



Herausforderung

Gibt es eine schnelle und präzise Alternative zum Bombenaufschluss in Kombination mit unterschiedlichen Detektionstechniken für die Gesamthalogen-Bestimmung im Altöl?

Lösung

Der Verbrennungsaufschluss mit anschließender coulometrischer Detektion integriert in einem Analysensystem stellt eine zuverlässige und automatisierbare Methode zur Bestimmung des Gesamthalogengehaltes in Altöl dar.

Chlorbestimmung in Altöl

Einleitung

Der Begriff Altöl bezieht sich im Wesentlichen auf gebrauchte Öle aus technischen Anwendungen. Man versteht darunter Öle mineralischer, synthetischer oder biogener Natur, die aufgrund von Veränderungen ihrer Eigenschaften während des regulären Gebrauchs nicht mehr ihrer Aufgabe als Schmier- oder Kühlmittel gerecht werden und somit als Abfall anfallen. So z.B. müssen Motoröle regelmäßig erneuert werden, weil sich Abrieb und andere Fremdstoffe darin anreichern und die enthaltenen Additive verbraucht werden. Altöle dürfen nicht in die Umwelt gelangen, da sie ein erhebliches Wassergefährdungspotential aufweisen. Deshalb sind in vielen Ländern Rücknahmesysteme für Altöl etabliert und eine nicht sachgerechte Entsorgung ist verboten. Pflanzenöle, die zum Kochen und Braten eingesetzt werden, unterliegen anderen Entsorgungsvorschriften und werden nicht unter dem Begriff Altöl erfasst. Was passiert also mit dem Altöl? Vorrangig wird eine stoffliche Verwertung angestrebt, d.h. gebrauchtes Öl wird erneut in Raffinationsprozessen aufgereinigt und

sogenannte Basisöle werden erzeugt, die als Rohstoff für neue Schmierstoffe dienen. Neben dem Recycling ist eine Verwertung zum Zwecke der Energiegewinnung möglich, sogenanntes thermisches Recycling. Die Art der Verwertung richtet sich unter anderem auch am Schadstoffgehalt der Altöle aus. Hierbei spielen die Gehalte an PCB (Polychlorierten Biphenylen) und an Gesamthalogen (TX) die entscheidende Rolle. So schreibt beispielsweise die Altölverordnung^[1] in Deutschland allen Verwertern vor, die Öle vor der Verwertung auf beide Schadstoffparameter zu untersuchen. Werden hierbei vorgegebene Grenzwerte (20 mg/kg PCB oder 2 g/kg TX) überschritten, ist keine stoffliche Verwertung möglich (es sei denn, nach der Aufreinigung werden die Grenzwerte im Produkt eingehalten). Die Altölverordnung regelt auch, wie untersucht werden soll. Für die Bestimmung des Gehalts an Gesamthalogenen, unter dem man die Masseanteile von anorganisch und organisch gebundenem Chlor und Brom in der wasserfreien Ölphase versteht, stehen unterschiedliche Methoden zur

Verfügung. Nach einem Vortest mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) stehen folgende Referenzverfahren zur Auswahl: die wellenlängendispersive RFA, der Aufschluss in einer kalorimetrischen Bombe mit anschließender Halogenidbestimmung (meist mittels Ionenchromatographie) oder ein anders gleichwertiges Verfahren. Hierfür bietet sich der Verbrennungsaufschluss in einem speziell für organische Proben gestalteten Ofen mit

anschließender coulometrischer Detektion der Halogenide an. Als Analysensysteme, die Aufschluss und Detektion kombinieren, können AOX/EOX-Geräte oder auch CNSX-Elementaranalysatoren genutzt werden. Diese stellen eine schnelle, kostengünstige und automatisierbare Alternative zum weit verbreiteten Bombenaufschluss mit anschließender Chlordetektion über unterschiedliche Methoden.

Material und Methoden

Reagenzien

- Halogen-Kontrollstandards: 4-Chlorphenol in n-Hexan und 2,4,6-Trichlorphenol in Isooktan
- Salzsäure, 0,01 mol/l zur Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der Coulometerzelle
- Schwefelsäure, 98%, zur Trocknung der Verbrennungsgase
- Wasserfreie Altölproben

Probenvorbereitung

Die wasserfreien Altöl-Proben wurden ohne weitere Probenvorbereitung direkt der Analyse zugeführt. Bei Ölproben, die einen Wasseranteil enthalten, wird dieser vor der Analytik mit Hilfe eines Scheidetrichters abgetrennt. Danach werden die Proben homogenisiert und durch Einrühren von wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, welches anschließend abzentrifugiert wird.

Geräteparameter

Der Gesamthalogengehalt der Ölproben wurde mit Hilfe des multi X 2500 bestimmt. Der Analysator wurde hierfür im horizontalen Betriebsmodus konfiguriert. Der horizontale Verbrennungsmodus wurde ausgewählt, weil er für Proben mit komplexer Zusammensetzung und höherer Viskosität die optimalen Voraussetzungen für einen quantitativen Aufschluss bietet. Die Proben wurden dabei mit Hilfe eines automatischen Schiffchenvorschubs (ABD) und Flammensensor-Steuerung der Verbrennung zugeführt. Die Probendosierung erfolgte mit dem autoX 112. Auch andere Gerätekonfigurationen sind zur Bestimmung des Gesamthalogengehaltes (TX) in Altöl einsetzbar, siehe dazu Tabelle 1.

Tabelle 1: Mögliche Gerätekonfigurationen zur Bestimmung des Gehaltes an Gesamthalogen in Altöl

Gerätekonfiguration/Komponenten	AOX/EOX-Analysator	CNSX-Elementaranalysator
Grundgerät	multi X 2500 (450-126.430)	multi EA 5100 (450-300.011)
Detektor	"Cl-sensitiv" bereits im Grundgerät integriert	Cl Modul 5100 (450-300.023), Erweiterungskit "Cl-sensitiv" (450-300.025)
Erweiterung für horizontalen Betrieb	Automatischer Schiffchenvorschub (450-126.416), Erweiterungskit (450-889.610)	Automatischer Schiffchenvorschub (450-300.013)
Probengabe/ Automatisierung	Universalprobengeber autoX 112 (450-126.690), EOX Rack (450-889.528)	Multi-Matrix-Probengeber MMS (450-300.030) Liquids Kit (450-300.033)
Vorteil	Nutzbar für die Bestimmung von AOX und EOX	Erweiterbar für die Bestimmung weiterer Elemente wie z.B. Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff



Abb. 1: multi X 2500 und multi EA 5100

Sämtliche Altölproben wurden automatisch mittels einer Mikroliterspritze (ausgestattet mit einer Kanüle mit großem Innendurchmesser) in ein Quarzschiffchen injiziert. Der Boden des Schiffchens war hierbei mit einem Quarzvlies bedeckt, um eine bessere Verteilung und Verdampfung der Probe zu erzielen. Das Schiffchen befand sich während der Probeninjektion im Einspritzport des automatischen Schiffchenvorschubs. Im Anschluss an die Injektion wurde der Probeträger automatisch in die heiße Zone des Ofens weitertransportiert. Dieser Prozess wurde von einem Flammensensor gesteuert, der anhand der Intensität der Verbrennung die Einfuhrgeschwindigkeit automatisch regelt. Dies gewährleistet eine sichere, kontrollierte Probenverdampfung und -verbrennung und verhindert die Bildung von Ruß und anderen unvollständigen Verbrennungsprodukten.

Methodenparameter

Sämtliche Proben wurden mit einer Methode für Flüssigkeiten analysiert. Die Prozessparameter sind in Tabelle 2 und 3 zusammengefasst.

Kalibrierung

Eine Kalibrierung des Analysesystems ist nicht notwendig, da es sich bei der coulometrischen Detektion um ein absolutes Nachweisverfahren handelt. Zur Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der Coulometer-Messzelle wurde eine 0,01 mol/l HCl verwendet. Das Gesamtverfahren wurde mit Hilfe von Kontrollstandards 4-Chlorphenol in n-Hexan (Kontrollstandard 1) und 2,4,6-Trichlorphenol in Isooktan (Kontrollstandard 2) überprüft.

Die Verbrennung der Probe erfolgte in zwei Phasen. In der ersten Phase wurde die Probe in einer Argonatmosphäre auf 1.050 °C erhitzt, was zu einer Verdampfung der flüchtigen und Pyrolyse der schwerer flüchtigen organischen Verbindungen führte. Die gasförmigen Produkte wurden in einer sauerstoffreichen Atmosphäre vollständig zu Halogenwasserstoffen (HX) und weiteren Reaktionsprodukten umgesetzt. In der zweiten Prozessphase wurde das Verbrennungsrohr vollständig mit Sauerstoff gespült, um sicherzustellen, dass alle nichtflüchtigen Pyrolyseprodukte in die gesuchten Analyten umgewandelt werden. Die Verbrennungsgase wurden mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und schließlich zur Halogenidbestimmung in eine mikroculometrische Titrationszelle geleitet

Tabelle 2: Methodenparameter

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1.050 °C
Nachverbrennungszeit	60 s
Ar (1. Phase)	100 ml/min
O ₂ (Hauptfluss)	200 ml/min
O ₂ (2. Phase)	100 ml/min
Aufziehgeschwindigkeit	2 µl/s
Injektionsgeschwindigkeit	3 µl/s
Injektionsvolumen	50 µl

Tabelle 3: Detektionsparameter

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	1.200 s
Zelltemperatur	23 °C
Titrationverzögerung	30s

Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen wurden als Dreifachmessung (mit Ausreißereliminierung zwei aus drei) durchgeführt. Die Messergebnisse sowie die erzielten Standardabweichungen für die Proben und die Kontrollstandards sind in Tabelle 4 aufgeführt. Repräsentative Messkurven sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

Tabelle 4: Zusammengefasste Ergebnisse der Proben und Kontrollstandards

Sample ID	Konzentration (TX) \pm SD [mg/l]	RSD [%]
Altöl 1	705 \pm 3,8	0,5
Altöl 2	2011 \pm 15	0,7
Altöl 3	157 \pm 1,5	1,0
Altöl 4	269 \pm 5,0	1,9
Altöl 5	35,8 \pm 0,86	2,4
Kontrollstandard 1, 1.000 mg/l Cl	998 \pm 4,1	0,4
Kontrollstandard 2, 100 mg/l Cl	101 \pm 1,5	1,5

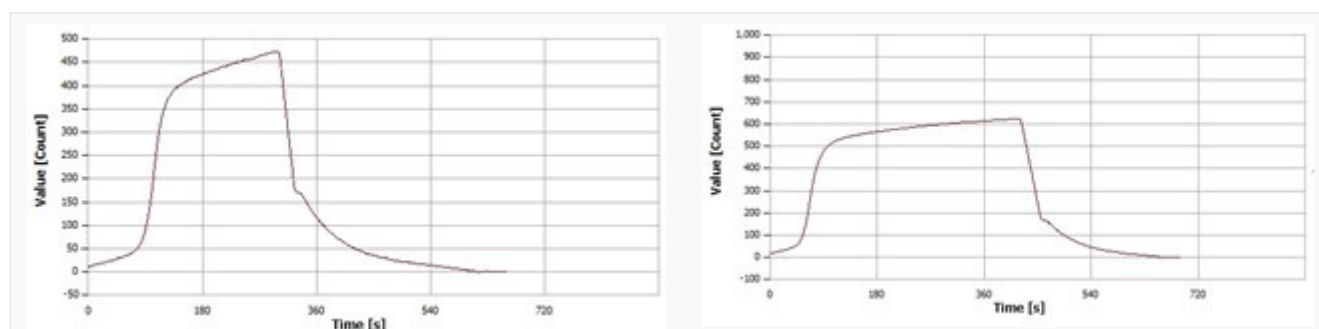


Abb. 1: Halogen-Messkurven der Proben Altöl 1 (links) und Altöl 2 (rechts)

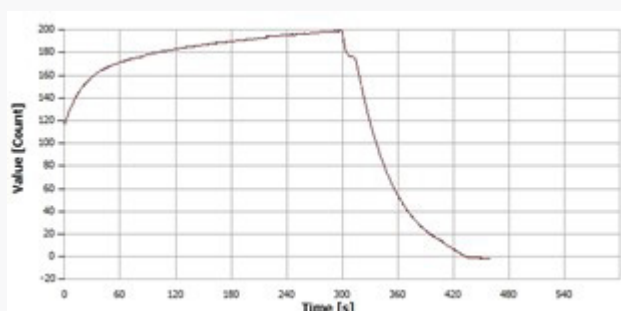


Abb. 2: Halogen-Messkurve Kontrollstandard 2

Die erzielten Ergebnisse verdeutlichen, dass der Gesamthalogengehalt in Altölen zuverlässig mit Hilfe des Verbrennungsverfahrens und anschließender coulometrischer Detektion bestimmt werden kann. Die Reproduzierbarkeit lag für alle Proben bei $< 2,5$ % RSD. Eine Verdünnung der Proben ist auch bei höheren Gehalten nicht notwendig, der Messbereich des verwendeten Coulometers erstreckt sich bis 100 μ g TX absolut. Die durchschnittliche Messzeit liegt bei ca. 10 min.

Schlussfolgerung

Während für den Aufschluss in einer kalorimetrischen Bombe und den anschließenden Nachweis der Halogene (z.B. mittels IC) zwei Analysenverfahren und -systeme notwendig sind, hat die hier vorgestellte Methode den Vorteil, Aufschluss und Detektion in nur einem Analysenschritt in einem einzigen System zu kombinieren. Dabei ist die vom Flammensensor kontrollierte Verbrennung stets vollständig, ein unvollständiger Aufschluss z.B. durch Verspritzen der Probe in der Bombe, ist sicher ausgeschlossen. Die Verbrennung mit anschließender coulometrischer Detektion bietet zudem den Vorteil eines hohen Automatisierungsgrades, womit der Probendurchsatz für Routinelabore deutlich gesteigert werden kann.

Der große dynamische Messbereich des Coulometers ermöglicht die Bestimmung sowohl kleiner als auch hoher Konzentration an Gesamthalogenen in Altölen ohne vorherige Probenverdünnung. Weitere Systemkomponenten wie das Auto-Protection-System und eine beheizte Transferstrecke für die Analyten sorgen für eine hohe Arbeitssicherheit und zuverlässige Ergebnisse. Beide Systeme, der AOX/EOX-Analysator multi X 2500 und der CNSX-Analysator multi EA 5100, sind hervorragend für die automatisierte Bestimmung des Gehaltes an Gesamthalogenen in Altölen geeignet.

Referenzen

[1] Altölverordnung (AltöIV), BGBl. I 2002, 1375

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: BW
de · 10/2022

© Analytik Jena | Pictures ©: iStock/deepblue4you