



Herausforderung

Direkte Schwefelbestimmung für leicht flüchtige Alkoholproben, schnell und konzentrationsunabhängig

Lösung

Optimierte Verbrennung im vertikalen Betriebsmodus und effiziente Gasreinigung kombiniert mit HiPerSens UV-Fluoreszenz-Detektion (UVFD)

Zielpublikum

Industrielle Qualitätskontroll-Labore, Produzenten und Weiterverarbeiter von Biokraftstoffen, Produzenten von Ethanol, Methanol, und anderen Alkoholen, Auftragslabore

Bestimmung von Schwefel in Methanol und Ethanol mittels verbrennungsbasierter Elementaranalyse mit UV-Fluoreszenzdetektion nach DIN EN 15486 und ASTM D5453

Einleitung

Ethanol wird durch biochemische Prozesse hauptsächlich aus Zucker, Stärke oder Lignozellulose gewonnen. Zucker kann direkt fermentiert werden, während Stärke und Zellulose in weiteren Schritten in kleinere Zuckermoleküle zerlegt werden müssen. Durch enzymatische Hydrolyse werden Stärke und Zellulose in Monosaccharide aufgespalten. In den letzten zehn Jahren hat sich die Produktion von Ethanol aufgrund der steigenden Nachfrage im Verkehrssektor mehr als verdoppelt. Die Beimischung von nachhaltigen Kraftstoffen wie Bioethanol zu fossilen Kraftstoffen ist eine der schnellsten Möglichkeiten zur Reduzierung der CO₂-Emissionen. Bioethanol ist das Synonym für Ethanol, das als Kraftstoff oder Kraftstoffzusatz verwendet wird. Gängigen Kraftstoffen werden unterschiedliche Anteile an Bioethanol beigemischt, weit verbreitete Gemische sind E5, E10, E15 und E85. Die Zahl entspricht dabei dem prozentualen Anteil

des zugesetzten Alkohols. Die meisten Fahrzeuge können Mischungen bis zu E10 ohne Änderungen an ihren Motoren oder Kraftstoffsystemen verwenden. Zur Nutzung höherer Mischungsverhältnisse sind jedoch flexible Kraftstoffsysteme (FFV) erforderlich. E100 ist reines Bioethanol und kann nur von Spezialmotoren verwendet werden. Anfänglich wurde Bioethanol aus Zucker, dann aus Stärke von Nahrungsmittelpflanzen (z.B. Zuckerrüben, Zuckerrohr und Mais) hergestellt. Wegen der Konkurrenz um diese Rohstoffe, die zu steigenden Lebensmittelpreisen und regionalen Engpässen führen können, wurden neue Ausgangsstoffe gefunden und Verfahren angepasst. Dabei kommen Ausgangsstoffe zum Einsatz, die nicht zur Produktion von Nahrungsmitteln verwendet werden können. Vielversprechend sind Biomasserückstände aus der Landwirtschaft, der Papier- oder Holzindustrie

wie Nusschalen, Sägemehl oder Stroh. Dieser Ansatz verringert zwar die Konkurrenz zum Nahrungsmittelanbau, beansprucht aber weiterhin landwirtschaftliche Nutzflächen. Dank Biokraftstoffen der dritten Generation konnte dieses Problem gelöst werden. Zu ihrer Herstellung werden Non-Food-Materialien genutzt, die in Gebieten angebaut werden, in denen die traditionelle Landwirtschaft nicht möglich ist. So werden beispielsweise Mikroalgen, die eine maximale Stärkeausbeute garantieren, speziell für die Bioethanolproduktion entwickelt und in Reaktoren gezüchtet. Die daraus produzierten nachhaltigen „grünen“ Kraftstoffe tragen zu einer weiteren Reduktion der CO₂-Emissionen bei.

Wenn Ethanol als Kraftstoff verwendet wird, unterliegt es den gleichen strengen Kontrollen wie fossile Kraftstoffe. Besonders wichtig ist dabei die Überwachung des Schwefelgehaltes, da dieser zu umweltschädlichen SO₂-Emissionen führt. Es ist wichtig, Schwefelverbindungen während des Herstellungsprozesses von Bioethanol zu entfernen. Wie herkömmliche Kraftstoffe muss auch Bioethanol strenge Schwefelgrenzwerte einhalten, die in der Europäischen Union bei 10 ppm liegen.

Um die Einhaltung von Grenzwerten zu gewährleisten, wurden Analysestandards und Produktspezifikationen wie die ASTM D4806, D5798, DIN EN 15376 und DIN EN 15293 etabliert. Bioethanol ist ein hochreiner Zusatzstoff mit erwarteten Schwefelverunreinigungen kleiner 1 ppm. Um Schwefelgehalte im unteren Spurenbereich (weniger als

1 ng S absolut) sicher und unbeeinflusst von Matrixeffekten zu quantifizieren, die durch den hohen Sauerstoffgehalt der Probe verursacht werden, ist hochempfindliche Detektionstechnik erforderlich.

Unter allen Analysetechniken gilt die verbrennungsbasierte Elementaranalyse mit UV-Fluoreszenzdetektion als besonders geeignet für die Analyse von Bioethanol. Die am häufigsten angewandten Analysestandards für diese Technik sind ASTM D5453, DIN EN ISO 20846 oder DIN EN 15486. Neben der Kraftstoffherstellung findet Ethanol in vielen anderen Branchen Verwendung: in der Lebensmittelindustrie, bei der Produktion von Getränken, als Bestandteil von Arzneimitteln, als Desinfektionsmittel, in Cremes, Waschmitteln, Parfüms und Haushaltsprodukten wie Frostschutz- und Reinigungsmittel, oder bei der Herstellung von Farben und Harzen. Ethanol ist auch ein wertvoller Grundstoff für die chemische Industrie, um Chemikalien wie 2-Ethoxy-2-methylpropan (ETBE), Essigsäure (Essig), Ethen, Ethylacrylat, Ethylenchlorid oder Acetaldehyd herzustellen.

Im Folgenden wird eine Methode beschrieben, die für die schnelle und zuverlässige Bestimmung von Schwefelgehalten im Ultra-Spurenbereich entwickelt wurde. Sie wurde für reine Alkohole wie Ethanol und Methanol entwickelt, ist aber auch 1:1 für die Analyse von Proben wie Ethanol-Kraftstoffmischungen und anderen Matrices mit hohem Sauerstoffgehalt (z.B. Oxygenate) anwendbar.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- 5 verschiedene Proben unterschiedlicher Reinheit, 2 Ethanol-Proben und 3 Methanol-Proben
- Kit Kalibrierlösungen 0,1 – 10 mg/l S (Analytik Jena GmbH+Co. KG, 402-889.070)

Probenvorbereitung

Proben und Standardlösungen wurden direkt, ohne eine Probenvorbereitung, analysiert.

Kalibrierung

Vor den Messungen wurde der compEAct S für die Schwefelbestimmung kalibriert. Dazu wurden flüssige Standardlösungen auf der Basis von Dibenzothiophen (S) in Isooktan im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 10 mg/l Schwefel verwendet. Die resultierende Kalibrierung wurde Blindwert-korrigiert. Zur Überprüfung der Kalibrierung wurde ein zertifiziertes Standardmaterial verwendet. Für die Kalibrier- und Kontrollmessungen wurden jeweils 40 µl dosiert. In Abbildung 1 ist beispielhaft eine Kalibrierkurve für den Ultraspurenbereich und in Tabelle 1 (Folgesseite) sind die Leistungsparameter der Kalibrierung dargestellt.

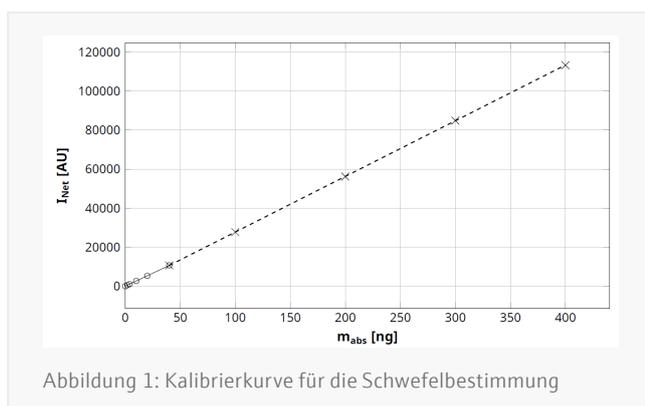


Tabelle 1: Leistungsparameter der Schwefelkalibrierung

Parameter	Wert
Injektionsvolumen	40 µl
Bereich	0 - 0,4 µg S absolut
Nachweisgrenze	4,72 µg/l S
Linearität	linear
Korrelationskoeffizient	0,99996

Geräteparameter

Für die Analyse wurde ein Elementaranalysator vom Typ compEAct S verwendet. Um den Probendurchsatz zu erhöhen, wurde zur Probenaufgabe ein Autosampler des Typs LS 2 verwendet. Der Probenaufschluss erfolgte effizient und katalysatorfrei mittels 2-phasiger Hochtemperaturverbrennung in einem Quarzverbrennungsrohr, das mit einem Pyrolyzer ausgestattet war. Dies ermöglicht eine scharfe Peak-Modulation und damit maximale Messempfindlichkeit. In der ersten Prozessphase findet die Verdampfung der leichten Komponenten und die Pyrolyse der schwereren Komponenten in einer inerten Argon-Atmosphäre statt. Die entstehenden gasförmigen Produkte werden in der reinen Sauerstoffatmosphäre

der Verbrennungszone umgesetzt. In der zweiten Phase schaltet das System vollständig auf Sauerstoff um und die restlichen Komponenten werden quantitativ verbrannt. Das integrierte Auto-Protection System garantiert höchste Betriebssicherheit. Es schützt empfindliche Gerätekomponten vor Partikeln und Aerosolen und sichert die verlustfreie Überführung des gebildeten SO₂ in den HiPerSens UV-Fluoreszenzdetektor. Dank des weiten Messbereichs und der sehr niedrigen Nachweisgrenze von 5 µg/l können selbst kleinste Schwefelgehalte problemlos quantifiziert werden, ohne dass Mehrfachinjektionen, große Probenvolumina oder Trap-and-Release Systeme erforderlich sind. Auch die Analyse hoher Elementgehalte, bis hin zu 10.000 mg/l, ist mit der gleichen Methode möglich. Somit ist eine konzentrationsspezifische Anpassung des Detektors nicht erforderlich.

Methodenparameter

Für die Analyse der flüssigen Standards und Proben wurde eine Bibliotheksmethode verwendet. Eine Methoden Anpassung war nicht notwendig. Für die Kalibrier- und Probenmessungen wurden jeweils 40 µl Dosiervolumen verwendet. Für beide wurden die gleichen Parameter für die Probenaufgabe verwendet. Die Prozessparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Detektionsparameter des UV-Fluoreszenz-Detektors sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 2: Verbrennungsparameter compEAct S

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1050 °C
Nachverbrennung	60 s
Ar-Fluss (1. Phase)	150 ml/min
O ₂ -Hauptfluss	200 ml/min
O ₂ -Fluss (2. Phase)	150 ml/min
Spritze: aufziehen	2,0 µl/s
Spritze: dosieren	0,5 µl/s

Tabelle 3: Detektionsparameter für die Schwefelbestimmung (UVFD)

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	360 s
Start	0,2 cts
Stop	0,5 cts

Ergebnisse und Diskussion

Zur Überprüfung der Wiederholbarkeit wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Die hohe Wiederholbarkeit wird durch die niedrigen RSD-Werte bestätigt. Um Genauigkeit und Zuverlässigkeit zu gewährleisten, wurden neben den Proben auch zwei zertifizierte Referenzmaterialien mit bekannten Schwefelkonzentrationen analysiert. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Ergebnisse der TS-Bestimmung für Proben und Standardlösungen

Probe	$c_s \pm SD$	RSD [%]
Methanol - 1	$1,00 \pm 0,01 \text{ mg/l}$	0,65
Methanol - 2	$980 \pm 4,70 \text{ } \mu\text{g/l}$	0,48
Methanol - 3	$950 \pm 11,8 \text{ } \mu\text{g/l}$	1,24
Ethanol - 1	$2,20 \pm 0,01 \text{ mg/l}$	0,34
Ethanol - 2	$4,99 \pm 0,06 \text{ mg/l}$	1,13
Standard, 1,0 mg/l S	$990 \pm 15,6 \text{ } \mu\text{g/l}$	1,58
Standard, 5,0 mg/l S	$5,07 \pm 0,04 \text{ mg/l}$	0,80

Je nach Produktionsverfahren und Rohstoffqualität variiert der Schwefelgehalt der verschiedenen Alkoholchargen geringfügig, wie die Ergebnisse für Ethanol deutlich zeigen. Im Folgenden sind in den Abbildungen 2 bis 7 beispielhafte Messkurven für die Schwefelbestimmung von Proben und Standards dargestellt.

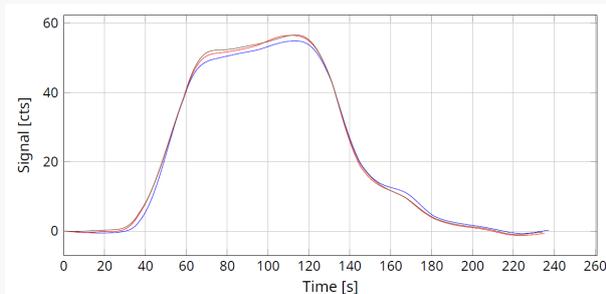


Abbildung 2: Messkurve Standard „1 mg/l S“

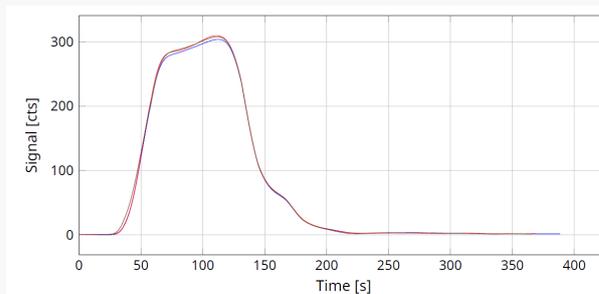


Abbildung 3: Messkurve Standard „5 mg/l S“

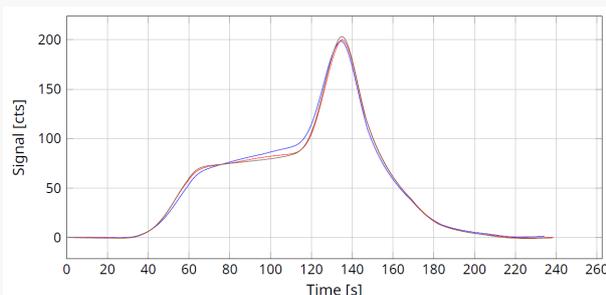


Abbildung 4: Messkurve Probe „Ethanol - 1“

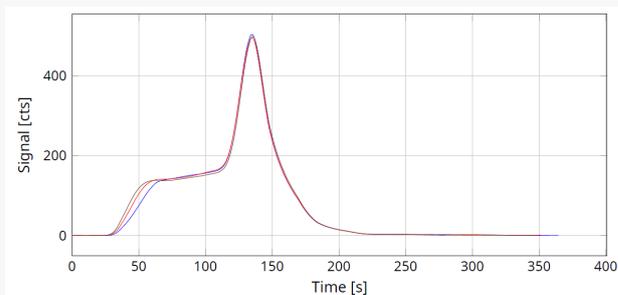


Abbildung 5: Messkurve Probe „Ethanol - 2“

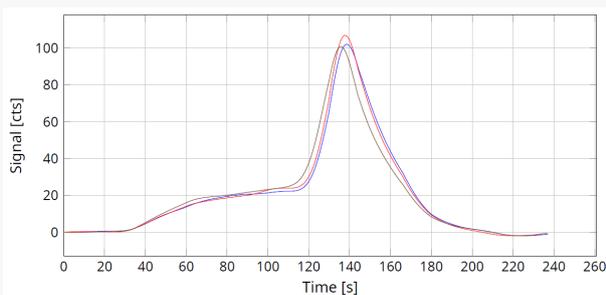


Abbildung 6: Messkurve Probe „Methanol - 1“

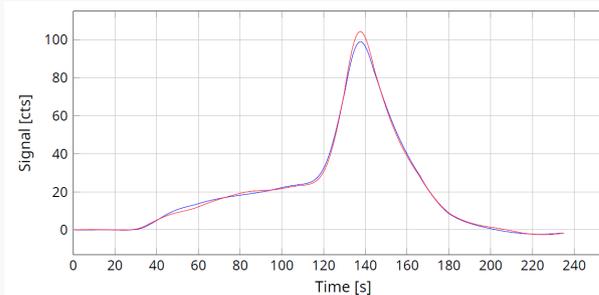


Abbildung 7: Messkurve Probe „Methanol - 2“

Zusammenfassung

Die verbrennungsbasierte Elementaranalyse, kombiniert mit UV-Fluoreszenzdetektion, ist ein wirksames Verfahren zur Bestimmung von Schwefelgehalten. Der compEAct S hat sich für diese Analyseaufgabe als bestens geeignet erwiesen. Er bietet eine schnelle und zuverlässige Lösung für die präzise Bestimmung von stark schwankenden Schwefelgehalten, auch für anspruchsvolle Aufgaben wie die Ultrapurenanalyse in sehr leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Ein hoher Probendurchsatz wird durch die Verwendung des LS 2 oder alternativ des LS-T Autosamplers erreicht, der zusätzlich eine Kühloption bietet, um die Verdunstung von sehr flüchtigen Proben zu verhindern.

Dank der HiPerSens-Technologie kann ein Messbereich von nur 5 µg/l Schwefel bis zu 10.000 mg/l problemlos erreicht werden. Der optimale Probenaufschluss und das effiziente Auto-Protection System zur Vermeidung von Kondensationsverlusten, einschließlich eines Hochleistungstrockners, ermöglichen eine hervorragende Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse.



Abbildung 8: compEAct S mit LS 2 Autosampler

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Übersicht benötigter Geräte und Zubehöre

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
compEAct S	450-300.001	Analysator zur Bestimmung von Schwefel in Flüssigkeiten und Gasen
LS 2	450-900.451	Autosampler für Flüssigkeiten
Evolution Software	450-011.300	Steuer- und Auswertungs-Software

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 | Bild S. 1 ©: AdobeStock/scharfsinn86