



Application Note AN-RS-050

Spurennachweis von Mercaptanen im Kraftstoff

Sicherer und schneller Nachweis von Mercaptanen mittels Raman-Spektroskopie

Mercaptane sind organische Schwefelverbindungen mit der allgemeinen Formel $R-SH$. Sie kommen natürlicherweise in Rohöl vor und können durch den Destillationsprozess nicht effektiv entfernt werden [1,2]. Erhöhte Konzentrationen von Mercaptanen wirken ätzend und können die thermische Stabilität von Kraftstoffen verringern, was zu Problemen mit der Motorgesundheit und -leistung sowie zu erhöhter Umweltverschmutzung führt. Folglich legt ASTM D1655 die maximal zulässige Konzentration von Mercaptanen in Düsentreibstoff auf 30 mg/L (ppm) fest [3].

Mercaptane sind Raman-aktiv und können in hohen Konzentrationen durch Analyse ihrer Raman-Spektren identifiziert und quantifiziert werden. Allerdings liegen die in Kraftstoffen gefundenen Spuren Mengen an Mercaptanen im Allgemeinen unterhalb der Nachweisgrenze (LOD) der Standard-Raman-Spektroskopie. Um diese Einschränkung zu überwinden, kann die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) eingesetzt werden, die das Raman-Signal deutlich verstärkt und die Erkennung und Quantifizierung von Mercaptanen in Spuren Mengen ermöglicht.

AKTUELLE METHODEN FÜR DIE MERCAPTANANALYSE

Zur Quantifizierung geringer Mercaptankonzentrationen werden Standardmethoden wie die potentiometrische Titration (ASTM D3227), die Ultraviolettfluoreszenz (ASTM D5453), die Gaschromatographie (GC) und die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) eingesetzt. Diese Methoden sind jedoch

zeitaufwändig und teuer, erfordern Fachpersonal, das komplexe Verfahren durchführen kann, und erzeugen chemischen Abfall. Im Gegensatz dazu ist die Raman-Spektroskopie eine einfach anzuwendende, kostengünstige Analysetechnik mit schnellen Ergebnissen.

MERCAPTAN-ANALYSE MIT SERS

SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) ist ideal für Spurenstoffe unterhalb der LOD der herkömmlichen Raman-Spektroskopie, wie beispielsweise in Kraftstoffen vorkommende Mercaptane. SERS verstärkt das Raman-Signal von an Nanopartikel gebundenen Molekülen durch eine elektromagnetische Feldverstärkung, die durch die Wechselwirkung zwischen Anregungslaser und Nanopartikel entsteht. Dieses verstärkte Signal

übertrifft die Empfindlichkeit herkömmlicher Raman-Techniken und ermöglicht eine schnelle Identifizierung und Quantifizierung von Spurenmengen chemischer Stoffe.

Darüber hinaus erfordert SERS nur minimales Training, es verwendet sehr kleine Probenvolumina (typischerweise weniger als 20 µL) und verbessert die Sicherheit durch Minimierung der Expositionsrisiken und der Bedenken hinsichtlich der Abfallentsorgung.

PROBENVORBEREITUNG

Methylmercaptan (MM; 2.000 mg/l in Toluol) wurde seriell mit Paraffinöl verdünnt. Verdünnte Proben (5 µl) wurden auf Metrohm-Silberpapier-SERS-Substrate (Ag P-SERS) aufgetragen und fünf Minuten ruhen gelassen. Nach der Ruhephase wurden SERS-Daten mit MIRA XTR gesammelt (**Abbildung 1**). Die Versuchsproben und Bedingungen sind zusammengefasst in **Tabelle 1**.



Abbildung 1. SERS lässt sich problemlos auf jedem 785-nm-Raman-Instrument mit dedizierten Substraten implementieren. Die MIRA XTR- und P-SERS-Substrate von Metrohm sind eine praktische, tragbare und empfindliche Lösung.

Tabelle 1. Proben und experimentelle Bedingungen für die SERS-Bestimmung von Spuren von MM in Kraftstoffen.

Instrument	MIRA XTR		
Software	Vision		
Kalibrierproben	Konz.	0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50, 1,00 mg/l (ppm)	
	Verfahren	Laser: Zeit: Durchschnitte:	100 % (~50 mW) 1 Sekunde 10
Validierbeispiele	Konz.	0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50, 1,00 mg/l (ppm)	
	Verfahren	Laser: Zeit: Durchschnitte:	100 % (~50 mW) 1 Sekunde 3

ERGEBNISSE

Das Raman-Spektrum der MM-Standardlösung zeigt nur Peaks, die der Lösungsmittelmatrix Toluol zugeschrieben werden können. Es werden keine Mercaptan-spezifischen Peaks beobachtet, was darauf hindeutet, dass eine Konzentration von 2.000 mg/L (ppm) zu niedrig für die Erkennung durch Standard-Raman-Spektroskopie ist (**Abbildung 2a**). Nach der Analyse mit Ag P-SERS wird die Raman-Bande bei 675 cm^{-1} , die mit der S–C-Streckung verbunden ist, jedoch sogar bei 100 ppm nachweisbar (**Abbildung 2b**) und war bis zu 0,05 ppm (50 ppb; **Abbildung 2c**) erkennbar. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass SERS den Nachweis von Mercaptan in Spuren Mengen deutlich unterhalb des ASTM-Grenzwerts von 30 ppm ermöglicht [3].

Eine Kalibrierungskurve für niedrig konzentriertes MM wurde entwickelt und anhand von Proben validiert, die mit verschiedenen Datenerfassungsmethoden gemessen wurden (**Abbildung 3**). Mit einem R^2 von 0,975 erfasst das Modell effektiv die Beziehung zwischen Spitzenintensität und Konzentration. Der PRESS-Wert (vorhergesagte Summe der Quadrate des Restfehlers) des Modells von 0,0632 ist hoch, um subtile Konzentrationsänderungen zwischen 0,00 und 0,05 ppm (50 ppb) zu unterscheiden, reicht jedoch aus, um Proben mit Schritten von $>0,05 \sim 0,10$ ppm zu differenzieren. Das Kalibrierungsmodell sagt die Konzentration der Validierungssätze mit guter Genauigkeit voraus und erreicht einen R^2 von 0,962 und einem PRESS-Wert von 0,053. Die Validierungskurve wurde mithilfe der Vision-Software hinsichtlich Bias und Steigung angepasst, wodurch die Probenvalidierung optimiert wurde. Diese Ergebnisse bestätigen, dass MIRA XTR in Verbindung mit Ag P-SERS-Substraten für die quantitative Analyse von Mercaptanen in niedriger Konzentration wirksam sein kann.

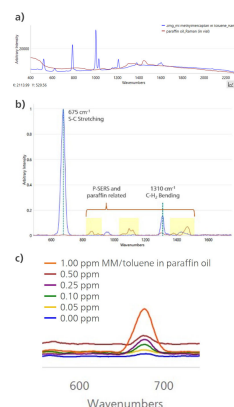


Abbildung 2. Raman-Spektren von a) dem MM-Standard und Paraffinöl, b) Ag P-SERS-Substraten mit 0,00 und 100,00 mg/l (ppm) MM und c) Ag P-SERS-Substraten mit 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 und 1,00 mg/l (ppm) Mercaptan.

Ein Plateau der Kalibrierungskurve über 1 ppm (Daten nicht gezeigt) deutet darauf hin, dass die Adsorptionseffizienz von MM auf dem Ag-Substrat bei höheren Konzentrationen abnimmt. Dies deutet in Kombination mit der niedrigen Nachweisgrenze auf eine hohe Affinität der Mercaptane zum Ag P-SERS-Substrat hin. Daher kann eine Verdünnung erforderlich sein, um höhere Mercaptankonzentrationen genau zu quantifizieren, beispielsweise bei Kraftstoffen mit 30 ppm Mercaptanen.

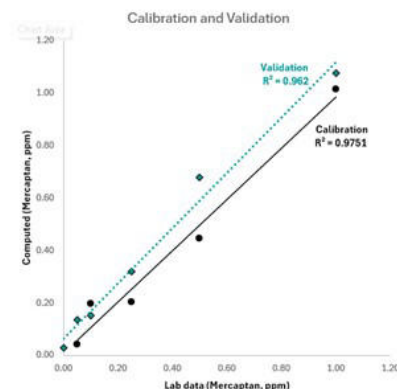


Abbildung 3 Kalibrierungs- und Validierungskurven von MM über den Konzentrationsbereich von 0,00–1,00 mg/l (ppm).

FAZIT

Die Kopplung von MIRA XTR mit Ag P-SERS-Substraten ermöglicht die Erkennung von Spurenkonzentrationen von Mercaptan bis hinunter zu 0,05 ppm (50 ppb). Diese sehr niedrige Nachweisgrenze übertrifft diejenige herkömmlicher Methoden und ermöglicht den Nachweis von

Mercaptankonzentrationen weit unterhalb des ASTM-Standards [3]. Eine einfache, schnelle Analyse mit SERS bietet eine sichere, effiziente und hochempfindliche Lösung für die Mercaptananalyse in komplexen Kraftstoffmatrizes.

REFERENZEN

1. Carroll, J. J. *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*; Gulf Professional Pub., 2003.
2. *Shale Oil and Gas Handbook*; 2016.
3. *D1655 Standard Specification for Aviation Turbine Fuels*. <https://www.astm.org/d1655-22.html> (aufgerufen am 2025-02-03).

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION



MIRA XTR Advanced

MIRA XTR ist eine Alternative zu Hochleistungssystemen mit einer Laserwellenlänge von 1064 nm. MIRA XTR nutzt einen empfindlicheren Laser mit einer Wellenlänge von 785 nm und XTR-Algorithmen, um anhand fortschrittlicher rechnerischer Auswertungen die Raman-Daten aus der Probenfluoreszenz zu extrahieren. Zudem verfügt MIRA XTR über die Orbital-Raster-Scan-Technologie (ORS), um eine bessere Erfassung der Probe zu ermöglichen und die Genauigkeit der Resultate zu erhöhen.

Das MIRA XTR Advanced-Paket umfasst einen Kalibrierstandard, einen intelligenten Universalaufsatz, einen Winkelaufsatz, einen Vialaufsatz und einen MIRA SERS-Aufsatz. Ein Komplettpaket für jede Art von Analyse. Betrieb mit Klasse 3B. MIRA XTR unterstützt Bibliotheken für Raman-Handspektrometer von Metrohm.



SERS Discovery Kit

Einführungs-Kit für die SERS-Analyse mit Gold- und Silber-P-SERS-Teststreifen sowie Gold- und Silber-Kolloiden.