



### Herausforderung

Automatisierte, einfache, gut reproduzierbare Bestimmung von Chlor-Spuregehalten in hochviskosen Glycerin-Proben

### Lösung

Flammensensor-optimierte Verbrennung leicht verdünnter Proben, hochempfindliche coulometrische Detektion von Chlorspuren

### Zielpublikum

Industrielle QC-Labore; Produzenten von Oleo-Chemikalien, Grundchemikalien, Bio-Chemikalien, Biokraftstoffen; Petrochemische Industrie, Herstellung von Hautpflegeprodukten und Kosmetika, Auftragslabore

## Bestimmung von Chlorgehalten in Glycerin und MCT-Öl mittels verbrennungsbasierter Elementaranalyse und coulometrischer Titration

### Einleitung

Nachhaltige Alternativen zu mineralölbasierten Kraftstoffen gewinnen immer mehr an Bedeutung, um den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck zu verringern und knapper werdende fossile Rohstoffe zu ersetzen. Eine davon ist der klassische Biodiesel, auch bekannt als FAME (Fettsäuremethylester), der entweder direkt oder als Mischungsbestandteil in verschiedenen Verhältnissen (z.B. B5, B10) für Dieseldieselkraftstoff verwendet wird. Die Ausgangsstoffe für die Herstellung von FAME können sehr vielseitig sein. Am häufigsten werden pflanzliche Öle wie Raps-, Soja- oder Palmöl oder Abfallstoffe wie Altspeiseöl oder sogar tierisches Fett aus Schlachtabfällen (Talg) verwendet. Doch unabhängig von ihrer Herkunft enthalten diese Rohstoffe alle Triglyceride. Ein Triglycerid ist ein organischer Ester, der aus drei linearen, ungesättigten Fettsäuren besteht, die an ein Glycerin-Molekül gebunden sind. Um FAME zu erzeugen, müssen diese Bindungen vor der Veresterung der freien Fettsäuren mit Methanol aufgebrochen werden.

Dieser Prozess ist als katalytische Umesterung bekannt. Neben FAME fällt Glycerin (Propan-1,2,3-Triol) als Nebenprodukt in beträchtlicher Menge an. Neben anderen Zwischenprodukten wie Mono-, Di- und Triacylglyceriden können das verbleibende freie Methanol und der Katalysator (NaOH, KOH oder Alkoxide) nach der Reinigung erneut zum Einsatz kommen. Neben der Biokraftstoffherstellung ist Glycerin auch ein Nebenprodukt der Verseifung von Pflanzenöl oder kann direkt in der petrochemischen Industrie, auf der Basis von Propen, hergestellt werden. Glycerin, auch bekannt als Glycerol, ist ein Alkohol, ein so genanntes Triol. Aufgrund seiner positiven Eigenschaften findet es in der Industrie zahlreiche Anwendungen und kann als Feuchthaltemittel, Konservierungsmittel, Emulgator, Weichmacher oder Schmiermittel eingesetzt werden. Glycerin wird als Grundstoff, Bestandteil oder Zusatzstoff in Kosmetika (Lotionen, Make-Up), Arzneimitteln (Zäpfchen, Impfstoffe, Schmerzmittel) und in der Lebensmittelindustrie

(Speiseeis, Backwaren, Flüssigkeiten für elektrische Zigaretten) oder in anderen Industrieprodukten wie Harzen, Schutzbeschichtungen oder sogar Sprengstoffen (Nitroglycerin) verwendet. Glycerin kann auch ein Ausgangsstoff für die chemische Industrie sein, z.B. für die Herstellung von Wasserstoff (katalytische Reformierung) oder anderen Chemikalien (trifunktionale Polyetherpolyole, Isopropylidenglycerin).

Für diese Zwecke kann jedoch nur reines, hochwertiges Glycerin verwendet werden. Dies erfordert eine ausreichende Reinigung und Aufbereitung, z.B. durch Destillation. Um die Qualitätsanforderungen zu erfüllen, muss Glycerin frei von gefährlichen Verunreinigungen wie organischen Chlorverbindungen sein. Um dies zu gewährleisten, ist eine robuste, hochempfindliche und matrixunabhängige Analysetechnik erforderlich. Während die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) für die Bestimmung höherer Chlorgehalte (ppm bis %) wie in Rohöl und gebrauchten Mineralölen gut geeignet ist, kann diese Technik keine zufriedenstellenden Ergebnisse

für den Ultraspurenbereich (< 1 mg/l) liefern. Für eine solch anspruchsvolle Messaufgabe hat sich die verbrennungsbasierte Elementaranalyse mit coulometrischer Titration als sehr nachweisstark erwiesen. Sie ist in der Lage, Chlorgehalte von bis zu 50 µg/l zu detektieren. Es gibt jedoch einen Faktor, der die Chlorergebnisse verfälschen kann - die Verbrennung. Wenn die Verbrennung nicht quantitativ ist, bilden sich Ruß und andere Pyrolyserückstände im Analysator. Dies beeinträchtigt den Transfer des gebildeten HX-Gases in die Messzelle, was zu falschen, zu niedrigen, stark streuenden Ergebnissen und deutlich erhöhten Wartungskosten führt. Glycerin ist aufgrund seiner hohen Viskosität, seines Verbrennungsverhaltens und der teilweise inhomogenen Verteilung der Verunreinigungen keine einfache Matrix. Daher müssen die Probenzufuhr und der Verbrennungsprozess optimiert werden, um korrekte Ergebnisse zu gewährleisten.

Diese Applikationsschrift beschreibt eine Methode für die schnelle und automatisierte Bestimmung von Chlorgehalten in einem sehr weiten Konzentrationsbereich.

## Material und Methoden

### Proben und Reagenzien

- Drei unterschiedliche Glycerol-Proben, farblose, viskose Flüssigkeiten
- Ein MCT-Öl (Triglycerid mittlerer Kettenlänge), hellgelbe, viskose Flüssigkeit
- Kit Kalibrierlösungen, c: 0,1 - 10 mg/l Cl, (Analytik Jena GmbH+Co. KG, 402-889.071)
- Ethanol abs. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), Suprasolv, Grad: für Gaschromatographie ECD/FID, (VWR, Merck, Art.nr.: 1.02371.1000), als Lösemittel für die Probenverdünnung

### Probenvorbereitung

Um eine einfache Automatisierung und hohe Reproduzierbarkeit zu ermöglichen, wurden die Proben vor der Analyse im Verhältnis 1:1 leicht verdünnt. Als Lösungsmittel für die massebasierte Verdünnung kam Ethanol zum Einsatz. Dieses niedrige Verdünnungsverhältnis wurde verwendet, um sicherzustellen, dass die

Chlorverunreinigungen nicht unter die Nachweisgrenze verdünnt werden, jedoch die Viskosität für eine direkte Dosierung mittels µl-Spritze weit genug gesenkt wird.

### Kalibrierung

Vor den Messungen wurde der multi EA 5100 für die Chlorbestimmung kalibriert. Hierfür wurden Flüssigstandards verwendet. Für die resultierende Kalibrierung wurde eine Blindwertkorrektur vorgenommen. Dies ist besonders für Bestimmungen im Spurenbereich von großer Bedeutung, um korrekte Messergebnisse zu erzielen. Einzelheiten zur Kalibrierung und ihren Bereichen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Im Anschluss wurde die Richtigkeit der Kalibrierung mit einem zertifizierten Referenzstandard verifiziert. Für alle Messungen wurden ein Injektionsvolumen von 100 µl verwendet. In Abbildung 1 und 2 sind beispielhaft Kalibrierkurven für Chlor im Spuren- und Ultraspurenbereich dargestellt.

Tabelle 1: Kalibrierparameter für Chlor

Parameter	Standard	Kalibrierter Bereich, Cl abs.	Bereich
TCl	2,4,6-Trichlorphenol in Isooktan	0,25–5,00 µg	Spuren
TCl	2,4,6-Trichlorphenol in Isooktan	0,00–0,25 µg	Ultraspuren

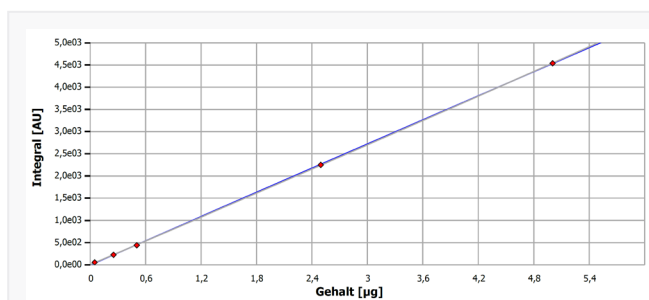


Abbildung 1: Cl-Kalibrierung, Spurenbereich

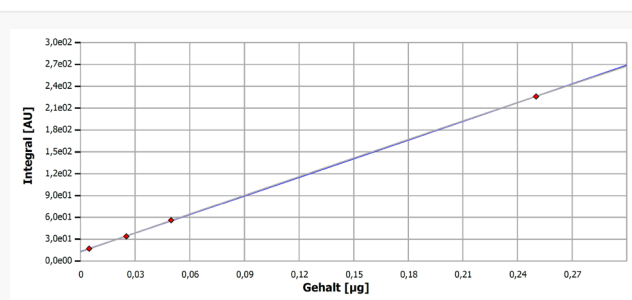


Abbildung 2: Cl-Kalibrierung, Ultraspurenbereich

### Geräteparameter

Für die Analyse aller Probenverdünnungen und Standards wurde ein Elementaranalysator vom Typ multi EA 5100 im horizontalen Betriebsmodus verwendet. Die Bestimmung von Chlor erfolgte mittels coulometrischer Titration mit der high sensitive Messzelle. Das so konfigurierte Messsystem erreicht eine Nachweisgrenze von 50 µg/l Cl. Für die automatisierte Probenaufnahme und -überführung in den Verbrennungsofen wurde das System mit einem Automatischen Schiffchenvorschub (ABD) mit Flammensensor und einem Multi-Matrix-Sampler (MMS) ausgestattet. Der Flammensensor gewährleistet eine sichere und quantitative Verbrennung jeder Probenmatrix innerhalb kürzester Messzeit. Damit entfällt die Methodenentwicklung und die Erstellung von Bootprogrammen für jede Probenart. Dies macht die Analyse einfach und reproduzierbar, eliminiert Fehlerquellen und reduziert den Wartungsaufwand im Vergleich zu klassischen Bootprogrammen. Für alle Messungen wurde mit der µl-Spritze des MMS ein definiertes Volumen von 100 µl in ein Probenschiffchen dosiert, das sich bereits im ABD befindet. Anschließend wurde dieses Schiffchen automatisch in den Verbrennungsofen überführt. Dabei passt der Flammensensor den Prozess an die speziellen Anforderungen der jeweiligen Probenkomponente an und sorgt so für matrixunabhängige Ergebnisse.

Tabelle 2: Prozessparameter multi EA 5100 – horizontaler Modus

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

\* Flammensensor-gesteuert, automatisch optimierte Verbrennung

Der Aufschluss der Probe erfolgt durch eine effiziente katalysatorfreie Hochtemperaturverbrennung. Dieser Prozess gliedert sich in zwei Phasen. In der ersten Phase werden die flüchtigen Probenbestandteile im Inertgasstrom verdampft, die gebildeten gasförmigen Produkte werden nachfolgend in einer sauerstoffreichen Atmosphäre verbrannt. In der zweiten Phase werden die schwereren, nicht flüchtigen Probenbestandteile und die gebildeten Pyrolyseprodukte in reinem Sauerstoff quantitativ oxidiert. Die gebildeten gasförmigen Reaktionsprodukte werden getrocknet und zum Detektionssystem geleitet. Das enthaltene HX-Gas wird vollständig in der Elektrolytlösung absorbiert. Das Auto-Protection System des multi EA 5100 garantiert höchste Betriebssicherheit und effizienten Schutz, Partikel und Aerosole werden zurückgehalten, nur das HX-Gas kann passieren.

### Methodenparameter

Für die Analyse der Standards und verdünnten Proben wurde eine Standardmethode aus der Methodenbibliothek der multiWin-Software des multi EA 5100 verwendet. Die Parameter für Verbrennung und Detektion sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst. Das Injektionsvolumen für die Chlorbestimmung betrug 100 µl.

Tabelle 3: Detektionsparameter für Chlor (high sensitive Zelle)

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	1200 s
Zelltemperatur	21 °C
Titrationsverzögerung	1 (= 30 s)
Schwellwert	300 cts
Basisannäherung	25 cts
Basislinien-/ Drift-Korrektur	automatic

## Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse für die Cl-Bestimmung der Kontrollstandards und der verschiedenen Proben sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es handelt sich um Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen. Die hohe Effizienz der Verbrennung und der Probenaufgabe spiegelt sich in der sehr guten Reproduzierbarkeit und geringen Streuung, kleiner 3%, wider. Selbst Chlormengen nahe der Nachweisgrenze (50 µg/l), wie es bei der Verdünnung der Probe MCT-Öl der Fall ist, zeigen bemerkenswert gute RSD-Werte. Solche niedrig konzentrierten Proben könnten alternativ auch direkt, ohne Verdünnung analysiert werden, wenn für die Probenaufgabe geeignete Strategien angewandt werden (z.B. beheiztes Probengabesystem).

Tabelle 4: Ergebnisse der Cl-Messungen für Proben und Standards

Proben	$c_{Cl} \pm SD$ [mg/l]	RSD [%]
Glycerol 1	0,37 ± 0,01	2,70
Glycerol 2	100 ± 2,49	2,50
MCT-Öl	0,12 ± 0,01	12,8
Standard 1,00 mg/l Cl*	1,05 ± 0,01	0,45
Standard 10,0 mg/l Cl*	10,0 ± 0,09	0,83

\* unverdünnt vermessen

Abbildung 3 - 6 zeigen ausgewählte Chlor-Messkurven für Kontrollstandards und Proben.

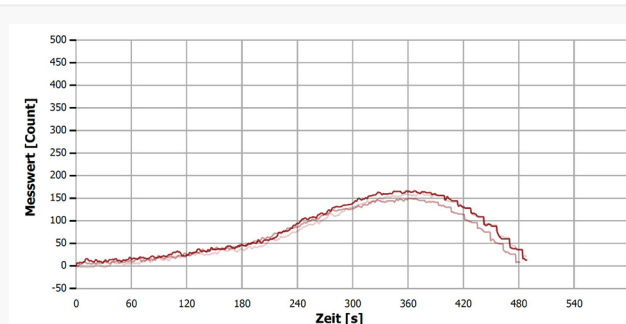


Abbildung 3: Cl-Messkurve für Glycerol 1

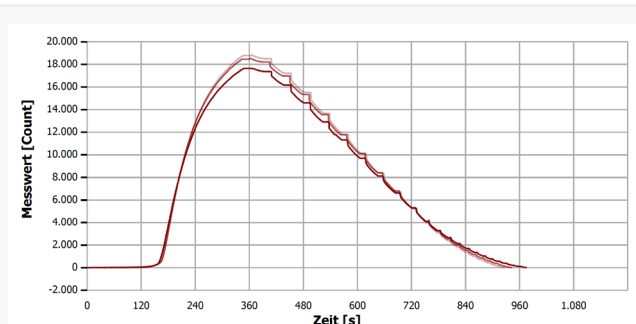


Abbildung 4: Cl-Messkurve für Glycerol 2

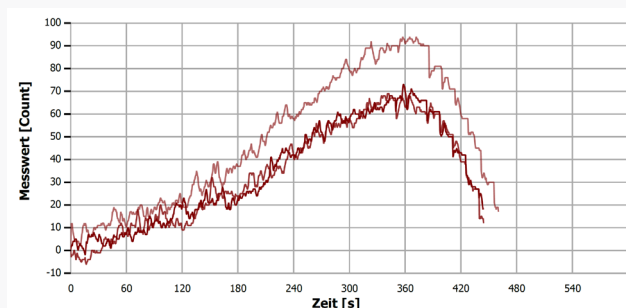


Abbildung 5: Messkurve für MCT-Oil

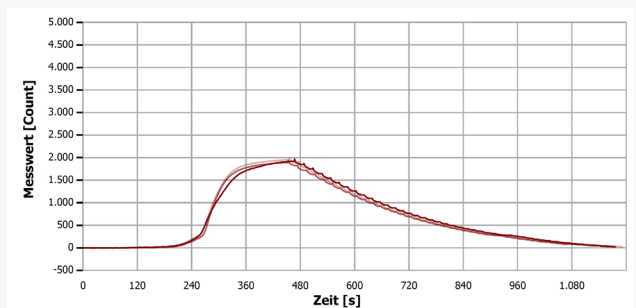


Abbildung 6: Messkurve für Standard 10 mg/l Cl

## Zusammenfassung

Der Elementaranalysator multi EA 5100 bietet eine einfache und zuverlässige Lösung für die präzise und schnelle Chloranalyse in viskosen Flüssigkeiten wie Polyolen und Fettsäuren. Die HiPerSens-Chlordetektion bietet niedrigste Nachweisgrenzen und einen sehr weiten linearen Messbereich. Dies ermöglicht die Analyse von hochreinen Endprodukten, Rohstoffen und Zwischenprodukten, in einem einzigen Analysenzyklus, mit ein und derselben Analysemethode, was zusätzliche Zeit spart.

Der Flammensensor ermöglicht einen zuverlässigen, reproduzierbaren und vor allem schnellen Aufschluss jeder Probenmatrix ohne Methodenentwicklung. Dies garantiert exakte Ergebnisse in kürzester Messzeit. Die Bildung von Ruß oder anderen unerwünschten Pyrolyseprodukten und der daraus resultierende erhöhte Wartungsaufwand sowie falsche Analysenergebnisse werden so von vornherein vermieden.

Treten weitere analytische Aufgaben in den Fokus, z.B. die Analyse von Gasen, Feststoffen oder gar die Bestimmung zusätzlicher Elemente, wie Schwefel, Stickstoff oder Kohlenstoff, kann der Analysator jederzeit mit einem geeigneten Probenzuführungs- und Detektionssystem erweitert werden.



Abbildung 7: multi EA 5100 mit ABD und MMS Autosamplern im Flüssigmodus

## Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Übersicht benötigter Geräte und Zubehöre

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi EA 5100	450-300.011	Grundgerät, Probenaufschluss mittels Hochtemperaturverbrennung
Cl Modul 5100	450-300.023	Modul für die Bestimmung von Chlorgehalten mittels coulometrischer Titration
Erweiterungskit Cl "high sensitive"	450-300.024	Erweiterung für die Bestimmung von Chlor im Spurenbereich
Automatic Boat Drive - ABD	450-300.013	Automatischer Schiffchen Vorschub mit Flammensensor-Technologie, für die Probenaufgabe im horizontalen Modus
Multi Matrix Sampler - MMS	450-300.030	Automatischer Probengeber
Liquids Kit für MMS 5100	450-300.033	Kit für die Dosierung von Flüssigkeiten

Die beschriebene Konfiguration kann auch zur Messung der unverdünnten Proben z.B. im Feststoffmodus verwendet werden.

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.

Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

### Unternehmenshauptsitz

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 · 04/2024

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bild S. 1 ©: iStock/Kittisak Kaewchalan