



### Herausforderung

Die TF-Bestimmung in Pyrolyseöl erfordert die Hochtemperaturverbrennung unter pyrohydrolytischen Bedingungen und damit ein spezielles Aufschlusssystem mit Wasserdosiereinheit.

### Lösung

Mit dem thermischen Aufschlusssystem ICprep wird eine vollständige Umsetzung aller im Pyrolyseöl enthaltenen Fluorverbindungen sichergestellt.

### Zielpublikum

Forschungs- und Routinelabore für Plastik-Recycling und Pyrolyseöl-Gewinnung und Verarbeitung

## Probenaufschluss und Bestimmung von Fluor in Pyrolyseöl

### Einleitung

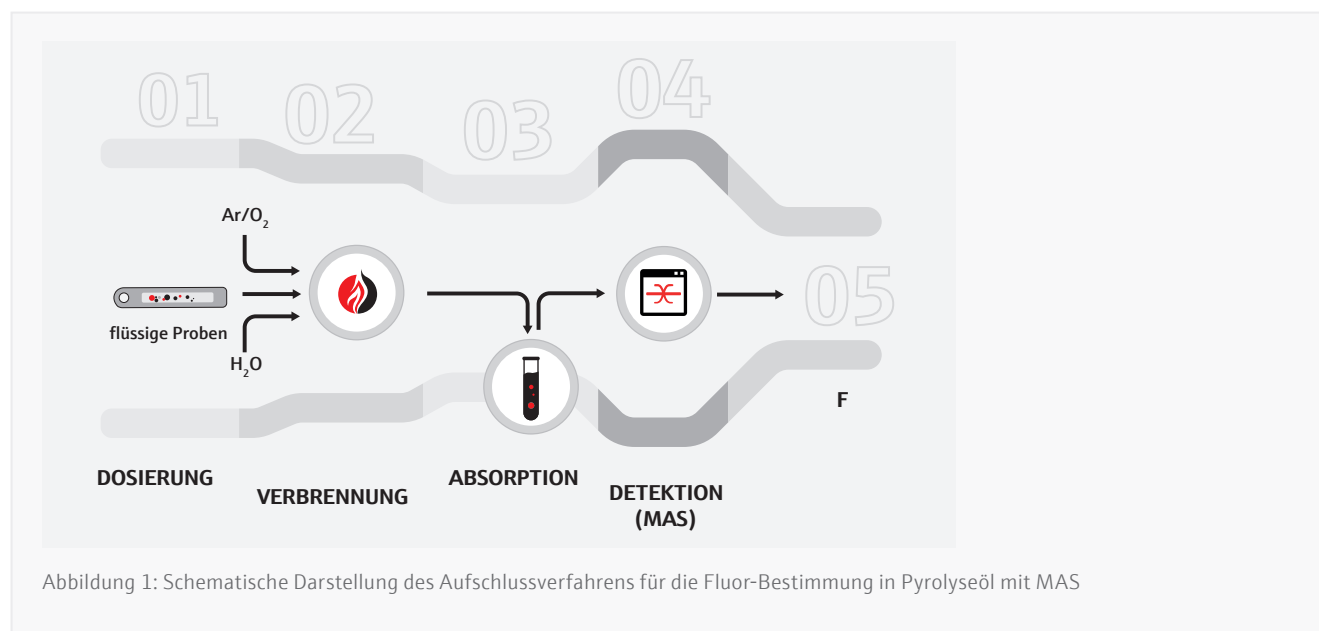
Die Herstellung und Verwertung von Pyrolyseöl gewinnt in Zeiten der Rohstoffverknappung und Energiewende zunehmend an Bedeutung. Als Ausgangsstoffe können dabei unterschiedlichste Materialien dienen, wobei Biomasse und Kunststoffabfälle die derzeit gängigsten Ausgangsstoffe darstellen. In Bezug auf die Verwertung ist Pyrolyseöl dem fossilen Rohstoff Erdöl sehr ähnlich. Für das synthetisch gewonnene Pyrolyseöl kommen sowohl die thermische Verwertung zur Erzeugung von Energie und Wärme, als auch der Einsatz als wichtiger Grundstoff für die Herstellung vielfältiger Chemikalien und Zwischenprodukte in Betracht. Jedoch gibt es auch wichtige Unterschiede zwischen Erdöl und Pyrolyseöl, die maßgeblich der stark variierenden chemischen Zusammensetzung des Pyrolyseöls geschuldet sind. Während beispielsweise im Erdöl das Element Fluor so gut wie gar nicht vorhanden ist, kann ein Pyrolyseöl aus Kunststoffabfällen erhebliche Fluor-Konzentrationen aufweisen. Diese sind unerwünscht, da Fluor aufgrund seines korrosiven Charakters technische Anlagen im weiteren Nutzungs- oder Verarbeitungsprozess beschädigen kann. Für

die Bestimmung des Fluorgehaltes in organischen Matrices gibt es nur wenige etablierte analytische Methoden, denen in der Regel ein Probenaufschluss vorangestellt ist. Der Aufschluss der Proben wird häufig über eine Verbrennung realisiert. Die Besonderheit dabei ist, dass während der Verbrennung Wasser zugeführt werden muss, um eine vollständige Umsetzung aller Fluorverbindungen während des Oxidations- bzw. Mineralisierungsprozesses und eine verlustfreie Überführung des gebildeten Fluorwasserstoffs in eine Absorptionslösung zu gewährleisten. Dabei wird das Wasser in konstanter Menge dem Trägergas Sauerstoff beigemischt.

Hierfür bietet sich das ICprep Probenvorbereitungssystem an. Als Detektionsmethoden für den Nachweis der beim pyrohydrolytischen Aufschluss gebildeten Fluoridionen bieten sich ionensensitive Elektroden (ISE), die Ionenchromatographie (IC) oder auch die Molekül-Absorptions-Spektrometrie (MAS) an.

Die nachfolgend präsentierten Messungen wurden mit einer ICprep automatic als Aufschlussssystem durchgeführt, als Detektionssysteme kamen ein MAS-fähiges AAS-Gerät

vom Typ contrAA 800 und ein Ionenchromatograph zur Anwendung.



## Material und Methoden

Für die Bestimmung des Fluors in Pyrolyseölproben wurden drei Systeme eingesetzt:

- Hochtemperatur-Aufschlussystem ICprep automatic für die Verbrennung der Proben unter pyrohydrolytischen Bedingungen und die Absorption von Messgas und Analyt (HF) im integrierten Fraktionssammler
- Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor zur Detektion der Fluoridionen
- High Resolution Continuum Source Atom-Absorptions-Spektrometer contrAA 800 zum Nachweis der Fluoridionen mittels MolekülabSORPTIONSSPEKTROMETRIE (MAS)

Dank der Entkopplung von Verbrennung (ICprep) und Detektion konnten die jeweiligen Bestimmungsschritte zeitlich flexibel ohne Warte- oder Stillstandzeiten durchgeführt werden.

### Proben und Reagenzien

- 5 Pyrolyseölproben mit bekannten Fluorgehalten (im unabhängigen Labor ermittelt, mit Hilfe der Combustion Ion Chromatography (CIC))
- Lösungsmittel zur Verdünnung der Proben: o-Xylol
- Lösung von Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) in Toluol zum Dotieren der Proben
- Kalibrierstandards für IC und MAS: wässrige Lösungen von Natriumfluorid (NaF) in Wasser
- Molekülbildner Gallium sowie Palladium/Zirkonium/Natriumacetat-Modifier für die MAS

### Probenvorbereitung

Zwei der fünf Proben wurden aufgrund ihres Aggregatzustandes bzw. ihrer hohen Viskosität vor der Verbrennung mit o-Xylol verdünnt.

Die unverdünnten und verdünnten Proben wurden in 2 ml-Probengläschen abgefüllt und auf dem Tablett des Probengebers MMS platziert. Die Dosierung der Proben erfolgte ebenfalls automatisch mit Hilfe des Probengebers auf ein Quarzglas-Schiffchen, welches mittels des automatischen Schiffchenvorschubs (ABD) der Verbrennung zugeführt wurde.

### Geräte- und Methodenparameter

Der Verbrennungsprozess lief in zwei Phasen ab. In der ersten Phase wurden die flüchtigen Probenbestandteile in einem Argon-Strom verdampft, gefolgt von der Verbrennung der gebildeten gasförmigen Produkte in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. In der zweiten Prozessphase wurden alle verbleibenden Probenbestandteile in reinem Sauerstoff quantitativ mineralisiert und zu Fluorwasserstoff (HF) umgesetzt. Hierbei sorgte der integrierte Flammensensor für eine sichere und vollständige Verbrennung der Proben. Der Flammensensor macht eine zeitaufwändige Methodenentwicklung und Erstellung von Probenzuführungsparametern überflüssig. Während des gesamten Verbrennungsprozesses sorgte eine hochauflösende Spritzenpumpe für eine geregelte und konstante Wasserdosierung. Der gebildete gasförmige

Tabelle 1: Prozessparameter, ICprep automatic

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1050 °C
O <sub>2</sub> Haupt-Fluss	300 ml/min
Ar-Fluss (1. Phase)	100 ml/min
O <sub>2</sub> Fluss (2. Phase, Nachverbrennung)	100 ml/min
Nachverbrennungszeit	100 s
Wasserdosierung	0,2 ml/min
Volumen, Absorptionslösung (Vorlage)	2 ml
Nachspülvolumen	1 ml

Analyt Fluorwasserstoff (HF) wurde in einer wässrigen Lösung absorbiert. Die Absorptionslösung wurde ebenfalls mit Hilfe einer Spritzenpumpe in ein Sammelgefäß (15 ml-Zentrifugenröhrchen) des integrierten Fraktionssammlers vor Beginn der Messung vorgelegt. Integrierte Spülprozesse sorgten für eine vollständige Überführung des Analyten und für verschleppungsfreies Arbeiten.

Am Ende des vollautomatischen Aufschlussprozesses wurden die einzelnen, mit Analyten angereicherten Absorptionslösungen in den Zentrifugenröhrchen des Fraktionssammlers mit Reinstwasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und jeweils zwei verschiedenen Detektionssystemen zugeführt. Ein Aliquot der Lösung wurde hierfür auf eine Anionentrennsäule eines Ionenchromatographen injiziert, für die Bestimmung des Fluorids in einem weiteren Aliquot derselben Lösung kam ein hochauflösendes Continuum Source AAS-Gerät vom Typ contrAA 800 zum Einsatz. Von sämtlichen Proben wurden jeweils drei unabhängige Aufschlüsse durchgeführt.

## Ergebnisse und Diskussion

Da für die Probenmatrix Pyrolyseöl keine zertifizierten Referenzmaterialien zur Verfügung standen, wurden zur Überprüfung der Eignung des Aufschlussystems und der genutzten beiden Detektionsmethoden Proben verwendet, deren Fluorgehalte bereits in einem unabhängigen Labor mit Hilfe der Combustion-IC (CIC) ermittelt wurden. Beide Detektionssysteme, IC und MAS, wurden mit Hilfe von Standardlösungen (Natriumfluorid in Wasser) kalibriert. Für die Molekülabsorptionsspektrometrie (MAS) mit dem contrAA 800 wurden Kalibrierlösungen im Konzentrationsbereich von 2 µg/l bis 100 µg/l Fluorid verwendet. Die Kalibriergerade ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Kalibrierung ist über einen großen dynamischen Bereich linear, der ermittelte Korrelationskoeffizient betrug 0,9996.

Bezogen auf das Gesamtverfahren (Probenaufschluss + MAS) zur Bestimmung von Fluor in Pyrolyseöl konnte eine Nachweisgrenze von 85 µg/kg F ermittelt werden. Damit wurde eine um etwa Faktor 10 verbesserte Messempfindlichkeit als bei den bislang etablierten Verfahren (z.B. CIC) zur Fluorbestimmung in dieser Matrix erzielt.

Die Analysenergebnisse aller untersuchten Proben sind in Tabelle 2 den übermittelten Werten des unabhängigen Labors gegenübergestellt.

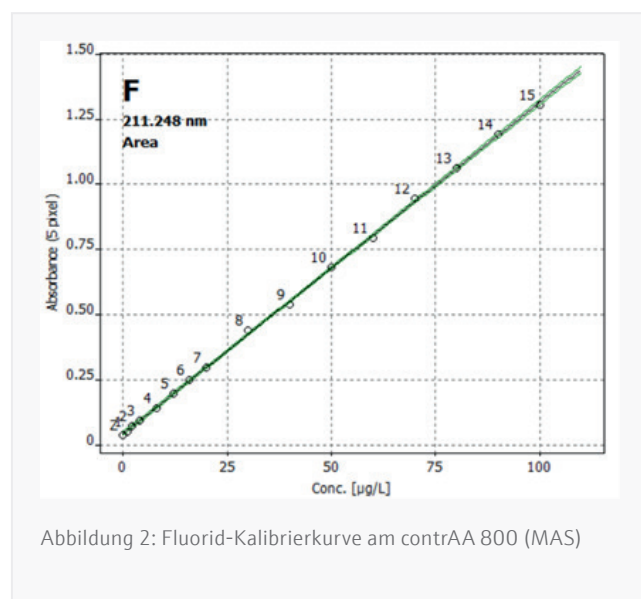


Abbildung 2: Fluorid-Kalibrierkurve am contrAA 800 (MAS)

Tabelle 2: Ergebnisse der Fluor-Bestimmung (Durchschnittswerte einer Dreifachbestimmung) mit unterschiedlichen Detektionsmethoden

Probenbezeichnung	$c_f \pm SD$ [mg/kg] Aufschluss mit ICprep Detektion mit IC	Wiederfindung [%] in Bezug auf übermittelten Wert	$c_f \pm SD$ [mg/kg] Aufschluss mit ICprep Detektion mit MAS am contraAA 800	Wiederfindung [%] in Bezug auf übermittelten Wert	$c_f$ [mg/kg] übermittelter Wert Fremdlabor (CIC)
Pyrolyseöl 1	1,43 ± 0,18	143	1,44 ± 0,05	144	1
Pyrolyseöl 2	4,79 ± 0,28	106	4,21 ± 0,13	94	4,5
Pyrolyseöl 3	6,20 ± 0,38	88	6,38 ± 0,06	91	7
Pyrolyseöl 4	10,4 ± 2,0	104	10,9 ± 0,5	109	10
Pyrolyseöl 5	24,3 ± 1,0	106	24,8 ± 0,2	108	23

Die Ergebnisse zeigen sowohl eine sehr gute Übereinstimmung der beiden gewählten Detektionsverfahren untereinander als auch eine gute Übereinstimmung mit den durch das unabhängige Labor übermittelten Werten. Die Reproduzierbarkeit sämtlicher Messwerte ist für diesen Konzentrationsbereich ebenfalls als sehr gut einzuschätzen. Hierbei fällt auf, dass die Standardabweichungen der mit Hilfe der MAS erzielten Messwerte noch deutlich geringer ausfallen als die mit der IC ermittelten Standardabweichungen.

In der Pyrolyseölprobe mit der erwarteten Fluorkonzentration von 1 mg/kg lieferten beide Detektionssysteme nach Aufschluss mit der ICprep übereinstimmende Resultate, jedoch höher als die vom unabhängigen Labor ermittelte Fluorkonzentration. Um systematische Fehler auszuschließen und die prinzipielle Eignung des Aufschlusses und der gewählten Detektionsmethoden für die Fluorbestimmung

nachzuweisen, wurden ausgewählte Pyrolyseölproben mit einer PFAS-Standardlösung, Perfluorhexansulfonsäure in Toluol, dotiert. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der PFAS-Standardlösung in den Originalproben wurden diese jeweils mit o-Xylol verdünnt und mit PFHxS in Toluol dotiert. Der Beitrag des PFAS-Standards zur Fluorkonzentration in den Proben betrug 6,3 mg/kg. Es wurde jeweils ein Probensatz der undotierten verdünnten Proben und ein Probensatz der dotierten verdünnten Proben gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Sowohl die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der verdünnten Proben mit dem Erwartungswert als auch die hohen Wiederfindungsraten für die Spikes im Bereich von 94% bis 101% der dotierten Proben bestätigen die Eignung des Aufschlussesystems ICprep und der gewählten Detektionsmethoden für die Fluorbestimmung in Pyrolyseöl.

Tabelle 3: Ergebnisse der Fluor-Bestimmung (Durchschnittswerte einer Dreifachbestimmung) mit verdünnten und dotierten Proben

Probenbezeichnung	$c_f$ [mg/kg] Erwartungswert nach Probenverdünnung und Dotierung	$c_f \pm SD$ [mg/kg] Aufschluss mit ICprep Detektion mit IC	Wiederfindung [%] der Spike-Konzent- ration	$c_f \pm SD$ [mg/kg] Aufschluss mit ICprep Detektion mit MAS am contraAA 800	Wiederfindung [%] der Spike-Konzent- ration
Pyrolyseöl 3	3,5	3,07 ± 0,04		3,60 ± 0,33	
Pyrolyseöl 3, dotiert	9,8	9,01 ± 0,15	94	9,70 ± 0,30	97
Pyrolyseöl 4	5,0	4,95 ± 0,03		5,32 ± 0,05	
Pyrolyseöl 4, dotiert	11,3	11,3 ± 0,2	101	11,4 ± 0,5	97
Pyrolyseöl 5	11,5	11,1 ± 0,1		11,7 ± 0,6	
Pyrolyseöl 5, dotiert	17,8	17,2 ± 1,1	97	17,7 ± 1,4	95

## Zusammenfassung

Mit Hilfe der ICprep ist der Aufschluss für die Fluorbestimmung in Pyrolyseöl einfach und schnell durchführbar. In Kombination mit einem Ionenchromatographen als separates Detektionssystem können jederzeit gleichwertige Ergebnisse zur CIC-Methode erzielt werden. Eine ebenfalls sehr gut geeignete Fluor-Detektionsmethode ist die MolekülabSORptions-spektrometrie (MAS), die mit einem geeigneten AAS-Gerät (z.B. contrAA 800 D) praktiziert werden kann. Neben gleichwertigen Ergebnissen bietet diese Technik weitere entscheidende Vorteile: höhere Empfindlichkeit und damit verbesserte Bestimmungsgrenzen sowie eine sehr hohe Analysengeschwindigkeit (etwa dreimal höher als bei der IC). Zusätzlich zur Fluorbestimmung mittels MAS kann das contrAA 800 wie die klassische AAS auch Metall- und Halbmetallkonzentrationen quantifizieren. Gerade bei geringerem Probenaufkommen, welches die Anschaffung eines preisintensiven gekoppelten CIC-Systems nicht rechtfertigt, kann ein eigenständiges pyrohydrolytisches Aufschlussssystem von Vorteil sein. Ein bereits im Labor vorhandenes AAS-Gerät vom Typ contrAA oder ein vorhandener Ionenchromatograph können dann jederzeit mit den aufgeschlossenen Proben (Absorberlösung) bestückt und hierdurch gegebenenfalls besser ausgelastet werden. Neben der ICprep kann der beschriebene Aufschluss auch mit einem AOX-Analysator multi X 2500 oder einem Elementaranalysator multi EA 5X00 durchgeführt werden, wenn diese mit einem entsprechenden Kit für die Pyrohydrolyse ausgerüstet werden. So können auch diese Analysatoren bei der Fluorbestimmung eingesetzt werden und ihre Auslastung damit gesteigert werden. Die ICprep kann außerdem mit einem Keramik-Verbrennungsrohr betrieben werden, was vor allem bei der Analyse von alkali- und erdalkalireichen Proben von Vorteil sein kann.



Abbildung 3: ICprep automatic



Abbildung 4: contrAA 800

## Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 4.1: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre - vollautomatisierte Lösung und Detektion

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
ICprep automatic	450-300.102	Flexibles System für den Probenaufschluss mittels pyrohydrolytischer Hochtemperaturverbrennung
multiWin Software	450-011.803	Steuersoftware
contrAA 800 D - HR-CS AAS	815-08002-2	Für die Flammen- und Graphitrohr-AAS sowie die Molekülabsorptionsspektrometrie (MAS)

Tabelle 4.2: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre - Aufrüstung eines multi X 2500 oder multi EA 5X00 Gerätes

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
Erweiterungskit ICprep basic	450-300.110	Kit zur Erweiterung eines multi X 2500 oder multi EA 5X00 zur Probenvorbereitung für feste, flüssige, EOF- und AOF-Proben nach pyrohydrolytischer Hochtemperaturverbrennung und Absorption und Sammlung der gebildeten Reaktionsgase für weitere Analyseschritte
Erweiterungskit ICprep automatic	450-300.111	Kit zur Erweiterung eines multi X 2500 oder multi EA 5X00 zur automatischen Probenvorbereitung für feste, flüssige, EOF- und AOF-Proben nach pyrohydrolytischer Hochtemperaturverbrennung und automatische Absorption und Sammlung der gebildeten Reaktionsgase für weitere Analyseschritte mittels Fraktionssammler
multiWin 5 Upgrade	450-011.804	Upgrade einer existierenden multiWin-Version, für die Nutzung der ICprep Funktion

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.

### Unternehmenshauptszitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG  
Konrad-Zuse-Straße 1  
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70 info@analytik-jena.com  
Fax +49 3641 77 9279 www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: BW  
de · 03/2026  
© Analytik Jena GmbH+Co. KG |  
Bilder ©: Adobe Firefly (S. 1), Analytik Jena