

Applikationsschrift multi EA 5100



Herausforderung

Schnelle, genaue, automatische Bestimmung des Gesamtchlors in hochviskosem Öl ohne vorherige Probenbehandlung oder Verdünnung.

Lösung

Temperierbare Probenzufuhr und automatische Anpassung des Verbrennungsprozesses durch intelligente Sensortechnik.

Zielgruppe

Labore der industriellen Qualitätskontrolle in der Speiseöl- und Biokraftstoffproduktion, der oleochemischen Industrie sowie unabhängige Ölkontrolllabore und Behörden.

Vollautomatisierte Bestimmung des Gesamtchlorgehalts in verschiedenen Speiseölen mittels Elementaranalyse und Coulometrischer Titration

Einführung

Allein 2022 wurden weltweit mehr als 220 Millionen Tonnen Speiseöl produziert. Ob für die Zubereitung von Speisen, die Herstellung von Lebensmitteln oder für Kosmetika, Biokraftstoffe, Oleochemikalien und pharmazeutische Produkte – Speiseöle sind unersetzlich. Zum Schutz von Verbrauchern und Umwelt sorgen Normen und Richtlinien für eine kontinuierliche Überwachung der Qualitäts- und Sicherheitsparameter entlang der Wertschöpfungskette. Angesichts der enormen Menge der zu analysierenden Speiseöle stehen Labore bei Lebensmittel- und Arzneimittelproduzenten sowie bei Regierungsbehörden vor der Herausforderung, innerhalb kürzester Zeit zuverlässige Analysedaten zu erhalten. Neben Metall- und Schwermetallspuren müssen häufig auch Nichtmetalle wie Schwefel, Stickstoff und Chlor bestimmt werden. Insbesondere Chlor ist kein natürlicher Bestandteil von Speiseölen, sondern gelangt als Verunreinigung in das Produkt. Es kann den Produktionsprozess, die Qualität und Eigenschaften des Endprodukts wie Geruch, Farbe,

Geschmack und Haltbarkeit beeinträchtigen. Die Prüfung des Chlorgehalts ist nicht nur für die Qualität, sondern auch für die Sicherheit wichtig. Ein Beispiel ist anorganisch gebundenes Chlor, das im Verdacht steht, zur Bildung von krebserregendem 2- und 3-Monochlorpropan-1,2-diol (3-MCPD, 2-MCPD) beizutragen. 3-MCPD bildet sich, wenn Fette und Öle in Gegenwart von organisch und anorganisch gebundenem Chlor hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Die Weltgesundheitsorganisation hat dafür einen Grenzwert von 2 µg/kg Körpergewicht für die tägliche Aufnahme von 3-MCPD festgelegt. Die Bildung von Chlorverbindungen muss daher im Raffinationsprozess ständig überwacht werden.

Bei der Qualitätskontrolle der Produkte werden zum Nachweis bestimmter MCPD-Verbindungen häufig chromatographische Methoden eingesetzt. Diese Verfahren sind zwar sehr präzise, benötigen jedoch eine zeitaufwändige Probenvorbereitung und Methodenoptimierung. Bei der Prozessüberwachung

ist jedoch ein schnelles Eingreifen erforderlich, um die Bildung von 3-MCPD zu verhindern. Dazu ist eine Technik, die alle Cl-Verbindung nachweist, besser geeignet. Die Elementaranalyse ist eine solche Technik, die bei der Prozessüberwachung in Ölmühlen und Raffinerien immer beliebter wird. Die Methode ist etabliert und wird in einer Vielzahl einschlägiger internationaler Verordnungen und Normen, wie ASTM D4929-B, ASTM D5808, UOP 779

Materialien und Methoden

Proben und Reagenzien

- 14 Speiseölproben aus verschiedenen Produktionsschritten (Ausgangsmaterial, Zwischenprodukte, Endprodukte) bzw. verschiedenen Produktionsverfahren (kaltgepresst, lösungsmittlextrahiert, raffiniert, hydriert) und ein hochreines Referenzöl (Paraffinöl)
- Kit Kalibrierungslösungen, Konz: 0,1 – 10 mg/l Cl, Analytik Jena GmbH+Co.KG, 402-889.071
- Kit Kalibrierungslösungen, Konz: 10 – 100 mg/l Cl, Analytik Jena GmbH+Co.KG, 402-889.166

Probenvorbereitung

Die Proben und Standards wurden ohne Vorbehandlung direkt analysiert. Aufgrund ihrer Hauptbestandteile – langkettige Kohlenwasserstoffe, sogenannte Fettsäuren – ist ihre Viskosität hoch. Um die Vorbehandlung der Proben zu vermeiden, wurde ein Probenzuführungssystem verwendet. Ein temperierbarer Flüssigprobengeber ermöglicht die direkte Injektion mit einer Spritze. Durch Erhitzen auf 75 °C wird die Viskosität der Probe signifikant verringert. Dies ist bei homogenen Flüssigkeiten mit erhöhter Viskosität möglich. Eine weitere Möglichkeit ist die Verdünnung der Proben mit einem geeigneten Lösungsmittel, um die Viskosität zu verringern und eine automatische Probenabgabe ohne speziellen Probengeber zu ermöglichen. Für die hier durchgeführten Messungen wurde der erste Ansatz verwendet.

ausführlich beschrieben. Diese Applikationsschrift beschreibt, wie Chlor mit wenig Aufwand als Summenparameter (TX) quantifiziert und die Prozessüberwachung in der Speiseölproduktion effizient und sicher gestaltet werden kann.

Kalibrierung

Vor der Probenmessung wurde der multi EA 5100 für die Chlorbestimmung kalibriert. Dazu wurden Flüssigstandards auf der Basis von 2,4,6-Trichlorphenol (Cl) in Isooctan in einem Konzentrationsbereich von 0,1 bis 100 mg/l Cl verwendet. Diese Kalibrierung wurde mit zertifizierten Referenzstandards überprüft. Für die Kalibrierungs- und Verifizierungsmessungen wurden 100 µl als Injektionsvolumen verwendet. In Abbildung 1 sind die Kalibrierkurve für den Spurenbereich und in Tabelle 1 die entsprechenden Leistungsdaten als Beispiel dargestellt.

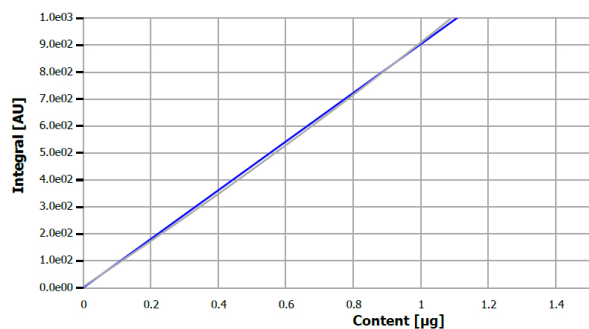


Abb. 1: Beispiel einer Kalibrierkurve für die Chlorbestimmung, Spurenbereich

Parameter	Wert
Injektionsvolumen	100 µl
Bereich	0–1,0 µg
Nachweisgrenze	19,96 µg/l
Linearität	linear
Korrelationskoeffizient	1,00000

Tabelle 1: Chlorkalibrierung - Leistungsparameter

Messtechnik

Für die Messungen kam ein multi EA 5100 mit einem HiPerSens-Chlor-Detektor in horizontalem Betriebsmodus zum Einsatz. Für die automatisierte Probenzufuhr wurde das System mit einem automatischen Schiffschenvorschub mit Flammensensortechnologie und dem temperierbaren Multi-Matrix-Probengeber MMS-T ausgestattet. Der MMS-T ermöglicht eine Kühlung für die automatisierte Dosierung von extrem leichtflüchtigen Flüssigkeiten oder ein Erhitzen für die direkte Dosierung von hochviskosen homogenen Flüssigkeiten ohne vorherige Verdünnung. Der Flammensensor sorgt für eine störungsfreie und matrixoptimierte Überführung und Verbrennung der unterschiedlichen Probenmaterialien.

Für die Chlorbestimmung wurde ein Injektionsvolumen von 100 µl verwendet. Der Probenaufschluss erfolgte durch effiziente, katalysatorfreie Hochtemperaturverbrennung in einem Quarzrohr. Der Messprozess wird durch die Flammensensor-Technologie gesteuert und vollautomatisch an die jeweilige Matrixkomponente angepasst. Dies gewährleistet matrixunabhängige, optimale Ergebnisse in kürzester Zeit. Der Prozess verläuft in zwei Phasen: In der ersten Phase werden die flüchtigen Probenbestandteile in einem Inertgasstrom verdampft. Danach erfolgt die Verbrennung der gebildeten Gase in einer sauerstoffreichen

Methodenparameter

Für die Analyse der flüssigen Standards und der Ölproben wurde eine Standardmethode aus der Bibliothek verwendet. Die Methoden- und Auswertungsparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Das Injektionsvolumen für die Cl-Bestimmung wurde auf 100 µl eingestellt. Für die direkte Injektion der unverdünnten Proben wurde eine temperierbare Spritze verwendet. Sowohl die Spritze als auch die Probe (Probentablett) wurden während des gesamten Analysezeitraums auf einer konstanten Temperatur von 75 °C gehalten. Dies ermöglicht eine direkte Injektion unabhängig von der anfänglichen Probenviskosität und vermeidet somit zeitaufwändige und fehleranfällige Verdünnungsschritte.

Tabelle 2: Prozessparameter multi EA 5100 - horizontaler Betrieb

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1050 °C
Nachverbrennung	60 s
Ar-Fluss (1. Phase)	200 ml/min
O ₂ -Hauptfluss	200 ml/min
O ₂ -Fluss (Nachverbrennung)	200 ml/min
Probe aufziehen	2,0 µl/s
Probe dosieren	2,0 µl/s
ABD-Modus	Automatisch*

Atmosphäre. In der zweiten Phase werden die schwereren, nicht flüchtigen Probenbestandteile und die gebildeten Pyrolyseprodukte in reinem Sauerstoff quantitativ oxidiert. Der Flammensensor sorgt dafür, dass genau die Probenmenge verdampft wird, die von der vorhandenen Sauerstoffmenge vollständig oxidiert werden kann. Die entstehende Verbrennungsflamme wird dafür in Echtzeit überwacht. Dies ermöglicht die vollautomatische Anpassung des Prozesses an die spezifischen Anforderungen der einzelnen Komponenten. Somit werden Qualität und Dauer der Analyse optimiert.

Die gebildeten Reaktionsgase werden getrocknet und in die Titrationszelle geleitet, in der das gebildete HX im Zellelektrolyten absorbiert wird. Die Quantifizierung des Chlors erfolgt durch mikroculometrische Titration mit der „high sensitive“-Option. Ein integriertes Auto-Protection-System (Partikel- und Aerosolfalle) und temperierte Transferleitungen garantieren höchste Betriebssicherheit und die vollständige Überführung des gebildeten HX-Gases ohne Kondensationsverlust. Mit dieser Konfiguration kann eine Nachweisgrenze von 10 ng Cl absolut erreicht werden.

Auswertungsparameter

Die Auswertungsparameter für den Chlorgehalt (TCl) mittels mikroculometrischer Titration sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Detektionsparameter für Cl („high sensitive“-Option)

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	1200 s
Zellentemperatur	22 °C
Titrationverzögerung	1
Schwellwert	300 cts
Basisannäherung	25 cts
Basislinien- / Drift-Korrektur	Automatisch

* Flammensensorgesteuerte, automatisch optimierte Verbrennung

Ergebnisse und Diskussion

Die für die Proben und Standardlösungen erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es handelt sich um die Durchschnittswerte von Dreifachbestimmungen. Bei der Analyse der Speiseöle traten keinerlei Memory-Effekte auf, die durch die höhere Probenviskosität hätten verursacht werden können. Die niedrigen RSD-Werte der Probenmessung sind mit den Messwerten der Standardlösungen vergleichbar und bestätigen die hohe Reproduzierbarkeit der Messung. Selbst bei Proben wie Rapsöl, bei denen Chlorverunreinigungen nur im Ultraspurenbereich auftreten, war die Qualität der Ergebnisse überzeugend. Dies belegt die Reproduzierbarkeit der Injektion und den optimalen Aufschlussprozess. Neben der Analyse von Speiseöl kann die Messmethode auch für andere homogene Öle und vergleichbare Matrices (z. B. AltSpeiseöl, Kiefernöl, Lebertran oder Glycerin) verwendet werden. Mit Ausnahme des Kürbiskernöls waren die ermittelten Chlorgehalte in den untersuchten Proben für reine Speiseöle erwartungsgemäß sehr niedrig. So geringe Chlorgehalte weisen nicht auf ein erhöhtes Risiko für die 3-MCPD-Bildung hin. Auffällig ist nur das Kürbiskernöl mit 27,7 mg/l Cl. Obwohl ein höherer Chlorgehalt aus harmlosen natürlichen Verbindungen wie Vitamin B1 resultieren kann, das in Kürbiskernen vorkommt, sind in einem solchen Fall weitere Analysen zur exakten Bestimmung der enthaltenen Chlorverbindungen mittels chromatographischer Techniken erforderlich.

Tabelle 4: Ergebnisse der Gesamtchlorbestimmung für die Speiseöproben und Standards

Probe	C _{Cl} [mg/l]	RSD [%]
Rapsöl (Canola)**	0,09	0,66
Olivenöl	0,15	0,62
Senföl nativ**	0,16	5,64
Senföl*	0,49	0,46
Senföl 2	1,06	2,14
Erdnussöl	0,33	4,58
Leinöl	0,71	2,41
Reiskleieöl	0,78	2,93
Distelöl	0,93	2,38
Sojaöl	1,00	2,42
Maiskeimöl	1,07	2,32
Sesamöl	2,60	2,03
Kürbiskernöl	27,7	0,57
Paraffinöl SA	0,05	3,30
Standard 10,0 mg/l Cl	10,0	2,44
Standard 1,01 mg/l Cl	1,02	1,84

* raffiniert
 ** kaltgepresst

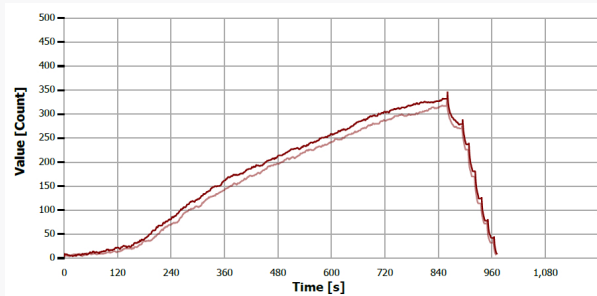


Abb. 2: TCL-Messkurve, Probe „Leinöl“

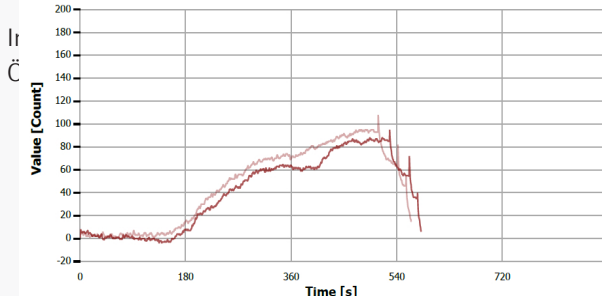


Abb. 3: TCL-Kurve, Probe „Senföl, nativ“

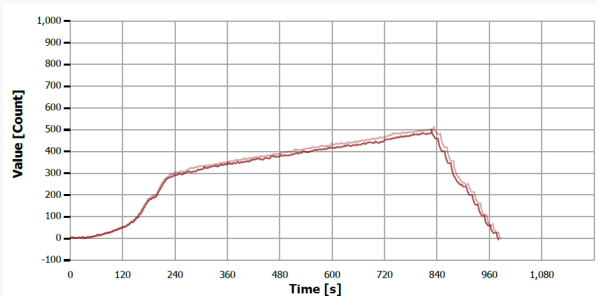


Abb. 4: TCL-Messkurve, Probe „Senföl 2“

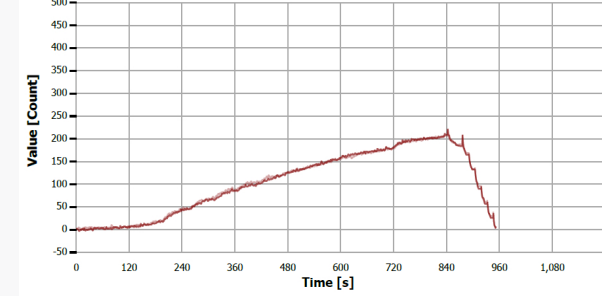


Abb. 5: TCL-Messkurve, Probe „Senföl“

Im Folgenden sind typische Messkurven für ausgewählte Ölproben und Standardlösungen abgebildet.

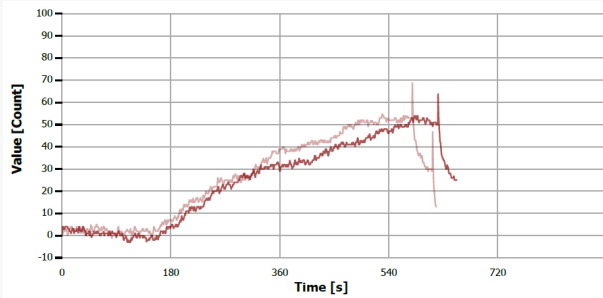


Abb. 6: TCl-Messkurve, Probe „Rapsöl“

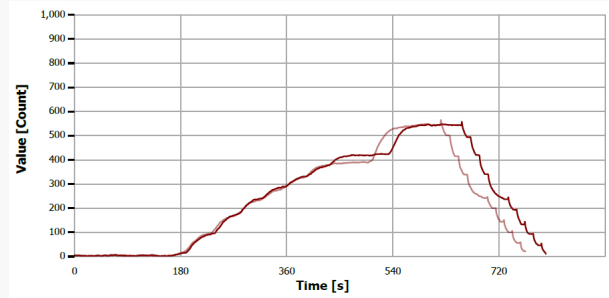


Abb. 7: TCl-Messkurve, Probe „Maiskeimöl“

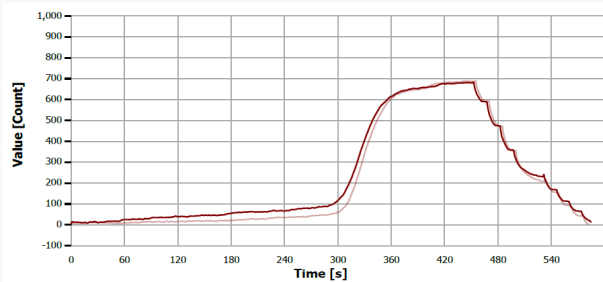


Abb. 8: TCl-Messkurve, Probe „Sesamöl“

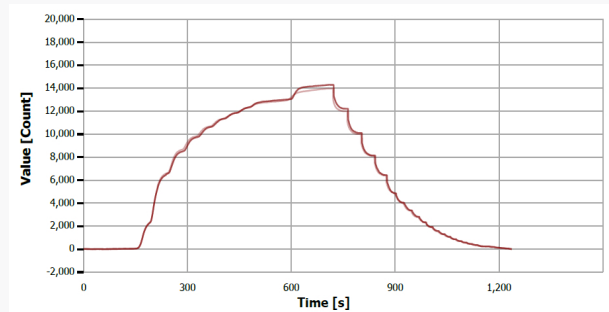


Abb. 9: TCl-Messkurve, Probe „Kürbiskernöl“

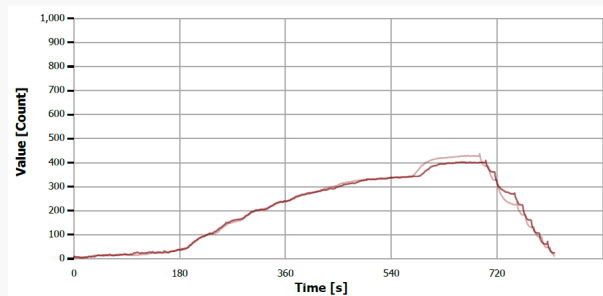


Abb. 10: TCl-Messkurve, Probe „Reiskleieöl“

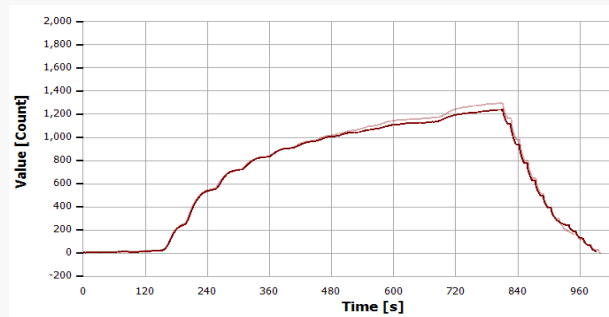


Fig.11: TCl-Messkurve, Probe „Distelöl“

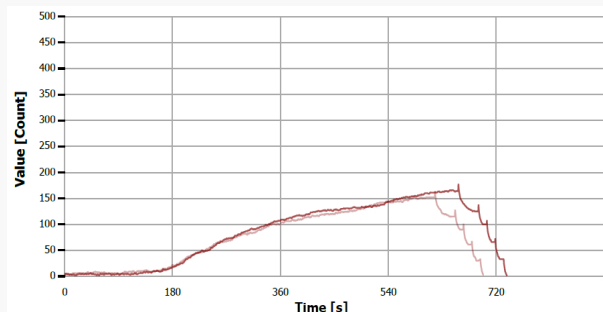


Abb. 12: TCl-Messkurve, Probe „Erdnussöl“

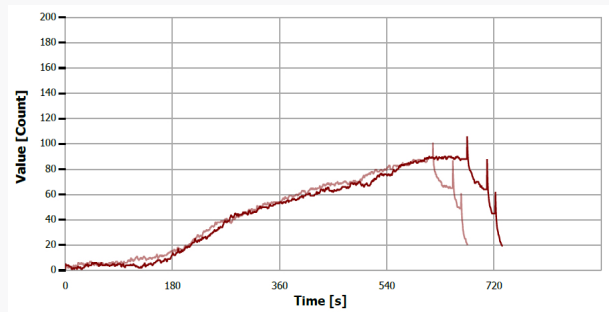


Abb. 13: TCl-Messkurve, Probe „Olivenöl“

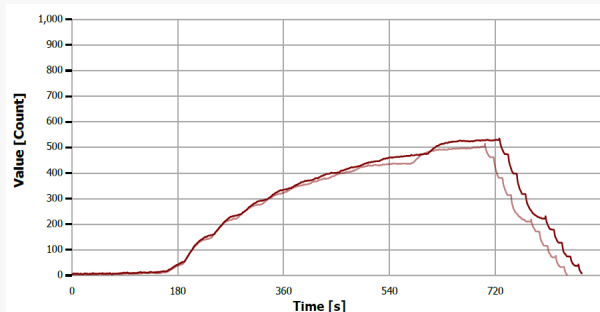


Abb. 14: TCl-Messkurve, Probe „Sojaöl“

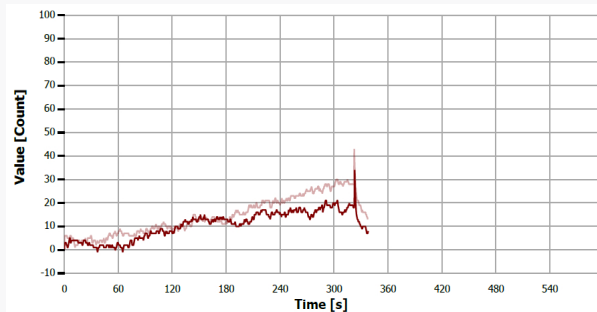


Abb. 15: TCl-Messkurve, Probe „Weißöl (Paraffin)“

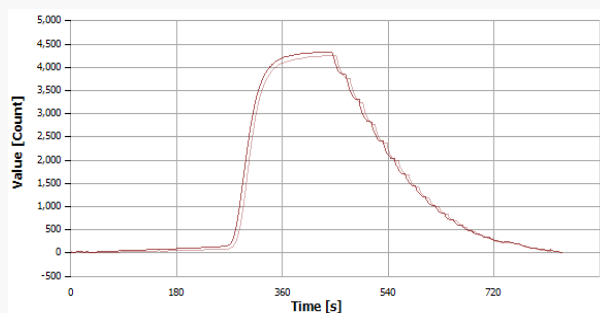


Abb. 16: TCl-Messkurve, Standard „10 mg/l Cl“

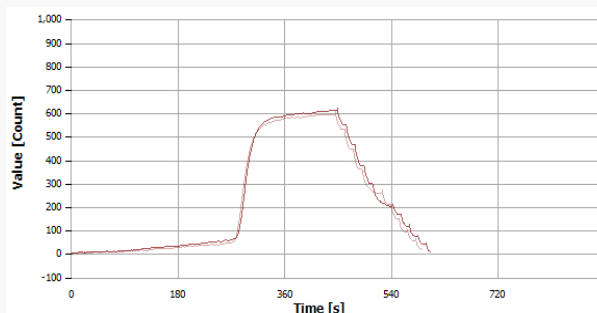


Abb. 17: TCl-Messkurve, Standard „1,01 mg/l Cl“

Zusammenfassung

Die Verwendung des multi EA 5100 mit MMS-T im horizontalen Modus ermöglicht die direkte, zeitoptimierte Analyse von viskosen Probenmatrices, wie etwa Speiseölen. Dank der effizienten Temperierung des Proben-Tabletts und der Dosierspritze können viskose Matrices ohne einen Verdünnungsschritt injiziert werden. Dies spart wertvolle Arbeitszeit und Geld, verringert den Lösungsmittelverbrauch und vermeidet das Risiko von Anwenderfehlern. Dies gewährleistet zuverlässige Ergebnisse auch und gerade bei der Bestimmung sehr geringer Elementgehalte nahe der Nachweisgrenze. Die flammensensorbasierte, vollautomatische Optimierung des Verbrennungsprozesses schafft ideale Aufschlussbedingungen für jede organische Matrix und vermeidet unvollständige Verbrennung sowie Systemkontamination, ohne manuelle Anpassung der Methode oder spezielle Bootprogramme. Eine einzige Methode reicht aus, um das gesamte Spektrum flüssiger Matrices zu analysieren, unabhängig von Viskosität, Flüchtigkeit, Verbrennungsverhalten und Konzentration. Dies macht eine matrixspezifische Methodenentwicklung überflüssig und gewährleistet beste Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Bei Bedarf kann der Einsatzbereich des Analysators ohne Weiteres durch Zubehörmodule zur Bestimmung von Stickstoff-, Schwefel- und/oder Kohlenstoffgehalten erweitert werden.



Abb. 18: multi EA 5100 mit ABD und MMS-Autosamplern

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Überblick über Geräte und Zubehör

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi EA 5100	450-300.011	Elementaranalysator zur Bestimmung von Schwefel, Stickstoff, Chlor und Kohlenstoff in Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen
Cl-Modul	450-300.023	Erweiterung des multi EA 5100 zur Chlorbestimmung mit coulometrischer Titration
Erweiterungs-Kit Cl high sensitive	450-300.024	Erweiterung des multi EA 5100 Cl-Moduls zur Bestimmung sehr kleiner Chlorgehalte in Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen
ABD	450-300.013	Automatischer Schiffschenvorschub mit Flammensensor-Technologie – horizontaler Betrieb des multi EA 5100
MMS-T	450-900.453	Temperierbarer Autosampler mit Heiz- und Kühloption für Flüssigkeiten, erweiterbar für Feststoffanalysen
multiWin Software	450-011.803	Software für den Betrieb und Datenauswertung für multi EA 5100 Serie

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.