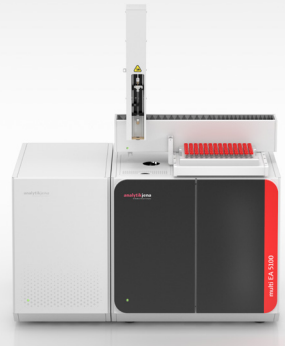

Herausforderung

Schnelle, nachweisstarke und sichere Bestimmung von Chlorspurengehalten in hochreinen aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Mischungen

Lösung

Optimierte vertikale Verbrennung, Gasreinigung durch Auto-Protection-System zur effektiven Vermeidung von Kondensationsverlusten

Standard-Testmethode zur Bestimmung von organisch-gebundenem Chlor in aromatischen Kohlenwasserstoffen und verwandten Chemikalien mittels Mikrocoulometrie nach ASTM D5808

Einleitung

Flüssige Kohlenwasserstoffe spielen als Rohstoffe, Zwischenprodukte oder hochreine Endprodukte in vielen Industriezweigen (z.B. in Raffinerien, chemische Industrie, Polymerproduktion) eine bedeutende Rolle. Unabhängig von ihrer Herkunft und weiteren Verwendung haben sie alle eine Gemeinsamkeit, sie müssen frei von unerwünschten Chlorverbindungen sein (c < 100 µg/l). Falls diese vorhanden sind, können sie Anlagen, z.B. Hydrotreater, Katalysatorbetten, Rohrleitungen oder Tanklager, durch Bildung von korrosiver Salzsäure aus Hydrolyseprozessen oder andere chemische Reaktionen schädigen. Chlorverbindungen, egal ob organischen oder anorganischen Ursprungs, beeinträchtigen den Produktionsprozess und die Qualität der Endprodukte durch Bildung von unerwünschten Nebenprodukten und Katalysatorvergiftungen. Da dies bereits in kleinsten Spuren geschieht, sind die maximalen Chlorgehalte für Prozessströme und Endprodukte durch verschiedene Vorschriften definiert. Ihre Einhaltung erfordert eine engmaschige Kontrolle, die nur mit Hilfe schneller, nachweisstarker Analysetechnik realisiert werden kann.

Die effektivste Methode hierfür ist die Hochtemperaturverbrennung in Kombination mit der coulometrischen Titration. Der multi EA 5100 ist ein Analysensystem, das speziell für diese anspruchsvolle Aufgabe optimiert wurde. Mit seinem Auto-Protection-System und HiPerSens Detektionstechnik ermöglicht er die Bestimmung von Chlorspuren bis hin zu 50 µg/l.

analytikjena
An Endress+Hauser Company

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

3 aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Gemische (Isooktan, Xylol und Naphtha) wurden untersucht.

- Isooktan (C_8H_{18}), Suprasolv®, GR für die Gaschromatographie (Merck Art.-No.: 1.15440.1000)
- 2,4,6-Trichlorphenol ($C_6H_3Cl_{3O}$), GR zur Synthese (Merck Art.-No.: 8.18469.0100)
- Kits mit Kalibrier- und Testlösungen für die Cl-Bestimmung (Analytik Jena, Art.-No.: 402-889.071, 402-889.166)

Probenvorbereitung

Die untersuchten Proben sind leichtflüchtig, niederviskos und enthalten Chlor im Ultraspurenbereich. Sie wurden, ohne Vorbehandlung, direkt analysiert.

Kalibrierung

In Vorbereitung auf die Analysen wurde das System mit Chlor-Standardlösungen auf Basis von 2,4,6-Trichlorphenol in Isooktan durchgeführt. In Abbildung 1 ist eine für den Ultraspurenbereich typische Kalibrierkurve mit den dazugehörigen Leistungsparametern dargestellt. Die Kalibrierung wurde mit verschieden konzentrierten Standards überprüft.

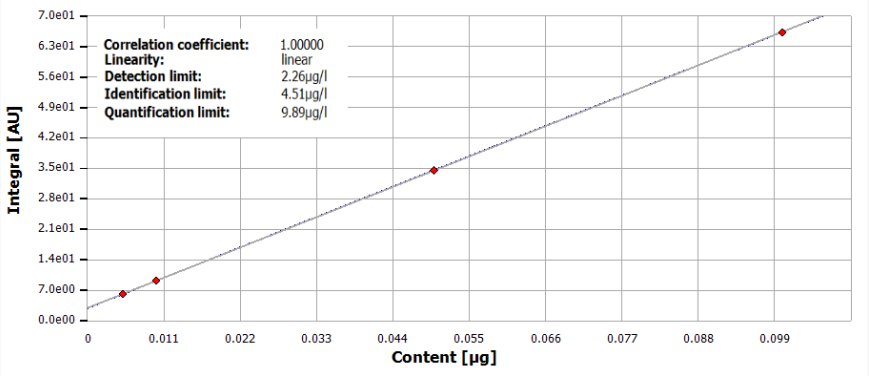

Abb. 1: Cl-Kalibrierung für den Utra-Spurenbereich inkl. Statistik

Gerätetechnik

Alle Messungen wurden mit einem multi EA 5100, der mit coulometrischem Cl-Detektor ausgestattet ist, im vertikalen Betriebsmodus durchgeführt. Die Proben und die Standardlösungen wurden direkt in die Verdampfungszone des Quarzglas-Verbrennungsrohrs dosiert. Dieser Vorgang erfolgte vollautomatisch mit Hilfe des Multi-Matrix-Samplers MMS.
Der zweiphasige Verbrennungsprozess läuft bei Temperaturen von bis zu 1.050 °C ab. In der ersten Prozessphase erfolgt die Verdampfung der flüchtigen Probenbestandteile in einem Inertgasstrom, gefolgt von der Verbrennung der gebildeten gasförmigen Produkte in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. In der zweiten Phase werden die schwereren, nichtflüchtigen Probenbestandteile und gebildeten Pyrolyseprodukte in reinem Sauerstoff quantitativ umgesetzt.
Damit sind die besten Voraussetzungen für eine reproduzierbare und schnelle Ultraspurenanalyse gegeben. Das Auto-Protection-System (Partikel- und Aerosolfalle) in Kombination mit beheizten Transferleitungen garantiert höchste Betriebssicherheit und einen verlustfreien Transfer des bei der Verbrennung gebildeten Chlorwasserstoff-Gases in die Messzelle. Der multi EA 5100 ermöglicht eine Nachweisgrenze von 50 µg/l Cl.

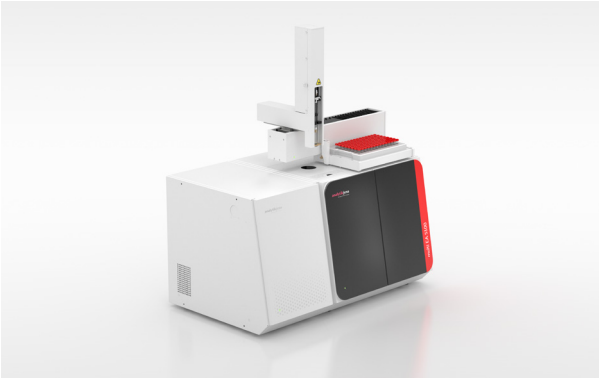

Abb. 2: multi EA 5100 mit MMS im vertikalen Betriebsmodus

Methodenparameter

Die Methode ASTM D5808 aus der Methodenbibliothek der multiWin-Software kam für alle Analysen zum Einsatz. In den folgenden Tabellen sind die Parametereinstellungen für den Verbrennungsprozess, die Probenaufgabe und die Datenauswertung zusammengefasst.

Tabelle 1: Prozessparameter multi EA 5100

Parameter	Einstellung
Betriebsmodus	vertikal
Ofentemperatur	1.050 °C
Nachverbrennung	60 s
Ar-Fluß (erste Phase)	100 ml/min
O_2-Fluß (Verbrennung)	200 ml/min
O_2-Fluß (Nachverbrennung)	100 ml/min
Probennahme	2 µl/s
Probenvolumen	100 µl
Dosiergeschwindigkeit	0,5 µl/s

Tabelle 2: Detektionsparameter Cl

Parameter	Einstellung
Max. Titrationszeit	600 s
Threshold Wert	300 cts
Max. Drift	100 cts/s
Zelltemperatur	23 °C
Titrationsverzögerung	30 s
Threshold	25 cts

Ergebnisse und Diskussion

Die untersuchten Proben sind hochreine Kohlenwasserstoffe aus Raffinerieanwendungen und der chemischen Industrie. Die in Tabelle 3 zusammengefassten Ergebnisse sind Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen von Proben und Teststandards.

Tabelle 3: Ergebnisse der Gesamtchlorbestimmung

Probe	TCl	SD
Isooktan	47,5 µg/l	± 0,33 µg/l
Naphtha	1,40 mg/l	± 0,02 mg/l
Xylol	29,9 µg/l	± 1,03 µg/l
Standardlösung, 100 µg/l Cl	101 µg/l	± 3,82 µg/l
Standardlösung, 1,00 mg/l Cl	0,99 mg/l	± 0,01 mg/l

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

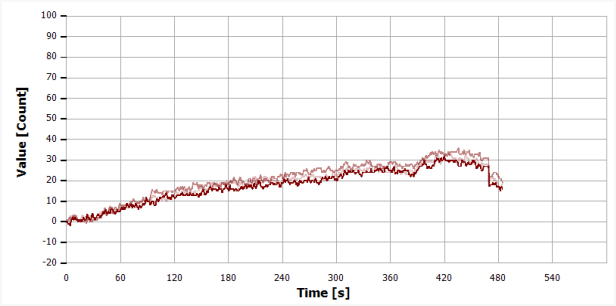

Abb. 3: Messkurve - Xylol

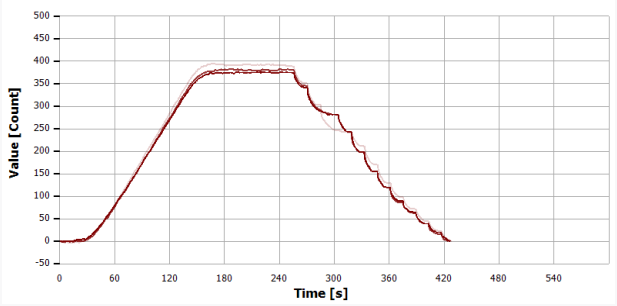

Abb. 4: Messkurve - Naphtha

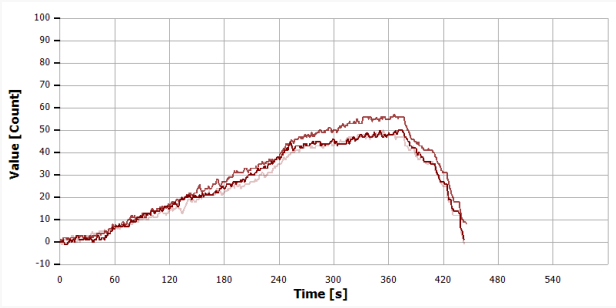

Abb. 5: Messkurve – Standardlösung 100 µg/l Cl

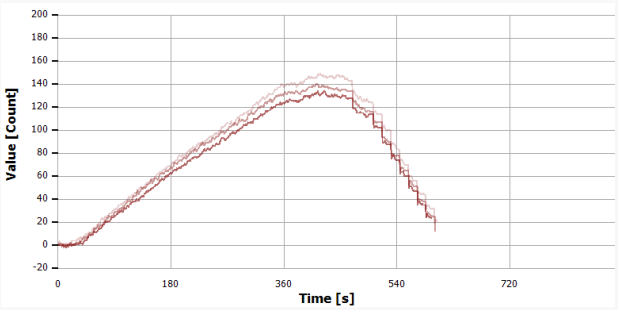

Abb. 6: Messkurve - Standardlösung 1 mg/l Cl

Dank optimaler Prozessbedingungen sind Injektionsvolumina von 100 µl pro Wiederholmessung, ausreichend, um verlässliche Ergebnisse zu erzielen. Dies wirkt sich sehr positiv auf den Probendurchsatz aus. Zeitaufwändige Strategien wie die merkliche Erhöhung von Probenvolumina oder zusätzliche Anreicherungsschritte sind überflüssig.
Die erhaltenen Analysenergebnisse und deren Reproduzierbarkeit zeigen die hohe Qualität der Probenverbrennung. Die einwandfreie Funktion des Analysensystems wurde durch die Messung von Standardmaterialien mit bekannten Chlorgehalten bestätigt (siehe Tabelle 3).

Schlußfolgerung

Der multi EA 5100 ist für die Bestimmung von Chlorgehalten im Ultra-Spurenbereich sehr gut geeignet. Der Detektor mit seiner einzigartigen HiPerSens-Technologie erlaubt einen Messbereich von bis zu 100.000 mg/l, bis zur unteren Nachweisgrenze von nur 50 µg/l Chlor.

Der optimale Probenaufschluss, das effiziente Auto-Protection-System und die leistungsstarke Messgastrocknung garantieren eine hervorragende Reproduzierbarkeit, unabhängig von der Chlorkonzentration, den Aufschlusseigenschaften und der Zusammensetzung der analysierten Probenmatrix. Ein hoher Probendurchsatz kann leicht, durch den Einsatz des MMS-Flüssigprobengebers, erreicht werden. Für geringere Durchsatzanforderungen kann alternativ ein Autoinjector eingesetzt werden.

Bei Bedarf ist eine Erweiterung des Analysators mittels optionaler Erweiterungsmodule für die Detektion und Probenaufgabe für die Schwefel-, Stickstoff- und Kohlenstoffbestimmung in Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen möglich.

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.

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

Telefon +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.1 | Autor: AnGr
de · 06/2024
© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: Shutterstock/Matej Kastelic