

Verbraucherkreis – Industrieschmierstoffe

VKIS	Bestimmung des Gehalts an Mineralöl Säulenchromatographie- LC	Arbeitsblatt 8 Juli 2005
-------------	--	------------------------------------

1. Anwendungsbereich

Mineralöhlhaltige, wassermischbare Kühlschmierstoffe, Typ 1 und Typ 2 nach VKIS Arbeitsblatt Nr. 3 (Ausgabe Juli 2005).

2. Zweck der Bestimmung

Die Kenntnis des Mineralölgehalts wird zur Kennzeichnung und Identitätsprüfung von wassermischbaren Kühlschmierstoffen benötigt.

3. Begriff

Unter Mineralölgehalt versteht man nach dieser Vorschrift den Gewichtsanteil an Kohlenwasserstoffen, die aus dem Mineralöl des Kühlschmierstoffes und den Mineralölbestandteilen bestimmter Emulgatoren und Wirkstoffe stammen.

4. Einheit

Massenanteil in %

5. Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die Kühlschmierstoffprobe wird vorgetrennt über eine Säule mit SiO₂ und Dichlormethan*) als Elutionsmittel. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man die Mineral/Polarschmierstoff- Fraktion. Die Abtrennung des Mineralöls erfolgt durch Elution mit Cyclohexan**) über eine zweite SiO₂ – Säule.

6. Geräte und Chemikalien

6.1 Geräte

Quickfit- Säule mit Fritte Nr. 3, 20 mm Ø, Gesamtlänge 450 mm, mit Einfülltrichter.

Tropftrichter bzw. Reservoir- Adapter

Exsikkator z. B. nach DIN 12491

Analysenwaage

Trockenschrank

Rotationsverdampfer

Glasspritze, 10 ml Inhalt mit Kanülenkapillare

Messzylinder, ME 250 DIN 12680

5 ml Messpipette

Bechergläser, NF 250 DIN 12332, HF 400 DIN 12331

Glasstäbe

Millipore- Filtriergerät mit den jeweiligen lösungsmittelbeständigen Membranfiltern

100 ml Schliffkolben

Parafilm bzw. luftdicht verschließbare Flaschen

Glasperlen bzw. grobes SiO₂

6.2 Chemikalien

Kieselgel 60, Fa. Merck, Korngröße 0,063 – 0,200 mm Art. Nr. 7734

Dichlormethan p. a. *)

Cyclohexan p. a. **)

Demineralisiertes Wasser

7. Probenahme

Nach DIN 51750 Blatt 1 und Blatt 2

8. Vorbereitung

8.1 Adsorbens

50 g Kieselgel werden in ein 250 ml- Becherglas, niedrige Form, eingewogen und im Trockenschrank 16 h bei 120 °C aktiviert. Im Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Für die Vortrennung (Haupttrennung) werden mit der Pipette 5,0 ml (2ml) demineralisiertes Wasser zugegeben und homogen eingerührt. Da sich das Adsorbens hierbei erwärmt wird das Becherglas mit Parafilm verschlossen und man lässt es auf Raumtemperatur abkühlen.

8.2 Füllen der Säule

Das nach 8.1 vorbereitete Adsorbens wird für die Vortrennung (Haupttrennung) im Dichlormethan* (Cyclohexan**) luftblasenfrei eingeschlämmt. Man füllt die Säule mit 50 ml Elutionsmittel und schlämmt dann die Suspension luftblasenfrei in die Säule, d. h. es muss immer Lösungsmittel im Überschuss vorhanden sein. Um eine quantitative Überführung der Suspension ohne große Lösungsmittelmenge zu gewährleisten, ist es ratsam, mit einer Spritze das Becherglas zu auszuspülen. Durch leichtes Klopfen erreicht man eine optimale Packung der Säule. Den Abschluss bildet eine Schicht von ca. 1 cm Glasperlen bzw. grobem SiO₂

8.3 Trocknen der Kolben

Die 100 ml Schliffkolben werden im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet, im Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlen lassen und gewogen (Gewichtskonstanz).

9. Durchführung

9.1 Vortrennung

9.1.1 Probenaufgabe (direkte Aufgabe des Kühlschmierstoffkonzentrates)

Die Probenaufgabe erfolgt, wenn das Elutionsmittel (Dichlormethan*) der nach 8.2 vorbereiteten Säule 1 – 2 cm über der Säulenfüllung steht.

Man füllt die Probe in eine Glasspritze oder in ein kleines Becherglas und lässt ca. 2 g der zu trennenden Kühlschmierstoffmenge direkt in das Elutionsmittel tropfen. Die exakte Einwaage wird durch Differenzwägung ermittelt. Sollte etwas Probe an die Glaswandung gelangen, ist diese abzuspülen. Bei Unlöslichkeit der Probe im Elutionsmittel können Verklumpungen auftreten. Dann ist es vorteilhaft, diese Proben mit dem Glasstab in die obere Schicht einzurühren (Glasstab abspülen).

9.1.2 Elution

Man lässt 250 ml Dichlormethan über einen Tropftrichter bzw. Reservoir- Adapter auf die mit dem Elutionsmittel knapp bedeckte Säule tropfen. Die Tropfgeschwindigkeit soll, wenn regelbar, 1 – 2 sec betragen. Das Eluat wird in einem 400 ml Becherglas aufgefangen. Die Elution ist beendet, wenn die Säule trocken gelaufen ist.

9.1.3 Filtration

Liegt in der aufgefangenen Fraktion Säulenfüllmaterial vor, muss es durch Filtration über geeignete, lösemittelbeständige Membranfilter entfernt werden.

9.1.4 Destillation und Trocknung

Das Dichlorethaneluat wird in einem 100 ml- Schliffkolben destilliert. Kontinuierliche Destillation am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 60 °C. Bei Destillationsende soll kurzzeitig Vakuum aufgegeben werden. Im Anschluss an die Destillation wird der Kolben im Trockenschrank bei 80 °C bis zur Gewichtskonstanz (30 – 60 min) getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsikkator (ca. 30 min.) gewogen.

9.2 Haupttrennung

9.2.1 Probenaufgabe

Die Probenaufgabe erfolgt, wenn das Elutionsmittel (Cyclohexan) der nach 8.2 vorbereiteten Säule 1 – 2 cm über der Säulenfüllung steht.

9.2.1.1 Qualitative Überführung des gesamten Eluates der Vortrennung

Das lösungsmittelfreie Eluat der Vortrennung im 100 ml- Schliffkolben wird in 15 ml Cyclohexan gelöst und auf die Säule überführt. Mit der Glasspritze wird mehrmals nachgespült. Nach jeder Aufgabe soll der Flüssigkeitsspiegel bis zur Säulenfüllung absinken. Die Cyclohexanmenge soll 50 ml nicht überschreiten und wird von der Elutionsmittelmenge (250 ml) in Abzug gebracht.

9.2.1.2 Aufgabe eines aliquoten Teils des Eluates der Vortrennung

Das lösemittelfreie Eluat der Vortrennung im 100 ml Schliffkolben lässt man direkt in das überstehende Elutionsmittel tropfen. Die exakte Einwaage wird durch Differenzwägung ermittelt. Sollte etwas Probe an die Glaswandung gelangen, ist diese mit Cyclohexan abzuspülen.

Anmerkung: Will man eine Aussage über die qualitative Zusammensetzung des Eluates der Vortrennung erhalten, muss die Probemenge für die analytischen Untersuchungen, z. B. IR- Analyse Cl- Gehalt usw. zurückbehalten werden.

9.2.2 Elution

Die nach der Probenaufgabe verbleibende Cyclohexanmenge (200 – 250 ml) lässt man über einen Tropftrichter bzw. Reservoir- Adapter auf die mit dem Elutionsmittel knapp bedeckte Säule tropfen. Die Tropfgeschwindigkeit soll, wenn regelbar, 1 – 2 sec⁻¹ betragen. Das Eluat wird in einem 400 ml Becherglas aufgefangen. Die Elution ist beendet, wenn die Säule trocken gelaufen ist.

9.2.3 Filtration

Liegt in der aufgefangenen Fraktion Säulenfüllmaterial vor, muss es durch Filtration über geeignete, lösungsmittelbeständige Membranfilter entfernt werden

9.2.4 Destillation und Trocknung

Das Cyclohexaneluat wird in einem 100 ml- Schliffkolben destilliert. Kontinuierliche Destillation am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 100 °C. Bei Destillationsende soll kurzzeitig Vakuum aufgegeben werden. Im Anschluss an die Destillation wird der Kolben im Trockenschrank 16 std. bei 90 °C bis zur Gewichtkonstanz getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen.

10. Auswertung

Es bedeuten:

AW Dichl. = Auswage der Dichlormethanfraktion [g]

AW Cycl. = Auswage der Cyclohexanfraktion [g]

EW KSS = Einwaage an Kühlschmierstoffkonzentrat [g]

EW Dichl. = Einwaage des aliquoten Anteiles der Dichlormethanfraktion für die Haupttrennung [g]

10.1 Vortrennung

Die Mineralöl- incl. Polarschmierstoff- Anteile werden in Massenanteil in % nach folgender Zahlenwertgleichung berechnet.

$$\text{Dichlormethanfraktion [\%]} = \frac{AW \text{ Dichl.}}{EW \text{ KSS}} \times 100$$

10.2 Haupttrennung

Der Mineralölgehalt wird in Massenanteil in % nach folgender Zahlenwertgleichung berechnet

10.2.1 Bei Probenaufgabe nach 9.2.1.1

$$\text{Cyclohexanfraktion [\%]} = \frac{AW \text{ Cycl.}}{EW \text{ KSS}} \times 100$$

10.2.2 Bei Probenaufgabe nach 9.2.1.2 (aliquoter Teil des Dichlormethaneluates)

$$\text{Cyclohexanfraktion [\%]} = \frac{AW \text{ Cycl.}}{EW \text{ Dichl.}} \times \frac{AW \text{ Dichl.} \times 100}{EW \text{ KSS}}$$

11. Angabe des Ergebnisses

Als Ergebnis ist unter Hinweis auf diese Vorschrift der Mineralölgehalt in Massenanteil in % auf 0,1 % gerundet anzugeben.

12. Präzision

Die zum Beurteilen der Zuverlässigkeit von Ergebnissen benutzten Merkmale Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit werden noch in einem Ringversuch ermittelt

Erläuterungen

Zur Überprüfung der Mineralölfraction auf eine saubere Abtrennung der Polar-Schmierstoffkomponenten kann das Cyclohexaneluat infrarotspektroskopisch analysiert werden. Außerdem erhält man mit dem IR- Spektrum eine qualitative Aussage über die Art des Grundöles. Treten neben den Kohlenwasserstoffabsorptionen noch weitere Peaks auf, sind diese anzugeben.

Anmerkungen:

*) Dichlormethan p. a. (Krebserzeugend Kategorie IIIA, daher ersetzen durch andere polare Lösemittel, z.B. 2-Propanol oder 3-Methyl-1 Butanol)

**) Cyclohexan p. a. (Schwangerschaft Gruppe IIC, daher ersetzen z. B durch andere unpolare Lösemittel, z.B. Hexan).

Durch diese Änderungen ergibt sich ggf. ein veränderter Prüffehler.

Ergänzende Hinweise von Anwendern des Verfahrens werden an den VKIS erbeten.

**))

Aus dem IR- Spektrum können u. a. quantitativ berechnet werden:

1. Kohlenwasserstoffverteilung nach Brandes

1.1 Aromatengehalt C_A

C_A bei 1600 cm^{-1} / Basislinienprodukte $1650/1560 \text{ cm}^{-1}$

$$\%C_{A \ 1600} = E_{1600}^{100} \times 98 + 1,2$$

C_A bei 813 cm^{-1} / Basislinienprodukte $640/790 \text{ cm}^{-1}$

$$\%C_{A \ 813} = E_{813}^{100} \times 71 + 3$$

$$C_A = (\%C_{A \ 1600} + \%C_{A \ 813}) \div 2$$

1.2 Paraffingehalt C_P

C_P bei 720 cm^{-1} / Basislinienprodukte $840/680 \text{ cm}^{-1}$

$$\%C_P = E_{720}^{100} \times 66 + 29,9$$

1.3 Naphthengehalt C_N

$$\% C_N = 100 - (\% C_A + \% C_P)$$

2. Chlorparaffingehalt

Cl- P bei 650 und 610 cm^{-1} / Basislinienprodukte $1950/510 \text{ cm}^{-1}$

$$\% \text{Cl- P}_{650} = E_{650}^{100} \times 67,9 + 0,5$$

$$\% \text{Cl- P}_{610} = E_{610}^{100} \times 66,3 - 0,5$$

$$\% \text{Cl- P} = (\% \text{Cl- P}_{650} + \% \text{Cl- P}_{610}) \div 2$$

Die Kenntnis des Aromatengehaltes und des Chlorparaffingehaltes ist deshalb interessant, weil sie wegen evtl. ähnlicher Polaritäten zu Überschneidungen bei der Trennung führen.