

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

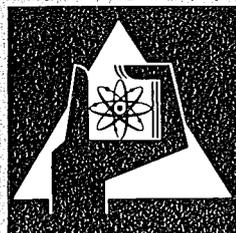
Mai 1974

KFK 1978

Institut für Radiochemie

**Bestimmung von Mineralöl im Helium-Kreislauf
von Kälteanlagen**

E. Niekusch, K.H. Schweer



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK-Bericht Nr. 1978

Institut für Radiochemie

BESTIMMUNG VON MINERALÖL IM HELIUM-KREISLAUF VON
KÄLTEANLAGEN

E.Niekusch und K.H.Schweer

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Bestimmung von kleinen Mineralölmengen im Kreislauf-Helium einer Tiefsttemperatur-Anlage beschrieben. Das Gas wird durch ein organisches Lösungsmittel, hier Tetrachlorkohlenstoff, gewaschen und die Waschlösung, eventuell nach Anreicherung durch schonende Destillation, in einem Infrarot-Spektrographen durch Messung der Absorptionsbande bei $3,4 \mu$ auf ihren Gehalt an Mineralöl untersucht. Anhand einer Eichkurve, die bis $0,3 \text{ mg Mineralöl/ml Lösungsmittel}$ linear verläuft, kann der Mineralölgehalt schnell ermittelt werden. Durch Auswertung des gesamten IR-Spektrums kann eine qualitative Aussage über die Zusammensetzung der aus dem Gas ausgewaschenen Substanz gemacht werden. Mit dieser Methode wurden verschiedene Baugruppen einer Tiefsttemperatur-Anlage überprüft, wobei Mineralölgehalte von $0,45$ bis $1,36 \text{ Gew.-%}$ im Helium gefunden wurden.

DETERMINATION OF MINERAL-OIL IN THE HELIUM-CIRCUIT OF A REFRIGERATION-PLANT

Abstract

A method for determining small amounts of mineral-oil in the helium-circuit of a low-temperature apparatus is described. The gas was washed with an organic solvent (in this case carbon tetrachloride) and the solution was eventually enriched by a careful distillation. A content of mineral-oil in the solution was examined by measuring the infrared absorption band at $3,4\mu$. On the basis of a calibration curve, which is linear up to 0,3 mg mineral-oil / ml solvent, the content of mineral-oil can be quickly determined. The interpretation of the entire IR-spectrum gives a qualitative insight in the composition of a so obtained sample. Different parts of the low-temperature apparatus were checked in this way, and the content of mineral-oil in helium ranged from 0,45 to 1,36 wt.-ppm.

1. Einleitung

Bei der Inbetriebnahme der 300 Watt-Tiefsttemperaturanlage im Institut für Experimentelle Kernphysik war es notwendig, Spuren von Mineralöl im Helium-Kreislauf der Anlage zu erfassen und quantitativ zu bestimmen.

Da über die Art der Verteilung des Mineralöls (dampfförmig oder flüssig) im Helium keine Aussage gemacht werden kann und die Konzentrationen so gering sind, daß eine Direktbestimmung z. Bsp. durch Teilchenzähler oder Tyndall-Messung kaum möglich erscheint, wurde zur Analyse eine Methode auf infrarotspektroskopischer Basis und vorheriger Anreicherung des Mineralöls durch Absorption in einem org. Lösungsmittel ausgearbeitet.

Gegenüber der ebenfalls möglichen gravimetrischen Bestimmung bietet die IR-Messung den Vorteil, auch etwas über die qualitative Zusammensetzung der Verunreinigung auszusagen und eine Reihe von Fehlermöglichkeiten auszuschließen.

2. Grundlagen des Verfahrens

Absorptionsmittel

Zur Absorption der im Helium befindlichen Anteile des Mineralöls kommt nur ein Lösungsmittel in Betracht, das

- a. gute Löse-Eigenschaften für Mineralöle,
- b. keine störenden Absorptionsbanden im Infrarot-Bereich bei den zur Auswertung herangezogenen Wellenlängen aufweist und
- c. im Siedepunkt noch deutlich unter 100° C liegt, damit eine nachfolgend notwendige schonende Destillation mittels Wasserbad möglich ist.

Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) erfüllt alle diese Bedingungen und ist auch in genügender Reinheit im Handel erhältlich. Eine Gesundheitsgefährdung ist bei Einhaltung der Sicherheitsvorschriften nicht zu befürchten.

IR-Meßmethode

Bei einem Mineralöl, das als gesättigter Kohlenwasserstoff vornehmlich aus Ketten von $-\text{CH}_2-$ Gruppen aufgebaut ist, sind starke Absorptionsbanden im Bereich von $3,4\mu$, dem Gebiet der $-\text{CH}_2-$ Streckschwingungen, zu erwarten. Das Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff enthält keine $-\text{CH}_2-$ Gruppen und weist daher in diesem Gebiet keine Absorptionsbanden auf. In der Abb. 1 ist das IR-Spektrogramm eines Mineralöles, in Abb. 2 das vom Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 5 mm) wiedergegeben. Daher bot sich diese Bande bei $3,4\mu$ zur infrarotspektroskopischen Gehaltsbestimmung an. Für die quantitative Auswertung wurde von den zum Einsatz gelangenden Mineralölen Konzentrationsreihen mit Gehalten von 0,02 bis 0,5 mg Mineralöl / ml Lösungsmittel hergestellt. Im IR-Spektrograph (Perkin-Elmer, Mod. 21) wurden diese Eichlösungen dann mehrfach im Bereich von 3,0 bis $3,8\mu$ aufgenommen. Die Mittelwerte der Extinktionen bei $3,4\mu$ in Abhängigkeit von der Konzentration bei einer Schichtdicke von 5 mm zeigt die Abb. 3 . Diese verläuft bis zu einer Konzentration von 0,3 mg Mineralöl / ml Lösungsmittel linear. Die Reproduzierbarkeit der Werte ist abhängig von dem verwendeten IR-Gerät und beträgt bei unserem Perkin-Elmer Spektrograph 0,005 Extinktionseinheiten, das entspricht einem prozentualen Fehler von ± 2 bis ± 25 %, je nach Konzentration des Mineralöles im Lösungsmittel. Um möglichst genaue Werte zu erhalten, d.h. höhere Konzentrationen in der Küvette zu bekommen, haben wir mit Erfolg den größten Teil des Lösungsmittels über eine Kolonne abdestilliert, den Rückstand dann zu einem bekannten Volumen aufgefüllt und im IR-Spektrograph gemessen. Die Eichkurven der verschiedenen eingesetzten Mineralöle zeigten nur geringfügige Unterschiede, lediglich das sehr niedrig-viskose Turbinenöl hatte einen etwas anderen Verlauf.

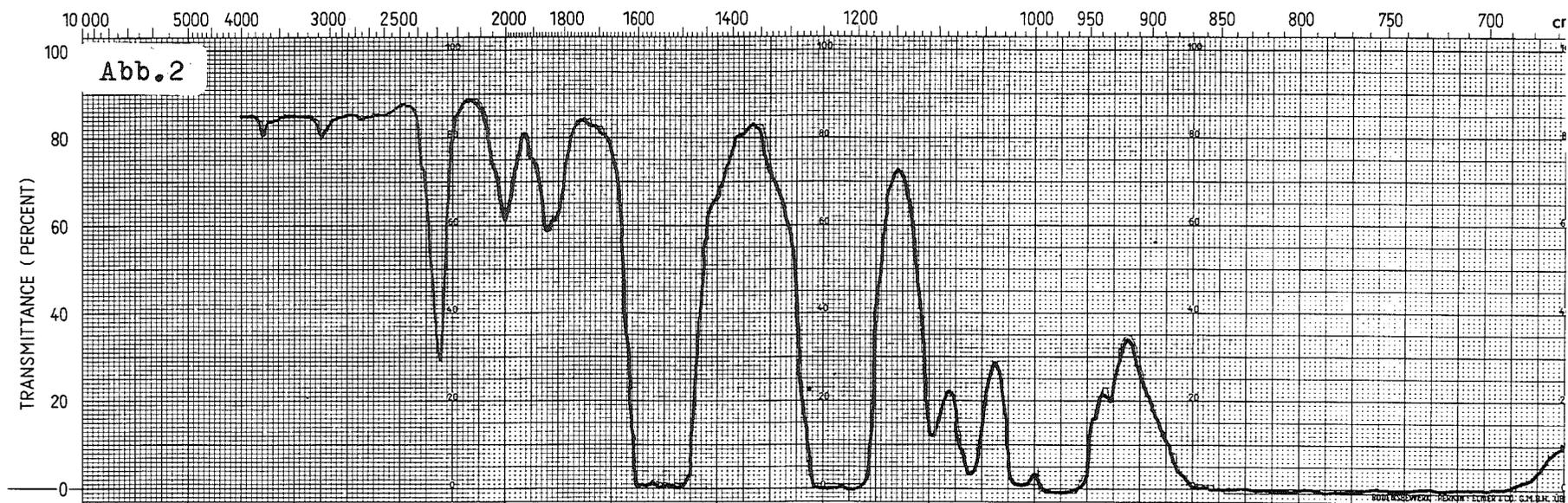
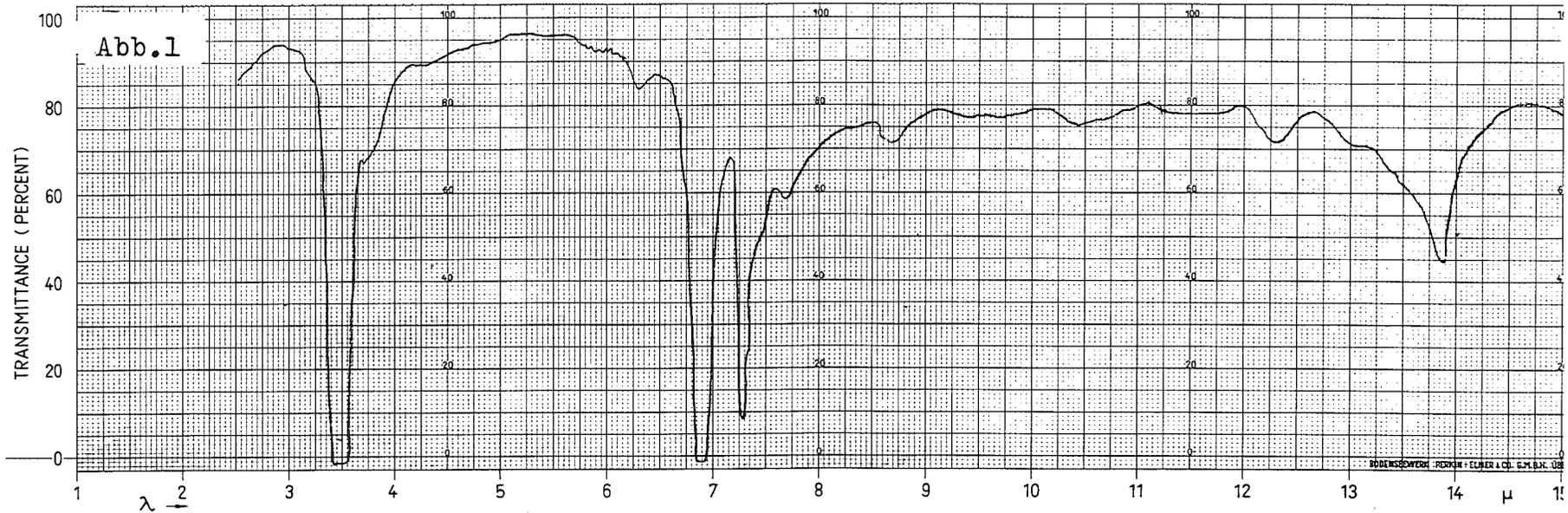


Abbildung 1 IR-Spektrogramm von Mineralöl, als dünner Film aufgenommen

Abbildung 2 IR-Spektrogramm von Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) Schichtdicke 5 mm

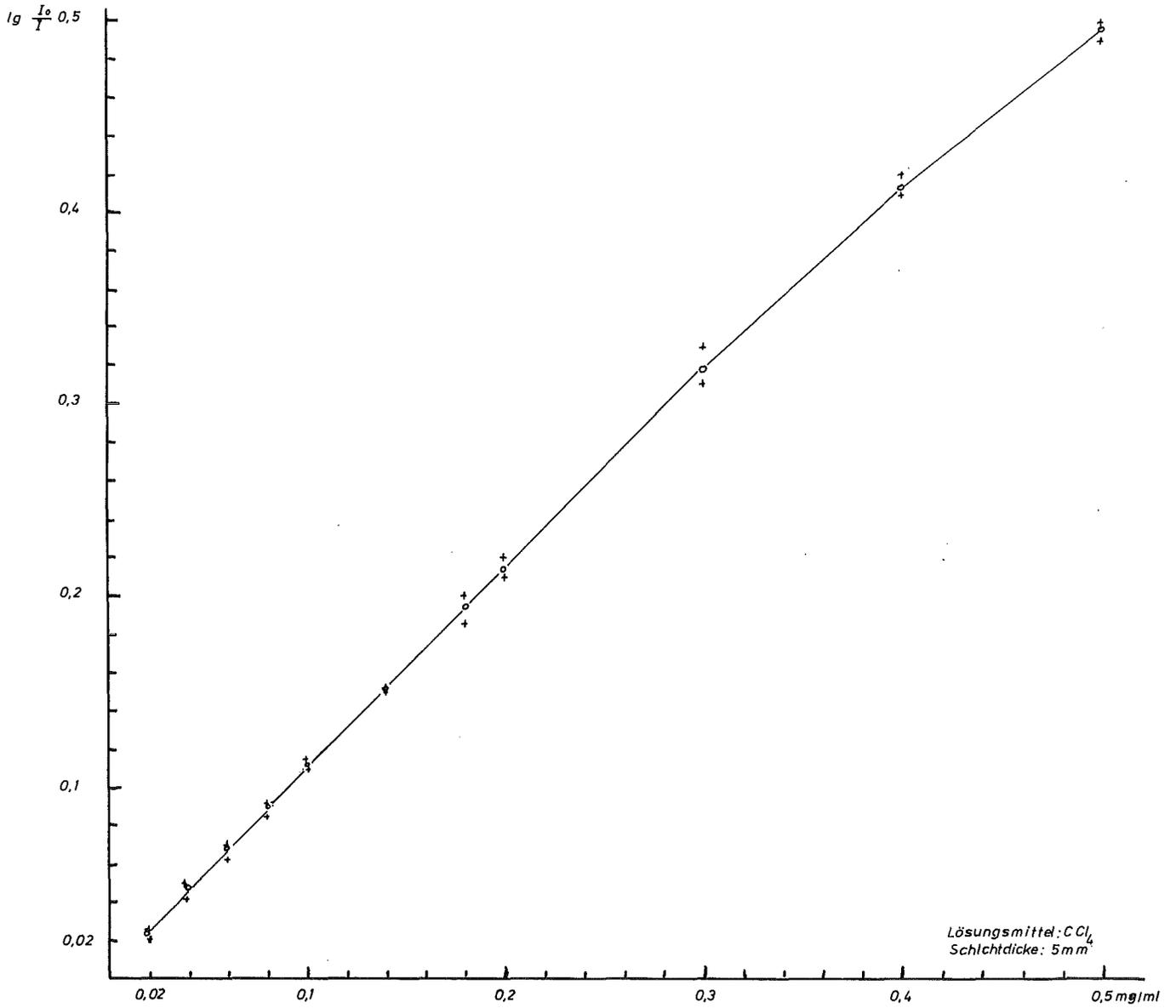


Abbildung 3 Eichkurve zur Ermittlung des Mineralölgehaltes bei $3,4 \mu$.

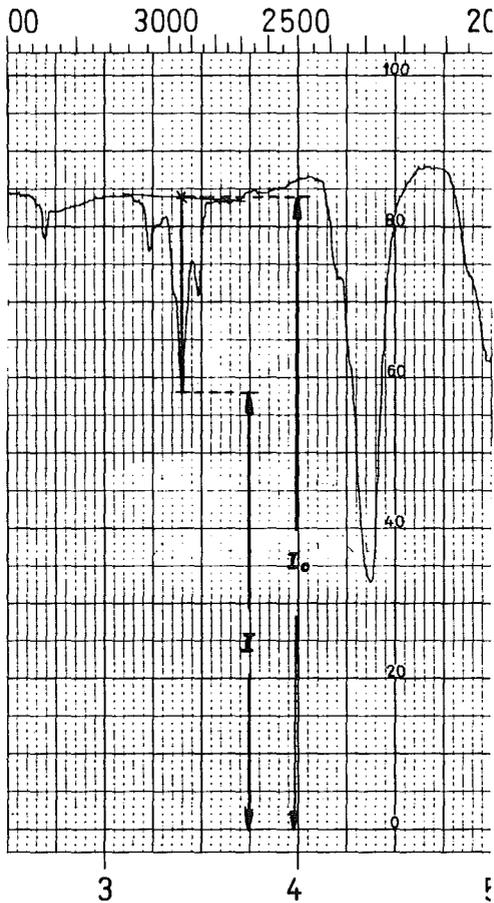


Abb. 4

Die rechnerische Auswertung erfolgte nach dem Grundlinien-Verfahren, bei dem der Untergrund graphisch interpoliert wird (1, 2). Die Differenz der Intensität zwischen dem Schnittpunkt des Lotes über der zur Messung ausgewählten Wellenlänge mit der Tangente über den Bandenflanken und der Null-Linie ergibt I_0 , die Differenz zwischen dem Schnittpunkt des Absorptions-Peaks mit dem Lot über der gleichen Wellenlänge und der Null-Linie ergibt I (Abb. 4).

Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz gilt dann

$$\lg \frac{I_0}{I} = k \cdot \text{Konzentr.} \cdot \text{Schichtdicke}$$

2. Die Absorptionsapparatur

Aufbau

Die Entwicklung der Absorptionsapparatur wurde durch folgende Forderungen bestimmt:

- a. kontinuierlicher Betrieb über einen längeren Zeitraum,
- b. möglichst vollständige Rückgewinnung des verwendeten Lösungsmittels und
- c. leichte Reinigungsmöglichkeit und Kontrolle der Anlage, beständig gegen Lösungsmittel aller Art und Chromschwefelsäure.

Dementsprechend wurde die gesamte Apparatur aus Glas gebaut und die Teile untereinander durch Kugelschliffe, die zur besseren Dichtung mit Teflon-Spray behandelt waren, verbunden. Um bei niedrigen Eingangs-Drücken noch eine vertretbare Gasmenge durchzusetzen, wurde als Gaseinleitungs-fritte die Porenweite G2 gewählt und die Flüssigkeitssäule über der Fritte variabel (400-600 mm) gestaltet. Nach dem Durchströmen der Fritte und des Lösungsmittels bei Raumtemperatur passiert der Gasstrom einen Lochboden um eine weitestgehende Sättigung mit Lösungsmitteldämpfen zu erreichen. Jeder der zwei nachgeschalteten isolierten Kühler enthält zwei gegenläufig gewickelte Kühlschlangen, die vom unteren gemeinsamen Kugelraum ausgehen und im oberen gemeinsamen Kugelraum enden. Das Gas fließt durch diese Kühlspiralen, die von der Kühlsole umspült werden. Die Temperaturdifferenz zwischen Kühlereingang und Kühlerausgang soll max. 1°C betragen, die Kühlsole selbst soll etwa 1°C (-20°) über der Erstarrungstemperatur des Lösungsmittels (-21°C) liegen, da dieses sonst in den Kühlschlangen erstarrt. Nach Verlassen der Kühler, in denen der größte Teil des Lösungsmittels zurückfließt, prallt das Gas auf mit flüssigem Stickstoff gefüllte Flächenkühler. An deren Kühlflächen kondensiert das restliche Lösungsmittel. Das so vom Lösungsmittel befreite Helium strömt zur Sicherheit durch zwei weitere, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kondensationsgefäße und weiter über eine Gasuhr zur Reinigungsanlage zurück. Durch wechselweise Benutzung der beiden Flächenkühler wird im kontinuierlichen Betrieb jeweils ein Kühler zur Kondensation des Lösungsmittels benutzt, der andere Kühler durch Erwärmen vom Kondensat befreit, das durch die Kondensat-Rücklaufleitung wieder zum Absorptionsgefäß gelangt. Den schematischen Aufbau der Apparatur zeigt die Abb. 5. Der Anschluß der Absorptionsapparatur an die jeweilige Meßstelle erfolgt durch öl- und fettfrei gespülte Kupferrohre.

Betriebserfahrungen

Bei Vorversuchen erhielten wir unerklärlich hohe Rückstandswerte. Die Aufnahme und Auswertung eines Übersichtsspektrums

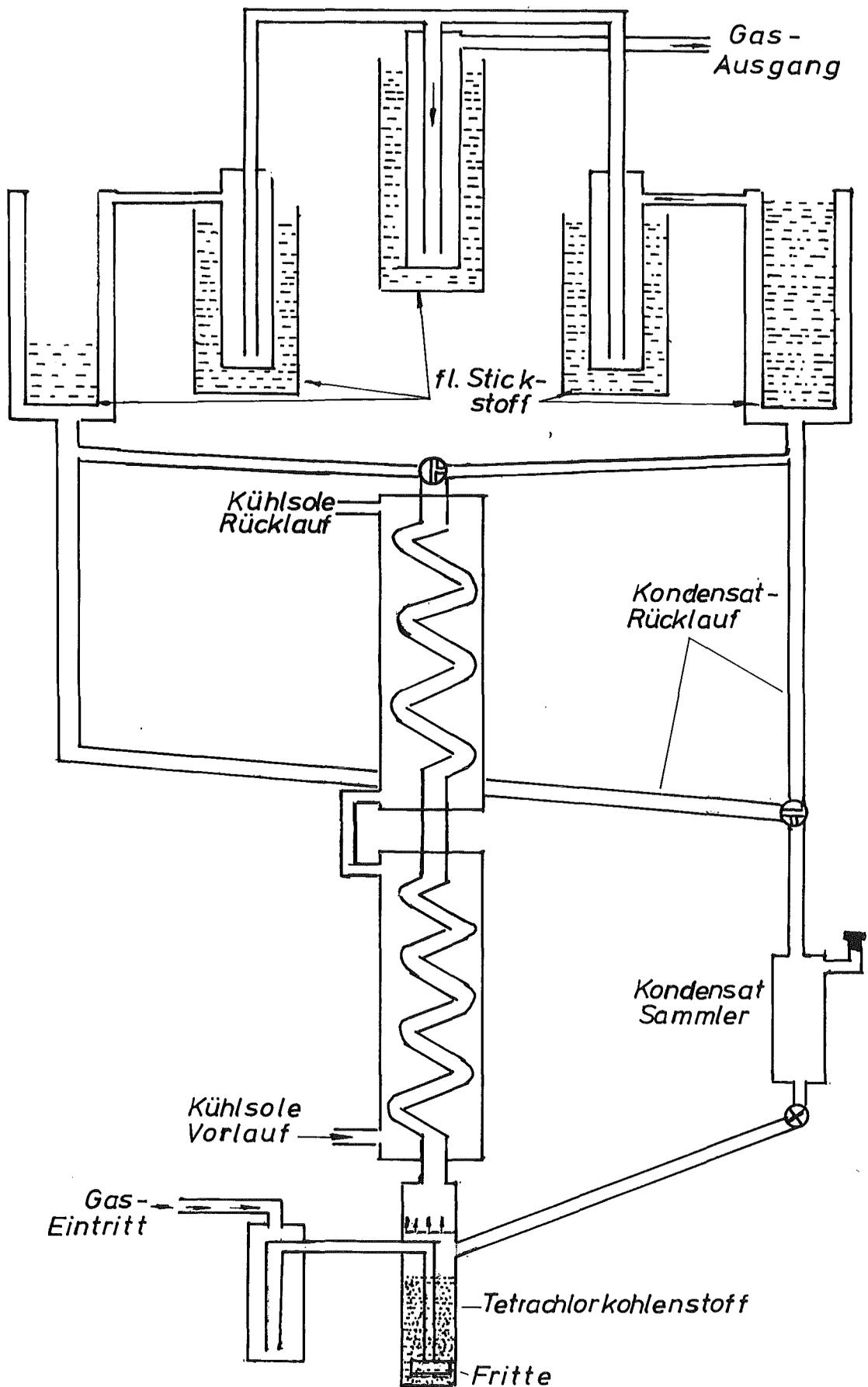


Abbildung 5 Schema der Absorptionsapparatur

führte zu der Erkenntnis, daß die Hauptmenge des Rückstandes nicht vom Mineralöl sondern von einem Phtalsäure-Ester stammt. Da diese Stoffklasse in der Lack- und Kunststoff-Industrie als Weichmacher viel eingesetzt wird, fiel der Verdacht auf einen groß dimensionierten Kunststoff-Schlauch für die Helium-Zuführung. Ein IR-Spektrogramm des Tetrachlorkohlenstoff-Extraktes aus diesem Schlauch war nahezu identisch mit dem des gefundenen Rückstandes. Die Abb. 6a gibt die IR-Aufnahme des Rückstandes wieder, Abb. 6b zeigt das Spektrogramm des Extraktes aus dem PVC-Schlauch. Die Aufnahme des Spektrogramms des an dieser Meßstelle zu erwartenden Mineralöls zeigt Abb. 6c. Nach Ersatz des Kunststoffschlauches durch fetttreies Kupferrohr und einer Wiederholung der Messung war der Wert an dieser Meßstelle in der erwarteten Größenordnung. Die typische Ester-Bande bei $5,8\ \mu$ ist in dem Spektrogramm des Rückstandes nicht mehr zu erkennen. Auch bei späteren Messungen zeigte sich der Vorteil dieser Methode, qualitative Aussagen machen zu können. Beimengungen von Harzen, Alkoholen, Estern oder Silikonfetten können erkannt und die Ergebnisse entsprechend gewürdigt werden. Ausserdem spielt der Gehalt des Rückstandes an Festteilchen, wie Staub oder Rost, keine Rolle. Parallel zu den IR-Untersuchungen durchgeführte gravimetrische Rückstandsbestimmungen lagen in der Regel höher, bedingt durch Anteile, die keine Absorption bei $3,4\ \mu$ hervorrufen, also keine $-\text{CH}_2$ -Gruppen aufweisen.

Mit diesem Aufbau wurden Betriebszeiten von mehreren Tagen bei Gasnengen von max. 270 Liter/Stunde erreicht. Untersuchungen des Inhaltes der den Flächenkühlern nachgeschalteten Kühlfällen im Pilot-Betrieb mit 270 Liter/Stunde Heliumdurchsatz und unter Vorlage von mineralöhlhaltigem Lösungsmittel in dem Absorptionsgefäß ergaben, daß keine Mineralölanteile in den Kühlfällen nachgewiesen werden konnten. Aus diesem Grund kann bei quantitativen Bestimmungen auf den Inhalt der letzten beiden Kühlfällen verzichtet werden.

00 5000 4000 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 950 900 850

Abb. 6a

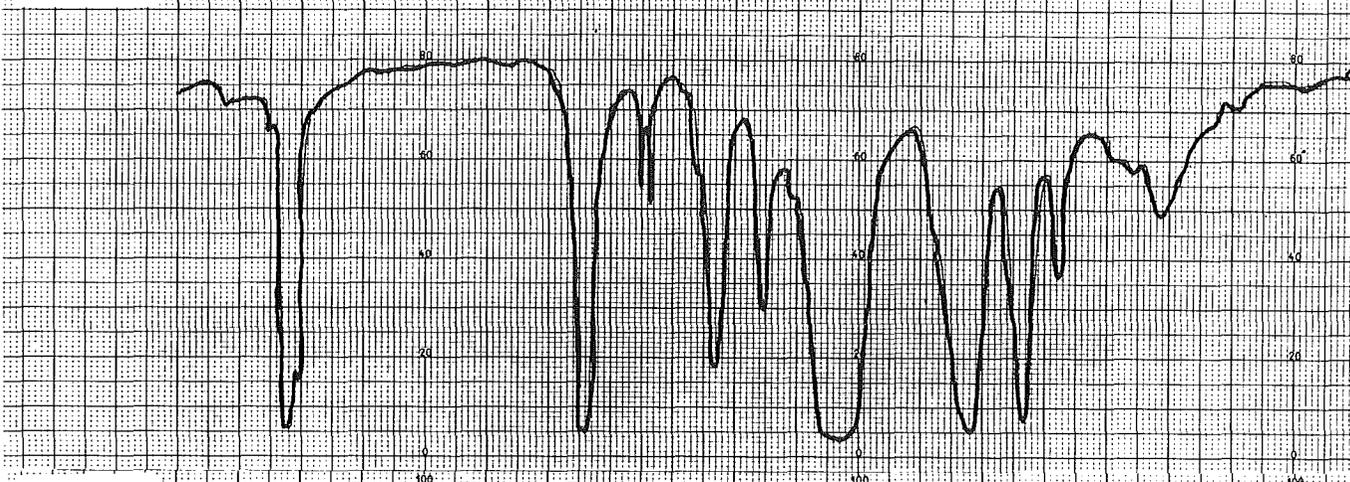


Abb. 6b

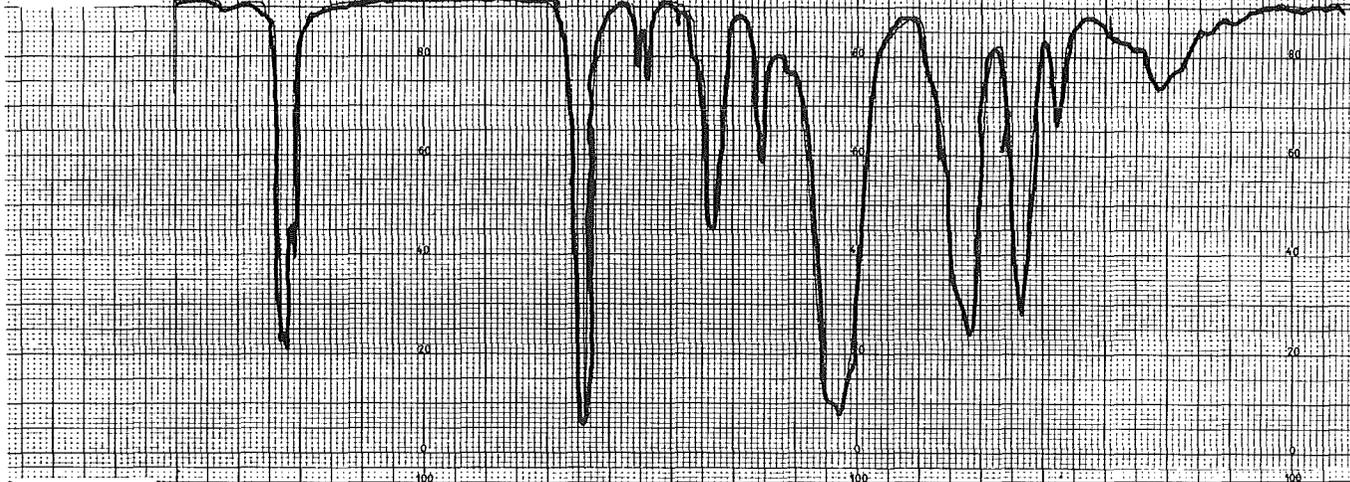


Abb. 6c

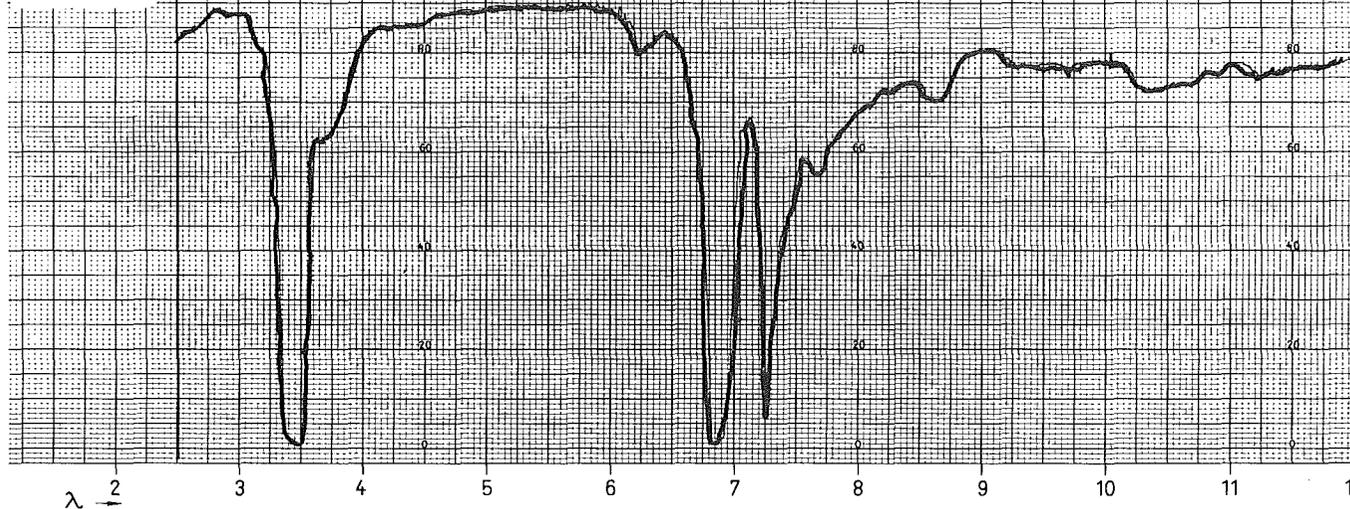


Abb. 6 Infrarot-Spektrogramme von a Rückstand aus der Anlage
b Extrakt aus dem PVC-Schlauch
c Mineralöl aus der Anlage

3. Ergebnisse der Untersuchungen an einer 300 Watt-Anlage

Während des ersten Betriebes der 300 Watt Tiefsttemperatur-Anlage in der Zeit zwischen November 1970 und März 1971 zur Abnahme durch die Abteilung Eigenüberwachung der GfK wurde diese Untersuchungsmethode angewandt.

Bei Betriebszeiten bis zu 135 Stunden pro Meßstelle wurden fünf Baugruppen überprüft. Dabei wurden zwischen 0,4 und 1,36 Gew.-ppm Mineralöl im Helium gefunden.

Im Einzelnen fanden wir, unter Verwendung unserer Eichkurve:

Meßstelle	Helium- Durchsatz m ³	Rückstand mg	Mineralöl- Gehalt Gew.-ppm
Heliumeinspeisung	3,07	0,7	1,29
Kompressor- Stopfbuchse	1,65	0,4	1,36
Vakuumpumpen- Aggregat	3,91	0,6	0,86
Turbinenöl- Adsorber	2,50	0,2	0,45

Literatur

- 1.) J.J.Heigl, M.F.Bell and J.U.White
Anal. Chem. 19 , 293 (1947)
- 2.) G. Pirlot
Bull. Soc. chimic. Belg. 58 , 28 (1949)