



Application Note AN-RS-050

Rilevamento di tracce di mercaptani nel carburante

Rilevamento rapido e sicuro dei mercaptani con la spettroscopia Raman

I mercaptani sono composti organici solforati con formula generale $R-SH$. Sono naturalmente presenti nel petrolio greggio e non possono essere rimossi efficacemente attraverso il processo di distillazione [1,2]. Concentrazioni elevate di mercaptani sono corrosive e possono ridurre la stabilità termica dei carburanti, causando problemi di salute e prestazioni del motore e un aumento dell'inquinamento. Di conseguenza, la norma ASTM D1655 fissa la concentrazione massima consentita di mercaptani nel carburante per aerei a 30 mg/L (ppm) [3].

I mercaptani sono Raman attivi e ad alte concentrazioni possono essere identificati e quantificati analizzando i loro spettri Raman. Tuttavia, le tracce di mercaptani presenti nei carburanti sono generalmente inferiori al limite di rilevabilità (LOD) della spettroscopia Raman standard. Per superare questa limitazione, è possibile utilizzare la tecnica Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), che migliora significativamente il segnale Raman e consente il rilevamento e la quantificazione dei mercaptani a livelli di traccia.

METODI ATTUALI PER L'ANALISI DEL MERCAPTANO

Per quantificare basse concentrazioni di mercaptani vengono utilizzati metodi standard come la titolazione potenziometrica (ASTM D3227), la fluorescenza ultravioletta (ASTM D5453), la gascromatografia (GC) e la cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC). Tuttavia, questi metodi sono

lunghi e costosi, richiedono personale qualificato in grado di eseguire procedure complesse e generano rifiuti chimici. Al contrario, la spettroscopia Raman è una tecnica analitica facile da usare, economica e con risultati rapidi.

ANALISI DEL MERCAPTANO CON SERS

SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) è ideale per materiali in tracce al di sotto del limite di rivelazione (LOD) della spettroscopia Raman tradizionale, come i mercaptani presenti nei combustibili. SERS amplifica il segnale Raman delle molecole legate alle nanoparticelle attraverso l'amplificazione del campo elettromagnetico generato dall'interazione laser-nanoparticella. Questo

segnale potenziato supera la sensibilità delle tecniche Raman standard e consente la rapida identificazione e quantificazione di tracce di sostanze chimiche.

Inoltre, SERS richiede una formazione minima, utilizza volumi di campione molto ridotti (in genere inferiori a 20 μ L) e migliora la sicurezza riducendo al minimo i rischi di esposizione e le problematiche relative allo smaltimento dei rifiuti.

PREPARAZIONE CAMPIONE

Il metil mercaptano (MM; 2.000 mg/L in toluene) è stato diluito in serie con olio di paraffina. Campioni diluiti (5 μ L) sono stati applicati ai substrati SERS in carta argentata Metrohm (Ag P-SERS) e lasciati riposare per cinque minuti. Dopo il riposo, i dati SERS sono stati raccolti con MIRA XTR (Figura 1). I campioni e le condizioni sperimentali sono riassunti nella Tabella 1.



Figure 1. SERS is easily implemented on any 785 nm Raman instrument with dedicated substrates. Metrohm's MIRA XTR and P-SERS substrates are a convenient, portable, and sensitive solution.

Table 1. Samples and experimental conditions for the SERS determination of trace MM in fuels.

Instrument	MIRA XTR		
Software	Vision		
Calibration Samples	Conc.	0.00, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 mg/L (ppm)	
	Method	Laser: Time: Averages:	100% (~50 mW) 1 sec 10
Validation Samples	Conc.	0.00, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 mg/L (ppm)	
	Method	Laser: Time: Averages:	100% (~50 mW) 1 sec 3

RISULTATI

Lo spettro Raman della soluzione standard di MM mostra solo picchi attribuiti al toluene, la matrice solvente. Non si osservano picchi specifici per il mercaptano, il che indica che una concentrazione di 2.000 mg/L (ppm) è troppo bassa per la rilevazione mediante spettroscopia Raman standard (Figura 2a). Tuttavia, dopo l'analisi con Ag P-SERS, la banda Raman a 675 cm^{-1} associata allo stretching S-C diventa rilevabile anche a 100 ppm (Figura 2b) ed è osservabile fino a 0,05 ppm (50 ppb; Figura 2c). Questo risultato suggerisce che la SERS consente la rilevazione del mercaptano a livelli di tracce significativamente inferiori al limite ASTM di 30 ppm [3].

È stata sviluppata e convalidata una curva di calibrazione per MM a bassa concentrazione rispetto a campioni misurati con diversi metodi di raccolta dati (Figura 3). Con un R^2 di 0,975, il modello cattura efficacemente la relazione tra intensità del picco e concentrazione. Il valore PRESS (somma dei quadrati dell'errore residuo previsto) del modello, pari a 0,0632, è elevato per distinguere sottili variazioni di concentrazione tra 0,00 e 0,05 ppm (50 ppb), ma è sufficiente per differenziare campioni con incrementi $>0,05 \sim 0,10$ ppm. Il modello di calibrazione prevede la concentrazione dei set di validazione con buona accuratezza, ottenendo un R^2 di 0,962 e un valore PRESS di 0,053. La curva di validazione è stata corretta per bias e pendenza utilizzando il software Vision, ottimizzando la validazione del campione. Questi risultati confermano che MIRA XTR, in combinazione con substrati Ag P-SERS, può essere efficace per l'analisi quantitativa di MM a bassa concentrazione.

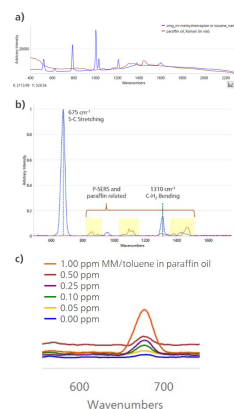


Figure 2. Raman spectra of a) the MM standard and paraffin oil, b) Ag P-SERS substrates with 0.00 and 100.00 mg/L (ppm) MM, and c) Ag P-SERS substrates with 0.00, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, and 1.00 mg/L (ppm) mercaptan.

Un plateau della curva di calibrazione superiore a 1 ppm (dati non mostrati) suggerisce che l'efficienza di adsorbimento del MM sul substrato di Ag diminuisce a concentrazioni più elevate. Questo, combinato con il basso limite di rilevabilità, indica un'elevata affinità dei mercaptani per il substrato Ag P-SERS. Pertanto, potrebbe essere necessaria la diluizione per quantificare accuratamente concentrazioni di mercaptani più elevate, come i combustibili contenenti 30 ppm di mercaptani.

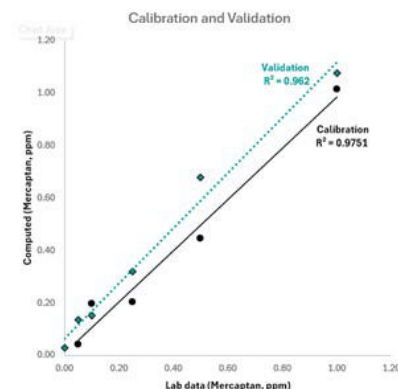


Figure 3 Calibration and Validation curves of MM across the concentration range of 0.00–1.00 mg/L (ppm).

CONCLUSIONI

L'accoppiamento di MIRA XTR con substrati Ag P-SERS consente il rilevamento di concentrazioni di mercaptano in tracce fino a 0,05 ppm (50 ppb). Questo limite di rilevamento molto basso supera quello dei metodi tradizionali e consente il

rilevamento di concentrazioni di mercaptano ben al di sotto dello standard ASTM [3]. Un'analisi semplice e veloce con SERS fornisce una soluzione sicura, efficiente e altamente sensibile per l'analisi del mercaptano in matrici di combustibile complesse.

RIFERIMENTI

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> (accessed 2025-02-03).

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



MIRA XTR Advanced

MIRA XTR è un'alternativa ai sistemi ad alta potenza da 1.064 nm. Alimentato da un'elaborazione computazionale avanzata, MIRA XTR utilizza un laser a 785 nm più sensibile insieme agli algoritmi XTR per estrarre i dati Raman dalla fluorescenza del campione. MIRA XTR dispone anche di Orbital Raster Scanning (ORS) per fornire una migliore copertura del campione aumentando la precisione dei risultati.

Il pacchetto MIRA XTR Advanced include lo standard di calibrazione, il supporto universale intelligente, il supporto rettangolare, il porta vial e l'accessorio SERS MIRA. Un pacchetto completo per qualsiasi tipo di analisi. Funzionamento classe 3B. MIRA XTR supporta le librerie Raman palmari Metrohm.



Kit SERS Discovery

Il kit introduttivo per l'analisi SERS contenente strisce P-SERS oro e argento e oro e argento colloidale.