

**Entwicklung einer Analysenmethode zur Bestimmung des Vinylacetat-Gehalts  
in Kompressorenöl zur Prozesskontrolle im Rahmen der Produktion von  
Ethylen- Vinylacetat-Copolymeren**

Zur Erlangung des akademischen Grades

**Bachelor of Engineering (B. Eng.)**

vorgelegt von

**Katja Luther**

geboren am 16.07.1983 in Stralsund

Erstprüfer: Prof. Dr. rer. nat. Valentin Cepus  
Hochschule Merseburg-Fachbereich INW  
Geusaer Straße, 06127 Merseburg

Zweitprüfer: Dr. Silvio Kammer  
Leiter Technik- Innospec Leuna GmbH  
Am Haupttor 6310, Leuna

Merseburg, 10.09.2013



**Inhaltsverzeichnis**

Verzeichnis der Abkürzungen und Kurzzeichen.....	-4-
1 Einleitung und Zielstellung.....	-6-
2 Prüfmethode zur Bestimmung der Viskosität.....	-8-
2.1 Grundlagen.....	-8-
2.2 Durchführung der Viskositätsprüfung.....	-8-
2.3 Zusammenfassung und Diskussion.....	-9-
3 Spektroskopische Methoden.....	-11-
3.1 Theorie der Infrarot-Spektroskopie.....	-11-
3.2 Fourier-Transform- und ATR-Technik.....	-12-
3.2.1 Probenvorbereitung und Kalibrierung.....	-14-
3.2.2 Auswertung der IR-Spektren.....	-14-
3.2.3 Kalibriermodelle und Ergebnisdarstellung.....	-16-
3.3 Theorie der NIR-Spektroskopie.....	-21-
3.3.1 Probenvorbereitung und Auswertung der NIR-Spektren.....	-22-
3.3.2 Kalibrierung und Ergebnisdarstellung.....	-23-
3.4 Zusammenfassung der spektroskopischen Methoden.....	-26-
4 Chromatographische Methoden.....	-28-
4.1 Gelpermeationschromatographie.....	-28-
4.1.1 Probenvorbereitung und Ergebnisdarstellung.....	-29-
4.2 Zusammenfassung der GPC.....	-32-
4.3 Grundlagen der Gaschromatographie.....	-33-
4.3.1 Probenvorbereitung und Kalibriermodell.....	-33-
4.3.2 Darstellung der Ergebnisse.....	-34-

---

4.4 Dampfraumanalyse mit RTX 5.....	-36-
4.4.1 Theorie der Dampfraumanalyse.....	-38-
4.4.2 Ermittlung der Equilibrierzeit und Probenvorbereitung.....	-38-
4.4.3 Kalibrierung.....	-39-
4.4.4 Quantifizierung von Vinylacetat in Ölproben.....	-41-
4.5 Dampfraumanalyse mit Optima 1701.....	-43-
4.5.1 Probenvorbereitung und Kalibrierung.....	-49-
4.5.2 Quantifizierung von Vinylacetat in Ölproben.....	-49-
4.6 Zusammenfassung der Dampfraumanalyse.....	-50-
5 Selektion einer Analysenmethode.....	-54-
5.1 Darstellung der neuen Methode.....	-55-
5.2 Vergleich mit der Öleingangskontrolle im Betrieb.....	-56-
6 Fazit und Empfehlung.....	-58-
Literaturverzeichnis.....	-61-
Abbildungsverzeichnis.....	-62-
Tabellenverzeichnis .....	-64-
Anlagenverzeichnis.....	-65-
Selbstständigkeitserklärung.....	-66-

## Verzeichnis der Abkürzungen und Kurzzeichen

Abkürzung/Symbol	Einheit	Erläuterung
$a_0$		Achsenabschnitt einer Kalibrierfunktion
$a_1$		Empfindlichkeit einer Kalibrierfunktion
ATR		Abgeschwächte Totalreflexion
$c$	[m/s]	Geschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle
$c$	[g/mol]	Konzentration beim Lambert-Beer-Gesetz
$D$	[s <sup>-1</sup> ]	Geschwindigkeitsgefälle
$d$	[mm];[cm]	Schichtdicke beim Lambert-Beer-Gesetz
$E_\lambda$	[-]	Absorbanz/Extinktion
EtAc		Ethylacetat, Essigsäureethylester
EVA		Ethylen-Vinylacetat
$f$	[Hz]	Frequenz einer elektromagnetischen Welle
FID		Flammenionisationsdetektor
FIR		fernes Infrarot
FT		Fourier-Transformation
GC		Gaschromatographie
GPC		Gelpermeationschromatographie
$h$	[eVs],[Js]	Plancksches Wirkungsquantum
$I$	[W/m <sup>2</sup> ]	Intensität nach dem Durchgang durch eine Probe
$I_0$	[W/m <sup>2</sup> ]	Anfangsintensität einer Strahlung
IR		Infrarot
iST		Interner Standard
$K$	[mm <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> ]	Kapillarkonstante
MIR		mittleres Infrarot
MWD		Molecular Weight Distribution (Molekulargewichtsverteilung)
$n$	[-]	Brechungsindex
NIR		Nahes Infrarot
NWG	[Ma%]	Nachweisgrenze
$P$		Konfidenzintervall $P=0,95$
PLS		Partial Least Square-Kalibriermodell
$R^2$	[-] oder [%]	Bestimmtheitsmaß einer Regression
$s(a_0)$		Standardabweichung einer

---

		Regressionskonstante
SRES		Reststandardabweichung
t		Quantil der Student-t-Verteilung
UV/VIS		Ultraviolett bzw. sichtbarer Bereich des Lichtes
X <sub>Decision</sub>		Nachweisgrenze
$\Delta E$	[J]	Energie der elektromagnetischen Welle
$\Delta s$	[m],[cm]	Weglängendifferenz
$\Delta t$	[s]	Mittlere Auslaufzeit
$\lambda$	[nm],[ $\mu\text{m}$ ]	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	[1/cm]	Wellenzahl
$\varepsilon_\lambda$	[1/m]	Extinktionskoeffizient
$\eta$	[Pas]	Dynamische Viskosität
$\nu$	[mm <sup>2</sup> /s]	Kinematische Viskosität
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte
$\tau$	[%]	Transmissionsgrad

## 1 Einleitung und Zielstellung

Polyethylen-Vinylacetat in Form von Granulat ist ein vielseitig anwendbarer Kunststoff. Er ist gekennzeichnet durch gute Wärme- und Alterungsbeständigkeit. Eine Änderung des Vinylacetat-Gehalts (oftmals variiert dieser zwischen 7 und 90 % Vinylacetat) vermag eine Änderung der Eigenschaften des Kunststoffes. Somit ergibt sich ein breites Anwendungsfeld von Folien für Landwirtschaft und Gartenbau, über Einschweißfolien für Lebensmittel oder Bürobedarf bis hin zu Fußbodenbelägen und Schmelzklebstoffen. Die Herstellung von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren wird durch radikalische Polymerisation realisiert. Diese Art der Polymerisation wird mit Hilfe eines Initiators, meist ein Peroxid, gestartet (Kettenstart). Nach dem Kettenstart folgt die Kettenfortpflanzung und führt schließlich zum Kettenabbruch, indem man die freien Radikale beispielsweise rekombiniert. Die Reaktion der radikalischen Polymerisation benötigt einen Gesamtdruck von 1.600-2.300 bar. Diesen hohen Druck liefert der, in die Hochdruckpolymerisationsanlage integrierte, Kompressor. Der sogenannte Burckhardt-Kompressor sorgt für die Verdichtung der Einsatzgase. Über die Saugseite werden die Ausgangsstoffe in die Vorstopfbuchse des Kompressors geleitet und dort durch hydraulische Kolbenkräfte auf den jeweiligen Druck komprimiert. Nach der Verdichtung verlassen die Gase auf der Druckseite den Kompressor. Ein wichtiger Bestandteil für den Erhalt und der Instandhaltung des Burckhardt-Kompressors ist die Schmierung des Triebwerks. Diese erfolgt mit dem hochviskosen Mineralöl Energol CS 150 der Firma BP. Bei einer Temperatur von 40°C hat das Hydrauliköl eine Viskosität von über  $135 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$ . Bei hohen Temperaturen und hohen Drücken wird eine Kontamination des Schmieröls durch die an der Polymerisation beteiligten Stoffe begünstigt. Durch Schwachstellen innerhalb der Vorstopfbuchse wäre es möglich, dass die beiden Einsatzgase in den Hydrauliköl- bzw. Triebwerkölkreislauf des Kompressors gelangen. Dies führt zu einer Verringerung der Viskosität und bringt erhebliche Folgen mit sich. Durch eine Viskositätsänderung des Hydrauliköls werden wichtige Triebwerksteile unzureichend geschmiert. Eine Folge wäre die direkte Reibung der Maschinenteile aufeinander, bis hin zum Bruch. Dies hätte einen kompletten Ausfall des Burckhardt-Kompressors und damit Produktionsausfälle zur Folge./11/

Um solchen verheerenden Schäden vorzubeugen, führt die Firma Innospec Leuna GmbH als Prozesskontrolle eine Viskositätsmessung nach Ubbelohde in den betriebseigenen Laboren durch. Anhand dieser Öleingangskontrollen wird ein Absinken oder Ansteigen der Viskosität des Hydrauliköls beobachtet. Eine stetige Änderung der Viskosität des Hydrauliköls bleibt nicht ohne Folgen für den Kompressor.

Sinkt die Viskosität auf unter  $100 \text{ mm}^2/\text{s}$  ist ein Ölwechsel des Hydraulik- und Triebwerköls dringend erforderlich. Als Ursache für die Verringerung der Viskosität wird eine zunehmende Konzentration von Vinylacetat angenommen. Daher ist die Entwicklung eines Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Vinylacetat unumgänglich.

In Tabelle 1 sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Vinylacetat und dem Hydrauliköl CS 150 dargestellt. Bei dem Hydrauliköl handelt es sich um ein bernsteingelbes, hochviskoses Mineralöl, welches aus langen Kohlenstoffketten besteht. Der Geruch ist ölig. Mit  $880 \text{ kg/m}^3$  hat das Mineralöl eine geringere Dichte als Wasser. Der Siedepunkt liegt bei ungefähr  $255^\circ\text{C}$ . Vinylacetat hingegen ist eine hochreaktive Flüssigkeit mit einer Dichte von  $930 \text{ kg/m}^3$ . Unter Einfluss von Licht vermag es leicht zu polymerisieren. Diese Reaktivität ist mit der Vinyl-Doppelbindung zu erklären. Der ungesättigte Vinylester geht daher eine Vielzahl von Additions- und Umesterungsreaktionen ein. Mit einem Dampfdruck von 120 mbar (hPa) und einem Siedepunkt von  $72^\circ\text{C}$  ist Vinylacetat leicht flüchtig. /7/

<b>Physikalisch/chemische Eigenschaften</b>	<b>Vinylacetat</b>	<b>Mineralöl CS 150</b>
Aggregatzustand	flüssig	flüssig
Farbe	farblos	klar, Bernsteingelb
Geruch	süßlich, essig-ähnlich	ölig
Dichte [ $\text{kg/m}^3$ ]	930	880
Siedepunkt/ Flammpunkt [ $^\circ\text{C}$ ]	72	255
Dampfdruck [hPa]	120	nicht bekannt
Viskosität [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]	0,462	>135
Löslichkeit in Wasser	schlecht löslich	löslich
Bestandteile/Aufbau	Vinylester mit reaktiver Doppelbindung	lange Kohlenstoffketten

**Tabelle 1:** Gegenüberstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Vinylacetat und Mineralöl CS 150



## 2 Prüfmethode zur Bestimmung der Viskosität

### 2.1 Grundlagen

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Bestimmung der Viskosität als Prozesskontrolle der Firma Innospec Leuna GmbH. Der Burckhardt-Kompressor ist ein wichtiges Anlagenteil der Polymerisationsanlage. Um eine bestmögliche Schmierung des Burckhardt-Kompressors zu gewährleisten, wird einmal wöchentlich eine Probennahme des Hydrauliköls veranlasst. Hierbei stellt die Viskositätsmessung mit dem Ubbelohde-Viskosimeter eine wichtige Prozesskontrolle des Unternehmens dar. Diese Prüfmethode ist eine Qualitätskenngröße, aber auch eine Qualitätsendeinstufung für die Produkte der Firma Innospec GmbH. Mit dem Ubbelohde-Viskosimeter wird die kinematische Viskosität bestimmt.

$$\text{Kinematische Viskosität: } \nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{Einheit: } \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (1)$$

Die kinematische Viskosität ist der Quotient aus der dynamischen Viskosität  $\eta$  und der Dichte  $\rho$  der Flüssigkeit (1). Die dynamische Viskosität von Flüssigkeiten ist definiert als Quotient aus Schubspannung  $\tau$  und Geschwindigkeitsgefälle  $D$  (2).

$$\text{Dynamische Viskosität: } \eta = \frac{\tau}{D} \quad \text{Einheit: } [\text{Pa} \cdot \text{s}] \text{ bzw. } [\text{P}] \quad (2)$$

Die Formeln können weitestgehend vereinfacht werden. Denn die Schubspannung wird auf jedem Ubbelohde-Viskosimeter als Gerätekonstante  $K$  /siehe Tabelle 2/ angegeben. Das Geschwindigkeitsgefälle  $D$  ergibt sich aus der gemessenen Auslaufzeit. Die experimentelle Viskositätsmessung ist die Messung der Ausflusszeit  $\Delta t$ , von der oberen bis zur unteren Eichmarke am hängenden Kugelniveau. Aus der dreifach-Messung wird die mittlere Ausflusszeit bestimmt. Die Auswertung erfolgt über folgende Gleichung:

$$\nu = K \cdot \Delta t \quad (3)$$

### 2.2 Durchführung der Viskositätsmessung

Wichtige Geräte für diese Prüfmethode sind das Ubbelohde-Viskosimeter, ein Kapillarviskosimeter mit hängendem Kugelniveau. Es stehen verschiedene Ubbelohde-Viskosimeter mit unterschiedlichen Messbereichen zur Verfügung (siehe Tabelle 2). Die Wahl des Kapillarviskosimeters richtet sich dabei nach der Viskosität, der zu untersuchenden Flüssigkeit. Des Weiteren werden eine digitale Stoppuhr und ein Durchsichtsthermostat für Temperaturen bis 200°C benötigt.

Kapillare	Gerätekonstante [ $\frac{\text{mm}^2}{\text{s}^2}$ ]	Messbereich [ $\frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$ ]
0	0,005	1-5
I	0,01	2-10
Ia	0,05	10-50
II	0,1	20-100
Ila	0,5	100-500
III	1	200-1000
IV	10	2000-10000
V	100	>5000

**Tabelle 2:** Eine Auswahl der Kapillaren mit den dazugehörigen Gerätekonstanten bei Innospec Leuna GmbH

Bei der Durchführung ist unbedingt auf die richtige Temperierung des Thermostaten zu achten. Des Weiteren sollte die Befüllung des Viskosimeters außerhalb des Durchsichtsthermostaten erfolgen, um eine Verschmutzung desselbigen vorzubeugen. Das mehrmalige Ansaugen der Flüssigkeit im Kapillarviskosimeter beschleunigt die gewünschte Temperierung, die sich nach ungefähr 15 Minuten einstellt. Die Flüssigkeit im Viskosimeter sollte weitestgehend blasenfrei und homogen sein. Die Reinigung erfolgt durch Aushängen der Kapillare im Trockenofen.  
/2/

## 2.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Bestimmung der Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter stellt die Messung eines Summenparameters dar. Ein Summenparameter fasst eine oder mehrere Stoffgruppen zusammen, ohne dabei eine Aussage über Einzelstoffe zuzulassen. Somit kann die Viskositätsbestimmung nicht zur quantitativen Bestimmung von Vinylacetat im Hydrauliköl herangezogen werden. Eine Änderung der Viskosität wird durch mehrere Parameter beeinflusst. Beispielsweise könnten sich durch die reaktive Doppelbindung des Vinylacetats Polymere bilden, die ein Ansteigen der Viskosität begünstigen. Hochviskose Mineralöle haben nur eine begrenzte Lebensdauer. Der Alterungsprozess des Öls senkt die Schmierwirkung.

Ein weiterer Nachteil dieser Prüfmethode ist der Verlust an Vinylacetat durch die offene Kapillare des Viskosimeters. Der Masseverlust von Vinylacetat wird im Folgenden demonstriert (siehe Tabelle 3 und Tabelle 4).

Zeit [s]	Masseverlust Vinylacetat [mg]	Masseverlust Vinylacetat [%]	Massestrom [ $\frac{\text{mg}}{\text{s}}$ ]
60	6,03	2,010	0,1005
60	6,01	2,003	0,1002
60	6,0	2,000	0,1000

**Tabelle 3:** Masseverlust von Vinylacetat aus einer Probe mit reinem Vinylacetat

Zeit [s]	Masseverlust Vinylacetat [mg]	Masseverlust Vinylacetat [%]	Massestrom [ $\frac{\text{mg}}{\text{s}}$ ]
60	0,30	0,300	0,0050
60	0,26	0,260	0,0043
60	0,23	0,230	0,0038

**Tabelle 4:** Masseverlust von Vinylacetat aus einer Probe von 1% Vinylacetat in Hydrauliköl CS 150

In einem Behälter mit reinem Vinylacetat (300 mg) wird ein Masseverlust von ungefähr 2% Vinylacetat beobachtet, dies entspricht einem Massenstrom von 0,1 mg/s. Wird Vinylacetat in hochviskosem Hydrauliköl CS 150 gelöst, kann der Massenverlust von Vinylacetat aus der Lösung reduziert werden. Je mehr Probensubstanz den Analyten umgibt, desto weniger Massenverlust ist zu beobachten.

### 3 Spektroskopische Methoden

#### 3.1 Theorie der Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie gehört zu den wichtigsten Analysenmethoden und ist vielseitig einsetzbar. Die IR-Technik zeichnet sich durch Einfachheit, Genauigkeit und Schnelligkeit aus. Die IR-Strahlung ist eine elektromagnetische Strahlung, die sich laut DIN 5031 in drei Bereiche untergliedern lässt: /15/

- kurzwelliges nahes Infrarot (NIR), 780 nm bis 3  $\mu\text{m}$  bzw. 12800-3.300  $\text{cm}^{-1}$
- mittleres Infrarot (MIR), 3 bis 50  $\mu\text{m}$  bzw. 3300 bis 200  $\text{cm}^{-1}$
- langwelliges fernes Infrarot (FIR), 50  $\mu\text{m}$  bis 1 mm bzw. 200 bis 10  $\text{cm}^{-1}$

Das Prinzip der IR-Strahlung besteht im Wesentlichen aus der Anregung der Atome zu Schwingungen innerhalb eines Moleküls und aus der Anregung zu Rotationen des ganzen Moleküls. Eine Wechselwirkung mit den Elektronen oder dem Kern des Moleküls findet nicht statt. Die Schwingungsfrequenz ist abhängig von der Masse und der Bindungsstärke des jeweiligen Moleküls. Die elektromagnetische Strahlung wird auch als Wärmestrahlung bezeichnet, da sich Gegenstände unter ihrem Einfluss erwärmen, dies bedeutet eine stärkere Schwingung für das Molekül. Dieser Zustand ist jedoch nicht von langer Dauer, das angeregte Molekül gibt rasch seine überschüssige Energie durch Zusammenstöße an benachbarte Moleküle ab.

Die Molekülschwingungen und -rotationen sind direkt als Absorption in einem Spektrum darstellbar. Die spektroskopische Lage von Absorptionsbanden kann mit der Wellenlänge  $\lambda$  oder der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  beschrieben werden. /14/ Seite 33 ff

$$\text{Wellenzahl: } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Einheit: } \left[ \frac{1}{\text{cm}} \right] \quad (4)$$

Das Planck'sche Wirkungsquantum stellt hierbei den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge  $\tilde{\nu}$  und der Energie eines Lichtquants  $\Delta E$  dar:

$$c = \lambda \cdot f \quad (5)$$

Damit ergibt sich für die Energie eines Lichtquants:

$$\Delta E = h \cdot f \quad (6) \quad \longrightarrow \quad \Delta E = h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (7)$$

Bei dem Durchgang von Infrarotstrahlung durch eine Probe, tritt die Anfangsstrahlung  $I_0$  mit der Probe in Wechselwirkung und verliert dabei an Intensität. Die Strahlung weist nach dem Durchgang nur noch die Intensität  $I$  auf.

Das Lambert-Beer'sche Gesetz macht den Zusammenhang zwischen absorbierten Licht und der Konzentration  $c$  einer Probe deutlich:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d = E_\lambda \quad (8)$$

Der Logarithmus  $\lg \frac{I_0}{I}$  ist die Absorbanz bzw. die Extinktion bei einer definierten Wellenlänge  $\lambda$ . Dabei ist die Absorbanz proportional der Konzentration  $c$  des Analyten und der durchstrahlten Schichtdicke  $d$  einer Probe. Der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  ist eine stoffabhängige Konstante./14, Seite 68ff/ und /16, Seite 274/

### 3.2 Fourier-Transform- und ATR-Technik

Moderne Spektrometer beruhen auf der Fourier-Transform-Technik (FT). FT-IR-Spektroskope erzeugen mit Hilfe des Michelson-Interferometers ein Interferenzsignal (Interferogramm), welches über Fourier-Transformation rechnerisch in ein IR-Spektrum umgewandelt wird. Allgemein besteht ein FT-IR-Spektroskop aus einer Strahlenquelle, einem Interferometer, einer Messzelle, Detektor und einem Computer für die spätere Datenverarbeitung. Abb. 1 zeigt den Aufbau eines FT-IR-Spektrometers. Wesentliche Bestandteile des Michelson-Interferometers sind ein fester und ein beweglicher Spiegel, sowie der Strahlenteiler (Beamsplitter). Mit dem Strahlenteiler wird der einfallende Lichtstrahl in zwei gleiche Teilwellen gespalten. Die beiden Teilstrahlen werden an den jeweiligen Spiegeln reflektiert und am Strahlenteiler wiedervereint. Das Messergebnis ist ein Interferogramm. Ein Interferogramm ist stets die Funktion der Intensität gegen die Weglängendifferenz  $\Delta s$  des beweglichen Spiegels. Das so erhaltene Interferogramm wird rechnerisch mit der Fourier-Transformation in das eigentliche IR-Spektrum umgewandelt. /1, Seite 151/

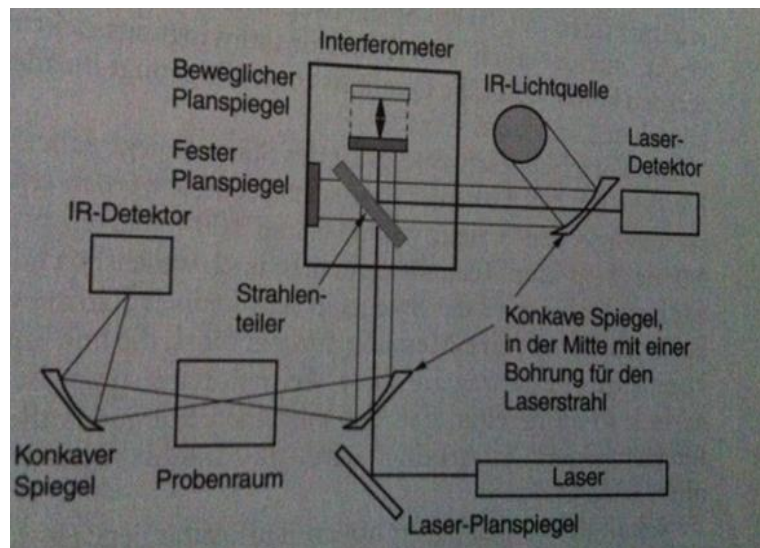
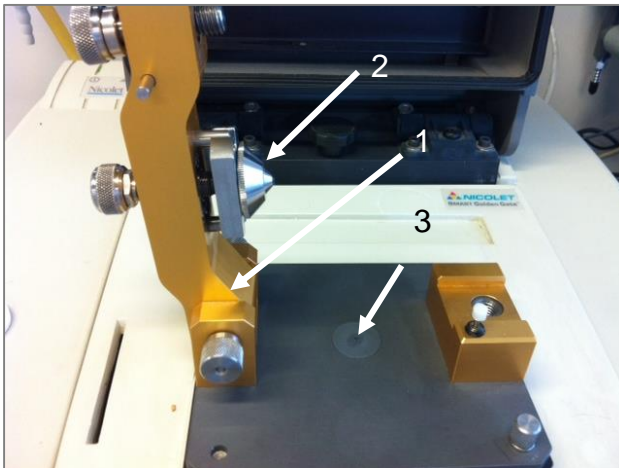


Abb.1: Aufbau eines FT-IR-Spektrometers./aus 1,Seite 151/

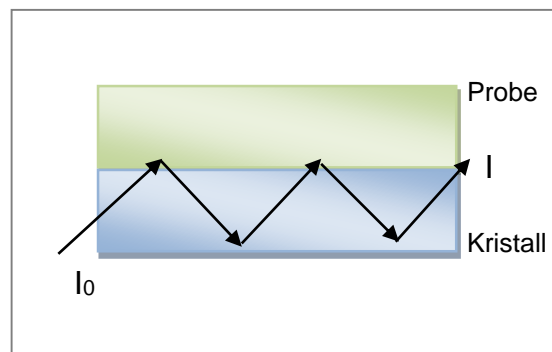
Eine spezielle Messtechnik der IR-Spektroskopie, neben der Detektierung der Durchlässigkeit, ist die Untersuchung von reflektierter Strahlung. Mit Hilfe der Reflexionsspektroskopie lassen sich Spektren von Proben aufnehmen, die für IR-Strahlung nicht durchlässig oder schwer präparierbar sind. Die Untersuchung von Oberflächen wird mit der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) realisiert. FT-IR-Spektroskope in Verbindung mit einer ATR-Einheit (Abb.2) stellen ein geeignetes Verfahren für eine schnelle qualitative und quantitative Analyse mit minimaler Probenvorbereitung dar.



**Abb.2:** MIR-Spektroskop vom Typ AVATAR 360 der Fa. Nicolet.

- 1. Golden Gate®
- 2. Anpressvorrichtung für Festkörper
- 3. ATR-Kristall

Das Prinzip der ATR-Technik beruht auf der physikalischen Erscheinung der Lichtreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschieden dichter Medien. Strahlt Licht durch den ATR-Kristall mit hohem Brechungsindex auf die Probe mit geringerem Brechungsindex, so wird die Strahlung an der Grenzfläche zwischen Probe und Kristall nahezu vollständig reflektiert (siehe Abb.4). Dieses Phänomen wird Totalreflexion genannt. Hierbei ist die Eindringtiefe der ausgesandten Strahlung abhängig vom Energiegehalt des Lichtstrahls (Wellenlänge), den Brechungsindices von Probe und ATR-Kristall und vom Einfallswinkel. Gemessen wird die totalreflektierte austretende Strahlung aus der Probe. /1, Seite 163ff /



**Abb.3:** Schema der IR-Reflexionspektroskopie im ATR-Kristall

### 3.3 Probenvorbereitung und Kalibrierung

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Herstellung der Konzentrationsreihen von Vinylacetat in CS 150. Im Anschluss daran folgt die IR-spektroskopische Untersuchung mit der ATR-Technik zur Ermittlung einer Kalibrierfunktion. Mit der Kalibrierfunktion kann anschließend der Gehalt der unbekanntenen Proben bestimmt werden.

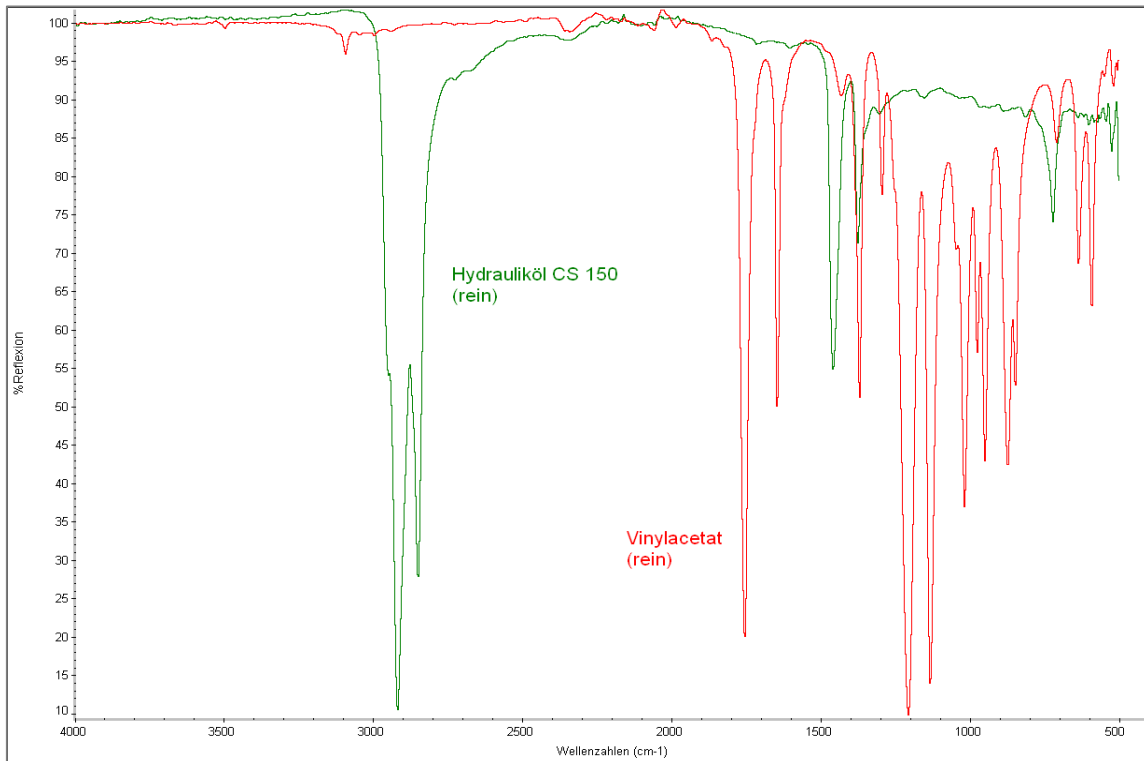
Zur Herstellung einer Konzentrationsreihe von insgesamt 12 unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich von 0,01% bis 50% Vinylacetat in Hydrauliköl CS 150, wird im kleinsten Konzentrationsbereich eine möglichst große Menge an Öl eingewogen, um den Fehler beim Einwiegen so gering wie möglich zu halten. Mit steigender Menge an Vinylacetat kann die Probenmatrix an Hydrauliköl verringert werden. Die Einwaagen können dem Anhang entnommen werden. Nach dem Einwiegen werden die 12 Probenflaschen für 3 h auf die Rüttelmaschine gestellt. Die Rüttelmaschine bewirkt eine Homogenitätseinstellung der Proben, so dass, eine gleichmäßige Verteilung von Vinylacetat im hochviskosen Hydrauliköl CS 150 vorliegt.

Vor der Messung ist die Aufnahme des Untergrunds (Background) zwingend erforderlich. Mit der Messung des Untergrundes wird das Strahlungsspektrum der Lichtquelle dokumentiert. Das Strahlungsspektrum ist die Anfangsintensität in Abhängigkeit von der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ .

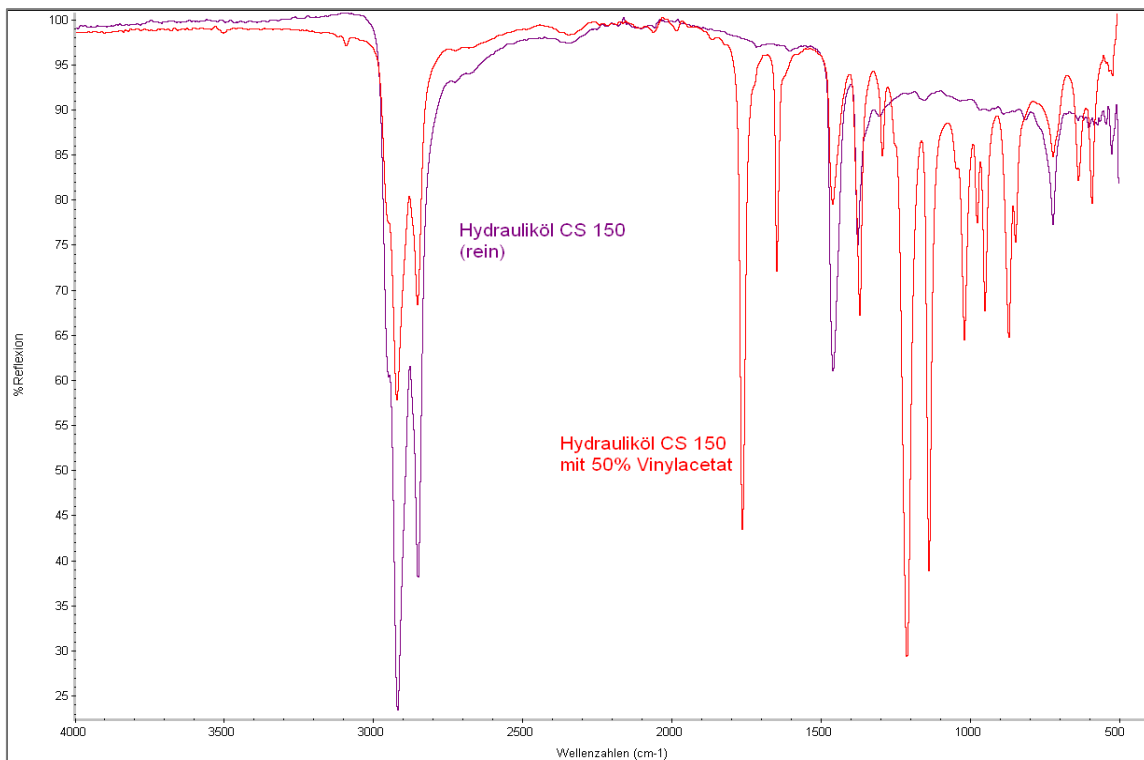
Im Anschluss dessen, folgt die Auftragung der Proben auf den Kristall der ATR-Einheit. Jede Probe wird 5-fach gemessen. Die aufgenommenen Spektren werden mit dem Programm OMNIC wiedergegeben. Im Allgemeinen werden MIR-Spektren in einem Wellenzahlenbereich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  aufgezeichnet.

#### 3.3.1. Auswertung der IR-Spektren

Zunächst wurden Vinylacetat und das Hydrauliköl CS 150 in reiner Form IR-spektroskopisch untersucht und die Bandenlage allgemein betrachtet (Abb.5). Markante CH-Valenzschwingungen des Hydrauliköls sind im Bereich von 2800 bis 3000  $\text{cm}^{-1}$  und im Fingerprint-Bereich bei 1500  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Im Spektrum von Vinylacetat ist bei einer Wellenzahl von 1750  $\text{cm}^{-1}$  die C=O-Doppelbindung erkennbar. Der gesamte Fingerprint-Bereich weist mehrere markante Peaks auf. Der starke Einfluss von Vinylacetat wird deutlich, wenn reines CS 150 mit einer 1:1-Mischung aus CS 150 und Vinylacetat miteinander verglichen wird (Abb.6.). Die starke CH-Valenzschwingung im Bereich von 2800 bis 3000  $\text{cm}^{-1}$  des Hydrauliköls wird durch den Einfluss von Vinylacetat stark beeinträchtigt.



**Abb.4:** Vergleichende Darstellung von reinem Hydrauliköl CS 150 gegenüber reinem Vinylacetat.



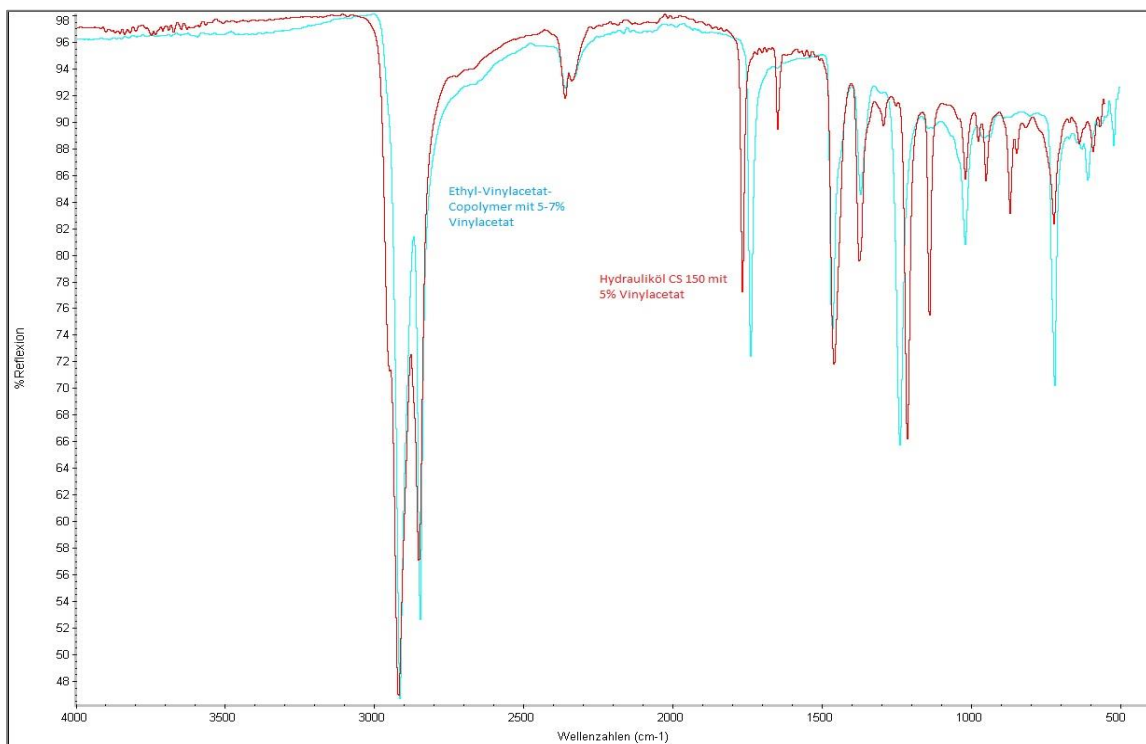
**Abb.5:** Vergleich von reinem Hydrauliköl CS 150 mit einem Gemisch aus Hydrauliköl und 50% Vinylacetat.

Vinylacetat besitzt deutlich weniger CH-Bindungen je g als das hochviskose Mineralöl, daher wird das ATR-Signal von der CH-Schwingung in dem Bereich



schwächer und das Signal der Carbonyl-Bindung stärker. Diese Erscheinung kann ebenfalls im Fingerprint-Bereich beobachtet werden.

Eine entscheidende Frage ist, ob in einem IR-Spektrum die Unterscheidung zwischen polymeren und monomeren Vinylacetat möglich ist. Miteinander verglichen wurden zum Einen ein Ethyl-Vinylacetat-Copolymer (VAc-Gehalt liegt ungefähr zwischen 5 und 7 %) als Granulat vorliegend und zum Anderen eine Flüssigprobe bestehend aus Hydrauliköl CS 150 mit einem Vinylacetat-Gehalt von 5 % (Abb.6). Es wird eine Verschiebung der Vinylacetat-Banden im Bereich von  $1750\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, außerdem werden mehrere Verschiebungen von Banden im Fingerprint-Bereich deutlich. Anhand dieser kleinen Versetzungen der ausschlaggebenden Banden kann durchaus zwischen Monomer und Polymer Vinylacetat unterschieden werden.



**Abb.6:** Darstellung eines EVA-Kunststoffgranulats und einer Flüssigprobe mit Hydrauliköl CS 150 und 5 Prozent Vinylacetat.

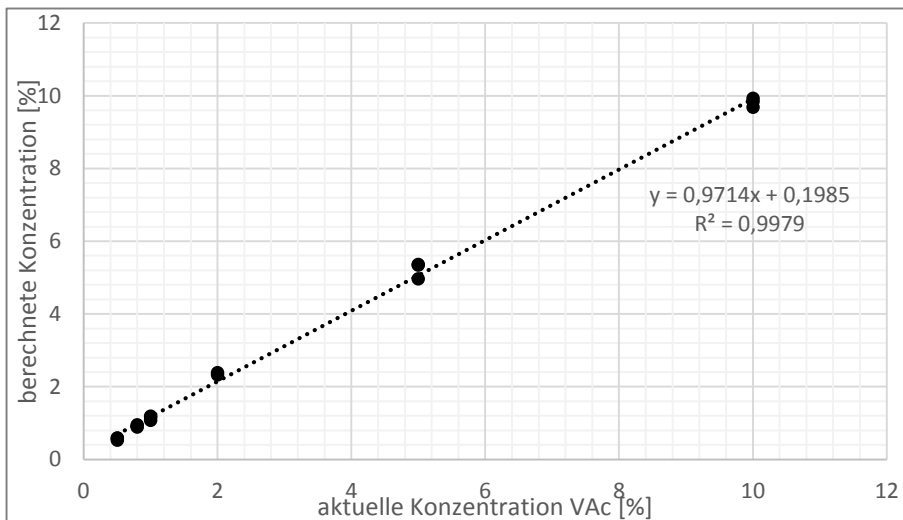
### 3.3.2. Kalibriermodelle und Auswertung der Ergebnisse

Nachdem intensitätsschwache Spektren (d.h. die Differenz von minimaler und maximaler Reflexion ist kleiner als 30%) von der Kalibrierung ausgeschlossen wurden, kann eine Auswertung der Spektren mit dem Programm „TQ Analyst“ durchgeführt werden. Dieses Programm beinhaltet verschiedene quantitative Analysenmethoden, wie zum Beispiel die Methode nach Lambert Beer oder PLS Regression. Mit der ausgewählten Methode werden nun die aufgenommenen Spektren aufgerufen und die dazugehörigen Konzentrationsdaten eingetragen. Das Programm ermittelt selbstständig die besten Spektralabschnitte für die Kalibrierung. Ziel ist es, bei der Kalibrierung die kleinstmögliche Abweichung und damit den kleinstmöglichen Fehler zu erhalten. Bei der Kalibrierung nach Lambert-Beer kommt

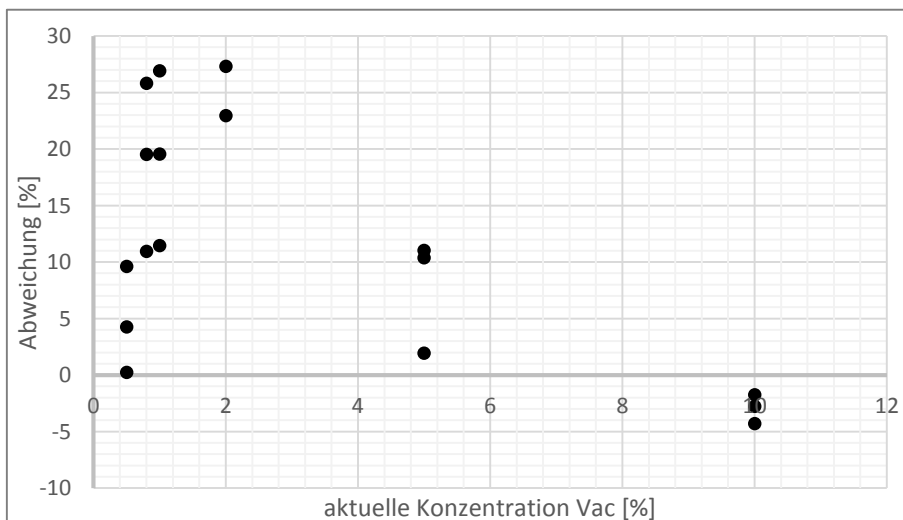
das Gesetz nach Lambert Beer zum Einsatz (siehe „Spektroskopische Methoden“, Formel (8)). Nach diesem ist die Extinktion bzw. Absorbanz direkt proportional der Konzentration des Analyten. Mit Hilfe dieser Gesetzmäßigkeit ermittelt das Programm eine Konzentration aus den aufgenommenen Spektren. Mit der Darstellung von den ermittelten Konzentrationen des Analyten über den aktuellen Konzentrationsdaten in einem Diagramm, ergibt sich eine Kalibrierfunktion der Form:

$$y = a_0 + a_1 \cdot x \tag{9}$$

Zusätzlich wird das Bestimmtheitsmaß und die Abweichung bzw. der Fehler der Kalibrierung angegeben. Das Bestimmtheitsmaß gibt Auskunft über die Güte einer Kalibriergeraden. Die Abweichung gibt den prozentualen Unterschied zwischen der errechneten Konzentration und der vorgegebenen Konzentration an. Eine Abweichung von zehn Prozent ist akzeptabel. Abweichungen über zehn Prozent sind in der Analytik nicht gestattet. Abb.7. zeigt die mittels Lambert Beer erstellte Kalibrierfunktion.



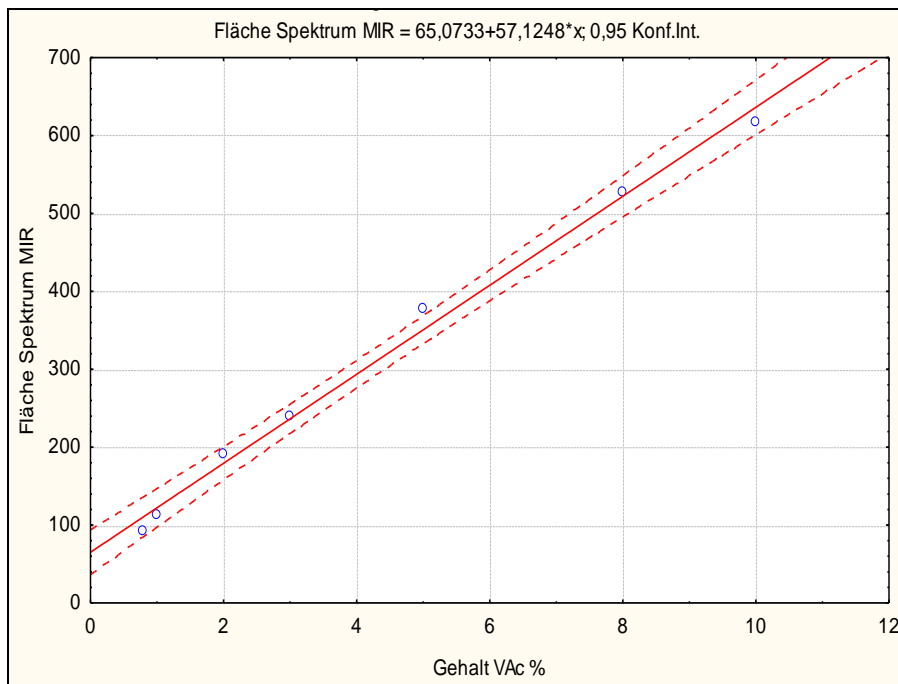
**Abb.7:** Darstellung der Kalibriergeraden mit TQ Analyst nach der Methode von Lambert Beer. Auftragung der berechneten über den aktuellen Konzentrationen des Analyten.



**Abb.8:** Darstellung der Streuung bzw. Abweichung der Messwerte.

Obwohl die Kalibrierfunktion ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2=0,9979$  aufweist, ist die Streuung und damit die Abweichung der Messwerte untereinander groß. Die Abweichung errechnet sich aus den ermittelten Konzentrationen von TQ Analyst und den aktuellen Konzentrationen (Abb.8.). Mit der Streuung der Werte ergibt sich die prozentuale Abweichung der Kalibrierfunktion. Die Funktion zeigt eine Abweichung von -8% bis 36 % auf. In der Analytik ist eine Abweichung von 10 % im akzeptablen Bereich. Demnach ist die Kalibrierung nach dem Lambert Beer'sche Gesetz zu verwerfen.

Allerdings konnten, die aus der Methode ermittelten Flächen der Carbonyl-Bande in dem Spektralabschnitt von  $1790$  bis  $1732\text{ cm}^{-1}$  zur Berechnung der Nachweisgrenzen von Vinylacetat herangezogen werden. Das Nachweisvermögen eines jeden Analysenverfahrens ist begrenzt und die Kenntnis über die NWG ist von großer Bedeutung. Mit Hilfe des Datenanalysenprogramm „Statistica“ ist es möglich, die Nachweisgrenze dieses Verfahrens zu berechnen. Dazu werden die nach dem Kalibriermodell von Lambert Beer ermittelten Flächen und die Konzentration in das Datenanalysenprogramm übernommen und in einem Diagramm dargestellt. Mit Hilfe des Programms lässt sich das Konfidenzintervall ( $P=0,95$ ) hinzufügen. Alle Punkte, die außerhalb dieses Bereiches liegen, werden für die Berechnung ausgeschlossen. Die Konzentrationen von 0,8 bis 10 % Vinylacetat liegen im Konfidenzintervall. Damit ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,9945$ . Das Programm Statistica berechnete unter Einbeziehung der Kalibrierdaten die Standardabweichung  $s(a_0)$  der Regressionskonstanten  $a_0$ . Dieser Rechenschritt kann folgendermaßen dargestellt werden.



**Abb.9:** Darstellung der mit Lambert Beer ermittelten Datenpunkte im Konfidenzintervall (Programm Statistica).

Die Kalibriergerade liefert Informationen über die Empfindlichkeit (Anstieg)  $a_1$  und den Achsenabschnitt  $a_0$ .

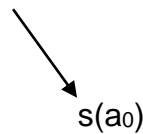
$$Y = a_0 + a_1 \cdot x \quad (9)$$

Aus der Regressionskonstanten  $a_0$  kann im zweiten Schritt die Standardabweichung berechnet werden:

$$s(a_0) = S_{RES} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_c} + \frac{\bar{x}^2}{SS_{xx}}} \quad (10) \longrightarrow S_{RES} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{N_c} (y_n - \hat{y}_n)^2}{N_c - 2}} \quad (11)$$

Damit ergibt sich für die Nachweisgrenze  $x_{Decision}$  :

$$x_{Decision} = \frac{t(f;g;q) \cdot s_{RES}}{a_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_c} + \frac{1}{N_A} + \frac{\bar{x}^2}{SS_{xx}}} \quad (12) \longrightarrow x_{Decision} = \frac{t(f;g;q) \cdot s(a_0)}{a_1} \quad (13)$$



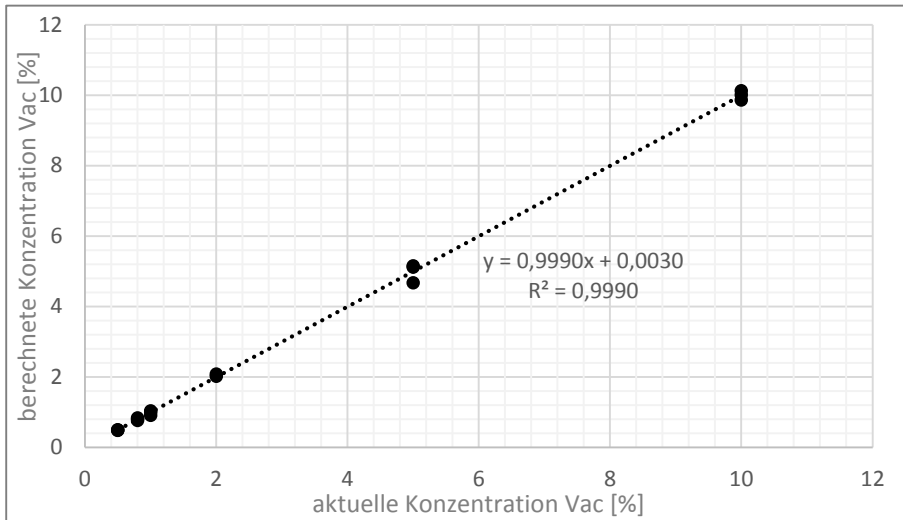
$$x_{Decision} = \frac{t \cdot s(a_0)}{a_1} = \frac{3 \cdot 11,1815}{57,1248} = \underline{\underline{0,5872\%}}$$

Für die IR-Spektroskopie im MIR-Bereich ergibt sich eine Nachweisgrenze  $x_{Decision}$  0,59 % Vinylacetat. Die Nachweisgrenze ist der Wert, bei dem der Analyt noch zuverlässig mit dem jeweiligen Messverfahren nachgewiesen werden kann. Da die tatsächlichen Konzentrationen von VAc wesentlich niedriger im Hydrauliköl vorliegen, ist ein zuverlässiger Nachweis mit dieser Analyse nicht möglich.

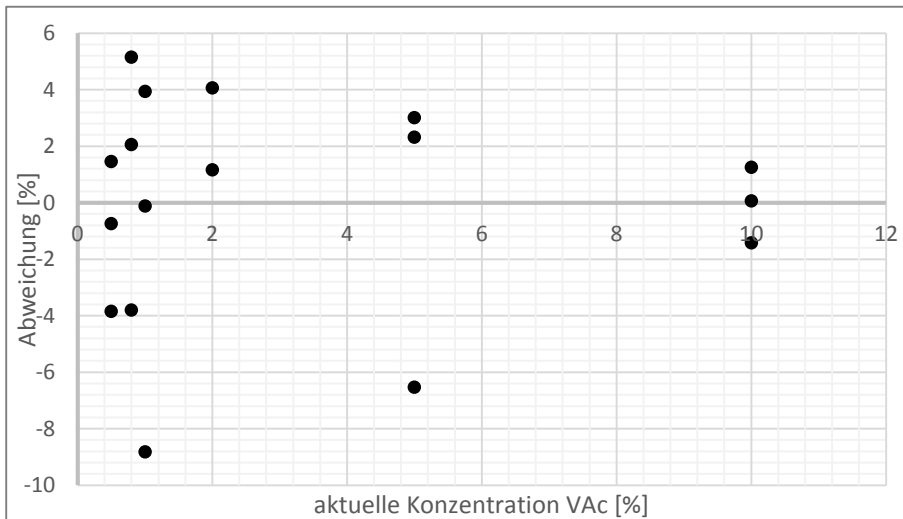
Ein weiteres Kalibrierungsmodell ist die Partial Least Square-Regression (kurz: PLS). Hierbei handelt es sich um eine sehr umfangreiche Methode, die an dieser Stelle nur kurz erwähnt werden soll. Die Voraussetzung für die Anwendung der PLS ist die Messung mehrerer Proben, die dann miteinander verglichen werden. Im Anschluss dessen wird der Vergleich zwischen dem aufgenommenen Spektrum und den dazugehörigen Konzentrationswerten getätigt. Veränderungen innerhalb der Datensätze müssen erkannt und miteinander verknüpft werden. Mathematisch können die Veränderungen der beiden Datensätze mit Hilfe einer Datenpunktmatrix dargestellt werden. Dann folgt die Zerlegung in ihre Eigenvektoren (Hauptkomponenten). Eigenvektoren symbolisieren die Hauptveränderungen der Spektren. Mit der Zerlegung der Hauptkomponenten erfolgt die Anpassung der Werte mit sogenannten Scores-Vektoren. Diese bewirken ein zuverlässiges Analysenergebnis. Damit wird die Methode robuster gegen Ungenauigkeiten innerhalb der Probenmessung. /10/Seite 10ff

Das Programm TQ Analyst liefert das Ergebnis der Kalibration, die Abweichungen der vorgegebenen Konzentrationen und der ermittelten Konzentration des Analyten. Abb.10 und Abb.11 zeigen die Auswertungen der Methode (die dazugehörigen Messwerte sind der Anlage 2 zu entnehmen). In Abb.10 ist der Zusammenhang von der eingegebenen Konzentration und der, aus der Ausgleichsrechnung ermittelten,

Konzentration dargestellt. Die daraus folgenden Abweichungen liegen zwischen -9 und 6% (Abb.11). Das Bestimmtheitsmaß ist mit  $R^2 = 0,9990$  relativ hoch.



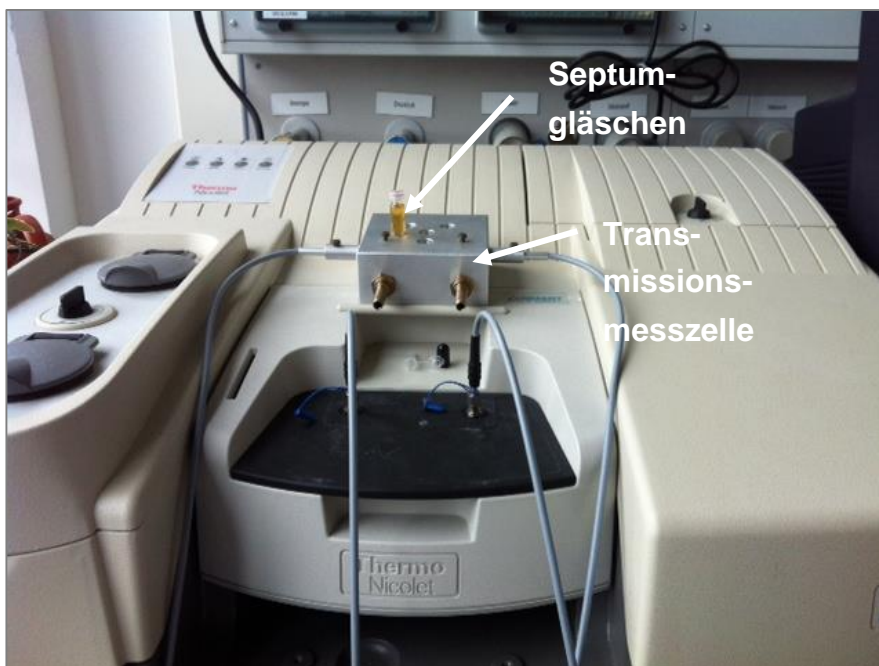
**Abb.10:** Erstellung einer Kalibriergeraden nach der Methode der kleinsten Quadrate. Auftragung der



**Abb.11:** Prozentuale Abweichung der Konzentration vom aktuellen und vom ermittelten Wert. Alle Messwerte sind nahezu gleichmäßig entlang der Linie verteilt.

### 3.4 Theorie der NIR-Spektroskopie

Zunächst soll der Unterschied zwischen MIR und NIR verdeutlicht werden. Der erste Unterschied besteht in der Lage innerhalb des Spektralbereichs. Nahes Infrarot kurz NIR befindet sich zwischen dem UV/VIS und dem IR Spektralbereich. Dieser erstreckt sich zwischen 780 nm und 3  $\mu\text{m}$ . Vorteile der NIR-Technik sind vor allem die Vor-Ort-Analysen in chemisch oder pharmazeutischen Betrieben zur Qualitätskontrolle, sowie die schnelle und oftmals sehr einfache Probenvorbereitung. Die NIR-Technik ist vor allem in der Lebensmittelanalytik eine bevorzugte Analysenmethode, mit der Substanzen zerstörungsfrei und sekundenschnell untersucht werden können.



**Abb.12:** Thermo Nicolet NIR-FTIR-Spektroskop mit Transmissionsmesszelle der Hochschule Merseburg

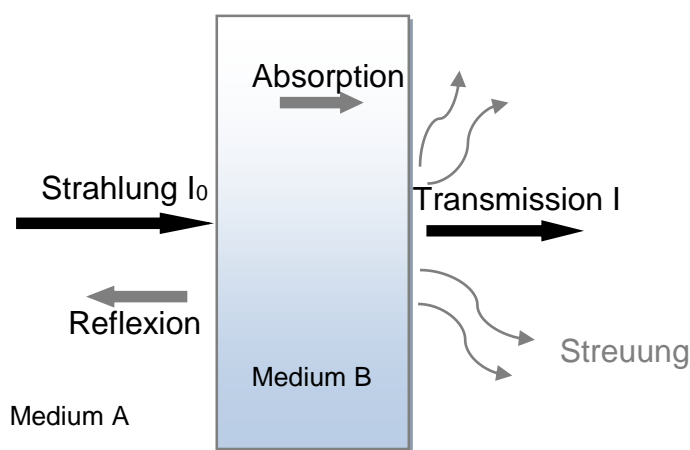
Im mittleren Infrarot werden meist die Grundswingungen von organischen funktionellen Gruppen erfasst. Im NIR erfolgt vorwiegend die Anregung von Ober- und Kombinationsswingungen von CH-, OH- und NH-Gruppen. Natürlich gibt es auch im MIR die sogenannten Ober- und Kombinationsswingungen, jedoch kann hier nur schlecht von den Normalswingungsbanden unterschieden werden. Diese Schwierigkeit in der Unterscheidung zwischen Normalswingung und Ober- und Kombinationsswingung entfällt im NIR gänzlich, denn hier werden nur die zuletzt erwähnten Schwingungen erfasst. Die NIR-Gerätetechnik kann mit FT-IR-Technik kombiniert werden. Dazu sind eine Wolfram-Halogen-Lampe als Lichtquelle, ein Strahlteiler und ein geeigneter Detektor erforderlich. Mit Hilfe der FT-IR-Technik im NIR-Bereich können flüssige und feste Proben auf unterschiedliche Art und Weise untersucht werden. So gibt es, um einige Beispiele zu nennen, die Tauchsonde mit einem ATR-Element oder die Transmissionsmesszelle. Zur Untersuchung der

Hydraulikölproben von Innospec Leuna GmbH auf den Gehalt von Vinylacetat kommt die eigens für die Hochschule Merseburg angefertigte Transmissionsmesszelle zum Einsatz. Grund dafür sind die Gläschen mit Septumverschlüssen, die ein Arbeiten ohne Verlust von Vinylacetat ermöglichen./1/ Seite

### 3.5 Probenvorbereitung und Auswertung der NIR-Spektren

Dieser Abschnitt beinhaltet die Herstellung der Kalibrierlösungen und im Anschluss dessen die NIR-spektroskopische Untersuchung zur Erstellung einer Kalibrierfunktion. Die Kalibrierfunktion ermöglicht eine Konzentrationsbestimmung von unbekanntem Proben.

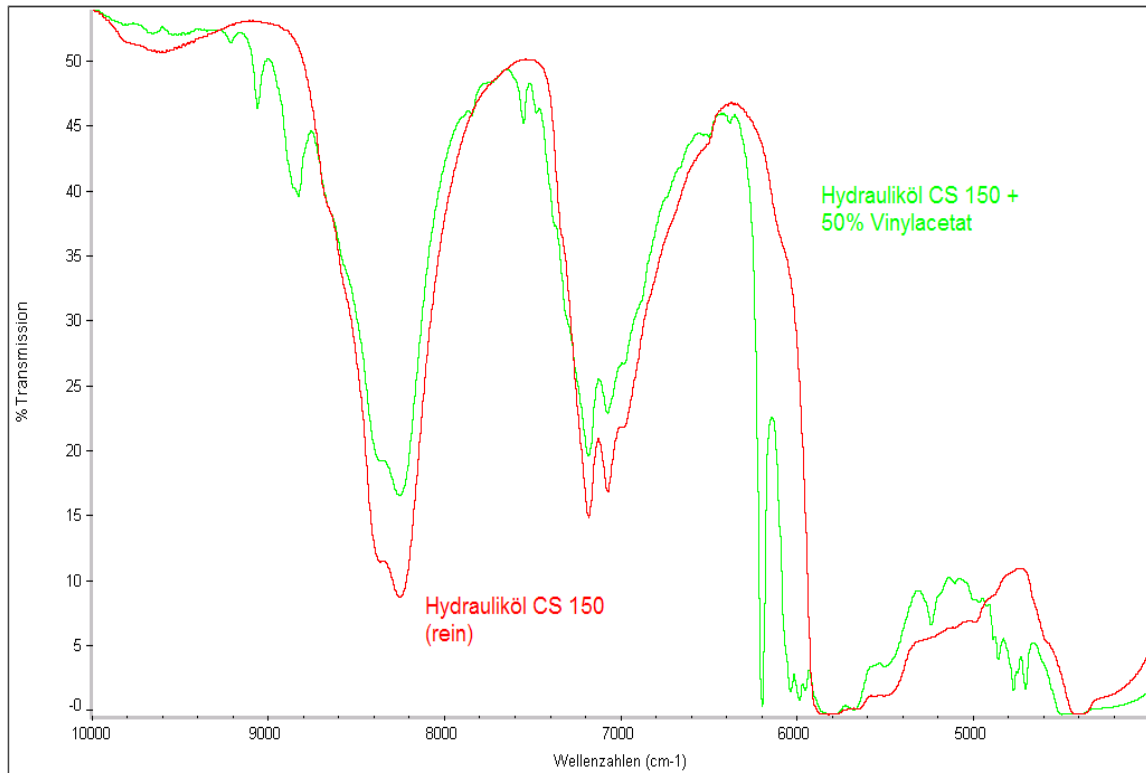
Der erste Arbeitsschritt besteht aus der Herstellung einer Konzentrationsreihe von 0,01 bis 50 % Vinylacetat in der Probenmatrix Hydrauliköl CS 150. Die genauen Einwaagen sind der Anlage 1 zu entnehmen. Nach dem Einwiegen beider Komponenten werden die befüllten Probenbehältnisse für ungefähr 3 h auf der Schüttelmaschine platziert. Die Schüttelmaschine bewirkt eine gleichmäßige Verteilung von Probenmatrix und Analyt. Nachdem die Probensubstanz homogenisiert vorliegt, folgt die Befüllung in kleine Septumgläschen. Die Spektrendarstellung erfolgt über die Software von OMNIC. Vor jeder Messung ist die Aufnahme des Backgrounds erforderlich. Der Background stellt das Strahlungsspektrum der verwendeten Lichtquelle dar. Mit der Backgroundmessung erscheint auf der Ordinatenachse die Intensität der Anfangsstrahlung ( $I_0$ ). Abb.13. zeigt die Bestrahlung einer Probe.



**Abb.13.:** Strahlengang von einem Medium A zu einem dichteren Medium B.

Auf der einen Seite wird Strahlung ( $I$ ) von einem Medium A durch ein Medium B geschickt und auf der anderen Seite wird die transmittierte Strahlung ( $I_0$ ) gemessen. Neben der Transmission treten auch Reflexion und Absorption auf.

Es folgt eine 3fach-Messung der Proben. Die Auswertung der Spektren erfolgt ebenfalls wie die Auswertung der MIR-Spektren mit der TQ Analyst Software, da eine rein visuelle Interpretation der Spektren im NIR-Bereich nicht möglich ist.



**Abb.14:** Darstellung eines NIR-Spektrums einer reinen Hydraulikölprobe CS 150 und einer Probe CS 150 mit 50 Prozent Vinylacetat.

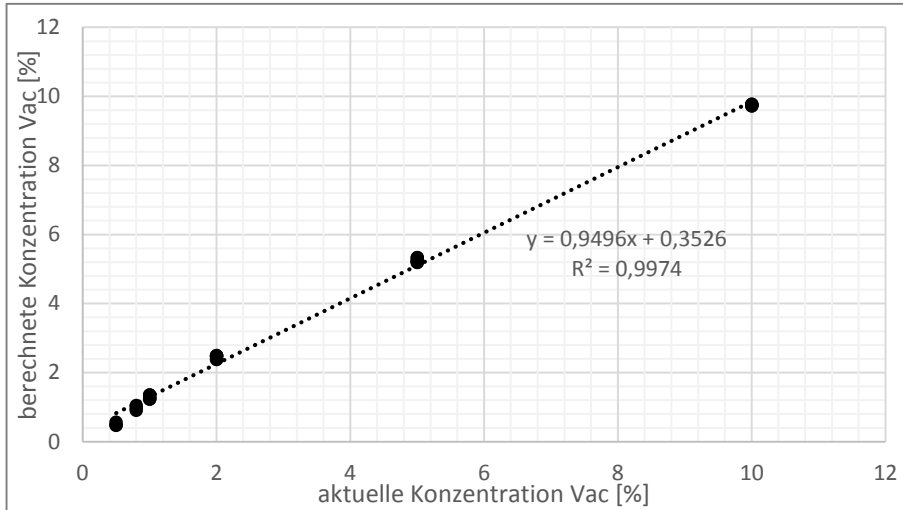
Das Spektrum (Abb.14) einer reinen Hydraulikölprobe und im Vergleich dazu eine Hydraulikölprobe mit 50 % Vinylacetat zeigt den Einfluss der prägnanten Carbonyl-Schwingung. Es scheint so, als wären die Ober- und Kombinationsschwingungen der C=O-Bindung stärker, als die selbigen Schwingungen der CH-Bindung. Das Mischungsverhältnis liegt bei 1:1. Damit weist Vinylacetat weniger CH-Bindungen pro g als das Mineralöl auf. Das Signal der CH-Bindung wird schwächer. Besonders stark bildet sich der Peak der Carbonyl-Bindung des Vinylesters in einem Wellenzahlbereich von 6200 cm<sup>-1</sup> aus.

### 3.5.1 Kalibriermodelle und Auswertung der Ergebnisse

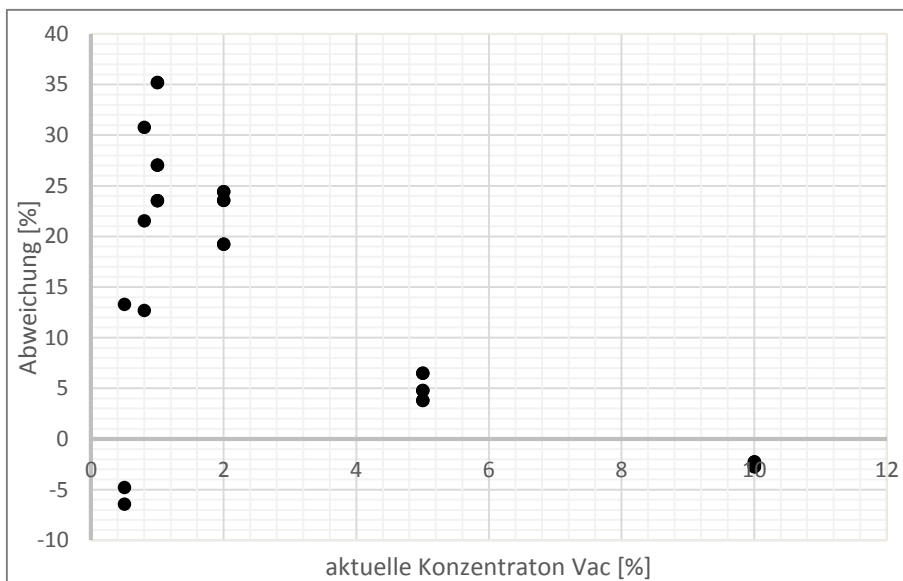
Nachdem alle Spektren mittels NIR-Spektroskopie aufgenommen wurden, wurden sowohl die Spektren als auch die Konzentrationsdaten in dem Programm TQ Analyst hinterlegt und ausgewertet. Das Programm TQ Analyst stellt verschiedene Kalibriermodelle zur Verfügung. Für die Auswertung wurde gezielt der Spektralbereich zwischen 6175 und 6221 cm<sup>-1</sup> betrachtet. Nach dem Gesetz von Lambert Beer (siehe Seite 11, Formel (8)) ist die Extinktion bzw. Absorbanz proportional der



Konzentration des Analyten. Aus dieser Abhängigkeit ermittelt das Programm eine Konzentration aus den aufgenommenen Spektren. Abb.15 und 16 zeigt die Darstellung der, nach dem Kalibriermodell von Lambert Beer errechneten, Konzentration über der aktuellen Konzentration.



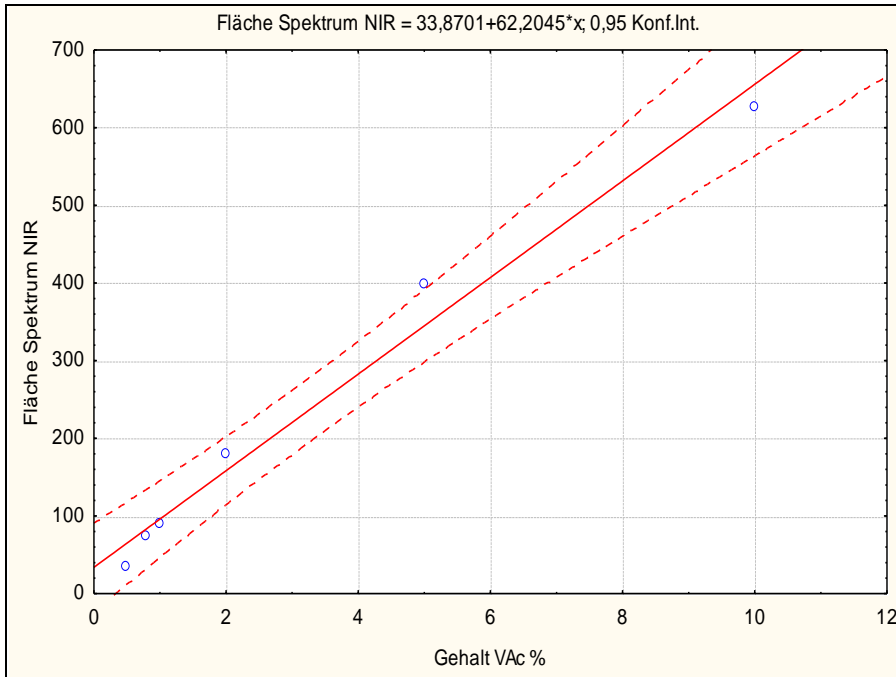
**Abb.15:** Auftragung der aktuellen Datenpunkte gegen die vom Programm TQ Analyst nach Lambert Beer.



**Abb.16:** Darstellung der Streuung (prozentuale Abweichung) von der errechneten Konzentration zur aktuellen Konzentration des Analyten.

Das Ergebnis ist eine Kalibriergerade mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,9999$ . Die Messpunkte liegen ohne große Abweichungen auf der Trendlinie. Um den Fehler der Abweichung so gering wie möglich zu halten, wurden alle Konzentrationen unter 0,5 % Vinylacetat von der Kalibrierung systematisch ausgeschlossen. Denn alle Konzentrationen im Bereich von 0,01 bis 0,5 % rufen erhebliche Fehler bei der Kalibrierung hervor. Bei Betrachtung der Abweichungen in Abb.16 wird der Fehler der Kalibrierung deutlich. Die Abweichungen liegen mit 40% außerhalb des Akzeptanzbereiches. Das Kalibriermodell nach Lambert Beer kann nicht für die quantitative Bestimmung von Vinylacetat verwendet werden. Jedoch findet die

Methode Anwendung bei der Berechnung der NWG. Mit Hilfe des Programms Statistica werden die Variablen zur Berechnung der NWG ermittelt. Über die Eingabe der Konzentration mit der jeweiligen Fläche kann ein Diagramm mit einem Konfidenzintervall erstellt werden. Wertepaare die außerhalb des Konfidenzbandes (P=0,95) liegen, werden zur Fehlerminimierung von der Kalibrierung ausgeschlossen. Abb.17 zeigt die Auswertung mit dem Programm Statistica.



**Abb.17:** Diagramm zur Berechnung der Nachweisgrenze. Auftragung der Peakflächen (ermittelt nach dem Modell von Lambert Beer) über den Konzentrationsdaten.

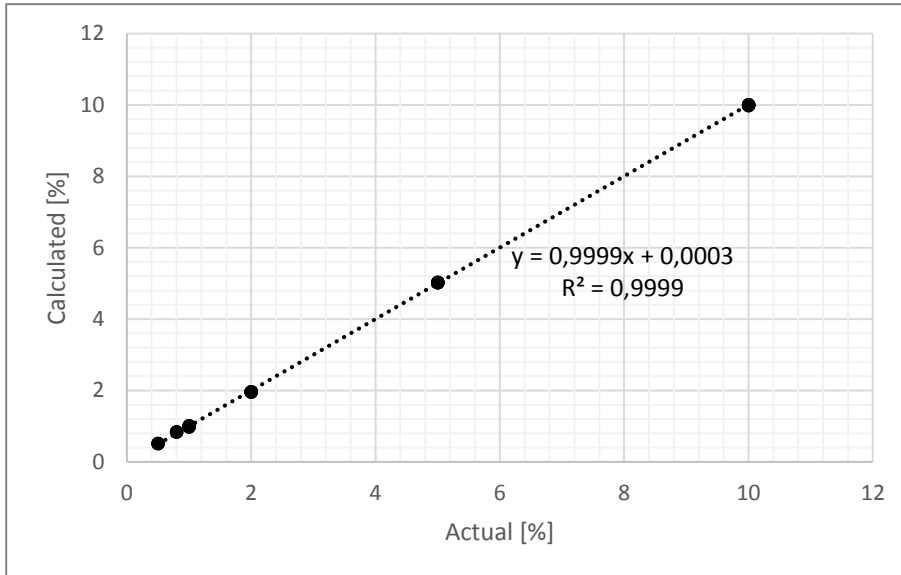
Aus der Kalibrierfunktion lässt sich über den Anstieg, über die Standardabweichung vom Achsenabschnitt  $s(a_0)$  und aus dem Quantil der Student-t-Verteilung die Nachweisgrenze berechnen.

$$X_{\text{Decision}} = \frac{t(fg;q) \cdot s(a_0)}{a_1} = \frac{3 \cdot 20,5412}{62,2045} = \underline{\underline{0,9900\%}}$$

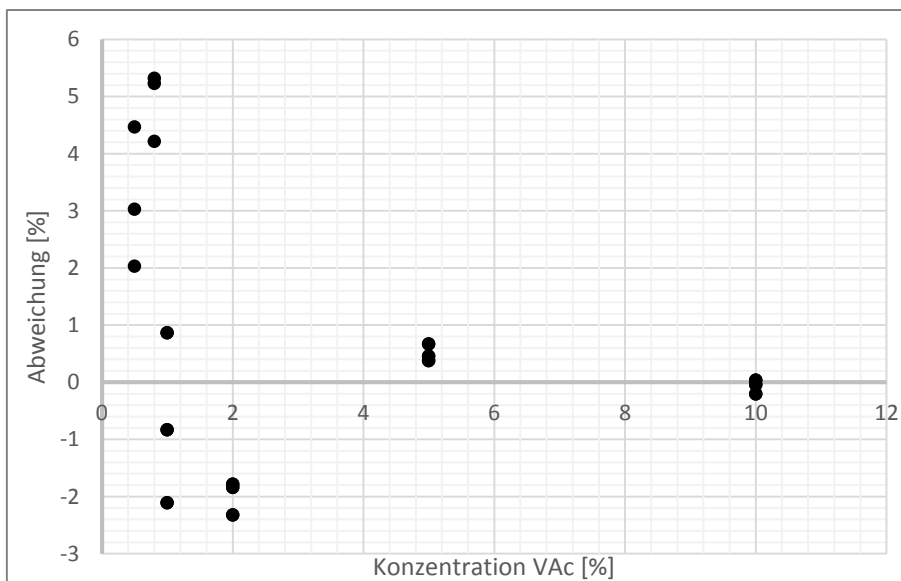
Damit liegt das Nachweisvermögen dieses Analysenverfahrens bei einer Konzentration von 0,99% Vinylacetat. Je höher die Empfindlichkeit  $a_1$  einer Kalibriergeraden ist, desto niedriger wird die nachzuweisende Konzentration.

Da die Methode nach Lambert Beer verworfen wurde, wird die Kalibrierung nach dem Modell der kleinsten Quadrate (PLS) durchgeführt. Dabei ist es wieder erforderlich mehrere Probenmessungen durchzuführen, um diese später miteinander vergleichen zu können. Der Vergleich bezieht sich auf die Spektren und die dazugehörigen Konzentrationswerte. Veränderungen innerhalb der Datensätze müssen erkannt und miteinander verknüpft werden. Das Prinzip der PLS besteht wieder in der mathematischen Darstellung einer Datenpunktmatrix und deren Zerlegung in Hauptkomponenten. Die so symbolisierten Veränderungen müssen mit neuen Vektoren ausgeglichen werden. Diese bewirken ein zuverlässiges Analyseergebnis.  
/10, Seite 10ff/

Unter Verwendung der PLS-Regression konnte folgende Kalibrierfunktion ermittelt werden (Abb.18). Die nach dieser Methode errechneten Konzentrationen werden über den aktuellen Konzentrationen aufgetragen. Das Bestimmtheitsmaß der Kalibriergeraden liegt mit  $R^2 = 0,9999$  relativ hoch.



**Abb.18:** Nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Kalibriergeraden.



**Abb.19:** Streuung der Messwerte ermittelt nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Die ermittelten Abweichungen (Abb.18) der errechneten und der aktuellen Konzentrationen des Vinylacetats liegen in einem Bereich von -2,5 bis +5,5 %. Damit befinden sich alle Messpunkte im erlaubten Fehlerbereich der Analytik.

### 3.6 Zusammenfassung der spektroskopischen Methoden

Dieser Abschnitt befasste sich mit den spektroskopischen Untersuchungen von Vinylacetat in Hydrauliköl CS 150. Dazu wurden zunächst die Grundlagen der IR-

Spektroskopie erläutert und die Verfahren für den NIR- und MIR-Bereich vorgestellt. Die Methoden überzeugten vor allem durch ihre schnelle und einfache Handhabung. Die Herstellung der Kalibrierlösungen war mit wenig Arbeitsaufwand verbunden. Der Zeitaufwand der Messungen war gering und ließ deshalb eine hohe Anzahl von Messungen zu.

Im mittleren Infrarot-Bereich wurde die ATR-Technik benutzt, da diese eine direkte Messung durch Auftragung der Probe auf den Diamanten ermöglicht. Die Transmissionsmesszelle kam in nahen Infrarot-Bereich zum Einsatz. Um ein Entweichen des Analyten aus der Probenmatrix zu verhindern, wurden die Proben zur Messung in der Transmissionsmesszelle in Septumgläser gefüllt. Ein Entweichen des Analyten auf dem ATR-Element wurde mit einer Plastikabdeckung vermieden. Die Vorbereitungen der Kalibriermischungen konnten mittels digitaler Waage und einer Schüttelmaschine zur Homogenitätserzeugung realisiert werden. Mit diesen Konzentrationsreihen wurden Messreihen an beiden Spektroskopen durchgeführt.

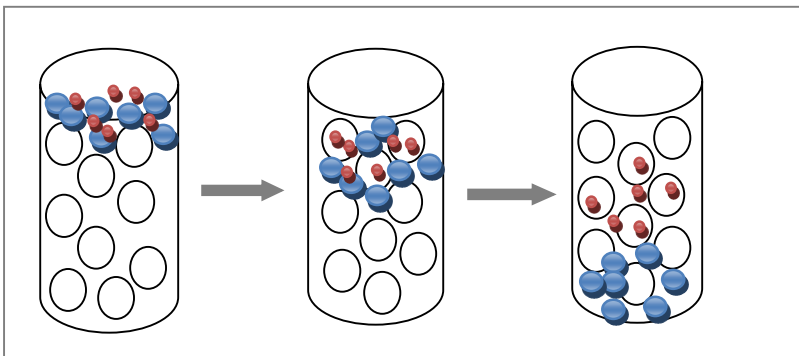
Die Programme TQ Analyst und Statistica konnten für die Auswertung hinzugezogen werden. Mit Hilfe der TQ Analyst-Software kamen die Kalibriermodelle von Lambert Beer und die PLS-Regression zum Einsatz. Die Methode nach Lambert Beer lieferte wichtige Daten für eine weitere Auswertung mit dem Programm Statistica zur Ermittlung der NWG. Unter Benutzung der PLS-Regression wurden die besten Kalibrierfunktionen ermittelt. Beide Verfahren liefern hohe Bestimmtheitsmaße. Die Abweichungen von den ermittelten Konzentration des Analyten und den aktuellen Konzentrationen liegen unter 10%.

Die Messung unbekannter Proben mit den Kalibriermodellen erwies sich als schwierig. Da die NWG beider Verfahren weit über den tatsächlichen Konzentrationen liegen, ist eine zuverlässige Bestimmung mit den spektroskopischen Methoden nicht gewährleistet.

## 4. Chromatographische Methoden

### 4.1. Gelpermeationschromatographie

Die Größenausschluss-Chromatographie ist eine Trennmethode, die die Analyse von Molekülen im Monomer- und Polymerbereich erlaubt. Bei der Verwendung von organischen Eluenten handelt es sich um die Gelpermeationschromatographie. Polymere sind meistens eine Mischung aus Molekülen mit unterschiedlichsten Molekülmassen und Molekülgrößen. Es handelt sich hierbei um eine Molekulargewichtsverteilung des Polymers, kurz: MWD (molecular weight distribution). Die MWD-Analyse ist für Qualitätskontrollen eines Polymers geeignet. Denn mit Hilfe der Molekulargewichtsverteilung können Aussagen über die physikalischen Eigenschaften des Polymers formuliert werden. Die Trennung erfolgt hierbei nach dem hydrodynamischen Volumen bzw. nach ihrer effektiven Molekülgröße in der Lösung. Im Gegensatz zur herkömmlichen GC kommt es zu lediglich zu statischen Wechselwirkungen zwischen mobiler und stationärer Phase. Der Klassifizierungsprozess vollzieht sich folgendermaßen.



**Abb.20:** Schema des Klassifizierungsprozesses der GPC mit kleinen und großen Molekülen.

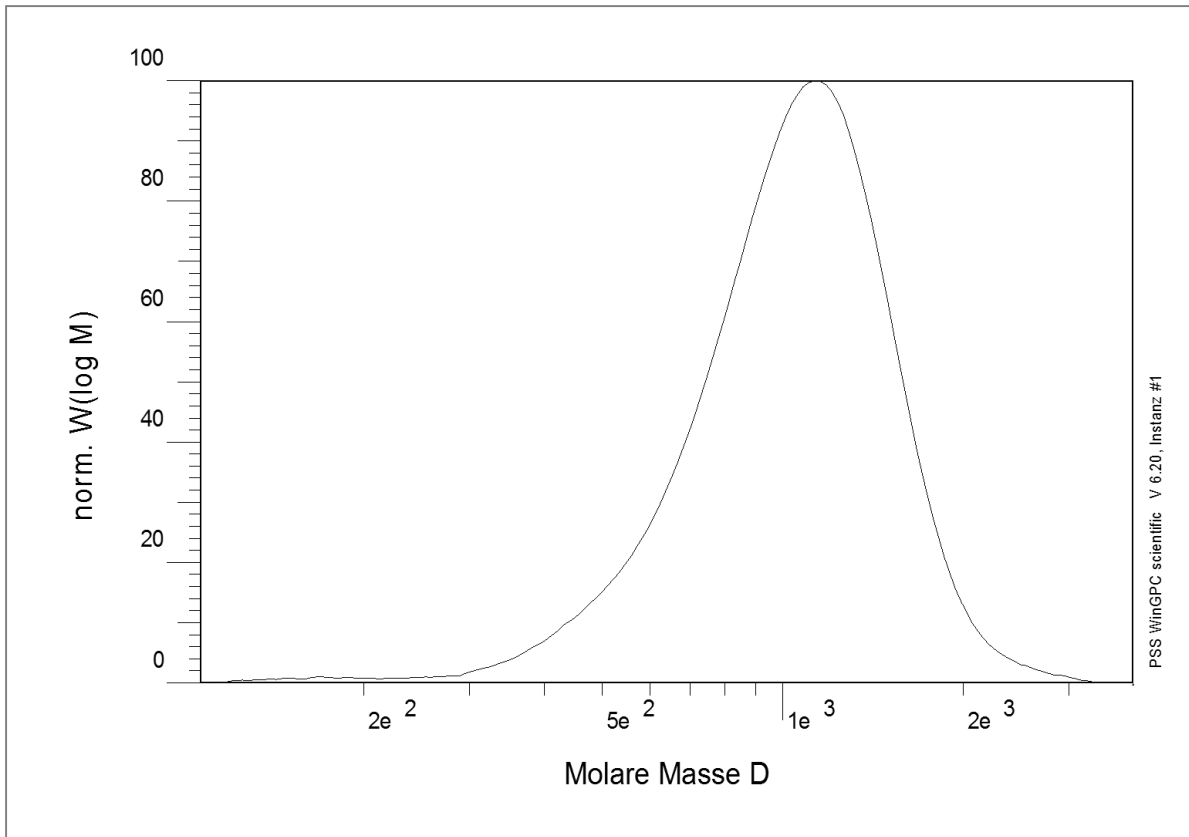
Die Probenmoleküle werden durch ein festes und zu gleich hochporöses Material gezwungen, welches in eine Edelstahlsäule gepackt ist. Bei dem zu trennenden Gemisch aus Polymer und Monomer, dringen die kleinen Probenmoleküle auch in die engen Poren und verweilen dadurch länger als große und mittelgroße Probenmoleküle im Säulenmaterial. Mittels Diffusion gelangen die kleinen Moleküle wieder in die mobile Phase und fließen zur nächsten Pore. Dieser Prozess wiederholt sich. Die kleinen Moleküle erscheinen als letzte im Detektor. Die größten Moleküle, die in keine der Poren passen, werden direkt von der mobilen Phase transportiert und verlassen somit als erstes die Trennsäule. Moleküle mittlerer Größe können nur zur Hälfte in die Poren eindringen. Das Lösungsmittel durchfließt alle Poren, tritt allerdings nicht in Wechselwirkung mit der stationären Phase. Um eine optimale Trennung von Monomer und Polymer zu erzielen, gibt es eine Vielfalt von Säulenfüllungen mit verschiedensten Porendurchmessern. /3/ Seite 193ff

## 4.2 Probenvorbereitung und Darstellung der Messergebnisse

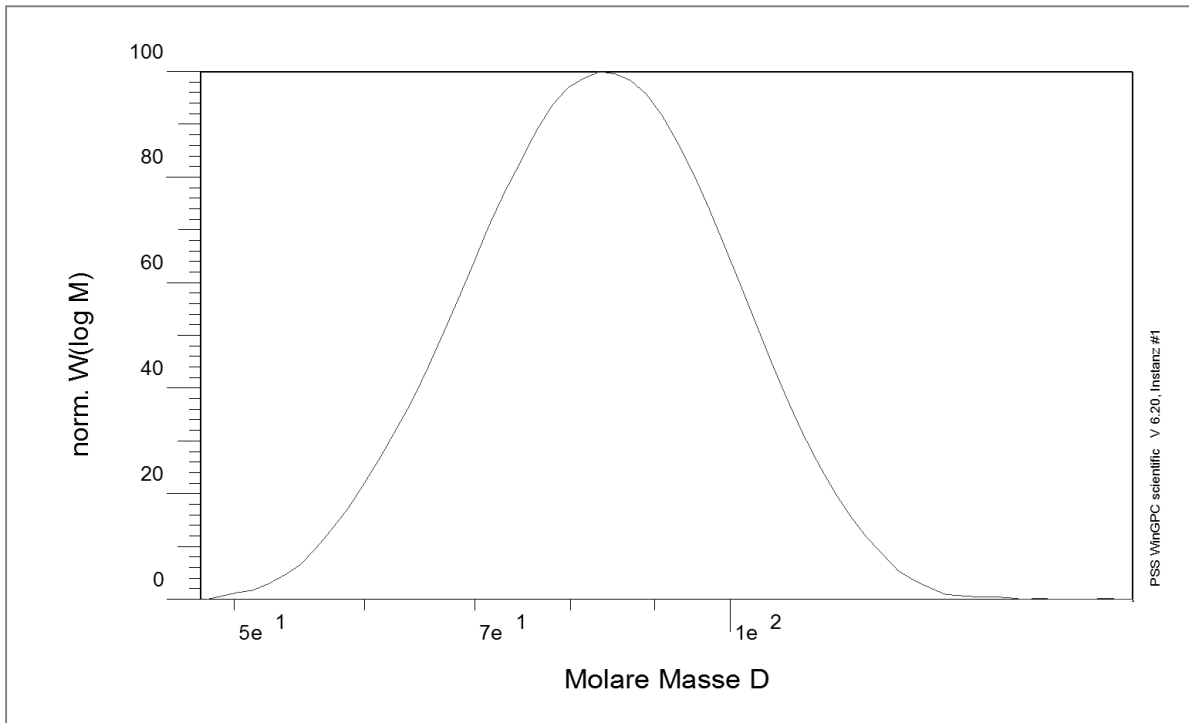
Die Klassifizierung der Moleküle mittels GPC wurde als Methode ausgewählt, um Aussagen über das Vorhandensein von Polymeren und Monomeren im Hydrauliköl CS 150 tätigen zu können. Da Vinylacetat ein sehr reaktiver Carbonsäureester ist und schnell dazu neigt, zu polymerisieren, kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass sich im Hydrauliköl Polymere des Vinylacetats bilden und damit die Viskosität des Öls beeinflussen. Wie bereits aus dem Industriebericht „Methoden der Prozesskontrolle bei der Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisation im Hinblick auf den Burckhardt-Kompressor“ hervorgeht, ist ein stetiges Ansteigen und Absinken der Viskosität des Hydrauliköls über einen bestimmten Zeitraum zu vermerken. Ein Absinken der Viskosität wird durch das Einbringen von Fremdstoffen (VAc oder andere Substanzen) in das Hydrauliköl CS 150 verursacht. Ein Anstieg könnte möglicherweise von zähflüssigen Polymeren hervorgerufen werden. Daher ist es von großer Bedeutung, das Öl des Burckhardt-Kompressors auf Polymere und Monomere zu untersuchen.

Die Probenvorbereitung bestand in der Herstellung von zwei Konzentrationsmischungen (2% und 15,6%) Vinylacetat in CS 150. Die hochviskosen Proben wurden in Tetrahydrofuran gelöst. Um einen gezielten Vergleich tätigen zu können, wurden zunächst die reinen Substanzen untersucht.

Die Brechungsindices von VAc ( $n=1,3956$ ) und THF ( $n=1,4070$ ) sind annähernd gleich, daher erscheint im Chromatogramm von einer 15,6%igen Probe VAc in CS 150 nur ein sehr kleiner Peak des Vinylacetats (Die Ordinatenachse wurde in den Chromatogrammen auf 100% normiert). In der niedriger konzentrierten Probe von 2% VAc in CS 150 kann nur noch der Peak des Hydrauliköls detektiert werden. Selbiges wird im Chromatogramm einer Innospec-Probe deutlich. Der niedrige Gehalt an Vinylacetat im Hydrauliköl kann mittels GPC nicht erfasst werden. Bei der GPC handelt es sich um keine Spurenanalyse, daher ist es schwer, die geringen Mengen des Analyten in der Probenmatrix zu detektieren. Hinderlich sind dabei die nahezu identischen Brechungsindices von Lösungsmittel und Analyten, die die Aufnahme in einem Chromatogramm zusätzlich erschweren.



**Abb.21:** Chromatogramm des reinen Hydrauliköls CS 150.



**Abb.22:** Chromatogramm vom reinen Vinylacetat.

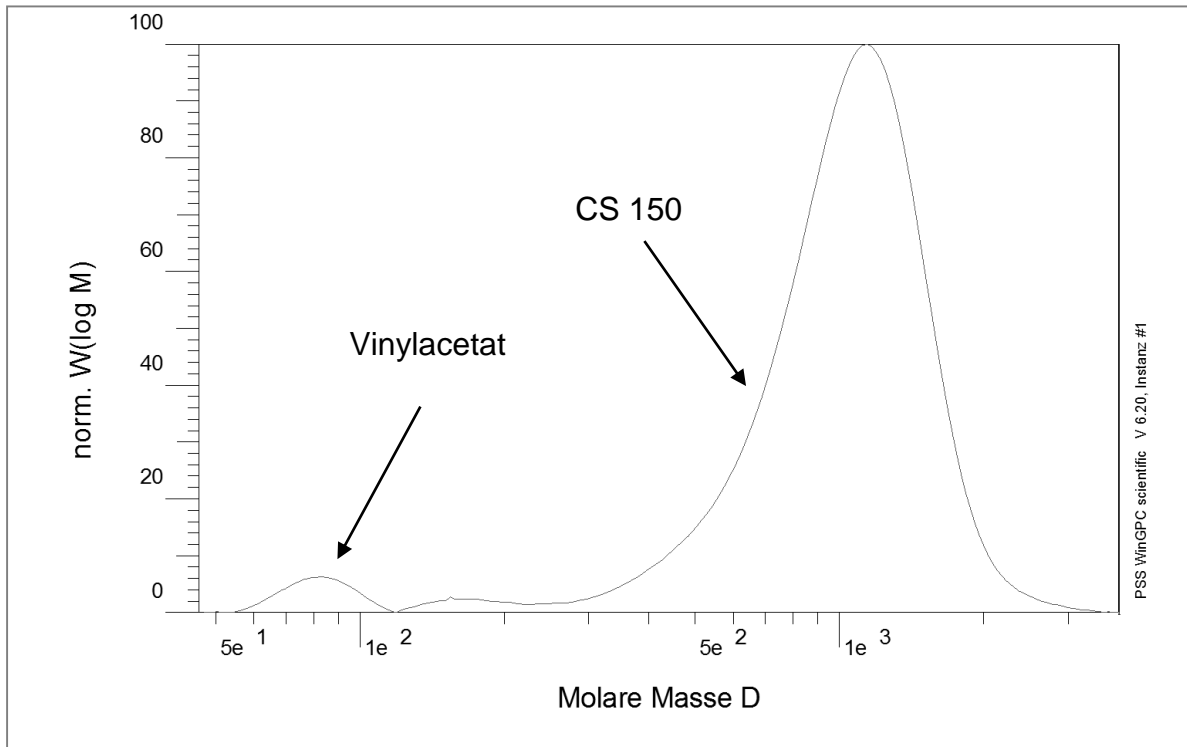


Abb.23: Chromatogramm einer 15,5%-igen Mischung Vinylacetat in CS 150.

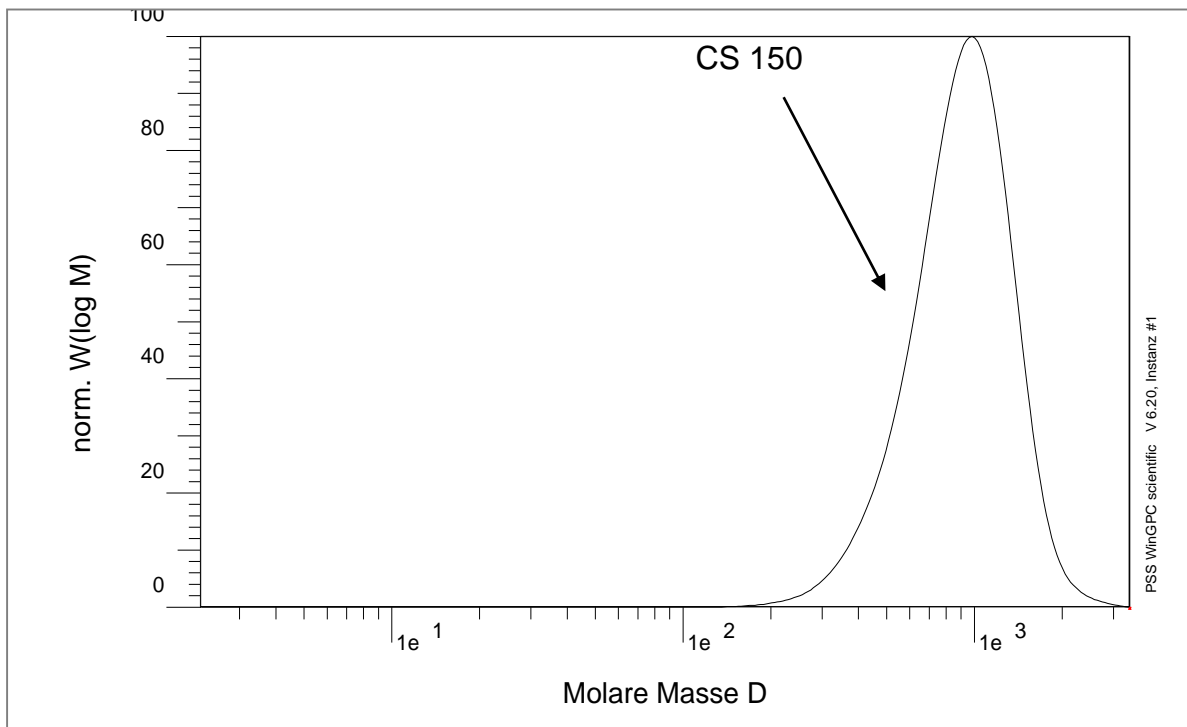
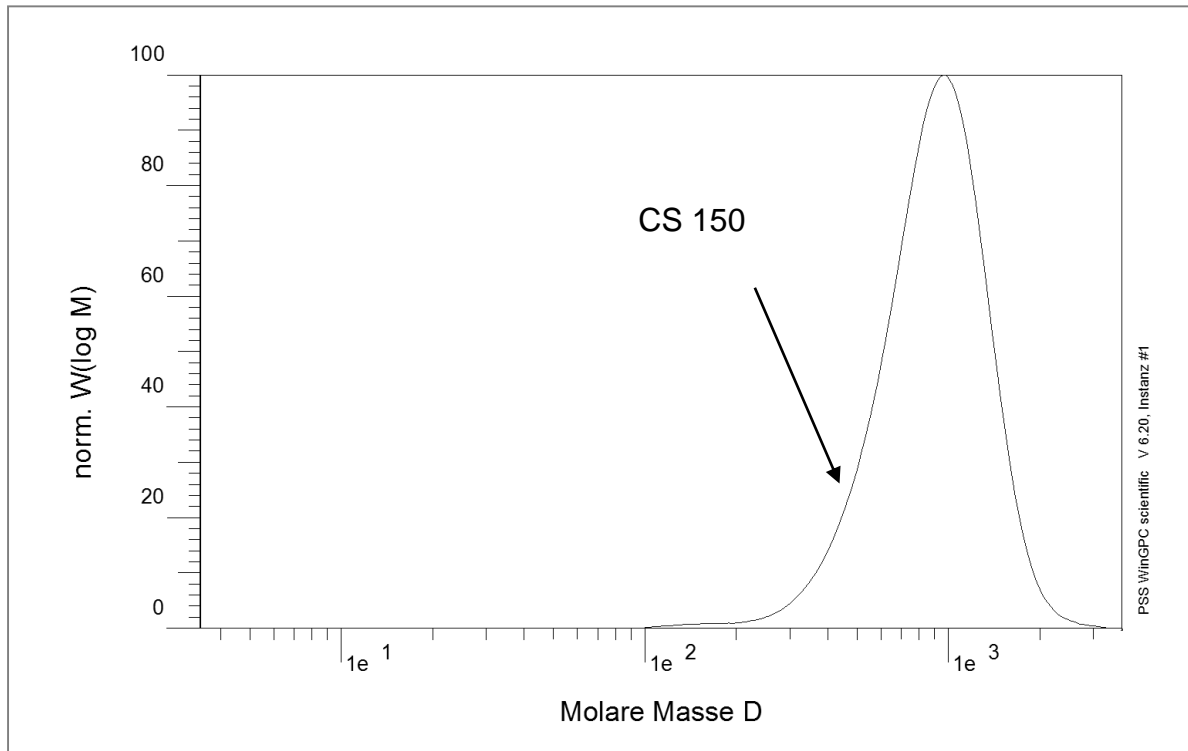


Abb.24: Chromatogramm einer 2%-igen Mischung Vinylacetat in CS 150.





**Abb.25:** Chromatogramm einer Innospec-Probe vom 07.05.2013. Untersucht wurde vor-wiegend der Bodensatz der Probe.

#### 4.3 Zusammenfassung der GPC

Das Größenausschluss-Verfahren ist eine chromatographische Methode zur Bestimmung von Polymeren und Monomeren. Die Trennung erfolgt durch statische Wechselwirkungen von mobiler und stationärer Phase. Wobei die mobile Phase das Lösungsmittel THF ist und das Säulenmaterial die stationäre Phase darstellt. Kleine Moleküle verweilen länger in dem hochporösen Material der Säule als große Moleküle, die direkt mit der mobilen Phase aus der Säule transportiert werden.

Die Methode der GPC ist für die Detektierung von VAc als ungeeignet. Aufgrund nahezu identischer Brechungsindices ist es schwierig, Vinylacetat neben dem LM im Chromatogramm zu erfassen. Dies wird außerdem durch den niedrigen Gehalt des Analyten in den Ölproben erschwert. Polymere konnten mittels GPC nicht gefunden werden. Das Fazit dieser Methode besteht in der Erkenntnis, dass in der Vorstopfbuchse des Burckhardt-Kompressors keine Polymerisierung der beiden Ausgangsstoffe Ethylen und Vinylacetat zu EVA-Copolymeren stattfindet. Damit hat der Anstieg der Viskosität des Kompressorenöls eine andere Ursache.

## 4.4 Gaschromatographie

### 4.4.1 Grundlagen der Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist ein wichtiges Trenn- und Nachweisverfahren in der chemischen Industrie, in Forschungsinstituten und bei klinischen Untersuchungen. Der Chromatograph setzt sich aus Probenaufgabeteil (beheizter Injektor), Pneumatik (Trägergasversorgung), Trennsäule (mit temperaturprogrammierten Ofeneinheit) und dem Nachweismodul (hier: Flammenionisations-Detektor) zusammen.



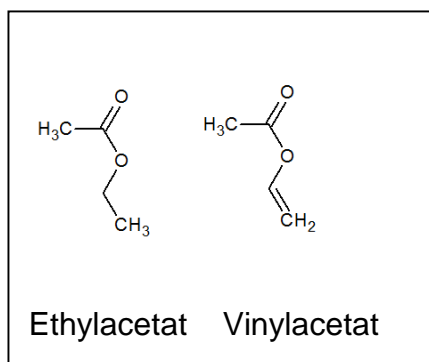
**Abb.26:** Das Bild zeigt den Gaschromatographen Varian 430-GC und die Injektionspritze mit einem Fassungsvermögen von 1µl.

Bei der Chromatographie handelt es sich um eine physikalische Trennmethode, bei der ein Mehrkomponentensystem mit Hilfe der zwei Phasen, der mobilen und stationären Phase, in seine Bestandteile zerlegt wird. In dem jeweiligen Trennsystem ist eine Phase unbeweglich (stationär) und die mobile Phase strömt in einer definierten Richtung an der anderen Phase vorbei. Die stationären Phasen sind meist hochporöse, polymere

Feststoffe, Gele oder andere Flüssigkeiten. Das Trägermaterial kann ein Feststoff mit definierter Korngrößenverteilung (gepackte Säule) oder eine Glaskapillare sein. Das Trägergas, ein hochreiner Gasstrom, strömt kontrolliert vom Injektor über die Trennsäule und verlässt schließlich am Detektor das System. Die Funktion des Trägergases (mobile Phase) ist die Beförderung einer zu prüfenden Substanz durch das gesamte chromatographische System. Der Prozess der Auftrennung eines Mehrkomponentensystems beruht auf den unterschiedlichen Stoffeigenschaften der einzelnen Komponenten in der zu trennenden Probe und deren Wechselwirkungen mit der stationären Phase, dem chromatographischen Bett oder Sorbens. Daher spielen die Siedepunkte der einzelnen Substanzen, die Löslichkeit der Substanzen in den zwei Phasen und die Adsorption bei der chromatographischen Trennung eine wichtige Rolle. Allgemein betrachtet können die Komponenten während des Trennprozesses im chromatographischen Bett verweilen, teilweise verweilen oder

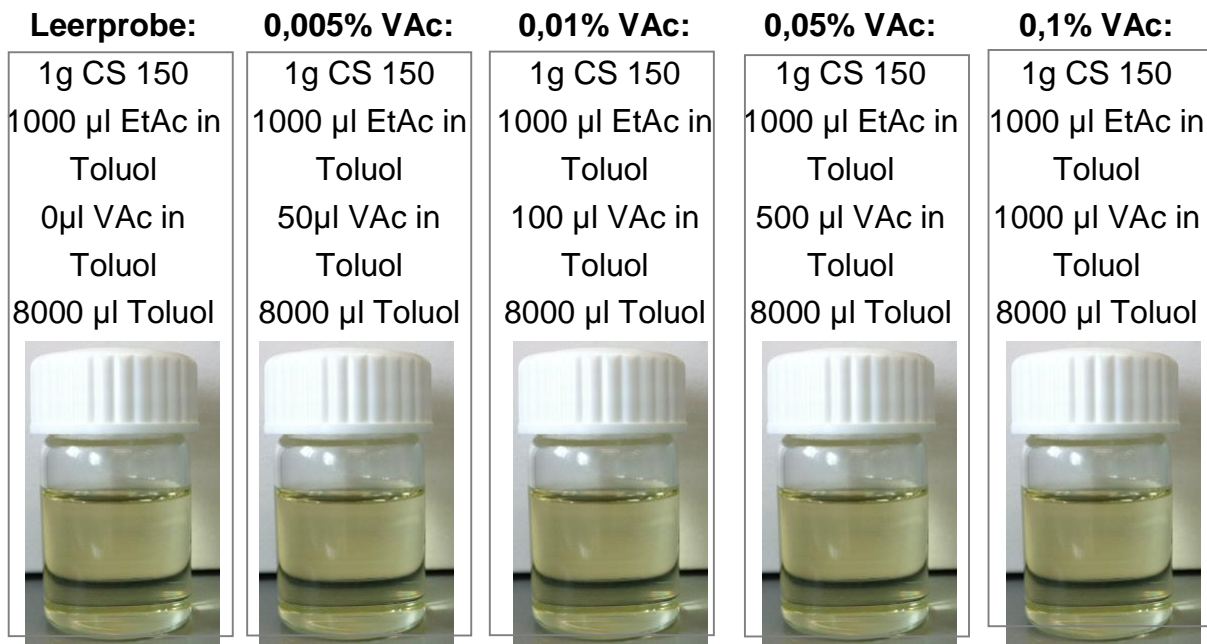
gar nicht darin verweilen und das Sorbens auf dem schnellsten Weg wieder verlassen. Das bedeutet, dass Komponenten mit einem hohen Dampfdruck und einer niedrigen Löslichkeit von der stationären Phase schnell eluiert werden und Substanzen mit niedrigen Dampfdrücken und einer hohen Löslichkeit langsam eluiert werden. Die Qualität eines chromatographischen Trennprozesses ist abhängig von den Wechselwirkungen zwischen der Probensubstanz und der stationären Phase. Die Wechselwirkungen sind abhängig von den funktionellen Gruppen der Komponenten bzw. der Polarität von der Probe und der stationären Phase. Auch spielen Molekulargewicht und Molekülform bei der Aufenthaltsdauer innerhalb der Trennsäule eine besondere Rolle. /3, Seite 57ff/

#### 4.4.2 Kalibriermodell und Probenvorbereitung



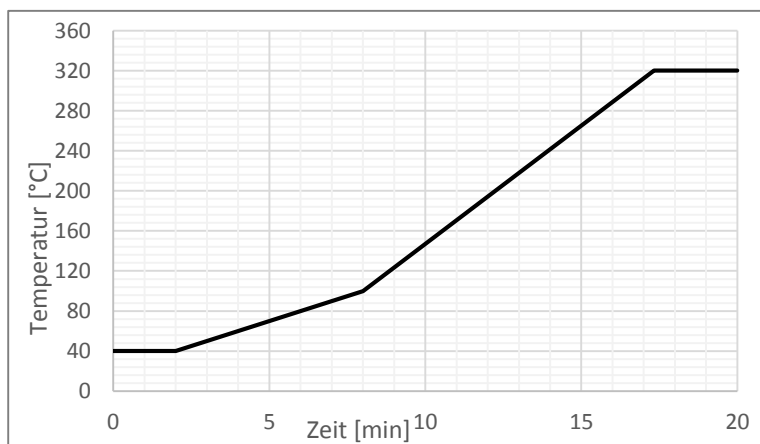
**Abb.27:** Strukturformeln von Analyt und internem Standard

Die Herstellung einer Konzentrationsreihe erfolgt nach der Methode des internen Standards. Das Prinzip besteht in der Vermessung der Analysenprobe in Bezug auf den inneren Standard. Verändert der interne Standard seine Konzentration, so kann davon ausgegangen werden, dass der Analyt ebenfalls seine Konzentration ändert. Als interner Standard kommt Ethylacetat zum Einsatz. Ethylacetat ist wie Vinylacetat ein Carbonsäureester, statt der Vinyl-Doppelbindung liegt bei dem Essigsäureethylester eine Einfachbindung am Kohlenstoff vor (siehe Abb.27). Die beiden Verbindungen ähneln sich nicht nur in ihrem chemischen Aufbau, sondern auch in ihren physikalischen Eigenschaften. Beide besitzen ähnliche Siedepunkte. Vinylacetat siedet bei 72 °C und Essigsäureethylester siedet bei ungefähr 77 °C. Der erste Arbeitsschritt ist die Herstellung einer Stammlösung von Vinylacetat in Toluol in einem 100 ml Maßkolben. Dann wird die 1 %-ige Lösung auf 0,1% verdünnt. Der zweite Arbeitsschritt besteht aus der Herstellung einer 0,1%-igen Lösung von Ethylacetat in Toluol. Der nächste Schritt besteht aus der Einwaage von jeweils 1g des Hydrauliköls CS 150 in kleine, verschließbare Probenbehälter. Die 5 Probefläschen werden nacheinander mit der gewünschten Konzentration VAc in Toluol aufgestockt. Dann folgt die Zugabe vom internen Standard in Lösung und schlussendlich wird das Ganze mit 8 ml Toluol aufgefüllt(siehe Abb. 28). Toluol dient dabei als Lösungsmittel für das hochviskose Hydrauliköl, um am GC eine Flüssiginjektion vornehmen zu können. Das Probenvolumen beträgt ungefähr 10 ml./5, Seite 23ff/



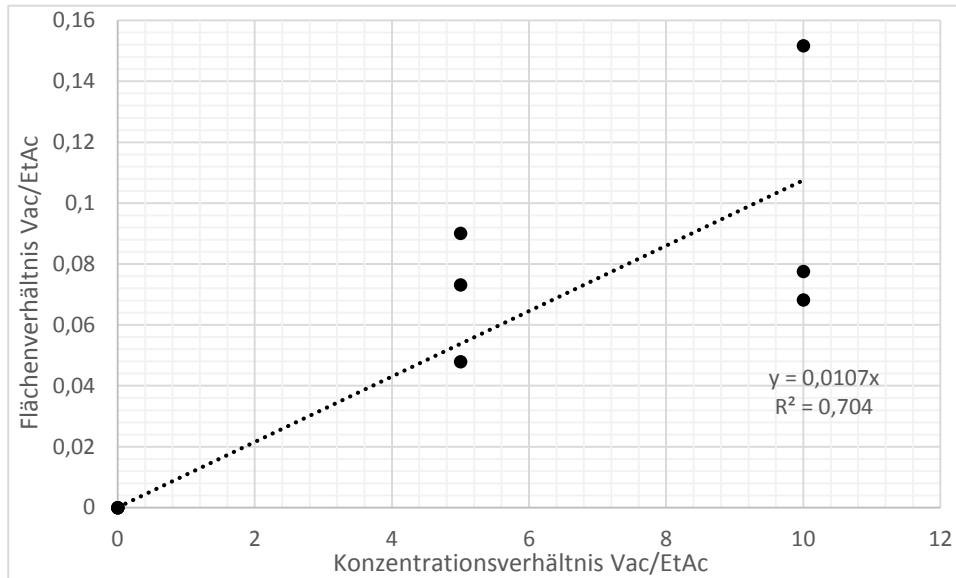
**Abb.28.:** Herstellen einer Konzentrationsreihe zur Kalibrierung des Gaschromatographen Varian 430-GC.

Für die Kalibrierung mit dem Varian 430-GC Gaschromatographen wird ein geeignetes Temperaturprogramm benötigt. Die Methode beginnt bei 40 °C, erhöht sich dann zunächst auf 100 °C und endet schließlich bei einer Temperatur von 320°C (siehe Abb.29).



**Abb.29:** Das Diagramm zeigt das erstellte Temperatur-profil der Methode für GC mittels Flüssiginjektion.

Die manuelle Flüssiginjektion am Varian 430-GC erfolgt mit einer µl-Spritze. Um einen brauchbaren Peak zu erhalten, wird genau 1 µl injiziert. Mit den Signalen der jeweiligen Messungen kann eine Kalibrierfunktion ermittelt werden. Das Verhältnis der relativen Intensitäten des Signals vom Analyten Vinylacetat zu dem Signal des inneren Standards Ethylacetat dient hierbei als analytischer Parameter. Bei der Kalibrierung wird das Signalverhältnis VAc/EtAc über dem Konzentrationsverhältnis VAc/EtAc aufgetragen. Alle Standardlösungen (Analyt + interner Standard) werden nacheinander injiziert (3-fach-Bestimmung) und anschließend die Peakflächen für die Auswertung notiert. Damit ergibt sich folgende Kalibrierfunktion:  $y=0,0107 \cdot x$ .



**Abb.30:**  
Kalibrierfunktion erstellt am Varian 430-GC Gaschromatographen mit der Säule Optima 1701

Abb.30 zeigt die ermittelte Kalibrierfunktion. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei  $R^2=0,704$ . Die Wertepaare weisen große Abweichungen auf, damit verschlechtert sich die Güte der Gerade. Es kann keine lineare Abhängigkeit zwischen Konzentrations- und Flächenverhältnis nachgewiesen werden.

#### 4.5 Auswertung und Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Grundlagen für die Gaschromatographie gelegt. Das Prinzip der GC besteht in der Trennung eines Mehrkomponentengemisches mittels mobiler und stationärer Phase. Dabei befördert die mobile Phase, meist ein Trägergas, die Probensubstanz vom Injektor durch die Säule und verlässt am Detektor das System. Die stationäre Phase, meist ein hochporöser Feststoff tritt dabei in Wechselwirkung mit der Probe. Während des Trennprozesses verweilen einige Komponenten im chromatographischen Bett und andere werden vom Trägergas direkt aus der Säule transportiert.

Die Kalibrierung des Varian 430-GC erfolgt nach der Methode des internen Standards. Eine wichtige Voraussetzung für dieses Kalibriermodell ist die Findung einer geeigneten chemischen Verbindung, die dem Analyten ähnlich ist. Ethylacetat und Vinylacetat besitzen gleiche chemische und physikalische Eigenschaften. Die Probenvorbereitung kann schnell und einfach realisiert werden. Die Messung am GC erfolgt mit dem entwickelten Temperaturprogramm. Die Auswertung der Flächen von Analyt und internem Standard gegenüber den Konzentrationsverhältnissen liefert eine Kalibriergerade.

Die chromatographischen Messungen mit dem GC-FID brachten keine zuverlässigen Ergebnisse. Die Wertepaare zeigten hohe Abweichungen auf. Mit steigender

Konzentration des Analyten konnte keine lineare Abhängigkeit zu den Peakflächen beobachtet werden. Es muss davon ausgegangen werden, dass während den Messungen beim Öffnen der Probenflaschen, Vinylacetat und Ethylacetat gleichermaßen in die Atmosphäre verdampft sind. Mit dem Lösen des Analyten und des internen Standard in Toluol sollte erreicht werden, dass beide leichtflüchtigen Komponenten weniger schnell verdampfen.

Das chromatographische Verfahren mittels Flüssiginjektion am GC-FID kann nicht zur Quantifizierung von Vinylacetat verwendet werden, da eine Kalibrierung nicht möglich war. Allerdings bietet die GC noch weitere Methoden, wie beispielsweise die Dampfphaseanalyse. Eine Spurenanalyse, zur Detektion von leichtflüchtigen Substanzen. Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen der Headspace-GC erklärt.

## 4.6 Headspace-Gaschromatographie

### 4.6.1 Grundlagen der Dampfraumanalyse

Die sogenannte Dampfraumanalyse erfasst lediglich flüchtige Substanzen aus einer Probe, die entweder flüssig oder gasförmig vorliegen. Man spricht auch von einer Gasextraktion, die in dem Fall der Lösungsmittel-extraktion, die bei flüchtigen Komponenten ebenfalls möglich wäre, vorzuziehen ist. Das Verfahren erfolgt in einem geschlossenen Gefäß und mit einfachster Automatisierung. Die Dampfraumanalyse umfasst ein breites Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten, wie beispielsweise in der kosmetischen, technischen und pharmazeutischen Industrie. Auch in der Umweltanalytik, Medizin und bei Lebensmitteluntersuchungen konnte sich die Headspace-Gaschromatographie erfolgreich durchsetzen. Der prinzipielle Aufbau eines Headspace-Gaschromatographen gleicht im Wesentlichen dem gewöhnlichen Gaschromatographen (Abb.31).



**Abb.31:**  
Headspace-GC-MS  
der Hochschule  
Merseburg.

(1.Injektor, 2.  
Probengeber mit  
beheizter Spritze,3.  
Heizofen mit  
Schüttel-funktion)

Betrachtet man die Dampfraumanalyse unter rein methodischen Aspekt, so handelt es sich um eine Gasanalyse. Hierbei wird der empfindliche Nachweis von Komponenten mit niedrigen Siedepunkten und mittleren bis hohen Dampfdrücken in flüssigen oder festen Proben realisiert. Im Allgemeinen wird bei der Dampfraumanalyse zwischen statischer und dynamischer Headspace-Analyse unterschieden. Die dynamische Headspace-Analyse unterscheidet sich im Wesentlichen durch das eingesetzte Inertgas, welches die Probensubstanz durchströmt und damit die flüchtigen Komponenten in die Gasphase extrahiert.

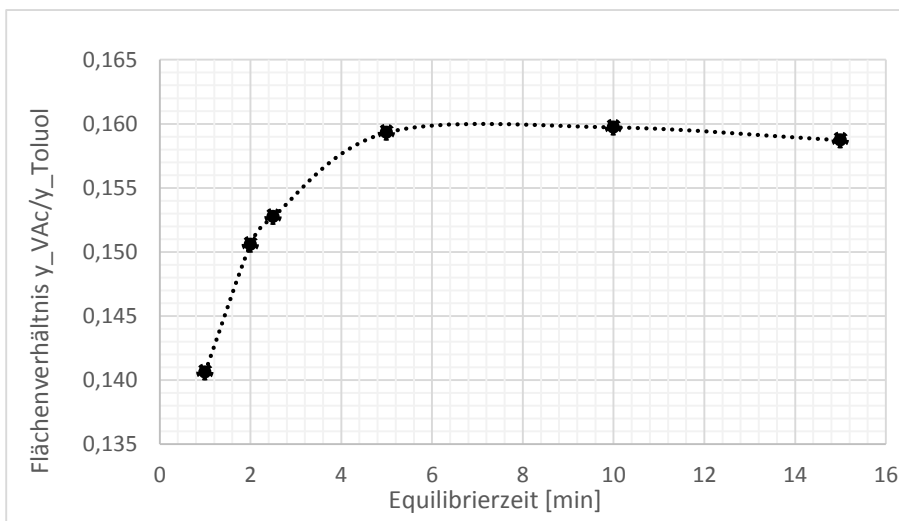
Bei der statischen Dampfraumanalyse wird auf das Inertgas verzichtet. Mit einer Erhöhung der Temperatur der Probensubstanz, erhöht sich der Dampfdruck. Damit wird eine Anreicherung der flüchtigen Komponente im Gasraum realisiert. Es stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der kondensierten und der gasförmigen Phase ein. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands kann eine einmalige Gasprobe, bevorzugt mit einer temperierten Spritze, aus dem Dampfraum entnommen werden. Unter Verwendung von temperierten Spritzen werden störende Kondensationen an der Dosiernadel vermieden. Bei neueren Headspace-Gaschromatographen ist ein automatisierter Betrieb mit dem Probengeber möglich. Dieser befördert die Proben in den Heizblock und führt anschließend die Probeninjektion durch. Eine besondere Rolle bei der Headspace Analysis kommt der Equilibrierzeit zu. Die Equilibrierzeit, ist die sogenannte Schüttelzeit, die benötigt wird, um einen Großteil der flüchtigen Komponenten aus einer Flüssigkeit in die Gasphase zu leiten. Das Ziel ist ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen flüssiger Probe und dem Dampfraum. Ebenfalls von großer Bedeutung ist die Probentemperierung im Heizofen. Beide Faktoren beeinflussen die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. Nun bietet die Headspace-Analyse eine Vielzahl von Kopplungstechniken. Eine dieser Kopplungsmöglichkeiten, ist Kopplung mit einem Massenspektrometer. Mit dem GC-MS ist eine gezielte Auswertung über die Molmassen möglich. Kann ein Peak im Chromatogramm nicht eindeutig verifiziert werden, kann eine Auswertung über die Molmassen herangezogen werden. Damit können beispielsweise Doppelpeaks nach ihren Molmassen getrennt werden. /3/ Seite 145 ff und /12/

#### **4.6.2 Probenvorbereitung und Ermittlung der Equilibrierzeit**

Der erste Arbeitsschritt besteht aus der Ermittlung der Equilibrierzeit. Die Equilibrierzeit, ist die sogenannte Schüttelzeit, die benötigt wird, um die maximale Menge an flüchtigen Komponenten in den Dampfraum zu extrahieren. Dazu wird eine beliebige Konzentration von Vinylacetat in CS 150 hergestellt und auf Septumgläser mit Metallverschlüssen verteilt. Dann wird das Temperaturprofil mit unterschiedlichen Schüttelzeiten für die Messung erstellt. Mit Hilfe des vollständig automatisierten HS-GC ist der Probengeber in der Lage, die Proben zu positionieren und abzuarbeiten. Dabei wird der Heizofen auf 70 °C vorgeheizt. Der Probengeber befördert nach und nach die ihm vorgelegten Proben in den Heizblock. Dort werden die Probenfläschen auf 70 °C temperiert und gleichzeitig geschüttelt. So dass ein optimales thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen (gasförmig und kondensierte) vorliegt. Nach der vorgegebenen Schüttelzeit bewegt sich der Probengeber zum Heizblock und entnimmt mit einer gasdichten Injektionsspritze eine vorgegebene Menge aus der Dampfphase. Um eine störende Kondensation an der



Injektionsnadel zu verhindern, ist die Spritze ebenfalls beheizt auf ungefähr 75 °C. Nach Entnahme der Probe wird diese in den GC injiziert und analysiert. Dabei wird die Trennsäule von einer Anfangstemperatur von 70 °C auf eine Endtemperatur von 200 °C aufgeheizt, bis schließlich alle Komponenten bei 200 °C über die Säule gebracht wurden. Die Reinigung der Injektionspritze erfolgt mittels Trägergas nach und vor jeder Probennahme. Die Equilibrierzeit stellt einen wichtigen Parameter in der statischen Headspace-Gaschromatographie dar. Die Konditionierungsdauer einer Probe gibt den Zeitraum vor, in dem sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Dampfphase und flüssiger Phase einstellt. Natürlich spielt dabei die Probenmatrix und die zu untersuchenden Komponenten eine wichtige Rolle. Die Probenmatrix ist in dem Fall das hochviskose Hydrauliköl Energol CS 150. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Konditionierungstemperatur, die stark vom Analyten und deren Matrix abhängig ist. Aus mehreren Tests mit unterschiedlichen Equilibrierzeiten wurde eine Konditionierungsdauer von 15 Minuten ermittelt (Abb.32). Zur Auswertung wurde die Peakfläche von Vinylacetat mit der Fläche des internen Standards zu einer bestimmten Retentionszeit verglichen. Das größte Peakflächenverhältnis wurde über der Equilibrierzeit aufgetragen und damit das Maximum der Kurve bestimmt.



**Abb.32:** Darstellung der ermittelten Equilibrierzeit. Auftragung der Flächenverhältnisse von VAc zu Toluol über der Equilibrierzeit (Schüttelzeit).

Zur Kalibrierung des Systems wurde eine Konzentrationsreihe von 5 unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt: 0,01; 0,03; 0,05; 0,08 und 0,1 % Vinylacetat in Hydrauliköl CS 150 mit 0,1% Toluol als interner Standard. Nach dem Einwiegen der jeweiligen Konzentrationen (genaue Einwaagen sind der Anlage 4 zu entnehmen) wurden die befüllten Probenflaschen auf dem Rüttler positioniert und für jeweils 2 h geschüttelt, um eine Homogenität zwischen Probenmatrix, Analyten und internen Standard zu erzielen. Nach der ersten Probenvorbereitung wird diese jeweils zu 5 g auf die Septumgläschen verteilt und anschließend auf dem Probenständer des GCs platziert. Das Computersystem am GC wird per Hand

gestartet und mit Hilfe der Pneumatik des Probengebers realisiert. Die Proben werden zunächst im Inkubator auf 70 Grad Celsius temperiert und gleichzeitig 15 Minuten lang geschüttelt, um ein optimales Gleichgewicht zwischen Dampf- und Flüssigkeitsphase zu erzielen. Nach den 15 min wird die Probenahme mittels gasdichter Injektionsspritze durch den Probengeber realisiert. Wichtig ist, dass die Injektionsspritze eine höhere Temperatur (75 °C) als die Heiztemperatur (70 °C) aufweist. Die Befüllung mit der Probensubstanz wird am Injektor des GCs durchgeführt. Von dort gelangt die Probe zur Trennsäule und wird nun chromatographisch analysiert. Mit Hilfe des zugeschalteten Computersystems werden die Chromatogramme erstellt. Da die GC-Technik mit einem Massenspektrometer gekoppelt ist, erscheint neben dem Chromatogramm ein Massenspektrogramm, welches ebenfalls zur Auswertung herangezogen werden kann.

#### 4.6.3 Ergebnisdarstellung der Kalibrierung

Die Kalibrierung mittels Headspace-Gaschromatographie wurde mit einem internen Standard durchgeführt. Dies bedeutet nichts weiter als die definierte Zugabe einer bestimmten Komponente zur Referenzprobe und zur Analysenprobe. Die Methode des internen Standards ist eine wichtige Anwendung in der Gaschromatographie. Unter Zugabe eines internen Standards kann der Verlust des Analyten aufgrund einer fehleranfälligen Probenvorbereitung dokumentiert werden. Im Chromatogramm werden damit zwei Intensitäten erhalten: zum einen die Peakfläche des Analyten ( $y_a$ ) und zum anderen die Peakfläche des internen Standards ( $y_i$ ), die es ins Verhältnis zu setzen gilt. Das zweite Verhältnis wird aus den unterschiedlichen Retentionszeiten des Analyten ( $c_a$ ) und des Standards ( $c_i$ ) gebildet. Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{y_a}{y_i} = a_0 + a_i * \frac{c_a}{c_i}$$

$a_0$ ... Schnittpunkt mit der y-Achse (14)

$a_i$ ... Anstieg der Kalibriergeraden

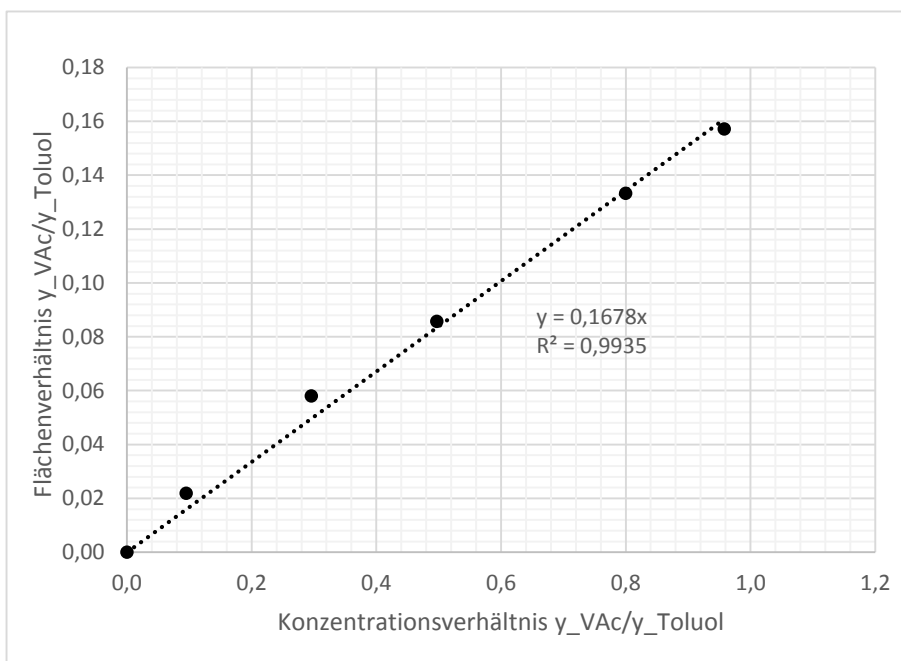
Der Analyt besitzt einen Siedepunkt von 72 °C und erscheint als erste Komponente am Detektor. Vinylacetat hat eine Retentionszeit von 1,62 min. Nach 2,95 min erscheint der interne Standard Toluol im Chromatogramm. Der Siedepunkt von Toluol liegt bei 111 °C. Der interne Standard wurde so gewählt, dass die beiden Peakflächen von Toluol und Vinylacetat Grundlinien-getrennt im Chromatogramm vorliegen. Die Auswertung der Peakflächen wurde mit AVALON (Auswertungsoption der GC-PC-Software) durchgeführt. Unter Vorgabe einer bestimmten Retentionszeit für den Analyten und dem internen Standard wurde der Ablesefehler im Chromatogramm wesentlich eingeschränkt. Die Retentionszeiten betragen bei

Vinylacetat 1,62 bis einschließlich 1,66 min und bei Toluol 2,95 bis 3,50 min. Mit dem Auftragen der Flächenverhältnisse  $\frac{y_{VAc}}{y_{Toluol}}$  über den Konzentrationsverhältnissen

$\frac{c_{VAc}}{c_{Toluol}}$  ergibt sich folgende Kalibriergerade:

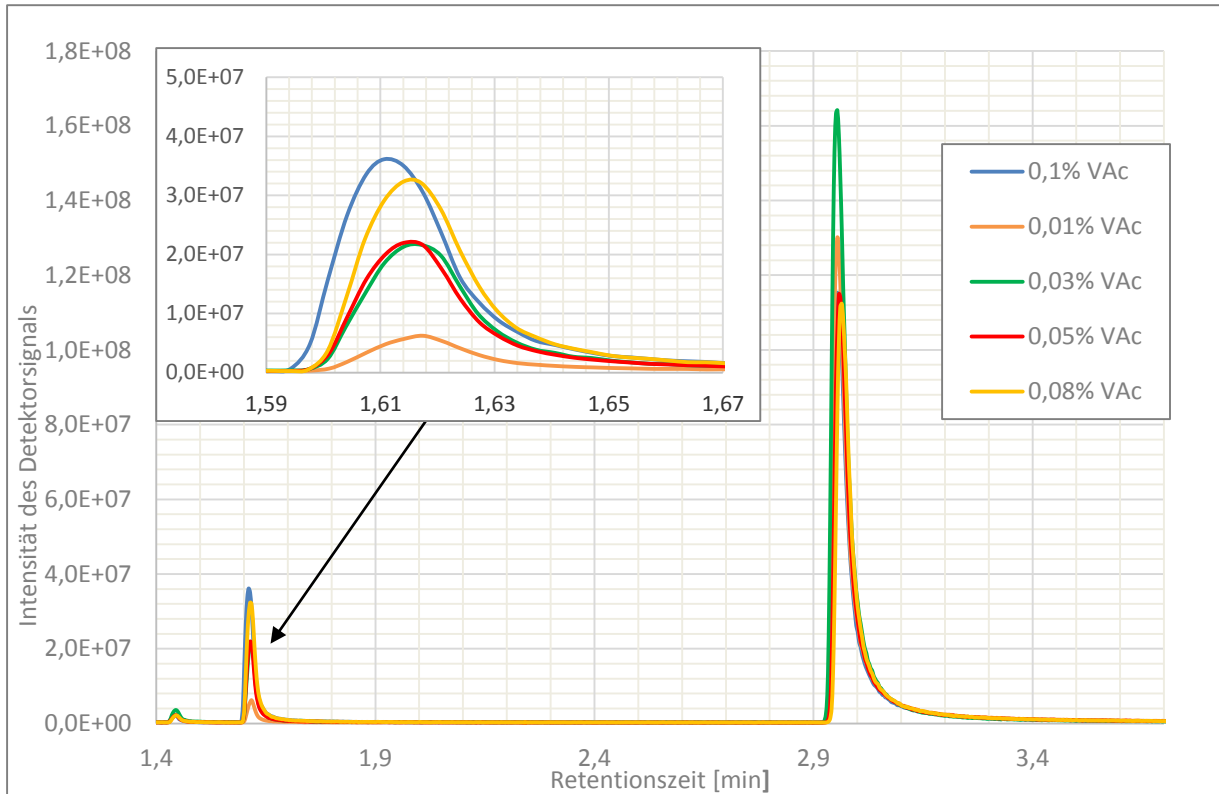
$$y = \frac{y_{VAc}}{y_{Toluol}} = 0,1678 * x \quad \longrightarrow \quad \text{mit } x = \frac{c_{VAc}}{c_{Toluol}} \quad (15)$$

Die Kalibrierfunktion (Abb.33.) weist ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2=0,9935$  auf. Damit konnte eine lineare Abhängigkeit zwischen den Flächen- und den Konzentrationsverhältnissen nachgewiesen werden.



**Abb.33:** Darstellung der Kalibriergeraden von unterschiedlichen Konzentrationen Vinylacetat in CS 150 als Probenmatrix unter Zugabe einer definierten Menge internen Standards (Toluol).

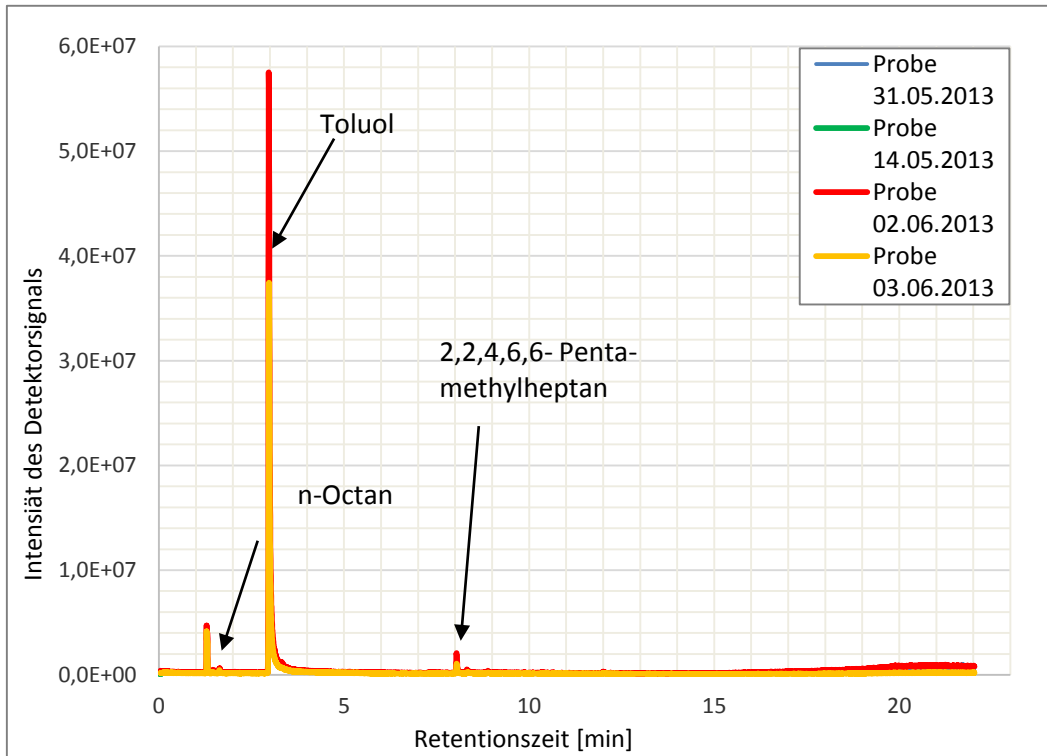
Abb.34. zeigt die Entwicklung der Peakflächen mit steigendem Gehalt von Vinylacetat. Mit zunehmender Konzentration von Vinylacetat im Bereich von 0,01% bis 0,1% wachsen die Peaks stetig an. Da die Zugabe an internem Standard streng definiert ist, kann keine Veränderung der Peakfläche im Chromatogramm wahrgenommen werden. Eine minimale Änderung steht im Zusammenhang mit Messfehlern unterschiedlicher Art. Diese Fehler können etwa vom Einwiegen des Standards während der Probenvorbereitung herrühren



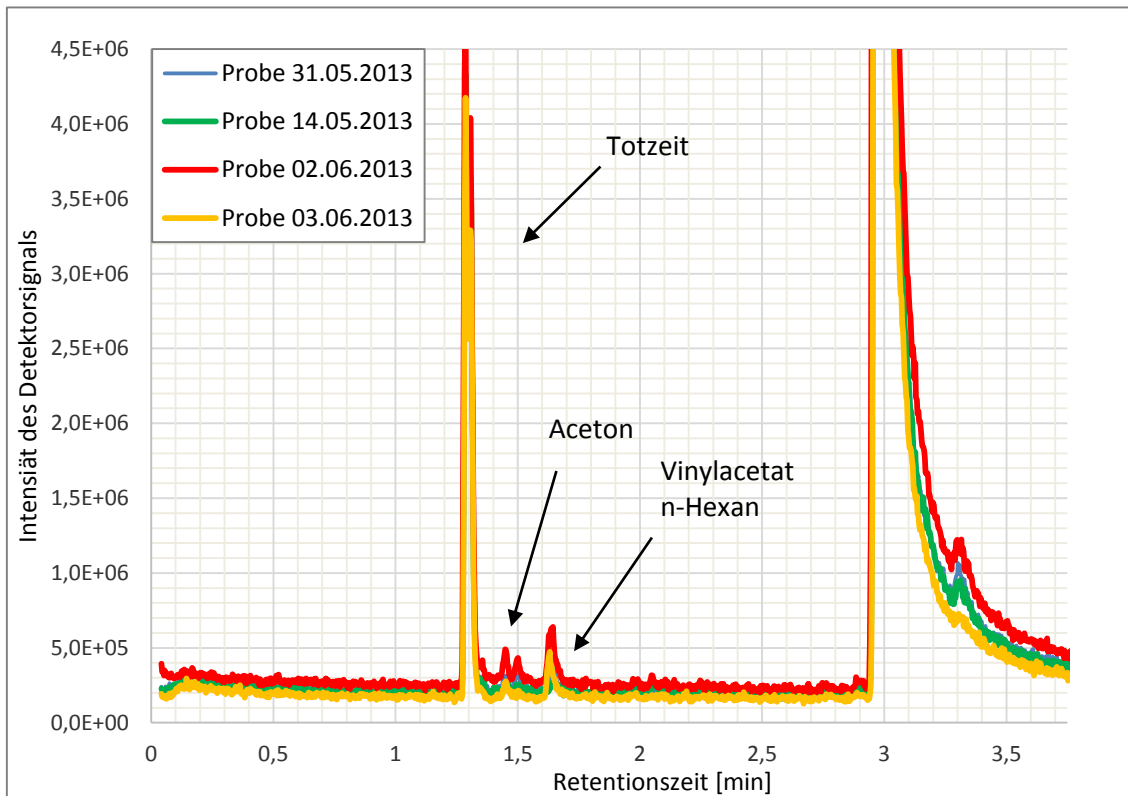
**Abb. 34:** Darstellung der Kalibrierung mittels Headspace

#### 4.6.4 Quantifizierung von Vinylacetat in Ölproben

Im Folgenden werden nun einige Proben der Firma Innospec GmbH (Abb.35 und 36) in einem Chromatogramm dargestellt und anhand der detektierten Signale ausgewertet. Bei Betrachtung der Chromatogramme von verschiedenen Ölproben aus dem Burckhardt-Kompressor der Hochpolymerisationsanlage, ist vor allem die niedrige Konzentration von Vinylacetat auffällig. In zwei von fünf Proben konnte Vinylacetat mit Hilfe des zugeschalteten Massenspektrometers identifiziert werden. In allen Proben sind verzweigte, kurzkettige Alkane nachweisbar. Vermutlich stammen die kurzkettigen Alkane aus einer ersten Polymerisation von Ethylen. Ethylen ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Polymerisation von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren der Firma Innospec Leuna GmbH. Die Polymerisation findet bei hohen Temperaturen und sehr hohen Drücken statt. Im Verdichter, dem Burckhardt-Kompressor, können aufgrund der Kompression der Ausgangsstoffe Ethylen und Vinylacetat, Temperaturen bis zu 100 Grad Celsius herrschen. Der Kompressor bewirkt eine Druckerhöhung von bis zu 2300 bar. Daher kann eine Polymerisation innerhalb des Verdichtungsraumes, der Vorstopfbuchse des Burckhardt-Kompressors, nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Eine zweite Ursache für die chromatographisch-detektierten Alkane im Hydrauliköl CS 150 könnte der Alterungsprozess des Öls sein.

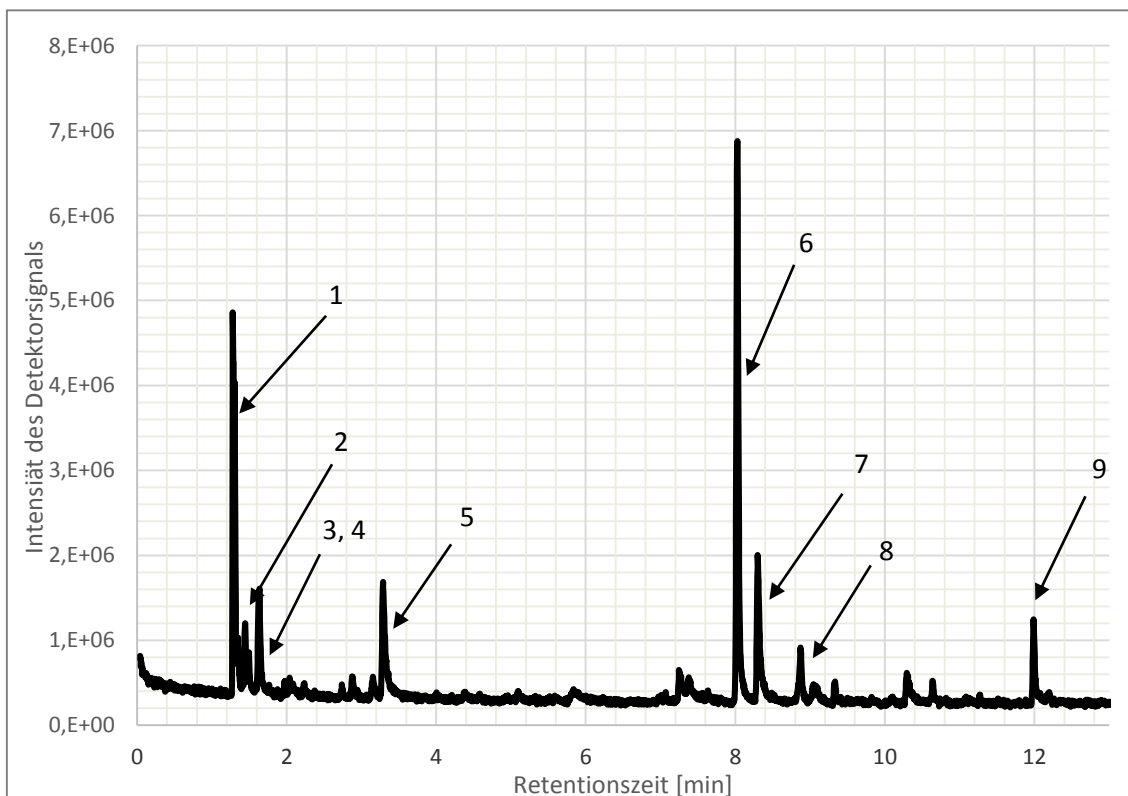


**Abb.35:** Chromatogramm verschiedener Innospec-Proben aus dem EDK-B.

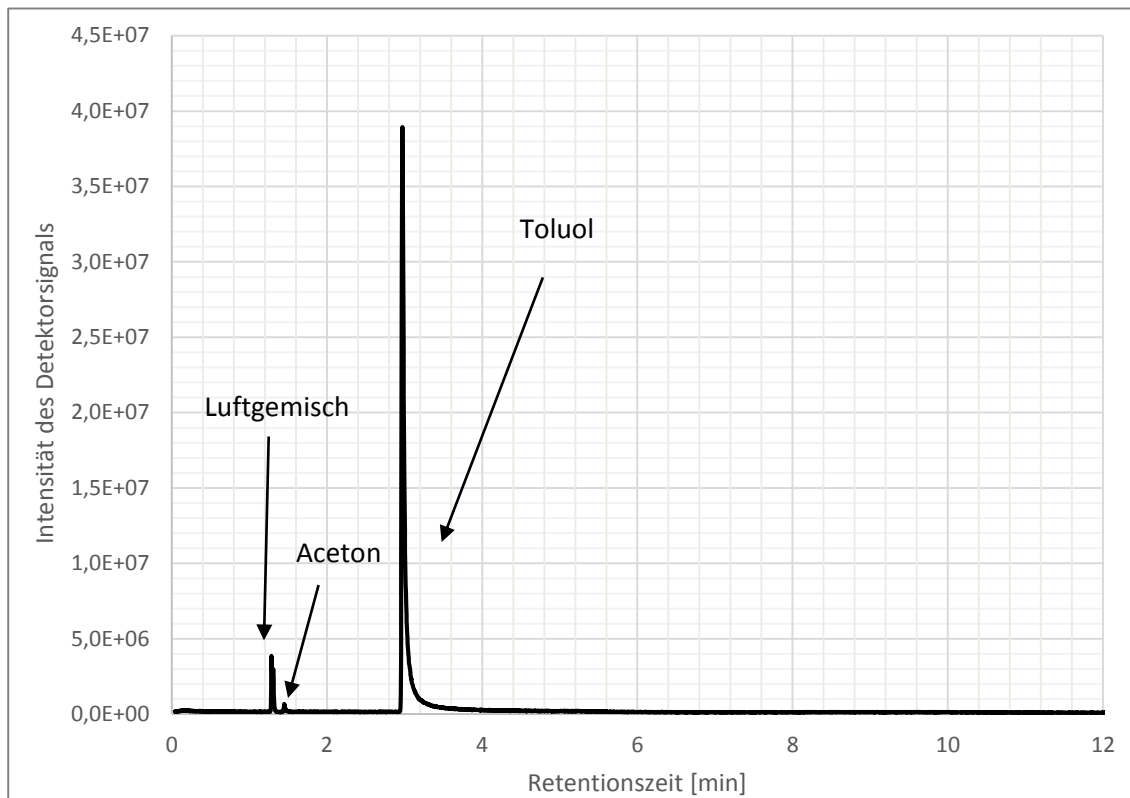


**Abb.36:** Ausschnitt aus einem Chromatogramm zur vergrößerten Darstellung von Vinylacetat, n-Hexan und Aceton.

Ein Hydrauliköl ist aufgrund starker Beanspruchung nicht dauerhaft einsetzbar. Hohe Temperaturen, hohe Drücke und maschinelle Beanspruchung könnten den Alterungsprozess des Hydrauliköls beschleunigen. Auch könnten Abriebe von Gummidichtungen innerhalb des Burckhardt-Kompressors als mögliche Ursache für das Einbringen von Fremdstoffen in Frage kommen. Eine weitere Ursache könnte das Einbringen von, für die Polymerisation als Kettenstarter benötigte, Initiatoren sein. Einige der Organischen Peroxide liegen gelöst in Isododecan vor. Dieses Lösungsmittel wurde eindeutig als 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan mit Hilfe des Massenspektrometers in den Ölproben verifiziert. Die Zugabe der Peroxide erfolgt im 2-Zonen-Rohrreaktor. Hier polymerisieren die Ausgangsstoffe mit Hilfe der Initiatoren zu EVA-Copolymeren. Da nur ein geringer Teil des Ethylens während der Reaktion verbraucht wird, kann überschüssiges Ethylen in gereinigter Form dem Prozess erneut zugeführt werden. Der frische Ethylenstrom wird mit dem aufbereiteten Ethylen vereint und im Kompressor auf den notwendigen Reaktionsdruck verdichtet. Vermutlich gelangt so das Isododecan in das Hydrauliköl des Burckhardt-Kompressors. Abb.37 zeigt ein mittels GC-MS erstelltes Chromatogramm mit 9 prägnanten Peaks. Die, mit dem Massenspektrometer identifizierten chemischen Verbindungen, sind Tabelle 5 zu entnehmen.

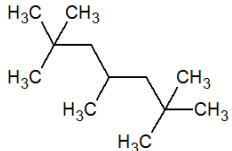
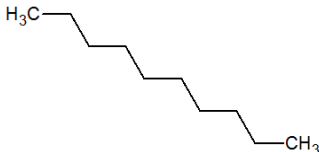
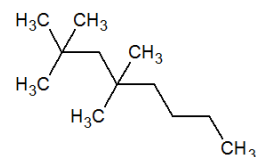
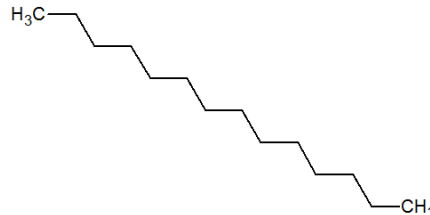


**Abb.37:** Chromatogramm einer Probe vom 02.06.2013 internen Standard Toluol.



**Abb.38:** Chromatogramm von reinem Hydrauliköl CS 150 mit internem Standard Toluol.

Nr.	Retentionszeit [min]	Chemische Bezeichnung	Strukturformel
1	1,31 (Totzeit)	Luftgemisch	
2	1,45	Aceton	<chem>CC(=O)C</chem>
3	1,62	Vinylacetat	<chem>CC(=O)OC=C</chem>
4	1,62	n-Hexan	<chem>CCCCCC</chem>
5	3,30	n-Octan	<chem>CCCCCCCC</chem>

6	8,03	2,2,4,6,6-Pentamethylheptan (Isododecan)	
7	8,31	n-Decan	
8	8,88	2,2,4,4-Tetramethyloctan	
9	11,99	n-Tetradecan	

**Tabelle 5:** Auswertung der Chromatogramme.

Im Vergleich dazu ein Chromatogramm (Abb.38) mit reinem Hydrauliköl CS 150 und Toluol als internen Standard. Zu Beginn der Aufnahme erscheint die Totzeit im Chromatogramm. Im Anschluss dessen wird Aceton detektiert. Aceton besitzt eine Retentionszeit von 1,45 min. Offensichtlich gelangt das Aceton durch die Säuberung der Laborbehältnisse in die Probe. Aceton wird meist nach der Reinigung von Gläsern benutzt, um diese wasserfrei zu bekommen. Bei einer Retentionszeit von 1,62 min werden n-Hexan und Vinylacetat gleichzeitig erfasst. Als nächster Peak folgt Toluol mit einer Retentionszeit von 2,97 min. Toluol liegt mit einer Konzentration von 0,1 % in der Probe vor und bildet damit das stärkste Signal des Chromatogramms. Nach 3,30 min kann n-Octan erfasst werden, es liegt keine Basislinientrennung mit dem internen Standard vor. Im Abschluss dessen wird das verzweigte Alkan 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan nach 8,03 min detektiert. Weiterhin folgen n-Decan; 2,2,4,4,-Tetramethyloctan und n-Tetradecan mit dem Erreichen einer höheren Temperatur (Tabelle 5). Bei den genannten Alkanen handelt es sich um Hochsieder, dies bedeutet, es ist nur ein Teil der hochsiedenden Alkane in die Gasphase übergegangen. Vor Beginn der eigentlichen Messung wurde der Inkubator des Chromatographen auf 70 °C erhitzt und die Probe dabei 15 min lang geschüttelt, um so ein optimales thermodynamisches Gleichgewicht zu erhalten. Die 70°C sind zur Erfassung aller Hochsieder nicht ausreichend, für die Tiefsieder wie Vinylacetat jedoch optimal.



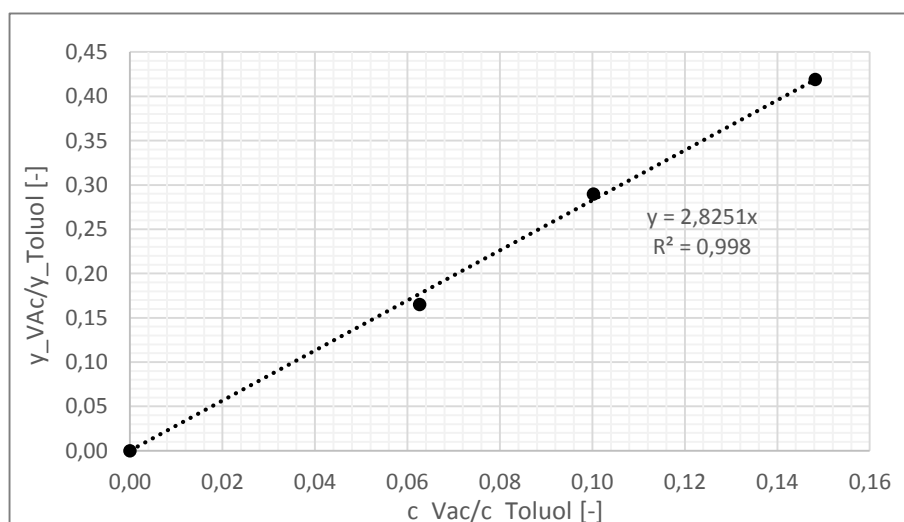
Es gelangt somit nur ein kleiner Teil der Alkane in die Dampfphase, durchströmt die Säule RTX 5 und wird schlussendlich im Chromatogramm wiedergegeben. Die Alkane können störend wirken, wenn sie mit dem Analyten oder dem internen Standard nicht Basislinien-getrennt erscheinen. Dieser Fall liegt bei Vinylacetat, n-Hexan und bei Toluol, n-Octan vor. Bei n-Octan und Toluol ist eine Trennung aufgrund unterschiedlicher Massenzahlen problemlos möglich. Im Falle von Vinylacetat und n-Hexan ist dies allerdings nicht realisierbar. Beide besitzen eine molare Masse von  $86 \frac{g}{mol}$  und zeigen einen ähnlichen Zerfall ihrer Massen im Massenspektrometer. Mit der Erfassung der Fläche von Vinylacetat, wird immer die Fläche von n-Hexan mit einberechnet. Eine quantitative Bestimmung des VAc-Gehalts in den Ölproben der Firma Innospec Leuna GmbH ist mit der Headspace-GC-MS und der verwendeten Säule RTX 5 nicht genau bestimmbar. Jedoch ist eine Aussage über mögliche Fremdstoffe im CS 150 möglich, über deren Gehalt festgelegt werden kann, wann das Hydrauliköl des Burckhardt-Kompressors gewechselt werden muss. Die chromatographische Trennung von Analyt und n-Hexan muss über eine andere Säule realisiert werden.

## 4.7 Dampfraumanalyse mit Optima 1701

### 4.7.1 Probenvorbereitung und Kalibrierung

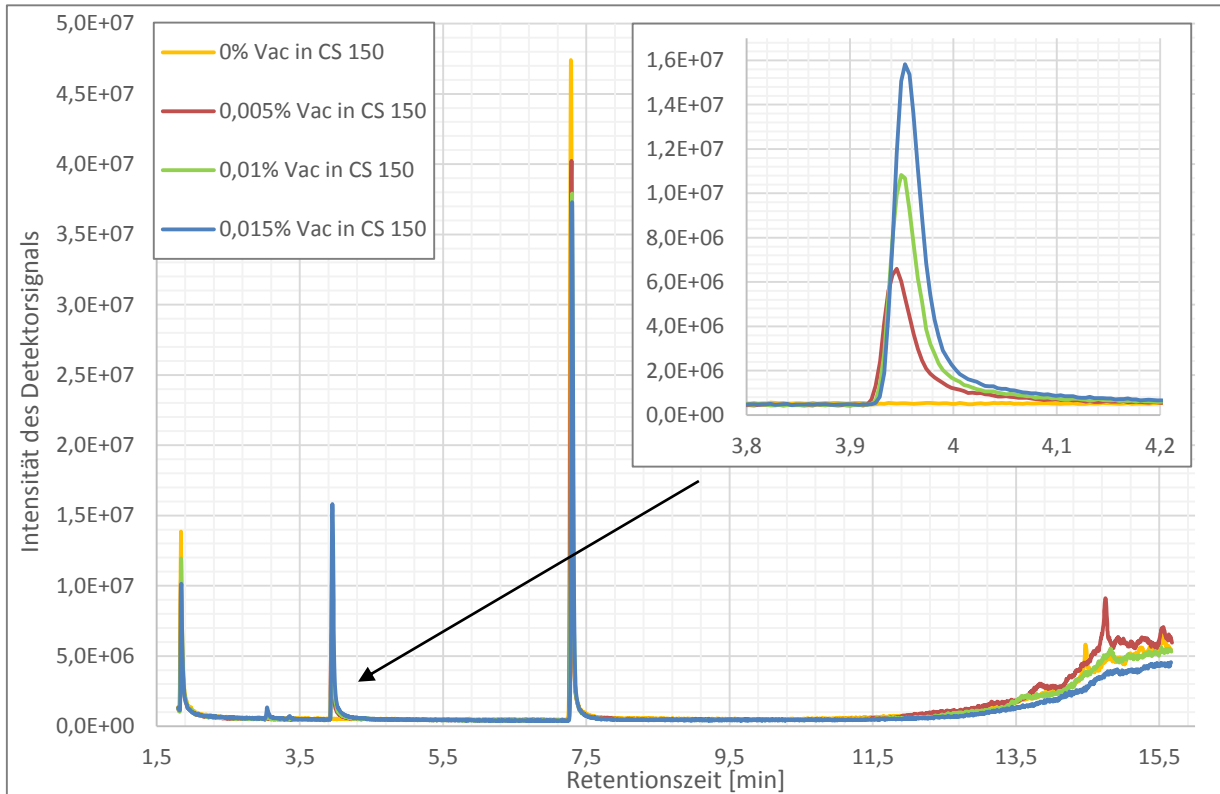
Die Probenvorbereitung wird nach der Methode des internen Standards durchgeführt. Diesmal wird eine Konzentrationsreihe mit einem Gehalt von 0 bis 0,015 Ma% Vinylacetat hergestellt. Dabei haben die Probenmatrix und der interne Standard stets eine definierte Masse (die genauen Einwaagen sind der Anlage 7).

Die Kalibrierung wird nun mit der Säule Optima 1701 durchgeführt. Wieder wird die Dampfanalyse genutzt, um alle flüchtigen Spurenelemente aus der Gasphase zu erfassen. Das Augenmerk liegt hierbei auf der vollständigen Trennung von Vinylacetat und n-Hexan, die in der vorherigen Methode zeitgleich im Chromatogramm erfasst wurden. Am Varian 430-GC Chromatograph mit der Säule Optima 1701 wurde bereits eine Trennung beider Komponenten zu unterschiedlichen Zeiten realisiert. Derselbe Effekt soll am Headspace-GC-MS erzielt werden, wo bislang eine Trennung von n-Hexan und Vinylacetat aufgrund gleicher Massenzahlen nicht möglich war. Dazu wurde das Temperaturprogramm vom Varian 430-GC Chromatograph herangezogen und für die Dampfanalyse umgeschrieben. Die Methode startet bei 40 °C, erhöht sich mit 10 °C pro min auf 100 °C und erhöht im letzten Schritt die Temperatur auf 300 °C mit 30 °C pro min. Die Equilibrierzeit von 15 min und die Inkubationstemperatur von 70 °C werden bei dieser Methode beibehalten. Das Chromatogramm wird ab einer Retentionszeit von 1,80 min aufgenommen, um das Luftgemisch (Totzeit) nicht mit zu erfassen. Eine Verbesserung der Methode wurde mit dem sogenannten „Splitverhältnis“ erzielt, welches dem Verhältnis von gasförmiger Probe und Gas im Gegenstrom entspricht. Die Gasstromteilung bewirkt, dass nur ein Teil der gasförmigen Probe auf die Säule gelangt. Das Resultat ist eine verbesserte Transfargeschwindigkeit der verdampften Probe innerhalb der Säule. Die Methodendauer liegt bei insgesamt 30 min.



**Abb.39:** Darstellung der Kalibriergerade durch Auftragung des Flächenverhältnisses über dem Konzentrationsverhältnis

Aus dieser Kalibriergerade (Abb.39) ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,998$ . Eine Linearität zwischen den Flächenverhältnissen und den Konzentrationsverhältnissen von Analyt und internem Standard kann nachgewiesen werden.



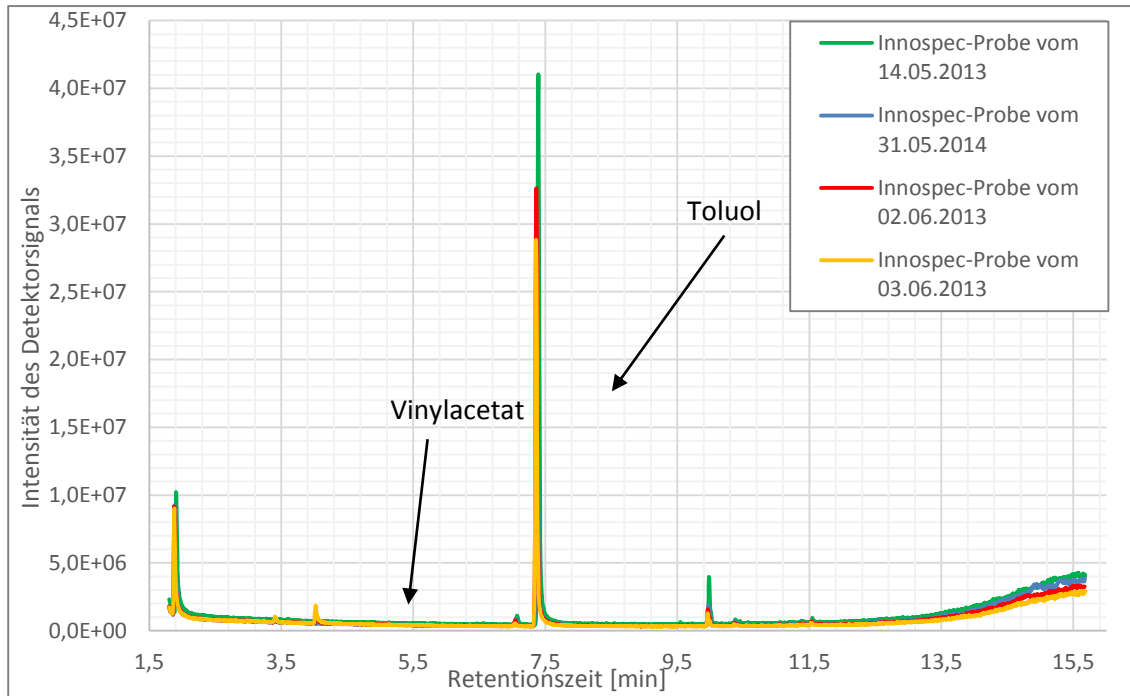
**Abb.40.** Chromatogramme einer Kalibrierreihe von VAc in CS 150

Abb.39 zeigt die zur Kalibrierung, der mittels Headspace-GC-MS aufgenommenen Chromatogramme. Der vergrößerte Diagrammbereich bei einer Retentionszeit von 3,8-4,2 min zeigt die mit der Konzentration zunehmenden Flächen von Vinylacetat.

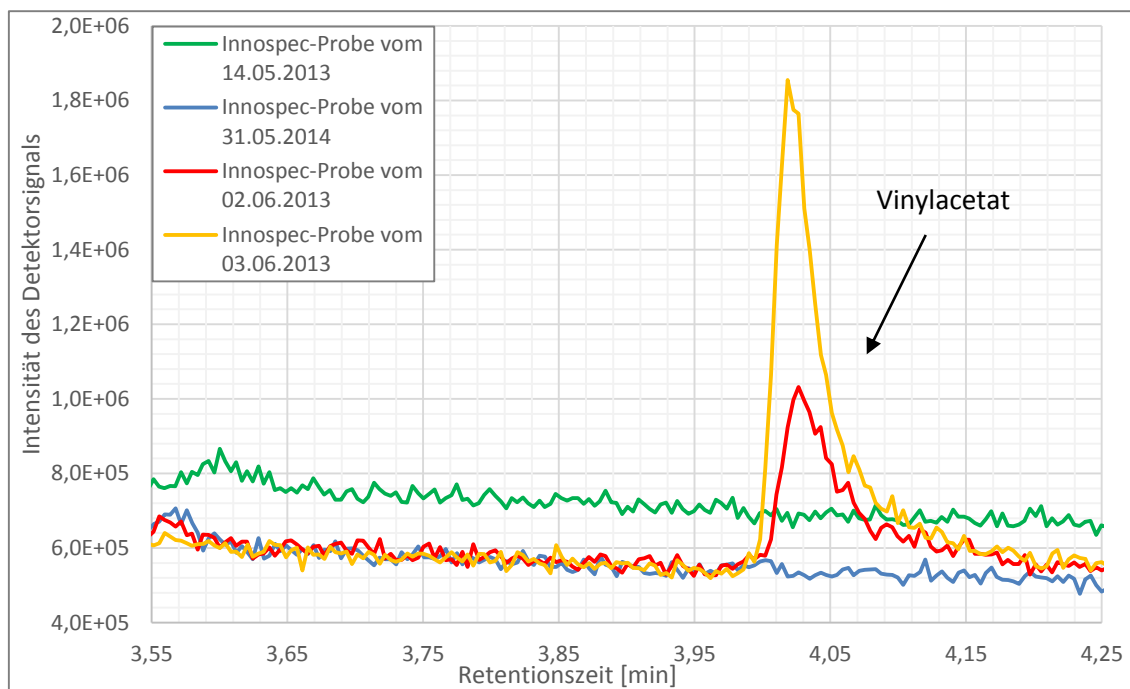
#### 4.7.2 Messung und Auswertung der Ölproben

In diesem Abschnitt werden die Ölproben aus dem Burckhardt-Kompressor mit der erstellten Kalibration untersucht. Die Quantifizierung von Vinylacetat erfolgt über die Auswertung der Peakflächen. Abb.41 zeigt die Chromatogramme von 4 verschiedenen Ölproben. Von den vier gemessenen Innospec-Proben konnte bei nur zwei der Proben tatsächlich Vinylacetat nachgewiesen werden (siehe Abb.42). Zur genauen Identifizierung der Substanzen kam die Massenspektrometrie zum Einsatz. Da bei der Headspace-Analyse der Gaschromatograph mit einem Massenspektrometer gekoppelt ist, kann im Chromatogramm ganz gezielt nach der Masse von Vinylacetat gesucht werden und somit exakt der Gehalt an VAc im Hydrauliköl bestimmt werden. Mit der Säule Optima 1701 wurde die Trennung beider

Komponenten realisiert. Hexan wird nun bei einer Retentionszeit von 3,41 min und Vinylacetat wird nach 4,02 min vom Detektor erfasst.



**Abb.41:** Chromatogramme der Innospec-Ölproben



**Abb.42:** Vergrößerte Darstellung der Vinylacetat-Peaks

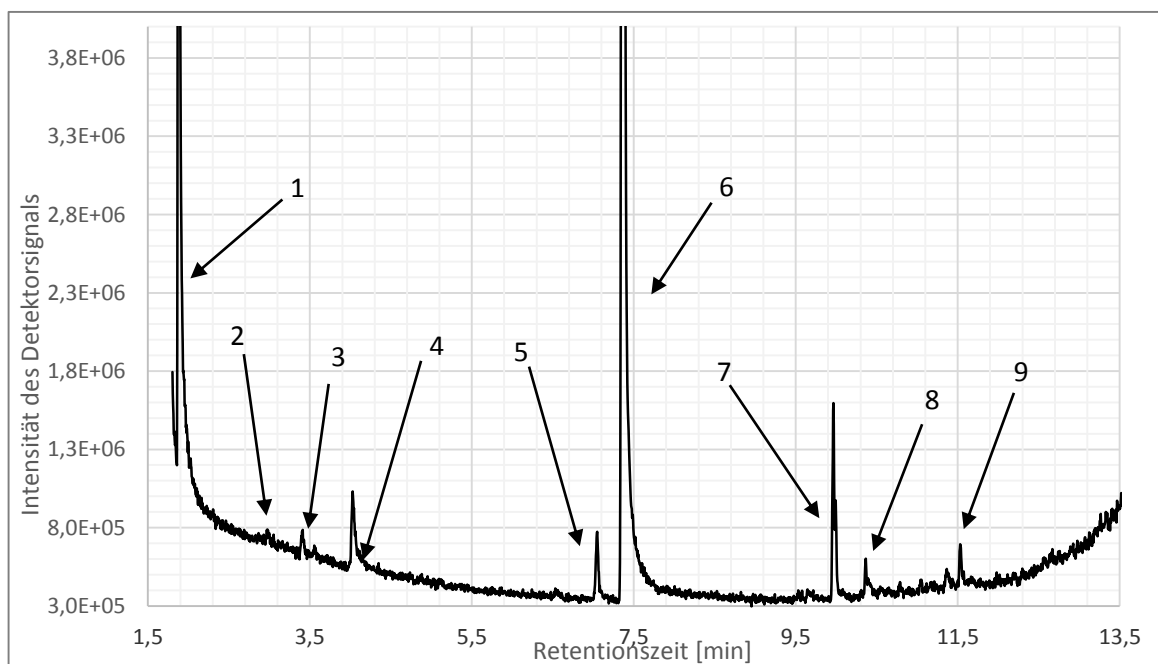
Die Berechnung des Gehalts von Vinylacetat in den Innospec-Proben wird mit der Kalibriergeraden  $y = 2,8251 \cdot x$  erzielt. Hierbei ist „x“ das Konzentrationsverhältnis vom Analyten zum internen Standard und „y“ das ermittelte Flächenverhältnis beider

Komponenten. Die Auswertung der Flächen erfolgte erneut über AVALON zu definierten Retentionszeiten (RT(VAc): 3,94 bis 4,10 min und RT(Toluol): 7,29-7,50 min). Aus einer 3-fach-Bestimmung ergeben sich folgende Massekonzentrationen:

Innospec-Probe	Konz. VAc [MA%]	Mittelwert [MA%]	Masse VAc [mg]
02.06.2013	0,0006	0,0006	0,30
03.06.2013	0,0019	0,0019	0,95

**Tabelle 6:** Ermittelte Vinylacetatkonzentrationen.

Mit den errechneten Werten (Tabelle 6) wird die geringe Konzentration des Vinylacetats im Hydrauliköl CS 150 deutlich. In einer Ölprobe von 50.000 mg befinden sich lediglich 300 bis 950 µg Vinylacetat. Es kann davon ausgegangen werden, dass Vinylacetat nicht der Grund für den Viskositätsabfall ist. Sondern die, neben dem Vinylacetat im Öl gefundenen Alkane. Es wurden abermals n-Hexan, n-Octan, 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan, n-Decan und Tetradecan detektiert (Abb. 43, Auswertung dazu siehe Tabelle 7). Über den genauen Gehalt der Alkane kann zu dem Zeitpunkt keine Aussage getroffen werden. Die Dampfanalyse mit einer Inkubationstemperatur von 70°C erfasst nur einen Teil der Hochsieder. Das Ziel dieser Methode ist es, den Analyten und den internen Standard in der Gasphase anzureichern und chromatographisch erfassen zu können. Störende Komponenten sollen in der Probenmatrix zurück gehalten werden. Aufgrund der 70 °C werden trotzdem einige Alkane in die Gasphase geschleppt.



**Abb.43:** Chromatogramm einer Innospec-Probe vom 02.06.2013

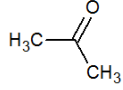
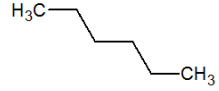
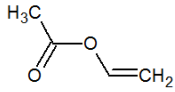

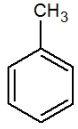
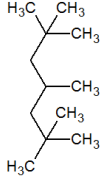
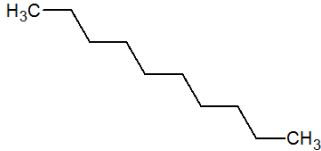
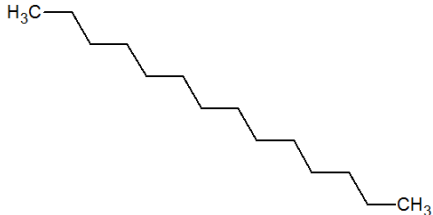
Nr.	Retentionszeit [min]	Chemische Bezeichnung	Strukturformel
1	1,85	Wasser	$\text{H}_2\text{O}$
2	3,04	Aceton	
3	3,41	n-Hexan	
4	4,01	Vinylacetat	
5	7,05	n-Octan	
6	7,31	Toluol	
7	9,97	2,2,4,6,6-Pentamethylheptan (Isododecan)	
8	10,00	n-Decan	
9	11,55	n-Tetradecan	

Tabelle 7: Auswertung der Chromatogramme

Das Vorkommen der Alkane kann vielerlei Ursachen haben. Dafür muss von der betrieblichen Seite geklärt werden, welche chemischen Substanzen in den Polymerisationsprozess eingebracht werden. Als Initiatoren werden verschiedene organische Peroxide eingesetzt. Diese Peroxide sind in dem Lösungsmittel Isododecan, auch unter der chemischen Bezeichnung 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan bekannt, gelöst. Spuren dieses Lösungsmittels konnten eindeutig in den Innospec-Proben verifiziert werden.

#### **4.8 Zusammenfassung der Headspace-GC-MS**

In diesem Abschnitt wurden die Grundlagen für die chromatographischen Methoden zur Quantifizierung von Vinylacetat in CS 150 gelegt. Dazu wurde die Dampfdruckanalyse an zwei unterschiedlichen Säulen durchgeführt. Die Dampfdruckanalyse ist eine Spurenanalyse, die besonders leicht flüchtige Substanzen erfassen kann. Bei diesem Verfahren ist der Gaschromatograph an ein Massenspektroskop gekoppelt. Dabei dient der GC zur Auftrennung der Probensubstanz und das Massenspektroskop zur Identifizierung der einzelnen Komponenten.

Das Prinzip der GC besteht in der Trennung eines Mehrkomponentensystems mittels mobiler und stationärer Phase. Dabei tritt die stationäre Phase in Wechselwirkung mit der Probensubstanz. Die Mobile Phase befördert die Probensubstanz vom Injektor durch die Säule und verlässt am Detektor das chromatographische System. Bei der Dampfdruckanalyse können die Proben flüssig oder gasförmig vorliegen. Mit einer Erhöhung der Temperatur der Probensubstanz, erhöht sich der Dampfdruck. Damit wird eine Anreicherung der flüchtigen Komponente im Gasraum realisiert.

Die Kalibrierung wurde nach der Methode des internen Standards durchgeführt. Dafür wurden verschiedene Mischungen aus CS 150 und Vinylacetat stets mit einer definierten Menge Toluol versetzt und anschließend mit dem erstellten Temperaturprogramm am GC analysiert. Aus den Chromatogrammen konnte eine Kalibrierfunktion ermittelt werden. Mit Hilfe der Kalibrierfunktion konnten unbekannte Proben analysiert und Vinylacetat quantifiziert werden.

## 5 Selektion einer Analysenmethode

In diesem Teil der Arbeit soll es um die Auswahl einer geeigneten Analysenmethode gehen. Mit der Erprobung einer Vielzahl von spektroskopischen und chromatographischen Verfahren scheint die Methode der Dampfdruckanalyse am geeignetsten für die Quantifizierung von Vinylacetat in CS 150 zu sein.

Die spektroskopischen Analysen im NIR- und MIR-Bereich, die vor allem durch Einfachheit und schnelle Handhabung überzeugten, erwiesen sich bei der Messung unbekannter Proben als schwierig. Die NWG beider Verfahren lagen über den tatsächlichen Konzentrationen, somit ist eine zuverlässige Bestimmung mit den spektroskopischen Methoden nicht gewährleistet.

Bei den chromatographischen Methoden kamen die GPC, GC-FID und die Headspace-GC-MS zum Einsatz. Die GPC sollte Aufschluss über das Vorhandensein von Polymeren in den Ölproben liefern. Es konnten weder Polymere, noch monomeres Vinylacetat nachgewiesen werden. Somit liegt der Gehalt an Monomeren oder Polymeren unterhalb der Nachweisgrenze des Analysensystems. Die Kalibrierung des Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor war schwierig. Es konnte keine lineare Abhängigkeit zwischen dem Flächenverhältnis und dem Konzentrationsverhältnis von Analyt und internem Standard nachgewiesen werden. Bei den chromatographischen Methoden konnte lediglich die Dampfdruckanalyse durch Robustheit und Präzision überzeugen.

### 5.2 Darstellung der neuen Analysenmethode

Die Dampfdruckanalyse erwies sich als beste Methode zur Quantifizierung des Eintrags von Vinylacetat im Hydrauliköl CS 150. Das verwendete Gerät, derzeit nur an der Hochschule Merseburg verfügbar, ist ein Gaschromatograph, der mit einem Massenspektrometer gekoppelt ist. Der Gaschromatograph besteht im Wesentlichen aus einer Trennsäule, dem vollautomatisierten Probengeber mit beheizter Injektionsspritze, dem Heizblock mit Schüttelfunktion und dem Detektor. Herzstück des Gaschromatographen ist die Säule Optima 1701. Das, für eine Dampfdruckanalyse benötigte thermodynamische Gleichgewicht und damit die Erzeugung einer Gasphase, wird mit dem temperierten Inkubator bewerkstelligt. Die Probensubstanz wird auf eine definierte Temperatur gebracht und währenddessen kontinuierlich geschüttelt, um die zu untersuchenden Komponenten aus der Probenmatrix in die Gasphase zu leiten. Das GC-MS-System verfügt über einen vollautomatisierten Probengeber. Der Probengeber ist mit einer temperierten Spritze ausgestattet.



Die Versuchsdurchführung beginnt mit der Eichung des Systems. Die Kalibrierung wird nach der Methode des internen Standards praktiziert. Störende Matrixeffekte des Hydrauliköls werden so weitestgehend reduziert und die Präzision der Analyse erhöht.

Für die Durchführung werden folgende Geräte benötigt: GC-MS, eine digitale Waage, Kunststoffpipetten für die Probenvorbereitung, Flüssigkeitsgefäße mit Schliff, eine Rüttelmaschine und Septumgläser mit Metallverschluss für den automatisierten Probengeber.

Nach der Herstellung der Konzentrationsreihe (siehe Anlage 4) werden alle Probenbehältnisse bis zur vollständigen Durchmischung mit Hilfe einer Rüttelmaschine geschüttelt. Danach werden jeweils 5g der Probensubstanz in 12 Septumgläser gefüllt und mit Metallverschlüssen verschlossen. Mit dem Auswählen des Temperaturprogramms und dem Eintragen der Sequenzen für die 12 Proben in das dazugehörige Computersystem, beginnt die Messung. Die Abarbeitung der Proben wird durch den automatisierten Probengeber realisiert. Die Auswertung erfolgt über die Bestimmung der Peakflächen von Analyt und internem Standard in einer definierten Retentionszeitspanne. Somit wird der Ablesefehler weitestgehend konstant gehalten. Ziel der Auftragung des Flächenverhältnisses über dem Konzentrations-verhältnis von Analyten und internen Standard in ein Diagramm, ist die Kalibriergerade der Form: 
$$\frac{y_{analyt}}{y_{iStandard}} = a_1 \cdot \frac{x_{Analyt}}{x_{iStandard}}$$

Mit Hilfe der Kalibrierung können die unbekanntenen Proben analysiert werden. Nicht eindeutig zuordbare Peaks können mit dem Massenspektrometer identifiziert werden. Die Berechnung des Vinylacetatgehalts erfolgt über die Kalibrierfunktion.

### 5.3 Vergleich mit der Öleingangskontrolle im Betrieb

In diesem Abschnitt soll die derzeitige Prozesskontrolle mit der neuen Analysenmethode verglichen werden. Die wesentlichen Unterschiede beider Methoden sind in Tabelle 8 aufgeführt. Ein entscheidender Unterschied besteht in der Analysenmethode. Während bei der Viskositätsmessung Summenparameter bestimmt werden, kann die Dampfdruckanalyse leichtflüchtige Komponenten im Spurenbereich erfassen.

Die Viskositätsmessung ist eine einfache und schnell realisierbare Prozesskontrolle für den Betrieb. Der Material- und Zeitaufwand ist bei der Messung der Viskosität sehr gering. Für die Versuchsdurchführung werden ein oder mehrere Ubbelohde-Viskosimeter, eine Stoppuhr und ein Durchsichtsthermostat benötigt.

Mit der Bestimmung der mittleren Durchflusszeit und der Kapillarkonstante, lässt sich die kinematische Viskosität des Hydrauliköls einfach berechnen. Eine Quantifizierung von Vinylacetat ist mit der Viskositätsbestimmung nicht möglich.

Die Bestimmung des Vinylacetat-Gehalts kann mittels Headspace-GC-MS realisiert werden. Über die ermittelte Equilibrierzeit wird die Anreicherung des Analyten in der Gasphase erreicht. Die Trennung der Probensubstanz wird mit einem geeigneten Temperaturprogramm und einer polaren Säule erzielt. Die Dampfphaseanalyse ist eine relativ einfache und robuste Methode. Die Kalibrierung erfolgt nach der Methode des internen Standards und liefert für die Kalibrierfunktion ein hohes Bestimmtheitsmaß. Ein wesentlicher Vorteil ist die präzise Bestimmung von Vinylacetat in den Ölproben. Mit der Kopplung des Gaschromatographen an ein Massenspektrometer ist eine gezielte Auswertung über die Massenzahlen möglich. Fremde Substanzen können problemlos identifiziert werden. Die Methodendauer beträgt ungefähr 1 h. Für die Bedienung des GC-MS ist Fachwissen des Personals von Vorteil.

Methode/ Auswahlkriterien	Headspace-GC-MS	Öleingangskontrolle
Materialaufwand	gering	gering
Probenvorbereitung	Methode des internen Standards, einfach und schnell	Befüllung des Ubbelohde-Viskosimeters
Probenmenge	5 g plus internen Standard 0,1% Toluol	15 ml Probensubstanz
Zeitlicher Aufwand (3-fach-Bestimmung)	ca. 1 h	ca. 1 h
Durchführung	vollautomatisiert	manuell
Fachwissen	Fachwissen von Vorteil, Bedienung des GCs	Kein spezielles Fachwissen nötig
Analyse	Spurenanalyse	Viskositätsmessung
Ergebnisbetrachtung	viele Substanzen können im Chromatogramm mit gekoppelter MS identifiziert werden	Erfassung von Summenparametern, Substanzen, die einen Viskositätsabfall hervorrufen, können nicht direkt identifiziert werden

**Tabelle 8:** Vergleich der bisherigen Prozesskontrolle mit der neuen chromatographischen Analyse.

## 6 Fazit und Empfehlung

In diesem Teil der Arbeit soll es um die Auswahl einer geeigneten Analysenmethode gehen. Mit der Erprobung einer Vielzahl von spektroskopischen und chromatographischen Verfahren scheint die Methode der Dampfdruckanalyse am geeignetsten für die Quantifizierung von Vinylacetat in CS 150 zu sein.

Die FT-IR-Spektroskopie bietet im NIR- und MIR-Bereich viele verschiedene Präparationstechniken. Beginnend mit der spektroskopischen Messung im MIR-Bereich wurde die ATR-Messzelle allen anderen Präparationstechniken vorgezogen. Das MIR-Spektroskop vom Typ AVATAR 360 der Fa. Nicolet besteht aus einer Lichtquelle, einem Michelson-Interferometer, dem Probenraum und dem Detektor. Mit der Fourier-Transformation wird das im Michelson-Interferometer entwickelte Interferogramm in ein IR-Spektrum umgewandelt. Das Prinzip der Messung besteht in der Totalreflexion. Dabei wird die Probe aus einem bestimmten Winkel von einer Lichtquelle durchstrahlt. Die spektroskopische Analyse im NIR-Bereich wurde mit der Transmissionsmesszelle des FT-IR-Spektroskops der Fa. Nicolet durchgeführt. Hierbei erfolgt die Messung der Transmission. Eine Strahlung der Intensität  $I_0$  wird durch die Probe geschickt. Nach dem Durchgang weist die Probe nur noch die Intensität  $I$  auf.

Die Kalibrierung des Systems wurde mit der Herstellung einer Konzentrationsreihe Vinylacetat in CS 150 realisiert. Das Einwiegen der Substanzen auf einer digitalen Waage erwies sich aufgrund hoher Flüchtigkeit des Analyten als schwierig. Die Auftragung der Ölprobe hingegen erwies sich als einfach und unkompliziert. Mit einer Plastikabdeckung des Öltropfens wurde verhindert, dass der schnell flüchtende Analyt entweichen kann. Die Auswertung der MIR- und NIR-Spektren erfolgte mit dem Programm TQ Analyst. Hierbei erwiesen sich die Methode nach Lambert Beer und die PLS-Regression für eine Kalibrierung am geeignetsten. Die Auswertung der Spektren mit dem Lambert Beer'schen Gesetz war hilfreich für die Ermittlung der Nachweisgrenze von Vinylacetat. Mit der PLS-Regression konnte eine Kalibrierung des Systems erzielt werden. Trotz vieler positiver Aspekte, wie die einfache und schnelle Durchführung, sowie geringer Materialaufwand und das Entfallen von zusätzlichen Anschaffungskosten von Geräten für den Betrieb, muss die Analyse mittels FTIR-Spektrometer im MIR-Bereich und im NIR-Bereich verworfen werden, da die Nachweisgrenze des Analyten weit über der tatsächlichen Konzentration liegt.

Neben den spektroskopischen Verfahren gibt es auch einige chromatographische Möglichkeiten zur Quantifizierung von Vinylacetat im Hydrauliköl. Zunächst wurde die Gelpermeationschromatographie durchgeführt. Mit der GPC sollten die Ölproben auf erste Polymere in Form von EVA-Copolymeren untersucht werden. Das Prinzip der

GPC besteht in der Klassifizierung von Molekülen nach ihrer Molekulargewichtsverteilung. Hierbei erfolgt die Trennung nach dem hydrodynamischen Volumen und der Molekülgröße in Lösung. Mittels Flüssiginjektion gelangt die Probensubstanz in die Säule. Dort verweilen die Moleküle unterschiedlich lange in den Poren des Säulenmaterials. Im Chromatogramm erscheint das Detektorsignal über der Molmasse. Mit einer höher und einer niedrig konzentrierten Probe sollten die Signale des Vinylacetats erfasst und mit den Chromatogrammen der reinen Substanzen verglichen werden. Hydraulikölproben, mit einem niedrigen Vinylacetat-Gehalt, sind mittels GPC kaum messbar. Polymere konnten in den Proben nicht gefunden werden. Somit liegt der Gehalt von Monomeren und Polymeren unterhalb der Nachweisgrenze des Analysensystems.

Eine weitere Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung von Vinylacetat besteht in der Gaschromatographie. Chromatographen bestehen im Wesentlichen aus dem Injektor, der Trägergasversorgung, der Trennsäule mit temperierter Ofeneinheit und dem Detektor. Die Trennung wird mit der mobilen Phase, dem Trägergas, und der stationären Phase, dem Trägermaterial vollzogen. Dabei transportiert der Trägergasstrom die Prüfsubstanz vom Injektor bis zum Säulenausgang. Die Eichung des Varian 430-GC wird nach dem Verfahren des internen Standards durchgeführt. Zur Herstellung der Kalibrierlösungen wurden sowohl der Analyt, als auch der innere Standard in Toluol gelöst. Die Flüchtigkeit beider Komponenten sollte damit vermieden werden. Die Auswertung wurde mit der Auftragung der Flächenverhältnisse über dem Konzentrationsverhältnis von Analyt zu internem Standard in einem Diagramm realisiert. Die Bestimmung einer Kalibrierfunktion erwies sich als schwierig, da die Analysenergebnisse untereinander stark schwankten. Auch nach mehrmaligem Wiederholen der Messung blieb der Fehler innerhalb der Kalibrierung zu groß. Die Ermittlung eines linearen Zusammenhanges zwischen dem Flächenverhältnis und dem Konzentrationsverhältnis war nicht möglich.

Die Dampfraumanalyse erwies sich als robusteste und präziseste Methode zur Quantifizierung von Vinylacetat in CS 150. Bei der Headspace-GC-MC handelt es sich um einen Gaschromatograph, der an ein Massenspektrometer gekoppelt ist. Das GC-MS-System besteht aus einem Heizblock mit Rüttelfunktion für die Probengefäße, einem Injektor, einer Spritze mit Heizblock und der Trennsäule mit Detektor. Die Dampfraumanalyse konnte an zwei verschiedenen Säulen erprobt werden. RTX 5 erwies sich als ungünstig, da hier keine vollständige Trennung des Analyten von einer anderen Komponente möglich war. Aufgrund gleicher Massenzahlen blieb eine Trennung mit dem Massenspektrometer ebenfalls erfolglos. Mit der Säule Optima 1701 konnte die Trennung beider Komponenten erfolgreich

---

realisiert werden. Das, für die Dampfraumanalyse benötigte thermodynamische Gleichgewicht, wird mit dem Heizblock mit Rüttelfunktion hergestellt. Für Vinylacetat in CS 150 wurde eine Equilibrierzeit von 15 min bei 70°C ermittelt. Während dieser Zeit, geht ein Großteil der flüchtigen Komponenten in die Gasphase über. Die störenden Substanzen verbleiben weitestgehend in der Probenmatrix. Die Eichung des Systems erfolgt nach der Methode des inneren Standards. Um eine vollständige Trennung bei den Retentionszeiten zu erhalten, wird Toluol als interner Standard gewählt. Die beiden relevanten Peaks sind sowohl zeitlich, als auch Basislinien getrennt. Die Kalibrierung wird mit der Herstellung einer Konzentrationsreihe von CS 150, Vinylacetat und einer definierten Menge Toluol realisiert. Die Proben werden 3 h bis zur vollständigen Mischung geschüttelt und anschließend in GC-Septumgläschen proportioniert. Die Gläschen werden im Probensteller positioniert und die Sequenzen für die Messung vorbereitet. Die Auswertung erfolgt über das Verhältnis der Peakflächen von Analyt und inneren Standard. Das Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Präzision und Richtigkeit innerhalb der Kalibrierung aus. Bereits kleinste Mengen Vinylacetat konnten detektiert werden und brachten die Erkenntnis, dass der Eintrag von Vinylacetat nicht die Schmierwirkung des Hydrauliköls beeinträchtigt, sondern die im Öl gefundenen kurzkettigen Alkane.

Die Methode der Dampfraumanalyse mittels GC-MS wird als neue Öleingangskontrolle empfohlen. Mit Hilfe dieser Analyse können Fremdstoffe, die die Schmierwirkung des Hydrauliköls CS 150 beeinträchtigen, identifiziert werden. Ausfälle des Burckhardt-Kompressors können damit vermieden und ein kontinuierlicher Betrieb gewährleistet werden.

**Literaturverzeichnis**

- /1/ Jürgen Böcker; Spektroskopie, Vogel-Verlag,
- /2/ Prüfmethode zur Bestimmung der Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter, Laborhandbuch Innospec Leuna GmbH
- /3/ Jürgen Böcker; Chromatographie, Vogel-Verlag, Würzburg, 1997
- /4/ Hans Naumer, Wolfgang Heller; Untersuchungsmethoden in der Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York
- /5/ Matthias Otto; Analytische Chemie; Wiley-VCH-Verlag, Weinheim
- /6/ Doerffel, Geyer, Müller; Analytikum; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig-Stuttgart
- /7/ S. Hirzel, Vinylacetat BUA-Stoffbericht 116, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft; Stuttgart
- /8/ Bernd Tierke, Makromolekulare Chemie, Wiley-VCH; Weinheim
- /9/ Vorlesungsskripten Analytik II von Prof. Valentin Cepus
- /10/ Jörg-Peter Conzen, Multivariate Kalibration, Bruker Optik GmbH
- /11/ Katja Luther, Industriearbeit: „Methoden der Prozesskontrolle bei der Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisation im Hinblick auf den Burckhardt-Kompressor“
- /12/ Horst Hachenberg, Konrad Beringer; Die Headspace-Gaschromatographie als Analysen- und Meßmethode, Vieweg Verlag; Braunschweig-Wiesbaden
- /13/ W. Gottwald, G.Wachter; IR-Spektroskopie für Anwender; Wiley-VCH Verlag; Weinheim
- /14/ M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh; Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme Verlag; Stuttgart-New York
- /15/ Norm DIN 5031; Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik-Teil 7 Benennung der Wellenlängenbereiche (1984)
- /16/ U.R.Kunze, G. Schwedt; Grundlagen der quantitativen Analyse, Wiley-VCH Verlag, Weinheim

## Abbildungsverzeichnis

1	Aufbau eines FT-IR-Spektrometers	-11-
2	MIR-FTIR-Spektrometer der Hochschule Merseburg. 1.Golden Gate® ;2.Anpress-vorrichtung für Festkörper; 3.ATR-Element	-12-
3	Reflexion dargestellt an einem ATR-Kristall mit aufliegender Probensubstanz.	-12-
4	Vergleichende Darstellung von reinem Hydrauliköl CS 150 gegenüber reinem Vinylacetat.	-14-
5	Vergleich von reinem Hydrauliköl CS 150 mit einem Gemisch aus Hydrauliköl und 50% Vinylacetat.	-14-
6	Darstellung eines EVA-Kunststoffgranulats und einer Flüssigprobe mit Hydrauliköl CS 150 und 5 Prozent Vinylacetat	-15-
7	Darstellung der Kalibriergeraden mit TQ Analyst nach der Methode von Lambert Beer. Auftragung der berechneten über den aktuellen Konzentrationen von Vinylacetat.	-16-
8	Darstellung der Streuung bzw. Abweichung der Messwerte	-16-
9	Darstellung der mit Lambert Beer ermittelten Datenpunkte im Konfidenzintervall (Programm Statistica).	-17-
10	Erstellung einer Kalibriergeraden nach der Methode der kleinsten Quadrate. Auftragung der	-19-
11	Prozentuale Abweichung der Konzentration vom aktuellen und vom ermittelten Wert. Alle Messwerte sind nahezu gleichmäßig entlang der Linie verteilt.	-19-
12	NIR-FTIR-Spektrometer mit Transmissionsmesszelle der Hochschule Merseburg	-20-
13	Strahlengang von einem Medium A zu einem dichteren Medium B.	-21-
14	Darstellung eines NIR-Spektrums einer reinen Hydraulikölprobe CS 150 und einer Probe CS 150 mit 50 Prozent Vinylacetat.	-22-
15	Auftragung der aktuellen Datenpunkte gegen die vom Programm TQ Analyst nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Werte.	-23-
16	Darstellung der Streuung (prozentuale Abweichung) von der errechneten Konzentration zur aktuellen Konzentration von Vinylacetat.	-23-
17	Diagramm zur Berechnung der Nachweisgrenze. Auftragung der Peakflächen (ermittelt nach dem Modell von Lambert Beer) über den Konzentrationsdaten.	-24-
18	Nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Kalibriergeraden.	-25-
19	Streuung der Messwerte ermittelt nach der Methode der kleinsten Quadrate.	-25-
20	Schema des Klassifizierungsprozesses der GPC mit kleinen und großen Molekülen.	-27-
21	Chromatogramm des reinen Hydrauliköls CS 150	-29-
22	Chromatogramm vom reinen Vinylacetat	-29-
23	Chromatogramm einer 15,5%-igen Mischung Vinylacetat in CS 150.	-30-
24	Chromatogramm einer 2%-igen Mischung Vinylacetat in CS 150.	-30-
25	Chromatogramm einer Innospecprobe vom 07.05.2013. Untersucht wurde vorwiegend der Bodensatz der Probe.	-31-

26	Das Bild zeigt den Gaschromatographen Varian 430-GC und die Injektionsspritze mit einem Fassungsvermögen von 1µl.	-32-
27	Strukturformel von VAc und ETAc	-33-
28	Herstellen einer Konzentrationsreihe zur Kalibrierung des Gaschromatographen Varian 430-GC.	-34-
29	Das Diagramm zeigt das erstellte Temperaturprofil der Methode für GC mittels Flüssiginjektion.	-34-
30	Kalibrierfunktion erstellt am Varian 430-GC Gaschromatographen mit der mittelpolaren Säule Optima 1701.	-35-
31	Headspace-GC-MS der Hochschule Merseburg. (1. Injektor, 2. Probengeber mit beheizter Spritze, 3. Heizofen mit Schüttelfunktion)	-37-
32	Darstellung der ermittelten Equilibrierzeit. Auftragung der Flächenverhältnisse von VAc zu Toluol über der Equilibrierzeit (Schüttelzeit).	-39-
33	Darstellung der Kalibriergeraden von unterschiedlichen Konzentrationen Vinylacetat in CS 150 als Probenmatrix unter Zugabe eines definierten internen Standards (Toluol).	-41-
34	Darstellung der Kalibrierung mittels Headspace	-42-
35	Chromatogramm verschiedener Innospec-Proben aus dem EDK-B.	-43-
36	Ausschnitt aus einem Chromatogramm zur vergrößerten Darstellung von Vinylacetat, n-Hexan und Aceton	-43-
37	Chromatogramm einer Probe vom 02.06.2013 internen Standard Toluol	-44-
38	Chromatogramm von reinem Hydrauliköl CS 150 mit internem Standard Toluol.	-45-
39	Darstellung der Kalibriergerade durch Auftragung des Flächenverhältnisses über dem Konzentrationsverhältnis	-48-
40	Chromatogramme einer Kalibrierreihe von VAc in CS 150	-49-
41	Chromatogramme der Innospec-Proben	-50-
42	Vergößerte Darstellung der Vinylacetat-Peaks.	-50-
43	Chromatogramm einer Innospec-Probe vom 02.06.2013	-51-



**Tabellenverzeichnis**

1	Gegenüberstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Vinylacetat und Mineralöl CS 150	-6-
2	Eine Auswahl der Kapillaren mit den dazugehörigen Gerätekonstanten bei Innospec Leuna GmbH	-8-
3	Masseverlust von Vinylacetat aus einer Probe mit reinem Vinylacetat	-9-
4	Masseverlust von Vinylacetat aus einer Probe von 1% Vinylacetat in Hydrauliköl CS 150	-9-
5	Auswertung der Chromatogramme.	-47-
6	Ermittelte Vinylacetatkonzentrationen.	-52-
7	Auswertung der Chromatogramme	-53-
8	Vergleich der bisherigen Prozesskontrolle mit der neuen chromatographischen Analyse.	-59-

**Anlagenverzeichnis**

- 1 Daten zur Herstellung einer Konzentrationsreihe von Vinylacetat in Hydrauliköl CS 150 für die MIR und NIR. -I-
- 2 Auswertung der beiden Kalibriermodelle des Programms TQ Analyst für den MIR- und NIR-Bereich -II-
- 3 Ermittlung der Equilibrierzeiten für Headspace-GC-MS mit folgender Konzentration: 100.002,8 Milligramm Hydrauliköl CS 150, 100,7 Milligramm Vinylacetat und 100,7 Milligramm Toluol als internen Standard. -III-
- 4 Herstellung einer Konzentrationsreihe zur Kalibrierung mittels Headspace-Gaschromatographie: 0,01% bis 0,1% Vinylacetat in Hydrauliköl CS 150 mit 0,1% Toluol als internen Standard. -IV-
- 5 Auswertung der Peakflächen von Vinylacetat und Toluol wurde mit AVALON durchgeführt. -V-
- 6 Originalchromatogramme erstellt am GC-MS -VI-
- 7 Herstellung einer Konzentrationsreihe von 0-0,015 % Vinylacetat in CS 150 zur Eichung der GC-MS mit der Säule Optima 1701 -VII-
- 8 Bereitgestellte Hydraulikölproben der Firma Innospec Leuna GmbH. -VII-
- 9 Initiatoren, Kettenregler für die Hochdruckpolymerisation der Firma Innospec -VIII-
- 10 Herstellung einer Konzentrationsreihe für die Eichung des Gaschromatographen Varian 430-GC -VIII-
- 11 Berechnung der Kalibriergeraden über die Ermittlung der Konzentrationsverhältnisse und der Flächenverhältnisse. -IX-

## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**Entwicklung einer Analysenmethode zur Bestimmung des Vinylacetat-Gehalts  
in Kompressorenöl zur Prozesskontrolle im Rahmen der Produktion von  
Ethylen- Vinylacetat-Copolymeren**

selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Merseburg, 10.09.2013

---

Katja Luther

## Anlagen

### Anlage 1:

Daten zur Herstellung einer Konzentrationsreihe von Vinylacetat in Hydrauliköl CS 150 für die MIR und NIR:

Konzentration (soll) VAc [%]	Konzentration (ist) VAc [%]	Masse Hydrauliköl CS 150 [mg]	Masse VAc [mg]
0,01	0,010	100.000,00	10,00
0,02	0,020	100.000,10	20,30
0,05	0,050	100.000,10	50,00
0,08	0,080	100.000,30	80,00
0,1	0,100	20.000,02	20,06
0,2	0,202	20.000,15	40,50
0,5	0,500	20.000,21	100,04
0,8	0,804	20.000,18	160,80
1	1,001	10.000,05	100,15
2	2,000	10.000,80	200,00
3	3,003	10.000,84	300,29
5	4,999	10.002,24	500,01
10	8,000	10.000,63	800,05
20	9,997	10.002,24	999,97
50	20,000	9.999,97	1.999,97

Mit Statistica ermittelte Daten:

MIR  $R^2=,99345807$  korr.  $R^2=,99214969$   $F(1,5)=759,30$  p

	BETA	Std. - von BETA	B	Std. - von B	t(5)	p-Niveau
Konstante			65,07330	<b>11,18150</b>	5,81973	0,002115
Gehalt VAc %	0,996724	0,036172	<b>57,12476</b>	2,07309	27,55541	0,000001

NIR  $R^2=,98039735$  korr.  $R^2=,97549669$   $F(1,4)=200,05$  p

	BETA	Std. - von BETA	B	Std. - von B	t(4)	p-Niveau
Konstante			33,87008	<b>20,54121</b>	1,64888	0,174516
Gehalt VAc %	0,990150	0,070005	<b>62,20453</b>	4,39793	14,14405	0,000145

**Anlage 2:**

Auswertung der beiden Kalibriermodelle des Programms TQ Analyst für den MIR-Bereich:

Probe	Aktuelle Konzentration [%]	Konzentration (nach PLS) [%]	Abweichun g [%]	Konzentration (nach Lambert Beer) [%]	Abweichun g [%]
1	0,5	0,507	1,46	0,548	9,6
2	0,5	0,481	-3,84	0,501	0,24
3	0,5	0,496	-0,74	0,521	4,24
4	0,8	0,816	2,06	0,956	19,53
5	0,8	0,841	5,16	1,007	25,82
6	0,8	0,77	-3,79	0,888	10,94
7	1	1,039	3,94	1,269	26,93
8	1	0,912	-8,81	1,115	11,46
9	1	0,999	-0,11	1,196	19,56
10	2	2,081	4,07	2,546	27,32
11	2	2,023	1,17	2,459	22,95
12	5	4,674	-6,52	5,097	1,94
13	5	5,116	2,32	5,519	10,38
14	5	5,151	3,02	5,551	11,03
15	10	9,859	-1,41	9,57	-4,3
16	10	10,007	0,07	9,724	-2,76
17	10	10,126	1,26	9,824	-1,76

Von dem Programm TQ Analyst ermittelte Konzentrationen und die dazu gehörigen Abweichungen im NIR-Bereich:

Probe	Aktuelle Konzentration [%]	Konzentration (nach PLS) [%]	Abweichung [%]	Konzentration (nach Lambert Beer) [%]	Abweichung [%]
1	1	1,009	0,009	1,27	27,04
2	1	0,979	-0,021	1,352	35,2
3	1	0,992	-0,008	1,235	23,53
4	2	1,964	-0,036	2,488	24,41

5	2	1,963	-0,037	2,385	19,24
6	2	1,954	-0,046	2,471	23,57
7	5	5,033	0,033	5,24	4,8
8	5	5,019	0,019	5,325	6,49
9	5	5,023	0,023	5,191	3,81
10	10	9,98	-0,02	9,747	-2,53
11	10	10,004	0,004	9,774	-2,26
12	10	9,996	-0,004	9,726	-2,74
13	0,5	0,522	0,022	0,468	-6,44
14	0,5	0,51	0,01	0,566	13,29
15	0,5	0,515	0,015	0,476	-4,8
16	0,8	0,834	0,034	0,902	12,7
17	0,8	0,843	0,043	0,972	21,53
18	0,8	0,842	0,042	1,046	30,77
19	1	1,009	0,009	1,27	27,04
20	1	0,979	-0,021	1,352	35,2
21	1	0,992	-0,008	1,235	23,53
22	2	1,964	-0,036	2,488	24,41
23	2	1,963	-0,037	2,385	19,24
24	2	1,954	-0,046	2,471	23,57
25	5	5,033	0,033	5,24	4,8
26	5	5,019	0,019	5,325	6,49
27	5	5,023	0,023	5,191	3,81
28	10	9,98	-0,02	9,747	-2,53
29	10	10,004	0,004	9,774	-2,26
30	10	9,996	-0,004	9,726	-2,74

**Anlage 3:**

Ermittlung der Equilibrierzeiten für Headspace-GC-MS mit folgender Konzentration: 100.002,8 Milligramm Hydrauliköl CS 150, 100,7 Milligramm Vinylacetat und 100,7 Milligramm Toluol als internen Standard.

T_Equilibrier [min]	y_VAc [-]	y_Toluol [-]	y_VAc/y_Toluol [-]	Mittelwert [-]
1	33.042.725	258.410.956	0,127869	
1	52.919.820	338.497.350	0,156337	
1	29.518.042	214.422.848	0,137663	0,140623
2	34.795.220	239.010.634	0,145580	
2	55.707.543	350.040.526	0,159146	
2	34.925.115	237.566.479	0,147012	0,150579
2,5	44.128.810	296.621.283	0,148772	
2,5	57.982.867	360.028.697	0,161051	
2,5	43.646.824	294.003.282	0,148457	0,152760
5	45.087.641	290.766.861	0,155065	
5	55.951.202	348.951.094	0,160341	
5	49.852.639	306.674.875	0,162559	0,159321
10	68.038.776	420.228.182	0,161909	
10	59.108.585	373.107.315	0,158422	
10	58.307.563	367.064.039	0,158848	0,159727
15	57.230.391	360.665.340	0,158680	
15	55.082.381	347.726.901	0,158407	
15	54.991.427	345.669.643	0,159087	0,158725

**Anlage 4:**

Herstellung einer Konzentrationsreihe zur Kalibrierung mittels Headspace-GC-MS (Säule RTX 5): 0,01% bis 0,1% Vinylacetat in Hydrauliköl CS 150 mit 0,1% Toluol als internen Standard.

Konzentration Vinylacetat [%]	Konzentration Toluol [%]	Einwaage Vinylacetat [mg]	Einwaage Toluol [mg]	Einwaage CS 150 [mg]
0,01	0,108	5,1	53,8	50.000,9
0,01	0,108	5,1	53,8	50.000,9
0,01	0,108	5,1	53,8	50.000,9

0,03	0,101	15	50,7	50004,1
0,03	0,101	15	50,7	50004,1
0,03	0,101	15	50,7	50004,1
0,05	0,101	25	50,3	50003,7
0,05	0,101	25	50,3	50003,7
0,05	0,101	25	50,3	50003,7
0,08	0,100	39,9	49,9	50005,6
0,08	0,100	39,9	49,9	50005,6
0,08	0,100	39,9	49,9	50005,6
0,1	0,104	50	52,2	50001,2
0,1	0,104	50	52,2	50001,2
0,1	0,104	50	52,2	50001,2

**Anlage 5:**

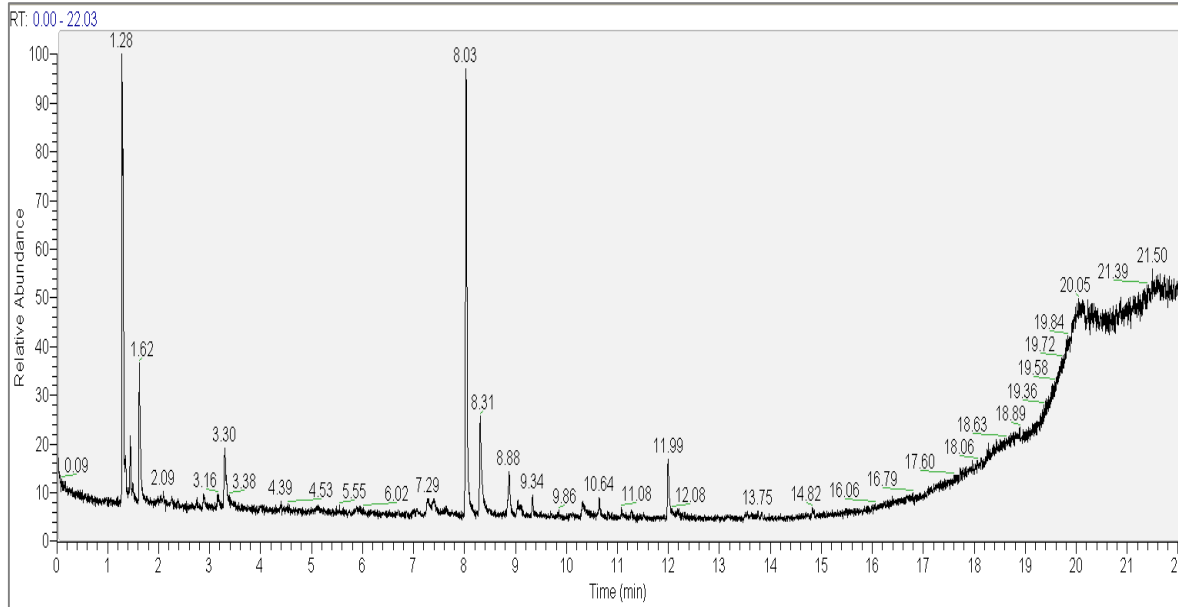
Auswertung der Peakflächen von Vinylacetat und Toluol wurde mit AVALON durchgeführt. Die Retentionszeit von Vinylacetat wurde dabei auf 1,62-1,76 Minuten und die Retentionszeit des internen Standards Toluol wurde auf 2,96-3,50 Minuten festgelegt, um eine einheitliche Auswertung ohne größeren Fehler zu erhalten.

Peakfläche Vinylacetat	Peakfläche Toluol	Flächenverhältnis $y_{VAc}/y_{Toluol}$	Mittelwert von $y_{VAc}/y_{Toluol}$	Konzentrationsverhältnis $c_{VAc}/c_{Toluol}$
8.748.730	393.779.132	0,022217		0,095
8.134.710	379.268.125	0,021448		0,095
8.109.113	368.862.789	0,021984	0,021883	0,095
30.459.531	487.218.047	0,062517		0,296
24.801.719	438.083.462	0,056614		0,296
23.111.237	421.529.308	0,054827	0,057986	0,296
30.341.014	351.998.545	0,086196		0,497
29.621.418	345.370.295	0,085767		0,497
30.287.533	355.487.416	0,085200	0,085721	0,497
46.425.501	348.977.050	0,133033		0,800
44.025.500	331.558.938	0,132783		0,800
45.401.007	338.719.607	0,134037	0,133285	0,800
53.851.676	337.593.313	0,159516		0,958
53.684.659	347.375.620	0,154544		0,958
53.258.505	338.250.419	0,157453	0,157171	0,958

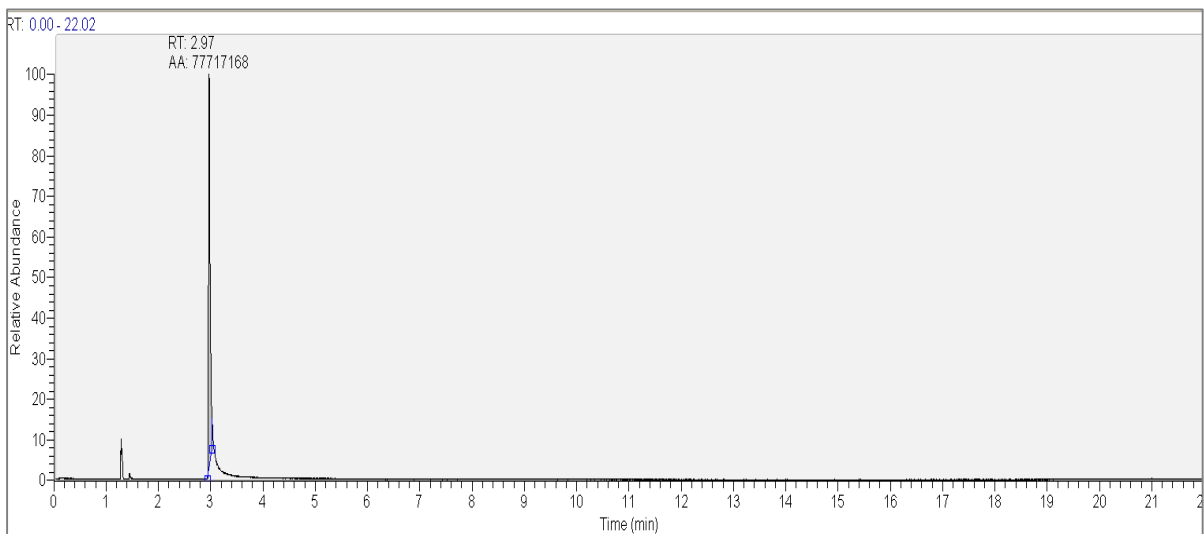


**Anlage 6:**

Originalchromatogramme von einer Innospec-Probe vom 03.06.2013 und von reinem Hydrauliköl CS 150 mit Toluol als internem Standard.



Innospec-Probe vom 03.06.2013 für eine Öleingangskontrolle



Reines Hydrauliköl CS 150 und internem Standard Toluol

**Anlage 7:**

Herstellung einer Konzentrationsreihe von 0-0,015 % Vinylacetat in CS 150 zur Eichung der GC-MS mit der Säule Optima 1701

c Vac (soll) [%]	C Vac (ist) [%]	Einwaage VAc [mg]	Einwaage Toluol [mg]	Einwaage SC 150 [mg]
0	0,0000	0	50,2	50.000,10
0	0,0000	0	50,2	50.000,10
0	0,0000	0	50,2	50.000,10
0,005	0,0062	3,1	49,5	50.003,00
0,005	0,0062	3,1	49,5	50.003,00
0,005	0,0062	3,1	49,5	50.003,00
0,01	0,0100	5	49,9	50.000,80
0,01	0,0100	5	49,9	50.000,80
0,01	0,0100	5	49,9	50.000,80
0,015	0,0150	7,5	50,6	50.002,40
0,015	0,0150	7,5	50,6	50.002,40
0,015	0,0150	7,5	50,6	50.002,40

c_Vac/c_Toluol	Fläche Toluol	Fläche VAc	y_VAc/y_Toluol
0,0000	122.330.197	0	0
0,0000	107.229.243	0	0
0,0000	102.645.615	0	0
0,0626	92.783.181	16.215.503	0,1748
0,0626	90.015.730	13.304.589	0,1478
0,0626	91.545.578	15.775.094	0,1723
0,1002	88.486.876	25.780.116	0,2913
0,1002	84.941.511	24.467.373	0,2880
0,1002	83.275.146	24.167.325	0,2902
0,1482	85.400.333	35.499.403	0,4157
0,1482	83.597.333	35.287.588	0,4221
0,1482	82.124.247	34.479.013	0,4198

**Anlage 8:**

Bereitgestellte Hydraulikölproben der Firma Innospec Leuna GmbH.

Datum Entnahme	Uhrzeit Entnahme	Probenbezeichnung	Verwendung
05.02.2012	7:25	BP Energol CS 150	Öleingangskontrolle EDK- B
04.03.2013	8:45	BP Energol CS 150	Öleingangskontrolle EDK- B
14.05.2013	7:15	BP Energol CS 150	Öleingangskontrolle EDK- B
21.05.2013	7:00	BP Energol CS 150	Öleingangskontrolle EDK- B
31.05.2013		BP Energol CS 150	BA-Luther
01.06.2013		BP Energol CS 150	BA-Luther
02.06.2013		BP Energol CS 150	BA-Luther
03.06.2013		BP Energol CS 150	BA-Luther
04.06.2013		BP Energol CS 150	BA-Luther
04.06.2013	7:30	BP Energol CS 150	Öleingangskontrolle EDK- B
05.06.2013		BP Energol CS 150	BA-Luther
07.06.2013		BP Energol CS 150	BA-Luther
11.06.2013	8:30	BP Energol CS 150	Öleingangskontrolle EDK- B
11.06.2013	8:30	BP Energol CS 150	Öleingangskontrolle EDK- B

**Anlage 9:**

Initiatoren bzw. Kettenregler für die Hochdruckpolymerisation der Firma Innospec

Chemische Bezeichnung	Verwendung
Propionaldehyd	Kettenregler der Polymerisation
Weissöl Kristol M14	Lösungsmittel der Initiatoren
Bis-(3,5,5-trimethylhexanoyl)peroxid gelöst in Isododecan (kurz:NPO)	Initiator
Di-tert-Butylperoxid (kurz:DB)	Initiator
Tert-Butylperoxybenzoat gelöst in Isododecan (kurz:PB 75)	Initiator
PO 49	Initiator

**Anlage 10:**

Herstellung einer Konzentrationsreihe von 0,01 bis 0,1 Prozent Vinylacetat in Hydrauliköl CS 150 nach der Methode des inneren Standards für GC Varian, Optima 1701 (mittelpolare Säule): Herstellung zweier Stammlösungen von 0,1% VAc in Toluol und 0,1% EtAc in Toluol . Als Lösungsmittel dient Toluol, dieses wird bis zur Eichmarke des Maßkolbens (100 ml) aufgefüllt. Als interner Standard wird Ethylacetat in definierter Menge (1ml) hinzugegeben.

Konzentration VAc (soll) [%]	Zugabe VAc in Toluol [µl]	Standardzugabe EtAc [ml]	Zugabe Öl [mg]	Zugabe Lösungsmittel [ml]
0,00	0	1	1000,83	8
0,005	50	1	1000,03	8
0,01	100	1	1000,11	8
0,05	500	1	1000,31	8
0,1	1000	1	1000,42	8

**Anlage 11:**

Berechnung der Kalibriergeraden über die Ermittlung der Konzentrationsverhältnisse und der Flächenverhältnisse.

Konzentration VAc [%]	Konzentration EtAc [%]	c_VAc/c_EtAc	Fläche VAc	Fläche EtAc	y_VAc/y_EtAc
0	0,01	0	0	9,1	0
0	0,01	0	0	10,3	0
0	0,01	0	0	9,8	0
0,005	0,01	0,5	1	10	0,1000
0,005	0,01	0,5	1,3	12,9	0,1008
0,005	0,01	0,5	0,8	8,1	0,0988
0,01	0,01	1	1,1	11,3	0,0973
0,01	0,01	1	1,2	11,1	0,1081
0,01	0,01	1	1,2	10,2	0,1176
0,05	0,01	5	0,8	16,7	0,0479
0,05	0,01	5	1	11,1	0,0901
0,05	0,01	5	0,9	12,3	0,0732
0,1	0,01	10	2,2	14,5	0,1517
0,1	0,01	10	0,9	11,6	0,0776
0,1	0,01	10	0,9	13,2	0,0682