



© Mastrofoto - Fotolia.com

# Natrium-Bestimmung in Otto-, Diesel- und Biodiesekraftstoffen mit der Ionenchromatographie

Joachim Trick, Cornelia Wanner, Dr. Detlef Jensen, Dr. Rudolf Hillmann, Dr. Holger Kurth

**D**ie Na-Bestimmung in Diesel-, Biodiesel und Ottokraftstoffen mit der Ionenchromatographie (IC) erfordert ein automatisiertes Verfahren mit integrierter inline-Matrixeliminierung. In dieser Arbeit stellen wir ein neues IC-Verfahren vor und vergleichen es mit der herkömmlichen Analytik.

## Einleitung

Moderne Dieselmotoren werden seit einigen Jahren fast ausschließlich mit Common-Rail-Einspritzsystemen ausgestattet. Dabei wird der Diesekraftstoff auf 2500 bar und höher komprimiert. Diese hohen Drücke sowie Mehrfacheinspritzungen in den Zylinder erfordern eine sehr hohe Präzision bei der Herstellung der Injektorbauteile. Die äußerst geringen Toleranzen in der Mechanik solcher Injektoren bewirken eine gewisse Empfindlichkeit auf Kraftstoffverschmutzungen.

Seit etwa 2008 traten zeitweise Ablagerungen in den Injektoren aller Common Rail Dieselmotorenhersteller auf, welche in seltenen Fällen zum Festklemmen der

Düsenadel führten. Neben organischen Ablagerungen zeigen sich in Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen immer wieder Natriumsalze als Verursacher. Katalysator-Rückstände aus der Biodieselherstellung, Trocknungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Meerwasser in Tanks (z.B. als Schiffsbalast) oder Natriumverbindungen aus Pipelines sind als Quellen benannt.

Eine Bestimmung von Natrium in Diesekraftstoffen gelingt mit der ICP-OES-Spektrometrie recht gut. Allerdings zeigt sich im Routinelabor, dass die tatsächlich erreichbare Bestimmungsgrenze nur bei etwa 0,1 ppm liegt (Vergleichbarkeit). Zwischen von Sauerstoff in das ICP-Plasma oder eine Korrektur des Untergrundes erzielt Verbesserungen [1]. Der Einsatz der ICP-Massenspektrometrie liefert deutlich bessere Bestimmungsgrenzen, die Methode ist in der Routineanalytik aber bislang nicht weit verbreitet.

## Bestimmung durch Ionenchromatographie

Bisherige Ionenchromatographie-Verfahren (IC) beruhen zumeist auf einer Flüssig-Flüs-

sig-Extraktion. Der Kraftstoff wird zunächst wässrig extrahiert und dieser Extrakt dann anschließend chromatographiert. Obwohl im Ansatz einfach, ergeben sich bei diesem Verfahren Schwierigkeiten bei der Wahl des wässrigen Extraktionsmittels. Während in einigen Arbeiten der Einsatz salpetersaurer Wassers besprochen wird [2,3], ist gemäß [4] vom Einsatz saurer Extraktionsmittel abzuraten, da sie weder zu einer Verbesserung der Extraktionsausbeute noch zur Stabilisierung der Extrakte führen. Darüber hinaus berichten Hurum et al. [4], dass saure Extraktionsmittel die Emulsionsbildung fördern und so die Phasentrennung erschweren oder gar verhindern.

Ziel der vorliegenden Studie war daher die Erprobung eines alternativen ionenchromatographischen Verfahrens zur Bestimmung von Kationen. Hierbei konzentrierten wir uns auf die Verwendung möglichst handelsüblicher Bauteile und Applikationen. Die Herausforderung war letztlich eine preisgünstige, schnelle und empfindliche Methode ohne manuelle Extraktionsschritte zu erarbeiten, mit einer gleichzeitig um den Faktor 10–100 besseren Nachweisempfindlichkeit gegenüber der ICP-OES-Methode.



Die Untersuchung wasserunlöslicher flüssiger Proben stellt für die IC eine spezielle Herausforderung dar.

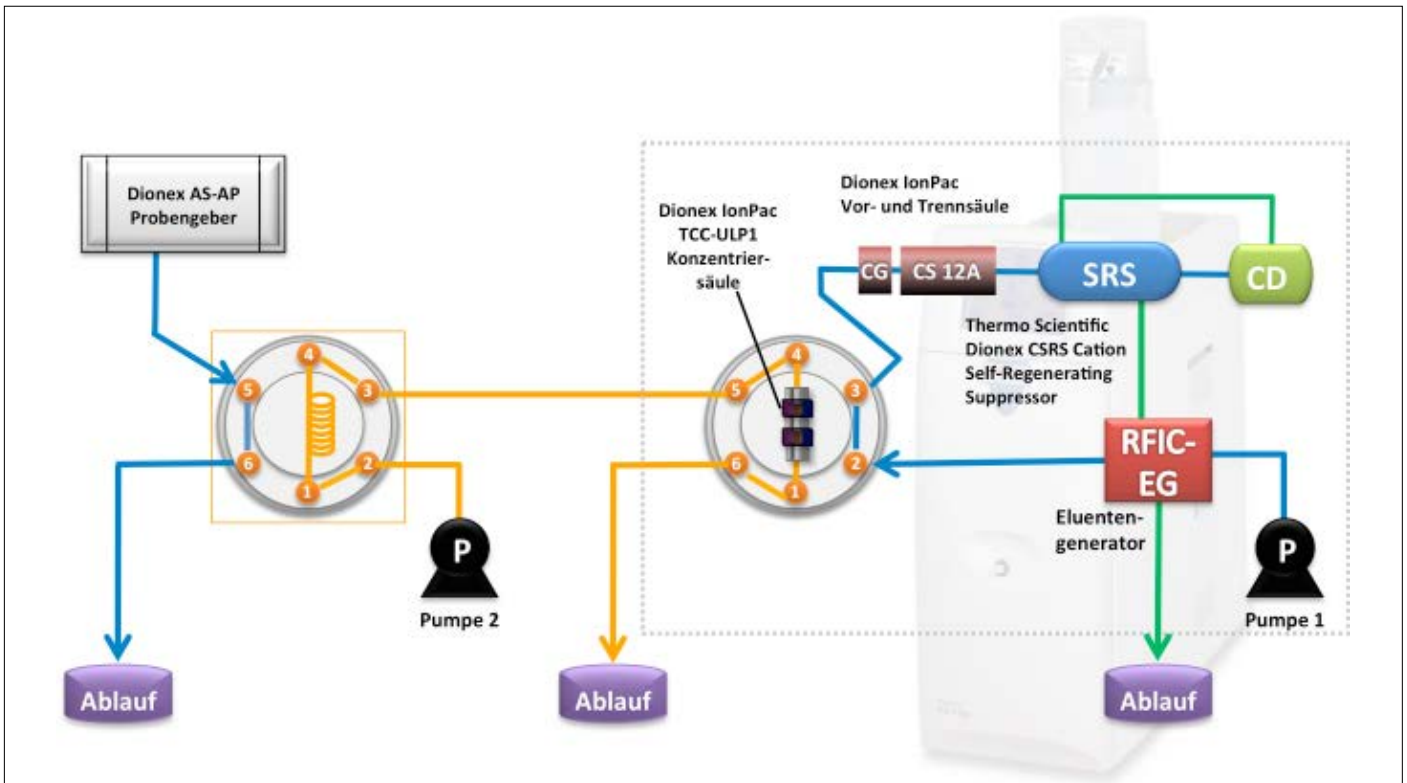


Abb. 1: Konfiguration des Dionex ICS-2100 Reagent-Free (RFIC)-Systems für Ionenchromatographie ohne manuelles Ansetzen von Eluenten

In wie weit der Nachweis von Natrium in Dieseldieselkraftstoff in ppb-Bereichen praxisorientiert ist, sollte nicht zur Diskussion stehen. Allein aus der Tatsache, dass die bisherigen Natrium-Gehalte in Dieseldieselkraftstoffen nicht ausreichend empfindlich nachweisbar waren, trotzdem aber immer wieder Na-haltige Ablagerungen in den Injektoren gefunden wurden, ergibt sich ein möglicher Bedarf an einem

Verfahren, mit dem eine Vielzahl von Kraftstoff-Proben preisgünstig und schnell analysiert werden können.

Eine anschließende Korrelation der Natriumgehalte im Dieseldieselkraftstoff mit ggf. auftretenden Injektorproblemen in den Motorenprüfständen wird von den Motorenentwicklern als nützliches Instrument zur Optimierung der Injektoren gesehen.

#### Apparatives

Die IC-Trennungen wurden auf einem Thermo Scientific Dionex ICS-2100 Ionenchromatographen durchgeführt. Die Eluenten wurden automatisch mit dem integrierten Eluentengenerator über einen elektrochemischen Prozess aus Reinstwasser hergestellt. Zum Einsatz kam eine polymere Thermo Scientific Dionex

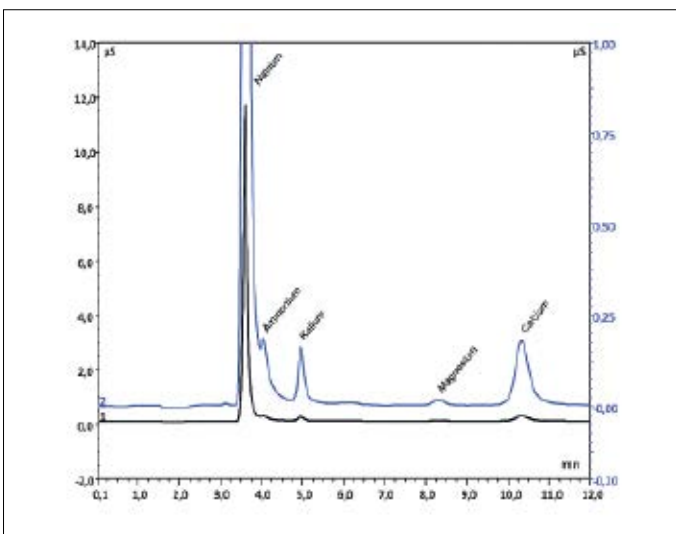


Abb. 2: Repräsentatives Chromatogramm zur Natrium-Bestimmung in Diesel und Biodiesel. Natrium-Massenkonzentration:  $\beta(\text{Na}^+) = 0,2 \text{ mg/L}$ ; schwarze Spur - Original Chromatogramm; blaue Spur - Ausschnittsvergrößerung desselben Chromatogramms

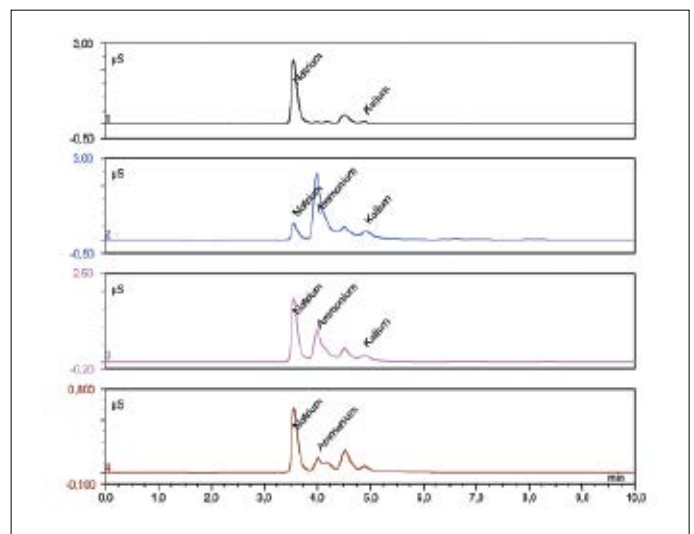


Abb. 3: Beispiele für vier handelsübliche Otto-Kraftstoffe

Tab. 1: Zeitprotokoll der Probenvorbereitung – Angaben gelten für Pumpe 2 in Abb. 1.

| Zeit [min] | Fluss [mL/min] | Laufmittel       | Kommentar                                      |
|------------|----------------|------------------|--|
| 0,0        | 0,1            | H <sub>2</sub> O | Konditionierung der TCC-Säule                  |
| 0,1        | 0,1            |                  |  |
| 0,5        | 1,0            |                  |  |
| 2,5        | 1,0            | 2-Propanol       | Wechsel auf 2-Propanol                         |
| 3,0        | 1,0            |                  | Konditionierung der TCC-Säule                  |
| 5,1        | 1,0            |                  | Probe auf TCC                                  |
| 9,5        | 1,0            |                  | Matrix-Eliminierung beendet                    |
| 10,0       | 1,0            | H <sub>2</sub> O | Rekonditionierung TCC auf wässrige Bedingungen |
| 14,0       | 1,0            |                  | Injektion der TCC in das analytische System    |
| 14,6       | 0,1            |                  | Niedrigere Flussrate                           |

IonPac CS12A Trennsäule mit zugehöriger Vorsäule. Die Detektion erfolgte über die Leitfähigkeits-Messung nach kontinuierlicher Suppression. Säulen und Suppressor waren im 2-mm-Format ( $\mu$ bore-Format) ausgelegt. Das Laufmittel bestand aus einer wässrigen Methansulfonsäure mit einer Stoffmengenkonzentration von  $c(\text{MSA}) = 20 \text{ mmol/L}$  bei einer Flussrate von  $0,5 \text{ mL/min}$  (Pumpe 1 in Abbildung 1). Der Suppressor wurde im sogenannten Recycle-Modus elektrolytisch regeneriert; es wurden keine externen Regeneranten benötigt. Die digitale, messbereichsfreie Datenaufnahme und anschließende automatische Datenreduktion erfolgte mit dem Thermo Scientific Dionex Chromeleon Chromatographie-Datensystem. Die Auswerteeinheit wurde extern kalibriert, nachdem die quantitative Wiederfindung für Natrium experimentell bestätigt wurde (s. Abschnitt Ergebnisse). Die verwendeten Standards wurden über eine zweistufige Verdünnung aus kommerziell erhältlichen Standard-Lösungen (Multielement Standard VII, Merck KGaA,  $100 \text{ mg/L}$ ) hergestellt. In der zweiten Verdünnungsstufe wurde die verdünnte wässrige Standardlösung in einem 100-mL-Kunststoffkolben mit  $50 \text{ mL}$  2-Propanol (p.A.-Qualität in Kunststoffflaschen, Merck KGaA) gemischt und anschließend bis zur Marke mit Reinstwasser aufgefüllt. Es hat sich bewährt sämtliche Standards, Kontrollproben sowie die Kraftstoffproben stets mit 2-Propanol aus derselben Flasche anzusetzen.

Tab. 2: Experimentelle Bedingungen für die AAS-Vergleichsmessungen

| AAS                |   |
|--------------------|---|
| Gerät              | Thermo Scientific iCE 3300 AA Spektrometer                            |
| Wellenlänge        | 589,0 nm  |
| Bandbreite         | 0,2 nm  |
| Flamme             | Luft/Azetylen   |
| Brennerhöhe        | 7 mm  |
| Software           | Thermo Scientific Solar V11   |
| Probenvorbereitung | Standards werden aus einem Conostan S21 (500 ppm) Standard eingewogen |

### Inline Probenvorbereitung

Die Untersuchung wasserunlöslicher flüssiger Proben stellt für die IC eine spezielle Herausforderung dar. So könnten beispielsweise bei der Injektion nicht wassermischbarer Flüssigkeiten unerwünschte Druckschwankungen – man findet in der Literatur auch den Begriff Druckstoß – von erheblichem Ausmaß resultieren. Andererseits könnte es zu irreversiblen Wechselwirkungen hydrophober apolarer Matrixbestandteile der Diesel-Proben mit der polymeren stationären Phase kommen – die Kapazität der Trennsäule würde rasch sinken. In beiden Fällen wäre die Trennsäule anschließend meist unbrauchbar. Um diese Effekte zu umgehen, entwickelten wir eine automatisierte inline-Probenvorbereitung, bei der ein Aliquot ( $1 \text{ mL}$ ) der mit 2-Propanol verdünnten Probe auf eine geeignete Konzentrationsäule (Thermo Scientific Dionex IonPac TCC-ULP1 Trace Cation Concentrator Column) injiziert wurde. Die Verdünnung in 2-Propanol ( $1 \text{ mL}$  Diesel wird dabei mit  $1 \text{ mL}$  2-Propanol verdünnt) dient dem Zweck der Lösungsvermittlung. Die Kraftstoff-Matrix wurde dann mit reinem 2-Propanol mit Hilfe einer Thermo Scientific Dionex UltiMate 3000 Quaternary Standard Pumpe LPG-3400 SD eluiert. Nach Rekonditionierung der Vorsäule in Reinstwasser erfolgte die Injektion in das analytische System. Eine repräsen-

Tab. 3: Experimentelle Bedingungen für die ICP-OES-Vergleichsmessungen

| ICP-OES             |   |
|---------------------|---|
| Gerät               | Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES Radial                            |
| Leistung            | 1150 W  |
| Kühlgas             | 12 l/min  |
| Hilfsgas            | 1,5 l/min   |
| Zerstäubergas       | 0,53 l/min  |
| Beobachtungshöhe    | 12 mm   |
| Wellenlänge         | 589,592 nm  |
| Pumpgeschwindigkeit | 50 rpm  |
| Pumpschläuche       | Viton   |
| Zerstäuber          | V-Spalt   |
| Mischkammer         | Organik mit Innenrohr   |
| Software            | Thermo Scientific Qtegra V2.1   |
| Probenvorbereitung  | Standards werden aus einem Conostan S21 (500 ppm) Standard eingewogen |

tative Darstellung ist in Abbildung 1 gezeigt. Voraussetzung für diese Anwendung ist die Lösemittel- und Druckstabilität der eingesetzten Konzentrationsäule. Tabelle 1 fasst die Probenvorbereitung zusammen. Gleichwohl Abbildung 1 einen automatischen Probengeber verzeichnet, erfolgten die dieser Arbeit zugrunde liegenden Messungen nach manueller Injektion.

### Vergleichsmessungen

Um die mit dem neuen IC-Verfahren erhaltenen Daten abzusichern, erfolgten Vergleichsmessungen mit der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und ICP-OES. Die jeweiligen Gerätebedingungen sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 zusammengefasst. Die Vergleichsdaten sind in den Ergebnistabellen aufgeführt.

### Ergebnisse

Abbildung 2 zeigt ein repräsentatives Chromatogramm einer Diesel-Probe nach inline Matrix-Eliminierung. Die Eliminierung basiert auf der selektiven Retention der Ziel-Ionen an der Kationen-Konzentrationsäule sowie der Elution der wasserunlöslichen Matrix mit reinem 2-Propanol. Während die Kationen zurückgehalten werden, wird die Matrix in den Ablauf des Systems ge-

Tab. 4: Na-Gehalte verschiedener Dieselkraftstoff-Proben im Methoden-Vergleich

| Probe | Mittelwert | n=3-10 |      |                        |      |                        |
|-------|------------|--------|------|------------------------|------|------------------------|
|       | IC         |        | AAS  | Vergleich-<br>barkeit* | ICP  | Vergleich-<br>barkeit* |
|       | ppm        | RSD    | ppm  |                        | ppm  |                        |
| 1     | 0,218      | 2%     | 0,22 | 103%                   | 0,24 | 108%                   |
| 2     | 0,120      | 2%     | 0,11 | 92%                    | 0,13 | 102%                   |
| 3     | 0,125      | 2%     | 0,10 | 77%                    | 0,13 | 102%                   |
| 4     | 0,184      | 1%     | 0,24 | 132%                   | 0,18 | 100%                   |

Durchschnittliche Wiederfindung:

\*im Vergleich zu den IC-Daten

101%

104%

spült. Die resultierenden Chromatogramme erscheinen frei von unerwünschten Produkten und die Kapazität der Trenn- und Vorsäule zeigte sich im Rahmen unserer Untersuchungen stabil. Der Einsatz der Suppressionstechnik ermöglicht zudem den Einsatz einer höher konzentrierten Methansulfonsäure bei höherem Fluss, so dass die Trennung der Alkali-/Erdalkalimetalle, mit ausreichender chromatographischer Auflösung, in weniger als 12 Minuten beendet ist. Typische Chromatogramme von Diesel- und Biodieselproben zeigen neben Natrium immer auch Ammonium, Kalium und Spuren von Magnesium sowie Calcium. Deren Bewertung stand nicht im Fokus dieser Arbeit, könnte aber weitere Rückschlüsse auf die Kraftstoffqualität ermöglichen. Das Chromatogramm in Abbildung 2 zeigt einen für die Massenkonzentration von ~0,2 mg/L sehr großen Peak. Dieser resultiert einerseits aus dem vergleichsweise großen Injektionsvolumen (1 mL) und gleichzeitig aus dem Einsatz von µbore-Säulen und einem µbore-Suppressor.

Die Empfindlichkeit des Analysensystems wird erheblich gegenüber den Standardbedingungen gesteigert, was sich in der ermittelten Nachweisgrenze für Natrium (LOD < 50 ppt), ermittelt über das Signal/Rauschverhältnis (S/N= 3), sowie in der errechneten Bestimmungsgrenze (LOQ < 0,5 ppb; S/N= 10), zeigt. Da Natrium ubiquitär vorkommt, gelten bei diesen Angaben die üblichen analytischen Vorbehalte, die sich aus einer angezeigten Diskussion der Blindwerte ergeben. Diese Angaben verdeutlichen das hohe Nachweisvermögen des Verfahrens, wobei der analytische Spielraum (etwa ein noch höheres Injektionsvolumen) nicht ausgeschöpft wurde. Niedrigere Nachweisgrenzen wären möglich, wobei dann die Umgebungsbedingungen den Ansprüchen einer Spurenbestimmung von Natrium genügen müssen.

Tabelle 4 stellt verschiedene analytische Kenndaten der Natrium-Bestimmung mit der IC, der AAS, und der ICP-OES zusammen. Hervorzuheben ist die gute bis sehr gute Übereinstimmung der bestimmten Natrium-

Gehalte mit allen Verfahren. Auffällig sind die durchgängig niedrigen relativen Standardabweichungen (RSDs) für die IC, was für ein hoch reproduzierbares Verfahren spricht. Die Wiederfindung von Natrium wurde durch verschiedene Additions-Experimente (z. B. Na-Oleat) auf unterschiedliche Konzentrationsniveaus zu 99% bestimmt, wobei die RSDs der Natrium-Gehalte bestätigt wurden.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde zudem die Anwendbarkeit des IC-Verfahrens auf die Bestimmung von Natrium in Otto-Kraftstoffen überprüft (Abbildung 3). Die in diesen Kraftstoffen festgestellten Natrium-Gehalte waren deutlich niedriger als die in Diesel und rangierten im Bereich von 0,003 ppm – 0,05 ppm. Diese sehr niedrigen Gehalte konnten im Rahmen von Vergleichsmessungen mit der AAS bestätigt werden. Auffällig ist das unterschiedliche Muster der kationischen Inhaltsstoffe. Die Vermutung ist, dass neben den anorganischen Kationen auch Amine mit der IC in Otto-Kraftstoffen nachweisbar sind. So deuten die unbekanntenen Peaks im Retentionsbereich zwischen Ammonium und Kalium auf Mono- und Di-Alkylamine hin. Zwar werden diese auch in Diesel nachgewiesen, doch in einer auf Natrium bezogen geringeren relativen Konzentration.

### Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeiten wurde ein vollständig automatisiertes IC-Verfahren zur Bestimmung von Natrium in Otto-, Diesel- und Biodiesel-Kraftstoffen im Spurenbereich entwickelt. Es zeichnet sich durch eine integrierte Probenvorbereitung aus, wodurch manuelle Schritte – etwa die Flüssig-Flüssig-Extraktion – vermieden werden. Durch den Einsatz der Eluenten-Generation sowie der kontinuierlich regenerierten Suppression zur Leitfähigkeits-Detektion vereinfacht sich der Einsatz dieses Verfahren noch weiter: Der Anwender muss letztlich nur noch Reinstwasser zur Verfügung stellen. Die Eluenten-Herstellung und kontinuierliche Regenerierung des Suppressors erfolgen au-

tomatisch und ohne manuelle Handhabung von Chemikalien.

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze liegen im sub-ppb-Bereich und erlauben die sichere, schnelle und kostengünstige Natrium-Quantifizierung nicht nur in Dieseldiesel sondern auch in Otto-Kraftstoffen. Zukünftige Arbeiten werden sich auf die Anwendung des vorgestellten Verfahrens auf den Bereich der Anionen-Bestimmung und weitere Verfeinerungen des analytischen Verfahrens in der Routine konzentrieren.

### Referenzen

- [1] G. Knothe, JAOCS, Vol. 83, no. 10 (2006)
- [2] A. Steinbach, A. Wille, N. H. Subramanian, LCGC, The Applications Notebook, Feb 2007
- [3] L. B.de Caland, E. L. Cardoso Silveira, M. Tubino, Analytica Chimica Acta 718 (2012) 116– 120
- [4] D. Hurum, B. De Borba, J. Rohrer, Application Note 203, „Determination of Cations in Biodiesel using a Reagent Free™ Ion Chromatography System with Suppressed Conductivity Detection“, <http://dionex.com>, Stand September 2013

### Autoren

Joachim Trick  
Cornelia Wanner  
Daimler AG, Stuttgart, Deutschland

Dr. Detlef Jensen  
Thermo Fisher Scientific, Reinach, Schweiz

Dr. Rudolf Hillmann  
Dr. Holger Kurth  
Thermo Fisher Scientific, Dreieich, Deutschland

### KONTAKT |

Joachim Trick  
Daimler AG  
Laborleiter PWT/VFP  
Stuttgart  
[joachim.trick@daimler.com](mailto:joachim.trick@daimler.com)

Dr. Detlef Jensen  
EU Sales Support Expert for  
Ion Chromatography and Environmental Market  
Thermo Fisher Scientific (Schweiz) AG  
Reinach, Schweiz  
[detlef.jensen@thermofisher.com](mailto:detlef.jensen@thermofisher.com)