

ChromChat

Come on baby, light my fire!

Bestimmung des Halogen- und Schwefelgehalts
in komplexen organischen Matrices

Dr. Christian Emmenegger, Dr. Andrea Wille und
Dr. Alfred Steinbach,
Metrohm AG, IC Competence Center,
Herisau/Schweiz

Die automatisierte Kombination aus Pyrolyse und nachfolgender Ionenchromatografie (Combustion IC) erlaubt den parallelen Nachweis von Halogenen und Schwefel in sämtlichen brennbaren festen und flüssigen Matrices.

Die Methode besticht durch eine hervorragende Präzision und Richtigkeit sowie einen hohen Probendurchsatz. Durch Einleiten der gasförmigen Verbrennungsprodukte in eine Absorptionslösung lassen sich Nachweisgrenzen im unteren ppm-Bereich erzielen. Die Methode wird am Beispiel eines zertifizierten Polymerstandards, einer S-Benzylthiuroniumchloridprobe, einer PVC-Kabelisolierung sowie diverser Kraftstoffe erläutert.

Die Bestimmung des Halogen- und Schwefelgehalts in komplexen Matrices ist eine große Herausforderung für die Analytik, ganz gleich, ob es sich nun um die Überprüfung des Halogengehalts in elektrischen und elektronischen Geräten – zum Beispiel gemäß IEC 61249-2-21, IEC 60502-1 sowie DIN EN 62321-3-2 – oder die Bestimmung des Schwefelgehalts in Kraftstoffen nach DIN EN 228 handelt. Speziell die Probenvorbereitung der zu analysierenden Bauteile, Polymere oder Kraftstoffe ist anspruchsvoll und meist mit aufwändigen und fehleranfälligen Aufschlussverfahren verbunden.

Eine automatisierte Gerätekombination aus Pyrolyse (Verbrennungsaufschluss) und nachfolgender Ionenchromatografie (IC) ermöglicht die zuverlässige und rasche Analyse der Halogen- und Schwefelverbindungen in allen brennbaren flüssigen oder festen Matrices.

Das Prinzip

Der Probenwechsler übernimmt das Einführen der in einem Quarzschiffchen gelagerten Probe in den Pyrolyseofen, in dem der Verbrennungsaufschluss bei bis zu 1200 °C erfolgt. Dabei werden Organohalogenverbindungen in Halogenwasserstoff und elementare Halogene und Organoschwefelverbindungen in Schwefeldioxid umgewandelt, anschließend in eine oxidierende Absorptionslösung geleitet und mithilfe der nachfolgenden IC als Halogenid und Sulfat detektiert (Abb. 1). Während das Chromatogramm aufgezeichnet wird, läuft parallel bereits der Aufschluss der nächsten Probe. Dabei steuert die Software MagIC Net™ den gesamten Analysenablauf und berechnet automatisch den Halogen- und Schwefelmassenanteil der jeweiligen Proben. Tabelle 1 enthält die Auflistung der Pyrolyse- und Chromatografieparameter für die beschriebenen Bestimmungen.

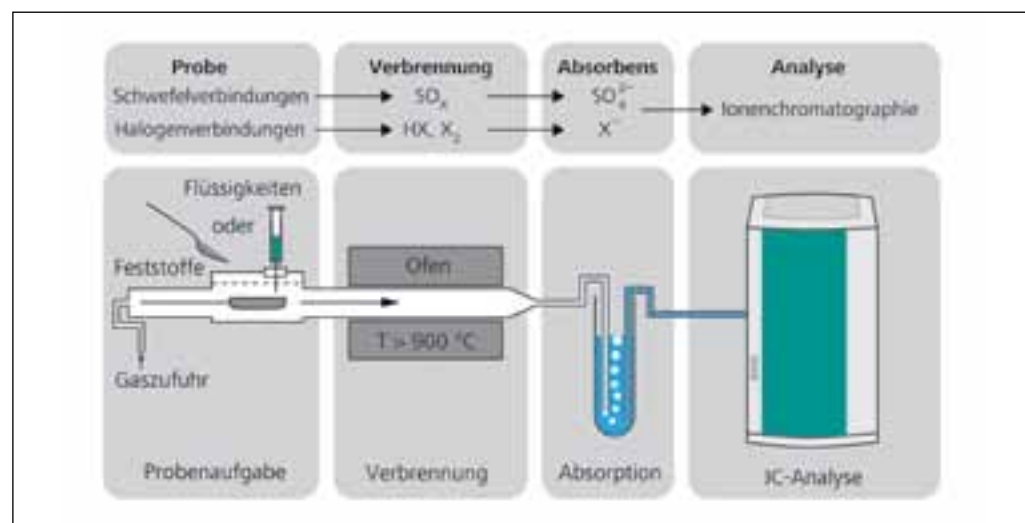


Abb. 1 Das Prinzip der Combustion IC mit Probenaufgabe, Verbrennung, Gasabsorption und Inlinetransfer der Absorptionslösung zum Ionenchromatografen

Tab. 1

Parameter für die Halogen- und Schwefelbestimmung in diversen Matrices mittels Combustion IC. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die Analyse der PVC-Stromkabelisolierungen

| | | | |
|-------------------------------|--|--|--|
| Säule: | Metrosep A Supp 5–150/4.0 (Metrosep A Supp 4–250/4.0) | Absorptionslösung (AS): | 30 mg/l H ₂ O ₂ 1 (10) mg/l PO ₄ ³⁻ |
| Säulen- temperatur | 30 °C | Volumen der Absorptions- lösung: | ERM-EC681k ^{**} : 7 ml S-BTC ^{***} : 5 ml PVC-Kabel: 5 ml Kraftstoffe: 3 ml |
| Eluent | 3,2 (1,7) mmol/l Natriumcarbonat 1,0 (1,8) mmol/l Natriumhydrogencarbonat | Fluss: | Ar/O ₂ : 200 ml/min O ₂ : 450 ml/min |
| Fluss | 0,7 (1,0) ml/min | | Ar WS-100 ^{****} : 150 ml/min |
| Probenvolumen | 100 (10) µl | Temperatur: | Eingang: 900 °C Ausgang: 1000 °C |

*interner Standard, **zertifizierter Polymerstandard, ***S-Benzylthiuroniumchlorid, ****Wasserversorgungseinheit

1/3 Anz

ChromChat

1/3 Anz

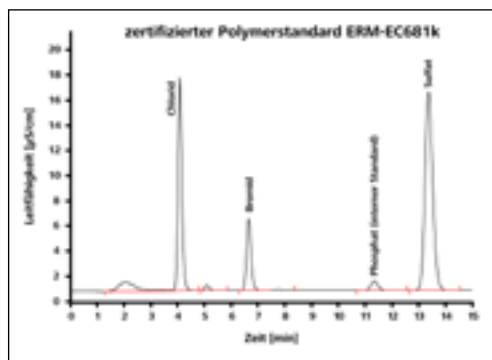


Abb. 2 Halogen- und Schwefelbestimmung im zertifizierten Polymerstandards ERM-EC681k

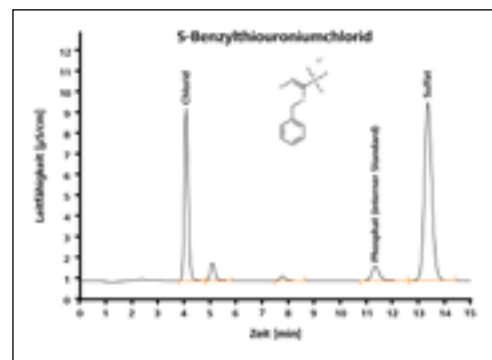


Abb. 3 Chlor- und Schwefelbestimmung in einer S-Benzylthiuroniumchloridprobe

Standardlösungen, Gase und Eluenten

Alle in dieser Arbeit verwendeten Reagenzien waren hochrein (puriss. p.a.). Sauerstoff und Argon stammten von Pangas (Dagmersellen, Schweiz) und hatten eine Reinheit von mehr als 99,999 beziehungsweise 99,996 % (v/v). Sämtliche Lösungen wurden mit Reinstwasser mit einem spezifischen Widerstand von mehr als 18 M-cm hergestellt. Der zertifizierte Polymerstandard ERM-EC681k wurde vom Institut für Europäische Referenzmaterialien (ERM) in Geel, Belgien, S-Benzylthiuroniumchlorid von Merck Schuchardt OHG in Hohenbrunn, Deutschland bezogen. Die PVC-haltigen Stromkabelisolierungen sind herkömmlichen Stromversorgungskabeln entnommen. Die Kraftstoffproben stammten aus verschiedenen Tankstellen in der Schweiz.

Bestimmungen des Halogen- und Schwefelgehalts

a in einem zertifizierten Polymerstandard

Bei dem zertifizierten Polymerstandard ERM-EC681k handelt es sich um ein mit bekannten Chlor-, Brom- und Schwefelgehalten angereichertes Polyethylengranulat niedriger Dichte (Tab. 2). Der Standard

Tab. 2

Zertifizierter und mittels Combustion IC bestimmter Chlor-, Brom- und Schwefelgehalt des Polymerstandards ERM-EC681k

| | ERM-EC681k-Standard | Combustion IC | | |
|-----------------|-------------------------------|----------------|---------|------------------------|
| | Zertifizierter Gehalt [mg/kg] | Gehalt [mg/kg] | RSD [%] | Wiederfindungsrate [%] |
| Chlor | 800.0 ± 50 | 800.3 | 0.6 | 100.0 |
| Brom | 770.0 ± 40 | 742.1 | 0.9 | 96.4 |
| Schwefel | 630.0 ± 40 | 648.4 | 0.8 | 102.9 |

dient der Bestimmung der Wiederfindungsraten und somit zur Überprüfung der Präzision und Richtigkeit der mittels Combustion IC bestimmten Ergebnisse.

Der experimentell ermittelte Chlor-, Brom- und Schwefelgehalt des Polymerstandards stimmen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit dem Gehalt des zertifizierten Standards überein. Wiederfindungsraten zwischen 96 und 103 % belegen zum einen die komplette Pyrolyse der Polymermatrix und zum anderen die in der Absorptionslösung stattfindende quantitative Überführung der gasförmigen Halogen- und Schwefelverbrennungsprodukte in Halogenide und Sulfat.

b in S-Benzylthiuroniumchlorid

Eine bekannte Menge S-Benzylthiuroniumchlorid wurden automatisch verbrannt und der Chlor- und Schwefelgehalt bestimmt. Wiederfindungsraten zwischen 97 und 101 % belegen die Anwendbarkeit des Pyrolyseverfahrens für die untersuchte aromatische Verbindung.

c in PVC-haltigen Stromkabelisolierungen

Nach den Metallen bilden Kunststoffe in Elektro- und Elektronikgeräten die zweitstärkste Materialfraktion. Insbesondere der Einsatz von halogenhaltigen Kabeln wie

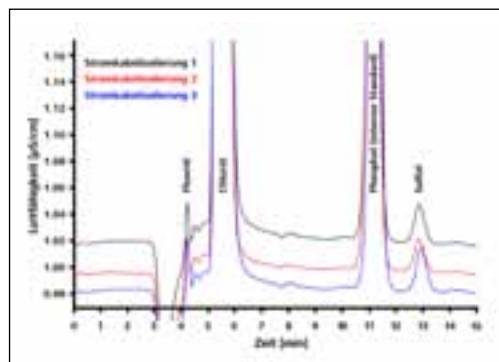


Abb. 4 Halogen- und Schwefelbestimmung in drei PVC-haltigen Stromkabelisierungen

das günstige und leicht zu verarbeitende Polyvinylchlorid (PVC) sind überaus kritisch. Die Gefahr der Freisetzung von größeren Mengen an toxischen chlorhaltigen Dioxinen und Furanen sowie korrosiver Salzsäure bei PVC-Kabelbränden haben dazu geführt, dass zunehmend halogenfreie Kunststoffe als Stromkabelisolierung verwendet werden. Die Überprüfung des Halogengehalts ist in Abbildung 4 am Beispiel von drei PVC-haltigen Stromkabelisierungen demonstriert. Neben hohen Gehalten von bis zu 25 % Chlorid wurden geringe Mengen an Fluorid (< 30 mg/l) und Sulfat (< 75 mg/l) bestimmt; Bromid wurde dagegen nicht detektiert.

d in verschiedenen Kraftstoffen

Schwefel kann in Kraftstoffen sowohl in anorganischer als auch organisch gebundener Form vorliegen. Während der anorganische Anteil durch auskristallisierende

Sulfatsalze die Motorleistung beeinträchtigt, bilden schwefelhaltige Brennstoffe bei der Verbrennung (Ab-)Gase, welche die Umwelt schädigen. Des Weiteren vergiften hohe Schwefelgehalte in Kraftstoffen die in Fahrzeugen eingesetzten Speicherkatalysatoren und beeinträchtigen die Zündwilligkeit und Lagerstabilität des Kraftstoffs. Zudem fördern hohe Schwefelgehalte die Korrosion in kraftstoffführenden Fahrzeugteilen. Mittels Inlinedialyse oder Inlineextraktion lässt sich der anorganische Sulfatanteil quantifizieren. Dagegen erfasst die Combustion IC die Bestimmung des organischen Schwefelgehalts.

Der Chlorgehalt in allen untersuchten Kraftstoffen liegt zwischen 4 und 8 mg/L (Abb. 5, Tab. 4). Während der als Sulfat bestimmte Schwefelgehalt der drei vorwiegend mineralischen Kraftstoffe um die 10 mg/kg beträgt, ergibt sich für die aus Rapsöl hergestellte Biodieselprobe eine geringere Sulfatkonzentration von 3,8 mg/kg. Die Ergebnisse bestätigen den geringeren Schwefelgehalt in aus Pflanzenöl hergestelltem Biodiesel.

Ein weiterer großer Vorteil der Combustion IC liegt in der Möglichkeit begründet, Verbrennungsgase mehrerer Pyrolysezyklen in einer einzigen Absorptionslösung aufzufangen und dank der guten Korrelation zwischen Ionenkonzentration und Verbrennungszyklus auf den ursprünglichen Gehalt zurückzurechnen. Dies ermöglicht Nachweisgrenzen im sub-ppm-Bereich. Abbildung 6 zeigt die hervorragende Korrelation zwischen den in der Absorptions-

1/3 Anz

Tab. 3

Theoretischer und mittels Combustion IC bestimmter Chlor- und Schwefelgehalt des S-Benzylthiuroniumchlorids

| | Chlor (= 17,5 %)* | | | Schwefel (= 15,8 %)* | | |
|----------------|-------------------|---------|------------------------|----------------------|---------|------------------------|
| | Gehalt** [%] | RSD [%] | Wiederfindungsrate [%] | Gehaltb [%] | RSD [%] | Wiederfindungsrate [%] |
| Probe 1 | 17,1 | 2,3 | 97,7 | 15,3 | 2,5 | 97,0 |
| Probe 2 | 17,4 | 0,7 | 99,5 | 15,7 | 0,6 | 99,1 |
| Probe 3 | 17,7 | 0,6 | 100,9 | 15,9 | 0,6 | 100,5 |

*Aus der Summenformel berechneter Chlor- und Schwefelgehalt des S-Benzylthiuroniumchlorids

**Mittelwert aus fünf Bestimmungen

Tab. 4

Durch Combustion IC bestimmter Chlor- und Schwefelgehalt in verschiedenen Kraftstoffen

| | Bleifreies Benzin 95 | | Diesel | | Biodieselmischung B5 | | Biodiesel B100 | |
|-----------------------|----------------------|----------|--------|----------|----------------------|----------|----------------|----------|
| | Chlor | Schwefel | Chlor | Schwefel | Chlor | Schwefel | Chlor | Schwefel |
| Gehalt [mg/kg] | 7,9 | 10,8 | 4,5 | 9,1 | 5,0 | 10,4 | 4,9 | 3,8 |
| RSD [%] | 2,3 | 1,0 | 1,3 | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 3,1 | 1,5 |

ChromChat

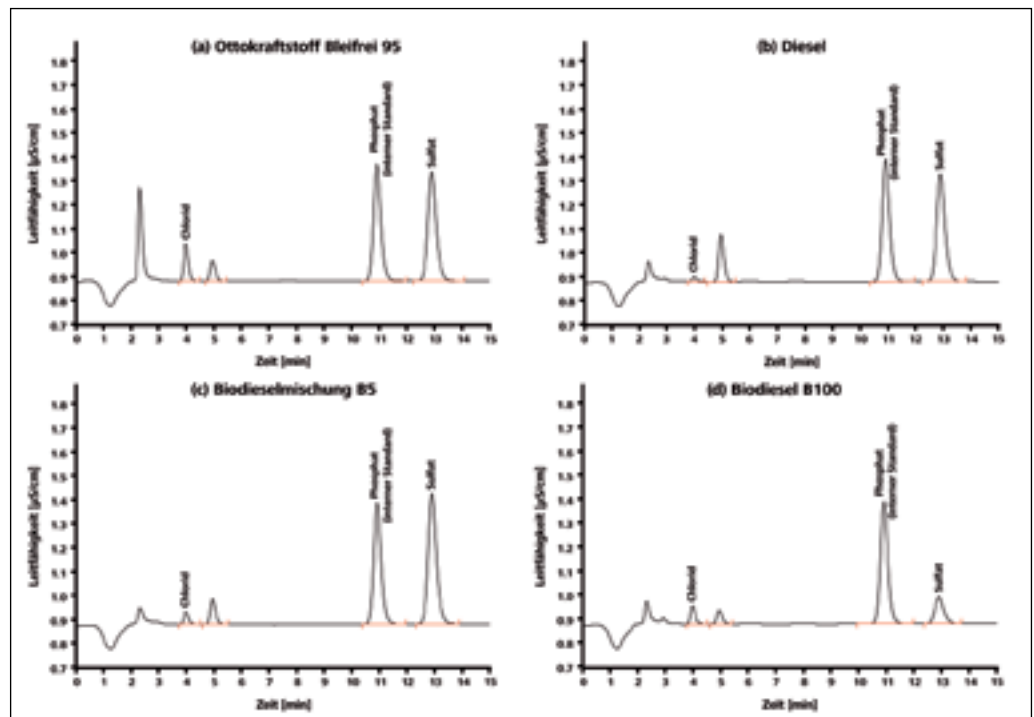


Abb. 5 Chlor- und Schwefelbestimmung in verschiedenen Kraftstoffproben: (a) Ottokraftstoff bleifrei 95 (b) Diesel (c) Biodieselmischung B5 und (d) Biodiesel B100

1/3 Anz

lösung bestimmten Chlorid- und Sulfatkonzentrationen und der Anzahl der Pyrolysezyklen.

Fazit

Das vorgestellte Combustion-IC-System erlaubt den vollautomatischen Nachweis organischer Halogen- und Schwefelverbindungen in sämtlichen festen und flüssigen brennbaren Proben. Nach der vollständigen Pyrolyse der Probenmatrix werden die halogen- und schwefelhaltigen Verbrennungsprodukte in einer oxidierenden Absorptionslösung aufgefangen und in der nachfolgenden ionenchromatografischen Trennung als Halogenide und Sulfat bestimmt. Die hervorragenden Nachweisgrenzen im unteren ppm-Bereich, die nahezu quantitativen Wiederfindungsraten und der durch die synchron verlaufende Pyrolyse und Trennung garantierte hohe Probendurchsatz machen die Combustion IC zur unverzichtbaren Methode in der Qualitätskontrolle. Jenseits der vorgestellten Analysen von Polymeren, Kraftstoffen und Stromkabelisolierungen eignet sich die Combustion IC auch für Proben aus dem Pharmaka-, Kraftwerks-, Umwelt- und Lebensmittelbereich.

→ ast@metrohm.com

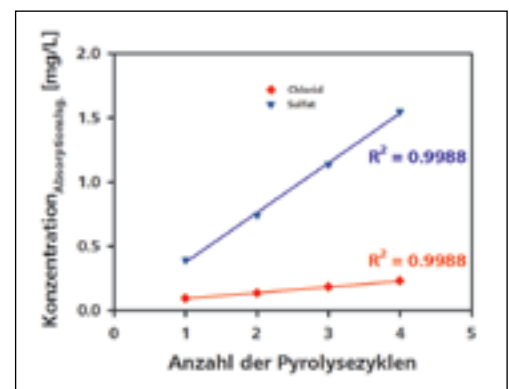


Abb. 6 Korrelation zwischen der in der Absorptionslösung der pyrolysierten Ottokraftstoff-Bleifrei-95-Probe bestimmten Chlorid- und Sulfatkonzentration und der Anzahl der durchgeführten Pyrolysezyklen.

Literatur

- [1] ASTM D 7359-08, Standard test method for total fluorine, chlorine and sulphur in aromatic hydrocarbons and their mixtures by oxidative pyrohydrolytic combustion followed by ion chromatography detection (combustion ion chromatography-CIC).
- [2] E.M.M. Flores, M.F. Mesko, D.P. Moraes, J.S.F. Pereira, P.A. Mello, J.S. Barin and G. Knapp, Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique, *Analytical Chemistry* 80, 1865-1870 (2008).
- [3] G. Bogenschütz and T. Kolb, Ion chromatographic determinations of anions, cations and organic acids in biofuels, downloadable under <http://www.metrohm.com/com/Applications> (search for 8.000.6011EN).