-Zerstäuber 100 µL/min
Massenauflösung	4000
Fokuslinsenpotential	860 V
Messkanäle pro Masse	20
Integrationszeit pro Messkanal	0,01 s
Wiederholungen	70

## Experimenteller Teil

*Tabelle 34: Synthese und Charakterisierung der Metallindikatoren in organischer Phase*

Isotop (Anreicherung)	Konzentration [µg/g]	Indikatorsynthese
<sup>50</sup> V (17,3%)	8,56	<p>1,022 g V-Indikator (c ~ 350 µg/g) wurden zuerst mit 26,73 g MQ-Wasser verdünnt. Nach Feststellen des pH-Wertes (pH=11) wurde die Lösung mit verdünnter HCl und NH<sub>4</sub>OH auf einen pH=5 eingestellt.</p> <p>Zur Extraktion wurden 0,4985 g 8-Hydroxychinolin in 33,50 g Isobutylmethylketon gelöst und mit 7,292 g dieser Lösung extrahiert [191]. Die Extraktionsausbeute betrug ~ 17%.</p>
<sup>62</sup> Ni (98,58 %)	47,9	<p>0,5002 g 8-Hydroxychinolin wurden in 33,54 g Isobutylmethylketon gelöst. Anschließend wurden 1,612 g Indikator (c ~ 750 µg/g) nach Einstellen des pH-Wertes mit NH<sub>3</sub>-Lsg auf 6-7 dreimal mit insgesamt 26,18 g 8-Hydroxychinolin in Isobutylmethylketon extrahiert [191]. Die Extraktionsausbeute betrug ~ 100 %.</p>
<sup>53</sup> Cr (92,58 %)	157,2	<p>1,538 g des Chromindikators (c ~ 400 µg/g) wurden bei einem pH von 6 mit 9,708 g Acetylaceton unter Rückfluss eine Stunde gekocht. Nach Abkühlen wurde die organische Phase von der wässrigen abgetrennt [191]. Die Extraktionsausbeute war &gt; 100 %. Dies deutet darauf hin, dass eine Aufkonzentrierung des wässrigen Indikators seit der letzten Gehaltsbestimmung stattgefunden haben muss.</p>
<sup>57</sup> Fe (94,53 %)	89,6	<p>Es wurden 0,6221 g des Fe-Indikators (c ~ 1000 µg/g) mit 0,6966 g konz. HCl-Lösung versetzt und zweimal mit je 1 g Tributylphosphat in 3 g Isobutylmethylketon (insgesamt 6,032 g) extrahiert [192]. Die Extraktionsausbeute betrug ~ 86 %.</p>

## Experimenteller Teil

Isotop (Anreicherung)	Konzentration [µg/g]	Indikatorsynthese
<sup>65</sup> Cu (99,62 %)	24,9	Es wurden 0,1034 g (c ~ 600 µg/g) des Indikators (0,976 µmol) mit 0,0524 Tetra-n-oktylammoniumbromid (0,095 mmol) in 2,0125 g Isobutylmethylketon in ein Zentrifugenröhrchen eingewogen [193]. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Al(NO) <sub>3</sub> gesättigt und die organische Phase nach 5 min Schütteln abgetrennt. Die Extraktionsausbeute betrug ~ 62 %.
<sup>68</sup> Zn (87,68 %)	87,0	Es wurden 1,0240 g (c ~ 700 µg/g) des Indikators (11,13 µmol) in einem Zentrifugenröhrchen mit 1,05 g Milli-Q/konz. HCl im Verhältnis 1/1 angesäuert. Danach wurden 0,5400 g Tetra-n-oktylammoniumbromid (0,987 mmol) in 7,0236 g Isobutylmethylketon in das Zentrifugenröhrchen zugegeben [193]. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Al(NO) <sub>3</sub> gesättigt und die organische Phase nach 5 min Schütteln abgetrennt. Die Extraktionsausbeute betrug ~ 85 %.
<sup>113</sup> Cd (95,42 %)	2,78	Es wurden 4,035 g (c ~ 3-4 µg/g) des Indikators (0,14 µmol) mit 0,0125 g Tetra-n-oktylammoniumbromid (0,022 mmol) in 4,001 g Isobutylmethylketon in ein Zentrifugenröhrchen eingewogen [193]. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Al(NO) <sub>3</sub> gesättigt und die organische Phase nach 5 min Schütteln abgetrennt. Die Extraktionsausbeute betrug ~ 92 %.
<sup>117</sup> Sn (91,71 %)	33,4	Es wurden 10,41 g (c ~ 35 µg/g) des Indikators (3,06 mol) mit 1,138 Tetra-n-oktylammoniumbromid (2,08 mmol) in 9,473 g Isobutylmethylketon in ein Zentrifugenröhrchen eingewogen [193]. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Al(NO) <sub>3</sub> gesättigt und die organische Phase nach 5 min Schütteln abgetrennt. Die Extraktionsausbeute betrug ~ 91 %.

## Experimenteller Teil

---

Isotop (Anreicherung)	Konzentration [µg/g]	Indikatorsynthese
<sup>206</sup> Pb (90,38 %)	6,41	Es wurden 1,0331 g (c ~ 500 µg/g) des Indikators (2,49 µmol) mit 0,1127 g Tetra-n-oktylammoniumbromid (0,2051 mmol) in 4,681 g Isobutylmethylketon in ein Zentrifugenröhrchen eingewogen [193]. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Al(NO) <sub>3</sub> gesättigt und die organische Phase nach 5 min Schütteln abgetrennt. Die Extraktionsausbeute betrug ~ 6 %.
<sup>97</sup> Mo (90,63 %)	70,60	1,671 g des Indikators (c ~ 635 µg/g) wurden mit 30 mL MQ-Wasser aufgefüllt und mit NH <sub>4</sub> OH auf einen pH-Wert von 1,7 eingestellt. Anschließend wurden 10 mL 0,02 M Ethylendiamintetraazetat-Lösung zugegeben und dreimal mit insgesamt 35,05 mL 1,4 %-iger 8-Hydroxychinolinlösung in Isobutylmethylketon extrahiert [193]. Die Extraktionsausbeute war > 100 %. Dies deutet darauf hin, dass eine Aufkonzentrierung des wässrigen Indikators seit der letzten Gehaltsbestimmung stattgefunden hat.

---

### 3.3.2 Analyse von Metallspuren in Ölen mittels LA-ICP-SF-MS/MS

Vor den LA-ICP-SF-MS/MS Analysen wurde das Gerät jeweils analog der Beschreibung in Kapitel 3.3.1 optimiert, wobei die ICP-SF-MS Parameter der *Tabelle 35* zu entnehmen sind. Das optimierte und kalibrierte Massenspektrometer wurde mit dem LINA-Spark-Lasersystem über einen Teflonschlauch mit Kugelschliff am Injektor der Plasmafackel verbunden und die Probe in die Ablationskammer eingesetzt. Eine detaillierte Beschreibung der Kopplung ist in Kapitel 2.3.2.2.3 enthalten.

Zur Untersuchung und Korrektur von Massenfraktionierungseffekten wurde der Multi-elementstandard SCP-21 (Metallen in Öl) mit natürlichen Isotopenverhältnissen der Metalle verwendet. Hierbei wurden mit Hilfe der linearen Massenfraktionierungsgleichung Korrekturfaktoren, je nach Massenbereich von 1,5 % - 5 % pro Masseneinheit, bestimmt und entsprechend korrigiert. Die Präzision der Isotopenverhältnismessung war abhängig von der Anzahl der parallel analysierten Elemente. Im Falle einer Isotopenverhältnismessung des Bleis lag die relative Standardabweichung bei einer Einzelelementanalyse bei ca. 1,3 %, bei einer parallelen Analyse von 9 Elementen bei 3,7 %. Die Vanadiumisotopenverhältnisse wurden analog der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Vorgehensweise korrigiert. Hierbei ist anzumerken, dass diese Korrektur bei der Analyse der Proben nur gute Ergebnisse erzeugte, solange ausschließlich der Vanadium-Einzelindikator oder nur Mischindikatoren ohne isotopenangereichertes Cr verwendet wurden.

Zusätzlich zu den bei der Analyse von Aufschlusslösungen auftretenden Interferenzen gewinnen bei der Laserablation von Ölproben aus Filterpapieren Kohlenstoff enthaltende Molekülioninterferenzen an Bedeutung. Als Beispiel hierzu sei die Molekülioninterferenz  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  genannt, welche die Bestimmung des Isotops  $^{52}\text{Cr}^+$  bei niedriger Massenauflösung interferiert (Vgl. *Abbildung 18*, S.37). Diese kohlenstoffhaltigen Molekülioninterferenzen konnten jedoch vollständig durch Verwendung einer Massenauflösung von 4000 abgetrennt werden.

## Experimenteller Teil

Tabelle 35: Optimierung ICP-SF-MS für LA-ICP-SF-MS/IV

ICP-SF-MS	ELEMENT 2 mit Guard Elektrode aus Platin
Rf-Leistung, W	1300
Kühlgasrate, L/min	16
Hilfsgas, L/min	1,0
Trägergas, L/min	1,05
Sauerstoff, L/min	0,05 (nur zur Entfernung von Kohlenstoffablagerungen)
Massenauflösung	4000
Fokusslinienpotential, V	- 860
Punkte pro Peak	20
Integrationszeit pro Punkt, s	0,01
Anzahl der Spektren	120

Die optimalen Systemparameter des verwendeten LINA-Spark-Lasersystems sind in *Tabelle 36* zusammengestellt. Die Wahl einer Ablationszeit von 20 s wurde aufgrund der Erfahrungen einer früheren Arbeit gewählt, bei der sich gezeigt hatte, dass nach ungefähr 10 s das Adsorptionsmaterial vom Laser komplett durchdrungen wurde [194]. Dadurch wurde sichergestellt, dass die Hauptmenge der Probe nach der Ablationszeit verdampft wurde. Die Gründe der Wahl der übrigen Parameter und dieses Lasersystem wurden bereits in Kapitel 2.3.2.2.3 diskutiert.

Nach der Optimierung wurden zur Analyse jeweils 0,1 - 0,2 mL der Probe mit 0,2 – 1 mL des zuvor charakterisierten Indikators (Synthese und Charakterisierung siehe Kapitel 3.3.1) vermischt. Die in *Abbildung 22* (S.44) gezeigte Probenhalterung wurde anschließend auf ein Stück Mylar-Folie gelegt und mit einer Pinzette ein ca. 9 mm<sup>2</sup> großes Stück Kosmetikpapier (Kleenex) eingesetzt. Anschließend wurden 10 µL der Probe mit einer Mikropipette auf das Kosmetikpapier aufgebracht. Die Mylar-Folie wurde danach umgeschlagen, so dass das mit der Probe getränkte Kosmetikpapier in der Probenhalterung und zwischen der Mylar-Folie eingeschlossen war (Vgl. *Abbildung 22*, S.44). Danach wurde die so präparierte Probenhalterung mit einem Schraubgewinde und einer Teflonscheibe in der

## Experimenteller Teil

---

Ablationskammer fixiert. Die fixierten Proben wurden unmittelbar analysiert, um jeglichen Verlust möglicher flüchtiger Substanzen zu vermeiden.

Zu erwähnen ist, dass um Kontaminationen zu vermeiden, für alle Arbeiten nur metallfreie Werkzeuge (z.B. aus Teflon) verwendet wurden. Dies war besonders bei der Analytik von Eisen von enormer Wichtigkeit. Weiterhin wurden zur Vermeidung von Kontaminationen Probenhalterungen und Werkzeuge zuvor durch Ausschütteln in Isobutylmethylketon für 1 - 2 h gereinigt.

*Tabelle 36: LINA-Spark-Lasersystemparameter*

Lasertyp	LINA-Spark
Wellenlänge	1064 nm
Pulsenergie	210 mJ
Pulsdauer	7 ns
Energiedichte	~ 8 GW cm <sup>-2</sup>
Wiederholungsrate	10 Hz
Ablationsfläche	2 mm im Durchmesser
Fokussierung des Lasers	- 15 mm (hinter der Probenoberfläche)
Ablationszeit	20 s

Um eine zuverlässige LA-ICP-SF-MS/MS-Analyse zu ermöglichen, dürfen keine Indikator/Analyt-Fraktionierungen bei der Ablation oder dem Transport ins Plasma auftreten. Eine solche mögliche Fraktionierung lässt sich an einem sich zeitlich ändernden Isotopenverhältnis erkennen. In einer früheren Arbeit wurden solche Fraktionierungen zum Beispiel bei der Verwendung von <sup>34</sup>S-angereichertem elementarem Schwefel zur Analyse des Schwefelgehalts von flüssigen fossilen Brennstoffen festgestellt [194]. In diesem Fall konnte durch Anpassung des Indikators (Verwendung des in dieser Arbeit synthetisierten <sup>34</sup>S-angereicherten Dibenzothiophens) an die chemische Form des Schwefels in der Probe eine solche Fraktionierung verhindert werden. Die Konstanz des Isotopenverhältnisses nach der Ablation wurde bei den Analysen überwacht und keine Indikator/Analyt-Fraktionierungen festgestellt. In den *Abbildungen 93-95* sind hierzu beispielhaft die Signalintensitätsverläufe und die sich daraus ergebenden Isotopenverhältnisse dreier LA-ICP-SF-MS/MS-Analysen dargestellt. Bei der in *Abbildung 95* gezeigten Analyse von Nickel im Referenzmaterial SRM-1634c ist zu erwähnen, dass hier parallel zu <sup>62</sup>Ni<sup>+</sup> und <sup>60</sup>Ni<sup>+</sup> auch <sup>51</sup>V<sup>+</sup>, <sup>50</sup>V<sup>+</sup>, <sup>48</sup>Ti<sup>+</sup>, <sup>49</sup>Ti<sup>+</sup>, <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>



## Experimenteller Teil

und  $^{53}\text{Cr}^+$  erfasst wurden. Dies erklärt die im Vergleich zu den Einzelelementanalysen in SCP-21 größeren Schwankungen des Isotopenverhältnisses.

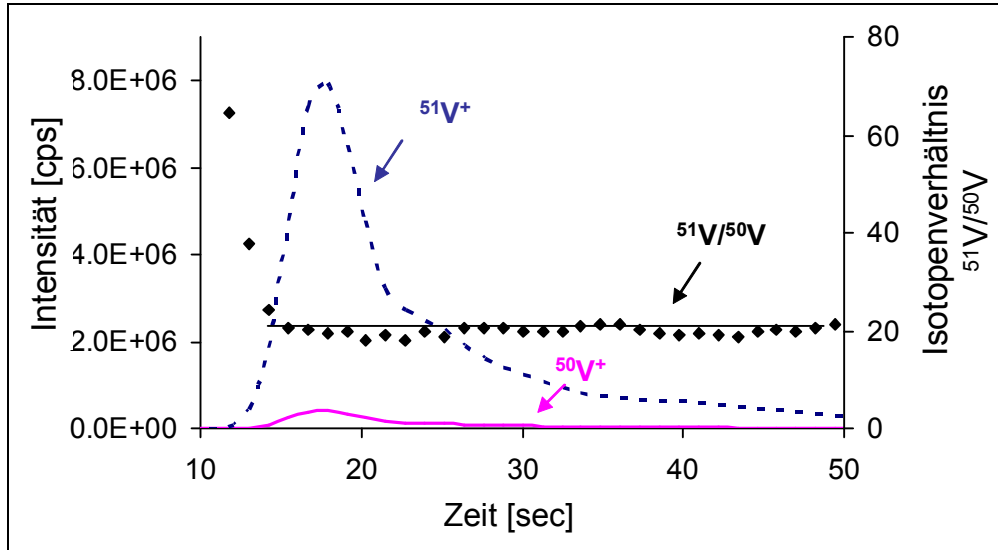


Abbildung 93: LA-ICP-SF-MS/MS von Vanadium in SCP-21

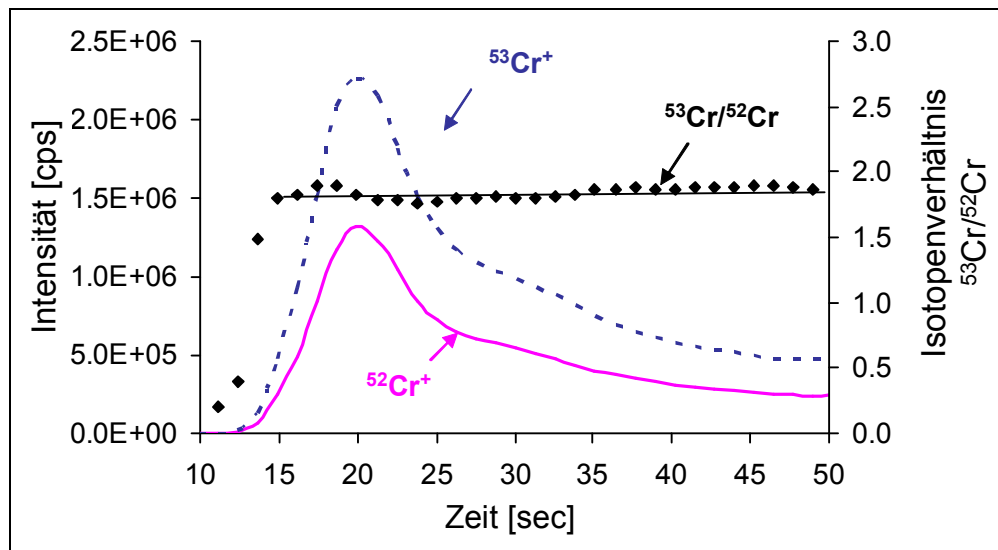


Abbildung 94: LA-ICP-SF-MS/MS von Chrom in SCP-21

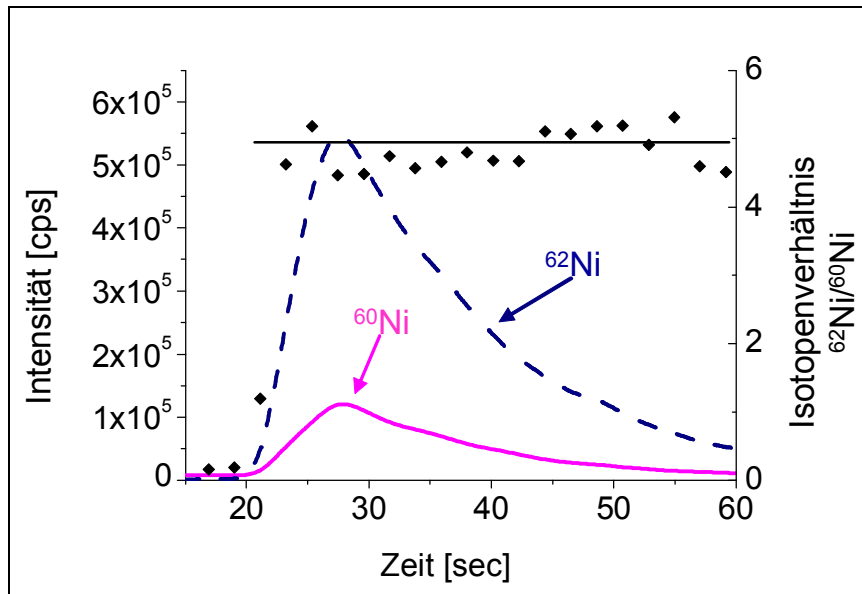


Abbildung 95: LA-ICP-SF-MSIVA von Nickel im Referenzmaterial SRM-1634c

Es wurden mittels LA-ICP-SF-MSIVA zwei „Multielement in Öl-Standards“ mit einem Gehalt von  $100 \pm 1 \mu\text{g}$  Element/g, ein Referenzmaterial (SRM-1634c) mit zertifiziertem Nickel- ( $17,57 \pm 0,21 \mu\text{g/g}$ ) und Vanadiumgehalt ( $28,2 \pm 0,4 \mu\text{g/g}$ ) sowie 4 un zertifizierte Proben (3 Erdöle und ein Motoröl) analysiert (siehe auch *Tabelle 9*, S.69). Die erhaltenen Werte sind in den *Tabellen 37* und *38* zusammengestellt. Bei den un zertifizierten Proben wurde sich auf die Analyse der für diese Proben relevantesten Elemente beschränkt. Es wurden jeweils drei isotope verdünnte Proben sechsmal analysiert.

*Tabelle 37: Ergebnisse der LA-ICP-SF-MSIVA Analysen des Referenzmaterials und der Öl-Standards*

	Metalle in Öl (SCP-21)	Metalle in Öl (Merck)	SRM-1634c
Cr [ $\mu\text{g/g}$ ]	$103,0 \pm 4,8$	$103,8 \pm 4,8$	
Fe [ $\mu\text{g/g}$ ]	$104,0 \pm 4,0$	$101,7 \pm 4,2$	$42,1 \pm 6,7$
Cu [ $\mu\text{g/g}$ ]	$99,5 \pm 6,7$	$97,3 \pm 4,7$	$0,39 \pm 0,06$
Zn [ $\mu\text{g/g}$ ]	$99,9 \pm 4,7$	$13,8 \pm 3,1$	
Cd [ $\mu\text{g/g}$ ]	$106,2 \pm 5,8$		
Sn [ $\mu\text{g/g}$ ]	$99,9 \pm 5,0$		
Pb [ $\mu\text{g/g}$ ]	$104,5 \pm 5,0$	$90,4 \pm 2,7$	$0,33 \pm 0,10$
Ni [ $\mu\text{g/g}$ ]	$103,9 \pm 4,1$	$103,1 \pm 4,5$	$17,3 \pm 0,5$
V [ $\mu\text{g/g}$ ]	$98,3 \pm 6,8$		$29,6 \pm 1,0$
Mo [ $\mu\text{g/g}$ ]			$0,131 \pm 0,013$

## Experimenteller Teil

*Tabelle 38: Ergebnisse der LA-ICP-SF-MSIVA Analysen von un zertifizierten Proben*

	Motoröl	Erdöl (Äquatorialguinea)	Erdöl (Saudi Arabien)	Erdöl (Russland)
Fe [ $\mu\text{g/g}$ ]		$9,1 \pm 3$	$3,4 \pm 1,0$	$3,9 \pm 1,8$
Ni [ $\mu\text{g/g}$ ]		$16,4 \pm 1,2$	$10,3 \pm 0,4$	$17,0 \pm 0,8$
V [ $\mu\text{g/g}$ ]		$8,1 \pm 0,6$	$36,5 \pm 1,1$	$59,7 \pm 1$
Mo [ $\mu\text{g/g}$ ]	$1,25 \pm 0,08$			

Als Vergleichsmethode wurde eine ICP-SF-MSIVA Analyse nach Mikrowellenhochdruckaufschluss unter Verwendung wässriger Indikatorlösungen gewählt. Die Aufschluss- und ICP-SF-MS-Parameter entsprachen denen der Charakterisierung der Indikatoren (siehe Kapitel 3.3.1, S.136-137). Als einzige Abweichung ist ein leicht modifiziertes Temperaturprogramm für den Hochdruckmikrowellenaufschluss der Erdölproben und des Referenzmaterials SRM-1634c zu nennen (siehe *Tabelle 39*). Der Grund für diese Modifikation war die im Vergleich zu den Indikatorlösungen wesentlich komplexere und schwerer aufzuschließende Probenmatrix. Es wurden nach Aufschluss klare mit nitrosen Gasen gesättigte Aufschlusslösungen erhalten. Für die Erdölproben liegt von der Bezugsquelle MiRO als weiterer Vergleichswert das Analysenergebnis einer ED-XRF-Analyse vor. Die Laserablationsergebnisse werden in der abschließenden Diskussion in Kapitel 4.2.2 sowohl mit diesen als auch mit den nachfolgenden Ergebnissen des Mikrowellenhochdruckaufschlusses verglichen.

*Tabelle 39: Mikrowellenprogramm für den Hochdruckmikrowellenaufschluss der Erdöle und von SRM-1634c*

Zeit [min]	Leistung [W]	Endtemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
30	800	80
15	500	100
25	1000	215
30	1000	215

In den *Tabellen 40* und *41* sind die durch die ICP-SF-MSIVA Analyse nach Mikrowellenhochdruckaufschluss erhaltenen Werte aufgeführt. Es wurden je drei Aufschlüsse sechsmal analysiert.

## Experimenteller Teil

*Tabelle 40: Ergebnisse der ICP-SF-MSIVA nach Mikrowellenaufschluss der Öl-Standards und des Referenzmaterials*

	Metalle in Öl (SCP-21)	Metalle in Öl (Merck)	SRM-1634c
Cr [ $\mu\text{g/g}$ ]	100,7 $\pm$ 1,3	103,4 $\pm$ 1,3	
Fe [ $\mu\text{g/g}$ ]	101,6 $\pm$ 3,0	100,2 $\pm$ 3,8	38,7 $\pm$ 0,8
Cu [ $\mu\text{g/g}$ ]	103,9 $\pm$ 1,1	102,4 $\pm$ 1,3	0,299 $\pm$ 0,013
Zn [ $\mu\text{g/g}$ ]	97,5 $\pm$ 1,6	10,7 $\pm$ 0,3	
Cd [ $\mu\text{g/g}$ ]	103,2 $\pm$ 4,1		
Sn [ $\mu\text{g/g}$ ]	102,2 $\pm$ 3,4		
Pb [ $\mu\text{g/g}$ ]	98,7 $\pm$ 1,2	87,9 $\pm$ 0,7	0,335 $\pm$ 0,006
Ni [ $\mu\text{g/g}$ ]	102,4 $\pm$ 3,1	97,9 $\pm$ 2,9	17,6 $\pm$ 0,1
V [ $\mu\text{g/g}$ ]	103,1 $\pm$ 5,7		27,8 $\pm$ 0,4
Mo [ $\mu\text{g/g}$ ]			0,124 $\pm$ 0,005

*Tabelle 41: Ergebnisse der ICP-SF-MSIVA nach Mikrowellenaufschluss der un zertifizierten Proben*

	Motoröl	Erdöl (Äquatorialguinea)	Erdöl (Saudi Arabien)	Erdöl (Russland)
Fe [ $\mu\text{g/g}$ ]		10,5 $\pm$ 0,2	2,00 $\pm$ 0,2	5,6 $\pm$ 0,5
Ni [ $\mu\text{g/g}$ ]		15,3 $\pm$ 0,5	10,1 $\pm$ 0,2	17,8 $\pm$ 0,4
V [ $\mu\text{g/g}$ ]		7,9 $\pm$ 0,1	36,6 $\pm$ 0,2	61,4 $\pm$ 1,1
Mo [ $\mu\text{g/g}$ ]	1,2 $\pm$ 0,0	10,1 $\pm$ 0,2	17,8 $\pm$ 0,4	

### 3.3.3 Analyse von Metallspuren in Erdölen und Erdölprodukten mittels Fließinjektions-ICP-SF-MS/MS

#### 3.3.3.1 Optimierung des Systems

Das in Kapitel 2.3.2.3 beschriebene System zur Fließinjektion unter Verwendung einer „Total-Consumption“-Sprühkammer wurde für die Analyse von Schwermetallen in Erdölen und Erdölprodukten eingesetzt.

Vor der Messung musste eine umfangreiche Optimierung des Systems erfolgen. Als Flussmittel wurde Toluol eingesetzt, wobei eine Verdünnung (auf je 70 ng/g jedes Metalls) des Öl-Standard (SCP-21) in Toluol verwendet wurde. Hierbei musste eine Sauerstoffzugabe erfolgen, da ohne Sauerstoffzufuhr die Kones innerhalb von Sekunden mit Kohlenstoffablagerungen belegt waren. Um eine Sauerstoffzugabe ohne Schädigung der Kones zu ermöglichen wurden Skimmer- und Samplerkones aus Platin eingesetzt. Es zeigte sich, dass bei konstantem Toluolfluss keine Abhängigkeit der Signalintensität vom Sauerstofffluss zu erkennen war. Ab einem gewissen Schwellenfluss (ca. 12 mL/min), der ein stabiles Betreiben des Plasmas über den Messtag hinweg ohne Kohlenstoffablagerungen erlaubte, blieben die Signalintensitäten unverändert vom Sauerstofffluss. In *Abbildung 96* ist die Abhängigkeit der Signalintensität vom Sauerstofffluss für die mit der Fließinjektions-ICP-SF-MS/MS untersuchten Elemente oberhalb dieses Schwellenwertes gezeigt.

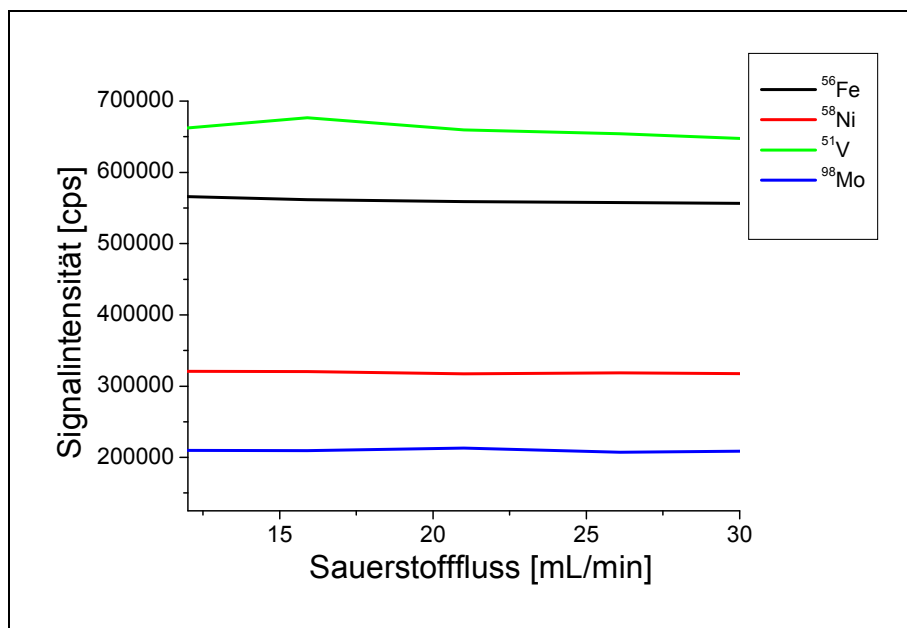


Abbildung 96: Abhängigkeit der Signalintensität vom Sauerstofffluss für die Fließinjektions-ICP-SF-MS/MS Analysen

## Experimenteller Teil

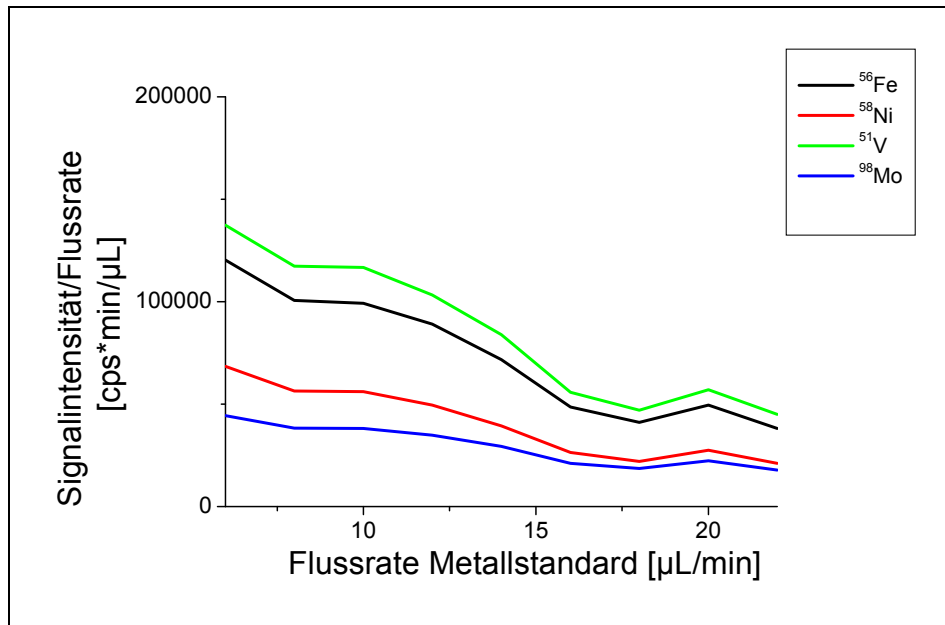


Abbildung 97: Abhängigkeit der Signalintensität pro  $\mu\text{L}/\text{min}$  Metallstandard von der Flussrate des Metallstandards bei der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA

Ein weiterer wichtiger Parameter der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA ist die Abhängigkeit der Signalintensität vom Eluentenstrom. Hierzu wurde die Flussrate gegen die Signalintensität pro  $\mu\text{L}$  Standard/min aufgetragen. In *Abbildung 97* ist zu erkennen, dass im Bereich einer Flussrate von 7,5 – 10  $\mu\text{L}/\text{min}$  ein Plateau der reduzierten Signalintensität besteht.

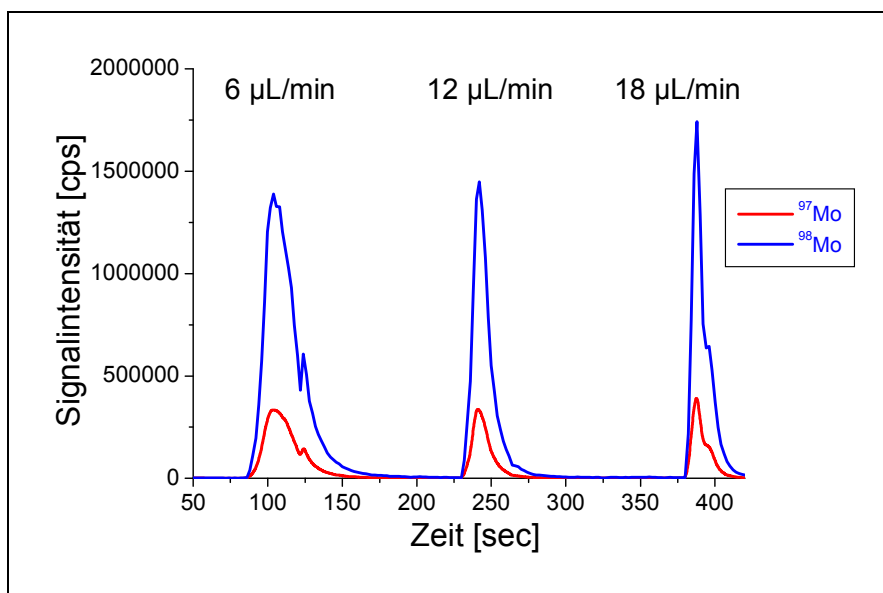


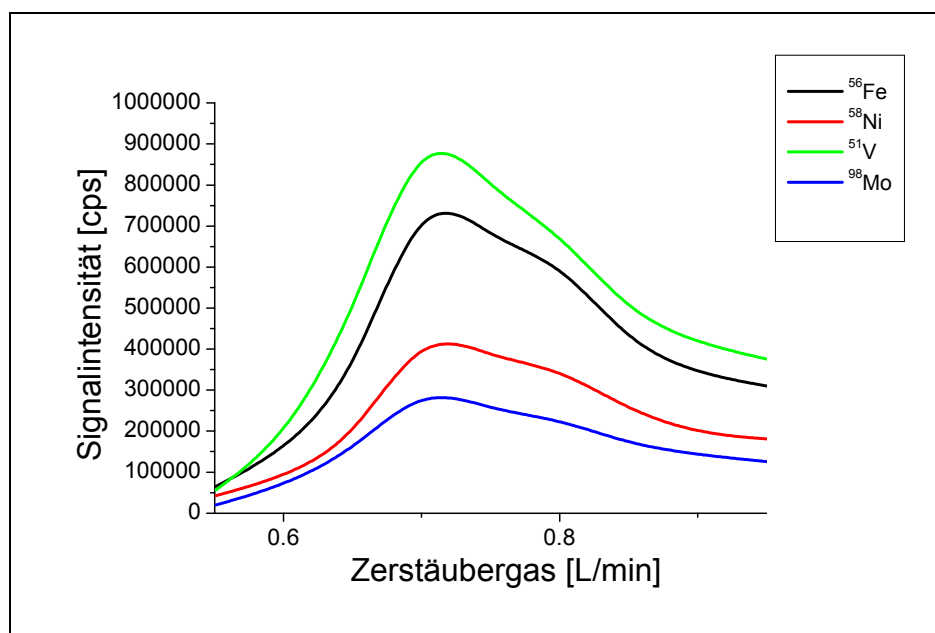
Abbildung 98: Abhängigkeit der Peakbreite vom Eluentenfluss bei der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA

In *Abbildung 98* sind drei zeitlich versetzte Injektionen bei unterschiedlichem Eluentenfluss dargestellt. Es zeigt sich wieder eine Zunahme der Empfindlichkeit mit niedrigeren Flussraten, was sich durch entsprechend größere Peakflächen pro Injektion ausdrückt. Da

## Experimenteller Teil

mit einer Verringerung der Flussrate eine nahezu proportionale Verbreiterung (abgesehen von zusätzlichen möglichen Diffusionseffekten bei niedrigen Flüssen, siehe *Abbildung 98*) der Peakbreite einer Einzelinjektion einhergeht, wurde als Kompromiss aus optimaler Peakbreite und maximaler Signalfäche ein Eluentenstrom von 10  $\mu\text{L}/\text{min}$  (Vgl. *Abbildung 97*) gewählt.

Bei der Optimierung der Zerstäubergasflussrate wurde ein Maximum der Signalintensität bei 0,72 L/min festgestellt. In *Abbildung 99* ist hierzu die Abhängigkeit der Signalintensität von der Zerstäubergasflussrate gezeigt.



*Abbildung 99: Abhängigkeit der Signalintensität von der Zerstäubergasflussrate bei der Fließinjektions-ICP-SF-MS/MS*

Einen wesentlichen Einfluss auf die Signalintensität hat auch die in das Plasma eingekoppelte Rf-Leistung (siehe *Abbildung 100*). Bei einer Rf-Leistung von 1400 Watt wurde ein deutlich hörbares Knistern im Plasma vernommen. Um eine Beschädigung des Gerätes zu vermeiden, wurde die Rf-Leistung auf 1365 Watt gesetzt.

## Experimenteller Teil

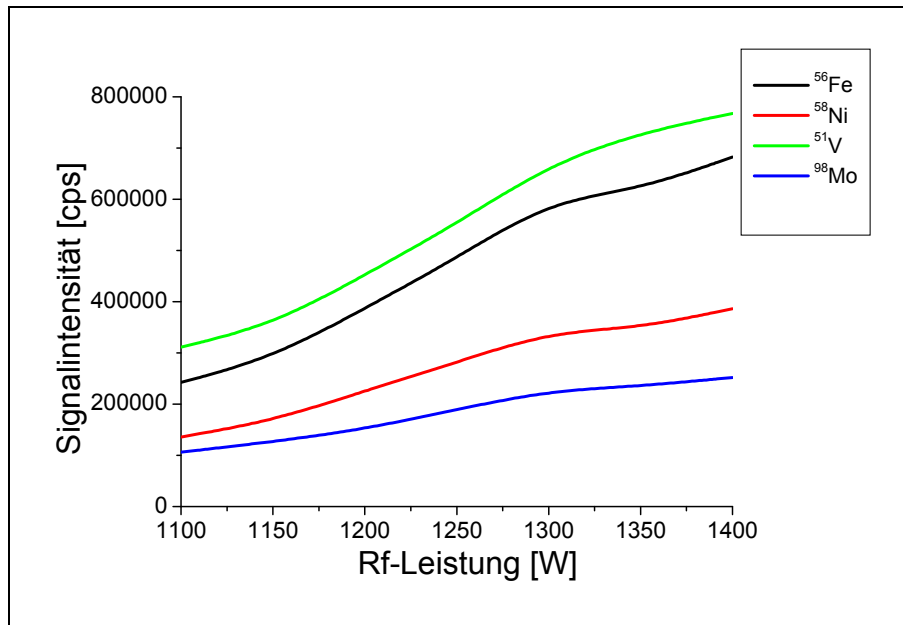


Abbildung 100: Abhängigkeit der Signalintensität von der Rf-Leistung bei der Fließinjektions-ICP-SF-MS/MS

Bei der Untersuchung des Abstands zwischen Plasmafackel und Kones (Z-Abstand) stellte sich ein geringer Abstand als vorteilhaft heraus (siehe hierzu *Abbildung 101*). Es wurde somit ein Abstand von  $-4$  mm gewählt. Eine Gesamtübersicht der verschiedenen Parameter der Fließinjektions-ICP-SF-MS/MS bietet *Tabelle 42*.

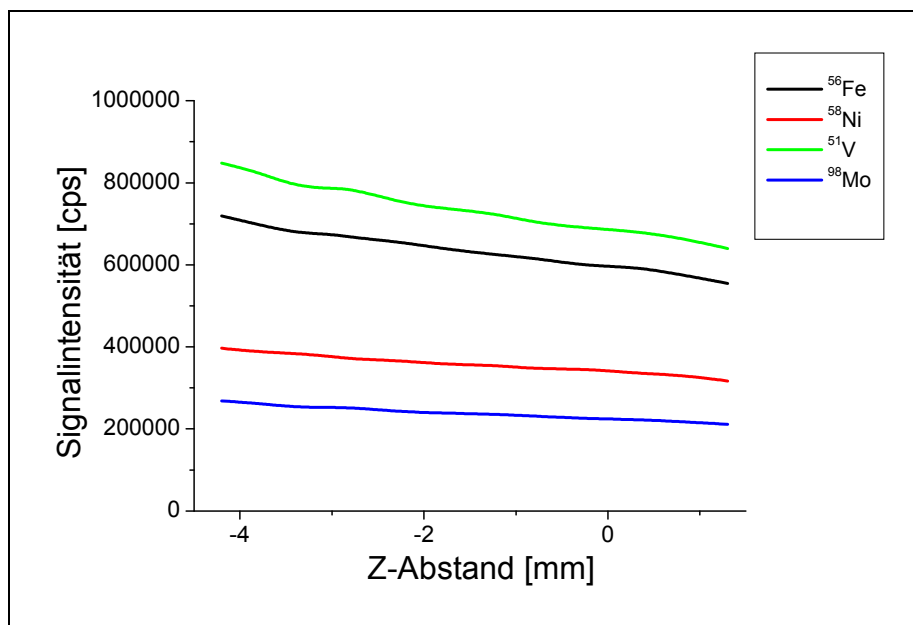


Abbildung 101: Abhängigkeit der Signalintensität vom Z-Abstand der Plasmafackel bei der Fließinjektions-ICP-SF-MS/MS (Abstand relativ zur Nullposition des Geräts)



## Experimenteller Teil

*Tabelle 42: Optimierte ICP-MS-Parameter für die Analyse von Metallspuren in Ölen mittels Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA*

ICP-SF-MS	ELEMENT 2 mit Guard Elektrode und Kones aus Platin
Rf-Leistung, W	1365
Kühlgasrate, L/min	16
Hilfsgas, L/min	1,0
Zerstäubergas, L/min	0,72
Sauerstoff, mL/min	20
Massenauflösung	4000
Fokuslinsenpotential, V	- 860
Z-Position, mm	- 4
Punkte pro Peak	10
Integrationszeit pro Punkt, s	0,01
Probenschleife, µL	2
Eluentenfluss (Toluol), µL/min	10

### 3.3.3.2 Analyse von Ölproben mit der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA

Mit den auch bei den LA-ICP-SF-MSIVA-Analysen verwendeten Indikatoren (siehe Kapitel 3.3.1) wurden 3 Erdölproben unterschiedlicher Herkunft, ein Motoröl und ein für Nickel und Vanadium zertifiziertes Referenzmaterial (SRM-1634c) untersucht. Diese Proben entsprechen einer Auswahl der zuvor mittels LA-ICP-SF-MSIVA und ICP-SF-MSIVA quantifizierten Proben (siehe Kapitel 3.3.2 und *Tabelle 9*, S.69).

Die isotonenverdünnten Proben wurden analog der Vorgehensweise bei der LA-ICP-SF-MSIVA durch Einwiegen in 2 mL Vials hergestellt. Es wurden 4 Injektionen von jeweils 3 isotonenverdünnten Proben bei einem Injektionsvolumen von 2 µL unter den in *Tabelle 42* aufgeführten, optimierten Parametern durchgeführt. Bei der Analyse des Vanadiums wurden massenspektrometrische Interferenzen entsprechend der bei der LA-ICP-SF-MSIVA beschriebenen Vorgehensweise korrigiert. Beispielhaft sei eine Fließinjektionsanalyse eines isotonenverdünnten Erdöls (Ni bei 10 µL/min Eluentenfluss) gezeigt (siehe *Abbildung 102*).

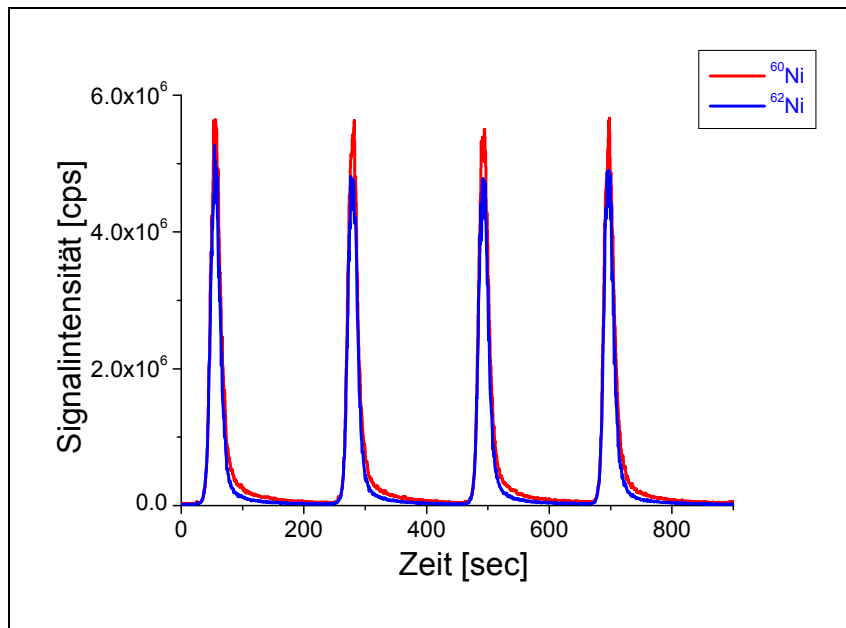


Abbildung 102: 4 Injektionen einer isotopenverdünnten Erdölprobe (Saudi-Arabien) bei der Fließinjektions-ICP-SF-MS/MS

Die Ergebnisse der Analysen sind in *Tabelle 43* aufgeführt, wobei die zur Berechnung verwendeten Isotopenverhältnisse über die Flächenverhältnisse der einzelnen Isotope im Zeit/Signalintensitätschromatogramm bestimmt wurden.

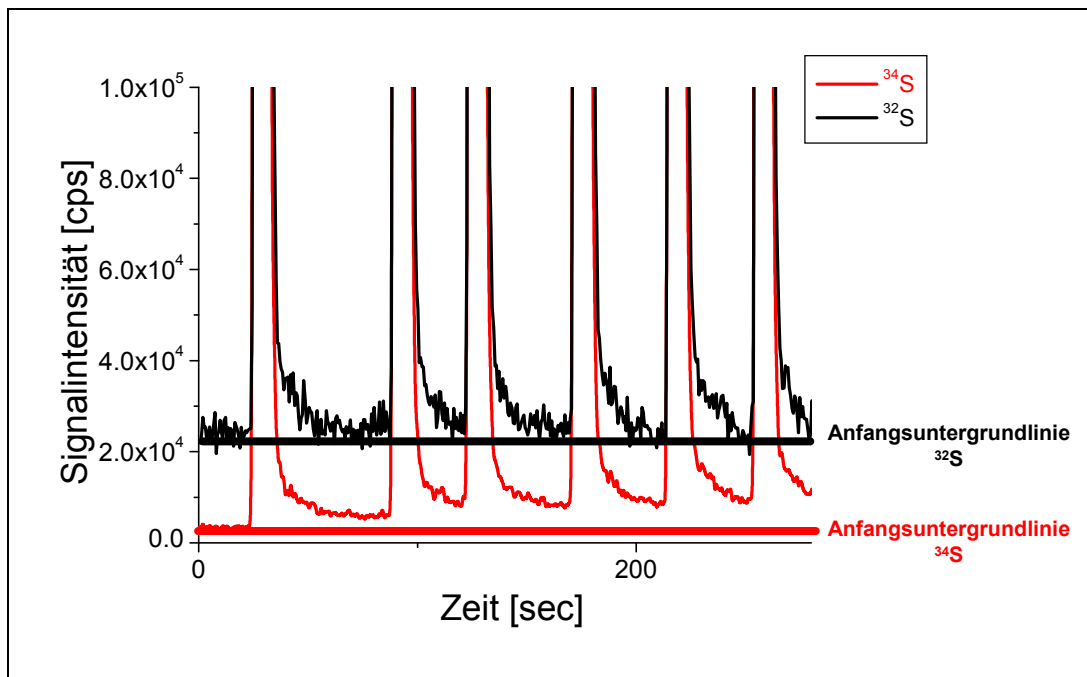
*Tabelle 43: Ergebnisse der Fließinjektions-ICP-SF-MS/MS [in µg/g]*

	SRM-1634c	Motoröl	Erdöl (Äquatorialguinea)	Erdöl (Saudi Arabien)	Erdöl (Russland)
Ni	17,6 ± 0,6	-	15,5 ± 2,2	11,0 ± 0,7	17,2 ± 1,1
V	36,3 ± 3,9	-	10,4 ± 0,8	45,2 ± 1,4	69,8 ± 0,7
Mo	-	1,17 ± 0,03	-	-	-

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch versucht, eine Fließinjektionsanalyse von Schwefel in Gas- und Dieselölen zu entwickeln. Leider verhielt sich das Fließverhalten der hierzu verwendete  $^{34}\text{S}$ -angereicherte Dibenzothiophenindikator nach der Injektion abweichend vom Analyten. Es wurde ein starkes Tailing des  $^{34}\text{S}$ -angereicherten Indikators festgestellt, welche sich auch in einem stetigen Steigen der Basislinie der Massenspur 34 bemerkbar machte. Dieser Anstieg wurde nicht für die Massenspur 32 festgestellt. Dies deutet auf ein unterschiedliches Fließverhalten von Indikator und Probe hin, welches durch eine verstärkte attraktive Wechselwirkung des Indikators mit der Kapillare oder der Probenschleife verursacht werden könnte.

## Experimenteller Teil

Hierdurch wurden systematisch zu hohe Schwefelgehalte der Probe erhalten. In *Abbildung 103* ist ein beispielhaftes Zeit/Signalintensitätsdiagramm gezeigt.



*Abbildung 103: Schwefel-Fließinjektions-ICP-SF-MS/MS eines Vakuumgasöls (BCR672), stetiges Steigen der Basislinie der Massenspur 34*

Systematisch zu hohe Gehalte traten auch bei der Analyse von Vanadium auf, ohne dass ein solch ausgeprägtes Tailing beobachtet wurde. Die möglichen Ursachen werden in Kapitel 4.2.2 kurz diskutiert.

### **4 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse**

#### **4.1 Gesamtschwefelbestimmung und Schwefelspeziesbestimmung mittels ICP-Q-MSIVA**

##### **4.1.1 Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung**

##### **4.1.1.1 Anwendbarkeit der entwickelten Methode zur routinemäßigen Schwefelbestimmung in Raffinerien**

Eine Hauptaufgabe der Prozessanalytik in einer Raffinerie ist die Überwachung des Gesamtschwefelgehalts der einzelnen Zwischen- und Endprodukte. Da im Raffineriebetrieb ein Umsatz sehr großer Produktmengen (eingesetztes Rohöl pro Tag bei der Mineraloelraffinerie Oberrhein GmbH & Co. KG (MiRO): ~42000 t [195]) erfolgt, kann eine verzögerte Überwachung dieses wichtigen Parameters im Falle einer Störung der Entschwefelung zu großen Mengen mangelhafter Produkte führen. Eine erneute Aufreinigung ist dadurch mit einem hohen finanziellen Aufwand verbunden. Deshalb muss eine Methode zur routinemäßigen Schwefelbestimmung in diesem Umfeld, neben einer hohen Richtigkeit und Präzision bei ausreichender Nachweisgrenze, vor allem sehr schnell durchführbar sein. Somit muss ein Hauptaugenmerk auf den Zeitaufwand einer möglichen Routinemethode gelegt werden.

Der große Vorteil der ICP-Q-MSIVA Methode liegt in der idealen internen Standardisierung durch die Anwendung der Isotopenverdünnungstechnik. Mögliche Änderungen der Geräteempfindlichkeit wirken sich nicht auf die Analysenergebnisse aus. Es kann somit bei dieser Methode auf eine regelmäßige Optimierung der Geräteempfindlichkeit zwischen den Analysen verzichtet werden. Dies bedeutet natürlich einen erhöhten Probendurchsatz. Die durchzuführende Korrektur wäre eine Überprüfung der Massenfraktionierung mit einem Isotopenstandard. Diese kann aber in langen Zeitabständen erfolgen, da die Massenfraktionierung bei einem stabilen System über den Tag bei Beibehaltung der Einstellungen als konstant angesehen werden kann [157].

Die eigentliche Messung der isotopenverdünnten Probe nimmt nur wenige Sekunden in Anspruch. In *Abbildung 104* ist hierzu eine Einzelinjektion einer isotopenverdünnten Probe von „schwefelfreiem“ Benzin gezeigt. Das Analysenergebnis wird quasi direkt nach der Injektion (innerhalb von 10-15 s) erhalten, indem über das aus den Peakflächen der Isotope

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

erhaltene Isotopenverhältnis quantifiziert wird. Somit stellt die Probennahme und Probenvorbereitung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Methode dar.

Die Probenvorbereitung ist aufgrund ihrer Einfachheit sehr leicht zu automatisieren. Es müssen nur der Indikator und die Probe vermischt werden. Eventuell erfolgt noch eine Verdünnung auf einen für die Methode angepassten Schwefelgehalt bei Rohprodukten. Diese Proben können dann direkt analysiert werden. Bei Verwendung eines automatisierten Dosiersystems (der ungefähre Schwefelgehalt der Produkte liegt meist in einem bekannten Konzentrationsbereich) und eines Autosamplers hält sich sowohl der Zeit- als auch der Personalaufwand der Methode sehr in Grenzen.

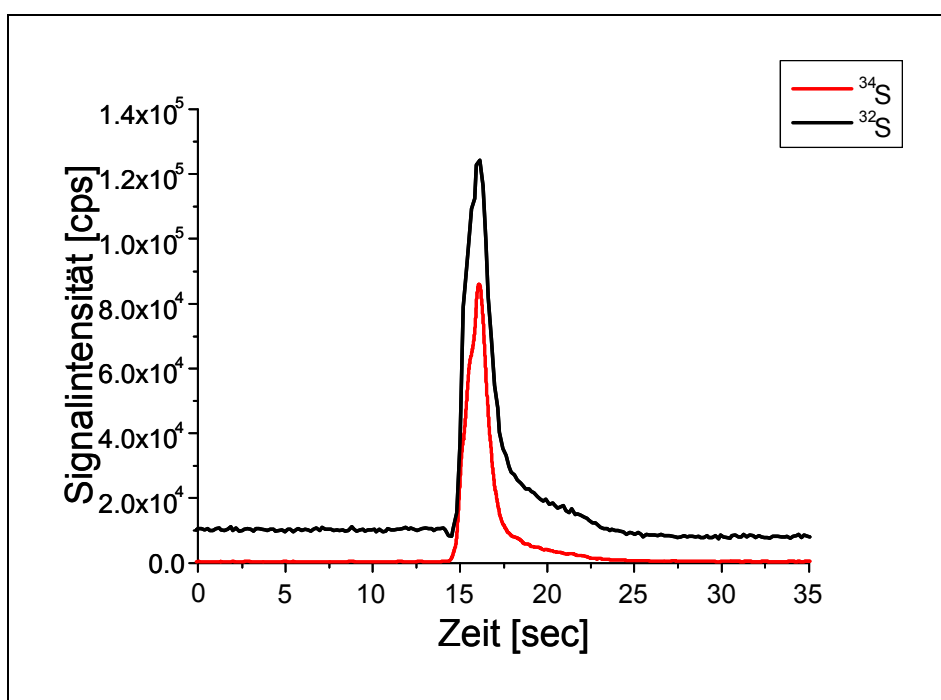


Abbildung 104: Einzelinjektion einer isotopenverdünnten „schwefelfreien“ Benzinprobe bei der Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MS/MS nach thermaler Verdampfung

Ein weiterer Aspekt, welcher bei einer Beurteilung der Anwendbarkeit im Routineeinsatz in der Industrie in Betracht gezogen werden muss, ist die Robustheit und die Kosten eines Systems. Obwohl in dieser Arbeit ein vorhandener GC-Ofen zur thermalen Verdampfung verwendet wurde, genügt prinzipiell auch ein einfacher beheizter Injektorblock. Dies verringert die Investitionskosten erheblich und aufgrund der Vereinfachung des Systems wird zusätzlich die Robustheit erhöht. Ein weiterer Vorteil des Systems ist, dass im Vergleich mit massenspektrometrischen Gesamtschwefelbestimmungen nach Aufschluss oder Direktinjektion von Emulsionen mittels DIHEN [102] aufgrund des weitgehend sauerstofffreien Betriebs ein wesentlich günstigeres und auch weniger komplexes und somit

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

---

potentiell weniger störanfälliges Quadrupolmassenspektrometer gegenüber einem sonst notwendigen Sektorfeldgerät verwendet werden kann.

Eine weitere wichtige Kenngröße einer analytischen Methode ist die zu erreichende Nachweisgrenze. Da die Nachweisgrenze der Analysenergebnisse bei der Analyse von Schwefel von der Schwankung des Schwefeluntergrunds dominiert wird, ergibt sich diese aus der dreifachen Standardabweichung des Untergrunds. Sie wurde aus der in *Abbildung 104* gezeigten Injektion „schwefelfreien“ Benzins bestimmt und betrug 40 ng S/g. Dies ist für den aktuell geltenden Grenzwert von 10 µg S/g mehr als ausreichend und auch bei einer weiteren Reduktion des Grenzwertes wird die Nachweisstärke der Methode aller Wahrscheinlichkeit nach hinreichend sein.

Um die Qualität der Methode zu beurteilen, muss ein Vergleich mit den aktuell verfügbaren Schnellmethoden zur Gesamtschwefelbestimmung vorgenommen werden. Ein Vergleich mit Methoden wie der Thermionenmassenspektrometrie [98,100] und der ICP-MSIVA [95,96,97,99] nach Aufschluss der Probe wird nicht vorgenommen, da diese Methoden meist nur für die Zertifizierung von Referenzmaterialien eingesetzt werden und der mit diesen Verfahren verbundene, hohe Zeitaufwand für eine Routinemethode nicht vertretbar ist. Mit der in dieser Arbeit ebenfalls entwickelten spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA ist ebenso eine Gesamtschwefelbestimmung möglich. Diese Art der Gesamtschwefelbestimmung ist für eine schnelle Analytik jedoch aufgrund des durch die chromatographische Trennung erhöhten Zeitbedarfs ungeeignet, dient dagegen aber bei der Schwefelspeziesanalyse als eine hervorragende Kontrollmethode, ob alle Schwefelspezies erfasst wurden.

Somit muss die neu entwickelte ICP-Q-MSIVA-Methode der Gesamtschwefelbestimmung nach thermaler Verdampfung mit der oft in der Industrie eingesetzten Röntgenfluoreszenz und der UV-Fluoreszenz verglichen werden. Die neu entwickelte Methode hat eine mit der UV-Fluoreszenz (Nachweisgrenze 30 ng S/g [93]) vergleichbare Nachweisgrenze. Die XRF (Nachweisgrenze ca. 5 µg S/g [92]) erweist sich für die Analyse von schwefelfreien Kraftstoffen als nicht nachweisstark genug. Der große Vorteil der ICP-Q-MSIVA-Methode gegenüber den etablierten Methoden ist der geringere Zeitaufwand der Messzeit von nur wenigen Sekunden (gegenüber einigen Minuten) und zusätzlich die matrixunabhängige interne Standardisierung durch die MSIVA, welche eine deutlich höhere Zuverlässigkeit der Ergebnisse garantiert.

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

---

Somit stellt die Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung eine interessante Alternative zu den etablierten Methoden dar. Durch den relativ einfachen Aufbau des Verdampfungssystem und der Verwendung eines Quadrupolsystems halten sich auch die Kosten für Anschaffung und Wartung in Grenzen.

Es zeigen sich auch klare Vorteile gegenüber in früheren Arbeiten entwickelten Methoden zur schnellen Gesamtschwefelbestimmung mittels LA-ICP-SF-MSIVA [194]. Die LA-ICP-SF-MSIVA-Methode zeichnet sich durch ein vergleichbares Nachweisvermögen aus, wobei aber erwähnt sei, dass der apparative Aufwand und die Anschaffungskosten aufgrund der Verwendung eines Lasersystems und eines ICP-SF-MS deutlich erhöht sind. Zusätzlich ist die Probenvorbereitung etwas zeitaufwändiger und anspruchsvoller, da wie bei der in dieser Arbeit beschriebenen LA-ICP-SF-MSIVA von Metallen in Petroprodukten die Probe erst auf die in Kapitel 2.3.2.2.3 beschriebenen Probenhalterung gebracht werden muss. Eine Automatisierung der Probenvorbereitung ist bei dieser Methode dadurch wahrscheinlich mit wesentlich größeren Problemen verbunden. Die LA-ICP-SF-MSIVA hat allerdings den Vorteil, dass sie neben Schwefel auch Schwermetalle simultan erfassen kann. Die ebenfalls in einer früheren Arbeit entwickelte Analyse des Gesamtschwefelgehalts mittels Direktinjektion einer Emulsion ist aufgrund der hohen Nachweisgrenze ( $18 \mu\text{g S/g}$ ) [190] für die Analyse „schwefelfreier“ Proben ungeeignet.

### 4.1.1.2 Validierung der Methode durch die Analyse von Referenzmaterialien und Methodenvergleich

In *Tabelle 44* sind die Ergebnisse der Analysen der Referenzmaterialien BCR672 (Vakuumgasöl) und BCR107 (Vakuumgasöl) mit den Werten der jeweiligen Zertifikate verglichen. Innerhalb der Fehlergrenzen werden vergleichbare Ergebnisse erhalten.

*Tabelle 44: Validierung der Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung anhand der Referenzmaterialien BCR672 und BCR107*

Referenzmaterial	Gesamtschwefel nach thermaler	
	Verdampfung [ $\mu\text{g S/g}$ ]	Zertifikat [ $\mu\text{g S/g}$ ]
BCR672 (Vakuumgasöl)	$203 \pm 4$	$203 \pm 6$
BCR107 (Vakuumgasöl)	$10571 \pm 241$	$10400 \pm 150$

Um die Zuverlässigkeit der Methode weiter abzusichern, wurde zudem ein Ergebnisvergleich mit anderen Analysenmethoden durchgeführt. Als Vergleichsmethode dienten drei in früheren Arbeiten entwickelte ICP-SF-MSIVA-Methoden [194,190] und die neu entwickelte spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA (siehe Kapitel 3.2.5.2). Bei den in früheren Arbeiten

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

---

entwickelten Methoden handelt sich um eine ICP-SF-MSIVA nach Mikrowellenhochdruckaufschluss, um eine Analyse durch Direktinjektion der emulgierten isotonenverdünnten Probe mittels ICP-SF-MSIVA und einer LA-ICP-SF-MSIVA. Die Ergebnisse der einzelnen Methoden sind in den *Abbildungen 105-110* systematisch nummeriert und farblich codiert (Nummerierungsschlüssel siehe *Tabelle 45*). Die Standardabweichung der Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung ist durch horizontale Linien gekennzeichnet.

*Tabelle 45: Nummerierungsschlüssel des Methodenvergleichs*

Methoden	Nummer/Farbe
Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung [diese Arbeit]	1/Braun
Spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA [diese Arbeit]	2/Rot
ICP-SF-MSIVA nach Mikrowellenhochdruckaufschluss [190]	3/Türkis
Direktinjektion der emulgierten isotonenverdünnten Probe [190]	4/Grün
LA-ICP-SF-MSIVA [194]	5/Gelb



## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

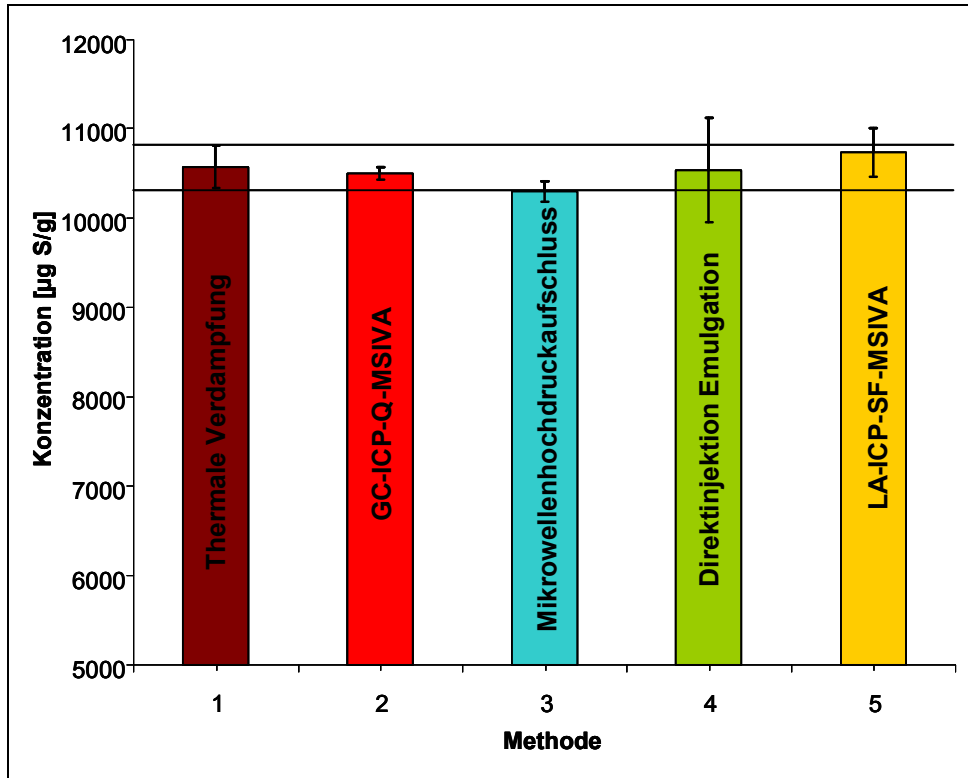


Abbildung 105: Methodenvergleich: Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung mit anderen ICP-MSIVA-Methoden (Referenzmaterial BCR107 Vakuumgasöl)

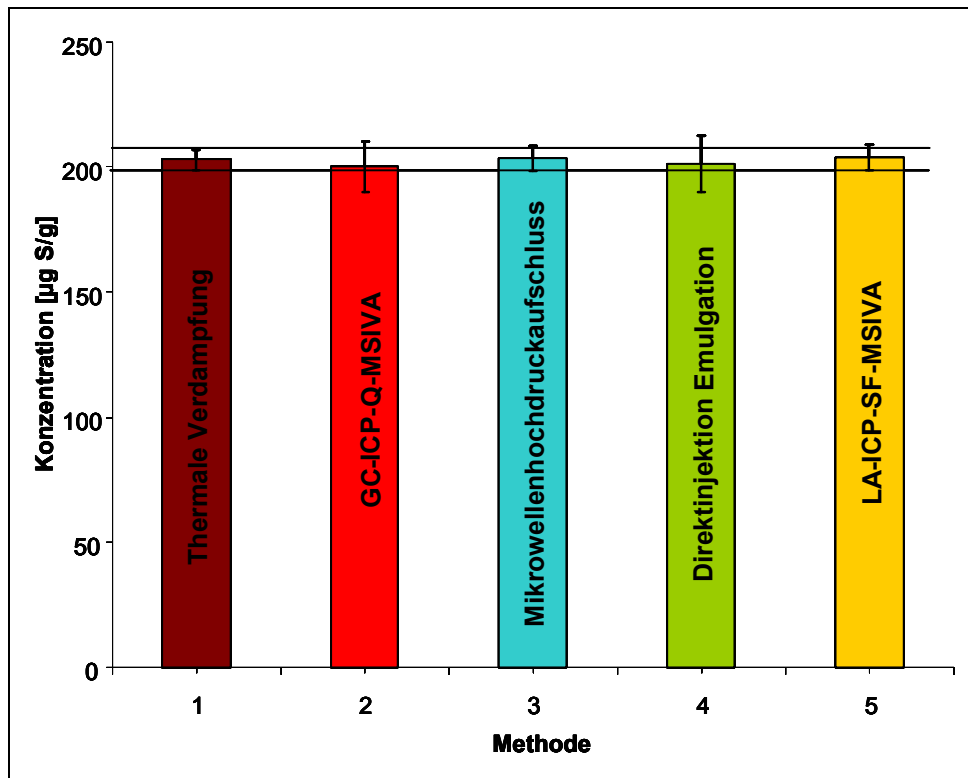


Abbildung 106: Methodenvergleich: Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung mit anderen ICP-MSIVA-Methoden (Referenzmaterial BCR672, Vakuumgasöl)

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

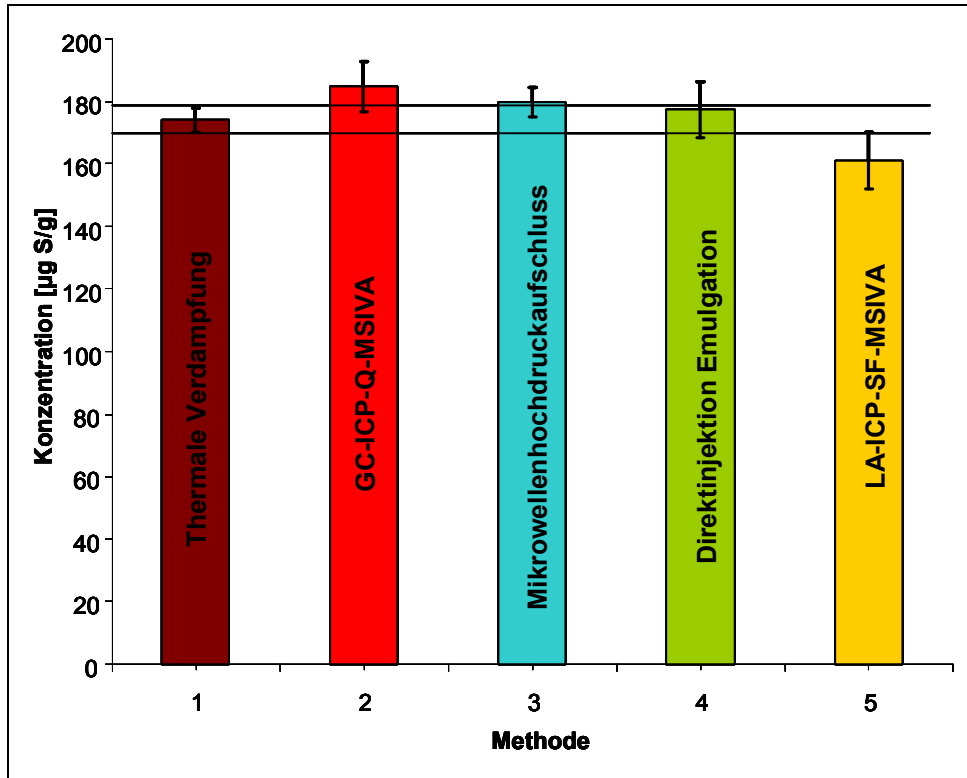


Abbildung 107: Methodenvergleich: Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung mit anderen ICP-MSIVA-Methoden (Kraftfahrzeugdiesel)

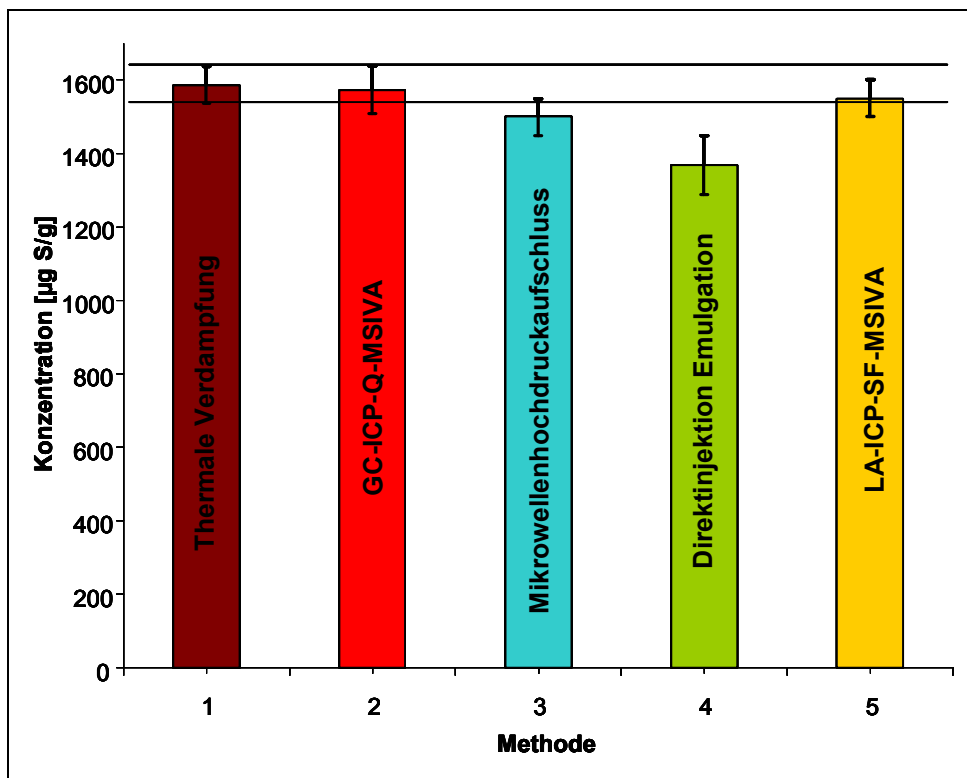


Abbildung 108: Methodenvergleich: Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung mit anderen ICP-MSIVA-Methoden (Heizöl)

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

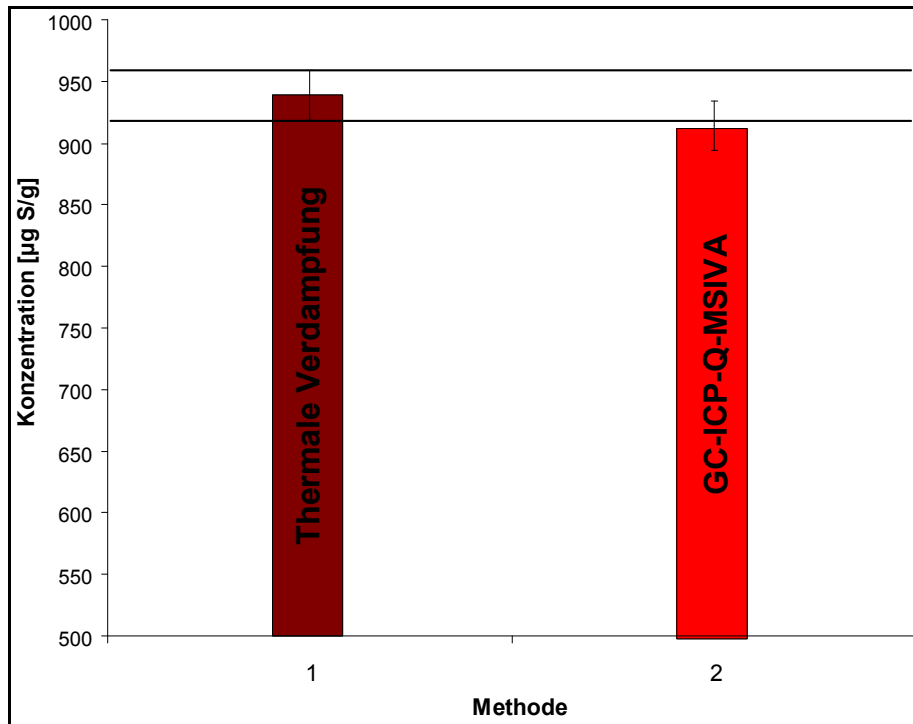


Abbildung 109: Methodenvergleich: Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung mit der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA (Naphtha/Rohbenzin), Angabe der Raffinerie Miro  $908 \pm 10 \mu\text{g S/g}$  (ermittelt mit UV-Fluoreszenz)

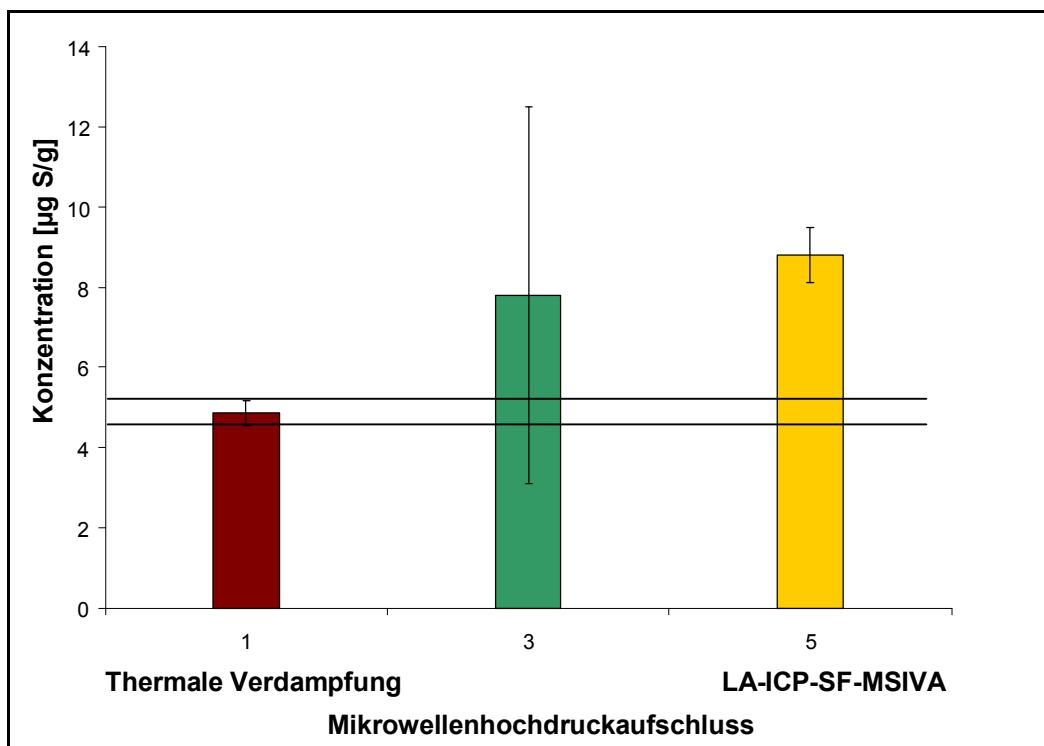


Abbildung 110: Methodenvergleich: Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung mit anderen ICP-MSIVA-Methoden („schwefelfreies“ Benzin)

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

---

Es wird bis auf zwei Ausnahmen eine Übereinstimmung innerhalb der Fehlgrenzen mit allen Vergleichsmethoden erhalten. Nur im Falle der Bestimmung des Gesamtschwefels in Heizöl mittels Direktanalyse der isotopenverdünnten emulgierten Probe und der Analyse der „schwefelfreien“ Benzinprobe mittels LA-ICP-SF-MSIVA wird keine Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen gefunden.

Im Falle der Analyse des Heizöls ist bei Betrachten des Balkendiagramms (*Abbildung 108*) zu vermuten, dass bei der Direktanalyse der emulgierten Probe ein systematisch zu niedriger Wert erhalten wurde, da hier eine hervorragende Übereinstimmung mit den ermittelten Schwefelgehalten aus anderen Methoden vorliegt.

Die Abweichung bei der Analyse des „schwefelfreien“ Benzins kann auf eine Veränderung der Probe während der langen Lagerzeit von ca. 2 Jahren zwischen der Durchführung der thermalen Verdampfungsmethode und der beiden anderen MSIVA-Methoden zurückzuführen sein. Weiterhin ist eine mögliche Indikator/Analyt-Fraktionierung bei der LA-ICP-SF-MSIVA nicht ganz auszuschließen. Der Grund hierfür könnte sein, dass bei der LA-ICP-SF-MSIVA <sup>34</sup>S-markiertes Dibenzothiophen verwendet wurde, die „schwefelfreie“ Benzinprobe jedoch hauptsächlich leichter flüchtige Thiophene enthält (vergleiche *Abbildung 69*, S.113).

Die Präzision der ICP-Q-MSIVA-Methode nach thermaler Verdampfung liegt für alle Proben mit Ausnahme des „schwefelfreien“ Benzins in einem Bereich von 2-3 % (bei n=6), im Falle des „schwefelfreien“ Benzins bei ca. 6%. Diese Standardabweichungen sind mit den anderen, wesentlich aufwendigeren Methoden vergleichbar.

Somit lässt sich zusammenfassend sagen, dass mit der Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung eine sehr zuverlässige Gesamtschwefelanalyse für verschiedenste Erdölprodukte möglich ist. Der Anwendungsbereich erstreckt sich von den leichtflüchtigen Benzinen bis zu den schwerflüchtigen Gas-, Diesel- bzw. Heizölen. Durch Anwendung der MSIVA-Technik ist auch eine abwechselnde Quantifizierung dieser Proben unterschiedlicher Matrix ohne erneute Kalibrierung möglich, womit eine hohe Flexibilität gewährleistet ist. Die Flexibilität, Zuverlässigkeit und Schnelligkeit der Methode bei niedrigen Nachweisgrenzen prädestinieren diese neue Technik für einen Einsatz in der Routineanalytik.

### 4.1.2 Bestimmung von Schwefelspezies mittels GC-ICP-Q-MSIVA

#### 4.1.2.1 Anwendbarkeit und Einsatzgebiete der spezies-spezifischen und spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA zur routinemäßigen Schwefelspeziesbestimmung

Neben der Überprüfung des Gesamtschwefelgehaltes ist bei der Überwachung der Entschwefelung auch eine zuverlässige Analyse der unterschiedlich reaktiven Schwefelspezies unerlässlich. Darüber hinaus existieren eine Vielzahl weiterer Aufgabenstellungen (z.B. die Fingerprintanalytik zur Aufspürung von Umweltverschmutzern oder die Beurteilung von Erdöllagerstätten anhand der Schwefelspeziesverteilung), welche eine zuverlässige Schwefelspeziesanalytik voraussetzen [37,38,39,40,41,42,43,44]. Für den nachfolgenden Vergleich der spezies-spezifischen und spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA sei auf die schematischen Darstellung der Methoden verwiesen (siehe *Abbildung 32*, S.62 und *Abbildung 33*, S.63).

Die neu entwickelten Methoden der spezies-spezifischen und spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA zeichnen sich beide durch eine relativ einfache technische Realisierbarkeit aus. Für die spezies-spezifische ICP-Q-MSIVA war bis auf die in Kapitel 3.2.1.1 beschriebene Modifikation der bestehenden Transferleitung keinerlei Veränderung des herkömmlichen GC-ICP-Q-MS Systems notwendig. Der Indikator muss vor der Injektion nur der Probe zugefügt werden und die isopenverdünnte Probe kann anschließend direkt analysiert werden. Es existieren mittlerweile schon kommerzielle Systeme zur Kopplung von GC und ICP-MS, welche auch für die in dieser Arbeit analysierten Proben gut geeignet sind (z. B. von Agilent Technologies, Waldbronn [196]). Dies ist für eine breite Einführung der Methode, z.B. in der Industrie, ein entscheidender Vorteil.

Auch die Modifizierung solcher Systeme für den Einsatz der spezies-unspezifischen ICP-Q-MSIVA ist leicht möglich. Es muss nur der in *Abbildung 74* (S.117) gezeigte Adapter in den Zusatzgasstrom der kommerziellen Kopplung eingesetzt werden. Der Argongasstrom für diese kommerzielle Kopplung beträgt 1,1 L/min [197]. Somit sollte ein Anpassen auf die in dieser Arbeit ermittelten optimalen 1,25 L/min für die spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA leicht möglich sein. Der Mehraufwand gegenüber der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MSIVA beschränkt sich somit neben der Herstellung eines Adapters auf die Verwendung eines Gasflussreglers für niedrige Gasflüsse und die Bereitstellung einer Gasflasche inklusive 2-stufigem Druckregler und elektronischem Massenflussregler für den Indikator. Dadurch hält sich der finanzielle Mehraufwand durch den geringen apparativen Zusatzaufwand in Grenzen. Dieser geringe Mehraufwand und die etwas erhöhten Kosten der

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

---

Analyse durch den Einsatz isotoopenmarkierter Verbindungen müssen natürlich, damit sich die Methode in der Routine durchsetzen kann, durch Vorteile ausgeglichen werden.

Wilbur und Soffey [197] sowie Bouyssiere et al. [119] berichten über split-abhängige Empfindlichkeitsänderungen des ICP-Q-MS während der GC-ICP-Q-MS-Bestimmung von Schwefelspezies. Diese werden durch die Koelution von Kohlenwasserstoffen aus der Probenmatrix verursacht. Der große Vorteil der GC-ICP-Q-MSIVA ist nun, dass die Analysenergebnisse nicht von Empfindlichkeitsänderungen des ICP-Q-MS beeinflusst werden. Der mögliche Einfluss von Empfindlichkeitsänderungen auf das Analysenergebnis von GC-ICP-Q-MS Messungen ohne Isotoopenverdünnungstechnik wird in Kapitel 4.1.2.2 im Vergleich mit den GC-ICP-Q-MSIVA Ergebnissen ausführlich diskutiert. Ein weiterer großer Vorteil der GC-ICP-Q-MSIVA ist die Möglichkeit eines erhöhten Probendurchsatzes. Es kann auf eine Überprüfung der Empfindlichkeit und eine Rekalibrierung des Systems über den Messtag hinweg verzichtet werden, da die massenspektrometrische Isotoopenverdünnungsanalyse eine ideale interne Standardisierung darstellt. Die Bestimmung des Indikatorflusses bei der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA kann bei Verwendung einer internen Standardisierung mit einer nicht koeludierenden Schwefelverbindung entfallen. Somit ist mit einem zuvor optimal eingestellten System die Analyse einer Vielzahl von Proben ohne Rekalibration möglich.

Ein weiterer wichtiger Leistungsparameter ist die Nachweisempfindlichkeit der Methode. Da sowohl bei der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MSIVA als auch bei der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA die Variation des Schwefeluntergrunds entscheidend für die Nachweisgrenze ist, wurde sie in beiden Fällen aus der dreifachen Standardabweichung des Untergrunds bestimmt. Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurden die spezies-unspezifische und die spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA Analyse eines für den Gesamtschwefelgehalt zertifizierten „schwefelfreien“ Benzins (EF-213) als Messung herangezogen (siehe *Abbildung 67*, S.112 und *Abbildung 89*, S.131). In Absolutmengen beträgt die Nachweisgrenze bei der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MSIVA 7 pg S. Dies entspricht bei einem Injektionsvolumen von 1 µL in Abhängigkeit von der Dichte der Probe (0,75 -1 g/mL) einer Konzentration von 7 – 9 ng S/g.

Dies stimmt mit den von Wilbur und Soffey berichteten Nachweisgrenzen (3 -10 ng S/g) für die GC-ICP-Q-MS-Analyse mit einem Agilent 7500a Quadrupolgerät ohne Kollisionszellenbetrieb [197] überein. Bei Verwendung des Agilent 7500Cs ICP-MS Systems mit Kollisionszelle (Kollisionsgas Helium) konnte von Bouyssiere et al. die Nachweisgrenze

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

weiter auf 0,5 pg S (entspricht 0,5-0,7 ng S/g) gesenkt werden. Somit sind die beiden GC-ICP-Q-MSIVA Methoden in Hinsicht auf ihre Nachweisstärke durchaus vergleichbar mit denjenigen, die auf dem neueren und damit deutlich empfindlicheren Gerät Agilent 7500 entwickelt wurden. Gegenüber den weit verbreiteten und etablierten Chemiluminiszenz-(SCD) und Atomemissionsdetektoren (AED) sind die neuen GC-ICP-Q-MSIVA-Methoden jedoch wesentlich nachweisstärker (siehe *Tabelle 46*).

*Tabelle 46: Vergleich der Nachweisgrenzen für Schwefelspezies (als ng S/g) mit verschiedenen GC-Kopplungssystemen*

Detektor	Nachweisgrenze pro	
	Schwefelspezies [ng S/g]	Referenzen
GC-AED	500-700	[198],[113]
GC-SCD	50	[199]
GC-ICP-Q-MSIVA (HP 4500)	7	Diese Arbeit
GC-ICP-Q-MS (Agilent 7500)	3-10	[197]
GC-ICP-K-Q -MS (Agilent 7500 mit Kollisionszelle)	0,5-0,7	[119]

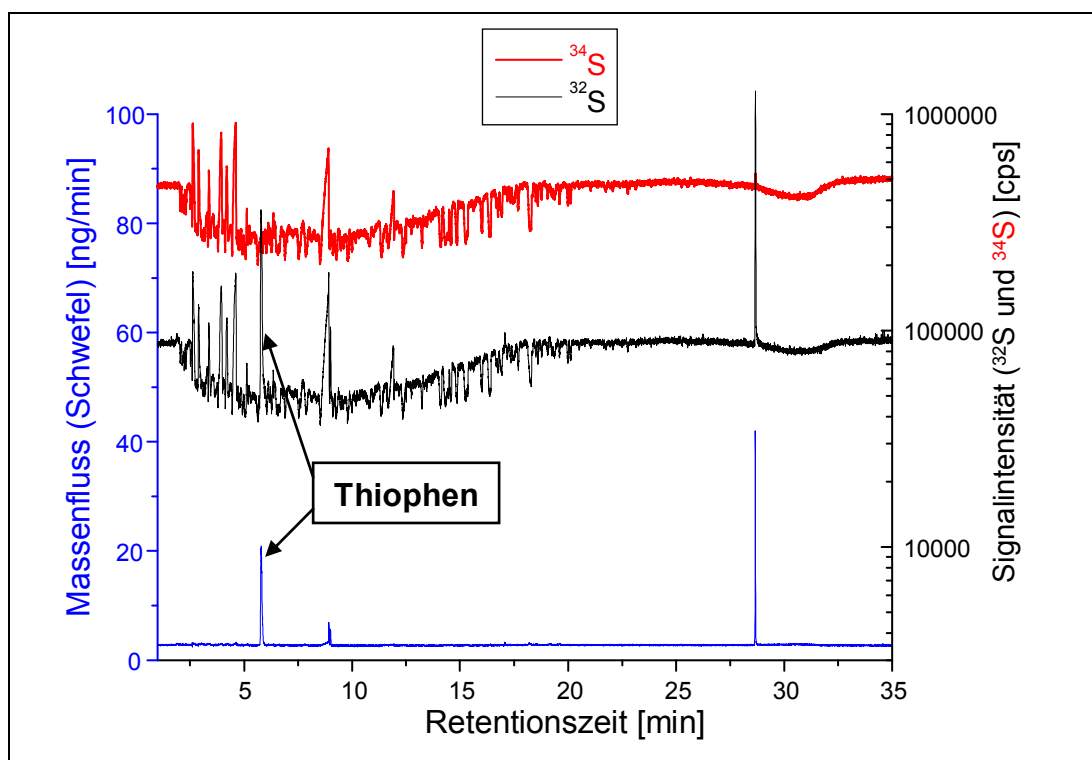
### 4.1.2.2 Einfluss von Empfindlichkeitsänderungen des ICP-Q-MS durch koeluiierende Kohlenwasserstoffe auf GC-ICP-Q-MS Analysen ohne MSIVA

Ein Hauptvorteil der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse ist, wie schon im Vorhergehenden erwähnt, die Unabhängigkeit von möglichen Geräteempfindlichkeitschwankungen. Diese können sowohl in einer kontinuierlichen Drift der Empfindlichkeit über den Messtag als auch in Form von Empfindlichkeitsänderungen durch Koelution der die Probenmatrix bildenden Kohlenwasserstoffe auftreten. Die kontinuierliche Drift lässt sich durch Rekalibration in entsprechenden Zeitabständen gut kontrollieren, wobei der Zeitaufwand hierfür natürlich einen Nachteil darstellt.

Die Empfindlichkeitsänderungen des ICP-Q-MS durch koeluiierende Kohlenwasserstoffe lassen sich jedoch nicht korrigieren, da diese für jede Probe, entsprechend der jeweiligen Verteilung der Kohlenwasserstoffe, individuell ist. Durch die Verwendung eines Splits am GC und somit einer Eingrenzung der in das Plasma eluierenden Menge lassen sich die Empfindlichkeitsänderungen des ICP-Q-MS durch koeluiierende Kohlenwasserstoffe verringern. Dies bedeutet jedoch auch, dass die Menge der zu analysierenden Schwefelspezies verringert wird und dadurch die Nachweisgrenze sinkt. Besonders bei der Analyse von Proben mit sehr niedrigem Schwefelgehalt ist es oft nicht möglich, ein hohes

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Split-Verhältnis einzustellen, da man sich sonst schon nahe an der Nachweisgrenze der Methode bewegt. Bei einem niedrigen Split-Verhältnis erhält man jedoch sehr ausgeprägte Geräteempfindlichkeitsschwankungen durch Koelution und somit ohne MSIVA eine Verfälschung des Analyseergebnisses. Dies sei an der Analyse eines für den Gesamtschwefelgehalt zertifizierten „schwefelfreien“ Benzins (EF-213, Gesamtschwefelgehalt  $9,1 \pm 0,8 \mu\text{g S/g}$ ) exemplarisch demonstriert (siehe *Abbildung 111*). Bei dieser Probe war aufgrund des geringen Gesamtschwefelgehalts ein Split 3/1 notwendig um eine hinreichende Empfindlichkeit zu erreichen.



*Abbildung 111: Vergleich der Signalintensitäten von <sup>32</sup>S und <sup>34</sup>S bei der Analyse des „schwefelfreien“ Benzins (Referenzmaterial EF-213) (Split 3/1) mit dem aus der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA bestimmten Schwefelmassenfluss*

Es sind in *Abbildung 111* im Massenflusschromatogramm der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA nur 3 Hauptschwefelspezies zu erkennen, wobei an diesen Stellen auch im <sup>32</sup>S-Signalintensitätschromatogramm deutliche Peaks vorhanden sind. Darüber hinaus sind gegenüber der Grundlinie der Chromatogramme der <sup>32</sup>S- und <sup>34</sup>S-Signalintensitäten zusätzliche negative (Signaldepression) und positive Peaks (Signalverstärkung) zu erkennen. Diese Peaks stammen von Empfindlichkeitsänderungen des ICP-Q-MS, welche durch koeluiierende Kohlenwasserstoffe aus der Probenmatrix verursacht werden.

Bestimmt man nun den Gesamtschwefel- und den Thiophengehalt mittels GC-ICP-Q-MS ohne Isotopenverdünnungsanalyse (mit Dibenzothiophen als internem Standard), erhält man



## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

von der spezies-unspezifischen und auch der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MSIVA deutlich abweichende Ergebnisse, wobei der so erhaltene Gesamtschwefelgehalt nicht mit dem zertifizierten Wert übereinstimmt. In *Tabelle 47* sind die Ergebnisse zusammengefasst.

*Tabelle 47: Vergleich der Ergebnisse der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA, spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA mit derjenigen einer GC-ICP-Q-MS ohne Isotopenverdünnungstechnik mit Dibenzothiophen als internem Standard*

	Spezies-unspezif. GC-ICP-Q-MSIVA	Spezies-spezif. GC-ICP-Q-MSIVA	GC-ICP-Q-MS
Thiophen [ $\mu\text{g S/g}$ ]	$6,62 \pm 0,12$	$6,55 \pm 0,08$	$3,59 \pm 0,11$
Gesamtschwefel [ $\mu\text{g S/g}$ ] (Zertifikat $9,1 \pm 0,8 \mu\text{g S/g}$ )	$9,50 \pm 0,04$	-	$14,2 \pm 0,5$

Es zeigt sich, dass der Thiophengehalt bei der GC-ICP-Q-MS gegenüber den Ergebnissen der beiden MSIVA-Techniken stark erniedrigt, der Gesamtschwefelgehalt jedoch stark erhöht ist. Der verringerte Thiophengehalt ist auf eine Signaldepression im entsprechenden Retentionszeitbereich durch koeluiierende Kohlenwasserstoffe zu erklären. Der zu hohe Gesamtschwefelgehalt resultiert aus der zusätzlichen Integration der auftretenden Signalerhöhungen, welche ohne Kenntnis des Massenflusschromatogramms als Schwefelspezies interpretiert werden müssten.

### 4.1.2.3 Validierung der Methoden durch Analyse von Referenzmaterialien und Methodenvergleich

Um die Zuverlässigkeit der spezies-spezifischen und spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA zu überprüfen, ist es sinnvoll, ein Referenzmaterial zu verwenden, bei welchem zusätzlich zum Gesamtschwefelgehalt auch einzelne Schwefelspezies zertifiziert sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierzu ein synthetisches Benzin mit zertifizierten Schwefelspeziesgehalten und Gesamtschwefelgehalt (SRM-2296) verwendet.

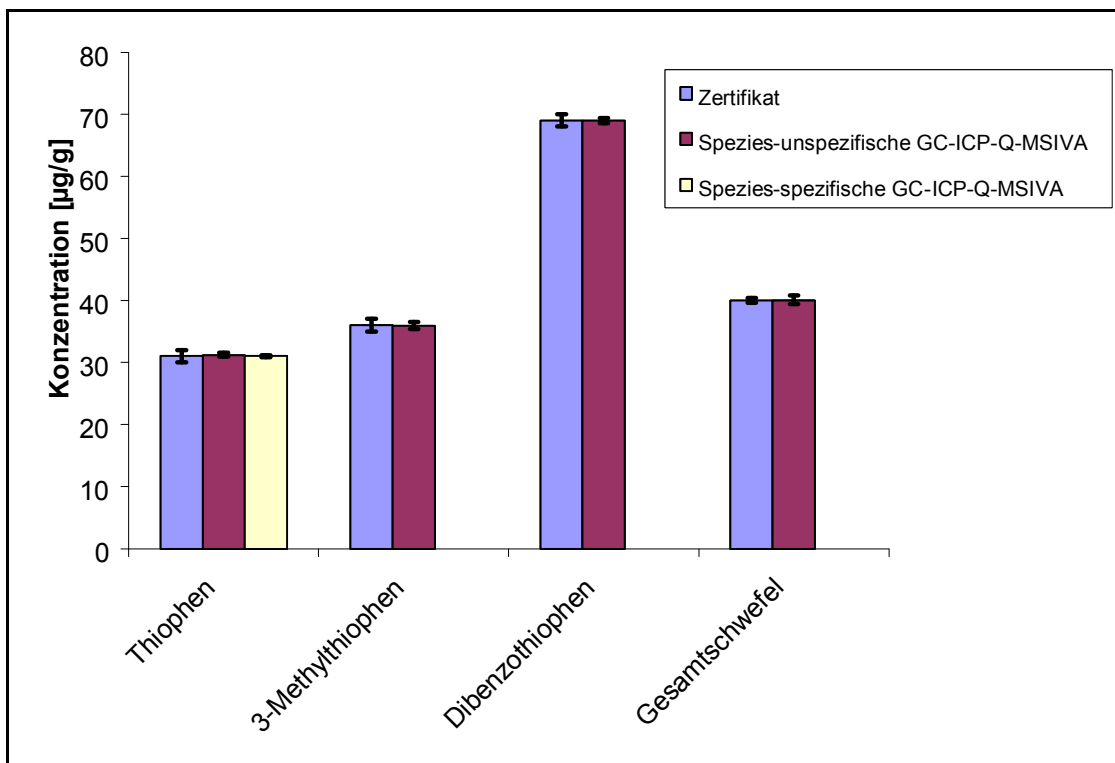


Abbildung 112: Methodvalidierung anhand einer dem Benzin nachempfundenen Modellsubstanz mit zertifizierten Schwefelspeziesgehalten und Gesamtschwefelgehalt (SRM-2296)

In *Abbildung 112* ist eine hervorragende Übereinstimmung der mit der spezies-spezifischen und spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA erhaltenen Gehalte mit den zertifizierten Werten zu erkennen. Auch der direkte Vergleich der spezies-spezifischen und spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA von Thiophen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

Zur weiteren Methodvalidierung werden die mit der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MSIVA ermittelten Gehalte von Thiophen, Dibenzothiophen und 4-Methyldibenzothiophen mit denen der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA der jeweiligen Probe verglichen. In den *Abbildungen 113-116* ist dieser Vergleich graphisch mittels Balkendiagrammen dargestellt. Dibenzothiophen bzw. 4-Methyldibenzothiophen sind in den nachfolgenden Diagrammen mit DBT bzw. 4-MDBT abgekürzt.

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

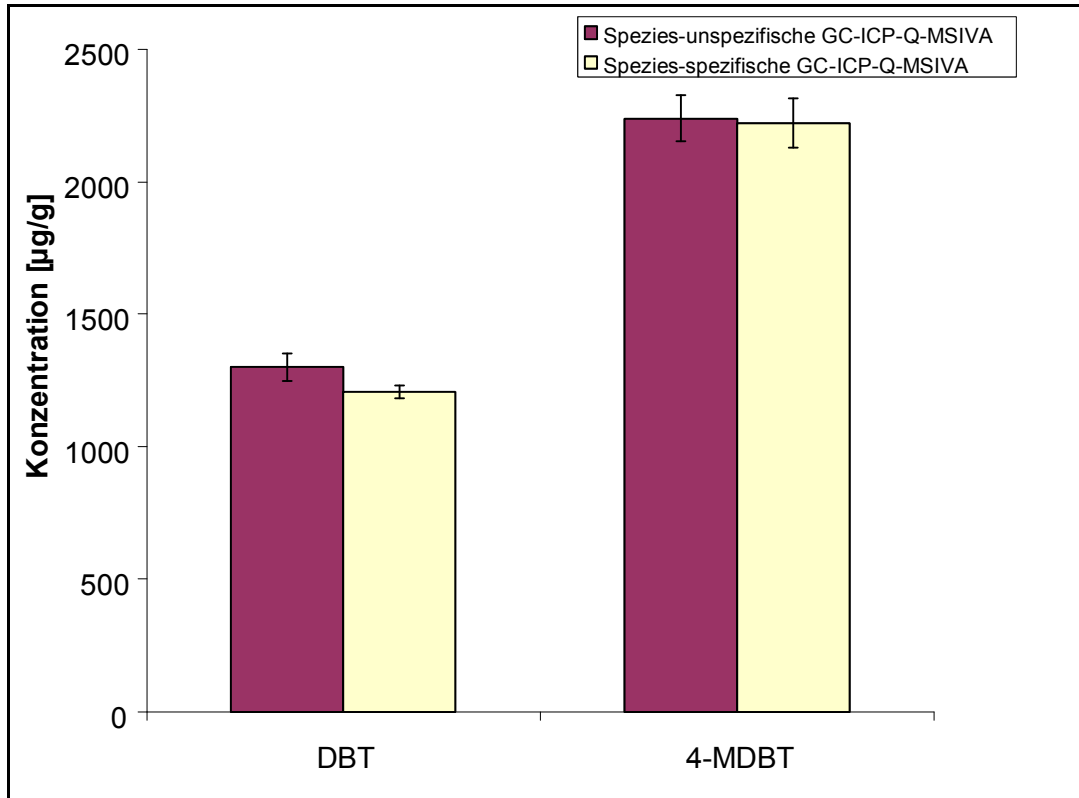


Abbildung 113: Vergleich spezies-spezifische und spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA des Vakuumgasöls BCR107

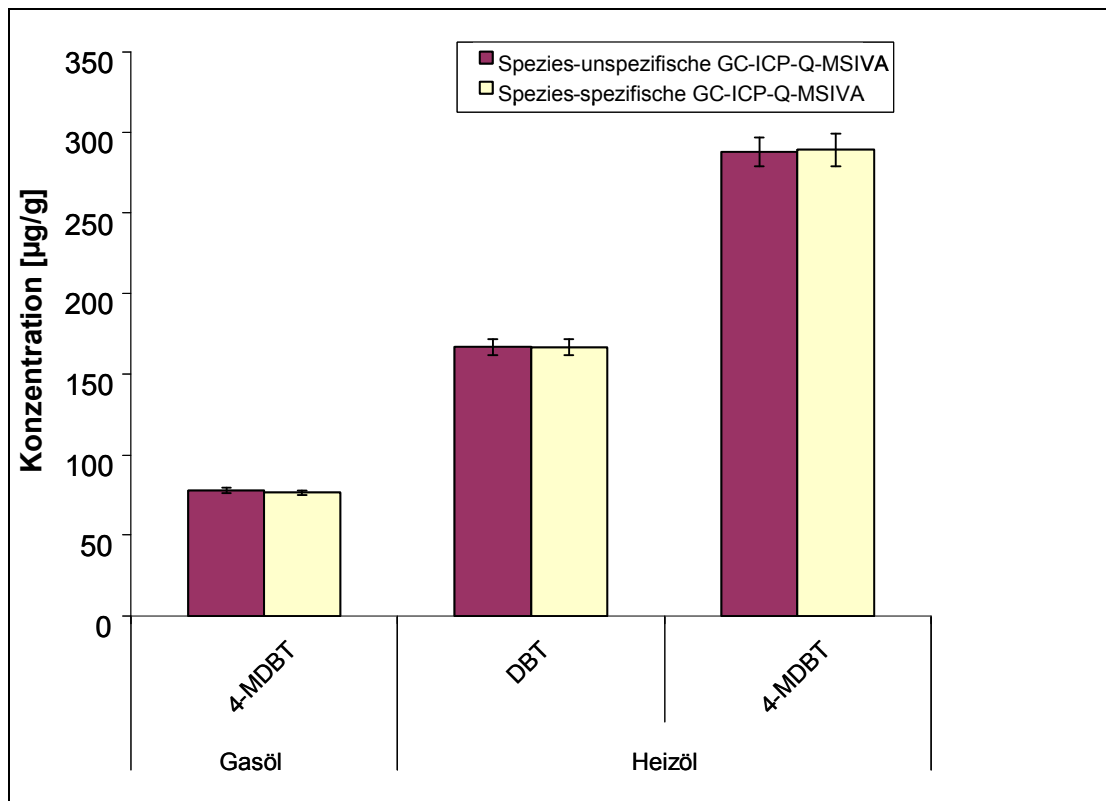


Abbildung 114: Vergleich spezies-spezifische und spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA des Vakuumgasöls BCR672 und eines Heizöls

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

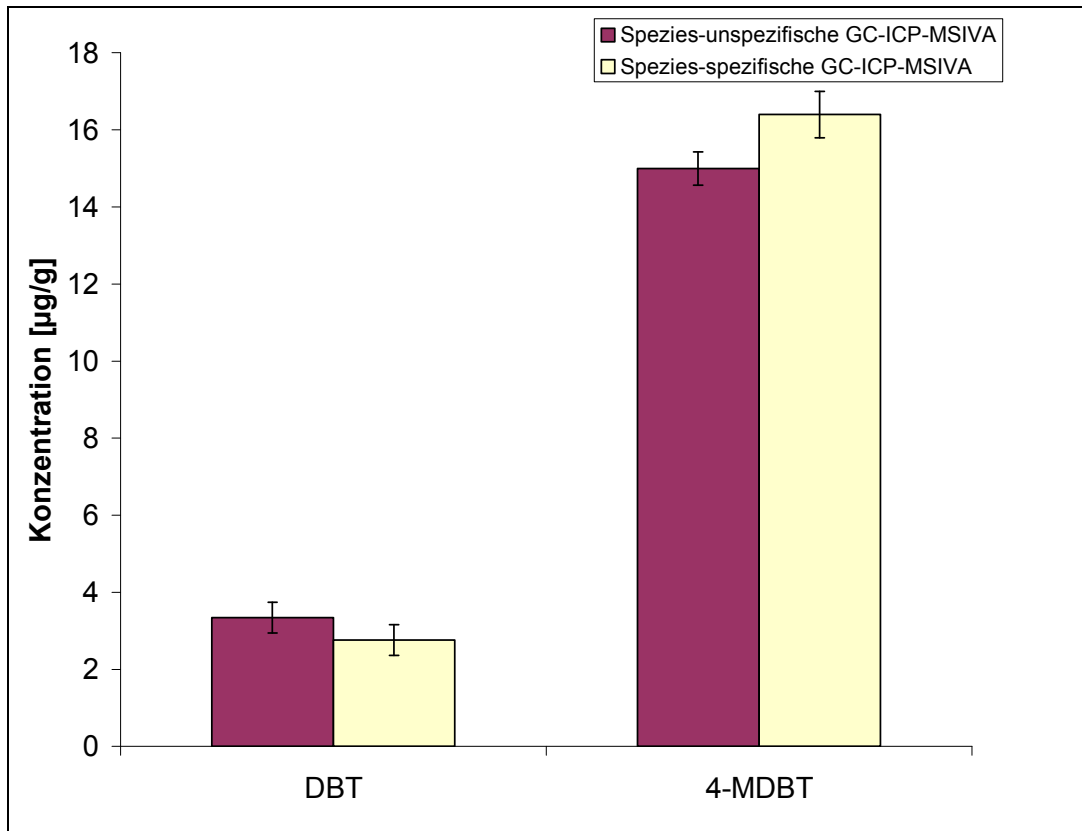


Abbildung 115: Vergleich spezies-spezifische und spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA eines Kraftfahrzeugdiesels

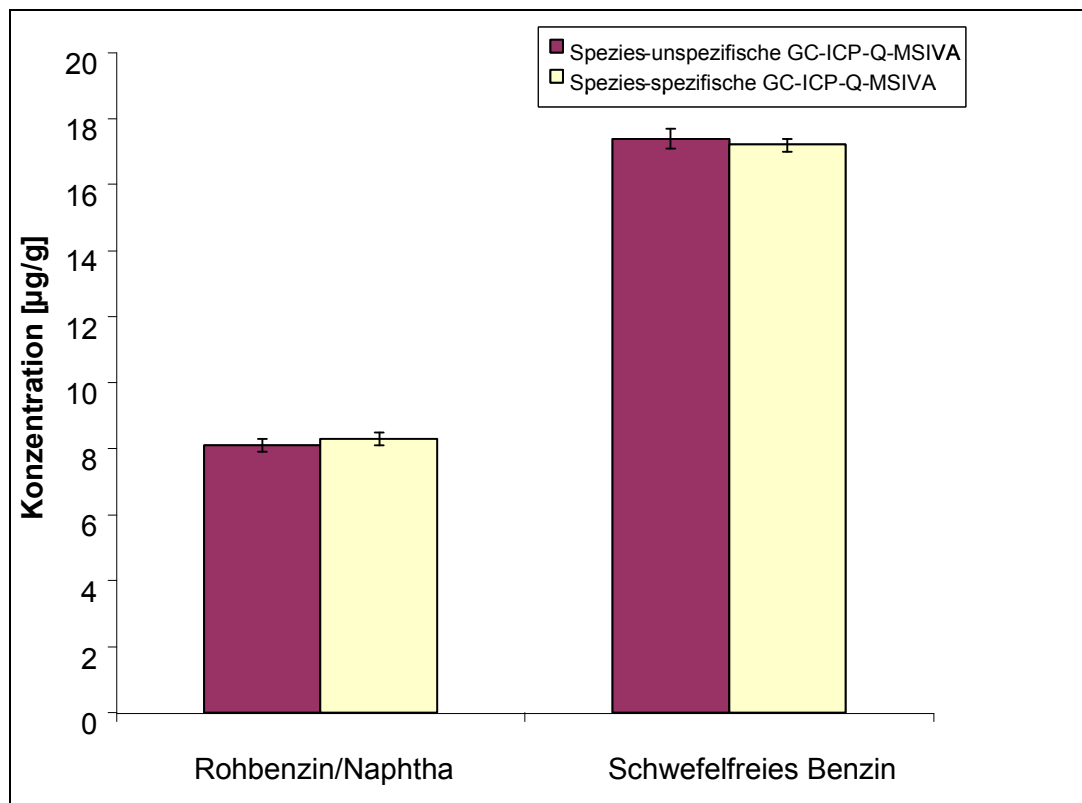


Abbildung 116: Vergleich spezies-spezifische und spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA von Thiophen in Rohbenzin/Naphtha und eines schwefelfreien Benzins (EF-213)

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

---

Es zeigt sich bei diesem Vergleich, dass größtenteils eine hervorragende Übereinstimmung der Ergebnisse innerhalb der Standardabweichung erreicht wird. Ausnahmen bilden die Bestimmung von Dibenzothiophen in einem Vakuumgasöl (BCR107) und 4-Methyldibenzothiophen in Kraftfahrzeugdiesel.

Aus diesem Grund wurde nach der Eurachem/Citac-Richtlinie [200] die kombinierte und die erweiterte kombinierte Standardunsicherheit unter Aufstellung eines Unsicherheitsbudgets für beide Methoden abgeschätzt. Bei dieser Abschätzung wird versucht, alle relevanten Fehlerquellen und deren Unsicherheiten einzurechnen, um eine zuverlässige Aussage über die Gesamtunsicherheit der jeweiligen Bestimmung treffen zu können. Da die größte relative Abweichung bei der Bestimmung von 4-Methyldibenzothiophen in Kraftfahrzeugdiesel auftrat, wurde die Gesamtunsicherheit dieser Bestimmung für beide Methoden abgeschätzt. Die in dieser Abschätzung ermittelten relativen kombinierten Standardunsicherheiten der Methoden lassen sich aufgrund der vergleichbaren Vorgehensweise bei allen Analysen auf die ermittelten Gehalte der anderen Spezies in den verschiedenen Proben annähernd übertragen. Eine kurze Erläuterung der jeweiligen Vorgehensweise, des Rechenwegs und der bei der Ermittlung der erweiterten kombinierten Standardunsicherheit gemachten Annahmen sind der Arbeit als *Anhang A* und *Anhang B* angegliedert.

*Tabelle 48: Standardabweichung der Bestimmungen, kombinierte Standardunsicherheit und erweiterte kombinierte Standardunsicherheit der Analyse von 4-Methyldibenzothiophen in Kraftfahrzeugdiesel*

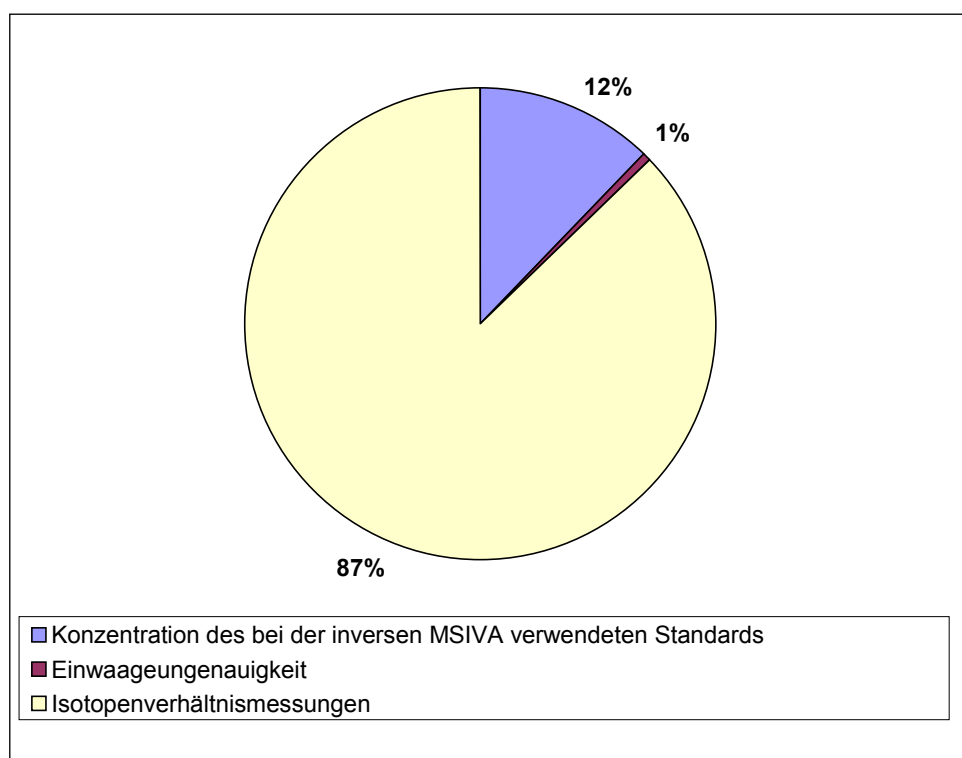
Grundlage der angegebenen Unsicherheit	Spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA [µg Spezies/g]	Spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA [µg Spezies/g]
Standardabweichung der Bestimmungen	16,4 ± 0,6	15,0 ± 0,43
Kombinierte Standardunsicherheit der Methode	16,4 ± 0,7	15,0 ± 0,8
Erweiterte, kombinierte Standardunsicherheit der Methode	16,4 ± 3,0	15,0 ± 3,4

Es zeigt sich, dass sowohl unter Verwendung der kombinierten Standardunsicherheit als auch unter Verwendung der kombinierten, erweiterten Standardunsicherheit übereinstimmende Werte für den Gehalt von 4-Methyldibenzothiophen in Kraftfahrzeugdiesel innerhalb der Unsicherheiten der Methoden erhalten werden (siehe *Tabelle 48*). Unter Annahme derselben relativen Fehler kann man diese Aussage auch auf die Bestimmung von Dibenzothiophen in BCR107 übertragen. Somit lässt sich sagen, dass mit der spezies-

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

spezifischen und der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA übereinstimmende Werte innerhalb der kombinierten Standardunsicherheit der Methoden erhalten werden.

Es zeigt sich bei der Aufstellung der relevanten Unsicherheitsquellen, dass der größte Beitrag (jeweils 87 %) zur kombinierten Standardunsicherheit durch die Summe der Unsicherheiten der einzelnen Isotopenverhältnismessungen gegeben ist. Hierin sind bei der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MSIVA auch alle Unsicherheiten der Integration enthalten, da die Isotopenverhältnisse durch Integration der Signalintensitätschromatogramme bestimmt wurden. Bei der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA muss zusätzlich noch die Unsicherheit der Integration des Massenflusschromatogramms eingerechnet werden. Der hohe Anteil der Konzentration (12 %) des für die inverse MSIVA bei der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MSIVA verwendeten Standards an der kombinierten Standardunsicherheit beruht auf dem nur in geringer Reinheit erhältlichen 4-Methyldibenzothiophen (>96 %), aus welchem dieser Standard hergestellt werden musste. Eine Übersicht der Anteile der einzelnen zusammengefassten Unsicherheitsquellen an der kombinierten Unsicherheit für beide Bestimmungsmethoden zeigen *Abbildung 117* und *118*.



*Abbildung 117: Anteile der unterschiedlichen Unsicherheitsquellen an der kombinierten Gesamtunsicherheit der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MSIVA*

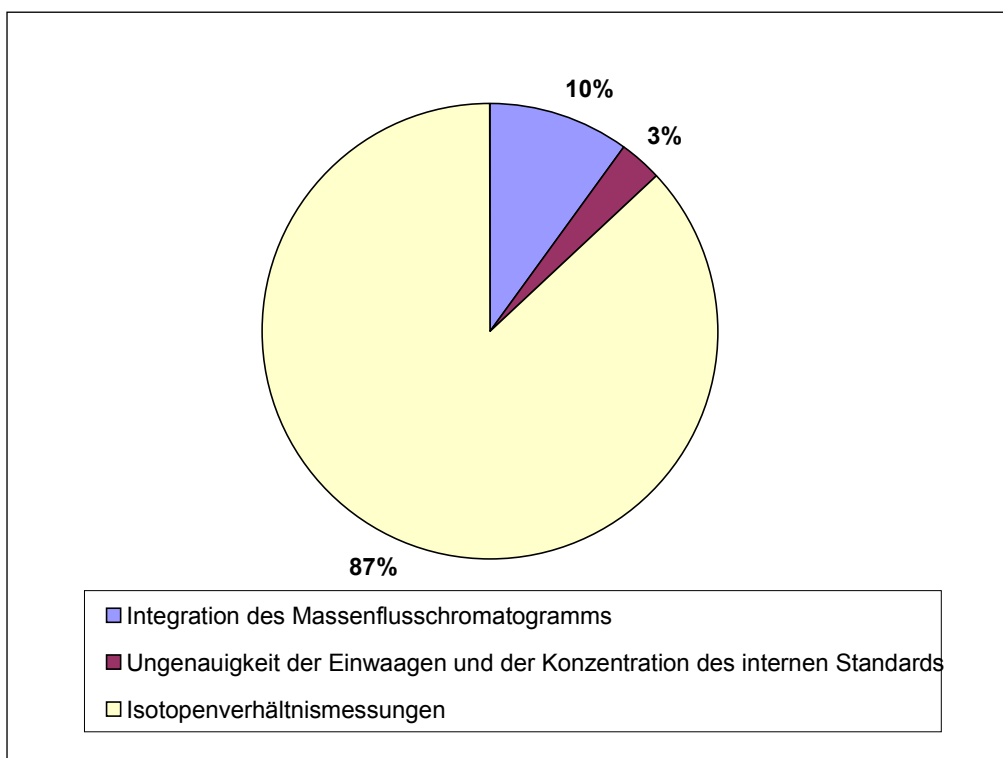


Abbildung 118: Anteile der unterschiedlichen Unsicherheitsquellen an der kombinierten Gesamtunsicherheit der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA

Um die spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA Analysenmethode weiter zu validieren, können außerdem die mit ihr erhaltenen Gesamtschwefelgehalte mit den aus anderen Methoden bzw. Zertifikaten bekannten Gehalten verglichen werden. Dies gibt gleichzeitig eine Möglichkeit zu kontrollieren, ob mit der GC-ICP-Q-MSIVA auch alle Schwefelspezies der Probe erfasst wurden. Für die Vakuumgasöle (BCR107, BCR672), das Heizöl, den Kraftfahrzeugdiesel und das Naphtha/Rohbenzin ist dieser Vergleich bereits in den *Abbildungen 105-109* (S.160-162) geschehen. Zusätzlich zu den in diesen Abbildungen zu erkennenden hervorragenden Übereinstimmungen werden auch innerhalb der Fehlergrenzen mit den Zertifikaten übereinstimmende Gehalte erhalten (siehe *Tabelle 49*).

Tabelle 49: Vergleich zwischen den mit der spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA erhaltenen Gesamtschwefelgehalte und den zertifizierten Werten der Vakuumgasöle BCR107 und BCR672

Referenzmaterial	Zertifikat [ $\mu\text{g S/g}$ ]	Spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA [ $\mu\text{g S/g}$ ]
Vakuumgasöl BCR107	$10400 \pm 150$	$10501 \pm 67$
Vakuumgasöl BCR672	$203 \pm 6$	$200 \pm 10$

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Die Zuverlässigkeit der Methode wurde abschließend bei der Analyse zweier als Referenzmaterialien vorgesehener Benzine (EF-211 und EF-213) mit vorab unbekannter Gesamtschwefelkonzentration des Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) in Geel/Belgien unter Beweis gestellt. Die mit der GC-ICP-Q-MSIVA analysierten Werte entsprachen sehr gut den nach der Übermittlung zugeschickten Zertifikaten.

*Tabelle 50: Vergleich zwischen den mit der spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA erhaltenen Gesamtschwefelgehalte und den mittlerweile zertifizierten Werte der Benzine EF-211 und EF-213*

Referenzmaterial	Zertifikat [ $\mu\text{g S/g}$ ]	Spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA [ $\mu\text{g S/g}$ ]
EF-211	$48,8 \pm 1,7$	$46,2 \pm 2,1$
EF-213	$9,1 \pm 0,8$	$9,50 \pm 0,04$

Es sei noch erwähnt, dass aufgrund des niedrigen Gehalts der einzelnen Schwefelspezies von EF-213 und E-211 ein niedriger Split von 3/1 gewählt werden musste, um ausreichende Nachweisempfindlichkeit zu gewähren. Ohne Anwendung der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA und alleiniger Verwendung von Dibenzothiophen als internem Standard wäre eine zuverlässige Analyse der Probe aufgrund der ausgeprägten Matrixeffekte nicht möglich gewesen (Vgl. *Abbildung 111*, S.167, und *Tabelle 47*, S.168).

Somit sind sowohl mit der spezies-spezifischen als auch mit der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA zuverlässige Bestimmungen von einzelnen Schwefelspezies, im Falle der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA sogar des Gesamtschwefelgehaltes, möglich.

### **4.1.3 Zusammenfassung der Gesamtschwefelbestimmung und Schwefelspeziesbestimmung mittels ICP-Q-MSIVA**

Sowohl die Gesamtschwefelbestimmung mit ICP-Q-MSIVA nach thermaler Verdampfung als auch die spezies-spezifische und spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA haben im Rahmen dieser Arbeit ihre Zuverlässigkeit und Routinefähigkeit unter Beweis gestellt. In Kombination bieten sie ein vollständiges Lösungspaket für die zur Qualitätssicherung und Produktionskontrolle benötigte Schwefelanalytik einer Raffinerie. Durch die relativ einfache apparative Umsetzbarkeit und den sehr geringen Probenvorbereitungsaufwand bieten sie beste Voraussetzung für einen Routineeinsatz in der Petroindustrie. Außerdem vereinen alle Methoden exzellente Nachweisgrenzen und durch den Einsatz der MSIVA matrixunabhängige, sehr zuverlässige Analyseergebnisse.



## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

---

Die Gesamtschwefelanalyse nach thermaler Verdampfung bietet die Möglichkeit prozessnah nach Probennahme innerhalb einer Minute den Gesamtschwefelgehalt zu ermitteln. Optimierungen des ICP-Q-MS vor einer Messung können entfallen und sind höchsten 1-2 Mal pro Messtag bei Dauerbetrieb durchzuführen.

Die spezies-spezifische und die spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA eignen sich auch bei kleinen Splitverhältnissen hervorragend zur zuverlässigen Schwefelspeziesbestimmung unabhängig von der Probenmatrix. Gegenüber herkömmlichen GC-Methoden bieten sie zusätzlich eine Verkürzung der Analysenzeit aufgrund der geringeren Notwendigkeit zur Geräteoptimierung (Überprüfung der Empfindlichkeit ~ einmal pro Tag).

Die Anwendbarkeit der spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA ist nur auf bekannte Hauptschwefelspezies begrenzt, da die entsprechenden Indikatoren erst aufwendig synthetisiert werden müssen. Als Pluspunkt gegenüber der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA ist dagegen die einfache apparative Umsetzbarkeit zu nennen. Sie kann z.B. bei der routinemäßigen Analyse von verschiedenen als Marker (z.B. für den Entschwefelungsgrad) fungierenden Schwefelspezies hervorragend eingesetzt werden.

Die spezies-unspezifische GC-ICP-Q-MSIVA erlaubt die Analyse aller Schwefelspezies mit nur einem Indikator bei einem etwas höheren apparativen Aufwand. Es können so auch unbekannte Schwefelspezies analysiert werden und die Methode ist somit vielseitiger anwendbar. In Kombination mit der ebenfalls in dieser Arbeit zur Speziesidentifikation eingesetzten GC-EI-QIT-MS lässt sich eine umfassende Schwefelspeziesanalyse und Gesamtschwefelbestimmung unterschiedlichster Proben zuverlässig und nachweisstark verwirklichen.

Alle Methoden bieten den großen Vorteil, dass sie durch den Einsatz der Isotopenverdünnungstechnik unabhängig von möglichen Empfindlichkeitsschwankungen des ICP-Q-MS durch eluierende Kohlenwasserstoffe sind und zuverlässige Analysenergebnisse liefern.

### **4.2 Direktanalyse von Metallspuren in Erdölen und Erdölprodukten mittels Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA und LA-ICP-SF-MSIVA**

#### **4.2.1 Anwendbarkeit der neu entwickelten Methoden zur routinemäßigen Metallspurenbestimmung in Erdölen**

Neben dem Schwefelgehalt und der Schwefelspeziesverteilung gehören zu den wichtigen, in einer Raffinerie zu analysierenden Parametern die Spurengehalte verschiedener Schwermetalle. Von besonderer Bedeutung sind hier, neben dem bereits zuvor abgehandelten Schwefel, die Katalysatorgifte Nickel und Vanadium, welche in Rohölen im  $\mu\text{g/g}$ -Maßstab enthalten sind.

Um die eingehenden Rohöle schnell und effektiv der Raffinerie zuführen zu können ist eine routinefähige und dabei schnelle und zuverlässige Analysenmethode notwendig. Sowohl die LA-ICP-SF-MSIVA als auch die ICP-SF-MSIVA mit Fließinjektion in Toluol zeichnen sich durch eine recht einfache apparative Umsetzbarkeit sowie durch einfache und schnelle Probenvorbereitungsschritte aus. Es muss bei beiden Methoden nur der Indikator und die Probe vermischt und anschließend injiziert bzw. im Falle der LA-ICP-SF-MSIVA in die Probenhalterung mit Filterpapier gegeben werden. Hieraus ergibt sich ein geringer Zeitvorteil für die ICP-SF-MSIVA mit Fließinjektion gegenüber der LA-ICP-SF-MSIVA. Von der Probennahme bis zur Analyse vergehen so nur wenige Minuten. Die ICP-SF-MSIVA mit Fließinjektion lässt sich sogar mit geeigneter Dosierautomatisierung und Autosampler noch zusätzlich beschleunigen, sodass Analysenergebnisse innerhalb von 1-2 min möglich sind. Diese einfache Probennahme und -zuführung minimiert zusätzlich zum Zeitgewinn gegenüber herkömmlichen Probenvorbereitungstechniken (z.B. Aufschluss und Emulgation) die Wahrscheinlichkeit von Kontaminationen. Beide Systeme können problemlos dauerhaft betrieben werden, wobei bei der LA-ICP-SF-MSIVA ein gelegentliches Reinigen der Ablationskammer und der Verbindungen zum ICP-SF-MS notwendig ist (~alle 1-2h). Der problemlose Dauerbetrieb kommt einem routinemäßigen Dauereinsatz in der Prozesskontrolle entgegen. Um die Leistungsfähigkeit der neuen Methoden zu dokumentieren, müssen diese mit etablierten Techniken verglichen werden. Ein Hauptvorteil beider Methoden ist die Anwendung der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse, welche eine ideale interne Standardisierung darstellt und eine Unabhängigkeit der Analysenergebnisse von Empfindlichkeitsänderungen des Gerätes und vor allem Matrixeffekten garantiert. Daraus ergibt sich, dass die Empfindlichkeit wesentlich weniger als bei anderen Methoden überprüft und gegebenenfalls eine erneute Optimierung

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

durchgeführt werden muss. Dies bedeutet einen weiteren Zeitvorteil der sehr schnellen Methoden.

Ein weiterer wichtiger Leistungsparameter ist die Nachweisgrenze. In *Tabelle 51* sind die Nachweisgrenzen der Methoden zusammengestellt. Sie wurden aus der dreifachen Standardabweichung des Untergrunds bestimmt, da der Untergrund für die Nachweisgrenzen dieser häufig vorkommenden Elemente als bestimmend anzusehen ist.

*Tabelle 51: Nachweisgrenzen LA-ICP-SF-MSIVA und Fließinjktions-ICP-SF-MSIVA*

Element	LA-ICP-SF-MSIVA [ng/g]	Fließinjktions- ICP-SF-MSIVA [ng/g]
Cr	12	
Fe	210	
Cu	16	
Zn	80	
Cd	40	
Sn	50	
Pb	80	
Ni	140	0,9
V	20	3
Mo	25	4

Im Falle des Vanadiums und Molybdäns wird eine Verbesserung der Nachweisgrenze um ungefähr den Faktor 7 bei Anwendung der Fließinjktions-ICP-SF-MSIVA gegenüber der LA-ICP-SF-MSIVA erreicht. Die überproportionale Verbesserung der Nachweisgrenze im Falle des Nickels ist damit zu erklären, dass bei der LA-ICP-SF-MSIVA noch Nickelkones eingesetzt wurden. Der hohe Blindwert wird somit von der Ablösung von Nickel aus den Kones verursacht. Die Fließinjktionsanalyse ist somit der LA-ICP-SF-MSIVA in Hinsicht auf Nachweisgrenzen und Einfachheit der Probenvorbereitung überlegen. Leider wurden bei der Analyse mit der Fließinjktions-ICP-SF-MSIVA noch nicht bei allen mit der LA-ICP-SF-MSIVA analysierten Elemente zuverlässige Analysenergebnisse erhalten, da Indikator/Analyt-Fraktionierungen (z.B. bei der Analyse von S und V) auf dem Weg zum Plasma auftraten. Dieses Problem wird in Kapitel 4.2.2 näher erörtert. Durch die einfache Probenvorbereitung und das Entfallen der Notwendigkeit einer Kalibrationskurve sind beide Methoden in Punkto Zeitaufwand herkömmlichen Methoden wie der ET-AAS, ED-XRF, ICP-OES und ICP-MS ohne Isotopenverdünnung deutlich überlegen (Vgl. Kapitel 2.1.3). Auch

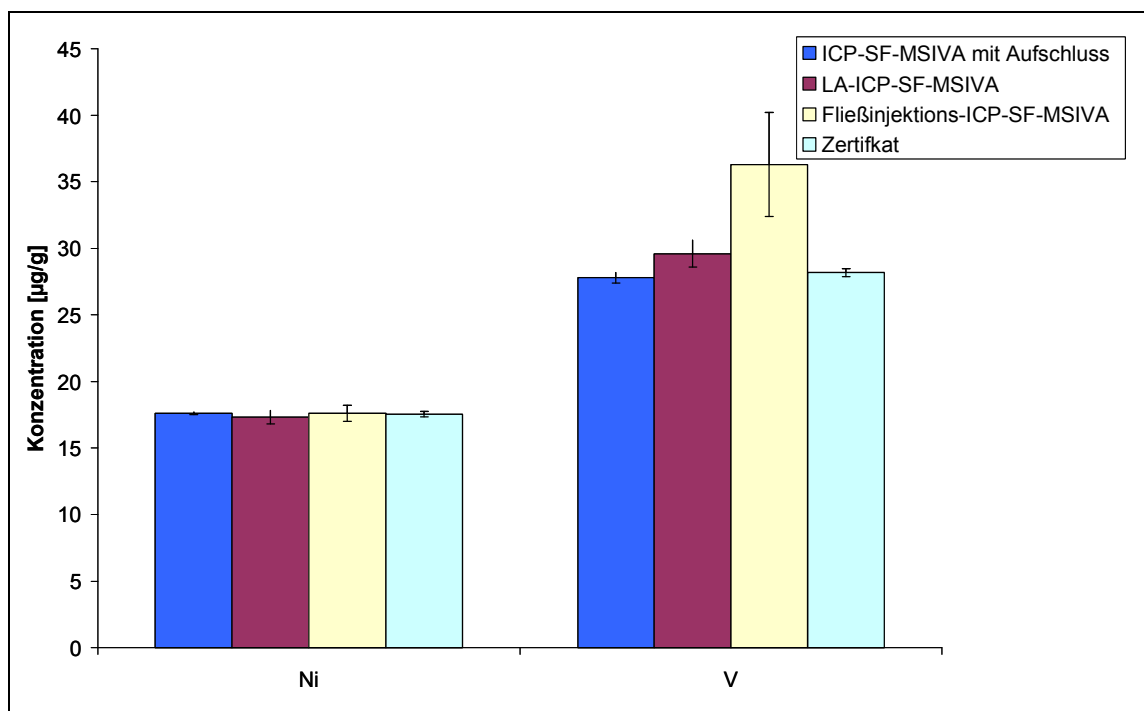
## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

hinsichtlich der Nachweisgrenzen sind die beiden neuen Methoden durchaus konkurrenzfähig (siehe Tabellen 1 und 2, S.28) .

Somit haben beide Methoden das Potential für einen routinemäßigen Einsatz in der Industrie, wobei die Entwicklung der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA noch am Anfang ihrer Entwicklung steht, und die Anwendbarkeit auf andere Elemente als Ni und Mo durch Modifikationen des Systems durchaus möglich erscheinen.

### 4.2.2 Validierung der Methoden durch Analyse von Referenzmaterialien und Methodenvergleich

Um die Zuverlässigkeit der LA-ICP-SF-MSIVA und der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA zu validieren wurde das auf Ni und V zertifizierte Referenzmaterial SRM-1634c (Rückstand der Vakuumdestillation von Erdöl; „Residual Fuel Oil“) analysiert. Als Vergleichsmethode wurde zusätzlich eine Isotopenverdünnungsanalyse nach Mikrowellenhochdruckaufschluss durchgeführt. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 119* dargestellt.

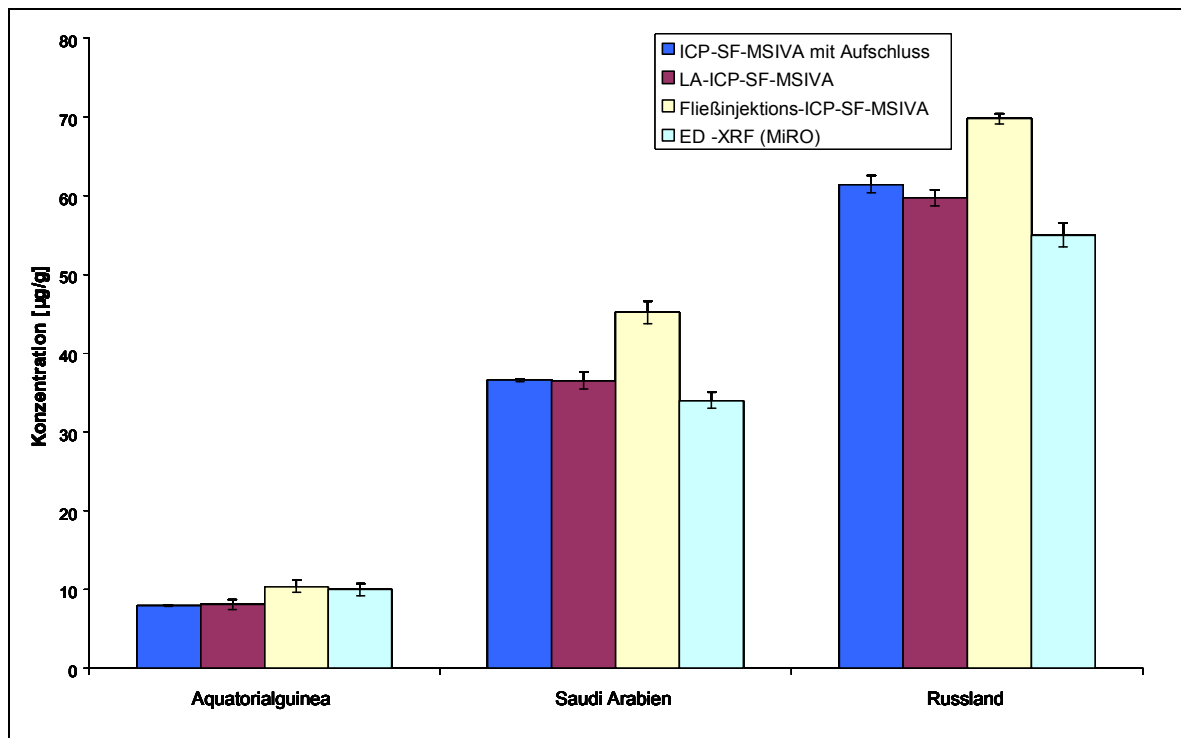


*Abbildung 119: Vergleich der zertifizierten Werte des Referenzmaterials SRM-1634c mit den Ergebnissen der neu entwickelten ICP-SF-MSIVA Methode und der ICP-SF-MSIVA mit Aufschluss für die Analyse von Ni und V*

Es ist im Falle der Nickelanalyse eine hervorragende Übereinstimmung der Ergebnisse aller drei Methoden zu erkennen. Leider wird im Fall der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA von V ein systematisch zu hoher Wert im Vergleich zum Zertifikat und der LA-ICP-SF-MSIVA bzw. ICP-

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

SF-MSIVA mit Aufschluss erhalten. Diese systematische Abweichung zeigte sich auch bei der Analyse von V mit der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA in verschiedenen Erdölen (siehe *Abbildung 120*). Die Analyse von Nickel mit der ICP-SF-MSIVA mit Aufschluss, LA-ICP-SF-MSIVA und der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA ergaben, wie auch schon bei dem Referenzmaterial SRM-1634c übereinstimmende Werte innerhalb der Fehlergrenzen (siehe *Abbildung 121*). Es ist zusätzlich zu erkennen, dass die Analysenergebnisse der ED-XRF (MiRO) sowohl bei Nickel als auch bei Vanadium teilweise von der ICP-SF-MSIVA mit Aufschluss und LA-ICP-SF-MSIVA abweichen.



*Abbildung 120: Ergebnisvergleich verschiedener ICP-SF-MSIVA Methoden und der ED-XRF der Analyse von V in drei Erdölen*

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

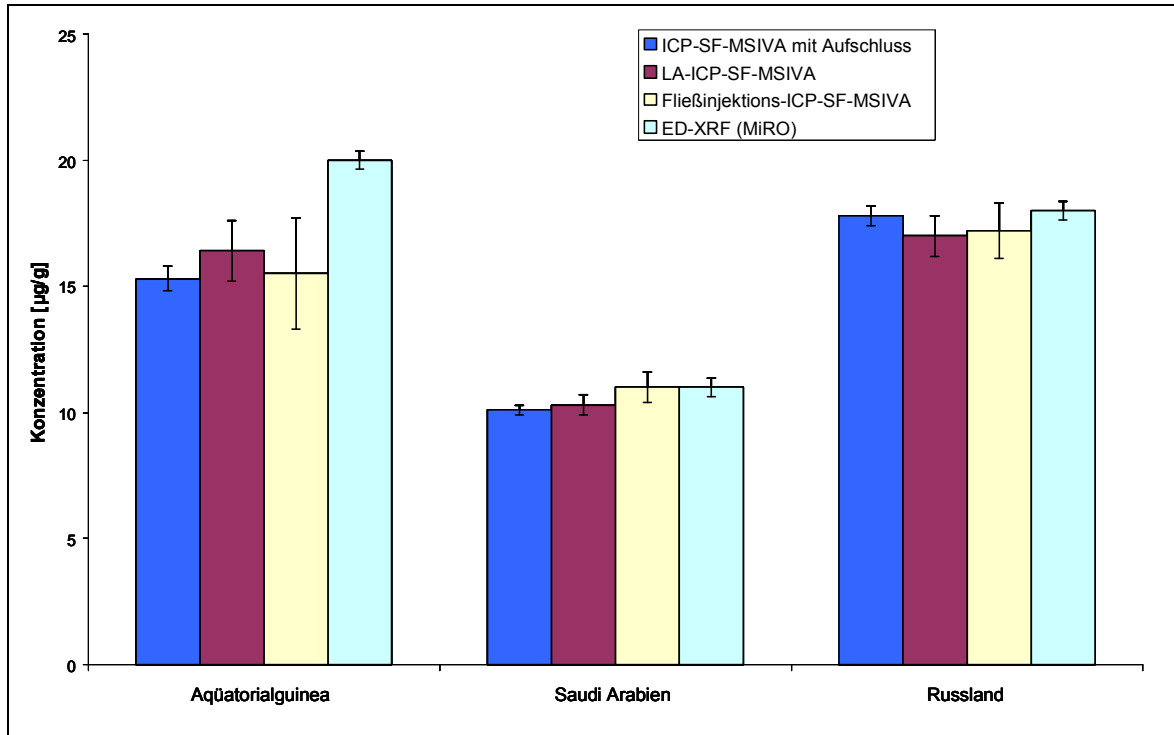


Abbildung 121: Ergebnisvergleich der Analyse von Ni in drei Erdölen verschiedener ICP-SF-MSIVA Methoden und der ED-XRF

Somit muss im Falle der Analyse von V mittels Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA ein Effekt auftreten, welcher bei der Analyse von Ni nicht vorhanden ist. Da zu hohe Gehalte erhalten werden, ist eine Möglichkeit, dass ein Verlust an Indikator auf dem Weg in das Plasma auftritt. Dies kann zum Beispiel durch Wechselwirkung mit den Kapillaren oder der Probenschleife verursacht werden. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Indikator/Analyt-Fraktionierung bei der Zerstäubung. Durch Variation des Kapillarenmaterials oder auch des Indikators könnten jedoch diese Probleme vielleicht gelöst werden. Bei der Analyse von Molybdän in Motoröl mittels ICP-SF-MSIVA mit Aufschluss, LA-ICP-SF-MSIVA und Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA werden jedoch sehr gut übereinstimmende Analyseergebnisse aller Methoden erhalten (siehe *Abbildung 122*).

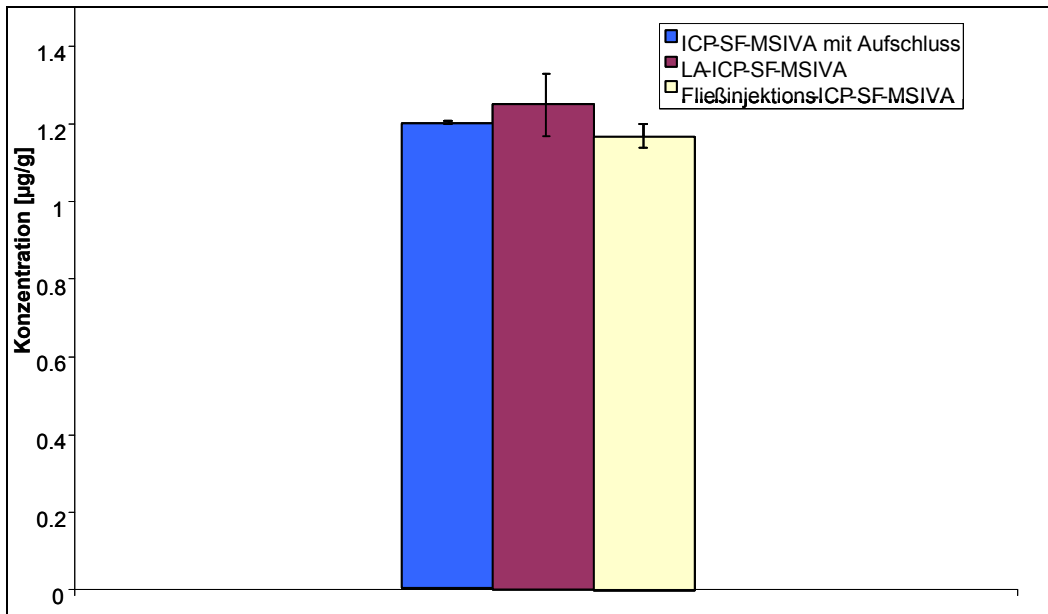


Abbildung 122: Ergebnisvergleich der Analyse von Mo in Motoröl verschiedener ICP-SF-MSIVA Methoden

Dass auch bei der Analyse mittels LA-ICP-SF-MSIVA durchaus Probleme auftauchen können, zeigt die Analyse von Eisen im Referenzmaterial SRM-1634c („Residual Fuel Oil“) und verschiedenen Erdölen (siehe *Abbildung 123*, für die Standardabweichung der ED-XRF liegt in diesem Fall kein Wert vor). Obwohl Ergebnisse annähernder Richtigkeit innerhalb der Fehlergrenzen erhalten werden, ist die Standardabweichung der LA-ICP-SF-MSIVA sehr groß (15 – 47 %). Dies ist damit zu begründen, dass die Eisenverunreinigungen partikulär vorliegen [189]. Durch das geringe Probenvolumen (20 µL), das bei der LA-ICP-SF-MSIVA erfasst wird, ist der Einfluss der Probeninhomogenität wesentlich größer als bei einem Aufschluss mit ungefähr der 10-fachen Probenmenge. Somit ist eine Voraussetzung für die routinefähige Anwendung der LA-ICP-SF-MSIVA die homogene Verteilung des Analyten in der Probe.

## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

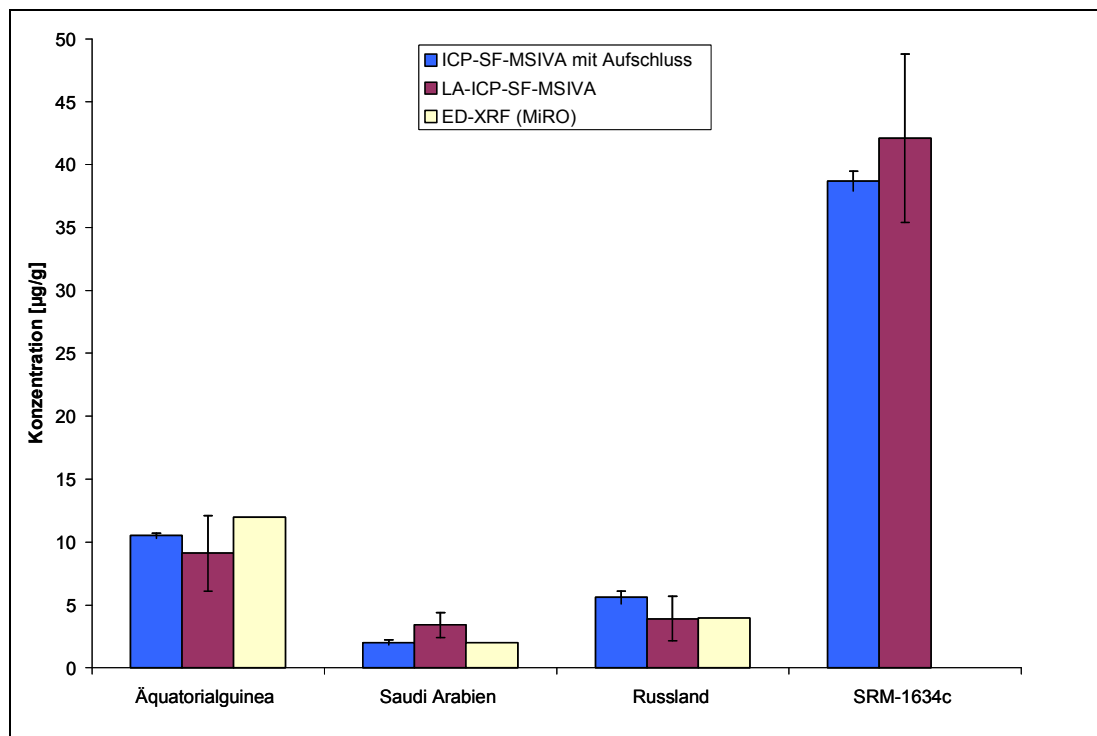


Abbildung 123: Ergebnisvergleich der Analyse von Fe in drei Erdölen und SRM-1634c zweier ICP-SF-MSIVA Methoden und der ED-XRF

Ähnliche Probleme mit einer inhomogenen Verteilung des Analyten in der Probe scheinen bei der Analyse von Cu und Pb in SRM-1634c zu bestehen. Die Molybdänverunreinigungen hingegen scheinen entsprechend dem Analysenergebnis homogen verteilt zu sein.

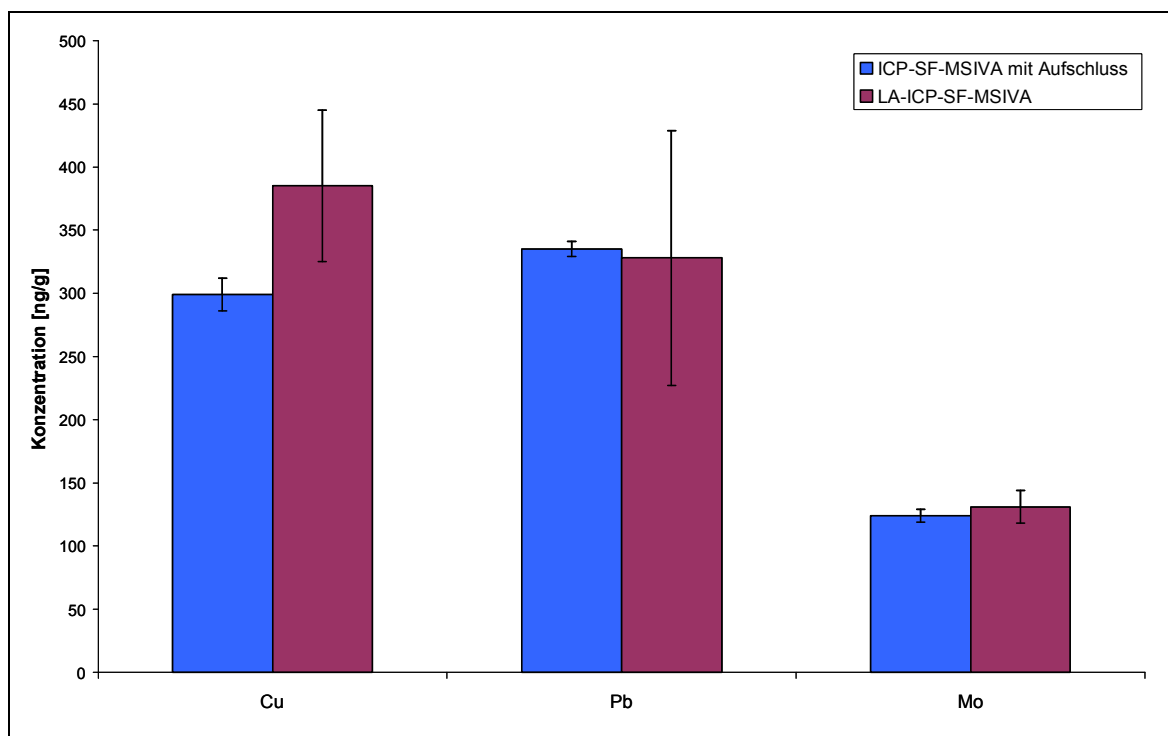


Abbildung 124: Ergebnisvergleich der Analyse von Cu, Pb und Mo in SRM-1634c mittels ICP-SF-MSIVA mit Aufschluss und LA-IC-SF-MSIVA



## Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Um die breite Anwendbarkeit der LA-ICP-SF-MSIVA auf verschiedenste Schwermetalle zu belegen, wurden auch zwei Öl-Standards (SCP-21, Merck) mit einem Gehalt von  $100 \pm 1$   $\mu\text{g/g}$  der aufgeführten Elemente analysiert (siehe *Abbildung 125*). Es zeigt sich, dass die ICP-SF-MSIVA mit Aufschluss und die LA-ICP-SF-MSIVA innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut übereinstimmende Ergebnisse erzeugen. Im Falle von SCP-21 besteht auch eine Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten von je  $100 \pm 1$   $\mu\text{g/g}$ . Abweichungen treten jedoch bei der Analyse des Merck-Standards auf. Besonders im Fall des Zinks ist die Abweichung gravierend und auch der ermittelte Gehalt an Blei ist signifikant zu niedrig. Dies kann aber mit einer Alterung des Standards erklärt werden, da dieser sehr lange ( $> 20$  Jahre) gelagert wurde.

Weiterhin ist bei der Analyse der Standards zu erkennen, dass die bei der Analyse von Fe, Cu und Pb mittels LA-ICP-SF-MSIVA in Realproben festgestellte erhöhte Standardabweichung hier nicht zu beobachten ist. Dies unterstützt die Annahme der Heterogenität der Realproben. Somit kann die LA-ICP-SF-MSIVA Methode auch für eine Aussage über die Homogenität der Elementverteilung in der Probe herangezogen werden.

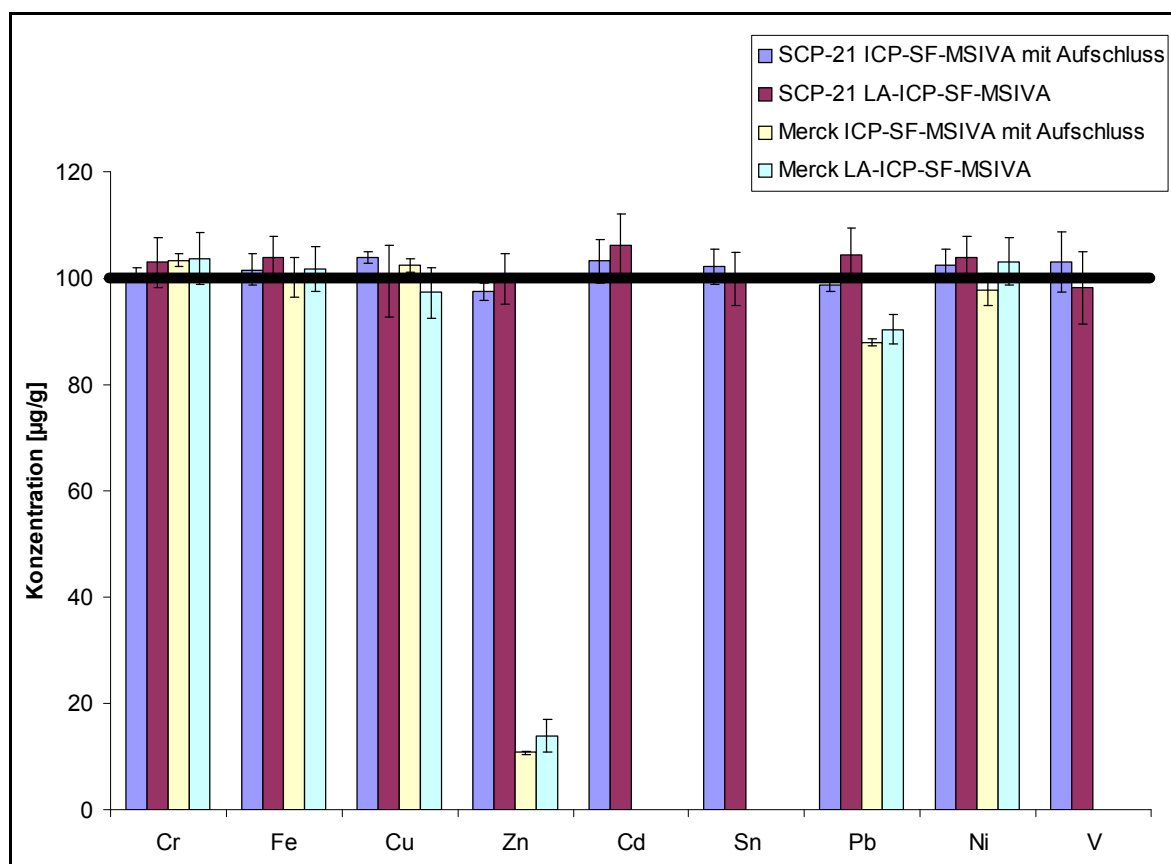


Abbildung 125: Ergebnisvergleich der Analyse zweier Ölstandards (Merck und SCP-21) mittels ICP-SF-MSIVA mit Aufschluss und LA-IC-SF-MSIVA

### 5      **Ausblick**

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere routinefähige, zuverlässige Analysemethoden zur Bestimmung von Spurenelementen in Erdölen und Erdölprodukten entwickelt, welche das Spektrum der wichtigsten zu analysierenden Elemente abdecken. Zusätzlich stehen mit der spezies-spezifischen und spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA nun Werkzeuge zur Verfügung, mit welchen eine zuverlässige Bestimmung der Schwefelspezies auch bei niedrigen Speziesgehalten ohne Fehler durch mögliche Empfindlichkeitsschwankungen durch koeluiierende Probenmatrix möglich wird. Auch wenn die in dieser Arbeit entwickelten Methoden durchaus schon hervorragend anwendbar sind, besteht dennoch die Möglichkeit, durch weitere Verbesserungen die Routinefähigkeit und das Spektrum der Einsatzmöglichkeiten der Methoden zu erhöhen.

Alle Methoden können durch den Einsatz von Automatisierungstechnik weiterentwickelt werden. Sei es mit automatisierten Dosiereinheiten für die Mischung von Indikator und Probe oder durch den Einsatz von Autosamplern bei der GC oder der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA. Durch die damit verbundene Erhöhung des Probendurchsatzes wäre auch die Attraktivität bezüglich eines Einsatzes in der Industrie erhöht. Neben diesen allgemeinen Verbesserungsmöglichkeiten bestehen auch methodenspezifische Ansätze, welche zu einer signifikanten Verbesserung oder Erweiterung des Einsatzgebiets der jeweiligen Methoden führen könnten.

Im Falle der spezies-spezifischen und spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA könnten durch den Einsatz von GCxGC-Systemen anstatt der in dieser Arbeit verwendeten eindimensionalen Kapillargaschromatographie auch Spezies untersucht werden, bei denen in dieser Arbeit keine ausreichende chromatographische Trennung erreicht werden konnte. Diese GCxGC-Systeme würden durch die bessere chromatographische Trennung des Probengemisches auch bei der in dieser Arbeit eingesetzten GC-EI(CI)-QIT-MS eine erhebliche Erleichterung der Identifizierung ermöglichen. Die Kombination aus GCxGC-EI-QIT-MS und spezies-unspezifischer GCxGC-ICP-Q-MSIVA hat das Potential, die Zertifizierung eines Referenzmaterials mit einer detaillierten Charakterisierung und Quantifizierung unter Einbeziehung von eindimensional nicht chromatographisch aufzulösenden Schwefelspezies zu erlauben. Die Zuverlässigkeit der Kombination der Methoden bei der Analyse und Identifikation von einfach chromatographisch aufzulösenden Schwefelspezies wurde in dieser Arbeit hinreichend bewiesen, so dass diese Zuverlässigkeit auch bei dem Einsatz von GCxGC-Systemen zur Speziesseparation anzunehmen ist. Die in letzter Zeit sehr erfolgreich zur Speziesidentifikation in Erdölen und Petroprodukten eingesetzte FT-ICR-MS [55-59] könnte eine sehr gute Ergänzung zur EI-QIT-MS darstellen,

wobei jedoch der hohe apparative Aufwand und die noch geringe Verbreitung in der Industrie als Nachteile dieser Methode zu nennen sind.

Weitere Verbesserungen der spezies-spezifischen und spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MSIVA könnten durch den Einsatz eines hochauflösenden ICP-SF-MS oder eines Quadrupol-ICP-MS mit Kollisionszelle erreicht werden. Hierdurch würden die bei der Detektion von  $^{32}\text{S}$  und  $^{34}\text{S}$  störenden Sauerstoffmolekülioninterferenzen abgetrennt bzw. unterdrückt werden. Dies würde z.B. eine Untergrunderhöhung mit steigender Temperatur im Chromatogramm, welche durch das Ablösen der stationären Polysiloxan-Phase der GC-Säule verursacht wird, verhindern (Vgl. *Abbildung 41*, S.76).

Auch die Methode zur Gesamtschwefelbestimmung nach thermaler Verdampfung kann weiter verfeinert werden. Durch die Konstruktion eines anstelle der Sprühkammer einzusetzenden Verdampfers könnte die Verwendung des in dieser Arbeit eingesetzten GC-Ofens umgangen werden. Die Einfachheit eines solchen adaptiven Verdampfersystems, welches leicht mit einer Automatisierung der Methode (Autosampler, etc.) kombiniert werden könnte, würde eine Einführung in die Prozessanalytik auf Routinebasis wesentlich erleichtern.

Bei der Gesamtmetallbestimmung mittels LA-ICP-SF-MSIVA liegt das größte Potential in der Verbesserung der Probenvorbereitungstechnik. Durch Verwendung eines Probenträgers, auf dem man mehrere Proben parallel auftragen und diese dann über eine X,Y-Positionierungseinheit über dem Laser verschieben kann, könnte man die einzelnen Proben sequentiell ablatieren. Daraus würde wesentlich weniger Personal- und Zeitaufwand für die Einzelanalyse resultieren, was einer Einführung in der Industrie entgegenkommt.

Der größte Forschungsbedarf besteht in der Weiterentwicklung der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA von Metallen in Erdölen und Erdölprodukten. Sie ist bis jetzt nur auf ausgewählte Elemente (Ni, Mo) anwendbar. Bei anderen Elementen (V, S) hingegen wurden Indikator/Analyt-Fraktionierungen auf dem Weg in das Plasma festgestellt. Dringendste Aufgabe ist daher, die Ursachen für diesen Effekt festzustellen. Da eine Wechselwirkung des Indikators mit dem Material der Kapillare oder der Injektionschleife vermutet wird, müssen hierzu Studien unter Verwendung verschiedener Materialien angestellt werden. Auch wäre zu untersuchen, ob durch Variation des Eluenten diese Wechselwirkung unterdrückt werden kann. Sollten die noch bestehenden Probleme mit der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA behoben werden können, eine hervorragende Methode auf dem Gebiet der Elementspurenbestimmung in Ölen darstellen. Die MSIVA würde eine Zuverlässigkeit der

## Ausblick

---

Analysenergebnisse ohne zeitaufwändige Erstellen von Kalibrationskurven garantieren. Es wäre dann auch eine Ausweitung des Einsatzgebietes der Fließinjektions-ICP-SF-MSIVA auf die Lebensmittelanalytik (Speiseöle) denkbar.

### 6 Literaturverzeichnis

- [1] Brockhaus Enzyklopädie Online, [http://www.brockhaus-zyklopaedie.de/be21\\_article.php](http://www.brockhaus-zyklopaedie.de/be21_article.php) , 17.10.2006
- [2] *Mineralöl und Umweltschutz*, Mineralölwirtschaftsverband e.V., Hamburg (1999) S.8
- [3] *Jahresbericht Mineralölzahlen 2005*, Mineralölwirtschaftsverband e.V, Hamburg (2006) S.77
- [4] *International Energy Outlook 2006*, Energy Information Administration Office of Integrated Analysis and Forecasting, U.S. Department of Energie (2006) S.8
- [5] *Jahresbericht Mineralölzahlen 2005*, Mineralölwirtschaftsverband e.V, Hamburg (2006) S.8
- [6] *International Energie Outlook 2006*, Energy Information Administration Office of Integrated Analysis and Forecasting, U.S. Department of Energie (2006) S.26
- [7] W. Pohl, *Mineralische und Energie-Rohstoffe*, 5 Aufl., Schweizbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (2005) S.420-472
- [8] *Kraftstoffe der Zukunft*, Mineralölwirtschaftsverband e.V, Hamburg (2000) S.9
- [9] J. Pina, V. Buccala, D.O. Borio, *Influence of the Sulfur Poisoning on the Performance of a Primary Steam Reformer*, Int. J. Chem. Reactor Engineering **1** (2003) A11
- [10] E.T. Wilkins, J. Royal Sanitary Institute **74** (1954) 1-21
- [11] *Clean Air Act*, Ministry of Housing and Local Government, London (1956)
- [12] J.R. Goldsmith, *Effects on Human Health*, in: A.C.Stern (Ed.), *Air Pollution*, Vol.6, 3. Ausg., Academic Press, New York (1986) S.391-463
- [13] V. Scheer, U. Kirchner, R. Casati, R. Vogt, B. Wehner, S. Phillippin, A. Wiedensohler, N. Hock, J. Schneider, S. Weimer, S. Borrmann, *Composition of semi-volatile particles from diesel exhaust*, SAE 2005-01-0197 (2005)
- [14] J. Schneider, N. Hock, S. Weimer, S. Borrmann, U. Kirchner, R. Vogt, V. Scheer, *Nucleation particles in Diesel exhaust: Composition inferred from in-situ mass spectrometric analysis*, Environ. Sci. Technol. **39** (2005) 6153-6161
- [15] V. Zylka-Menhorn, *Luftschadstoffe: Feinstäube-Winzlinge mit großer Wirkung*, Deutsches Ärzteblatt **102** (2005) A954-958
- [16] H.E. Wichmann, *Feinstaub: Lufthygienisches Problem Nr. 1 – eine aktuelle Übersicht.*, Umweltmedizin in Forschung und Praxis **10** (2005) 157-162
- [17] U. Schumann, F. Arnold, R. Busen, J. Curtius, B. Kärcher, A. Kiendler, A. Petzold, H. Schlager, F. Schröder, K.H Wohlfrom, *Influence of fuel sulfur on the composition of*

- aircraft exhaust plumes: The experiments SULFUR 1-7*, J. Geophys. Res. **107** (D15) (2002) 4247
- [18] F. Schröder, C.A. Brock, R. Baumann, A. Petzold, R. Busen, P. Schulte, M. Fiebig, *In situ studies on volatile jet exhaust particle emissions: Impact of fuel sulfur content and environmental conditions on nuclei mode aerosols*, J. Geophys. Res. **105** (D15) (2000) 19941-19954
- [19] D. Hardman, S. McEldowney, S. Waite, *Umweltverschmutzung*, Springer Verlag, Berlin (1996) S.209-210
- [20] *Council directive 93/12/EEC of 23.03.1993 relating to the sulfur content of certain liquid fuels*, Official Journal of the European Communities **L 074** (1993) 81-83
- [21] *Directive 98/70/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Council Directive 93/12/EEC*, Official Journal of the European Communities **L 350** (1998) 58
- [22] *Dritte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über den Schwefelgehalt bestimmter flüssiger Kraft- oder Brennstoffe)*, Berlin (2002)
- [23] *Energiesteuergesetz*, Berlin (2006)
- [24] *Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Beschaffenheit und Auszeichnung von Kraftstoffen)*, Berlin (2004)
- [25] <http://www.umweltbundesamt.de/immissionsdaten/SO8504DE.pdf>, 18.10.06
- [26] R.H. Fish, J.J. Komlenic, *Molecular Characterization and Profile Identification of Vanadyl Compounds in Heavy Crude Petroleums by Liquid Chromatography/Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, Anal. Chem. **56** (1984) 510-517
- [27] R.H. Fish, J.J. Komlenic, B.K. Wines, *Characterization and comparison of vanadyl and nickel compounds in heavy crude petroleums and asphaltenes by reverse-phase and size-exclusion liquid chromatography/graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Anal. Chem. **56** (1984) 2452-2460
- [28] E.R. Denoyer, L.A. Siegel, *Determination of Sulfur, Nickel and Vanadium in Fuel and Residual Oils by X-Ray Fluorescence Spectrometry*, Anal. Chim. Acta **192** (1987) 361-366
- [29] J.F. Branthaver in: R.H. Filby (Ed.), J.F. Branthaver (Ed.), *Influence of Metal Complexes in Fossil Fuels on Industrial Operations*, ACS Symposium Series, Vol.344, American Chemical Society, Washington (1987) S.189-206
- [30] M.F. Ali, S. Abbas, *A review for the demetalization of residual fuel oils*, Fuel Process Technol. **87** (2006) 573-584

- [31] *Immissionswerte für Vanadium und seine Verbindungen*, Bericht des Unterausschusses „Wirkungsfragen“ des Länderausschusses für Immissionsschutz, Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg Karlsruhe, <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/11870/vanadium.pdf?command=downloadContent&filename=vanadium.pdf>, 19.04.2007
- [32] *Ambient Air Pollution by As, Cd, and Ni Compounds*, Materialien **58**, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen (2001)
- [33] *Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen)*, Berlin (2004)
- [34] G. Liu, X. Xu, J. Gao, *Study on the Deferrization and Desalting for Crude Oils*, *Energy Fuels*, **18** (2004) 918 -923
- [35] J. Gansheimer, R. Holinski, *Molybdenum Disulfide in oils and greases under boundary conditions*, *ASME J. Lubric. Technol.* **95** (1973) 242-248
- [36] H. Wo, K. Hu, X. Hu, *Tribological properties of MoS<sub>2</sub> nanoparticles as additives in a machine oil*, *Tribology* **24** (2004) 33-37
- [37] L. Lopez, S.L. Monaco, M. Richardson, *Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation, Barinas sub-basin, Venezuela*, *Org. Geochem.* **29** (1998) 613-629
- [38] L. Lopez, S. L. Monaco, *Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela*, *Fuel* **83** (2004) 365-374
- [39] A.H. Hegazi, J.T. Andersson, M.A. Abu-Elgheit, M.S. El-Gayar, *Utilization of GC/AED for investigating the effect of maturity on the distribution of thiophenic compounds in Egyptian crude oils*, *Polycyclic Aromatic Compounds* **24** (2004) 123-134
- [40] A. Chakhmakhchev, N. Suzuki, *Aromatic sulfur compounds as maturity indicators for petroleum from the Buzuluk depression, Russia*, *Org. Geochem.* **23** (1995) 617-625
- [41] A.H. Hegazi, J.T. Andersson, M.S. El-Gayar, *Application of gas chromatography with atomic emission detection to the geochemical investigation of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in Egyptian crude oils*, *Fuel Prozess. Technol.* **85** (2003) 1-19
- [42] H. Hellmann, *Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen*, VCH Verlag, Weinheim (1995) S.220-226
- [43] P. Heininger, E. Claus, *Determination of organic sulphur compounds in sediments of the river Elbe using gas chromatography with flame photometric detection*, *Fres. J. Anal. Chem.* **353** (1995) 88-92
- [44] J.T. Andersson, A.H. Hegazi, B. Roberz, *Polycyclic aromatic sulfur heterocycles as information carriers in environmental studies*, *Anal. Bioanal. Chem.* (2006), online first, *Anal. Bioanal. Chem.* **4** (2006) 891-905

- [45] A.H. Hegazi, J.T. Andersson, M.A. Abu-Elgheit, M.S. El-Gayar, *Source diagnostic and weathering indicators of tar balls utilizing acyclic, polycyclic and S-heterocyclic components*, Chemosphere **55** (2004) 1053-1065
- [46] I.R. Kaplan, Y. Galperin, S.T. Lu, R.P. Lee, *Forensic Environmental geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release times*, Org. Geochem. **27** (1997) 289-317
- [47] S. Bobinger, F. Traulsen, J.T. Andersson, *Dibenzothiophene in crude oils: Products from the photochemical degradation*, Polycyclic Aromatic Compounds **14/15** (1999) 253-263
- [48] *Jahresbericht Mineralölzahlen 2005*, Mineralölwirtschaftsverband e.V, Hamburg (2006) S.16
- [49] M.J. Kennedy, D.R. Oeveal, R.J. Hill, *Mineral surface control of organic carbon in black shale*, Science **295** (2002) 657-660
- [50] W.E. Kleinjan, A. de Keizer, A.J.H. Janssen, *Topics in Current Chemistry 230*, R. Steudel (Hrsg.) Springer Verlag, Berlin (2003) S.167
- [51] W.L. Orr, J.S.S. Damsté, *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*, in: W.L. Orr, C.M. White (Hrsg.), ACS Symposium Series **429**, Washington (1990) S.2
- [52] J.T. Andersson, *Ein problematisches Element? Schwefel in Erdöl*, Chem. unserer Zeit **39** (2005) 116-120
- [53] J.S.S. Damsté, J.W. De Leeuw, Intern. J. Environ. Anal. Chem. **28** (1987) 1
- [54] B.E. van Dongen, S. Schouten, J.S.S. Damsté, *Sulfurization of Carbohydrates Results in a Sulfur-Rich Unresolved Mixture in Kerogen Pyrolysates*, Energy & Fuels **17** (2003) 1109-1118
- [55] C.A. Hughey, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, *Resolution of 11000 Compositionally Distinct Components in a Single Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Crude Oil*, Anal. Chem. **74** (2002) 4145-4149
- [56] A.G. Marshall, R.P. Rodgers, *Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis*, Acc. Chem. Res. **37** (2004) 53-59
- [57] H. Müller, J.T. Andersson, *Characterization of High-Molecular-Weight Sulfur-Containing Aromatics in Vacuum Residues using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*, Anal. Chem. **77** (2005) 2536-2543
- [58] T.M. Schaub, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, *Speciation of Aromatic Compounds in Petroleum Refinery Streams by Continuous Flow Field Desorption Ionization FT-ICR Mass Spectrometry*, Energy Fuels **19** (2005) 1566-1573
- [59] G.C.Klein, S. Kim, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, *Mass Spectral Analysis of Asphalthenes. II. Detailed Compositional Comparison of Asphalthenes Deposit to its*



- Crude Oil Counterpart for Two Geographically Different Crude Oils by ESI FT-ICR MS*, Energy Fuels **20** (2006) 1973-1979
- [60] *Erdgas-Erdöl Entstehung Suche Förderung*, Wirtschaftsverband Erdöl- und Erdgasgewinnung e.V. Hannover (2000) S. 8-9
- [61] *Mineralöl und Raffinerien*, Mineralölwirtschaftsverband e.V, Hamburg (2006) S.8
- [62] S. Mayo, E. Brevoord, L. Gerristen, F. Plantega, *Process Ultra Low Sulfur Fuel*, Hydrocarbon Processing **2** (2001) 84A-84F
- [63] A. Jess, P. Wasserscheid, *Tiefentschwefelte Kraftstoffe*, Z. Umweltchem. Ökotox. **47** (2002) 145-154
- [64] A. Niquille-Röthlisberger, R. Prins, *Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and dibenzothiophene over alumina-supported Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts*, J. Catalysis **242** (2006) 207-216
- [65] C. Song, *An Overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*, Catalysis Today **86** (2003) 211-263
- [66] J.S. Rosvoll, K. Grande, K. Moljord, P.A. Skjølsvik, B. Thorvaldsen, S. Johansen, S. Kuhnle, P.Å. Sørum, A.V. Sapre, E.M. Roundtree, *Case history: Desulfurization of FCC naphtha*, Hydrocarbon Processing **2** (2004) 55-59
- [67] E.S. Ellis, J.P. Greeley, E.M. Roundtree, T.J. Davis, T.R. Halbert, G.F. Stunz, G.B. Brignac, *Meeting the demand of low sulphur*, Petroleum Technology Quarterly **2** (2002) 59-63
- [68] R. Böttcher, P. Christensen, L. Skyum, *Wie die Kinetik die Auswahl von Katalysatoren und Technologie bei der Tiefentschwefelung von Gasölen bestimmt*, Erdöl Erdgas Kohle **10** (2002) 460-464
- [69] F. van Looij, P. van der Laan, W.H.J. Stork, D.J. DiCamillo, J. Swain, *Key Parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel*, Applied Catalysis A: General **170** (1998) 1-12
- [70] M.M. Hossain, *Influence of noble metals (Rh, Pd, Pt) on Co-saponite catalysts for HDS and HC of heavy oil*, Chem. Eng. Journal **11** (2006) 15-23
- [71] A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid, *Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids*, Chem. Commun. (2001) 2494-2495
- [72] X. Ma, S. Velu, J.H. Kim, C. Song, *Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulfur quantification for fuel cell applications*, Applied Catalysis B: Environmental **56** (2005) 137-147
- [73] A.J. Hernandez-Maldonado, R.T. Yang, *New Sorbents for Desulfurization of Diesel Fuel via  $\pi$ -Complexation*, AIChE Journal **50** (2004) 791-801

- [74] C.Q. Ma, J.H. Feng, Y.Y. Zeng, X.F. Cai, B.P. Sun, Z.B. Zhan, H.D. Blackespoor, P. Xu, *Methods for the preparation of a biodesulfurization biocatalyst using Rhodococcus sp.*, Chemosphere **65** (2006) 165-169
- [75] J.M. Guidroz, J. Sneddon, *Fate of vanadium determined by nitrous oxide–acetylene flame atomic absorption spectrometry in unburned and burned Venezuelan crude oil*, Microchem. J. **73** (2002) 363-366
- [76] M.G.R. Vale, I.C.F. Damin, A. Klassen, M.M. Silva, B.Welz, A.F.L. Silva, F.G. Lepri, D.L.G. Borges, U. Heitmann, *Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Microchem. J. **77** (2004) 131-140
- [77] K. Iwasaki, K. Tanaka, *Preconcentration and X-Ray Fluorescence Determination of Vanadium, Nickel, and Iron in Residual Fuel Oils and in Particular Material from Oil Fired Sources*, Anal. Chim. Acta **136** (1982) 293-299
- [78] E.R. Denoyer, L.A. Siegel, *Determination of Sulfur, Nickel and Vanadium in Fuel and Residual Oils by X-Ray Fluorescence Spectrometry*, Anal. Chim. Acta **192** (1987) 361-366
- [79] S.D. Olsen, R.H. Filby, T. Brecke, G.H. Isaken, *Determination of Trace Elements in Petroleum Exploration Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spektrometry and Instrumental Neutron Activation Analysis*, Analyst **120** (1995) 1379-1390
- [80] C. Duyck, N. Miekeley, C.L.P. Silveira, P. Szatmari, *Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions*, Spectrochim. Acta B **57** (2002) 1979-1990
- [81] C.J. Lord, *Determination of Trace Metals in Crude Oil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microemulsion Sample Introduction*, Anal. Chem. **63** (1991) 1594-1599
- [82] T. Wondimu, W. Goessler, K.J. Irgolic, *Microwave digestion of “residual fuel oil” (NIST SRM 1634b) for the determination of trace elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry*, Fresenius J. Anal. Chem. **367** (2000) 35-42
- [83] S. J. Kumar, S. Gangadharan, *Determination of trace elements in naphtha by inductively coupled plasma mass spectrometry using water-in-oil emulsions*, J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 967-971
- [84] K. Mizobuchi, J. Hedrik, Y. Kishi, *The Determination of Vanadium and Nickel in Heavy Oil by ICP-MS*, Agilent Application Note (2000)
- [85] K. Kahen, A. Strubinger, J.R. Chirinos, A. Montaser, *Direct injection high efficiency nebulizer-inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of petroleum samples*, Spectrochim. Acta B **58** (2003) 397-413

- [86] R.M. Souza, C.L.P. Silveira, R.Q. Aucélio, *Determination of Refractory Elements in Used Lubricating Oil by ICPOES Employing Emulsified Sample Introduction and Calibration with Inorganic Standards*, Anal. Sci. **20** (2004) 351-355
- [87] M. Murillo, Z. Benzo, E. Maecano, C. Gomez, A. Garaboto, C. Marin, *Determination of copper, iron and nickel in edible oils using emulsified solution by ICP-AES*, J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 815-820
- [88] R.M. de Souza, A.L. Saraceno, C.L.P. Silveira, R.Q. Aucélio, *Determination of trace elements in crude oil by ICP-OES using ultrasound-assisted acid extraction*, J. Anal. At. Spectrom. **11** (2006) 1345-1349
- [89] R.M. de Souza, A.L.S. Meliande, C.L.P. Silveira, R.Q. Aucélio, *Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr, and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions*, Microchem. J. **82**(2006) 137-141
- [90] C.P. Lienemann, *Analyse des métaux traces dans les produits pétroliers, état de l'art*, Oil & Gas Science and Technology **60** (2005) 951-965
- [91] Applikationsbericht 454: *Schwefel, Nickel und Vanadium in schwerem Heizöl*, SPECTRO Analytical Instruments GmbH & Co. KG Kleve (2006)
- [92] *SLFA-2800/2100 Sulfur-In-Oil Analyzers*, HORIBA Jobin Yvon Inc. (2006)
- [93] *SLFA-UV21 Sulfur-In-Oil Analyzer*, HORIBA Jobin Yvon Inc. (2006)
- [94] J.T. Andersson, *Wie wird Schwefel in schwefelfreien Kraftstoffen gemessen*, Wochenschau der Fachgruppe Analytische Chemie **31** (2005)
- [95] R. Evans, C. Wolff-Briche, B. Fairman, *High accuracy analysis of low level sulfur in diesel fuel by isotope dilution high resolution ICP-MS using silicon for mass bias correction of natural isotope ratios*, J. Anal. At. Spectrom. **16** (2001) 964-969
- [96] R. Hearn, M. Berglund, M. Ostermann, N. Pusticek, P. Taylor, *A comparison of high accuracy isotope dilution techniques for the measurement of low level sulfur in gas oils*, Analyt. Chim. Acta **532** (2005) 55-60
- [97] L.L. Yu, W.R. Kelly, J.D. Fasset, R.D. Vocke, *Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **16** (2001) 140-145
- [98] M. Ostermann, M. Berglund, P.D.P. Taylor, *Measurement of the content of sulfur in gasoils using a high pressure asher, isotope dilution and thermal ionization mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **17** (2002) 1368-1372
- [99] M. Ostermann, P. Kettisch, D. Becker, J. Vogl, *Measurements of sulfur in oil using a pressurised wet digestion technique in open vessels and isotope dilution mass spectrometry*, Anal. Bioanal. Chem. **377** (2003) 779-783

- [100] W. Pritzkow, J. Vogl, R. Köppen, M. Ostermann, *Determination of sulfur isotope abundance for SI-traceable low sulfur concentration measurements in fossil fuel by ID-TIMS*, Int. J. Mass Spec. **242** (2005) 309-318
- [101] *SRM 2298 - Sulfur in Gasoline (High-Octane)*, Certificate of Analysis, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (2002)
- [102] J. Heilmann, S.F. Boulyga, K.G. Heumann, *Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using isotope dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave-assisted digestion*, Anal. Bioanal. Chem. **380** (2004) 190-197
- [103] J.T. Andersson, *Separation methods in the analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles*, in: *Environmental Analysis. Handbook of Analytical Separations, Vol. 3* (W. Kleiböhmer, Ed.), Elsevier, Amsterdam (2001), S.75-98
- [104] T. Schade, B. Roberz, J.T. Andersson, *Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles in Desulfurized Diesel Fuels and their Separation on a Novel Palladium (II)-Complex Stationary Phase*, Polycyclic Aromatic Compounds **22** (2002) 311-320
- [105] K. Sripada, J.T. Andersson, *Liquid chromatographic properties of aromatic sulfur heterocycles on a Pd(II)-containing stationary phase for petroleum analysis*, Anal. Bioanal. Chem. **382** (2005) 735-741
- [106] T. Schade, J.T. Andersson, *Speciation of Alkylated Dibenzothiophenes in a Deeply Desulfurized Diesel Fuel*, Energy Fuel **20** (2006) 1614-1620
- [107] R. Zimmermann, W. Welthagen, T. Gröger, F. Mühlberger, *Multidimensionale Analytik komplexer Systeme mit GC und MS*, in: *Nachrichten aus der Chemie* **54** (2006) S. 1115-1119
- [108] C. von Mühlen, C.A. Zini, E.B. Caramão, P.J. Marriott, *Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the characterization of petrochemical and related samples*, J. Chrom. A **1105** (2006) 39-50
- [109] [www.uni-muenster.de/Chemie/AC/anders/Pash/welcome.html](http://www.uni-muenster.de/Chemie/AC/anders/Pash/welcome.html), 13.11.2006
- [110] T. Schade, J.T. Andersson, *Speciation of alkylated dibenzothiophenes through correlation of structure and gas chromatographic retention indices*, J. Chrom. A **1117** (2006) 206-213
- [111] J.B. Edwards, S.T. Fannin, *The Analysis of Trace Level Components in Petrochemical Matrices by GC-MS/MS*, Application Note, Thermo Finnigan Texas (1997)
- [112] J.T. Andersson, *Polycyclic aromatic sulfur heterocycles IV. Determination of polycyclic aromatic compounds in a shale oil with the atomic emission detector*, J. Chrom. A **693** (1995) 325-338

- [113] À. Stumpf, K. Tolvaj, M. Juhász, *Detailed analysis of sulfur compounds in gasoline range petroleum products with high resolution gas chromatography-atomic emission detection using group-selective chemical treatment*, J. Chrom. A **819** (1998) 67-74
- [114] D.D. Link, J.P. Baltrus, K.S. Rothenberger, P. Zandhuis, D. Minus, R.C. Striebich, *Rapid Determination of Total Sulfur in Fuels Using Gas Chromatography with Atomic Emission Detection*, J. Chrom. Sci. **40** (2002) 500-504
- [115] R.L. Shearer, E.B. Poole, *Application of Gas Chromatographic and Flameless Sulfur Chemiluminescence Detection to the Analysis of Petroleum Products*, J. Chrom. Sci. **31** (1993) 82-86
- [116] C. López Garcia, M. Becchi, M.F. Grenier-Loustalot, O. Païsse, R.Szymanski, *Analysis of Aromatic Sulfur Compounds in Gas Oils Using GC with Sulfur Chemiluminescence Detektion and High-Resolution MS*, Anal. Chem **74** (2002) 3849-3857
- [117] X. Yan, *Sulfur and nitrogen chemiluminescence detection in gas chromatographic analysis*, J. Chrom. A **976** (2002) 3-10
- [118] N.S. Chong, R.S. Houk, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry for Elemental Analysis and Isotope Ratio Determinations in Individual Organic Compounds Separated by Gas Chromatography*, Appl. Spectrosc. **41** (1987) 66-74
- [119] B. Bouyssiere, P. Leonhard, D. Pröfrock, F. Baco, C.L. Lopez Garcia, S. Wilbur, A. Prange, *Investigation of the sulfur speciation in petroleum products by capillary gas chromatography with ICP-collision cell MS-detection*, J. Anal. At. Spectrom. **19** (2004) 700-702
- [120] F. Baco, A. Quignard, R. Szymanski, *Analyse élémentaire des distillats pétroliers par couplage GC-AED : validation et application au calcul de propriétés en profil de distillation*, Oil Gas Sci. Technol. **54** (1999) 473-485
- [121] F.P. Di Sanzo, W. Bray, B. Chawia, *Determination of the sulfur components of gasoline streams by capillary column gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection*, J. High Resolut. Chromatogr. **17** (1994) 255-258
- [122] P.J. Baugh, W.Engelwald, H. G. Struppe, *Gaschromatographie*, Friedr.Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden (1997)
- [123] J.J. van Deemter, F.J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, *Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography*, Chem. Eng. Sci. **5** (1956) 271-289
- [124] M.J.E. Golay, *A Performance Index for Gas Chromatographic Columns*, Nature **180** (1957) 435
- [125] K. Grob, *Injektion Techniques in Capillary GC*, Anal. Chem. **66** (1994) 1009A-1019A

- [126] H. Kienitz in: *Einführung in die Massenspektrometrie*, H. Kienitz (ed.), Verlag Chemie Weinheim (1968) S.3
- [127] P. Enders, *Introduction in: Mass Spectrometry*, J.H. Gross (ed.), Springer-Verlag, Berlin (2004) S.3
- [128] J.F.J. Todd, *Recommendations for Nomenclature and Symbolism for Mass Spectrometry Including an Appendix Terms Used in Vacuum Technology*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **142** (1995) 209-240
- [129] A. Montaser, M.G. Minnich, J.A. Mclean, H. Liu, J.A. Caruso und C.W. MacLeod, *Sample Introduction in ICP-MS*, in: A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, New York (1998) S.134
- [130] K.E. Jarvis, A.L. Gray, R.S. Houk, *Instrumentation for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, in: K.E. Jarvis, A.L. Gray, R.S. Houk (Hrsg.), *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie, London (1992) S.10-57
- [131] A.L. Gray, *Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry*, Analyst **110** (1985) 551-556
- [132] J.S. Becker, H.-J. Dietze, *Inorganic trace analysis by mass spectrometry*, Spectrochim. Acta B **53** (1998) 1475-1506
- [133] R.E. Russo, X. Mao, H.Liu, J.Gonzales, S.S. Mao, *Laser ablation in analytical chemistry-a review*, Talanta **57** (2002) 425-451
- [134] P. Mason, J. Kosler, T. Hirata, *Conference report: 9th European laser ablation workshop, ETH Zurich, 19th-21st July 2006*, J. Anal. Atom. Spectrom. **21** (2006) 1472
- [135] J.S. Becker, *Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science*, Spectrochim. Acta B **57** (2002) 1805-1820
- [136] M. Tibi, K. G. Heumann, *Isotope dilution mass spectrometry as a calibration method for the analysis of trace elements in powder samples by LA-ICP-MS*, J. Anal. Atom. Spectrom. **18** (2003) 1076-1081
- [137] M. Tibi, *Entwicklung und Validierung einer massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse zur direkten Multielementbestimmung in pulverförmigen Proben mittels LA-ICP-MS*, Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2003)
- [138] C.R. Phipps, R.W. Dreyfus, *The High Laser Irradiance Regime, A. Laser Ablation and Plasma Formation*, in: A. Vertes, R. Gijbels, F. Adams (Hrsg.), *Laser Ionization Mass Analysis*, Chemical Analysis Series, Band 124. John Wiley Inc., New York (1993) S. 369-431.

- [139] H.-R. Kuhn, D. Günther, *Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser-induced brass aerosols*, Anal. Chem. **75** (2003) 747-753
- [140] J. Koch, J. Feldmann, N. Jakubowski, K. Niemax, *Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP*, Spectrochim. Acta B **57** (2002) 975-985
- [141] M. Guillong, D. Günther, *Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **17** (2002) 831-837
- [142] H.-R. Kuhn, D. Günther, *Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser-induced brass aerosols*, Anal. Chem. **75** (2003) 747-753
- [143] Z. Chen, *Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 1823-1828
- [144] S. Dreyfus, C. Pecheyran, C. Magnier, A. Prinzhofer, C.P. Lienemann, O.F.X. Donard, *Direct Trace and Ultra-Trace Metals Determination in Crude Oil and Fractions by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, J. ASTM Int. **2** (2005) 51-58
- [145] R.I. Botto, J.J. Zhu, *Use of an Ultrasonic Nebulizer with Membrane Desolvation for Analysis of Volatile Solvents by Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **9** (1994) 905-912
- [146] C. Duyck, N. Miekeley, C.L. Porto da Silveira, O. Szatmari, *Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions*, Spectrochim. Acta B **57** (2002) 1979-1990
- [147] J. Heilmann, S.F. Boulyga, K.G. Heumann, *Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using isotope dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave-assisted digestion*, Anal. Bioanal. Chem. **380** (2004) 190-197
- [148] K. Kahen, A. Strubinger, J.R. Chirinos, A. Montaser, *Direct injection high efficiency nebulizer-inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of petroleum samples*, Spectrochim. Acta B **58** (2003) 397-413
- [149] D. Schaumlöffel, J.R. Encinar, R. Lobinski, *Development of a Sheathless Interface between Reversed-Phase Capillary HPLC and ICPMS via a Microflow Total Consumption Nebulizer for Selenopeptide Mapping*, Anal. Chem. **75** (2003) 6837-6842
- [150] P. Giusti, Y.N. Ordonez, C.P. Lienemann, D. Schaumlöffel, B. Bouyssiere, R. Lobinski,  *$\mu$ Flow-injection-ICP collision cell MS determination of molybdenum, nickel*

- and vanadium in petroleum samples using a modified total consumption micronebulizer*, J. Anal. At. Spectrom. (2007) DOI: 10.1039/b611542j
- [151] B. Boussiere, Y.N. Ordonez, C.P. Lienemann, D. Schaumlöffel, R. Lobinski, *Determination of mercury in organic solvents and gas condensates by  $\mu$ flow-injection-inductively coupled plasma mass spectrometry using a modified total consumption micronebulizer fitted with single pass spray chamber*, Spectrochim. Acta B **61** (2006) 1063-1068
- [152] N. Zinn, *Absolute Quantifizierung von Proteinen mittels der Kopplung von Micro-HPLC und ICP-MS*, Diplomarbeit (2007)
- [153] A. Montaser, J.A. McLean, H. Liu und J.M. Mermet, *An Introduction to ICP-Spectrometer for Elemental Analysis*, in: A. Montaser, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH, New York (1998) S. 3- 4
- [154] ICP-MS Data base, *Element information*, HP4500 Software Paket (1998)
- [155] J. Vogl, *Charakterisierung und Quantifizierung von Schwermetall/Huminstoff-Species durch HPLC/ICP-MS*, Dissertation, Universität Regensburg (1997)
- [156] K.G Heumann, S.M. Gallus, G. Rädlinger, J. Vogl, *Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., **13** (1998) 1001-1008
- [157] Q. Xie, R. Kerrich, *Optimization of Operating Conditions for Improved Precision of Zirconium and Hafnium Isotope Ratio Measurements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)*, J. Anal. At. Spectrom. **10** (1995) 99-103
- [158] *Produktinformation ICP-MS Element 2*, Finnigan MAT, Bremen.
- [159] P.J. Turner, D.J. Mills, E. Schröder, G. Lapitajs, G. Jung, L.A. Iacone, D.A. Haydar, A. Montaser, *Basic Concepts of High Resolution ICPMS* , in: Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, New York (1998) S. 446-459
- [160] R. Hellmann, *Überlassung einer Graphikdatei über die Komponenten des HP4500*, Agilent Technologies GmbH, Waldbronn (1999)
- [161] J. H. Gross, *Mass Spectrometry*, Springer Verlag, Berlin (2004) S.145-152
- [162] W. Paul, H.A. Steinwedel, *A New Mass Spectrometer Without Magnetic Field*, Z. Naturforsch. **8a** (1953) 448-450
- [163] J. H.Gross, *Mass Spectrometry*, Springer Verlag, Berlin (2004) S.154-164
- [164] K.G. Heumann, *Elementspurenbestimmung mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse*, in: H. Günzler, R. Borsdorf, W. Fresenius, Huber, H. Kelker, I. Lüdwald, G. Tölg, H. Wisser (Hrsg.), Analytiker Taschenbuch, Band 9. Springer Verlag, Heidelberg (1990) S.192-223
- [165] K.G. Heumann, *Isotope dilution mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **118/119** (1992) 575-592



- [166] W. Richter, *Primary methods of measurement in chemical analysis*, Accred. Qual. Assur. **2** (1997) 354-359
- [167] K.G. Heumann, in: F. Adams, R. Gijbels, R. van Grieken (Hrsg.), *Inorganic Mass Spectrometry*, Wiley, London (1988) S.301-376
- [168] M. Sargent, C. Harrington, R. Harte, *Guidelines for achieving high accuracy in isotope dilution mass spectrometry (IDMS)*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2002)
- [169] J. Vogl, K.G. Heumann, *Determination of heavy metal complexes with humic substances by HPLC/ICP-MS coupling using on-line isotope dilution technique*, Fresenius J. Anal. Chem. **359** (1997) 438-441
- [170] K.G. Heumann, L. Rottmann, J. Vogl, *Elemental speciation with liquid-chromatography inductively-coupled plasma isotope-dilution mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **12** (1994) 1351-1355
- [171] L. Rottmann, K.G. Heumann, *Development of an online isotope-dilution technique with HPLC ICP-MS for the accurate determination of elemental species*, Fresenius J. Anal. Chem. **350** (1994) 221-227
- [172] K.G. Heumann, S.M. Gallus, G. Rädlinger, J. Vogl, *Accurate determination of element species by on-line coupling of chromatographic systems with ICP-MS using isotope dilution technique*, Spectrochim. Acta B **53** (1998) 273-287
- [173] M. Tibi, K.G. Heumann, *Isotope dilution mass spectrometry as a calibration method for the analysis of trace elements in powder samples by LA-ICP-MS*, J. Anal. At. Spectrom. **18** (2003) 1076-1081
- [174] A. Schwarz, *Entwicklung einer online Kopplungsmethode von GC mit ECD- und ICPMS-Detektion zur Bestimmung biogener leichtflüchtiger bromierter und iodierter Kohlenwasserstoffe in Meerwasser und der Atmosphäre*, Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2003)
- [175] P. Tschöpel, G. Tölg, *Comments on the accuracy on analytical results in ng- and pg-trace analysis of the elements*, J. Trace Microprobe Tech. **1** (1982) 1-77
- [176] S. Gallus, K.G. Heumann, *Development of a gas chromatography inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry system for accurate determination of volatile element species. Part 1. selenium speciation*, J. Anal. At. Spectrom. **11** (1996) 887-892
- [177] C. López Garcia, M. Becchi, M.F. Grenier-Loustalot, O. Paisse, R. Szymanski, *Analysis of Aromatic Sulfur Compounds in Gas Oils Using GC with Chemiluminescence Detection and High-Resolution MS*, Anal. Chem. **74** (2002) 3849-3857

- [178] Y. Briker, Z. Ring, A. Lacchelli, N. McLean, P.M. Rahimi, C. Fairbridge, *Diesel Fuel Analysis by GC-FIMS: Aromatics, n-Paraffins and Isoparaffins*, Energy & Fuels **15** (2001) 23-37
- [179] B.D. Quimby, *Improved Analysis of Sulfur, Nitrogen and Other Heteroatomic Compounds IN Gasoline and Diesel-Range Materials Using GC/Atomic Emission Detection*, Agilent Application Note (1998)
- [180] L.H. Friedburg, *On the Preparation of Thiophene*, J. Amer. Soc. **12** (1890) 83-90
- [181] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- [182] E. Tschunkur, E. Himmen, *Verfahren zur Darstellung von Diphenylsulfid*, Deutsches Reichspatent No. 579917 (1933)
- [183] H. Gilman, A.L. Jacoby, *Dibenzothiophene; Orientation and Derivatives*, J. Org. Chem. **3** (1938) 108-119
- [184] A.R. Katritzky, S. Perumal, *Synthesis of Some 4-Substituted and 4,6-Disubstituted Dibenzothiophenes*, J. Heterocyclic Chem. **27** (1990) 1737-1740
- [185] A.R. Katritzky, S. Perumal, *A proton and carbon NMR spectral study of 4-substituted and 4,6-disubstituted dibenzothiophenes*, Magnetic Resonance in Chemistry **10** (1990) 914-917
- [186] S. Neitzel, *Synthese und Charakterisierung von Chalkogeniden der späten Übergangsmetalle*, Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1999)
- [187] H.G.O. Becker, *Organikum 20 Aufl.*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg (1996) S. 238-239
- [188] T.B. Coplen, J.K. Böhlke, P. De Bièvre, T. Ding, N.E. Holden, J.A. Hopple, H.R. Krouse, A. Lamberty, H. S. Peiser, K. Révész, S.E. Rieder, K.J.R. Rosman, E. Roth, P.D.P. Taylor, R.D. Vocke, Y.K. Xiao, *Isotope-Abundance Variations of Selected Elements, Pure Appl. Chem.* **74** (2002) 1987–2017
- [189] B. Grunert, *Persönliche Mitteilung*, Mineralö Raffinerie Oberrhein GmbH & Co. KG, 09.2006
- [190] J. Heilmann, S.F. Boulyga, K.G. Heumann, *Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using isotope dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave-assisted digestion*, Anal. Bioanal. Chem. **2** (2004) 1808-1814
- [191] G.H. Morrison. and H. Freiser, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, John Wiley & Son, New York (1957) S.201-244
- [192] Herbert Sorantin, *Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1975) S.75-81
- [193] James E. Rein, *Extraction of the Elements as Quaternary (Propyl, Butyl, and Hexyl) Amin Complexes*, Analytical Chemistry **33** (1961) 1775-1780

- [194] S.F. Boulyga, J. Heilmann, K.G. Heumann, *Isotope dilution ICP-MS with laser-assisted sample introduction for direct determination of sulfur in petroleum products*, Anal. Bioanal. Chem. **8** (2005) 190-197
- [195] Homepage MiRO Mineraloelraffinerie Oberrhein GmbH & Co. KG, <http://www.miro-ka.de/german/default.htm>, 19.04.2007
- [196] Agilent Technologies Homepage, <http://www.chem.agilent.com/Scripts/PDS.asp?IPage=2262>, 20.04.2007
- [197] S. Wilbur, E. Soffey, *Quantification and Charakterisation of Sulfur in Low-Sulfur Reformulated Gasolines by GC-ICP-MS*, Agilent Technologies Applikationsnote (2003)
- [198] F. Baco, A. Quignard, R. Szymanski, *Analyse élémentaire des distillats pétroliers par couplage GC-AED : validation et application au calcul de propriétés en profil de distillation*, Oil Gas Sci. Technol. **54** (1999) 473-485
- [199] F.P. Di Sanzo, W. Bray, B. Chawia, *Determination of the sulfur components of gasoline streams by capillary column gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection*, J. High Resol. Chromatogr. **17** (1994) 255-258
- [200] S.L.R. Ellison, M. Rösslein, A. Williams, *Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen*, 2.Auflage (Internetversion), Eurachem/Citac Leitfaden (2004)
- [201] J. Vogl, *Workshop: Isotopenverdünnungsanalyse mit ICP-MS*, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin (11.2002)

### **Anhang A: Ermittlung der erweiterten, kombinierten Standardunsicherheit der Bestimmung von 4-Methyldibenzothiophen in Kraftfahrzeugdiesel bei der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MSIVA nach Eurachem/Citac [200] bei „doppelter Isotopenverdünnung“**

Die nachfolgende Ermittlung der erweiterten, kombinierten Standardunsicherheit wird ausgehend von der von J. Vogl auf dem Workshop: *Isotopenverdünnungsanalyse mit ICP-MS* [201] vorgestellten Formel zur „doppelten Isotopenverdünnung“ vorgenommen. „Doppelte Isotopenverdünnung“ bedeutet, dass sowohl eine Isotopenverdünnungsanalyse der Probe als auch die inverse Isotopenverdünnungsanalyse des Indikators unter Verwendung eines Standards durchgeführt werden. Durch Messen unter gleichen Bedingungen können Massenfraktionierungseffekte vernachlässigt werden, wodurch die Gleichung sich entsprechend vereinfacht (s. Gl. (A1)).

Das Verfahren zur Ermittlung der Unsicherheit gliedert sich nach Eurachem/Citac in 4 Schritte auf [200]:

#### **Schritt 1: Spezifikation**

„Die Messgröße ist deutlich zu beschreiben, insbesondere ist die Beziehung zwischen der Messgröße und den Parametern (gemessene Mengen, Konstante, Kalibrierstandards), von denen sie abhängt, anzuführen.“

#### **Schritt 2: Identifizierung und Analyse der Unsicherheitsquellen**

„Alle möglichen Unsicherheitsquellen sind aufzulisten. Dies schließt die Quellen der Unsicherheit für jeden Parameter und seine Beziehungen zur Messgröße, so wie in Stufe 1 spezifiziert sind, aber auch andere Quellen ein.“

#### **Schritt 3: Quantifizierung der Unsicherheitsquellen**

„Man messe oder schätze die Unsicherheitskomponente für jede identifizierte potentielle Unsicherheitsquelle. Es ist oft möglich, einen gemeinsamen Anteil der Unsicherheit für eine Anzahl verschiedener Quellen zu messen oder zu schätzen.“

#### **Schritt 4: Berechnung der Gesamtunsicherheit**

„Die Informationen aus Stufe 3 enthalten eine Zahl quantifizierter Anteile der gesamten Unsicherheit, die mit einzelnen Quellen oder mit dem zusammengefassten Effekt verschiedener Quellen verbunden sind. Diese Anteile können als Standardabweichung angegeben und gemäß den entsprechenden Regeln kombiniert werden, um eine kombinierte

## Anhang A

---

Standardunsicherheit zu erhalten. Ein geeigneter Erweiterungsfaktor soll verwendet werden, um die erweiterte Unsicherheit zu erhalten.“

Im nachfolgenden Teil werden diese Schritte für die spezies-spezifische GC-ICP-Q-MSIVA von 4-Methyldibenzothiophen in Kraftfahrzeugdiesel abgearbeitet.

### Schritt 1: Spezifikation:

Bestimmung der Messgröße:

$$C_{Pr} = C_{Std3} \cdot \frac{m_{Ind} \cdot m_{Std3}}{m_{Pr} \cdot m_{IndInv}} \cdot \left( \frac{R_{Ind} - R_{IVA}}{R_{IVA} - R_{Pr}} \right) \cdot \left( \frac{R_{invIVA} - R_{Std3}}{R_{Ind} - R_{invIVA}} \right) \quad (A1)$$

$C_{Pr}$  = Konzentration des Schwefels in der Probe

$C_{Std3}$  = Konzentration des Schwefels im zur inv. MSIVA verwendeten Standard

$m_{Ind}$ ,  $m_{Std3}$ ,  $m_{Pr}$ ,  $m_{IndInv}$  = eingewogene Menge des Indikators, des verdünnten Standards3, der Probe und des Indikators bei der inversen MSIVA.

$R_{Ind}$ ,  $R_{Std3}$ ,  $R_{Pr}$ ,  $R_{IVA}$ ,  $R_{invIVA}$ , = gemessenes Isotopenverhältnis des Indikators, des verdünnten Standards3, der Probe und des Indikators bei MSIVA und bei inverser MSIVA.

Alle in der Formel enthaltenen Parameter sind mit einem gewissen Fehler behaftet und müssen einzeln betrachtet werden

### Schritt 2: Identifizierung und Analyse der Unsicherheitsquellen

#### Konzentration des Standards $C_{Std3}$ :

Da als Standard bei der inv. MSIVA eine dreifache Verdünnung einer Reinsubstanz eingesetzt wird, muss eine Fehlerbetrachtung unter Berücksichtigung der Einwaageungenauigkeit und der Ungenauigkeit der Reinheit der Reinsubstanz erfolgen.

## Anhang A

---

$$C_{Std1} = \frac{m_{std} \cdot R}{m_{Lösungsmittel}} \quad (A2)$$

$C_{Std1}$  = Konzentration des Schwefels im Standard1

$R$  = Reinheit des Reinsubstanz

$m_{Std}$ ,  $m_{Lösungsmittel}$  = Einwaagen der Reinsubstanz als äquivalente g Schwefel und des Lösungsmittels

$$C_{Std2} = \frac{m_{std1} \cdot C_{Std1}}{m_{Lösungsmittel}} \quad (A3)$$

$C_{Std2}$  = Konzentration des Schwefels im Standard2

$m_{Std1}$ ,  $m_{Lösungsmittel}$  = Einwaagen des Standards1 und des Lösungsmittels

Die Unsicherheit von  $C_{Std1}$  und  $C_{Std2}$  können, da die Einflussgrößen multiplikativ verknüpft sind, wie folgt berechnet werden:

$$\frac{u(C_{Std1})}{C_{Std1}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{Rein})}{m_{Rein}}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{Lösungsmittel})}{m_{Lösungsmittel}}\right)^2} \quad (A4)$$

$$\frac{u(C_{Std2})}{C_{Std2}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{Std1})}{m_{Std1}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{Std1})}{C_{Std1}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{Lösungsmittel})}{m_{Lösungsmittel}}\right)^2} \quad (A5)$$

Für  $u(C_{Std3})$  erfolgt die Berechnung analog.

Für die Ermittlung des Unsicherheitsbereichs der Reinheit wird die Herstellerangabe verwendet.

Die Unsicherheitsberechnung der Einwaagemengen  $m$  erfolgt über die Wäugeunauigkeit der Waage nach Angabe des Herstellers.

Die Ermittlung der Unsicherheiten der gemessenen Isotopenverhältnisse  $R$  erfolgt aus der experimentellen Standardabweichung der entsprechenden Messungen.

### Schritt 3: Quantifizierung der Unsicherheitsquellen

#### Konzentration des Standards $C_{Std3}$ :

Die Unsicherheit der Einwaage  $u(m)$  wird vom Hersteller der Waage mit  $\pm 0,15$  mg angegeben. Die angegebene Reinheit des verwendeten 4-Methyldibenzothiophen beträgt  $>0,96$  ( $0,98 \pm 0,02$ ). Da keine zusätzliche Information über den Wert der Reinheit vorliegt, wird eine Rechteckverteilung angenommen, wodurch die Unsicherheit der Reinheit

$$u(R) = \frac{0,02}{\sqrt{3}} \text{ ist.}$$

Somit lässt sich  $u(C_{Std1})$  durch Einsetzen in Gl.(A4) ermitteln ( $m_{Rein}=0,3511$  g,  $m_{Lösungsmittel}=8,7224$  g,  $R=0,98$ )

Es ergibt sich:  $C_{Std1} = 35,95 \pm 0,43$  mg S/g

Für  $C_{Std2}$  folgt ( $m_{Std1}=0,2509$  g,  $m_{Lösungsmittel}=8,4961$  g,  $C_{Std1} = 36,69$  mg/g) analog der Berechnung von  $C_{Std1}$ :

$$C_{Std2} = 1087 \pm 13 \mu\text{g S/g}$$

Für  $C_{Std3}$  erhält man ( $m_{Std2}=0,2477$  g,  $m_{Lösungsmittel}=9,6341$  g,  $C_{Std2} = 1110 \pm 13 \mu\text{g/g}$ ):

$$C_{Std3} = 27,27 \pm 0,33 \mu\text{g S/g} \text{ somit beträgt } u(C_{Std3}) = 0,33 \mu\text{g S/g}$$

#### Die Einwaagen $m$ :

Es wird schon wie bei der Betrachtung der kombinierten Unsicherheit der Konzentration des Standards die Herstellerangabe von  $\pm 0,15$  mg verwendet.

#### Die Isotopenverhältnisse $R$ :

Als Unsicherheit der gemessenen Isotopenverhältnisse (Integration im Chromatogramm, aus den Flächenverhältnissen) wird die Standardabweichung der Isotopenverhältnisse aus der jeweiligen Bestimmung (3 Injektionen) angenommen. Bei Vernachlässigung möglicher Isotopenvariationen entspricht das Isotopenverhältnis  $R_{Std3}$  dem Isotopenverhältnis  $R_{Pr}$

$$u(R_{Ind}) = 0,002834, u(R_{Pr}) = 1,35741, u(R_{IVA}) = 0,009898, u(R_{invIVA}) = 0,00314$$

### Schritt 4: Berechnung der kombinierten Unsicherheit

Zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit muss Gl.(A6) angewendet werden:

$$u(C_{Pr}) = \sqrt{\sum_{i=1,n} c_i^2 \cdot u(x_i)^2} \quad (A6)$$

$c_i$  = Empfindlichkeitskoeffizient

Diese Empfindlichkeitskoeffizienten beschreiben, wie der Wert von  $C_{Pr}$  sich mit den Änderungen in den Parametern  $x_1, x_2$  etc. ändert.

Der Empfindlichkeitskoeffizient  $c_i$  entspricht somit dem partiellen Differenzial  $c_i = \frac{\delta C_{Pr}}{\delta(x_i)}$  und lässt sich direkt durch Beobachtung der Veränderung von  $C_{Pr}$  nach Variation der einzelnen Variablen in Gl.(A1) ermitteln.

Es wurden folgende Empfindlichkeitskoeffizienten ermittelt:

*Tabelle A1: Empfindlichkeitskoeffizienten spezies-spezifische GC-ICP-MS/MS*

$C_{Std3}$	$m_{Pr}$	$m_{Ind}$	$m_{Std}$	$m_{IndInv}$
0.096358	12.94289015	33.9607	16.70442	18.26867
$R_{Pr}$	$R_{Ind}$	$R_{IVA}$	$R_{InvIVA}$	
0.010884	13.37595162	9.318636	2.338401	

Durch Einsetzen der Empfindlichkeitskoeffizienten und zugehörigen Unsicherheiten der jeweiligen Parameter in Gl.(A6) erhält man folgende kombinierte Standardunsicherheit:

$u(C_{Pr}) = 0,11 \mu\text{g S}; 0,7 \mu\text{g Spezies}$

Aus der kombinierten Unsicherheit muss anschließend der erweiterte Unsicherheitsbereich gebildet werden. Da für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse nur jeweils 3 unabhängige Injektionen verwendet wurden, wurde als Erweiterungsfaktor  $k$  der zweiseitige Wert des Student's  $t$  für ein Vertrauensniveau von 95 % ( $f=2$ ) verwendet ( $t=4,3$ ).



## Anhang A

Somit er gibt sich der erweiterter Unsicherheitsbereich U:

$$U = 0,48 \mu\text{g S/g}$$

Das Ergebnis unter Einberechnung der erweiterten, kombinierten Standardunsicherheit lautet somit:

$$c = 2,65 \pm 0,48 \mu\text{g S/g}; 16,4 \pm 3,0 \mu\text{g Spezies/g}$$

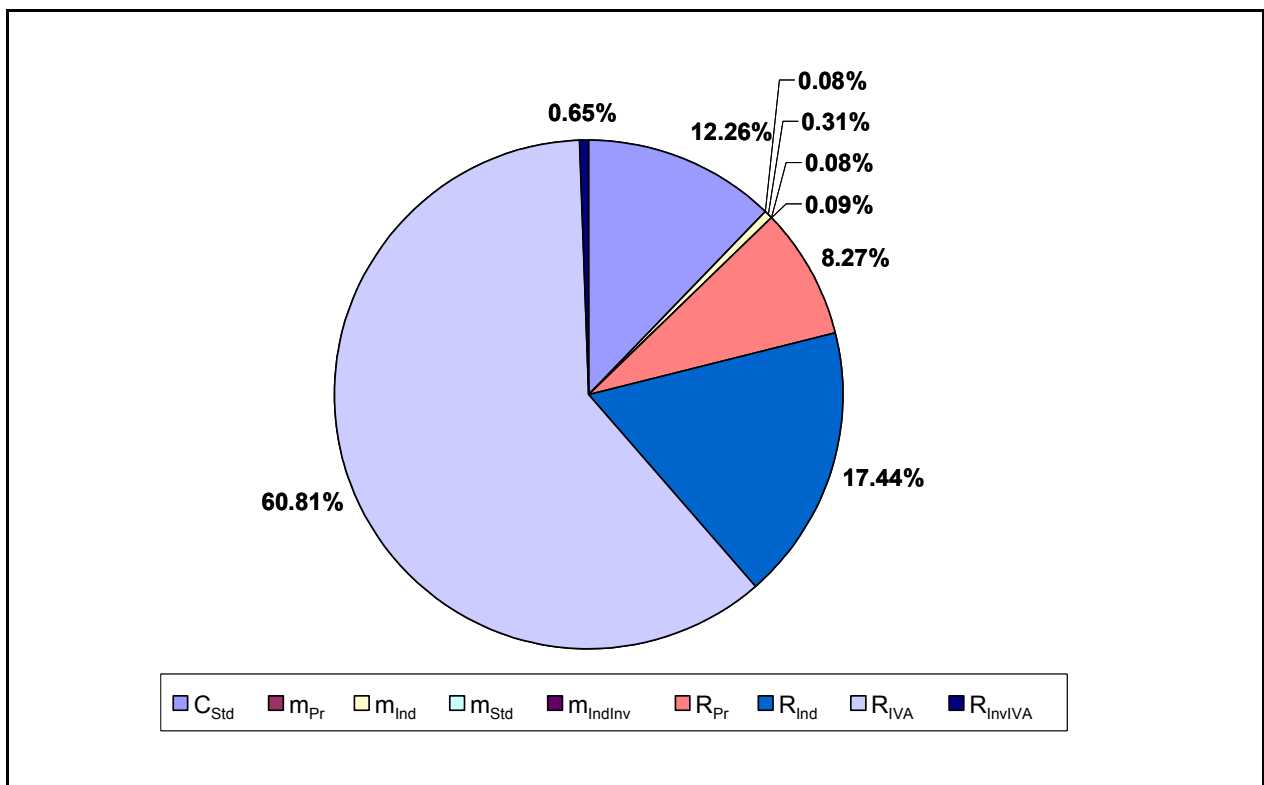


Abb. A1: Anteil der verschiedenen Parameter an der kombinierten Unsicherheit

Es zeigt sich, dass die kombinierte Unsicherheit von der Bestimmung der Isotopenverhältnisse dominiert wird (siehe Abbildung: A1). Einen besonders großen Beitrag liefert die Bestimmung des Isotopenverhältnisses der isotonenverdünnten Probe. Neben den Isotopenverhältnismessungen wirkt sich außerdem die Unsicherheit der Konzentration des Standards aus. Diese Unsicherheit wird größtenteils von der geringen Reinheit der „Reinsubstanz“ verursacht. Fehler durch Wägungenauigkeiten sind als gering anzunehmen.

In Abbildung A2 sind die Unsicherheiten noch einmal zur Übersicht in verschiedene Gruppen zusammengefasst.

## Anhang A

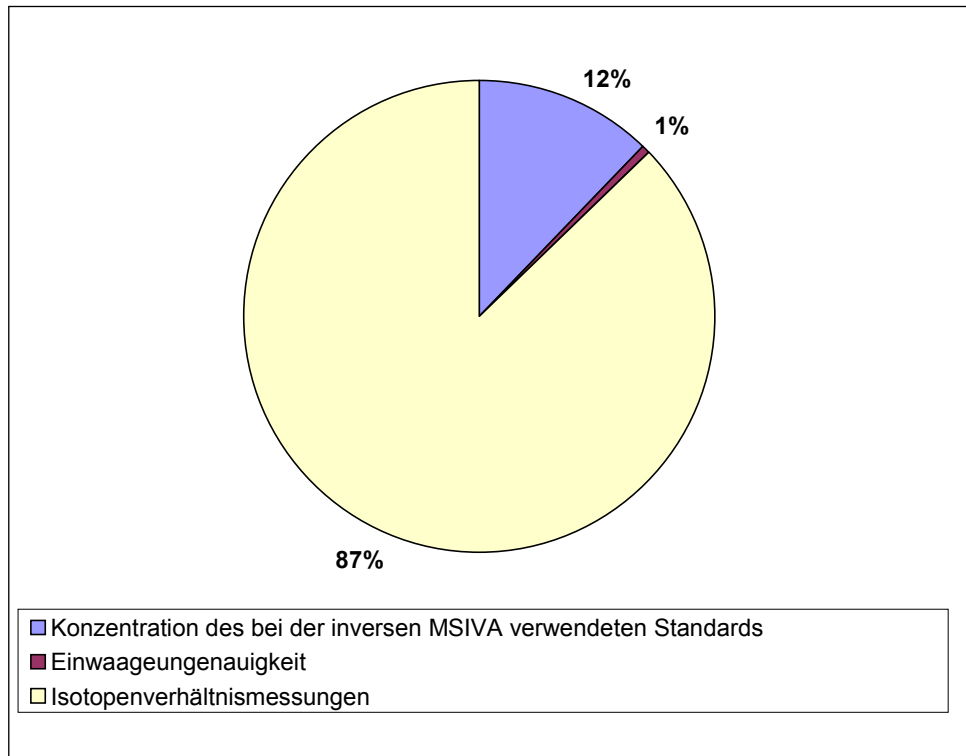


Abbildung A2: Anteile der unterschiedlichen zusammengefassten Unsicherheitsquellen an der kombinierten Gesamtunsicherheit der spezies-spezifischen GC-ICP-Q-MSIVA

## Anhang B

### Anhang B: Ermittlung der erweiterten, kombinierten Standardunsicherheit bei der spezies-unspezifischen GC-ICP-Q-MS/MS von 4-Methyl-dibenzothiophen in Kraftfahrzeugdiesel nach Eurachem/Citac

Die nachfolgende Ermittlung der erweiterten, kombinierten Messunsicherheit erfolgt analog der in Anhang A beschriebenen Vorgehensweise.

#### Schritt 1: Spezifikation:

Bestimmung der Messgröße :

$$\frac{m_{Pr}}{m_{Std}} = \frac{\int_{t1}^{t2} \frac{{}^{34}h_{Ind} - R(t) \cdot {}^{32}h_{Ind}}{R(t) \cdot {}^{32}h_{Pr} - {}^{34}h_{Pr}} dt}{\int_{t3}^{t4} \frac{{}^{34}h_{Ind} - R(t) \cdot {}^{32}h_{Ind}}{R(t) \cdot {}^{32}h_{Std} - {}^{34}h_{Std}} dt} \quad (B1)$$

${}^{32}h_{Pr}, {}^{32}h_{Std}, {}^{32}h_{Ind}$ : Isotopenhäufigkeit von  ${}^{32}\text{S}$  in Probe, Standard und Indikator

${}^{34}h_{Pr}, {}^{34}h_{Std}, {}^{34}h_{Ind}$ : Isotopenhäufigkeit von  ${}^{34}\text{S}$  in Probe, Standard und Indikator

$m_{Pr}, m_{Std}$ : eingewogene Menge der Probe und des internen Standards

$R(t)$ : gemessenes, zeitabhängiges Isotopenverhältnis

Die Integrale stellen Flächen im Massenflusschromatogramm dar. Somit ergibt sich:

$$m_{Pr} = m_{Std} \frac{A_{Pr}}{A_{Std}} \quad (B2)$$

$A_{Pr}, A_{Std}$ : Fläche der Probe und des internen Standards im Massenflusschromatogramm

Mit der Konzentration des zugegebenen internen Standards  $C_{Std}$  ( $\mu\text{g S des Stds./g Probe}$ ) bezogen auf die Probe ergibt sich die Konzentration der Probe  $C_{Pr}$ :

$$C_{Pr} = C_{Std} \frac{A_{Pr}}{A_{Std}} \quad (B3)$$

Hierbei ist 
$$A_{Pr} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{{}^{34}h_{Ind} - R(t) \cdot {}^{32}h_{Ind}}{{}^{32}h_{Pr} - R(t) \cdot {}^{34}h_{Pr}} dt \quad (B4)$$

und 
$$A_{Std} = \int_{t_3}^{t_4} \frac{{}^{34}h_{Ind} - R(t) \cdot {}^{32}h_{Ind}}{{}^{32}h_{Std} - R(t) \cdot {}^{34}h_{Std}} dt . \quad (B5)$$

### Schritt 2: Identifizierung und Analyse der Unsicherheitsquellen

Die kombinierte Unsicherheit von Gl.(B3) lässt sich sehr leicht zu berechnen, falls man die Unsicherheit von  $A_{Pr}$  und  $A_{Std}$  kennt.

Dazu muss aber die jeweilige kombinierte Unsicherheit von  $A_{Pr}$  und  $A_{Std}$  bestimmt werden, wobei hier die Isotopenhäufigkeiten von  ${}^{32}\text{S}$  und  ${}^{34}\text{S}$  der Probe, des Indikators und das zeitabhängige Isotopenverhältnis eingehen. Da die Isotopenhäufigkeiten über das zeitabhängige Isotopenverhältnis erhalten werden, muss für eine Fehlerbetrachtung von der Unsicherheit der jeweiligen Isotopenverhältnisse ausgegangen und diese zur Ermittlung der Empfindlichkeitskoeffizienten variiert werden. Da eine mögliche Isotopenvariation vernachlässigt wird, entspricht  $R_{Pr}$  dem Isotopenverhältnis von  $R_{Std}$ . Für die Bestimmung der Standardabweichung von  $R(t)$  wurde eine Messung von  $R(t)$  vor der Elution der Spezies verwendet.

Die Bestimmung der Unsicherheit von  $C_{Std}$  erfolgt analog der Konzentrationsberechnung des Standards im Anhang A.

Als letzte Unsicherheit ist noch die Variation der manuellen Integration des Massenflusschromatogramms zu nennen, welche durch Integrieren eines Massenflusschromatogramms simuliert und quantifiziert werden kann.

### Schritt 3: Quantifizierung der Unsicherheitsquellen

#### Konzentration des Standards $C_{Std}$

Für  $C_{Std}$  ergibt sich:  $34,17 \pm 0,33 \mu\text{gS/g}$

## Anhang B

### Die Häufigkeiten der Isotope:

Es werden die in Anhang A genannten Unsicherheiten der Isotopenverhältnismessungen verwendet.

### Das zeitabhängige Isotopenverhältnis:

$$u(R(t)) = 0,05 \text{ (~2\%)}$$

### Variation in der manuellen Integration des Massenflusschromatogramm:

$$p(\text{Int})=0,0172 \text{ (1,72\%)}$$

### Schritt 4: Berechnung der kombinierten Unsicherheit

Zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit von  $A_{Pr}$  und  $A_{std}$  muss Gl.(B6) angewendet werden:

$$u(A_{Pr,St}) = \sqrt{\sum_{i=1,n} c_i^2 \cdot u(x_i)^2} \quad (\text{B6})$$

Der Empfindlichkeitskoeffizient  $c_i$  entspricht dem Differenzial  $c_i = \frac{\delta A}{\delta(x_i)}$  und lässt sich direkt durch Variation der einzelnen Variablen in Gl. (B4) und Gl. (B5) und anschließender Integration im Massenflusschromatogramm ermitteln. Es ergeben sich folgende Empfindlichkeitskoeffizienten:

*Tabelle B1: Empfindlichkeitskoeffizienten spezies-unspezifische GC-ICP-MS/MS*

	$R_{ind}$	$R_{Pr}$	$R(t)$	
$cA_{std}$		82.2360924	0.817695	4.4775
$cA_{Pr}$		12.0149568	0.093672	0.492

Durch Einsetzen der Empfindlichkeitskoeffizienten und der zugehörigen Unsicherheiten in Gl.(B6) ergeben sich folgende relativen Unsicherheiten von  $A_{Pr}$  und  $A_{Std}$ :

$$p(A_{Pr}) = 0,0394 \text{ (3,94 \%)}$$

$$p(A_{std}) = 0,0321 \text{ (3,21 \%)}$$

## Anhang B

---

Die Unsicherheit von  $A_{Pr}/A_{Std}$  kann, da die Einflussgrößen multiplikativ verknüpft sind, durch Fehlerfortpflanzung berechnet werden.

$$p(A_{Pr}/A_{Std}) = 0,0509 \text{ (5,09 \%)}$$

Mit diesem Wert kann man die kombinierte Unsicherheit der gesamten Methode mit folgender Formel bestimmen:

$$\frac{u(C_{Pr})}{C_{Pr}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{Std})}{C_{Std}}\right)^2 + (p(Int))^2 + (p(A_{Pr}/A_{Std}))^2} \quad (B7)$$

Die kombinierte Unsicherheit beträgt:

$$u(C_{Pr}) = 0,054 \cdot 2,42 = 0,13 \text{ } \mu\text{g S/g}; 15,0 \pm 0,8 \text{ } \mu\text{g Spezies/g}$$

Unter Einrechnung des Student's Faktor  $t$  für 3 Injektionen ( $f=2$ ;  $t=4,3$ ) folgt:

$$C_{Pr} = 2,42 \pm 0,56 \text{ } \mu\text{g S/g}; 15,0 \pm 3,4 \text{ Spezies/g}$$

In den Abbildungen *B1-B3* sind die Anteile der verschiedenen Parameter an der kombinierten Unsicherheit wiedergegeben. Die Gesamtunsicherheit wird größtenteils von der Ungenauigkeit der Isotopenverhältnismessungen bestimmt, wobei diese von der Ungenauigkeit der Messung des Isotopenverhältnisses der Probe dominiert wird.

## Anhang B

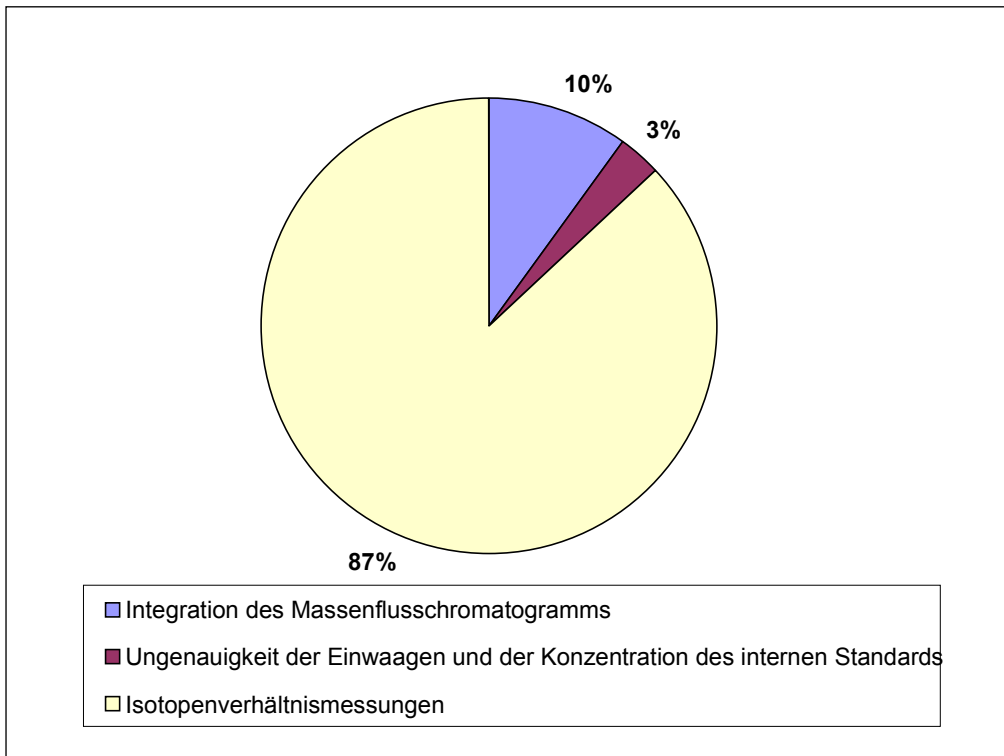


Abbildung B1: Anteile der verschiedenen Parameter an der kombinierten Unsicherheit

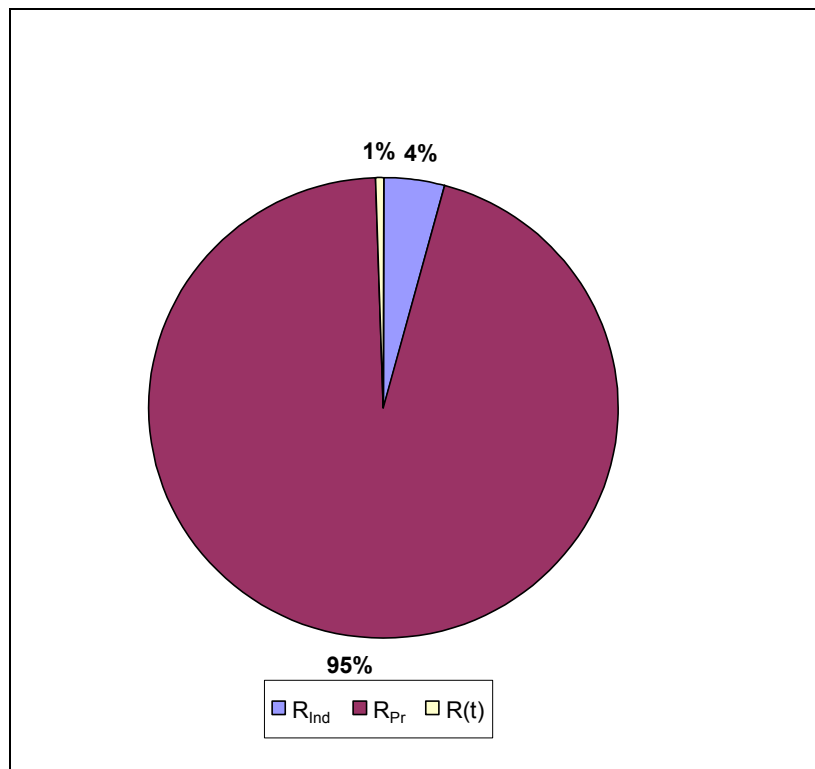


Abbildung B2: Fehleranteile der mit den Isotopenverhältnissen korrelierten Unsicherheit des Standards

## Anhang B

---

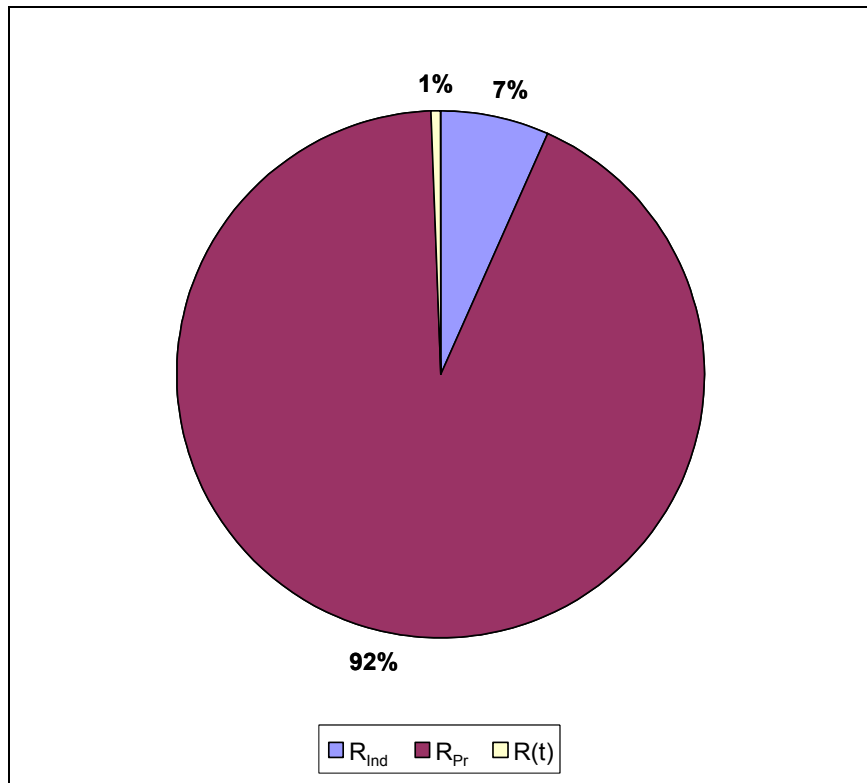


Abbildung B3: Fehleranteile der mit den Isotopenverhältnissen korrelierten Unsicherheit der Probe