



Herausforderung

Schnelle, nachweisstarke und zuverlässige Analyse von Schwefelgehalten im Ultraspurenbereich in verschiedenen Arten von flüssigen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Gemischen

Lösung

Optimierte vertikale Verbrennung kombiniert mit HiPerSens UV-Fluoreszenzdetektion zur Schwefelbestimmung

Bestimmung des Gesamtschwefelgehalts in aromatischen Kohlenwasserstoffen und verwandten Chemikalien mittels UV-Fluoreszenz nach ASTM D7183

Einleitung

Flüssige Kohlenwasserstoffe spielen in den Prozessen von Raffinerien, der petrochemischen, chemischen und Polymer-Industrie eine wichtige Rolle - entweder als Rohstoffe, Zwischenstufen oder Endprodukte. Unabhängig von ihrer Herkunft oder ihrer weiteren Verwendung haben sie alle eins gemeinsam, ihre hohe Reinheit. Unerwünschte Bestandteile wie Schwefel-, Stickstoff- oder Chlorverbindungen beeinträchtigen den Produktionsprozess und die Qualität der Endprodukte, selbst wenn sie nur in kleinsten Spuren vorhanden sind.

Insbesondere Schwefelverunreinigungen sind dafür bekannt, dass sie die Leistung und Lebensdauer der verwendeten Katalysatormaterialien beeinträchtigen (Vergiftung). Die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten und eine verminderte Produktqualität sind zusätzliche Probleme. Um dies zu verhindern, muss der Gesamtschwefel-Gehalt (TS) so niedrig wie möglich gehalten werden, vorzugsweise unter 100 µg/l. Dies macht eine genaue Schwefelüberwachung in der Prozess- und Qualitätskontrolle unerlässlich. Hierfür ist die Hochtemperaturverbrennung in Kombination mit der UV-Fluoreszenzdetektion die effektivste Methode.

Der multi EA 5100 ist ein speziell für diese anspruchsvolle Aufgabe optimiertes Analysensystem. Durch die Kombination von Hochtemperaturverbrennung, einer leistungsstarken Reaktionsgastrocknung und hochempfindlicher HiPerSens-Detektion ermöglicht es die Bestimmung von Schwefelspuren bis hin zu 5 µg/l.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

Verschiedene aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Gemische (z.B., Toluol, Isooktan etc.) wurden analysiert.

- Isooktan (C_8H_{18}), Suprasolv[®], GR für die Gaschromatographie (Merck Art.-No.: 1.15440.1000)
- Dibenzothiophen ($C_{12}H_8S$), GR für die Synthese (Merck Art.-No.: 8.20409.0025)
- Erweitertes Kit von Kalibrierstandards für die Schwefelbestimmung (0,05–10 mg/l) (Analytik Jena, Art.-No.: 402-889.061)

Probenvorbereitung

Die Proben sind leicht flüchtig, von niedriger Viskosität und enthalten Schwefel im Ultraspurenbereich. Dies macht einen Vorbehandlungsschritt überflüssig. Die Proben wurden direkt analysiert.

Kalibrierung

Vor der Durchführung der Analysen wurde das System mit Schwefel-Standardlösungen auf Basis von Dibenzothiophen (S) in Isooktan kalibriert. Abbildung 1 zeigt eine charakteristische Kalibrierkurve und deren Leistungsparameter für den Ultraspurenbereich. Die Kalibrierung wurde mit verschiedenen konzentrierten Standards überprüft.

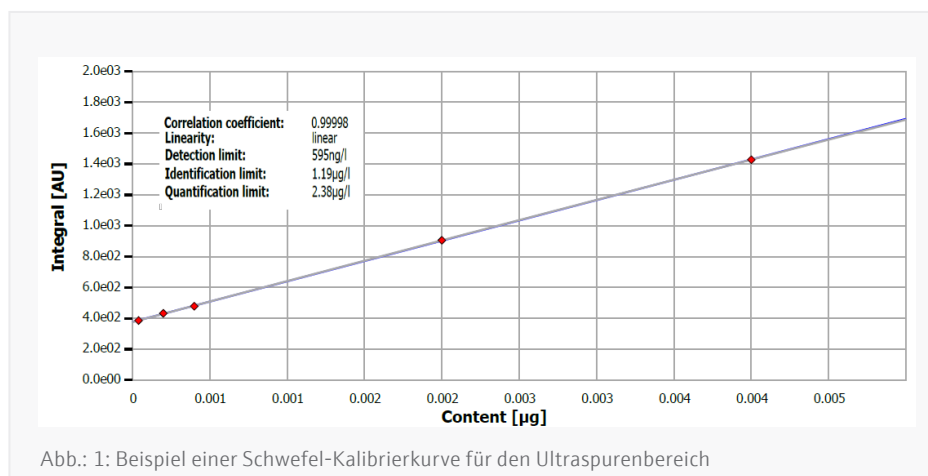


Abb.: 1: Beispiel einer Schwefel-Kalibrierkurve für den Ultraspurenbereich

Gerätetechnik

Die Messungen wurden mit einem multi EA 5100 durchgeführt, der mit HiPerSens UV-Fluoreszenzdetektion für die Bestimmung von Schwefel ausgestattet ist. Die Probenaufgabe erfolgte vollautomatisch, um einen maximalen Probendurchsatz zu gewährleisten.

Die Analysen wurden im vertikalen Betriebsmodus durchgeführt. Die Proben wurden direkt in die Verdampfungszone des Quarzglasverbrennungsrohrs dosiert. Dieser Vorgang erfolgte vollautomatisch mit dem Multi-Matrix-Sampler MMS im Flüssigmodus. Der katalysatorfreie, zweiphasige Verbrennungsprozess wird bei Temperaturen von bis zu 1050 °C durchgeführt. In der ersten Prozessphase findet die Verdampfung der flüchtigen Probenbestandteile in einem Inertgasstrom



Abb.: 2: multi EA 5100 mit MMS im vertikalen Betrieb

statt, gefolgt von der Verbrennung der so gebildeten gasförmigen Produkte in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. In der zweiten Phase werden die schwereren, nicht flüchtigen Probenbestandteile und gebildeten Pyrolyseprodukte quantitativ in reinem Sauerstoff oxidiert. Dabei sorgt der Quarz-Pyrolyzer für eine gleichmäßige Verdampfung, kontrolliert den Verbrennungsprozess und verhindert eine unvollständige Verbrennung. Damit sind die besten Voraussetzungen für eine reproduzierbare und schnelle Ultraspurenanalytik geschaffen. Das integrierte Auto-Protection-System (Partikel- und Aerosolfalle) in Kombination mit einer leistungsstarken Reaktionsgastrocknung, garantiert höchste Betriebssicherheit und einen verlustfreien Transfer des gebildeten SO_2 -Gases in den UVFD. Das spiegelt sich in einer hohen Nachweisstärke von bis zu 5 µg/l S wieder.

Methodenparameter

Für alle Analysen wurde die Standardmethode ASTM D7183 aus der Methodenbibliothek der multiWin-Software des Analysators verwendet. Die folgenden Tabellen fassen die Parametereinstellungen für den Verbrennungsprozess, die Probenaufgabe und die Datenauswertung zusammen.

Tabelle 1: Prozessparameter multi EA 5100

Parameter	Einstellung
Ofenmodus	vertikal
Ofentemperatur	1050 °C
Nachverbrennung	60 s
Ar-Fluss (Verdampfungsphase)	100 ml/min
O ₂ -Hauptfluss	200 ml/min
O ₂ -Fluss (Nachverbrennung)	100 ml/min
Probenahme	2 µl/s
Probenvolumen	40 µl
Injektionsgeschwindigkeit	0,5 µl/s

Tabelle 2: Detektionsparameter UVFD

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	240 s
Start	1,0 ppb
Stopp	1,1 ppb
Stabilität	7

Ergebnisse und Diskussion

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um ein repräsentatives Spektrum von Kohlenwasserstoffen aus Raffinerieanwendungen, der Petrochemischen, Chemischen und Polymerindustrie. Die in Tabelle 3 angegebenen Ergebnisse sind Mittelwerte von Dreifachbestimmungen. Für alle Proben und Teststandards wurde ein Injektionsvolumen von 40 µl verwendet.

Tabelle 3: Ergebnisse der Schwefelbestimmung

Probe	TS	SD
Isooktan	24,4 µg/l	± 0,12 µg/l
Xylol (Isomeren-Mischung)	228 µg/l	± 4,87 µg/l
BTX-Mix	155 µg/kg	± 12,4 µg/kg
Toluol	190 µg/l	± 2,24 µg/l
TS-Standard, 500 µg/l S	501 µg/l	± 8,73 µg/l
TS-Standard, 50 µg/l S	51,0 µg/l	± 1,85 µg/l

Die Abbildungen 3 - 6 zeigen typische Messkurven für ausgewählte Proben bzw. Standards.

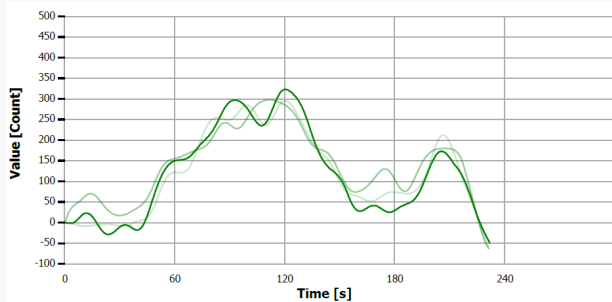


Abb. 3: Messkurve für BTX-Mix

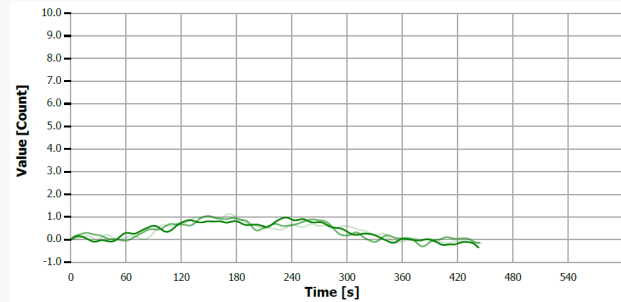


Abb. 4: Messkurve für Isooktan

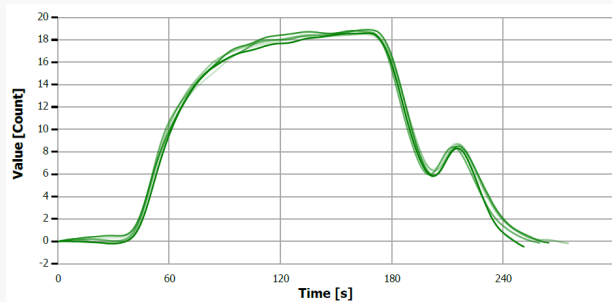


Abb. 5: Messkurve für den TS-Standard 500 µg/l

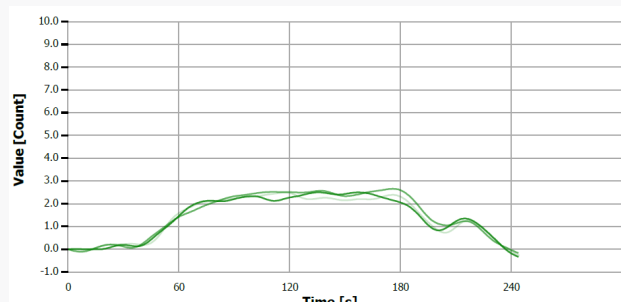


Abb. 6: Messkurve für den TS-Standard 50 µg/l

Aufgrund der optimalen Prozessbedingungen ist meist eine Dreifachbestimmung ausreichend, um zuverlässige Ergebnisse im Ultraspurenbereich zu erzielen. Dies wirkt sich deutlich auf die Bearbeitungszeit aus und ermöglicht einen hohen Probendurchsatz. Die Verwendung großer Injektionsvolumina und zeitaufwändige Strategien wie Trap und Release werden so überflüssig. Die resultierenden Ergebnisse und deren Reproduzierbarkeit zeigen die hohe Qualität der Probenverbrennung. Die einwandfreie Funktion des Analysensystems wurde durch die Messung von Standardmaterialien mit bekannten Schwefelgehalten bestätigt (siehe Tabelle 3).

Schlussfolgerung

Der multi EA 5100 eignet sich hervorragend für die Bestimmung von Schwefelgehalten im Ultraspurenbereich in hochreinen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Gemischen (z.B. Naphtha, Toluol, Xylol, Aceton). Der HiPerSens-UV-Detektor bietet einzigartige Nachweisstärke, die die Bestimmung von bis zu 5 µg/l erlaubt.

Die Kombination von optimalem Probenaufschluss, integriertem Auto-Protection-System und Hochleistungstrockner ermöglicht eine hervorragende Reproduzierbarkeit, unabhängig von der TS-Konzentration, der Probenzusammensetzung oder dem Verbrennungsverhalten der analysierten Probe. Der Einsatz des MMS-Flüssigprobengebers garantiert einen hohen Probendurchsatz. Für kleine Probenzahlen kann alternativ ein Autoinjector eingesetzt werden. Bei Bedarf ist der Analysator durch optionale Zubehörmodule für die die Bestimmung von Stickstoff-, Kohlenstoff- oder Chlor bzw. die Analyse von Feststoffen und Gasen erweiterbar.

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.