



Herausforderung

Automatisierte direkte Analyse von Stickstoff in hochviskosen Ölproben; keine Probenverdünnung und hohe Präzision der Ergebnisse bei minimalem Bedienungs- und Wartungsaufwand

Lösung

Elementaranalysator mit temperierbarer Probenzufuhr und intelligenter Sensorik zur Verbrennungssteuerung

Zielpublikum

Labors zur Qualitätskontrolle in der Speiseöl-, Biokraftstoff- und oleochemischen Industrie, sowie unabhängige Kontrolllabors und Behörden

Vollautomatische Bestimmung des Gesamtstickstoffgehalts in verschiedenen Speiseölen mittels Elementaranalyse und Chemilumineszenzdetektion

Einleitung

Ob bei der Zubereitung von Speisen, der Herstellung von Lebensmitteln, Kosmetika, Biokraftstoffen, Oleochemikalien oder Pharmazeutika - Speiseöle sind unersetzlich. Angesichts der großen Menge der zu analysierenden Speiseöle - im Jahr 2022 wurden weltweit mehr als 220 Millionen Tonnen Speiseöl produziert - und der Komplexität der Produktion stehen Labore von Lebensmittel- und Arzneimittelherstellern und Regierungsbehörden vor der Herausforderung, bei steigenden Probenzahlen in kürzester Zeit zuverlässige Resultate zu liefern. Neben den Metall- und Schwermetallspuren müssen oft auch Nichtmetalle wie Schwefel, Stickstoff und Chlor bestimmt werden. Diese Elemente kommen meist nicht als natürliche Bestandteile in Speiseölen vor, sondern gelangen als Verunreinigungen in das Produkt. Sie können den Produktionsprozess beeinträchtigen und die Qualität des Endprodukts in

Bezug auf Geruch, Farbe, Geschmack und Toxizität negativ beeinflussen. Um diese Risiken zu vermeiden und die erforderlichen Maßnahmen zu ergreifen, werden diese Parameter überwacht.

Nicht für jedes Element gelten gleichermaßen strenge Grenzwerte, trotzdem unterliegen sie regelmäßigen Kontrollen. Ein solches Element ist Stickstoff. Gebundener Stickstoff kann in vielen Formen auftreten. Einige Verbindungen sind natürliche Bestandteile des Speiseöls, während andere unerwünschte Verunreinigungen aus der Umwelt oder dem Produktionsprozess sind. Zum Beispiel enthalten viele Düngemittel und Pestizide Stickstoffverbindungen. Wenn sie sich im Boden oder im Wasser anreichern, werden diese von den Pflanzen aufgenommen und gelangen so in das Pflanzenöl. Stickstoffverbindungen künstlichen Ursprungs gelten als

gefährlich und sind daher in Speiseölen nicht erwünscht. Sie können z.B. auf die Verwendung von Glyphosat und Paraquat hinweisen, deren Einsatz streng reglementiert und in manchen Ländern sogar verboten ist. Ganz anders verhält es sich mit natürlichen Stickstoffverbindungen, sie können durchaus positive Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit haben. Die prominentesten Vertreter sind die B-Vitamine und die cyanogenen Glykoside. Unabhängig davon, ob die Grenzwerte für unerwünschte Stickstoffverbindungen oder das Vorhandensein von erwünschten Stickstoffverbindungen überwacht werden sollen: Die Bestimmung des Summenparameters Gesamtstickstoff(TN), der die Menge aller Stickstoffverbindungen in der Probe widerspiegelt, ist der einfachste Weg. Die beste Methode hierfür ist die Elementaranalyse - eine Verbrennung in Verbindung mit einem nachweisstarken Chemilumineszenzdetektor.

Diese Analyse ist einfach durchzuführen, vollständig automatisierbar und ermöglicht matrixunabhängige Ergebnisse über einen großen Konzentrationsbereich. Dies macht sie zu einem wertvollen Werkzeug für die schnelle Untersuchung summarischer Eigenschaften und hat sich bereits in Branchen wie der Öl- und Gasindustrie bewährt. Hier wurden in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Analysestandards etabliert. Für anspruchsvolle Matrices wie Mineralöl und verwandte Kohlenwasserstoffe werden häufig die Normen ASTM D4629 und D5762 angewendet. Da Speiseöle und Mineralöl vieles gemein haben - hohe Viskosität, hohe Siedepunkte und die Zusammensetzung aus sehr langkettigen oder gesättigten Kohlenwasserstoffen - können diese Methoden mit leichten Anpassungen auch auf Speiseöle übertragen werden. Wenn verbindungs-spezifische Informationen erforderlich sind, sollten die komplexeren chromatographischen Methoden verwendet werden.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- 14 Speiseölproben
 - verschiedene Stufen des Produktionsprozesses: Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte, Endprodukte
 - verschiedene Produktionsverfahren: kaltgepresst, lösungsmittlextrahiert, raffiniert, hydriert
- ein ultrareines Referenzöl (Paraffinöl)

Die Probenmatrices bilden ein repräsentatives Spektrum von Speiseölen. Aufgrund ihrer Hauptbestandteile – langkettige Kohlenwasserstoffe, sogenannte Fettsäuren – haben sie eine hohe Viskosität.

- Kit-Kalibrierlösungen, c: 0,1 - 25 mg/l N, Analytik Jena GmbH+Co.KG, 402-889.075
- Kit-Kalibrierlösungen, c: 10 - 100 mg/l N, Analytik Jena GmbH+Co.KG, 402-889.165

Probenvorbereitung

Die Proben und Standards wurden ohne Vorbehandlung direkt analysiert. Die Verwendung eines beheizten Probenzufuhrsystems, z.B. eines temperierbaren Probengebers für Flüssigproben, ermöglicht die direkte Injektion mit einer Spritze. Durch die Erwärmung auf 75 °C wurde die Viskosität der Proben deutlich verringert. Diese Strategie ist möglich, wenn es sich um homogene Flüssigkeiten mit erhöhter Viskosität handelt. Ein anderer Ansatz besteht darin, die Proben mit einem geeigneten Lösungsmittel zu verdünnen, um die Viskosität zu verringern und eine automatische Probenzufuhr ohne speziellen Probengeber zu ermöglichen. Diese Strategie ist nicht Teil der hier beschriebenen Experimente.

Kalibrierung

Vor der Probenmessung wurde der multi EA 5100 für die Stickstoffbestimmung kalibriert. Dazu wurden Flüssigstandards auf Basis von Pyridin in Isooctan im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 100 mg/l N verwendet. Die erhaltene Kalibrierung wurde mit zertifizierten Standards überprüft. Für die Kalibrierungs- und Verifizierungsmessungen wurden 40 µl Injektionsvolumina verwendet. Abbildung 1 zeigt die Kalibrierkurve für den Ultraspurenbereich als Beispiel. Die statistischen Daten der Kalibrierung sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

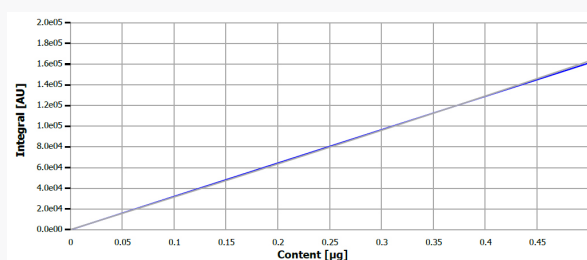


Abb. 1: Beispiel-Kalibrierkurve für die Stickstoffbestimmung, Ultraspurenbereich

Tabelle 1: Statistische Daten der Kalibrierung

Parameter	Wert
Injektionsvolumen	40 µl
Bereich	0 - 1,0 µg N absolut
Nachweisgrenze	1,98 µg/l
Linearität	linear
Korrelationskoeffizient	0,9996

Instrumenteneinstellung

Für die Bestimmung von Stickstoff wurde ein multi EA 5100 mit HiPerSens CLD im horizontalen Betriebsmodus eingesetzt. Für die automatisierte Probenaufgabe und -überführung in den Analysator wurde das System mit einem automatischen Schiffchenvorschub und dem MMS-T, einem temperierbaren Multi-Matrix-Probengeber, ausgestattet. Der MMS-T kann entweder gekühlt werden, um eine automatisierte Dosierung auch für extrem leichtflüchtige Flüssigkeiten zu ermöglichen, oder, wie in diesem Fall, beheizt werden, um eine direkte Dosierung von hochviskosen homogenen Materialien ohne Vorbehandlung durch Verdünnung zu ermöglichen. Für die Bestimmung von Stickstoff wurden mit dem MMS-T 40 µl Probe bzw. Standard in ein Probenschiffchen aus Quarzglas dosiert, welches anschließend automatisch in den Verbrennungsofen überführt wurde. Der Flammensensor sorgte dabei für eine rußfreie und matrixoptimierte Verdampfung und Verbrennung der verschiedenen Materialien.

Methodenparameter

Für die Analyse der flüssigen Standards und Ölproben wurde eine Standardmethode aus der Methodenbibliothek verwendet. Die Prozessparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Das Injektionsvolumen für die TN-Bestimmung wurde auf 40 µl festgelegt. Für die direkte Injektion der reinen Proben wurde eine temperierte Spritze verwendet. Während der gesamten Analysezeit wurden sowohl Spritze als auch Probe (Probentablett) auf einer konstanten Temperatur von 75 °C gehalten. Dies ermöglicht eine direkte Injektion unabhängig von der ursprünglichen Probenviskosität und verhindert zeitaufwändige und fehleranfällige Verdünnungsschritte.

Auswertungsparameter

Die Detektionsparameter für die Stickstoffbestimmung sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Der Probenaufschluss erfolgte durch eine effiziente katalysatorfreie Hochtemperaturverbrennung in einem Quarzrohr. Dieser Prozess wird durch die Flammensortertechnik vollautomatisch gesteuert und an die speziellen Bedürfnisse jeder Matrixkomponente angepasst und gewährleistet matrixunabhängige, optimale Ergebnisse in kürzester Zeit. Der Prozess ist in zwei Phasen unterteilt. In der ersten Prozessphase erfolgt die Verdampfung der flüchtigen Probenbestandteile in einem Inertgasstrom, gefolgt von der Verbrennung der gebildeten gasförmigen Produkte in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. In der zweiten Phase werden die schwereren, nicht flüchtigen Probenbestandteile und die gebildeten Pyrolyseprodukte in reinem Sauerstoff quantitativ oxidiert. Das implementierte Auto-Protection-System garantiert höchste Betriebssicherheit (Partikel- und Aerosolfalle) und einen vollständigen Transfer des gebildeten NO_x in den Chemilumineszenzdetektor. Der multi EA 5100 ermöglicht eine Nachweisgrenze von 10 µg/l N.

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*

* Flammensensorgesteuerte, automatisch optimierte Verbrennung

Tabelle 3: Detektionsparameter für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs (CLD)

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	720 s
Start	0,5 ppb
Stop	0,5 ppb
Block	7

Ergebnisse und Diskussion

Die Analyseergebnisse für Proben und Standardlösungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es handelt sich um Mittelwerte, die aus Dreifachbestimmungen berechnet wurden. Die Speiseölproben konnten problemlos analysiert werden. Trotz ihrer höheren Viskosität war kein Memory-Effekt festzustellen. Die hohe Wiederholbarkeit spiegelt sich in den niedrigen RSD-Werten wider. Dies ist vergleichbar mit der Qualität der Analyse der Standardlösungen. Selbst für Proben wie Mandelöl, bei denen Stickstoff nur als Verunreinigung im Ultraspurenbereich vorliegt, ist die Qualität der Ergebnisse zufriedenstellend, was indirekt die Wiederholbarkeit der Injektion und den optimalen Aufschlussprozess bestätigt. Nach der Analyse erwiesen sich das Verbrennungsrohr und der Schiffchenvorschub als kontaminationsfrei. Neben der Analyse von Speiseöl könnte diese Methode auch für andere homogene Öle und vergleichbare Matrices (z.B. Altspeiseöl, Kiefernöl oder Lebertran, Glycerin) angewendet werden. Leinöl weist einen sehr hohen TN-Wert auf, doch handelt es sich in diesem Fall nicht um eine schwere Verunreinigung, sondern um einen natürlichen Bestandteil des Öls. Leinsamen enthalten eine bemerkenswerte Menge an Amygdalin, einem cyanogenen Glykosid. Andere Öle mit natürlichen Stickstoffquellen sind

Senf- und Rapsöl mit N-haltigen Allylthiocyanaten bzw. Glucosinolaten, Reiskleie- und Sesamöl mit Thiamin als N-Träger, besser bekannt als Vitamin B1, und Walnussöl mit Pyridoxin - besser bekannt als Vitamin B6.

Der niedrige TN-Wert beim Reiskleieöl erklärt sich durch den Herstellungsprozess. Das für die Analyse verwendete Reiskleieöl wurde raffiniert, dabei gehen mit Ausnahme der Fettsäuren alle anderen Bestandteile verloren.

Die zusätzlich analysierte Blindprobe Paraffinöl weist Stickstoffspuren im sub-ppm-Bereich auf. Es wird aus Erdöl gewonnen und ist somit frei von solchen Naturstoffen.

Da Palmöl keinen gebundenen Stickstoff wie B-Vitamine oder cyanogene Glykoside enthält, muss die Quelle des hier gemessenen Stickstoffs eine andere sein. Mit hoher Wahrscheinlichkeit stammt er aus dem Produktionsprozess oder einer Kontamination aus einer früheren Phase der Wertschöpfungskette, in der verschiedene stickstoffhaltige Pestizide in den Öl-Plantagen eingesetzt wurden. Falls ein unerwartet hoher TN-Wert festgestellt wird, sind weitere Untersuchungen mit Hilfe von spezifischeren Techniken erforderlich, um Gewissheit über Art und Risiken zu erlangen. Im Folgenden sind typische Messkurven für ausgewählte Ölproben und Standardlösungen dargestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Bestimmung des Gesamtstickstoffs (TN) für die Speiseölproben und Standards

Probe	C _N [mg/l]	RSD [%]
Leinöl**	159	0,34
Senföl, pur**	96,8	0,96
Senföl 2	32,81	0,64
Senföl*	2,71	0,72
Rapsöl, roh	3,32	1,38
Walnussöl**	13,2	0,61
Sesamöl**	9,82	0,45
Palmöl, gebleicht	4,13	0,26
Reiskeimöl*	3,13	2,62
Kokosnussöl, roh	2,05	0,48
Erdnussöl**	1,74	0,94
Olivensöl**	1,53	4,90
Mandelöl*	1,23	0,04
Paraffinöl SA (blank)	0,39	0,51
Standard 5,00 mg/l N	5,00	1,30
Standard 100 mg/l N	100	0,56

* raffiniertes Öl, ** kaltgepresstes Öl

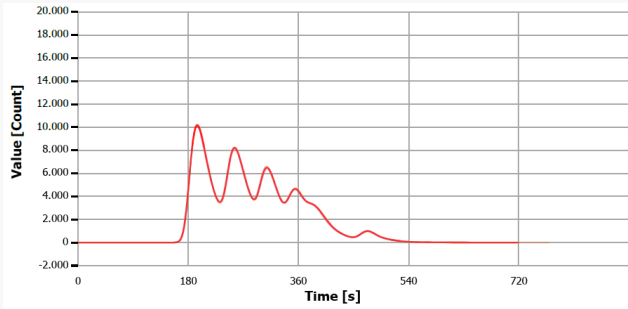


Abb. 2: TN Messkurve für „Leinöl“

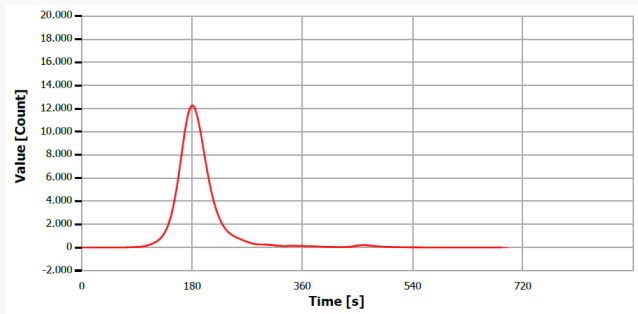


Abb. 3: TN Messkurve für „Senfö, pur“

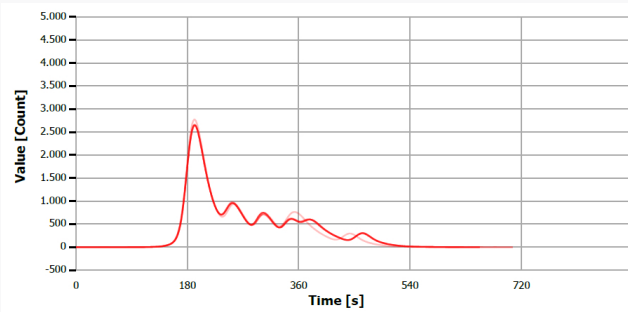


Abb. 4: TN Messkurve für „Senfö 2“

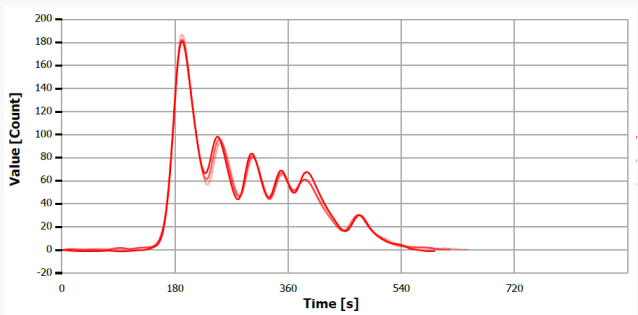


Abb. 5: TN Messkurve für „Senfö“

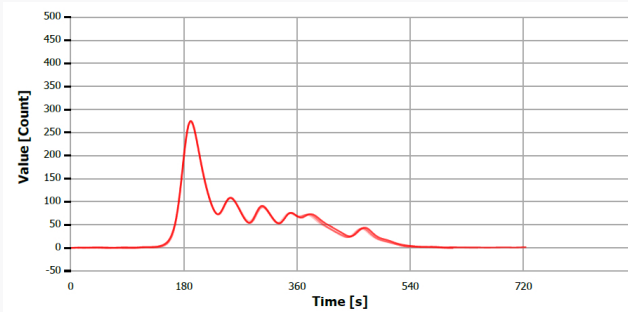


Abb. 6: TN Messkurve für „Rapsöl“

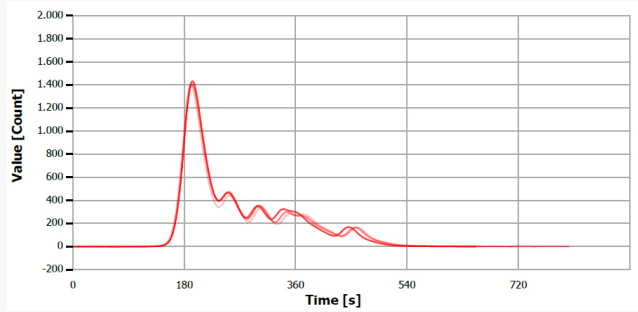


Abb. 7: TN Messkurve für „Walnussöl“

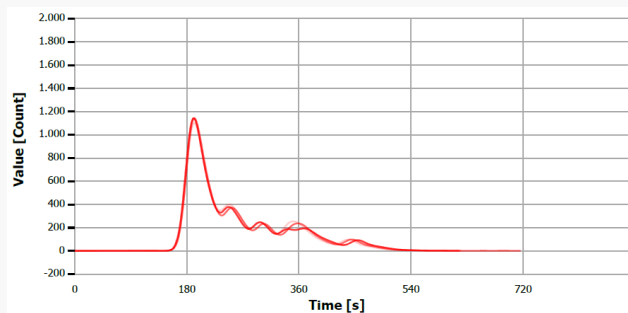


Abb. 8: TN Messkurve für „Sesamöl“

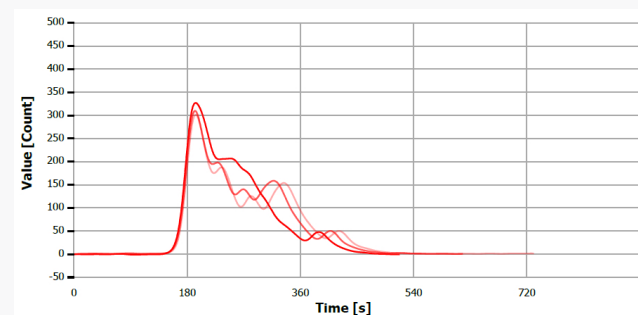


Abb. 9: TN Messkurve für „Palmöl“

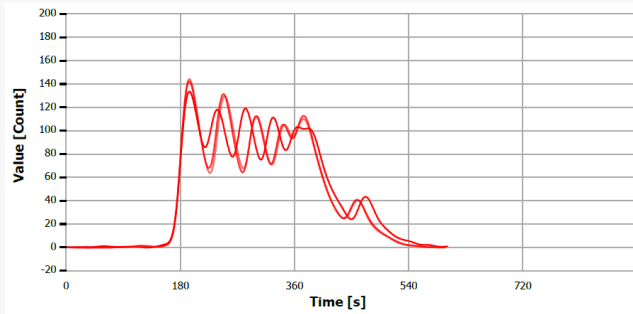


Abb. 10: TN Messkurve für "Reiskeimöl"

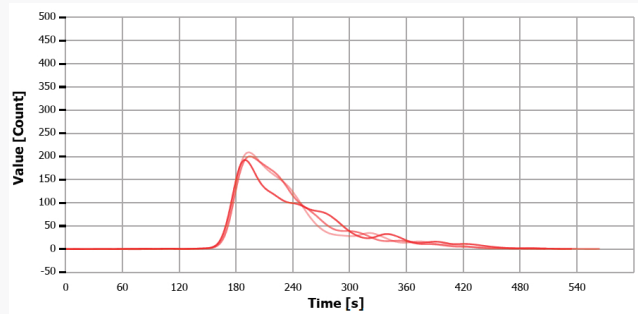


Abb. 11: TN Messkurve für "Kokosnussöl"

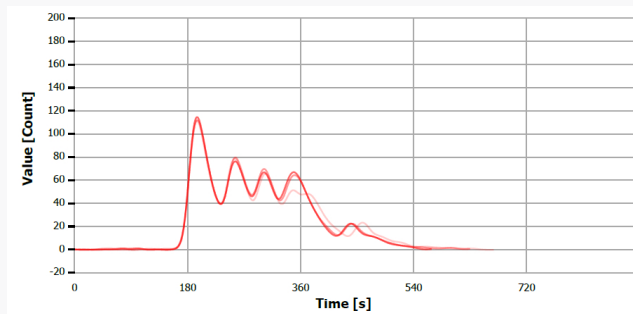


Abb. 12: TN Messkurve für "Erdnussöl"

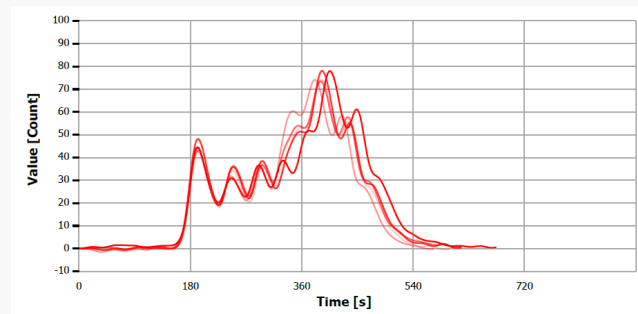


Abb. 13: TN Messkurve für "Olivenöl"

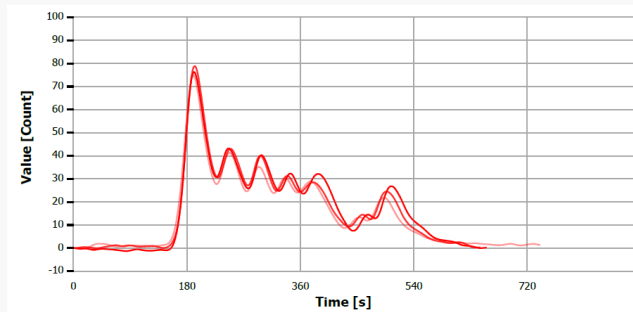


Abb. 14: TN Messkurve für "Mandelöl"

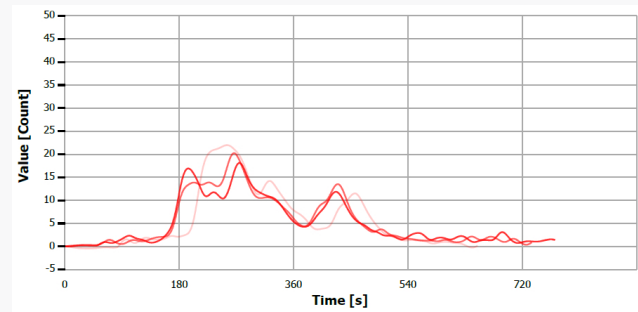


Abb. 15: TN Messkurve für "Paraffinöl SA (blank)"

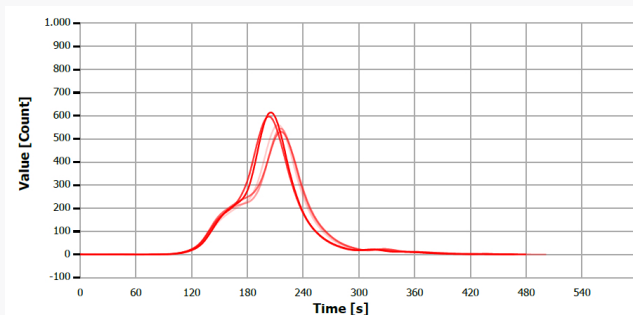


Abb. 16: TN Messkurve für Standard "5 mg/l N"

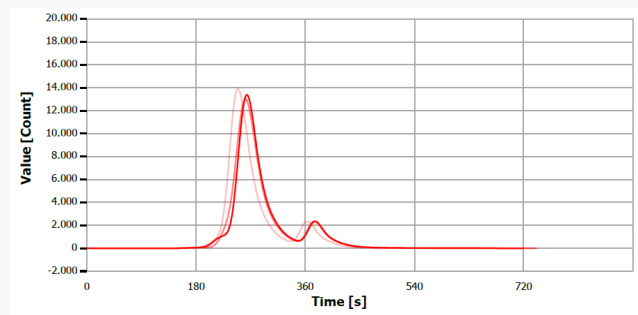


Abb. 17: TN Messkurve für Standard "100 mg/l N"

Zusammenfassung

Im Gegensatz zu chromatografischen Verfahren bestimmt die verbrennungsbasierte Elementaranalyse (C-EA) den Gesamtstickstoff (TN). Der Summenparameter kann als Screening-Parameter für alle Arten von organisch gebundenem Stickstoff verwendet werden. So kann die C-EA ein schnelles und genaues Bild von Stickstoffkontaminationen liefern, bevor eine gezielte Analyse zur Identifizierung einzelner Substanzen durchgeführt wird.

Perfekt geeignet ist dafür der multi EA 5100 mit MMS-T im horizontalen Modus, der eine direkte, zeitoptimierte Analyse von viskosen Probenmatrices, wie z.B. Speiseölen, ermöglicht. Dank der Temperierung von Probenblett und Dosierspritze dieses Flüssigkeitsautosamplers können auch viskose Matrices ohne vorherigen Verdünnungsschritt dosiert werden. Das spart wertvolle Arbeitszeit, reduziert den Verbrauch des Lösungsmittels und minimiert das Risiko von Bedienungsfehlern. Besonders bei der Bestimmung von sehr niedrigen Elementgehalten nahe der Nachweisgrenze ist diese Funktion entscheidend, um verlässliche Ergebnisse zu gewährleisten. Der Verbrennungsprozess wird mit Hilfe eines Flammensensors vollautomatisch optimiert und



Abb. 18: multi EA 5100 mit ABD und MMS Autosampler

schaft ideale Aufschlussbedingungen für jede organische Matrix. Er vermeidet die unvollständige Verbrennung von Proben und dadurch verursachte Systemkontaminationen, ohne dass spezielle Bootprogramme erforderlich sind. Eine einzige Methode reicht aus, um das gesamte Spektrum an flüssigen Matrices zu analysieren, unabhängig von deren Viskosität, Flüchtigkeit, Verbrennungsverhalten und Konzentration. Auf diese Weise ist keine matrixspezifische Methodenentwicklung mehr notwendig und beste Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gewährleistet.

Überblick über Geräte und Verbrauchsmaterialien

Tabelle 5: Empfohlene Gerätekonfiguration

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi EA 5100	450-300.011	multi EA 5100 – Elementaranalysator für die Analyse von Schwefel, Stickstoff, Chlor und Kohlenstoff in Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen
C/N/S High Performance Trockner-Kit multi EA 5100	450-300.012	Hochleistungstrockner für die Analyse von Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel mit multi EA 5100
N-Modul	450-300.022	Erweiterung des multi EA 5100 für die Stickstoffbestimmung mittels Chemilumineszenz
ABD-Automatischer Schiffchenvorschub	450-300.013	Probengabemodul für den multi EA 5100 im horizontalen Betriebsmodus, inklusive Flammensensor
MMS-T - Temperierbarer Probengeber	450-900.453	Temperierbarer Probengeber - Heiz-/Kühloption für Flüssigkeiten, erweiterbar für Feststoffanalysen
multiWin Software	450-011.803	Bedienungs- und Datenauswertungssoftware für multi EA 5100

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.