

Sulfat- und Chloridbestimmung in Bioethanol mittels IC



Fahren mit Alkohol – Informationen zu Bioethanol

Das Interesse an erneuerbaren umweltschonenden Biokraftstoffen, wie zum Beispiel Bioethanol oder Biodiesel, hat auf Grund der steigenden Ölpreise, der klaren Umweltvorteile und des weltweit steigenden Energieverbrauchs stark zugenommen. Mit einer Jahresproduktion von gegenwärtig über 30 Milliarden Litern ist Ethanol der verbreitetste Biokraftstoff. Bioethanol wird durch Fermentation mit nachfolgender Destillation und Dehydrierung gewonnen, und zwar aus nachwachsender Biomasse, die Zucker, Stärke oder Zellulose enthält, zum Beispiel Zuckerrüben, Zuckerrohr, Mais, Holz, Gras, Getreide, Topinambur, oder «Abfallprodukten» (Molke, Altpapier, ...).

Um Bioethanol für den Menschen ungeniessbar zu machen, wird es beispielsweise mit einer kleinen Menge an Methanol, Methyl-tertiär-butylether (MTBE), Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Benzin denaturiert.

Gebäuchlich sind Bioethanol-Benzingemische mit einem Ethanolgehalt von 5 und 85 Volumenprozent (bEnzin5 und Bioethanol E85) oder sogar reines Bioethanol (E100).

In Brasilien, welches bei der Verwendung von Bioethanol als Kraftstoff eine Vorreiterrolle spielt, wurde der Ethanolgehalt in Kraftstoff gesetzlich auf 20 bis 25% festgelegt. In Schweden wurden bis Ende 2007 bereits über 700 Tankstellen für den Verkauf von Bioethanolkraftstoffen umgerüstet.

In Europa können Autos ohne Schäden am Fahrzeug (Kraftstofftank, Kraftstoffzufuhr, Motor, Abgassystem und Katalysator) mit einem Ethanolanteil in herkömmlichem Benzin bis 5% (entspricht bEnzin5) fahren. Um mit dem korrosiveren Bioethanol E85 zurechtzukommen, sind umfassende Anpassungen am Fahrzeug notwendig. Bei einem Fahrzeug, welches ab Werk für den Betrieb mit E85 ausgelegt ist, liegen die Mehrkosten bei wenigen hundert Euro. Bereits der Betrieb des Fahrzeugs mit bEnzin5 senkt den CO₂-Ausstoss. Tankt man Bioethanol E85, erzeugt man über den ganzen Lebenszyklus des Kraftstoffs gesehen gegenüber herkömmlichen Kraftstoffen 75% weniger CO₂.

International verbindliche Qualitätsnormen für Bioethanol

Qualitätsnormen für Bioethanol sind unumgänglich und die Einhaltung von Grenzwerten zwingend. Zu hohe Konzentrationen unerwünschter Inhaltsstoffe des Bioethanols können zu Ablagerungen und Schäden an Kraftstoffzuleitungssystem und Motor führen. Anorganische Chloride, Nitrate oder Sulfate wirken in den kraftstoffführenden Motorteilen korrosiv und können zu Ablagerungen und Verstopfungen im Kraftstofffilter und den Einspritzdüsen führen.



Die Zahl der Tankstellen, die Bioethanol E85 anbieten nimmt zu. Renzo Blumenthal, Biobauer und Mister Schweiz 2005 betankt einen Saab 9-5 BioPower an der ersten Schweizer Bioethanol-Tankstelle. Quelle: Agrola AG.

Die «American Society for Testing and Materials (ASTM)» legt in ihrer US-Norm ASTM D4806 – 07 «Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel» die Qualitätsanforderungen an denaturiertes Ethanol fest, das bei Kraftstoffen zum Einsatz kommt. Neu ist auch eine Spezifikation hinsichtlich des im Bioethanol zulässigen Sulfat- und Chloridgehalts enthalten. Nach erfolgreicher Evaluierung verschiedener Prüfverfahren, an denen auch Metrohm massgeblich beteiligt war, wurden der maximal erlaubte Sulfatgehalt (Gesamtgehalt und potenzieller Sulfatgehalt; siehe Kasten mit Definitionen auf Seite 20) auf 4 ppm und der maximal erlaubte Gehalt an anorganischem Chlorid auf 40 ppm festgelegt. Als geeignetes Prüfverfahren empfiehlt die ASTM die Ionenchromatographie mit Direktinjektion unter Verwendung eines Leitfähigkeitsdetektors mit «Packed-Bed»-Suppressor (ASTM D7319 – 07). Ionenchromatographen von Metrohm wie der Compact IC 861 oder der Professional IC 850 eignen sich hervorragend zur Durchführung dieses Prüfverfahrens.

Es existiert eine zweite ionenchromatographische Methode, die aber aufwendiger durchzuführen und potenziell fehleranfälliger ist (ASTM D7328 – 07e1). Sie beinhaltet im ersten Bestimmungsschritt das Verdampfen von Bioethanol sowie eine Leitfähigkeitsdetektion nach Suppression. Der Gesamtgehalt an anorganischem Sulfat in Bioethanol lässt sich auch mittels potentiometrischer Titration bestimmen (ASTM D7318 – 07).



Mit dem Advanced Compact IC 861 (links) oder auch dem neuen Ionenchromatographen Professional IC 850 (ProfIC 8-System; rechts) von Metrohm lassen sich der Gesamtgehalt an Sulfat, der potenzielle Sulfatgehalt und der Gehalt an anorganischem Chlorid in Übereinstimmung mit der neuen Fassung der Norm ASTM D4806 bestimmen.

Die ASTM-Normen zur Bestimmung von Sulfat und Chlorid in Bioethanol:

ASTM D7319 – 07

Standard Test Method for Determination of Total and Potential Sulfate and Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Direct Injection Suppressed Ion Chromatography

ASTM D7328 – 07e1

Standard Test Method for Determination of Total and Potential Inorganic Sulfate and Total Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Ion Chromatography Using Aqueous Sample Injection

ASTM D7318 – 07

Standard Test Method for Total Inorganic Sulfate in Ethanol by Potentiometric Titration

ASTM D512 – 04¹

Standard Test Methods for Chloride Ion in Water

¹ Potentiometrische Titration; auch für Bioethanol gültig

Sulfatbestimmung in Ethanol mittels Direktinjektion nach ASTM D4806 / ASTM D7318

Bereits in Ringversuchen der ASTM glänzte das Metrohm-IC-System zur Bestimmung des Sulfatgehalts durch seine Leistungsfähigkeit und die hervorragende Korrosionsbeständigkeit insbesondere seines «Packed-Bed»-Suppressor-Moduls. Nachfolgend wird die ionenchromatographische Bestimmung des potenziellen Sulfatgehalts (Definition siehe unten) mittels Leitfähigkeitsdetektion nach sequenzieller Suppression vorgestellt. Die Methode eignet sich zur Bestimmung des potenziellen Sulfatgehalts oder Gesamtgehalts an Sulfat von 1.0 bis 20 mg/kg und eines Gesamtgehalts an Chlorid von 1.0 bis 50 mg/kg (ASTM D7318). Die Resultate dieser Bestimmungen dienen zur Qualitätskontrolle des denaturierten Ethanols und sind (nebst anderen Qualitätskriterien wie dem Wassergehalt) entscheidend für dessen Freigabe als Zusatz zu Motorenkraftstoff.

Sulfatbestimmung: Experimentelles

Probenwechsler:

Gerät:
Advanced Sample Processor 838

Ionenchromatographie (Anionen):

Gerät:
Advanced Compact IC 861 mit chemischer Suppression

Probenschleife:
20 µL

Säule:
Metrosep A SUPP 5 – 100

Vorsäule:
Metrosep RP Guard

Säulentemperatur:
35 °C

Eluent:
MPak Standard Eluent für die Metrosep A Supp 5
Säule bestehend aus:
3.2 mmol/L Na₂CO₃ und 1.0 mmol/L NaHCO₃

Flussrate:
0.7 mL/min

Suppressor:
Metrohm-Suppressor-Modul II (MSM II) und
Metrohm-CO₂-Suppressor (MCS)

Suppressor-Lösungen:
100 mmol/L H₂SO₄ mit Fluss von 0.5 mL/min
(Regenerierlösung)

Hochreines Wasser
(18 MΩ·cm) mit Fluss von 0.5 mL/min (Spüllösung)

Detektor:
Leitfähigkeitsdetektor

Die wichtigsten Definitionen im Überblick

Anorganisches Chlorid:

Chlorid in Form von Salzsäure und deren Salzen (z.B. KCl, NaCl ...) sowie Gemische davon.

Anorganisches Sulfat:

Sulfat (SO₄²⁻) in Form von Schwefelsäure und deren Salzen (Na₂SO₄, CaSO₄ ..., NaHSO₄, ...) sowie Gemische davon.

Potenzielles Sulfat:

Gehalt der Probenlösung an Sulfaten nach Zugabe eines Oxidationsmittels zur Überführung von Schwefel-Verbindungen in Sulfate.

Gesamtsulfat:

Zum Zeitpunkt der Bestimmung in der Probe enthaltenes anorganisches Sulfat; ohne Zusatz eines Oxidationsmittels zur Probenlösung.

Gesamtgehalt an Sulfat und Gehalt an anorganischem Chlorid in Ethanol

Die Bestimmung des Gesamtgehalts an Sulfat in Ethanol erfolgt ionenchromatographisch durch Direktinjektion von 20 µL denaturierten Ethanols. Die Detektion erfolgt durch Leitfähigkeitsdetektion nach sequenzieller Suppression. Auch der Gehalt an anorganischem Chlorid lässt sich mit dieser Methode bestimmen; im vorliegenden Beispiel wurde dieser jedoch zusammen mit dem potenziellen Sulfatgehalt ermittelt.

Die Quantifizierung erfolgt mittels externer Kalibrierung mit Na₂SO₄- und NaCl-Standards in wässriger Lösung.

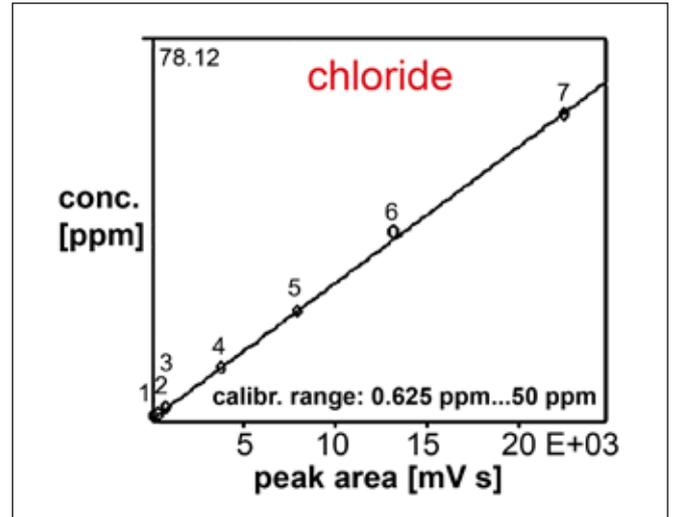
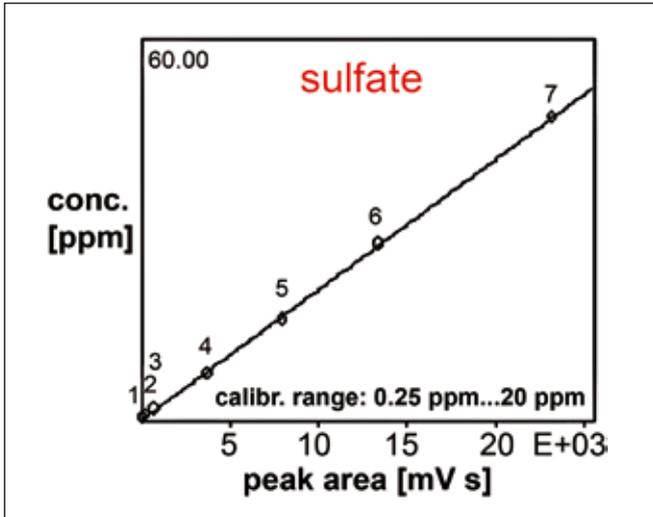
Zuverlässige Bestimmung des potenziellen Sulfatgehalts

Die Methode zur Bestimmung des potenziellen Sulfatgehalts erfordert vor der Direktinjektion die Zugabe von 0.5 mL 30%iger Wasserstoffperoxidlösung zu 9.5 mL denaturiertem Ethanol. Schwefelhaltige Spezies, die sich mit Wasserstoffperoxid oxidieren lassen (z.B. Sulfite, Sulfide, Thiosulfate), werden dabei zu Sulfat umgewandelt. Gleichzeitig mit dem potenziellen Sulfatgehalt kann auch der Gehalt an anorganischem Chlorid durch Leitfähigkeitsdetektion nach sequenzieller Suppression bestimmt werden. Die sequenzielle Anordnung von MSM-II-Suppressor und CO₂-Suppressor führt zu einer deutlichen Empfindlichkeitssteigerung, indem die Leitfähigkeit der Analyten erhöht und die Hintergrundleitfähigkeit des Eluenten erniedrigt wird.

Die Zugabe von H₂O₂ zum Eluenten hat keinen Einfluss auf den gemessenen Gehalt an anorganischem Chlorid.

Die Quantifizierung erfolgt mittels externer Kalibrierung mit Na₂SO₄- und NaCl-Standards in wässriger Lösung. Durch Auftragen der gemessenen Peakflächen gegen

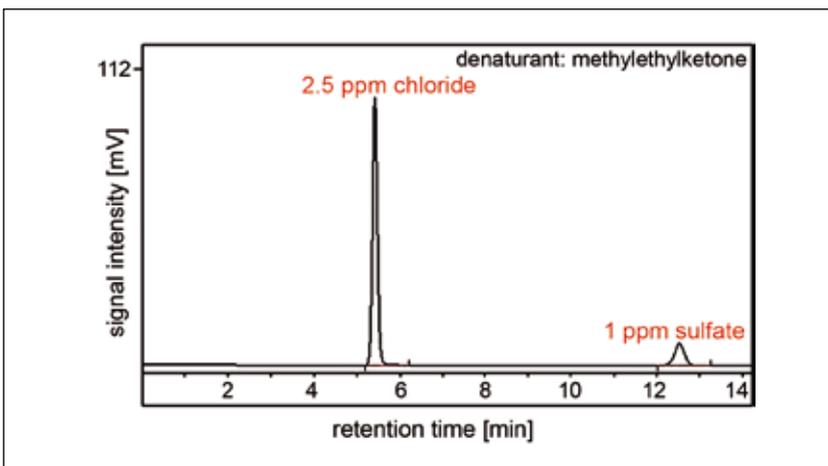
die Konzentration erhält man im untersuchten Bereich von 0.25...20 ppm Sulfat und 0.625... 50 ppm Chlorid lineare Kalibrierkurven (Kalibriergeraden). Beide Korrelationskoeffizienten (r) sind grösser als 0.9998 und die Nachweisgrenzen (LOD) liegen bei 0.2 ppm Sulfat und 0.6 ppm Chlorid.



	Konzentrationen der Kalibrierstandards [ppm]							Korrelationskoeffizient
	1	2	3	4	5	6	7	
Chlorid	0.625	1.25	2.5	6.25	12.5	25	50	0.99982
Sulfat	0.250	0.50	1.0	2.50	5.0	10	20	0.99989

Kalibrierkurven und dazugehörige Tabelle für je sieben Kalibrierstandards zur Bestimmung des potenziellen Sulfatgehalts und des Gehalts an anorganischem Chlorid.

Die ionenchromatographische Bestimmung des potenziellen Sulfatgehalts und des Gehalts an anorganischem Chlorid nach ASTM D4806 wurde an einer Vielzahl von Ethanolproben mit verschiedenen Denaturierungsmitteln erfolgreich angewendet. Die Ergebnisse belegen, dass diese Denaturierungsmittel die Präzision der Methode nicht beeinflussen.



Beispielchromatogramm eines mit 1 ppm Sulfat und 2.5 ppm Chlorid versetzten Ethanolstandards, welches mittels Leitfähigkeitsdetektion erhalten wurde.

Ein Ringversuch mit denaturierten Ethanolproben hat gezeigt, dass mit dem Metrohm-System Resultate mit einer hervorragenden Wiederholpräzision (repeatability) und Vergleichspräzision (reproducibility) erhalten werden. Das gesamte Metrohm-System, inklusive der Säule Metrosep A SUPP 5 – 100 und dem MSM-II-Suppressor («Packed-Bed»-Suppressor mit drei gleichartigen Suppressoreinheiten), ist gegenüber Ethanol und den darin enthaltenen Denaturierungsmitteln sowie wässriger Wasserstoffperoxidlösung äusserst robust. Selbst nach 1500 Injektionen von denaturierten Alkoholproben sind die konduktometrisch bestimmten

Weltklasse-Suppressoren von Metrohm



Durch die Verwendung des Metrohm-Suppressor-Moduls II (MSM II, Packed-Bed-Suppressor, oben) in Kombination mit dem Metrohm-CO₂-Suppressor (MCS, unten) wird die Hintergrundleitfähigkeit auf ein absolutes Minimum reduziert. Da die Leitfähigkeitsdetektion unter besten Voraussetzungen erfolgt, werden Chromatogramme mit ausserordentlich geringem Rauschen erhalten. Als Anwender/in profitieren Sie nicht nur von optimal linearen Kalibrierfunktionen sondern auch von massiv tieferen Nachweisgrenzen.

Metrohm bietet Ihnen umfassende Lösungen zur Analyse Ihrer Biokraftstoffe an.

In denaturiertem Ethanol lassen sich auch die Kationen von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium sowie Ammonium mit Hilfe der Ionenchromatographie präzise und zuverlässig quantifizieren.

Die Voltmetrie eignet sich hervorragend zur Bestimmung kleinster Mengen an Zink, Blei und Eisen in Ethanol.

Mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration können Sie den Wassergehalt von Biodiesel und Bioethanol ermitteln.

Untersuchungen mit dem Rancimat von Metrohm geben Aufschluss über die Oxidationsstabilität von Biodiesel, einem wichtigen Parameter bei der Lagerhaltung Ihres Biodiesels.

Tipp:

Versäumen Sie auf keinen Fall, den Biokraftstoffprospekt auf unserer Webseite www.metrohm.com herunterzuladen. Er zeigt Ihnen auf, welche Metrohm-Geräte Sie für Ihre Bestimmungen benötigen und welche international anerkannten Normen dabei zu beachten sind. Mehr Informationen zur Analyse von Biokraftstoffen erhalten Sie auch auf der Webseite www.biofuel-analysis.com.

Ergebnisse wie Peakflächen, Retentionszeiten und ermittelte Konzentrationen innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Dies bestätigen auch massenspektrometrische Daten, welche parallel zur Leitfähigkeitsdetektion mittels IC-MS-Kopplung ermittelt wurden. Der Ringversuch zeigt auch, dass der «Packed-Bed»-Suppressor von Metrohm anderen getesteten Suppressorsystemen deutlich überlegen ist.

Injektion Nummer	Probe	Konz. [mg/kg]	Peakfläche [mV s]	Retentionszeit [min]
1	denat. EtOH + H ₂ O ₂ + SO ₄ ²⁻	5.683	123.635	12.54
2	denat. EtOH + H ₂ O ₂ + SO ₄ ²⁻	5.885	124.023	12.53
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
1505	denat. EtOH + H ₂ O ₂ + SO ₄ ²⁻	5.761	123.091	12.54
	Mittelwert	5.611	123.634	12.54
	Standardabweichung	0.131	0.574	0.03
	Relative Standardabweichung	2.333	0.465	0.21

Tabelle mit den ermittelten Konzentrationen, Peakflächen und Retentionszeiten der Sulfatbestimmung von über 1500 aufeinanderfolgenden Messungen, die ohne Austausch einer einzigen Systemkomponente durchgeführt wurden. Die exzellenten Ergebnisse für die Mittelwerte, die Standardabweichungen und die relativen Standardabweichungen (Varianzkoeffizienten) belegen, dass das gesamte Metrohm-System, insbesondere die Säule Metrosep A SUPP 5 – 100 und der MSM-II-Suppressor, eine hervorragende Robustheit gegenüber den eingesetzten Reagenzien besitzt.

	[ppm]	Wiederholpräzision (RSD %)		Vergleichspräzision (RSD %)	
		MSM II und MCS	kontinuierlich arbeitender	MSM II und MCS	kontinuierlich arbeitender
	1	0.07	0.07	0.42	0.42
Anorganisches Gesamtchlorid	20	0.56	0.56	3.40	3.40
	50	1.06	1.06	6.45	6.45
	1	0.09	0.25	1.22	1.60
Gesamtsulfat	4	0.2	0.61	2.86	3.99
	20	0.55	1.77	7.73	11.54
	1	0.13	0.27	0.97	1.43
Potenzielles Sulfat	4	0.33	0.71	2.55	3.73
	20	1.01	2.16	7.80	11.32

Resultate des Ringversuchs der ASTM für die Bestimmung von anorganischem Chlorid, Gesamtsulfat sowie potenziellem Sulfat. Anhand der relativen Standardabweichungen der jeweils ermittelten Gehalte lässt sich erkennen, dass die Metrohm-Kombination aus MSM-II- und MCS-Suppressor einem gewöhnlichen, kontinuierlich arbeitenden Suppressor der Konkurrenz deutlich überlegen ist.

Fazit

Mit dem Metrohm-System lassen sich der potenzielle Sulfatgehalt, der Gesamtgehalt an Sulfat und der Gehalt an anorganischem Chlorid in denaturiertem Ethanol vollautomatisch und mit grosser Präzision in Übereinstimmung mit der neuen Fassung der Norm ASTM D4806 bestimmen. Metrohm liefert Ihnen dazu ein Komplettsystem, welches keine Wünsche offen lässt und zudem sehr robust und benutzerfreundlich ist.

Weiterführende Literatur:

Rowe, D.W., *Meeting the analytical requirements for sulfate in ethanol*, Ethanol Producer Magazine (Oktober 2006) 152-154.

Norm ASTM D4806 «*Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel*»

Ghandi, J., *Determination of low-level anions in ethyl alcohol by suppressed conductivity*, LCGC (Juni 2006) 70.