

Applikation

► Bestimmung von Kohlenwasserstofftypen in Grundölen

Kategorie	Chemische Analyse
Matrix	Mineralöle
Methode	Normalphasen-HPLC
Schlagwort	Qualitätskontrolle, industrielle Nebenprodukte, Gasöle, Schmieröle, gesättigte Verbindungen, aromatische Verbindungen, IP 368
Analyten ID	Grundöle, Basis-Schmieröle, Gasöle VCH4_Mineral_Oil_IP368



Zusammenfassung

Diese Methode beschreibt die Trennung und Bestimmung von charakteristischen gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Basisschmierstoffen mit Siedepunkten oberhalb von 270 °C gemäß der Europäischen Standardmethode IP 368. Diese Methode kann auch auf Gasöle im Siedebereich 200 °C to 350 °C angewendet werden, wenn in der hier beschriebenen Methode Pentan durch Hexan ersetzt wird. Im Gegensatz zu ähnlichen Methoden wie z. B. der IP 391/07 welche charakteristische Modellschubstanzen für die Kalibrierung verwendet, arbeitet diese Methode mit Fraktionssammlung und nachgeschalteter gravimetrischer Bestimmung der verdampften Fraktionen. Diese Methode kann einfach und preiswert mit Hilfe des KNAUER Smartline Analyser 6550 automatisiert werden.

Einleitung

Wenn Rohöl raffiniert wird, bleibt ein Teil als hoch siedende Fraktion zurück. Obwohl fast alle dieser Fraktionen durch Crackprozesse in flüchtige Verbindungen überführt werden, wird eine kleine Menge hiervon immer noch für Grundöle verwendet.

Trotz der zunehmenden Verbreitung vollsynthetischer Schmieröle, haben die mineralölbasierten Produkte immer noch eine große Bedeutung. Die wichtigsten Merkmale der Grundöle wie der Stockpunkt, die oxidative Stabilität und die temperaturabhängige Viskosität hängen vom Verhältnis der aromatischen zu den gesättigten Produkten ab. Daher werden alle Grundöle in sechs Gruppen² mit einer Haupteigenschaft eingeteilt:

Es gilt, dass die Gruppe mit der kleinsten Fraktion an Aromaten die höchste Qualität besitzt und den höchsten Preis erzielt. Die erste Gruppe kann mehr als 10 % Aromaten und weniger als 90 % gesättigter Verbindungen enthalten. Die zweite Gruppe muss weniger als 10 % Aromaten und mehr als 90 % gesättigter Verbindungen enthalten, gefolgt von der dritten Gruppe mit weniger als 1 % Aromaten und mehr als 90 % gesättigter Verbindungen (die Gruppen vier bis sechs umfassen vollsynthetische Produkte ohne Aromaten). Damit wird die Bedeutung der Bestimmung von Kohlenwasserstofftypen offensichtlich.

Einleitung (fortgesetzt)

Die repräsentative Trennung aromatischer und gesättigter Verbindungen durch Normalphasen-Chromatografie in n-Hexan mit einem Säulenbett von bis zu 2 m Länge (realisiert durch Kombination mehrerer Säulen) ist in der Methode IP 368³ beschrieben. Die Polarität der aromatischen Verbindungen ist viel höher als die Polarität der gesättigten Verbindungen. Daher eluieren die gesättigten Verbindungen zuerst und die Aromaten eluieren viel später. Damit eine sinnvolle Analysenzeit erreicht werden kann, ist ein Optimierungsschritt sinnvoll. Eine Rückspül-Prozedur wird mit Hilfe des Schaltventils im Smartline Analyzer 6550 möglich. Das Ventil wird verwendet, um die Flussrichtung der Säulen umzukehren und dadurch die aromatischen Kohlenwasserstoffe in einem einzigen großen Peak zu erhalten, der nach den gesättigten Kohlenwasserstoffen erscheint.

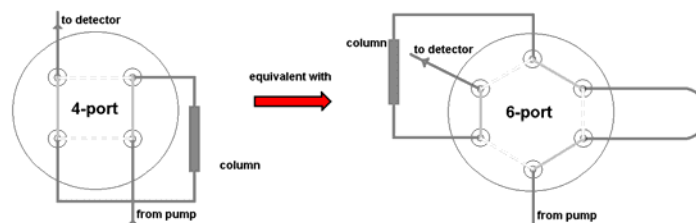
**Experimentelles:
Systemüberblick**

Die in dieser Applikation vorgestellte Systemlösung wurde so entwickelt, dass die Anforderungen der Europäischen Standardmethode IP 368 erfüllt werden. Sie ist mit zusätzlichen Schaltventilen ausgestattet, die in einen KNAUER Smartline Assistenten integriert sind (siehe Abbildung 1). Die ersten beiden 17-Port-1-Kanal-Ventile werden für das Multi-Proben-Injektionsmodul verwendet. Die Proben können über ein Injektionsventil in 16 Probenschleifen gefüllt werden und anschließend automatisch der Reihe nach analysiert werden. Zusätzlich wird wie in IP 368 beschrieben, ein manuelles Ventil für die Kalibrierung der Schleifen verwendet. Ein 4-Port Ventil leitet automatisch gesteuert den Rückspülvorgang der Säulen ein, nachdem die gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen die Säule verlassen haben. Diese Rückspülventilfunktion kann, wie in Abbildung 2 gezeigt, einfach mit Hilfe des KNAUER 6-Port-Ventils realisiert werden.



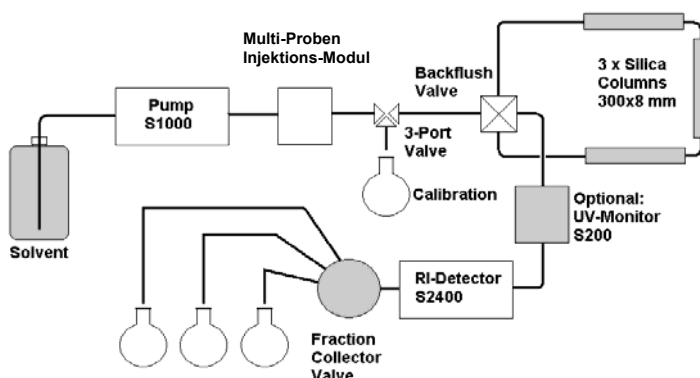
Abb. 1
Smartline Analyzer 6550

Abb. 2
Zwei Typen von
Rückspülventilen



Abschließend wird im KNAUER Analyzer 6500 ein 16-Port-Ventil verwendet, um die Fraktionen zu sammeln. Eine schematische Darstellung des kompletten Systems ist in Abbildung 3 zu sehen. Drei in Serie geschaltete Kieselgel-Säulen wurden verwendet, um die Trennleistung zu erhöhen. Die Säulen mussten mit totvolumenarmen Kapillarverschraubungen verbunden werden, um den Effekt der Peakverbreiterung und den Verlust von theoretischen Stufenzahlen zu verhindern. Es können bis zu fünf Kieselgel-Säulen mit einer Gesamtsäulenlänge von 1 m in Serie für die vollständige Trennung der Schweröle verbunden werden

Abb. 3
Diagramm eines kundenspezifischen HPLC-Systems



Der KNAUER Smartline Analyzer 6550 setzt die beschriebenen Funktionen vollständig um. Das System ist mit einem Smartline RI Detector 2400 und einem UV-Detektor – jeweils mit einer präparativen Durchflusszelle – ausgestattet (siehe Abbildung 3).

Material und Methoden: Kalibrierung

Die gesammelten Fraktionen wurden nach dem Eindampfen ausgewogen, so dass keine Referenzmaterialien notwendig waren. Das absolute Volumen jeder Probenschleife musste nur einmal bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde ein manuelles 3-Port-Ventil zwischen dem Mehrschleifen-Injektionsventil und dem Rückspülventil eingebaut. Die Gesamtmasse der injizierten Probe wurde bestimmt, indem der Inhalt der vollständig mit der Probe gefüllten Injektionsschleife gesammelt und in ein tariertes Gefäß überführt wurde, ohne dass die Säule durchströmt wurde. Die Masse ergibt sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels. Diese Kalibrierung muss nur einmal für jede Probenschleife durchgeführt werden. Wir zeigen hier den Umgang mit zwei Probenschleifen und folgenden Korrekturfaktoren. Es können jedoch bis zu 16 Schleifen für 16 verschiedene Proben oder eine kleinere Probenanzahl mit der Möglichkeit von Doppelanalysen verwendet werden.

Schleife	Gesamtmasse der injizierten Probe (nach dem Verdampfen)
1	198,2 mg
2	198,6 mg

Material und Methoden: Probenvorbereitung

Ungefähr 5 g (4,9975 g) der Probe eines Grundöls wurden ausgewogen und in einen 50 ml Kolben überführt. Dann wurde das Volumen mit Hexan auf 50 ml aufgefüllt und gut geschüttelt, bis eine vollständige Mischung erreicht wurde. Vor der Injektion wurde die Probe mit einem 0,45 µm Spritzenfilter filtriert.

Chemische Strukturen

Mineralölfractionen mit einem Siedepunkt oberhalb von 270 °C enthalten langkettige Alkane, Cycloalkane und hochsiedende Aromaten mit bis zu 70 C-Atomen. Die genaue chemische Struktur ist wegen der sehr großen Zahl von Isomeren und Homologen schwer zu bestimmen. Daher werden in dieser Methode alle Verbindungen in die beiden Gruppen Aromaten und gesättigte Verbindungen aufgetrennt. Alle Verbindungen mit höherer Polarität als die gesättigten Verbindungen, einschließlich jener, die Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthalten, werden dabei ebenfalls als Aromaten identifiziert.

Methodenparameter

Säule	Kromasil 100-16 Si, 300 x 8 mm ID (3 Stück, bis zu 5)
Eluent	Hexan*
Flussrate	6 ml/min
Injektionsvolumen	2 ml (über Probenschleifen)
Säulentemperatur	Umgebung
Detektion	RI und UV bei 254 nm (für die Gruppe der Aromaten)
Analysenzeit	45 min

* Der Eluent wurde kontinuierlich mit Helium entgast

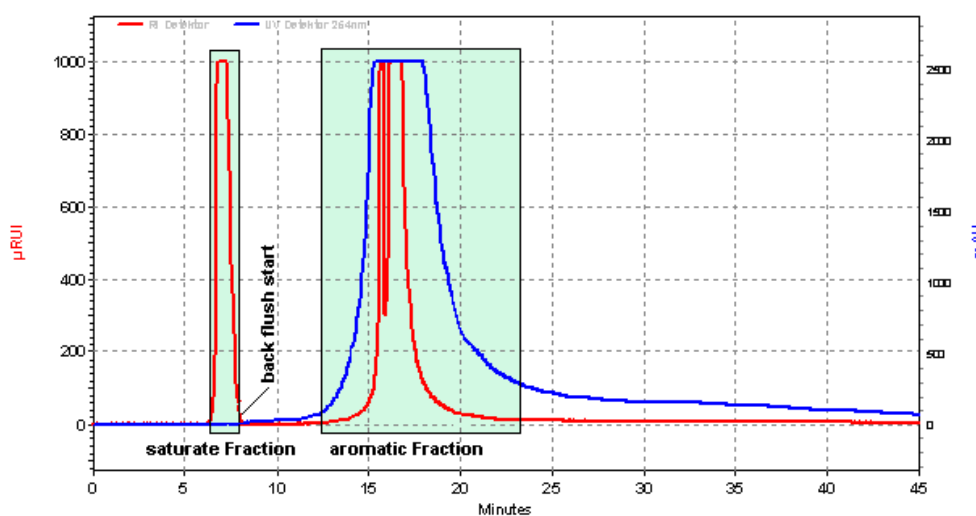
Ergebnisse

Das Chromatogramm der Trennung für eine Schmierölprobe in Hexan zeigt die Abbildung 4. Die Detektion der getrennten gesättigten und aromatischen Verbindungen erfolgte über das Brechungsindex-Signal und zusätzlich für die aromatische Fraktion über das UV-Signal. Nach dem Eluieren der gesättigten Fraktion in der Front des Chromatogramms, wurde das Rückspülventil so geschaltet, dass es zu einer Flussumkehr in den Säulen kam, um die aromatische Fraktion als einen großen Peak mit vertretbarer Retentionszeit zu eluieren. Mit Hilfe der automatisierten Fraktionssammelfunktionen (FRC) der KNAUER ClarityChrom Prep Software, können bis zu acht Proben in einer Sequenz automatisch analysiert werden. Mit der zusätzlichen Integration eines 17-Port-Ventils kann die Probenkapazität auf bis zu 16 Proben in einer Sequenz ausgebaut werden. Das Lösungsmittel der gesammelten Fraktionen wurde verdampft. Die nichtflüchtigen Rückstände wurden gravimetrisch wie in der Tabelle unten dargestellt bestimmt.

Proben-Schleife	1. Fraktion* (gesättigt)	2. Fraktion* (Aromaten)	Rückgewinnung	Gesättigte Verbindungen	Aromatische Verbindungen
1	39,5 mg	158,0 mg	99,6 %	19,9 %	79,7 %
2	39,7 mg	157,2 mg	99,1 %	20,0 %	79,2 %
Mittelwert:				19,95 %	79,45 %

* Fraktionssammlung gemäß des RI-Signals

Abb. 4
Chromatogramm einer Schmierölprobe
(rot: RI-Signal;
blau: UV-Signal)



Methoden Leistungsdaten

Öl	Wiederholbarkeit*	Reproduzierbarkeit*
Destillat	0,7 % Gew.	2,1 % Gew.
Helle Grundöle	1,3 % Gew.	5,0 % Gew.

*Diese Daten wurden aus Werten verschiedener Labore berechnet.

Schlussfolgerung

Mit Hilfe des speziell für die Öl-Analyse angepassten KNAUER Analyzer 6550 konnten Kohlenwasserstofftypen aus Grundölen gemäß der Europäischen Standardmethode IP 368/01 ohne Autosampler automatisch bestimmt werden. Für die Trennung der Gruppe der aromatischen von der Gruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffen wurde eine Kombination von drei Kieselgel-Säulen in einer seriellen Konfiguration verwendet. Das hier beschriebene System kann mit bis zu 8 verschiedenen Proben beladen werden, um die Analyse zu automatisieren. Fügt man ein 17-Port-1-Kanal-Fraktionierungsventil hinzu, können sogar bis zum 16 Proben automatisch analysiert werden. Das Volumen der Probenschleifen beträgt gemäß der Methode IP 368 2 ml. Falls andere Volumina benötigt werden, können die Probenschleifen leicht angepasst werden. Die hier vorgestellte Applikation zeigt klar die Vorteile eines derart automatisierten Systems für die effiziente Verarbeitung vieler Proben. Die Lösung ist außerdem preislich sehr attraktiv.

Literatur

1. KNAUER, Application Note, VFC3, Mai 2010, at www.knauer.net
2. Zplus™ Tech Brief #10, www.zddpluss.com
3. European Standard, IP 368/01 (2006)

Autoren

Silvia Marten, Leitung Abteilung Säulen Phasen Applikation, KNAUER
Elmar Tepper, Abteilung Säulen Phasen Applikation, KNAUER

Physikalische Eigenschaften der empfohlenen Säule



Stationäre Phase	Kromasil 100-16 Si
USP Code	--
Porengröße	100 Å
Porenvolumen	0,98 ml/g
Spezifische Oberfläche	320 m ² /g
Partikelgröße	16 µm
Form	kugelförmig
Oberfläche	330 m ² /g
Endcapping	Nein
Abmessungen	300 x 8 mm
Bestellnummer	30GE000KSR

Empfohlene Geräte und Ausstattung

Die vorgestellten Ergebnisse wurden auf einem KNAUER Smartline Analyzer 6550, ausgestattet mit einer isokratischen Pumpe (Smartline Pump 1000) mit 10 ml Pumpenkopf, einer 2 ml Probenschleife, einem Smartline RI Detector 2400 und einem Festwellenlängen-UV-Detektor (Smartline UV Detector 200), erarbeitet. Beide Detektoren waren mit einer präparativen Flusszelle ausgestattet.

Beschreibung	Bestellnummer
Smartline Analyzer 6550	A5004V18
ClarityChrom Prep, präparative Software	A1685

Kontakt

Wissenschaftliche Gerätebau
 Dr. Ing. Herbert Knauer GmbH
 Hegauer Weg 38
 14163 Berlin, Germany

Tel: +49 (0)30 / 809727-0
 Fax: +49 (0)30 / 8015010
 E-Mail: info@knauer.net
 Internet: www.knauer.net