



Herausforderung

Automatisierte TS-Bestimmung in Ölproben ohne Probenvorbereitung oder Verdünnung, verlässliche Analysenergebnisse, einfache Bedienung, wenig Wartung

Lösung

Elementaranalysator mit temperierbarer Probenzufuhr und intelligenter sensorgesteuerter Anpassung des Verbrennungsprozesses

Zielpublikum

Industrielle Qualitätskontrolle in der Produktion von Speiseölen, Biokraftstoff und Oleochemikalien sowie unabhängige Ölkontrolllabore und Behörden

Vollautomatische Bestimmung des Gesamtschwefelgehalts in verschiedenen Speiseölen mittels Elementaranalyse und UV-Fluoreszenzdetektion

Einleitung

Speiseöle sind Grundnahrungsmittel und für viele Industriezweige unersetzlich. Neben der Zubereitung von Speisen und der Herstellung von Lebensmitteln finden sie auch für Kosmetika, Biokraftstoffe, Oleochemikalien und Arzneimittel Anwendung. Gründe sind sowohl ihre geschmacklichen und chemischen Eigenschaften als auch ihre gesundheitsfördernden Inhaltsstoffe. Zum Schutz der Verbraucher und der Umwelt stellen Normen und Richtlinien die kontinuierliche Überwachung ihrer Qualitäts- und Sicherheitsparameter entlang der Wertschöpfungskette sicher. Angesichts der schieren Menge an zu analysierendem Speiseöl und der Komplexität der Produktion stehen Industrielabore von Lebensmittel- und Arzneimittelherstellern sowie Labore von Behörden vor der Herausforderung, in kürzester Zeit zuverlässige Analysedaten für eine hohe Anzahl an Proben zu erhalten.

Neben Metall- und Schwermetallspuren müssen häufig auch Nichtmetalle wie Schwefel, Stickstoff und Chlor bestimmt werden. Diese Elemente sind in der Regel keine natürlichen Bestandteile von Speiseölen, sondern gelangen als Verunreinigungen hinein. Sie können den Produktionsprozess, die Qualität und die Eigenschaften des Endprodukts beeinträchtigen, indem sie sich auf Geruch, Farbe, Geschmack und Haltbarkeit auswirken. Einige tragen sogar zur Bildung toxischer Verbindungen bei. Die Prüfung dieser Parameter ist nicht nur aus Qualitäts-, sondern auch aus Sicherheitsgründen erforderlich. Oft liegt ihr Konzentrationsbereich im ppb oder im unteren ppm-Bereich. Schwefel nimmt eine Sonderstellung ein. In vielen Ölen als Verunreinigung unerwünscht, kann er in anderen durchaus erwünscht sein. Solche Öle werden oft aus den Samen von Kreuzblütengewächsen (Brassicaceae) gewonnen. Sie

enthalten von Natur aus organisch gebundenen Schwefel in Form von Glucosinolaten, die beim enzymatischen Abbau Allylthiocyanate bilden. Diese Verbindungen geben dem Öl nicht nur einen interessanten Geschmack, sondern sind auch wegen ihrer aseptischen und krankheitsvorbeugenden Wirkungen beliebt. Bekannte Vertreter sind Senfsaat, Kohl, Rettich, Kresse oder Kapern, deren Öle in der Naturheilkunde Anwendung finden.

Für die Analytik sind zwei Aspekte des Gesamtschwefelgehalts interessant: Im Rahmen der Reinheitskontrolle muss die Einhaltung festgelegter Grenzwerte nachgewiesen werden, wenn Schwefel unerwünscht ist. Bei Spezialölen, bei denen der Gesamtschwefelgehalt mit erwünschten Inhaltsstoffen des Öls korreliert, ist der Nachweis von Schwefel im mittleren Bereich ein Qualitätsparameter. Die Bestimmung des Gesamtschwefels als Summenparameter (TS) hat sich bei beiden Aufgaben bewährt, wenn es um eine schnelle Kontrolle des Schwefelgehalts geht. Die Elementaranalyse gekoppelt mit UV-Fluoreszenzdetektion ist hierfür eine geeignete Technik und erfordert nur eine einzige, nicht-matrixspezifische Kalibrierung zur Quantifizierung

von Schwefel. Die Technik ermöglicht einen breiten Messbereich bei Matrices unterschiedlicher Viskosität und wird in der chemischen und petrochemischen Industrie seit langem erfolgreich eingesetzt und in lokalen und globalen Standards festgeschrieben, unter anderem in der ASTM D5453 für anspruchsvolle Matrices wie Mineralöl und Mineralölkohlenwasserstoffe. Speiseöle haben viele Gemeinsamkeiten mit Mineralöl und verwandten Proben wie hohe Viskosität, hohe Siedepunkte und sehr langkettige oder gesättigte Kohlenwasserstoffe. Daher lässt sich diese ASTM-Norm leicht für die Analyse von Speiseölen anpassen. Werden genauere Angaben über die Art der Schwefelverbindung benötigt, so sind chromatographische Methoden empfehlenswert. Hier kann eine bestimmte Verbindung in Gegenwart aller anderen schwefelhaltigen Substanzen genau quantifiziert werden. Die folgende Untersuchung eines repräsentativen Spektrums verschiedener Pflanzenöle zeigt, wie einfach die Elementaranalyse auch ohne Probenvorbehandlung, empfindliche und präzise Bestimmung von Schwefel über einen weiten Konzentrationsbereich ermöglichen kann.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- 14 Speiseölproben aus verschiedenen Verarbeitungsstufen (Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte, Endprodukte) und verschiedenen Produktionsverfahren (kaltgepresst, lösungsmittelextrahiert, raffiniert, hydriert) sowie ein hochreines Referenzöl (Paraffinöl).
Die Probenmatrices sind ein repräsentatives Spektrum aus dem Bereich der aus Pflanzensamen hergestellten Speiseöle. Aufgrund ihrer Hauptbestandteile - langkettige Kohlenwasserstoffe, so genannte Fettsäuren - ist ihre Viskosität erhöht.
- Kit Kalibrierlösungen: 0.1 – 10 mg/l S, Analytik Jena GmbH+Co. KG, 402-889.070
- Kit Kalibrierlösungen: 10 – 100 mg/l S, Analytik Jena GmbH+Co. KG, 402-889.167
- Kit Kalibrierlösungen: 100 – 500 mg/l S, Analytik Jena GmbH+Co. KG, 402-889.164

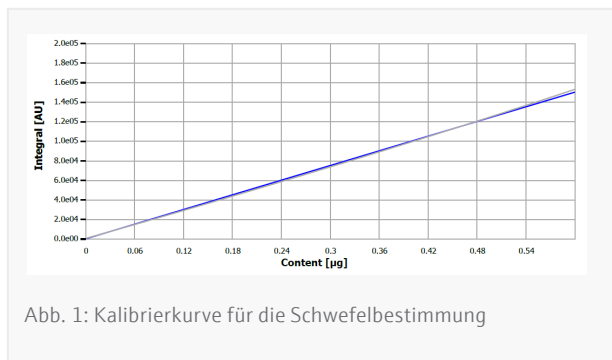
Probenvorbereitung

Die Proben und Standards wurden direkt und ohne Probenvorbehandlung analysiert. Die Verwendung eines beheizten Probenzuführungssystems, z.B. eines Flüssigprobengebers, ermöglichte die direkte Injektion mit einer Spritze. Durch die Erwärmung auf 75 °C wird die Viskosität der Probe deutlich gesenkt. Dies ist möglich, wenn es sich um homogene Flüssigkeiten mit erhöhter Viskosität handelt.

Ein anderer Ansatz ist die Verdünnung der Proben mit einem geeigneten Lösungsmittel, 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 den Messungen wurde der multi EA 5100 für die Schwefelbestimmung kalibriert. Dazu wurden Flüssigstandards auf Basis von Dibenzothiophen (S) in Isooctan im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 500 mg/l S verwendet und eine Blindwertkorrektur durchgeführt. Die gewonnene Kalibrierung wurde mit zertifizierten Referenzstandards verifiziert. Für die Kalibrierungs- und Verifizierungsmessungen wurden 40 µl Injektionsvolumen verwendet. In Abbildung 1 sind die Kalibrierkurve für den Ultraspurenbereich und in Tabelle 1 die Leistungsparameter der Kalibrierung beispielhaft dargestellt.



Instrumenteneinstellung

Es wurde ein Analysator des Typs multi EA 5100 mit einem HiPerSens-Schwefeldetektor im Horizontalbetrieb eingesetzt. Für die automatisierte Probenaufgabe und -überführung in den Verbrennungsofen wurde das System mit einem automatischen Schiffchenvorschub, Flammensensor-Technologie und temperierbarem Multi-Matrix-Probengeber MMS-T ausgestattet. Für die automatisierte Dosierung von extrem leichtflüchtigen Flüssigkeiten kann der MMS-T gekühlt, für die direkte Dosierung von hochviskosem, homogenem Material ohne vorherige Verdünnung kann er beheizt werden. Der Flammensensor sorgt für eine störungsfreie und matrixoptimierte Verbrennung der Proben. Für die Schwefelbestimmung wurde ein Volumen von 40 µl Probe bzw. Standard verwendet. Der Aufschluss der Proben erfolgte durch eine effiziente katalysatorfreie Hochtemperaturverbrennung in einem Quarzrohr. Der Messprozess wird durch die Flammensensorik gesteuert und vollautomatisch an die Bedürfnisse der jeweiligen Matrixkomponente angepasst. Dies gewährleistet matrixunabhängige, optimale Ergebnisse in kürzester Zeit. Der Prozess ist in zwei Phasen unterteilt. In der ersten Phase werden die flüchtigen Probenbestandteile in einem Inertgasstrom verdampft, gefolgt von der Verbrennung der gebildeten gasförmigen Produkte in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. In der zweiten Phase werden die schwereren, nichtflüchtigen Probenbestandteile und die gebildeten Pyrolyseprodukte in reinem Sauerstoff quantitativ oxidiert. Ein integriertes Auto-Protection-System garantiert höchste Betriebssicherheit (Partikel- und Aerosolfalle). So kann eine Nachweisgrenze von nur 5 µg/l Schwefel erreicht werden.

Tabelle 1: Leistungsparameter der Kalibrierung

Parameter	Wert
Injektionsvolumen	40 µl
Bereich	0-0,4 µg
Nachweisgrenze	5,99 µg/l S
Linearität	linear
Korrelationskoeffizient	0,9996

Methodenparameter

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

* Flammensensorgesteuerte und automatisch optimierte Verbrennung

Auswertungsparameter

Die Auswertungsparameter für den Nachweis von Schwefelgehalten (TS) mittels UV-Fluoreszenz sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Detektionsparameter für die Gesamtschwefelbestimmung (UVFD)

Parameter	Einstellungen
Maximale Integrationszeit	720 s
Start	0,1 ppb
Stop	0,1 ppb
Block	7

Ergebnisse und Diskussion

Die für die Proben und Standardlösungen erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es handelt sich um Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen. Die Speiseölproben konnten problemlos analysiert werden. Trotz ihrer höheren Viskosität war kein Memory-Effekt zu beobachten. Die hohe Reproduzierbarkeit wird durch die niedrigen RSD-Werte bestätigt. Sie ist vergleichbar mit der Qualität der Ergebnisse der Standardlösungen. Sogar für Proben wie Mandelöl, bei denen Schwefel nur als Verunreinigung im Ultraspurenbereich vorkommt, ist die Qualität der Ergebnisse überzeugend, was indirekt die Präzision der Dosierung und den optimalen Aufschlussprozess bestätigt. Nach der Analyse erwiesen sich das Verbrennungsrohr und der Schiffchenvorschub als frei von Verunreinigungen. Neben der Analyse von Speiseöl kann diese Methode auch für andere homogene Öle und vergleichbare Matrices (z.B. Altspeiseöl, Kiefernöl, Lebertran oder Glycerin) angewendet werden.

Tabelle 4: Ergebnisse der Gesamtschwefelbestimmung für die Speiseölproben und Standards

Probe	c_s [mg/l]	RSD [%]
Senföl, nativ	234	1,60
Leinöl	40,8	0,50
Senföl 2	14,4	0,07
Senföl*	3,86	1,95
Reiskeimöl	3,67	2,53
Walnussöl	2,88	0,76
Palmöl, roh	2,75	0,40
Rapsöl	1,85	1,48
Sesamöl	0,81	0,75
Erdnussöl	0,76	0,85
Kokosnussöl	0,47	3,01
Olivenöl	0,38	4,83
Mandelöl	0,19	1,32
Paraffinöl SA	1,43	0,44
Standard 0,51 mg/l S	0,51	0,91
Standard 5,00 mg/l S	5,00	2,31

* raffiniert

Die Versuche haben gezeigt, dass die Produktions- und Verarbeitungsverfahren auch den Gehalt an schwefelhaltigen Verbindungen beeinflussen. Dies zeigen deutlich die drei verschiedenen Senfölprouben: Während das native Senföl, das durch Kaltpressung hergestellt wurde, noch eine hohe Menge an Schwefelverbindungen enthält, weisen die beiden anderen Senföle deutlich geringere Konzentrationen auf. So hat die Probe „Senföl 2“ eine 16-fach geringere Schwefelkonzentration und das raffinierte „Senföl“ sogar nur noch Gehalte im Spurenbereich.

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

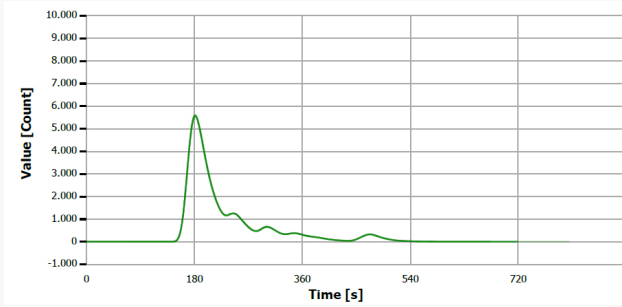


Abb. 2: TS-Messkurve für die Probe „Leinöl“

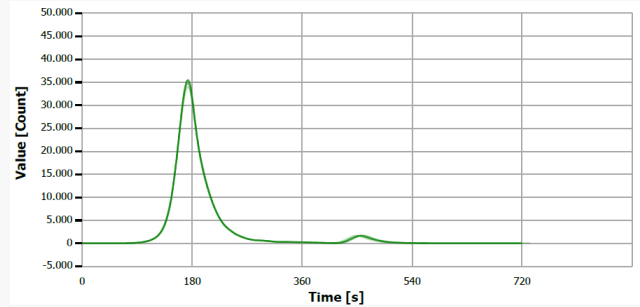


Abb. 3: TS-Messkurve für die Probe „Senföl, nativ“

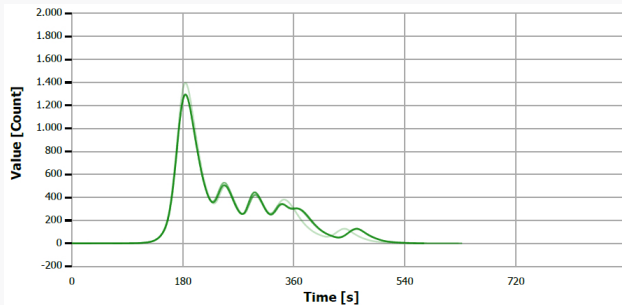


Abb. 4: TS-Messkurve für die Probe „Senföl 2“

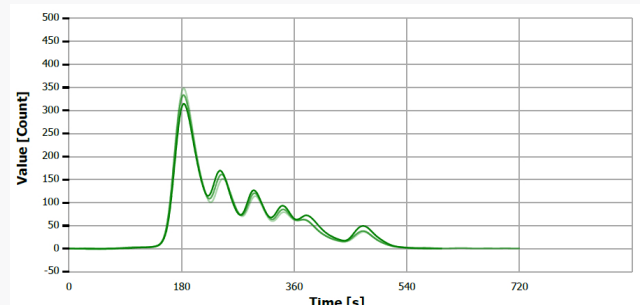


Abb. 5: TS-Messkurve für die Probe „Senföl“

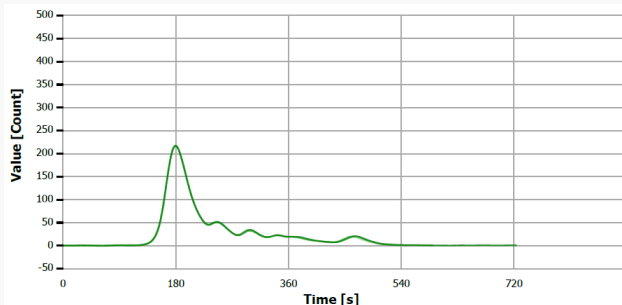


Abb. 6: TS-Messkurve für die Probe „Rapsöl“

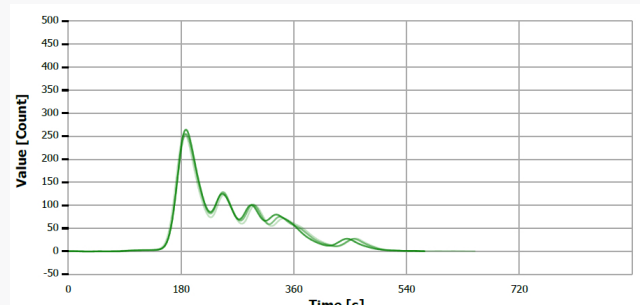


Abb. 7: TS-Messkurve für die Probe „Walnussöl“

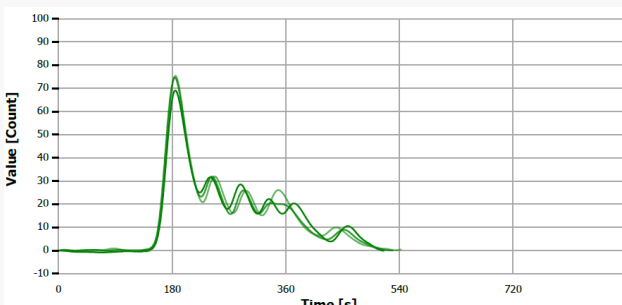


Abb. 8: TS-Messkurve für die Probe „Sesamöl“

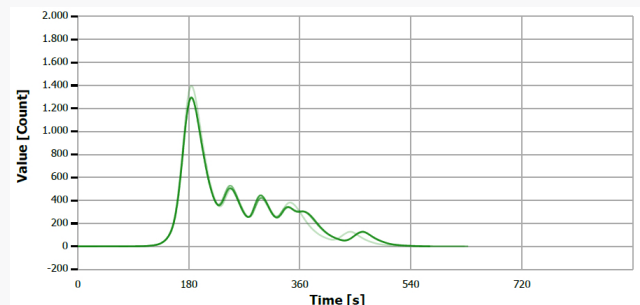


Abb. 9: TS-Messkurve für die Probe „Palmöl“

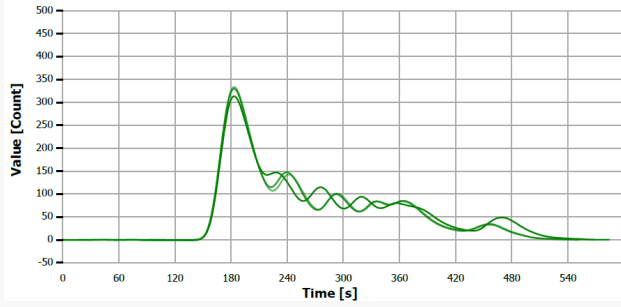


Abb. 10: TS-Messkurve für die Probe „Reiskeimöl“

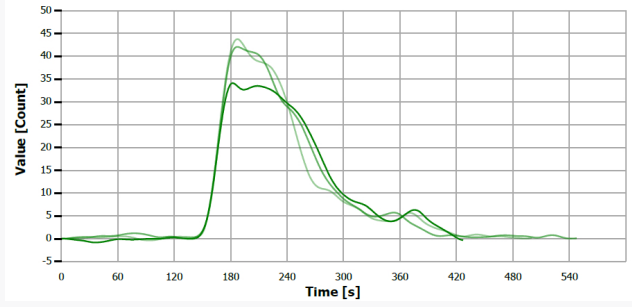


Abb. 11: TS-Messkurve für die Probe „Kokosnussöl“

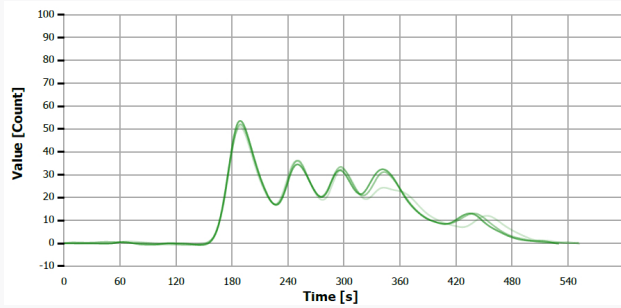


Abb. 12: TS-Messkurve für die Probe „Erdnussöl“

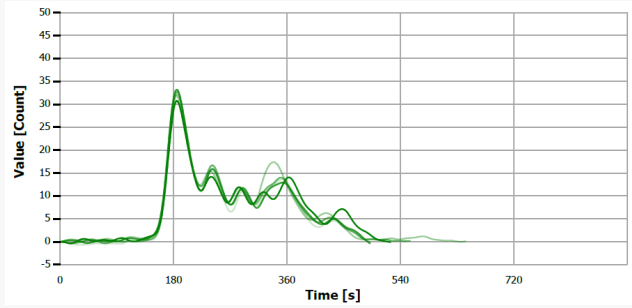


Abb. 13: TS-Messkurve für die Probe „Olivenöl“

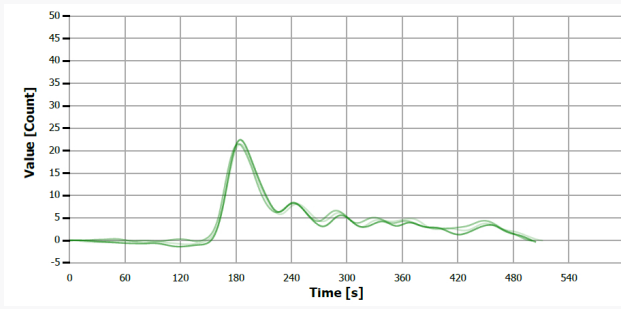


Abb. 14: TS-Messkurve für die Probe „Mandelöl“

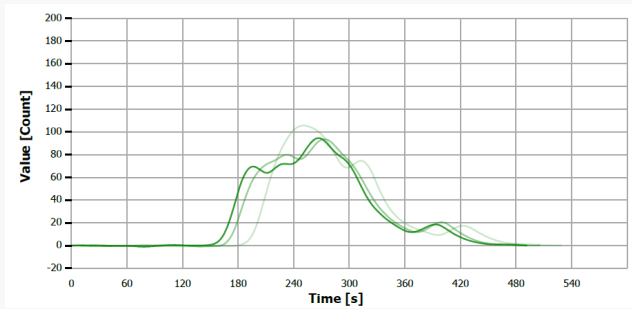


Abb. 15: TS-Messkurve für die Probe „Paraffinöl“

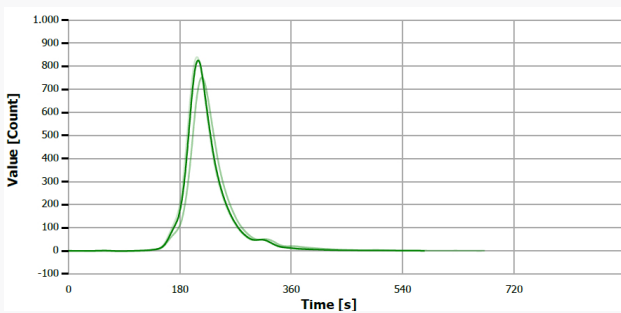


Abb. 16: TS-Messkurve für den Standard „5 mg/l S“

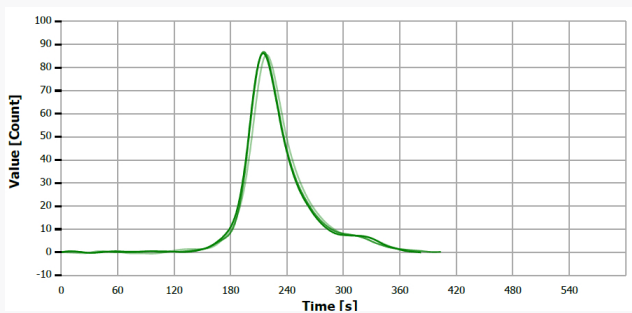


Abb. 17: TS-Messkurve für den Standard „0,51 mg/l S“

Zusammenfassung

Die Verwendung des multi EA 5100 mit MMS-T im horizontalen Modus ermöglicht eine direkte, zeitoptimierte Analyse von viskosen Probenmatrices, wie z.B. Speiseöl. Dank der Beheizung von Probenplatte und Dosierspritze des Flüssigprobengebers können viskose Matrices ohne vorherigen Verdünnungsschritt dosiert werden. Dies spart wertvolle Zeit, minimiert den Verbrauch von Lösungsmitteln und reduziert das Risiko von Anwenderfehlern. Besonders bei der Bestimmung von sehr niedrigen Elementgehalten nahe der Nachweisgrenze ist diese Funktion unverzichtbar, um verlässliche Ergebnisse zu gewährleisten.

Die flammensensorgestützte, vollautomatische Optimierung des Verbrennungsprozesses schafft ideale Aufschlussbedingungen für jede organische Matrix. Sie hält unvollständige Verbrennung und Systemkontaminationen fern, ohne dass manuelle Anpassungen oder 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. Dies macht matrixspezifische Methodenentwicklung

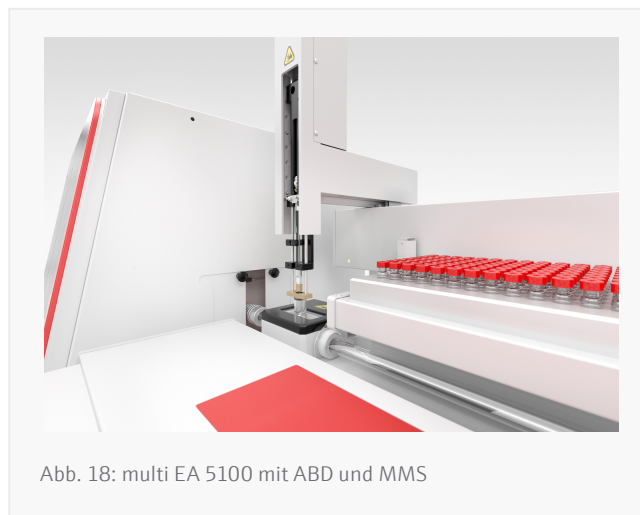


Abb. 18: multi EA 5100 mit ABD und MMS

und Kalibrierung überflüssig und gewährleistet beste Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Bei Bedarf kann der Einsatzbereich des Analysensystems durch Zubehörmodule zur Bestimmung von Stickstoff-, Chlor- und/oder Kohlenstoffgehalten leicht erweitert werden.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 4: Überblick über Geräte und Zubehör

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi EA 5100	450-300.011	multi EA 5100 – Elementaranalysator für Bestimmung von Schwefel, Chlor, Kohlenstoff und Stickstoff in festen, flüssigen und gasförmigen Proben
C/N/S High Performance Trockner-Kit multi EA 5100	450-300.012	Hochleistungstrockner für die Analyse von Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel
S-Modul basic	450-300.021	Erweiterung des multi EA 5100 für die Schwefelbestimmung mit UV-Fluoreszenz
ABD	450-300.013	Automatischer Schiffchenvorschub für den multi EA 5100 im horizontalen Betriebsmodus, inklusive Flammensensor-Technologie
MMS-T	450-900.453	Temperierbarer Autosampler – Heizung und Kühlung für Flüssigkeiten, erweiterbar für Feststoffanalyse
multiWin Software	450-011.803	Bedienungs- und Datenauswertungs-Software 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.