



Herausforderung

Vollautomatische, schnelle Bestimmung von Stickstoff-, Schwefel- und Chlorspurengehalten in Sojaöl

Lösung

Verbrennungsbasierte Elementaranalyse mit selektiven Detektionssystemen

Zielpublikum

Qualitätskontrolle in Sojämühlen und Raffinerien; Importeure, Exporteure und Weiterverarbeiter von Sojaöl; unabhängige Ölkontrolllabore und Behörden

Erweiterte Qualitätskontrolle für Sojaöl - Bestimmung der nichtmetallischen Elemente Stickstoff, Schwefel und Chlor durch verbrennungsbasierte Elementaranalyse

Einleitung

Sojaöl nimmt mit einem prognostizierten Volumen von 60,91 Millionen Tonnen im Jahr 2022/2023 und einem Anteil von über 30 % den zweiten Platz in der weltweiten Produktion von Pflanzenölen ein. Seine Hauptanbauggebiete liegen insbesondere in Nord- und Südamerika, ebenso wie im asiatischen Raum. Sojaöl wird pur zur Zubereitung kalter und warmer Speisen und als Zutat in der Lebensmittelproduktion verwendet, aber auch im industriellen Bereich. Als Ausgangsstoff für Biokraftstoffe (HVO, Green Diesel, SME) gewinnt es in einigen Regionen stark an Beliebtheit und ist in der oleochemischen Industrie bei der Herstellung von Schmierstoffen, Klebstoffen, Farben, Kosmetika und vielem mehr seit langem etabliert. Sojaöl als Lebensmittel unterliegt strengen Kontrollen. Qualitätsparameter des Produktes sind unter anderem physikalische Parameter wie Dichte oder

Viskosität, chemische Parameter wie Jodzahl und Säuregehalt und Speziation von Verbindungen. Für diese Anwendungen kommen chromatografische, für Spurenmetallverunreinigungen spektrometrische Verfahren wie ICP-OES oder AAS zum Einsatz. Grenzwerte für Spurenmetalle im raffinierten Öl sind durch Richtlinien geregelt. Neben den standardisierten Parametern zur Überwachung der Produktqualität und -sicherheit müssen jedoch auch diejenigen Parameter überwacht werden, mit Hilfe derer der Raffinerieprozess bewertet werden kann. Sie geben Auskunft über die Effektivität von Prozessschritten, über mögliche Risiken für die Bildung unerwünschter Nebenprodukte oder über Kontaminationen durch Hilfsstoffe. Zu diesen Parametern zählt auch der summarische Gehalt an den nichtmetallischen Elementen Stickstoff (N), Schwefel (S) oder Chlor (Cl).

Beispielsweise kann Chlor im Speiseöl in Verbindung mit hohen Temperaturen, etwa bei der Desodorierung, zur Bildung von gefährlichen 3-MCPD-Estern beitragen. N-, S- und Cl-Verbindungen können als Katalysatorgifte z.B. die Hydrierung von Speiseölen beeinträchtigen, die Lebensdauer der Katalysatoren verkürzen oder durch Bildung von Belägen, sogenanntes „Fouling“, an anderen Stellen im Prozess Probleme verursachen. Daher muss ihr Vorkommen während der entscheidenden Prozessschritte überwacht werden. Bei der Verwendung von Sojaöl in der Kraftstoffherstellung gilt dies insbesondere für den Schwefel (S), da gesetzliche Grenzwerte für Schwefelemissionen eingehalten werden müssen. So sind beispielsweise in der Europäischen Union 10 ppm S als Grenzwert vorgegeben, die auch für Biodiesel, erneuerbaren Diesel, HVO und Sojamethylester (SME) gelten. Für die Bestimmung besonders geringer Schwefel-, Stickstoff- und Chlorverunreinigungen in rein organischen Matrices hat sich die verbrennungsbasierte Elementaranalyse als die

leistungsfähigste, schnellste und matrixunabhängigste Methode etabliert. Dabei werden die drei Elemente nach Abtrennung der anderen Matrixbestandteile durch eine katalysatorfreie Hochtemperaturverbrennung mit selektiven Detektionsprinzipien vorzugsweise vollautomatisch bestimmt. Schwefel wird durch UV-Fluoreszenz, Stickstoff durch Chemilumineszenz und Chlor mit Hilfe coulometrischer Titration bestimmt. Ein typischer Vertreter eines solchen Analysators ist der multi EA 5100. Neben einem hohen Automatisierungsgrad und sehr niedrigen Nachweisgrenzen löst das System zwei Probleme herkömmlicher Techniken, die bei der Verbrennung von Ölen auftreten. Die beheizte Probenzuführung macht die übliche, aber zeitaufwändige und oft fehleranfällige Verdünnung vor der Analyse überflüssig. Der Flammensensor vermeidet, dass durch eine unvollständige Verbrennung zu niedrige, stark schwankende oder falsche Ergebnisse verursacht werden können.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- Drei verschiedene Proben Sojaöl in Lebensmittelqualität
- Kit Kalibrierlösungen, Konzentration: 0,1 – 10 mg/l Schwefel, Analytik Jena GmbH+Co.KG, 402-889.070
- Kit Kalibrierlösungen, Konzentration: 0,1 – 10 mg/l Chlor, Analytik Jena GmbH+Co.KG, 402-889.071
- Kit Kalibrierlösungen, Konzentration: 0,1 – 25 mg/l Stickstoff, Analytik Jena GmbH+Co.KG, 402-889.075

Probenvorbereitung

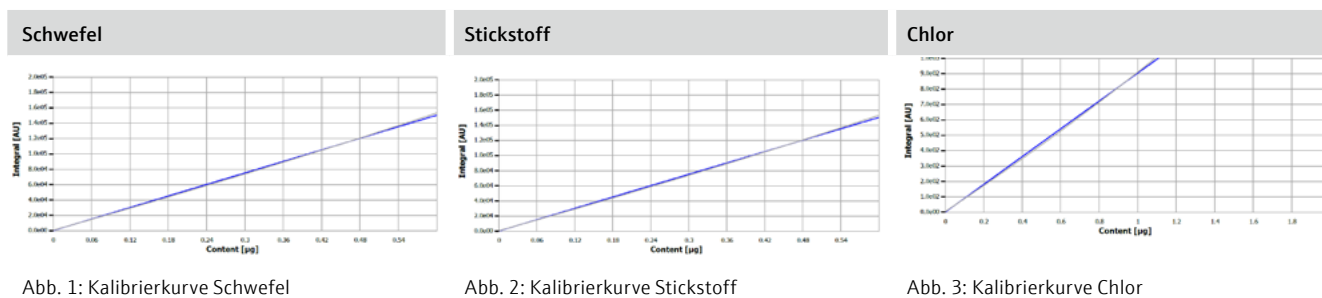
Die Proben und Standards wurden direkt und ohne Probenvorbehandlung analysiert. Die Verwendung eines temperierbaren Probengebers ermöglicht die direkte Injektion mit einer Spritze. Durch die Erwärmung auf 80 °C wird die Viskosität der Probe deutlich gesenkt. Dies ist möglich, wenn es sich um homogene Flüssigkeiten mit erhöhter Viskosität handelt.

Kalibrierung

Tabelle 1: Kalibrierung - Statistische Daten

Parameter	Schwefel	Stickstoff	Chlor
Injektionsvolumen	40 µl	40 µl	100 µl
Bereich	0 – 0,4 µg	0 – 1,0 µg	0 – 1,0 µg
Nachweisgrenze	5,99 µg/l	1,98 µg/l	19,94 µg/l
Linearität	linear	linear	linear
Korrelationskoeffizient	0,9996	0,9996	1,0000

Vor den Messungen der Proben wurde der multi EA 5100 kalibriert. Dafür wurden flüssige Kalibrierstandards im Konzentrationsbereich von 1 bis 10 mg/l für jedes Element verwendet. Für die Schwefel- und Stickstoffbestimmung wurde das System mit Dibenzothiophen (S) und Pyridin (N) kalibriert. Für die Chlorbestimmung wurde 2,4,6-Trichlorphenol (Cl) in Isooktan verwendet. Die Blindwertkorrektur ist wesentliche Voraussetzung, um beste Ergebnisse bei der Spurenanalyse zu gewährleisten. Die gewonnenen Kalibrierungen wurden mit zertifizierten Kontrollstandards verifiziert. Für die Kalibriermessungen wurden 100 µl (Cl) und 40 µl (N/S) Injektionen verwendet. In den Abbildungen 1-3 sind die Kalibrierkurven für den Ultraspurenbereich dargestellt, die statistischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.



Geräteparameter

Ein multi EA 5100 mit HiPerSens-Detektionssystemen, UV-Fluoreszenz-Detektor (UVFD) für Schwefel, CLD für Stickstoff und coulometrische Titration mit „high sensitive“-Option für Chlor, wurde im horizontalen Betriebsmodus eingesetzt. Für die automatisierte Probenaufgabe und -überführung in den Analysator wurde das System mit einem automatischen Schiffchenvorschub mit Flammensensor und dem MMS-T, einem temperierbaren Multi-Matrix-Probengeber, ausgestattet. Der MMS-T kann entweder gekühlt werden, um eine automatische 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.

Die flüssigen Proben bzw. Standards wurden mit dem MMS-T in ein Quarzprobenschiffchen dosiert, das anschließend automatisch in den Verbrennungsofen überführt wurde. Der Flammensensor sorgt dabei für eine störungsfreie und matrixoptimierte Verdampfung und Verbrennung der verschiedenen Matrices. Der Probenaufschluss erfolgte durch eine effiziente katalysatorfreie Hochtemperaturverbrennung in einem Quarzrohr. Dieser Prozess wird durch die Flammensensor-Technologie vollautomatisch gesteuert und an die speziellen Bedürfnisse der jeweiligen Matrixkomponente angepasst. Dies 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 integrierte Auto-Protection-System garantiert höchste Betriebssicherheit (Partikel- und Aerosolfalle) und einen vollständigen Transfer der gebildeten Messgase SO_2 , NO_x und HX zu den zugehörigen Detektionssystemen ohne Kondensationsverlust. Der multi EA 5100 ermöglicht die Bestimmung aller drei Elemente in nur einem Analysenzyklus. Ein manueller Systemumbau zwischen N/S- und Cl-Analyse ist nicht erforderlich. Die verwendete

Multi-Element-Konfiguration ermöglicht Nachweisgrenzen von 5 µg/l S, 10 µg/l N und 50 µg/l Cl.

Methodenparameter

Für die Analyse der flüssigen Standards und Ölproben wurde eine Standardmethode aus der Methodenbibliothek der Gerätesoftware verwendet. Die Prozessparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Das Injektionsvolumen für die S- und N-Bestimmung wurde auf 40 µl, für Cl auf 100 µl eingestellt. Für die direkte Injektion der unbehandelten Proben wurde eine temperierbare Spritze verwendet. Während der gesamten Analysezeit wurden sowohl die Spritze als auch die Probe (Probentablett) auf einer konstanten Temperatur von 80 °C gehalten. Dies ermöglicht eine direkte Injektion auch für hochviskose Proben und verhindert somit zeitaufwändige und fehleranfällige Verdünnungsschritte.

Tabelle 2: Verbrennungsparameter

Parameter	Spezifikation
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	1 µl/s
Probe dosieren	2 µl/s
ABD	Automatisch

Evaluierungsparameter

Die Parametersätze für die Detektion von Stickstoff, Schwefel und Chlor sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Detektionsparameter

Parameter	Spezifikation		
	Chlor	Stickstoff	Schwefel
Max. Integrationszeit		800 s	800 s
Max. Titrationszeit	1200 s		
Start	n.a.*	0,7 cts	0,5 cts
Stop	n.a.*	0,2 cts	0,5 cts
Stabilität	n.a.*	7	7
Zellkühlung	23 °C	n.a.*	n.a.*
Titrationsverzögerung	1	n.a.*	n.a.*
Basisannäherung	25 cts	n.a.*	n.a.*
Schwellenwert	300 cts	n.a.*	n.a.*

* nicht zutreffend für dieses Element

Ergebnisse und Diskussion

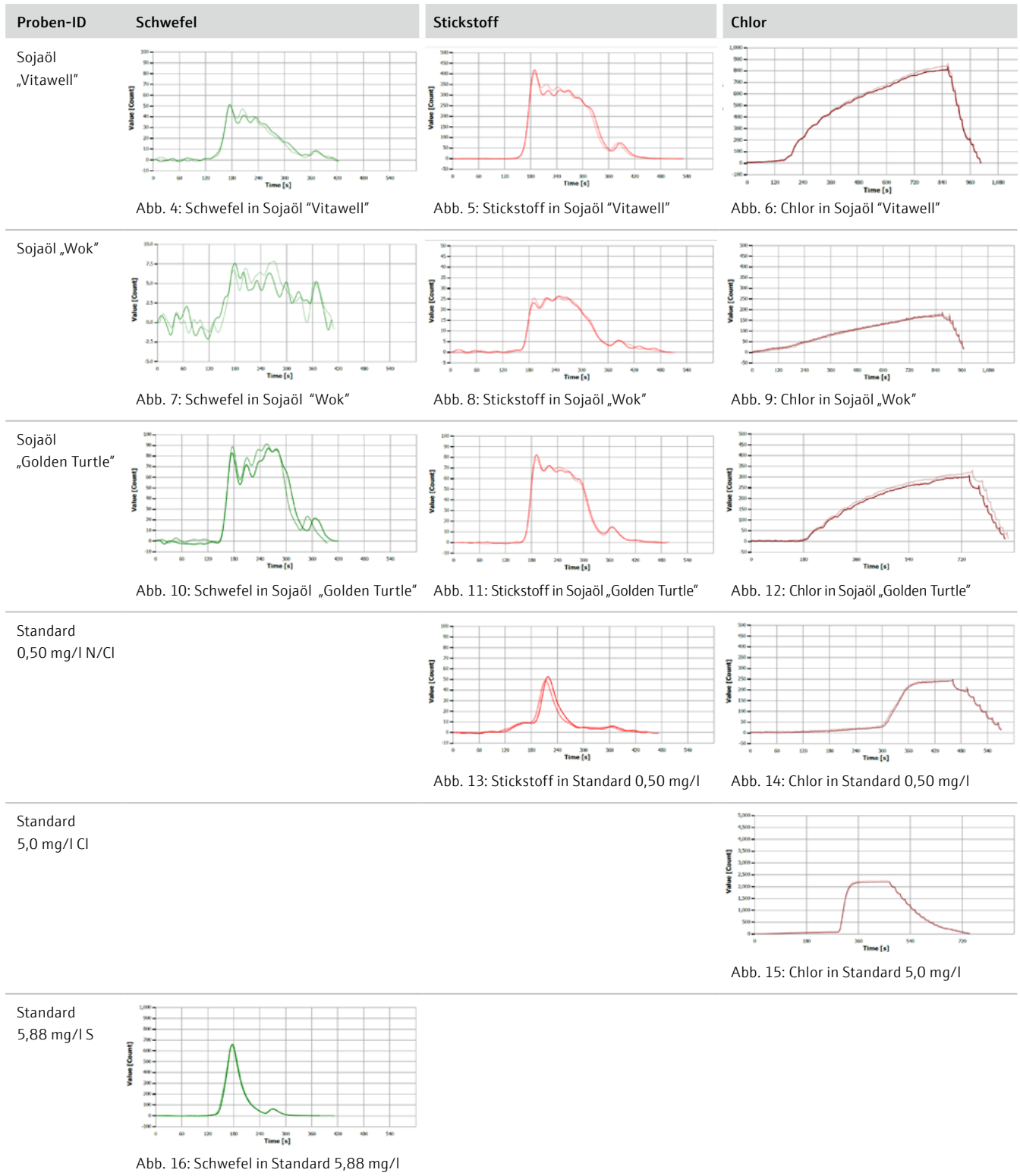
Die für die Proben und Standardlösungen erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es handelt sich um Mittelwerte aus Dreifachmessungen. Die Sojaölproben konnten problemlos analysiert werden. Trotz ihrer höheren Viskosität war kein Memory-Effekt zu beobachten. Die hohe Genauigkeit wird durch die niedrigen SD-Werte bestätigt. Dies ist vergleichbar mit der Qualität der Analyse der Standardlösungen. Neben der Analyse von Sojaöl kann diese Methode auch für andere homogene Öle und vergleichbare Matrices (z.B. Palmöl, Sonnenblumenöl, Altspeiseöl, Kiefernöl, Lebertran, Glycerin) angewendet werden.

Tabelle 4: Ergebnisse für die N/S/Cl-Analyse von verschiedenen Sojaölen und Standards

Proben-ID	Konzentration \pm SD [mg/l]					
	Schwefel		Stickstoff		Chlor	
Sojaöl „Vitawell“	1,12	\pm 0,03	8,61	\pm 0,05	1,36	\pm 0,03
Sojaöl „Wok“	0,21	\pm 0,01	0,67	\pm 0,00	0,39	\pm 0,02
Sojaöl „Golden Turtle“	2,46	\pm 0,00	1,67	\pm 0,03	0,68	\pm 0,01
Standard 0,50 mg/l N	n.a.	n.a.	0,56	\pm 0,00	n.a.	n.a.
Standard 0,50 mg/l Cl	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,51	\pm 0,00
Standard 5,88 mg/l S	5,90	\pm 0,05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Standard 5,0 mg/l Cl	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	4,77	\pm 0,00
Isooktan (Blindwert)	0,014	\pm 0,001	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

„Vitawell“ ist ein kaltgepresstes Öl, daher ist sein Gehalt an sekundären Pflanzenstoffen noch hoch, was an den höheren Werten für nichtmetallische Elemente, die in diesen Verbindungen enthalten sind, ersichtlich wird. Besonders der Gehalt an Stickstoff, welcher Bestandteil der meisten B-Vitamine ist, ist hier hoch. Andere Extraktionsverfahren oder Verarbeitung etwa durch Raffinierung führen zu einem Verlust dieser Verbindungen, wie es bei der „Wok“-Ölprobe der Fall ist. Sie weist die niedrigsten N-, S- und Cl-Gehalte aller untersuchten Öle auf. Der Cl-Gehalt ist bei allen untersuchten Proben niedrig, was auf ein geringes Gesundheitsrisiko durch Bildung toxischer Halogenverbindungen (z.B. 3-MCPD) hinweist. Die entsprechenden Messkurven für die Sojaölproben und die Standards sind in Abbildung 4-16 dargestellt.

Abb. 4-16: Charakteristische Analysekurven für die Bestimmung von Schwefel, Stickstoff und Chlor



Zusammenfassung

Die Verwendung des multi EA 5100 mit MMS-T im horizontalen Modus ermöglicht eine direkte, zeitoptimierte Analyse von viskosen Probenmatrices, wie z.B. Sojaöl. Dank der Temperierung von Probenblett und Dosierspritze 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 unerlässlich, um verlässliche Ergebnisse zu gewährleisten. Die flammensensorgesteuerte vollautomatische Optimierung des Verbrennungsprozesses schafft ideale Aufschlussbedingungen für jede organische Matrix und vermeidet unvollständige Verbrennung und Systemkontaminationen, ohne dass manuelle Anpassungen oder spezielle Programme für den Schiffchenvorschub erforderlich sind. Eine einzige Methode reicht aus, um das gesamte Spektrum an flüssigen Matrices zu analysieren, unabhängig von deren Viskosität,



Abb. 17: multi EA 5100 mit ABD und MMS-Autosampler

Flüchtigkeit, Verbrennungsverhalten und Konzentration. Dies macht matrixspezifische Methodenentwicklung und Kalibrierung überflüssig und gewährleistet beste Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Bei Bedarf kann der Einsatzbereich des Analysensystems für die Bestimmung von Kohlenstoffgehalten erweitert werden.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Übersicht über Geräte und Zubehör

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi EA 5100 BU	450-300.011	Verbrennungseinheit
C/N/S High Performance Trockner Kit	450-300.012	Trocknung des Reaktionsgases
Cl Modul	450-300.023	Chlordetektion mit coulometrischer Titration
Erweiterungskit Cl „high sensitive“	450-300.024	Für die Bestimmung sehr geringer Cl-Konzentrationen
S Modul basic	450-300.021	Schwefeldetektion mit UV-Fluoreszenz
N Modul	450-300.022	Stickstoffdetektion mit Chemilumineszenz
multiWin Software	450-011.803	Software zur Bedienung und Datenauswertung
ABD	450-300.013	Automatische Probenzufuhr mit Flammensensor für rußfreie Analyse
MMS-T	450-900.453	Temperierbarer Autosampler

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.

Unternehmenshauptszitz

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: AnGr
de · 06/2023

© Analytik Jena | Bilder ©: Pixabay/Julio César García,
Pixabay/neufal54