

Bindemittel für Beschichtungsstoffe
**Methylierung und Silylierung von Fettsäuren
 und gaschromatographische Analyse**

DIN
55957

ICS 87.060.20

Ersatz für DIN 55957 : 1983-10
und DIN 53782 : 1980-01

Binders for paints and varnishes – Methylation and silylation of fatty acids and analysis by gas chromatography

Liants pour peintures et vernis – Méthylisation et silylation d'acides gras et analyse par chromatographie en phase gazeuse

Inhalt

	Seite
Vorwort	1
1 Anwendungsbereich	2
2 Normative Verweisungen	2
3 Probenahme	2
4 Methylierung von Fettsäuren	3
5 Silylierung von Fettsäuren	4
6 Gaschromatographische Analyse	5
7 Präzision des Verfahrens	7
8 Prüfbericht	7
Anhang A (normativ) Präzision des Verfahrens	8
Anhang B (informativ) Beispielchromatogramme	9
Anhang C (informativ) Literaturhinweise	10

Vorwort

Die vorliegende Norm wurde vom Arbeitskreis 2.8 „Natürliche Bindemittel“ des NAB-Arbeitsausschusses 2 „Lackrohstoffe“ ausgearbeitet.

In dieser Norm bedeutet % bei Angabe von Gehalten Massenanteil in Prozent. Falls nichts anderes angegeben wird, gilt für Reagenzien der Reinheitsgrad „zur Analyse“. Reagenzlösungen ohne Angabe des Lösemittels sind Lösungen in destilliertem Wasser oder Wasser entsprechender Reinheit. Bei analytischen Arbeitsgängen bedeutet Wasser destilliertes Wasser oder Wasser entsprechender Reinheit.

Änderungen

Gegenüber DIN 55957 : 1983-10 und DIN 53782 : 1980-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- Zusätzlich zur Methylierung wurde die Silylierung von Fettsäuren zur gaschromatographischen Analyse eingeführt.
- Das Diazomethan-Verfahren zur Methylierung von Fettsäuren wurde durch das Veresterungsverfahren ersetzt.
- Die beiden Normen wurden zusammengefasst, und der gesamte Text wurde redaktionell überarbeitet und auf den neuesten Stand gebracht.

Frühere Ausgaben

DIN 53782: 1980-01

DIN 55957: 1983-10

Fortsetzung Seite 2 bis 10

Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren fest für die gaschromatographische Trennung und Bestimmung von Fettsäuren in Ölen über die daraus hergestellten Gemische der Fettsäuremethylester oder -silylester. Dabei sollen insbesondere die Fettsäuren nach der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome (vorzugsweise 14 bis 18) und jeweils nach der Anzahl der Doppelbindungen (bis zu 3) getrennt werden. Es können auch Diene mit konjugierten Doppelbindungen bestimmt werden, wie sie durch Dehydratisierung von Rizinolsäure oder durch Isomerisierung isolierter Diene entstehen.

Diese Norm gilt für die Bestimmung einzelner Fettsäuren oder Fettsäuregruppen im Rahmen von Technischen Lieferbedingungen, in denen entsprechende Anforderungen festgelegt sind. Sie kann auch zum Bestimmen der Zusammensetzung von Fettsäuregemischen angewendet werden, die aus Alkydharzen isoliert wurden.

ANMERKUNG: Aus Alkydharzen isolierte Fettsäuren brauchen nicht mit den Säuren oder Ölen identisch zu sein, von denen bei der Herstellung der Alkydharze ausgegangen wurde.

Diese Norm gilt nicht für Rizinolsäure oder Gemische, die konjugierte Triene (z. B. Elaeostearinsäure) oder höher ungesättigte Fettsäuren (z. B. Clupanodonsäure) enthalten. Diese können zwar auch getrennt werden, die erreichbare Vergleichspräzision erscheint aber für eine Normung nicht ausreichend. Veresterung, Trennung und Identifizierung verlangen spezielle Techniken, z. B. auch bei mehrfach konjugierten Fettsäuren. Diese Norm gilt ebenfalls nicht für Methylester, die bei Temperaturen bis 250 °C zu langsam eluiert werden (z. B. aus Harzsäuren) oder die nicht ausreichend flüchtig sind (z. B. aus polymerisierten Fettsäuren).

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält, durch datierte oder undatierte Verweisungen, Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 12348

Laborgeräte aus Glas – Rundkolben und Stehkolben mit Kegelhülse, Kegel 1 : 10

DIN 12591

Laborgeräte aus Glas – Dimrothkühler mit Kegelschliffen

DIN 12592

Laborgeräte aus Glas – Grahamkühler mit Kegelschliffen

DIN 51405

Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen, verwandten Flüssigkeiten und Lösemitteln für Lacke und Anstrichstoffe – Gaschromatographische Analyse – Allgemeine Arbeitsgrundlagen

DIN V 53242-1

Rohstoffe für Lacke und Anstrichstoffe – Probenahme – Begriffe, Allgemeine Regeln

DIN 53242-2

Rohstoffe für Anstrichstoffe – Probenahme – Flüssigkeiten

DIN 53242-3

Rohstoffe für Anstrichstoffe – Probenahme – Hochviskose Stoffe

DIN 53242-4

Rohstoffe für Anstrichstoffe, Pigmente – Probenahme – Feste Stoffe

DIN ISO 5725-1

Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe (ISO 5725-1 : 1994)

E DIN ISO 5725-2

Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Ein grundlegendes Verfahren für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision von festgelegten Messverfahren; Identisch mit ISO/DIS 5725-2 : 1990

Merkblatt ZH 1/161 „Fluorwasserstoff, Flußsäure und anorganische Fluoride“, Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie, Ausgabe 1994-08, Kapitel 5 „Schutzmaßnahmen“¹⁾

3 Probenahme

Aus dem zu prüfenden Produkt je nach Zustand nach DIN V 53242-1 und DIN 53242-2, DIN 53242-3 oder DIN 53242-4 eine Durchschnittsprobe nehmen.

Ist ein Aufschmelzen erforderlich, so muss vor dem Entnehmen einer Durchschnittsprobe gründlich gemischt werden. Je kleiner die Probe (bis hin zur Einwaage) wird, um so mehr ist die Empfindlichkeit der ungesättigten Fettsäuren und der Ester gegen Oxidation zu beachten. Die Probe ist unter Schutzgas in einem Kühlschrank aufzubewahren.

¹⁾ Zu beziehen durch: Carl Heymanns Verlag KG, Luxemburger Str. 449, 50939 Köln.

4 Methylierung von Fettsäuren

4.1 Allgemeines

Die beiden beschriebenen Verfahren dienen zum Herstellen von Methylestern aus Fettsäuren. Mit dem Bortrifluorid-Verfahren (siehe 4.3) können auch Fettsäureester in Fettsäuremethylester umgeestert werden. Die Verfahren sind nicht für Fettsäuren mit weniger als acht C-Atomen geeignet; diese Fettsäuren werden am besten direkt gaschromatographisch analysiert. α -substituierte Fettsäuren lassen sich vollständig nur nach dem Veresterungsverfahren (siehe 4.4) verestern.

4.2 Sicherheitshinweise zum Bortrifluorid-Methanol-Komplex

Bortrifluorid ist giftig und wirkt ätzend auf Augen, Haut und Schleimhäute (MAK-Wert: 1 ml/m³ (ppm) bzw. 3 mg/m³).

Der Komplex sollte deshalb nicht selbst hergestellt, sondern das im Handel erhältliche Reagenz verwendet werden, das etwa 14 % Bortrifluorid enthält.

Mit dem Bortrifluorid-Methanol-Komplex ist stets in einem einwandfrei arbeitenden Abzug zu arbeiten, siehe Merkblatt ZH 1/161.

4.3 Bortrifluorid-Verfahren

4.3.1 Prinzip

Die zu veresternden Fettsäuren werden mit methanolischer Bortrifluorid-Lösung in ihre Methylester überführt. Die Methylester werden in Petrolether mit einem Siedebereich von 40 °C bis 60 °C aufgenommen und nach dem Trocknen direkt gaschromatographisch analysiert.

4.3.2 Geräte

4.3.2.1 50-ml-Rundkolben mit Normschliff (siehe DIN 12348)

4.3.2.2 Kühler, ausreichend wirksam, vorzugsweise Grahamkühler (siehe DIN 12592) oder Dimrothkühler (siehe DIN 12591), passend zum Rundkolben

4.3.2.3 Pasteur-Kapillar-Pipette

4.3.2.4 Messpipette, Nennvolumen mindestens 10 ml

4.3.2.5 Reagenzglas mit Normschliff und Glasstopfen

4.3.2.6 Siedesteine, fettfrei

4.3.3 Reagenzien

4.3.3.1 Natriumhydroxid-Lösung in Methanol, $c(\text{NaOH}) \approx 0,5 \text{ mol/l}$

2 g Natriumhydroxid in 100 ml Methanol, das nicht mehr als 5 % Wasser enthält, lösen. Die methanolische Natriumhydroxid-Lösung in einer Flasche aufbewahren. Die bei langem Lagern mögliche Bildung von etwas Natriumcarbonat (weißer Niederschlag) beeinflusst die Methylesterherstellung nicht.

4.3.3.2 Bortrifluorid-Methanol-Lösung, etwa 20 %ig

4.3.3.3 Petrolether, Siedebereich 40 °C bis 60 °C

4.3.3.4 Natriumsulfat, wasserfrei

4.3.3.5 Natriumchlorid-Lösung, gesättigt

4.3.4 Durchführung

Die Probe muss trocken sein. Wenn die Probe nicht vollständig im flüssigen Zustand vorliegt, sie etwas über ihren Schmelzpunkt erwärmen und durch Rühren mit einem Glasstab homogenisieren.

Etwa 150 mg der Probe mit der Pasteur-Kapillar-Pipette (4.3.2.3) in den Rundkolben (4.3.2.1) geben und mit 2 ml methanolischer Natriumhydroxid-Lösung (4.3.3.1) sowie einigen Siedesteinen (4.3.2.6) versetzen. Den Rundkolben mit dem Kühler (4.3.2.2) verbinden und die Mischung so lange unter Rückfluss (mindestens 2 min) erhitzen, bis die Fetttropfen gelöst sind. In den meisten Fällen ist die Probe in weniger als 5 min vollständig verseift; in Ausnahmefällen länger als 5 min erhitzen, bis alle Fetttropfen in Lösung gegangen sind. Zu der siedenden Lösung durch den Kühler mit der Messpipette (4.3.2.4) 2 ml Bortrifluorid-Methanol-Lösung (4.3.3.2) geben. Die Mischung weitere 2 min am Sieden halten, durch den Kühler mit 2 ml bis 5 ml Petrolether (4.3.3.3) versetzen und nochmals 1 min erhitzen. Den Rundkolben vom Heizbad entfernen und die Lösung mit soviel gesättigter Natriumchlorid-Lösung versetzen, dass sich der Flüssigkeitsspiegel im Hals des Kolbens befindet. Etwa 1 ml der oberen (Petrolether-)Schicht in das Reagenzglas mit Stopfen (4.3.2.5) geben. Zum Entfernen der noch vorhandenen Spuren von Wasser etwas wasserfreies Natriumsulfat (4.3.3.4) zugeben.

Die so hergestellte Lösung kann direkt gaschromatographisch analysiert werden. Falls die hergestellten Methylester aufbewahrt werden sollen, müssen sie in einem Kühlschrank unter inertem Gas, vorzugsweise Kohlenstoffdioxid, gelagert werden.

4.4 Veresterungsverfahren

4.4.1 Prinzip

Die zu veresternden Fettsäuren werden mit einem Überschuss Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure verestert. Mit Isomerisierungen ist nicht zu rechnen.

4.4.2 Reagenzien

4.4.2.1 Methanol

4.4.2.2 Konzentrierte Schwefelsäure