



Herausforderung

Die Hochtemperatur-TOC-Analyse in Proben mit hohem Salzgehalt im Hinblick auf Matrixtoleranz und Langlebigkeit von Verbrauchsmaterialien

Lösung

Der Hochtemperatur-TOC-Analysator multi N/C 3300 in Kombination mit einem Salz-Kit ermöglicht die Routineanalytik in stark salzhaltigen Proben mit deutlich reduziertem Wartungsaufwand

Zielpublikum

Entsorgungsanlagenbetreiber, Lebensmittelindustrie, Streusalzhersteller, Auftragslabore

TOC-Bestimmung in Sole-Proben aus der Erdöl-Entsorgung

Einleitung

Rohöl enthält immer Salz, entweder gelöst in Wassertröpfchen oder in Form von kristallinem Salz. Da sich Salze während der Verarbeitung des Rohöls ansammeln und somit Korrosionsprozesse beschleunigen oder die Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit herabsetzen können, wird Rohöl vor der Raffination einem Entsalzungsprozess unterzogen. Als Nebenprodukt dieses Prozesses entsteht Wasser mit hohen Salzkonzentrationen von bis zu 26 %, meist als NaCl (kleinere Mengen CaCl_2 und MgCl_2), die sogenannte Sole. Sole, als Produkt der petrochemischen Industrie, ist ein Ausgangsstoff in anderen Industrien, z.B. als Kühlmittel/Gefrierhilfsmittel in der Lebensmittelindustrie oder bei Enteisungsprozessen. Eines der Qualitätskriterien für die Weiterverwendung von Sole ist ihr TOC-Gehalt. Die Analyse der Sole auf den TOC-Gehalt ist eine wichtige, aber anspruchsvolle Aufgabe. Sowohl die Quarzkomponenten des TOC-Analysators als auch der Platinkatalysator sind dem zerstörerischen Einfluss dieser

stark salzbelasteten Wasserproben ausgesetzt. Die gängige TOC-Analysentechnik nutzt einen Oxidationsprozess bei 800 °C und darüber. Bei dieser Temperatur schmilzt NaCl. Salzablagerungen im Inneren des Verbrennungsrohrs führen zu einer Entglasung des Quarzes, einem schnellen Verbrauch des Platinkatalysators und zu Blockaden des Trägergasflusses, was hohe Wartungskosten verursacht. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, kann die Verwendung eines so genannten Salzkits die Standzeit der am meisten betroffenen Teile des Analysators deutlich erhöhen. Das Salzkit besteht aus einem optimierten Verbrennungsrohr einschließlich eines speziellen Ofenkopfes inklusive Injektionsnadel sowie einer speziellen Katalysatorfüllung und einer Salzfalle. In Kombination mit einer niedrigeren Verbrennungstemperatur liefert das Salzkit nachweislich zuverlässige Analyseergebnisse, verbessert die Langzeitstabilität und reduziert den Wartungsaufwand deutlich.

Material und Methoden

Die TOC-Bestimmung wurde mit der NPOC-Methode am multi N/C 3300 durchgeführt. Die NPOC-Methode (nicht austreibbarer organischer Kohlenstoff) wird bevorzugt eingesetzt, wenn keine flüchtigen oder austreibbaren organischen Verbindungen in der Probe zu erwarten sind. Bei der NPOC-Bestimmung werden die Proben zunächst manuell oder automatisch mit einem Autosampler angesäuert und dann mit einem Hilfsgas gespült. Durch dieses Verfahren wird der TIC (gesamter anorganischer Kohlenstoff in Form von Karbonaten/Hydrogenkarbonaten) aus den Proben entfernt. Die Vollständigkeit der TIC-Entfernung kann automatisch überprüft werden, indem die TIC-Kontrollmessung in einer NPOC-Methode aktiviert wird. Die Probe wird nach der TIC-Entfernung direkt in das Verbrennungsrohr des Salzkits injiziert, das mit Katalysator und einer speziellen Salzfall gefüllt ist. Die in der Probe verbliebenen organischen Verbindungen werden dort bei hohen Temperaturen vollständig oxidiert, und das dabei gebildete Kohlendioxid wird dem FR-NDIR-Detektor (Focus Radiation Non-Dispersive Infrared) zugeführt. Für die automatisierte TOC-Bestimmung wurde der Probenehmer AS vario in Kombination mit einem Tablett für 72 Proben zu je 40 ml verwendet.

Proben und Reagenzien

- 2 Sole-Proben
- 2 mol/l HCl zum Ansäuern der Proben und Standards
- Stammlösung 1000 mg/l TOC (Kaliumhydrogenphthalat in Reinstwasser) zur Herstellung der Kalibrierlösungen und zur Aufstockung der synthetischen Sole
- Kalibrierstandardlösungen mit Konzentrationen von 0,5 mg/l bis 10 mg/l TOC (Kaliumhydrogenphthalat in Reinstwasser)
- Synthetische Sole (140 g/l Natriumchlorid in Reinstwasser)

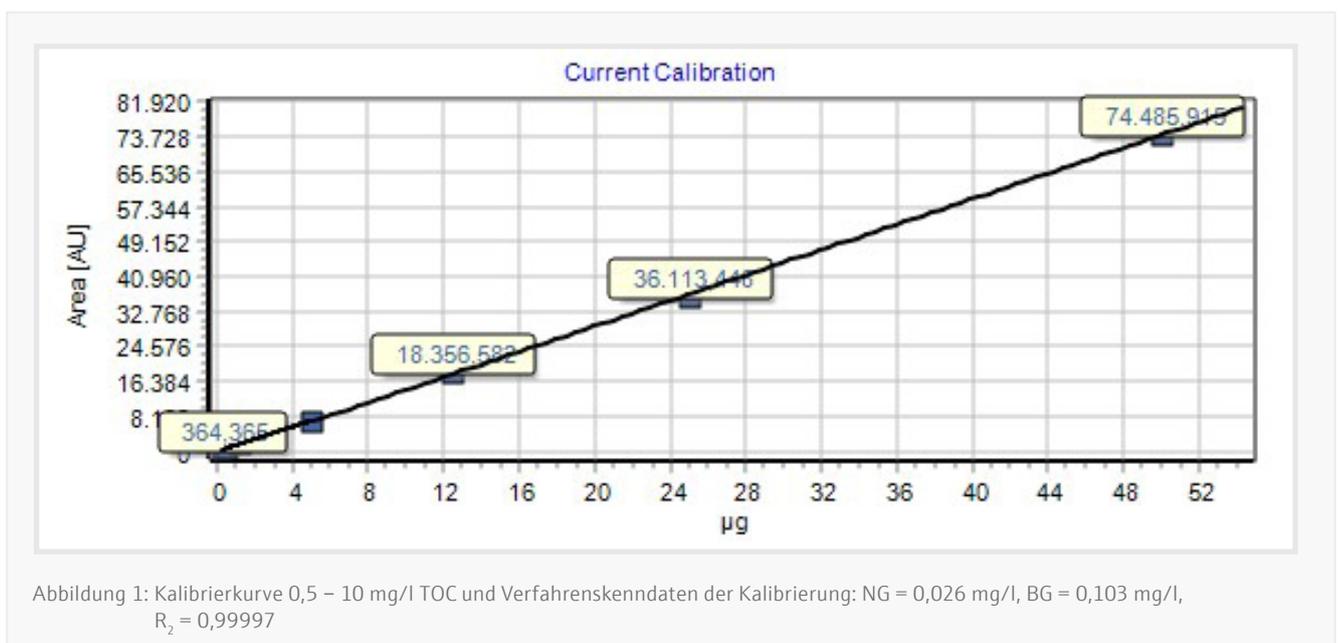
Probenvorbereitung

Die beiden Sole-Proben wurden bis zu ihrer Messung bei ca. 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Nach entsprechender Erwärmung auf Raumtemperatur wurden die Proben im Verhältnis 1:10 mit Reinstwasser verdünnt, in 40 ml Probengläschen abgefüllt und auf dem Tablett des Probenehmers platziert. Die Ansäuerung der Proben

erfolgte während des Verdünnungsschritts. Dazu wurden 10 ml Originalprobe mit 0,5 ml 2 mol/l HCl versetzt und mit Reinstwasser auf 100 ml aufgefüllt. Bei einer hohen Anzahl an Proben wird das automatische Verdünnen und Ansäuern mit Hilfe des Probenehmers AS vario empfohlen. Um die Langzeitstabilität des Analysators für Proben mit hoher Salzfracht zu testen, wurde die synthetische Sole ebenfalls 1:10 verdünnt, angesäuert und mit 2 ml der TOC-Stammlösung aufgestockt. Die TOC-Konzentration in dieser Lösung betrug 2 mg/l.

Kalibrierung

Der multi N/C 3300 wurde für die NPOC-Messung im Bereich von 0,5 bis 10 mg/l C mit Standardlösungen (Kaliumhydrogenphthalat in Reinstwasser) kalibriert. Es wurde eine Mehrpunktkalibrierung verwendet. Die Kalibrierkurve und ihre Kenndaten sind in Abbildung 1 dargestellt.



Geräte- und Methodenparameter

Tabelle 1: Geräte- und Methodeneinstellungen für die Sole-Proben

Parameter	Einstellung am multi N/C 3300
Verfahren	NPOC mit TIC-Kontrolle
Aufschlussmethode	Hochtemperaturverbrennung mit Platin-Katalysator
Aufschlusstemperatur	680 °C
Trärgas	Synthetische Luft (CO ₂ - und Kohlenwasserstoff-frei)
Anzahl der Wiederholmessungen pro Gefäß	min. 3, max. 4
Autosampler, Tablett und Gefäßgrößen	AS vario, Tablett mit 72 Positionen, 40 ml Probengefäße
Anzahl der Spülzyklen mit Probe vor der 1. Injektion	3
Anzahl der Rückspülzyklen mit Reinstwasser	0
Proben-Injektionsvolumen	500 µl
NPOC-Ausblaszeit	180 s

Diese Einstellungen wurden für die Messung der beiden Soleproben verwendet.

Da die aufgestockte synthetische Sole verwendet wurde, um die Langzeitstabilität der Messwerte und spezifischer Komponenten des Analysegeräts zu demonstrieren, wurden die Methodeneinstellungen angepasst wie in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Methodeneinstellungen für die aufgestockte synthetische Sole (2 mg/l TOC)

Parameter	Einstellung am multi N/C 3300
Anzahl der Wiederholmessungen pro Gefäß	min. 10, max. 10
Anzahl der Spülzyklen mit Probe vor der 1. Injektion	1

Ergebnisse und Diskussion

Die beiden Sole-Proben aus der Erdöl-Entsalzungsanlage wurden jeweils dreifach aus einem Probegefäß gemessen. Die mit TOC aufgestockte synthetische Sole wurde in einem Langzeitversuch 1000 mal injiziert und analysiert. Vorher wurde der Blindwert der synthetischen Sole (ohne TOC-Aufstockung) bestimmt, um den Anteil des TOC zu ermitteln, den die Salzlösung einbringt. Dieser Blindwert wurde als sogenannter Eluat-Blindwert in der Software hinterlegt. Bei der Messung der aufgestockten synthetischen Sole wurde der Eluat-Blindwert automatisch berücksichtigt und vom TOC-Messwert abgezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: TOC-Ergebnisse

Probenbezeichnung	Mittelwert TOC \pm SD [mg/l]	Anzahl der Wiederholmessungen	RSD [%]
Sole-Probe A aus Erdöl-Entsalzung	23,7 \pm 0,31	3	1,3
Sole-Probe B aus Erdöl-Entsalzung	7,9 \pm 0,14	3	1,8
Blindwert synthetische Sole	0,55 \pm 0,02	3	3,6
Synthetische Sole, aufgestockt mit 2 mg/l TOC	2,01 \pm 0,04	1000	2,0

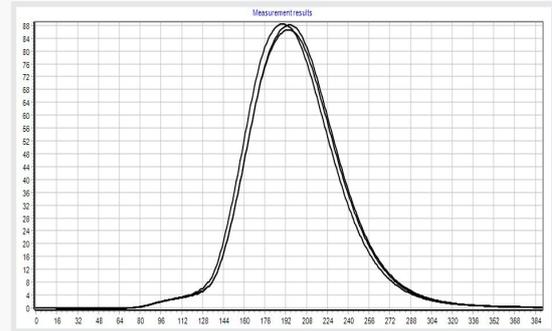
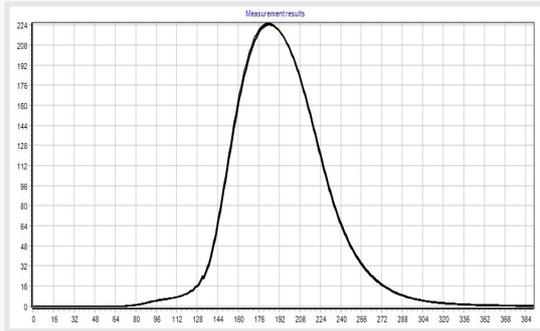
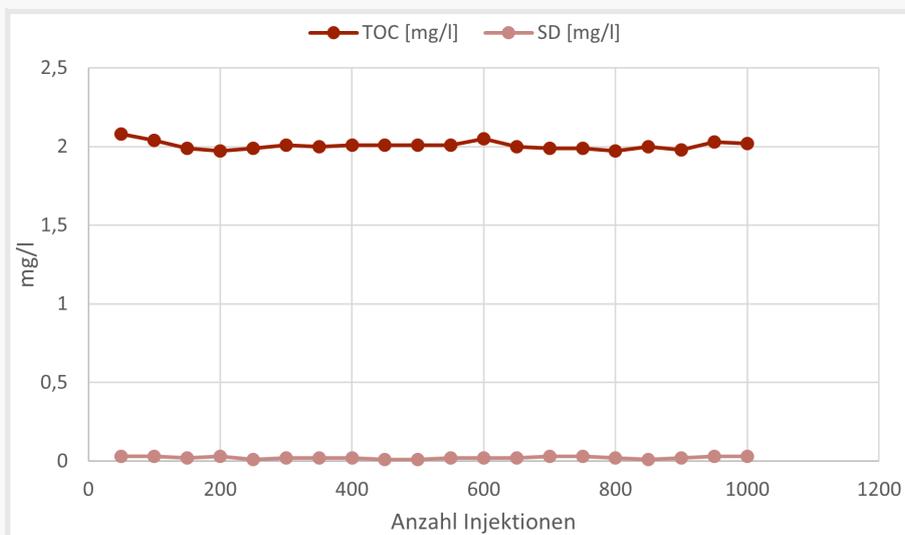


Abbildung 2: Messkurven der Sole-Proben A und B

Die Ergebnisse belegen, dass der TOC in Sole-Proben mit sehr guter Reproduzierbarkeit bestimmt werden kann. Die Langzeitmessung der aufgestockten synthetischen Sole zeigt, dass das Analysensystem auch bei hoher Salzfracht über einen langen Zeitraum sehr stabile Messwerte mit geringer Streuung liefert. Dies verdeutlicht das Diagramm in Abbildung 3. Hier wurden jeweils 50 aufeinanderfolgende Messwerte zu einem TOC-Mittelwert zusammengefasst, hieraus wurde die Standardabweichung berechnet und beide Werte als Messpunkte in der Graphik dargestellt. Die höchste ermittelte Standardabweichung betrug 0,03 mg/l ($n=50$), was einer maximalen RSD von 1,5 % entspricht. Die über alle 1000 Messwerte errechnete RSD betrug 2 %, was die hervorragende Stabilität des Analysensystems unterstreicht.

Abbildung 3: TOC-Messwerte und Standardabweichung der mit 2 mg/l aufgestockten synthetischen Sole über 1000 Injektionen \times 0,5 ml

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen das verwendete Salzkit vor und nach einer Belastung mit mehr als sieben Gramm Salz. Im Quarztiegel oberhalb des Katalysators sammelt sich das eingebrachte Salz nahezu komplett und verhindert damit zum einen die Beladung des Katalysators und eine damit einhergehende Einbuße seiner Leistungsfähigkeit wie sinkende Wiederfindungsraten und erhöhte Messwertstreuung. Zum anderen wird eine Blockade des Gasflusses und auch eine vorzeitige Entglasung des Verbrennungsrohres vermieden. Die Entleerung und Reinigung des Salzfüngers kann bei erkaltetem Verbrennungsrohr mit wenigen Handgriffen vorgenommen werden. Gleichzeitig können Katalysator und Rohr mit Reinstwasser gespült und anschließend getrocknet werden. Auch nach einer hohen Anzahl von Sole-Injektionen sind die Entglasungserscheinungen am Rohr selbst äußerst gering, sodass von einer sehr hohen Standzeit ausgegangen werden kann.



Abbildung 4: Salzkit, frisch befüllt



Abbildung 5: Salzkit nach Belastung mit > 7 g Salz



Abbildung 6: Salzfünger neu und nach Salzentleerung

Zusammenfassung

Der multi N/C 3300 ist in Kombination mit dem Salzkit bestens geeignet, um salzhaltige Proben wie Solen oder Meerwasser auf ihren TOC-Gehalt zu untersuchen. Die Stabilität der Messwerte ist auch beim Eintrag hoher Salzfrachten gegeben. Lange Standzeiten des Katalysators und des Verbrennungsrohres werden erreicht. Die Reinigung oder der Wechsel des Salzfüngers sind schnell und einfach zu bewerkstelligen. Damit ist eine zuverlässige und wirtschaftliche Routineanalytik bei der Bestimmung des TOC in schwierigen, salzhaltigen Matrices jederzeit gewährleistet.



Abbildung 7: multi N/C 3300

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 4: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi N/C 3300	450-500.500-2	TOC-Analysator mit Fließinjektions-Technik
AS vario	450-900.140	Probengeber für multi N/C 3300
Probentablett 72 Positionen	450-900.141	Zubehör für AS vario
Salzkit	450-500.550	Verbrennungsrohr inklusive Kopf und Füllmaterial

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 2.0 · Autor: BiWi
de · 03/2024

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: Adobe Stock/pepebaeza