

# Schwefelbestimmung in Kraftstoffen mittels SYRFA

H. Riesemeier, W. Görner, S. Merchel, M. Radtke

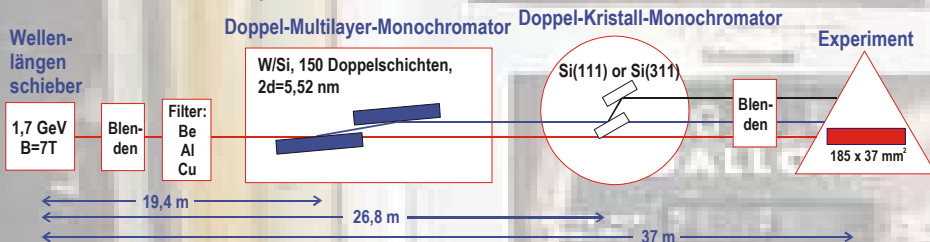
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, heinrich.riesemeier@bam.de

## Motivation

- Verbrennung von fossilen Brennstoffen ist Hauptquelle für Emission von Schwefel in Atmosphäre
- freigesetzte Schwefeloxide ➤➤ i.d. Atmosphäre Umsetzung zu Schwefelsäure & Sulfate
  - Schwefelhaltige Partikel ➤➤ Einfluss auf Strahlungshaushalt der Erde ➤➤ „visibility degradation“
  - SO<sub>2</sub> ➤➤ menschliche Gesundheit & Umwelt (z.B. saurer Regen)
- natürlicher Schwefelgehalt fossiler Brennstoffe ➤➤ Qualität & Preis !!! ➤➤ Erdölindustrie & Raffinerien: S-Bestimmungen
- S-Analytik der Industrie i.d. Regel: RFA oder Hochtemperaturveraschung mit anschl. IR-Detektion bzw. iodometrische Titration von SO<sub>2</sub>
- S-Analytik für ZRMs: Isotopenverdünnungs-Thermionen-Massenspektrometrie (ID-TIMS) oder Ringversuch (RFA, Veraschung, Aufschluss etc.)
- Neue Grenzwerte: z.B. 10 µg/g S (Diesel; Deutschland)
- Bisher ZRMs mit S-Gehalt > 200 µg/g ➤➤ Neuere ZRMs mit kleineren Gehalten
  - Da ID-TIMS Blindwert von 0,2-0,5 µg/g (Aufschlussverfahren, Umgebungseinfluss etc.) weitere „neue“ rückführbare analytische Methoden (m. Unsicherheit < 1 µg/g) für kleine S-Gehalte notwendig, insbesondere Methode ohne Aufschlussverfahren (im Gegensatz zu ICP-MS / ID-TIMS) wünschenswert

➤➤ **Synchrotron-induzierte Röntgenfluoreszenzanalyse (SYRFA)**

## Genereller Aufbau am Synchrotron-Strahlrohr BAM/line

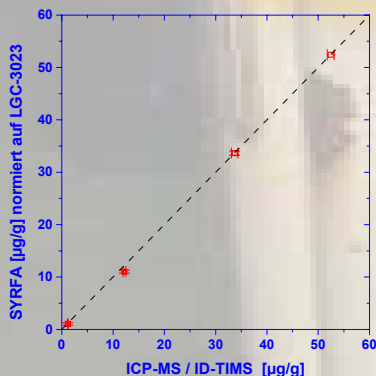
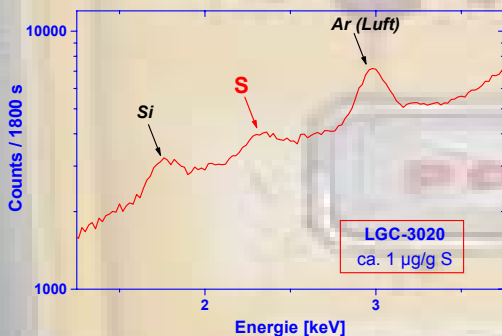


## Messbedingungen

Röntgen-Anregungsenergie:	7 keV
Monochromator:	DMM
Strahlfleckgröße:	2 x 2 mm <sup>2</sup> (in Helium)
Detektor:	Si(Li)
Messzeit:	600 s



## Erste SYRFA-Testmessungen an zukünftigen Referenzmaterialien (Diesel)



Probe	S-Gehalte [µg/g]	
	ICP-MS / ID-TIMS*	SYRFA
LGC-3020	1,18 ± 0,03	1,05 ± 0,23
LGC-3021	12,21 ± 0,26	11,03 ± 0,33
LGC-3022	33,72 ± 0,63*	33,66 ± 0,58
LGC-3023	52,43 ± 0,66*	52,43 (norm.)

## Ergebnisse der Testmessungen

- Nachweis von Schwefel in Öl im Bereich um 1 µg/g möglich
- Aktuelle Nachweisgrenze: 0,1 µg/g (1800 s)

## Ausblick (Juli 2003)

- Einsatz eines X-Flash-Detektors
- Wellenlängendispersive Messung
- Wiederholungsmessungen
  - Verbesserung der Nachweisgrenze auf 30 ng/g möglich
  - Verbesserung der Unsicherheit auf 1 % (@10 µg/g) bzw. 5 % (@1 µg/g) möglich
- Messung gegen Schwefel bzw. stöchiometrische Verbindung
  - Rückführbarkeit (auf Si) möglich

➤➤ **Zertifizierung von ZRMs mit niedrigen S-Gehalten möglich**

## Danksagungen

Wir danken Markus Ostermann, Wolfgang Pritzkow und Jochen Vogl (BAM) für die Bereitstellung der Proben und die anregende Diskussion.

## Weiterführende Literatur

- W. Görner et al., 2001, BAMline: The first hard X-ray beamline at BESSY II, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* 467, 703.
- M. Ostermann, M. Berglund, P.D.P. Taylor, 2002, Measurement of the content of sulfur in gas oils using a high pressure asher, isotope dilution and thermal ionization mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 1368.
- W. R. Kelly et al., 1994, Determination of Sulfur in Fossil Fuels by Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 66, 2505.
- Economic Impact of Standard Reference Materials for Sulfur in Fossil Fuels – Final Report, National Institute of Standards and Technology, February 2000, <http://www.nist.gov/director/prog-ofc/report00-1.pdf>