



Herausforderung

Schnelle, konzentrationsunabhängige Schwefelbestimmung in viskosen Speiseölproben in einem vertikalen Analysator

Lösung

Der compEAct S bietet eine optimierte vertikale Verbrennung und eine effiziente Gasreinigung in Kombination mit der HiPerSens UV-Fluoreszenz-Detektion (UVFD)

Zielgruppe

Labore der industriellen Qualitätskontrolle in der Speiseöl- und Biokraftstoffproduktion sowie unabhängige Ölkontrolllabore und Behörden

Bestimmung von Schwefel in Senföl und anderen glukosinolatreichen Speiseölen mittels Elementaranalyse mit UV-Fluoreszenz-Detektion

Einführung

Schwefel in Speiseölen gilt als unerwünschte Verunreinigung, die sich negativ auf Qualität und Geschmack auswirkt, zu Korrosion in Verarbeitungsanlagen führt und als Katalysatorgift wirkt. Es gibt jedoch spezielle Öle, in denen Schwefel natürlich vorkommt und sehr willkommen ist. Eines dieser Öle ist Senföl. Es wird vor allem in asiatischen Ländern seit langem sowohl als Speise- oder Würzöl als auch als Bestandteil von Medikamenten und Gesundheitsprodukten verwendet. Aufgrund seines unverwechselbaren Geschmacks und seiner vielfältigen positiven Wirkungen auf die Gesundheit ist es sehr beliebt. Diese Wirkungen sind eine Folge des bemerkenswert hohen Gehalts an Schwefel in Senföl in Form von Glukosinolaten. Da Schwefelgehalt und Nutzen des Öls miteinander korrelieren, lässt sich der Schwefelgehalt für eine schnelle Beurteilung der Qualität und der Verarbeitung des Öls verwenden.

Im Allgemeinen werden Schwefelverbindungen mittels spezieller Chromatographietechniken bestimmt. Dies erfordert

jedoch die Kenntnis jeder einzelnen im Öl enthaltenen Verbindung und eine entsprechende, meist zeitaufwändige Kalibrierung. Der Gesamtschwefelgehalt (TS) des Öls kann viel schneller bestimmt werden. Dabei werden alle Schwefelverbindungen zusammen als Summenparameter bestimmt, ohne die Verbindungen zu spezifizieren. Eine dafür geeignete Technik ist die mit UV-Fluoreszenz-Detektion gekoppelte Elementaranalyse. Sie erfordert nur eine einzige, nicht matrixspezifische Kalibrierung zur Quantifizierung von Schwefel. Die Elementaranalyse wird in vielen Anwendungsbereichen eingesetzt, vor allem aber in der petrochemischen Industrie. Hier müssen verschiedenste Matrices mit unterschiedlichen Viskositäten und Schwefelkonzentrationen - von Rohölen mit hohem Schwefelgehalt bis zu hochreinen Kohlenwasserstoffen - überwacht werden. Dafür werden bewährte analytische Standards wie die ASTM D5453 oder D7183 verwendet. Diese Standards sind auf nicht-fossile Ölmatrices übertragbar, da deren Eigenschaften und Konzentrationen

sich stark ähneln. Die im Folgenden beschriebene Analysestrategie eignet sich gut für eine rasche Qualitätskontrolle in der Senfölsproduktion, -raffination und Weiterverarbeitung. Wenn es auf Schnelligkeit ankommt, gewährleistet diese Technik schnelle und zuverlässige Analysen unabhängig von Matrixeffekten. In der Elementaranalyse ist der vertikale Betriebsmodus auf Grund seines hohen Durchsatzes, kurzer Analysezeiten und einfacher Bedienung sehr beliebt.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- Verschiedene Senföle und Rapsöl
- Dibenzothiophen in Isooctan, c: 10,1 mg/l S, aus dem Kalibrier- und Überprüfungs-kit compEAct S / S MPO und multi EA 5010 S / S MPO (Analytik Jena GmbH+Co. KG, Art.-Nr.: 402-889.309) Verdünnungsmittel: Toluol, SupraSolv® für GC-ECD/FID, Supelco®, (Merck, Art.-Nr.: 1.08389.1000)

Probenvorbereitung

Die analysierten Ölproben zeichnen sich durch eine höhere Viskosität (bis zu 74 mm²/s bei 20 °C) als klassische aliphatische Kohlenwasserstoffe aus. Bei der Analyse mit direkter Probendosierung mittels Spritze ist entweder eine Verdünnung mit einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Toluol) oder die Verwendung einer geeigneten Hardware-Strategie (z. B. Spritze mit weiter Kanüle, temperierter Injektor oder Autosampler) unerlässlich. Für die folgende Analyse wurde sowohl die Verdünnungsstrategie als auch die Verwendung einer Spritze mit weiter Kanüle gewählt.

Dies ermöglicht einen Vergleich der Ergebnisse, um die Eignung beider Strategien für die analysierten Ölproben zu zeigen. Verdünnungen mit Toluol wurden massebasiert, Verdünnungsverhältnis 1:2, hergestellt. Es gibt eine dritte Option ohne vorherige Probenverdünnung: Alternativ kann ein temperierbarer Probengeber, z.B. ein Autosampler mit temperierter Spritze und temperiertem Probentablett, um eine direkte Injektion von Proben zu ermöglichen, die homogen sind, aber eine erhöhte Viskosität aufweisen. Diese Option wurde hier nicht verwendet.

Kalibrierung

Zur Kalibrierung des Analysesystems wurden flüssige Kalibrierstandards auf Basis von Dibenzothiophen in Isooctan verwendet. Für Analysen im Ultraspurenbereich wurde der Kalibrierbereich 1, für die Bestimmung höherer Gehalte wurde Bereich 2 verwendet. Abbildung 2 zeigt die Kalibrierkurve. Die Kalibrierung wurde mit verschiedenen Standardlösungen mit bekannter Konzentration überprüft.

Er ist jedoch nicht für jede Matrix geeignet. Bei Proben mit höherer Viskosität (> 10 cSt) hat sich der horizontale Betriebsmodus mit Schiffchenvorschub als Standard für die Elementaranalyse durchgesetzt. In den hier beschriebenen Experimenten wurden für einen vertikalen Analysator die Probenaufgabe und der Verbrennungsprozess so angepasst, dass auch viskose Speiseöle untersucht werden können.

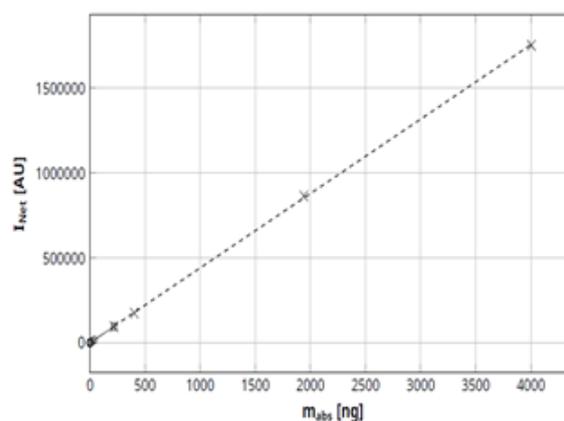


Abb. 1: Grafische Darstellung der verwendeten Kalibrierbereiche

Tabelle 1: Statistische Daten der verwendeten Kalibrierbereiche

Parameter	1	2
Messbereich (µg)	0,0002-0,2188	0,2188-4,0052
Messbereich (AU)	113-95.779	95.779-1.751.203
k_0	36,29	2.881,8
k_1	437.490,5	437.888,1
Bestimmtheitsmaß, R^2	1,00000	0,99988
Berechnungsvolumen, V_{Ber} (µL)	40	40
Nachweisgrenze (µg/L)	2,59	1380
Bestimmungsgrenze (µg/L)	9,57	5828,6
Standardabweichung der Methode (µg/l)	3,09	589,85
Variationskoeffizient des Verfahrens (%)	0,46	1,44
Linearität	linear	linear
Tagesfaktor	1	1

Geräteparameter

Für die Analyse wurde ein Elementaranalysator vom Typ compEAct S im vertikalen Betriebsmodus verwendet. Zum Erhöhen des Probendurchsatzes erfolgte die Probenzufuhr mit einem Autosampler des Typs LS 2. Für die Analyse wurden 40 µl der verdünnten und der reinen Proben sowie Standardlösungen verwendet. Der Probenaufschluss erfolgte durch eine effiziente, katalysatorfreie Hochtemperaturverbrennung in einem Quarzverbrennungsrohr. Dieses Rohr ist mit einem Quarz-Pyrolyzer ausgestattet, der eine scharfe Peakmodulation und damit höchste Nachweisstärke gewährleistet. Besonders bei Proben mit erhöhter Viskosität, unabhängig davon, ob sie direkt oder in Verdünnung injiziert werden, ist diese Komponente entscheidend für eine kontrollierte, optimale Verbrennung aller Probenbestandteile ohne Systemkontamination. Der Aufschlussprozess verläuft in zwei Phasen. In der ersten Prozessphase verdampfen die flüchtigen Bestandteile während die weniger flüchtigen Bestandteile in einer inerten Argonatmosphäre pyrolysiert

Methodenparameter

Für die Analyse der flüssigen Standards und Proben (verdünnt und rein) wurde eine Standardmethode aus der Methodenbibliothek des Geräts verwendet. Die Verfahrensparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Das Injektionsvolumen für die TS-Bestimmung wurde auf 40 µl eingestellt. Bei der direkten Injektion der reinen Proben wurde eine Spritze mit weiter Kanüle verwendet; die Injektion des Standards und der verdünnten Proben erfolgte mittels einer µl-Spritze. Für beide wurden die gleichen Dosierparameter verwendet, eine Anpassung der Methode war nicht erforderlich.

Auswertungsparameter

Die Auswertungsparameter für den Nachweis des Schwefelgehalts mittels UV-Fluoreszenz sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

werden. Die gebildeten gasförmigen Produkte werden in reinem Sauerstoff der Verbrennungszone umgesetzt. In der zweiten Phase wird das System vollständig auf Sauerstoff umgeschaltet und die verbliebenen Bestandteile werden quantitativ verbrannt. Das implementierte Auto-Protection-System mit Partikel- und Aerosolfalle garantiert höchste Betriebssicherheit und gewährleistet die vollständige Überführung des gebildeten SO₂ in den HiPerSens UV-Fluoreszenzdetektor. Dies ermöglicht eine extrem niedrige Nachweisgrenze von 5 µg/l, wodurch selbst kleinste Schwefelgehalte leicht quantifiziert werden können, ohne dass Mehrfachinjektionen, große Probenmengen oder Trap-and-Release-Verfahren erforderlich sind. Andererseits ist auch die Analyse von hohen Elementgehalten von bis zu 10,000 mg/l mit der gleichen Methode möglich. Auf diese Weise ist keine konzentrationsspezifische Anpassung des Systems oder des Detektors erforderlich, was wertvolle Betriebszeit und Material spart.

Tabelle 2: Prozessparameter compEAct S

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1.050 °C
Nachverbrennung	60 s
Ar-Fluss (1. Phase)	150 ml/min
O ₂ -Hauptfluss	200 ml/min
O ₂ -Fluss (Nachverbrennung)	150 ml/min
Probennahme	1,0 µl/s
Injektionsgeschwindigkeit	0,2 µl/s

Tabelle 3: Auswertungsparameter compEAct S

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	300 s
Start	1 cts
Stopp	1 cts

Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es handelt sich um Mittelwerte von Zehnfachbestimmungen. Die verdünnten Proben wurden ohne Probleme analysiert. Die höhere Viskosität der Originalmatrix führte nicht zu einem Memory-Effekt, was durch die niedrigen RSD-Werte von weniger als 2 % bestätigt wird. Dies ist vergleichbar mit der Qualität der Analyse des Standardmaterials. Bei der direkten Analyse liegen die RSD-Werte in der gleichen Größenordnung.

Die Zehnfachbestimmung wurde ohne Ausreißerselektierung durchgeführt, um die Wiederholgenauigkeit der Injektion und den Aufschluss zu überprüfen, da solche viskosen Materialien nicht die einfachsten Probentypen für den vertikalen Betriebsmodus sind. Die erzielten Ergebnisse sind vielversprechend für die Anpassung der Methodik an andere homogene Ölmatrices.

Tabelle 4: Ergebnisse der TS-Bestimmung für Senf- und Rapsöl

Proben-ID	Verdünnung		Direkt*		Delta (%)
	c_s (mg/l)	SD (mg/l)	c_s (mg/l)	SD (mg/l)	
Senföl „Altenburg“	11,0	±0,16	11,3	±0,22	2,73
Senföl „Solling“	200	±2,75	188	±1,52	6,00
Rapsöl **	4,51	±0,07	4,70	±0,03	4,21
Standard 10,1 mg/l S			10,0	±0,09	

* Spritze mit weiter Kanüle

** enthält auch natürliche Glukosinolate

Die Unterschiede zwischen den verdünnten und den unverdünnten Proben sind gering und für diesen Matrixtyp akzeptabel. Höchstwahrscheinlich sind sie auf zwei Faktoren zurückzuführen: auf den Verdünnungsprozess selbst (Genauigkeit der Waage usw.) und auf die Verwendung unterschiedlicher Dosierspritzen (Totvolumen der Kanüle), nicht aber auf den Aufschlussprozess.

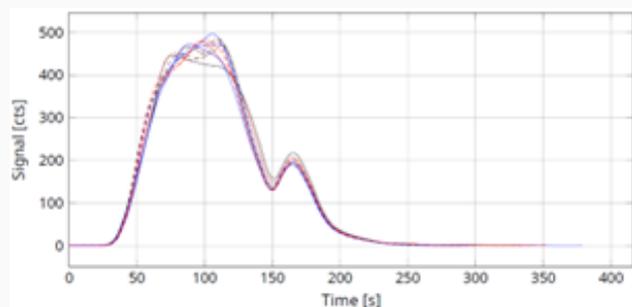


Abb. 2: TS-Kurve, Senföl „Altenburg“

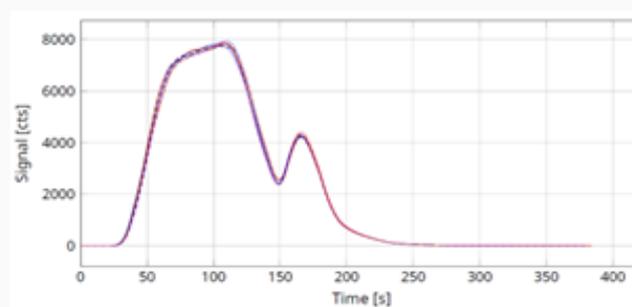


Abb. 3: TS-Kurve, Senföl „Solling“

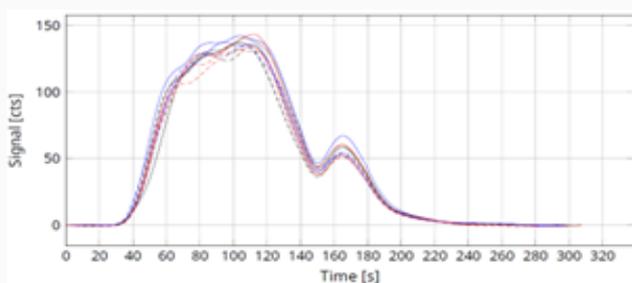


Abb. 4: TS-Kurve, Rapsöl

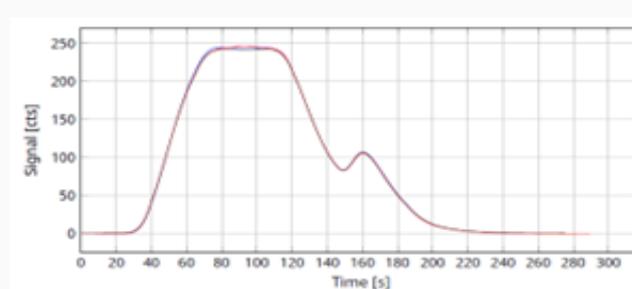


Abb. 5: TS-Kurve, Standard 10,1 mg/l S

Zusammenfassung

Das compEAct S hat sich für die schnelle Bestimmung von Schwefel in viskosen Speiseölproben gut bewährt. Als vertikales System stellt es eine schnelle und zuverlässige Lösung für die präzise Bestimmung von stark schwankenden Schwefelgehalten auch bei anspruchsvollen Probenmatrices dar. Die HiPerSens-Technologie ermöglicht einen sehr weiten Messbereich von 5 µg/l (Nachweisgrenze) bis zu 10,000 mg/l Schwefel. Die exzellente Reproduzierbarkeit der Messergebnisse, die durch minimale Streuung selbst bei Zehnfachmessungen bestätigt wurde, ist ein Resultat der optimalen Probenverbrennung, der leistungsstarken Messgastrockung und des Auto-Protection-Systems. Flexible Probegabestrategien (Verdünnung, beheizte Spritze etc.) erlauben eine optimale Anpassung des Analyseprozesses an die Besonderheiten jeder Probenmatrix. Für einen hohen Probendurchsatz stehen der Autosampler LS 2 oder das temperierbare LS-T zur Verfügung. Ist nur ein geringer Durchsatz erforderlich, kann der Autosampler LS 1 oder der Autoinjector AI-SC verwendet werden.



Abb. 6: compEAct S mit Autosampler LS 2

Übersicht über benötigte Geräte, Zubehör und Verbrauchsmaterialien

Produkt	Artikelnummer	Beschreibung
compEAct S	450-300001	Elementaranalysator für die Bestimmung von Gesamtschwefel mittels UV-Fluoreszenzdetektion
LS 2	450-900.451	Autosampler für die compEAct-Serie zur automatischen Zuführung von flüssigen Proben
EAvolution	450-011.300	Bedien- und Auswertungssoftware

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.