

Alkanolamine in wassermischbaren Kühlschmierstoffen

Ergebnisse eines Untersuchungsprogramms

D. Breuer, C. Lützenkirchen, M. Böckler, T. Rabente

Zusammenfassung Mit Veröffentlichung der ersten Fassung der Technischen Regeln für Gefahrstoffe TRGS 611 „Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare und wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können“ wurde der Einsatz sekundärer Amine in Kühlschmierstoffen deutlich erschwert. In den Jahren nach der Bekanntgabe der TRGS 611 wurden immer weniger diethanolaminhaltige Kühlschmierstoffe eingesetzt. Bei Stichprobenkontrollen stellte sich jedoch heraus, dass in Einzelfällen immer noch Diethanolamin in Kühlschmierstoffen enthalten sein kann. Im ersten Halbjahr 2004 wurden im Rahmen einer Messserie 49 Kühlschmierstoffkonzentrate und 53 wassergemischte Kühlschmierstoffe auf ihren Gehalt an Diethanolamin untersucht. Die überwiegende Zahl der Kühlschmierstoffe enthielt Triethanolamin und primäre Amine als Alkanolaminkomponenten. Lediglich bei zwei Proben wurden die Anforderungen der TRGS 611 mit einer maximal zulässigen Konzentration von 0,2 % Diethanolamin im Kühlschmierstoffkonzentrat nicht erfüllt. Ein Konzentrat enthielt 31,4 % Diethanolamin; bei diesem Kühlschmierstoff konnte in der Kühlschmierstoffemulsion bereits bei einem Neuanfang 0,25 mg/kg N-Nitrosodiethanolamin nachgewiesen werden. Ein weiteres Konzentrat enthielt 1,9 % Diethanolamin; hier konnte jedoch kein N-Nitrosodiethanolamin in der Kühlschmierstoffemulsion nachgewiesen werden.

Alkanolamines in water-mixable cooling lubricants – Results of a measurement program

Abstract The Technische Regeln für Gefahrstoffe (Technical rules for hazardous substances) TRGS 611 „Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare und wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können“ in its first version led to marked restrictions in the use of secondary amines in cooling lubricants. In the years following the publication of this TRGS 611 the use of cooling lubricants containing diethanolamine was continually reduced. Random checks nevertheless revealed single cases of cooling lubricants still containing diethanolamine. In the course of a test series in the first half-year of 2004 the content of diethanolamine was analysed in 49 cooling lubricant concentrates and 53 water-mixable cooling lubricants. As the alkanolamine component, they mostly contain triethanolamine and primary amines. By only two samples the requirements to be met in line with TRGS 611, i. e. a maximum concentration of 0,2 % diethanolamine in the cooling lubricant concentrate, were not satisfied. One concentrate contained 31,4 % of diethanolamine, in this case 0,25 mg/kg N-nitrosodiethanolamine was present in the cooling lubricant emulsion freshly prepared. Another concentrate contained 1,9 % of diethanolamine, however, N-nitrosodiethanolamine was not evident in the cooling lubricant emulsion.

Dr. rer. nat. Dietmar Breuer, Dipl.-Chem. (FH) Carina Lützenkirchen,

Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz – BIA, Sankt Augustin.

Dipl.-Chem. Margret Böckler,

Berufsgenossenschaft der Feinmechanik und Elektrotechnik, Köln.

Dipl.-Biol. Thomas Rabente,

Maschinenbau- und Metall-Berufsgenossenschaft, Düsseldorf.

1 Einleitung

Mit Veröffentlichung der ersten Fassung der Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 611 „Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare und wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können“ [1] wurde der Einsatz sekundärer Amine in Kühlschmierstoffen deutlich erschwert. Die Verwendung von Diethanolamin war nur zulässig, wenn sichergestellt wurde, dass sich im Verlauf der Verwendung kein N-Nitrosodiethanolamin bildet. Eine wirksame Verhinderung der Nitrosaminbildung sollte der parallele Einsatz primärer Amine ermöglichen, die wesentlich schneller mit nitrosierenden Agenzien abreagieren als sekundäre Amine. Zum damaligen Zeitpunkt gab es jedoch noch keine Untersuchungen, die eine nachhaltige Inhibierung der Nitrosaminbildung durch primäre Amine wie z. B. Monoethanolamin nachgewiesen hatten.

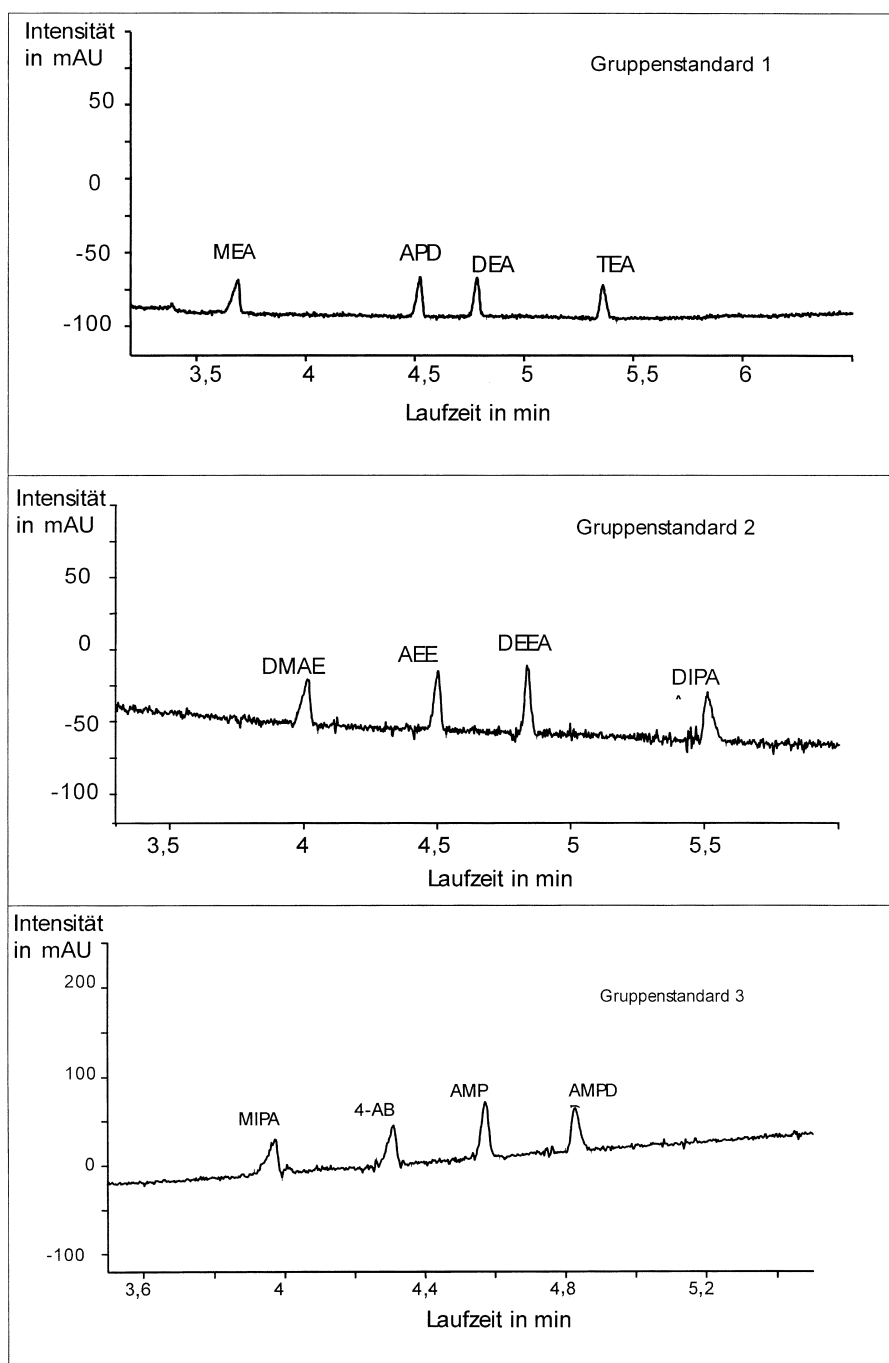
Untersuchungen des Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitsschutz – BIA haben gezeigt, dass nach Bekanntgabe der TRGS 611 immer weniger diethanolaminhaltige Kühlschmierstoffe eingesetzt wurden [2; 3]. Zwischenzeitlich wurde die TRGS 611 mehrfach überarbeitet. In der derzeit gültigen Fassung [4] sind erstmals auch die Randbedingungen für die messtechnische Überwachung beim Einsatz von Diethanolamin vorgegeben. Die Grundlagen hierfür wurden in einem von den Berufsgenossenschaften intensiv betreuten Messprogramm bei einem großen deutschen Automobilhersteller erarbeitet [5]. Im Rahmen dieses Messprogramms stellte sich heraus, dass für einen diethanolaminhaltigen Kühlschmierstoff ein erheblicher messtechnischer Aufwand und Pflegeaufwand betrieben werden muss, um sicherzustellen, dass keine N-Nitrosamine entstehen.

In den letzten Jahren wurden Kühlschmierstoffe im Rahmen des Berufsgenossenschaftlichen Messsystems Gefahrstoffe (BGMG) stichprobenartig auf Alkanolamine untersucht. In der Regel wurden bei den eingesetzten Kühlschmierstoffen die Anforderungen der TRGS 611 erfüllt. Jedoch wurden auch Ausnahmen hiervon beobachtet. So wurde im Jahr 2005 anlässlich einer Betriebsberatung in einem Kühlschmierstoffkonzentrat ein Diethanolamingehalt von 33,6 % und in der Kühlschmierstoffemulsion von 1,05 % festgestellt. Der resultierende N-Nitrosodiethanolamingehalt lag bei 0,62 mg/kg im Konzentrat und 4,2 mg/kg in der Emulsion. Bei weiterem Einsatz der Emulsion wäre somit zu erwarten, dass die zulässige Grenzkonzentration [6] von 5 mg/kg überschritten wird. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Analysen, die in den vergangenen zehn Jahren im Rahmen des BGMG auf N-Nitrosodiethanolamin (NDELA) in Kühlschmierstoffen durchgeführt wurden, sind derartige Resultate ungewöhnlich hoch [7]. Recherchen ergaben, dass der Kühlschmierstoffhersteller dieses Produkt deutschlandweit vertreibt.

Im Sicherheitsdatenblatt eines weiteren Kühlschmierstoffs eines anderen Herstellers wurde ein Inhaltsstoff mit Ver-

Tabelle 1. Untersuchte Alkanolamine.

Abkürzung	Stoffname (Synonyme)	CAS-Nr.
MEA	2-Aminoethanol (Monoethanolamin)	141-43-5
DEA	2,2'-Iminodiethanol (Diethanolamin)	111-42-2
TEA	2,2',2''-Nitrilotriethanol (Triethanolamin)	102-71-6
AEE	2-(2-Aminoethoxy)-ethanol	929-06-6
DEEA	2-Diethylaminoethanol (N,N-Diethylethanolamin)	1010-37-8
MIPA	1-Aminopropan-2-ol (Isopropanolamin)	78-96-6
AMP	2-Amino-2-methyl-1-propanol	124-68-5
AMPD	2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol	115-69-5
2-AB	2-Amino-1-butanol	96-20-8
MDEA	N-Methyl-2,2'-iminodiethanol (N-Methyl-diethanolamin)	105-59-9
4-AB	4-Amino-1-butanol	13325-10-5
APD	3-Amino-1,2-propandiol	616-30-8
DIPA	Bis-(2-hydroxypropyl)-amin (Diisopropanolamin)	110-97-4
DMAE	2-Dimethylaminoethanol (N,N-Dimethylaminoethanol)	108-01-0



dacht auf ein „verkapptes“ sekundäres Amin deklariert. Hier besteht die Gefahr, dass sekundäre Amine freigesetzt werden und sich unter ungünstigen Bedingungen Nitrosamine bilden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde im BGMG ein Messprogramm initiiert, an dem sich die Berufsgenossenschaften der Metallindustrie, die Berufsgenossenschaft der Feinmechanik und Elektrotechnik und das BIA beteiligten. Zielsetzung sollte es sein, festzustellen, in welchem Umfang Diethanolamin weiterhin in Kühlschmierstoffen vorkommt und ob im Falle der Verwendung von Diethanolamin die eingesetzten Kühlschmierstoffe wirksam inhibiert wurden. Sowohl Kühlschmierstoffkonzentrate als auch wassergemischte Kühlschmierstoffe sollten untersucht werden.

2 Analyse der Proben

Die Proben wurden mithilfe der Kapillarelektrophorese untersucht. Der Vorteil dieser Methode ist, dass bis zu 14 Alkanolamine simultan analysiert werden können. Die zur Analyse von Luftproben eingesetzte, empfindlichere ionenchromatografische Methode [8] ermöglicht nur die Bestimmung von Mono-, Di- und Triethanolamin. Ein weiterer Vorteil der kapillarelektrophoretischen Methode liegt darin, dass Analysen von wassergemischten Kühlschmierstoffen ohne aufwändige Probenaufarbeitung durchgeführt werden können.

2.1 Aufarbeitung der Kühlschmierstoffe

Ca. 1 g der Kühlschmierstoffkonzentrate wurden mit 50 ml Wasser verdünnt und 15 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde die Probe filtriert, ca. 1 ml in ein Autosamplergläschen überführt und analysiert.

Wassergemischte Kühlschmierstoffe wurden filtriert, direkt in Autosamplergläschen überführt und analysiert.

Bild 1. Elektropherogramme der drei Gruppenstandards.

Konzentration der Alkanolamine jeweils 10 mg/l.

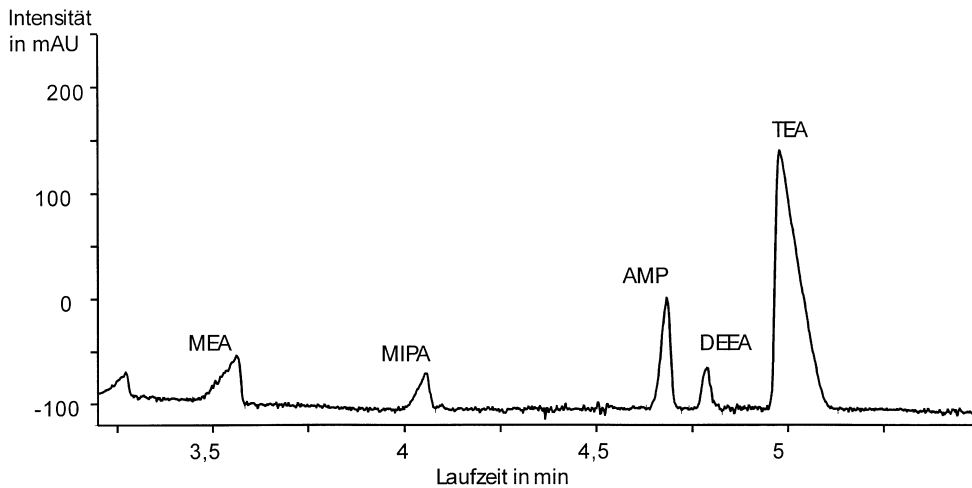


Bild 2. Elektropherogramm eines Kühlschmierstoffkonzentrates (KSS Nr. 22).

Die Analysenlösung wurde vor der Analyse im Verhältnis 1 : 10 verdünnt.

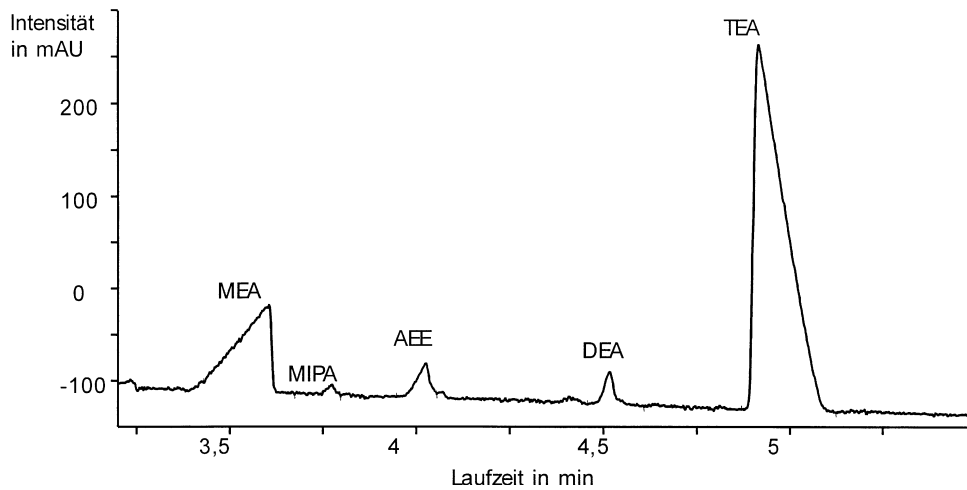


Bild 3. Elektropherogramm einer Kühlschmierstoffemulsion (KSS Nr. 44).

Die Analysenlösung wurde vor der Analyse im Verhältnis 1 : 10 verdünnt.

Tabelle 2. Analysenbedingungen zur Bestimmung der Alkanolamine.

Instrumentierung	Parameter
Gerät	Agilent 3D Kapillarelektrophorese-Gerät, G 1600 A mit Diodenarraydetektor und Datenauswerteeinheit
Kapillare	Extended Light Path Capillary Innendurchmesser: 50 µm Länge _{absolut} : 48,5 cm Länge _{effektiv} : 40 cm, bubble Faktor 3 bis 5
Pufferlösung	2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin (c = 10 mmol/l) pH 3,25
Temperatur	25 °C
Konditionierung	1. 2 min mit 0,1 mol/l Natronlauge 2. 3 min mit Pufferlösung
Spannung	25 kV
Stromstärke	Ca. 10 µA
Injektion	Druckinjektion, 500 hPa x s (50 hPa, 10 s)
indirekte UV-Detektion	Messwellenlänge 400 nm Referenzwellenlänge 228 nm
Replenish	Nach jeder sechsten Analyse werden die Vorratsgläschen für die Pufferlösung gewechselt.

2.2 Qualitative und quantitative Auswertung

Mit der kapillarelektrophoretischen Methode können die in **Tabelle 1** aufgeführten Alkanolamine bestimmt werden.

Die qualitative Zuordnung erfolgt anhand der UV-Spektren und der Retentionszeiten von parallel untersuchten Standardlösungen. Die analytischen Bedingungen sind in **Tabelle 2** zusammengestellt.

Da die Konzentrationen der Alkanolamine in den Kühlschmierstoffen in einem Bereich von 0,01 bis 40 % schwanken können, wurde die Auswertung mit der Standardaddition vorgenommen. Die Trennung der Alkanolamine erfolgt innerhalb eines Zeitfensters von nur ca. 120 s. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Standardlösungen in drei Gruppen geteilt (**Bild 1**). Diese Gruppenstandards dienen der Zuordnung der Alkanolamine und einer

ersten groben Feststellung der Konzentration. Entsprechend den Resultaten wurden Verdünnungen und die erforderlichen Aufdotierungen berechnet, aus denen die exakte Kon-

zentration bestimmt werden kann. Die **Bilder 2** und **3** zeigen Elektropherogramme eines Kühlschmierstoffkonzentrats und einer Kühlschmierstoffemulsion.

Tabelle 3. Ergebnisübersicht Alkanolaminbestimmungen in Kühlschmierstoffkonzentraten.

KSS-Nr.	MEA in %	DEA in %	TEA in %	AEE in %	DEEA in %	MIPA in %	AMP in %	AMPD in %	2-AB in %	MDEA in %
1	2,3	–	0,2	0,1	–	–	–	–	0,1	–
2	0,1	–	0,05	13,4	–	–	–	–	–	–
3	–	–	18,7	–	0,3	–	5,6	–	–	–
4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
5	–	–	0,5	–	–	–	–	–	–	–
6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
7	10,2	0,03	10,9	–	–	–	–	–	–	–
8	0,1	–	0,3	–	–	–	–	–	–	–
9-A	8,7	–	0,5	–	–	–	–	–	–	–
9-B	6,9	0,02	0,7	–	–	–	–	–	–	–
10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
11	6,4	–	–	–	–	–	–	–	3,8	–
12	9,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
13	0,04	–	0,04	0,04	–	–	–	–	–	–
14	8,4	–	–	–	–	–	–	–	–	–
15	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
16	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
17	2,6	–	18,4	7,2	–	–	0,03	–	–	–
18	0,6	0,1	50,4	2,4	–	–	–	–	–	–
19	14,7	–	6,6	–	–	–	–	–	–	–
20	–	–	4,2	–	–	–	–	–	–	2,2
21-A	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
21-B	–	–	–	0,05	–	–	–	–	–	–
21-C	–	–	–	0,6	–	–	–	–	–	–
22	3,4	0,05	14,2	–	0,7	1,2	1,7	–	–	–
23	–	–	–	26,6	–	–	–	–	–	–
24	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
25	–	–	24,3	8,1	–	–	–	–	–	–
26	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
27	0,9	–	–	12,7	0,1	–	0,8	–	–	–
28	–	–	–	–	–	1,5	–	–	–	–
29	0,3	–	0,4	–	–	0,1	–	–	–	–
30	9,0	–	–	–	–	0,03	–	–	–	–
31	–	–	–	–	–	0,04	–	–	–	–
32	8,8	–	9,3	–	–	–	–	–	–	–
33	3,5	1,9	12,8	–	–	4,1	–	–	–	–
34	6,3	–	0,1	–	1,3	–	1,3	–	4,1	–
35	0,1	–	4,8	–	0,2	–	1,9	–	–	–
36	1,1	–	24,9	–	0,04	–	0,8	–	–	–
37	0,03	–	–	–	–	–	–	–	–	–
38	–	0,04	–	–	–	–	–	–	–	–
39	8,7	0,04	19,8	–	–	–	–	–	–	–
40	11,8	–	0,08	9,0	–	–	–	–	–	–
41	–	–	–	15,8	–	–	–	–	–	–
42	–	–	1,8	–	–	–	–	–	–	–
43	4,6	–	6,0	0,1	–	7,4	–	–	–	–
44	4,0	0,1	13,7	–	–	0,7	–	–	–	–
45	6,7	–	–	2,1	–	2,7	–	–	–	–
46	2,3	–	20,7	–	0,2	–	3,4	–	–	–
47	6,5	–	0,2	–	0,1	3,0	1,7	–	–	–
48	0,15	31,4	0,3	–	–	–	–	0,15	–	–
49	15,6	0,05	12,8	–	–	–	0,02	–	–	–

– Das Alkanolamin wurde nicht nachgewiesen, die Bestimmungsgrenzen für die einzelnen Alkanolamine lagen jeweils bei 0,015 %.

Tabelle 4. Ergebnisübersicht Alkanolaminbestimmungen in wassergemischten Kühlschmierstoffen.

KSS-Nr.	MEA in %	DEA in %	TEA in %	AEE in %	DEEA in %	MIPA in %	AMP in %	AMPD in %	2-AB in %	MDEA in %	Bemerkung
1	0,3	–	0,02	0,01	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 8 %, pH 7, Nitrit 0 mg/l
2	0,01	–	–	0,4	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 3 %, pH 9, Nitrit 10 mg/l
3	0,004	0,1	0,9	–	0,02	–	0,5	–	–	–	KSS-Konzentration 5 %, pH 9,1, Nitrit 0 mg/l
4	0,005	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
4	0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
5	–	–	0,02	–	–	–	–	–	–	–	
6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 2,5 %, pH 8,4, Nitrit 10 mg/l, Nitrat 10 mg/l
7-A	0,6	0,01	0,8	–	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 9,5 %, pH 9,2, Nitrit 5 mg/l
7-B	0,3	0,004	0,4	–	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 5 %, pH 9, Nitrit 5 mg/l
7-C	0,5	0,01	0,5	–	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 7,5 %, pH 9, Nitrit 10 mg/l
8-A	0,003	–	0,004	–	–	–	–	–	–	–	pH 9,0, Nitrit 2 mg/l
8-B	0,005	–	0,005	–	–	–	–	–	–	–	pH 9,0, Nitrit 0 mg/l
11-A	0,5	–	–	–	–	–	–	–	0,3	–	pH 9,0, Nitrit 6 mg/l, Nitrat 8 mg/l
11-B	0,5	–	–	–	–	–	–	–	0,005	–	pH 9,0, Nitrit 5 mg/l, Nitrat 25 mg/l
12	0,4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Nitrit 0 mg/l, Nitrat 40 mg/l
13-A	0,1	–	0,002	0,005	–	–	–	–	–	–	
13-B	0,01	–	0,002	0,004	–	–	–	–	–	–	
14-A	0,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	pH 9,0, Nitrit 3,5 mg/l, Nitrat 15 mg/l
14-B	0,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	pH 9,0, Nitrit 3,5 mg/l, Nitrat 10 mg/l
15	0,004	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
16	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
17	0,03	–	0,6	0,4	–	–	–	–	–	–	
18	0,05	0,009	1,6	0,1	–	–	–	–	–	–	
19	0,2	–	0,2	–	–	–	–	–	–	–	
21-A	0,004	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
21-B	–	–	0,02	1,8	–	–	–	–	–	–	
21-C	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
22	0,4	–	2,3	–	0,2	0,2	0,4	–	–	–	
23	–	–	–	0,8	–	0,1	–	–	–	–	
24	0,01	–	–	–	–	0,1	–	–	–	–	pH 8, Nitrit 1 mg/l
25	0,014	–	1,17	0,088	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 3,6 %
26	0,002	–	–	–	–	–	–	–	–	–	pH 7,5
27-A	0,3	–	0,6	0,4	–	–	0,02	–	–	–	
27-B	0,1	–	0,3	0,6	–	–	0,01	–	–	–	
27-C	0,2	–	0,2	1,3	0,004	–	0,1	–	–	–	
28	–	–	–	–	–	0,1	–	–	–	–	
29	0,2	–	0,5	–	–	0,2	–	–	–	–	pH 8, Nitrit mg/l
30-A	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
30-B	0,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
30-C	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
31	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
33	0,3	0,1	0,4	–	–	0,2	–	–	–	–	Nitrit 1 mg/l, pH 9
34-A	0,54	–	0,007	–	0,008	–	0,1	–	0,5	–	KSS-Konzentration 6,2 %
34-B	0,52	–	0,006	–	0,008	–	0,1	–	0,4	–	KSS-Konzentration 5 %
35-A	0,02	–	0,6	–	0,01	–	0,2	–	–	–	KSS-Konzentration 11,5 %
35-B	0,03	–	0,3	–	0,01	–	0,1	–	–	–	KSS-Konzentration 8 %
37	0,0023	0,0004	–	–	–	–	–	–	–	–	pH 7,7, kein Nitrit/Nitrat
38	0,007	–	–	–	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 4,5 %
39-A	0,39	0,32	0,79	0,03	–	–	–	–	–	–	
39-B	0,28	0,075	0,776	–	–	–	–	–	–	–	
40-A	0,7	–	0,01	0,7	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 11 %, pH 8,9, Nitrit 10 mg/l
40-B	0,5	–	0,003	0,5	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 7 %, pH 8,7, Nitrit 10 mg/l
40-C	1,1	–	0,005	0,6	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 9 %, pH 8,6, Nitrit 10 mg/l
40-D	0,6	–	–	1	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 5 %, pH 8,8, Nitrit 7 mg/l
40-E	0,5	–	–	0,4	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 5 %, pH 8,5, Nitrit 7 mg/l

KSS-Nr.	MEA in %	DEA in %	TEA in %	AEE in %	DEEA in %	MIPA in %	AMP in %	AMPD in %	2-AB in %	MDEA in %	Bemerkung
40-F	0,5	–	0,001	0,4	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 4,5 %, pH 8,8, Nitrit 3,5 mg/l
40-G	0,5	–	–	0,5	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 5 %, pH 8,8, Nitrit 2 mg/l
40-H	0,5	–	–	0,2	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 4,5 %, pH 9,0, Nitrit 1 mg/l
41	0,03	–	–	0,6	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 4,5 %, pH 8,6, Nitrit 0 mg/l
43	0,001	–	–	–	–	–	–	–	–	–	pH 7, Nitrit 1 mg/l
44	0,146	0,012	0,768	0,0032	–	0,019	–	–	–	–	KSS-Konzentration 4 %
45-A	0,4	–	–	0,1	–	0,1	–	–	–	–	KSS-Konzentration 5,4 %, pH 8,9, Nitrit 20 mg/l
45-B	0,7	–	–	0,1	–	0,1	–	–	–	–	KSS-Konzentration 7,5 %, pH 9, Nitrit 20 mg/l
45-C	0,5	–	–	0,2	–	0,1	–	–	–	–	KSS-Konzentration 6,8 %, pH 9,0, Nitrit 30 mg/l
45-D	0,3	–	–	0,1	–	0,1	–	–	–	–	KSS-Konzentration 6 %, pH 8,9, Nitrit 725 mg/l
49	0,5	0,008	0,6	–	–	–	0,001	–	–	–	
50	–	–	1,4	0,1	–	–	–	–	–	–	
51	–	–	1,9	0,4	–	–	–	–	–	–	
52	0,7	0,01	0,8	–	–	–	–	–	–	–	
53	0,5	0,01	0,6	–	–	–	–	–	–	–	
54	0,7	0,03	0,7	–	–	–	–	–	–	–	
55	0,6	0,02	0,8	–	–	–	–	–	–	–	
56	0,2	0,01	0,3	–	–	–	–	–	–	–	
57	0,4	0,02	0,4	–	–	–	–	–	–	–	
58	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	KSS-Konzentration 3 %
59	0,1	–	0,004	–	0,004	0,1	0,1	–	–	–	
60	0,2	–	1,7	–	0,007	–	0,4	–	–	–	
61	0,004	–	–	–	–	–	–	–	–	–	

– Das Alkanolamin wurde nicht nachgewiesen, die Bestimmungsgrenzen für die einzelnen Alkanolamine lagen jeweils bei 0,0003 %.

Unter den angegebenen Analysenbedingungen liegt die Bestimmungsgrenze für die einzelnen Alkanolamine in Kühlschmierstoffkonzentraten bei 0,015 % und in wassergemischten Kühlschmierstoffen bei 0,0003 %.

Weiterhin wurde in allen Proben, in denen Diethanolamin nachgewiesen werden konnte, zusätzlich der N-Nitrosodiethanolamingehalt bestimmt [9].

3 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen des Messprogramms wurden 49 Kühlschmierstoffkonzentrate sowie 53 wassergemischte Kühlschmierstoffe analysiert, wobei in der Regel sowohl das Kühlschmierstoffkonzentrat als auch der im Betrieb eingesetzte wassergemischte Kühlschmierstoff untersucht wurden. Einige Kühlschmierstoffe wurden mehrfach untersucht, wenn in einem Betrieb Proben aus verschiedenen einzelversorgten Maschinen entnommen wurden. Insgesamt wurden 78 Analysen in Kühlschmierstoffemulsionen vorgenommen.

3.1 Kühlschmierstoffkonzentrate

Die Ergebnisse der Alkanolaminbestimmung in den Kühlschmierstoffkonzentraten sind in **Tabelle 3** zusammengefasst. In acht der untersuchten Proben waren keine Alkanolamine nachweisbar. In den anderen Konzentraten streuten die Alkanolaminkonzentrationen in der Summe zwischen 0,1 % und mehr als 50 %. Die am häufigsten verwendeten Alkanolamine waren die primären Amine MEA, MIPA, AEE und AMP sowie die tertiären Amine TEA und DEEA.

In zehn der 49 Proben (20 %) wurde Diethanolamin nachgewiesen, doch lediglich in zwei Proben wurde die zulässige Grenzkonzentration von 0,2 mg/kg überschritten.

● Bei Probe Nr. 33 (Tabelle 2) handelte es sich um einen inhibierten Kühlschmierstoff, der neben 1,9 % des sekundären

Amins Diethanolamin auch 7 % primäre Amine (MEA und MIPA) enthielt; hier konnte weder im Konzentrat noch in der Emulsion N-Nitrosodiethanolamin nachgewiesen werden. Der Kühlschmierstoff kann die Anforderungen nach TRGS 611 erfüllen, jedoch fehlt noch das umfangreiche Untersuchungsprogramm, ob die Inhibierung auch langfristig wirksam ist.

● Bei Probe Nr. 48 (Tabelle 2) wurde mit 31,4 % ein sehr hoher DEA-Gehalt bestimmt. Zwar konnte im Konzentrat kein Nitrosamin bestimmt werden, jedoch wurde in der Emulsion ein NDELA-Gehalt von 0,25 mg/kg ermittelt. Bei diesem Kühlschmierstoff handelt es sich um das Produkt, das dieses Untersuchungsprogramm mit ausgelöst hatte (s. o.). Der Kühlschmierstoff entspricht keinesfalls den Anforderungen nach TRGS 611, da er im Anlieferungszustand nur wenig MEA als primäres Amin enthält und somit nicht ausreichend inhibiert ist. Unmittelbar vor der Probenahme durch den Messtechnischen Dienst wurde er in der Maschine ausgetauscht, aber bereits im Frischansatz des wassergemischten Kühlschmierstoffs ist NDELA nachweisbar, ein Anstieg der NDELA-Konzentration ist zu erwarten.

Ein weiterer Kühlschmierstoff stand anfangs im Verdacht, die Anforderungen nach TRGS 611 nicht zu erfüllen. Dieser Kühlschmierstoff enthielt ein „verkapptes“ sekundäres Amin (Sojafettsäurediethanolamid). Die Analyse ergab aber lediglich einen Gehalt an Diethanolamin von 0,047 % und der Kühlschmierstoff hielt damit die Anforderungen nach TRGS 611 ein. Es handelt sich somit um ein „sicheres, verkapptes sekundäres Amin“.

3.2 Wassergemischte Kühlschmierstoffe

Wie erwartet, war die Verteilung der Alkanolamine in wassergemischten Kühlschmierstoffen (**Tabelle 4**) mit der in Kühlschmierstoffkonzentraten gut vergleichbar. In 17 der 78

untersuchten Proben (21 %) wurde Diethanolamin nachgewiesen. Die Gehalte lagen zwischen 0,004 % und 0,32 %. In vielen Fällen wurde eine höhere Diethanolaminkonzentration bestimmt als bei einer Einsatzkonzentration von ca. 5 % in der Gebrauchemulsion enthalten sein dürfte. Wahrscheinlich kommt es im Verlauf des Einsatzes eines Kühlschmierstoffes zu einer leichten Aufkonzentrierung der schwer flüchtigen Anteile, zu denen Diethanolamin sicherlich zu zählen ist. Bei den Kontrollanalysen auf Nitrosamine konnte jedoch in keinem Fall N-Nitrosodiethanolamin nachgewiesen werden.

4 Fazit und Ausblick

Die Umsetzung der TRGS 611 hat dazu geführt, dass N-Nitrosamine in wassergemischten Kühlschmierstoffen praktisch kein Problem mehr darstellen. Die heute in Deutschland eingesetzten Kühlschmierstoffe enthalten in der Regel kein Diethanolamin als Mischungsbestandteil. Die meisten Kühlschmierstoffe enthalten MEA und/oder TEA als Alkanolamin-Hauptkomponente. In der Vergangenheit waren höhere DEA-Gehalte auch häufig auf schlechte TEA-Qualitäten zurückzuführen [3]. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Hersteller von Kühlschmierstoffen heutzutage TEA von ausreichend hoher Reinheit verwenden.

Der Einsatz inhibierter diethanolaminhaltiger Kühlschmierstoffe hat sich nicht durchgesetzt. Der zu betreibende Aufwand für Überwachung und Pflege der Kühlschmierstoffemulsion schreckt Anwender und Hersteller offensichtlich ab.

Mit zwei Ausnahmen erfüllten die im Rahmen des Messprogrammes untersuchten Kühlschmierstoffe die Anforderungen nach TRGS 611. Bei einem Kühlschmierstoff (31,4 % DEA) handelte es sich um ein Produkt eines „kleinen Herstellers“. Das jedoch zeigt, dass Anwender und Aufsichtspersonen auch heute noch darauf achten sollten, ob der Kühlschmierstoff der TRGS 611 entspricht. Nach Angaben des Herstellers wurde die Rezeptur zwischenzeitlich geändert. Bei einem zweiten Kühlschmierstoff (1,9 % DEA) handelt es sich um ein älteres Produkt, das der Anwender bereits seit ca. sechs Jahren verwendete. Dieses Beispiel verdeutlicht,

dass nicht auszuschließen ist, dass in Ausnahmefällen ältere, nicht den Anforderungen der TRGS 611 entsprechende Kühlschmierstoffe noch immer bei Anwendern in Fässern „schlummern“.

Literatur

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare und wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können (TRGS 611). Ausg. März 1993. BArbBl. (1993) Nr. 4, S. 51.
- [2] Maurer, W.; Nünnerich, P.; Hohaus, E.; York, H.; Schleser, B.; Breuer, D.: Entwicklung und Anwendung eines Bestimmungsverfahrens für Mono-, Di- und Triethanolamin in Kühlschmierstoffen in Ausführung der TRGS 611. Staub – Reinhalt. Luft 54 (1994) Nr. 6, S. 239-245.
- [3] Kaup, U.; Heyer, G.; Schwab, J.; Schleser, B.; Breuer, D.: Diethanolamin in Kühlschmierstoffkonzentraten. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 57 (1997) Nr. 10, S. 417-421.
- [4] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare und wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können (TRGS 611). Ausg. Oktober 2002. BArbBl. (2002) Nr. 10, S. 67-72.
- [5] Hobelsberger, H.; Illi, W.; Kiechle, A.; Sadorf, I.; Angerer, W.; Eckert, C.; Freitag, R.; Rucker, N.; Breuer, D.: Bildung von N-Nitrosodiethanolamin bei Verwendung von Monoethanolamin und Diethanolamin in wassergemischten Kühlschmierstoffen bei der Metallbearbeitung. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 60 (2000) Nr. 4, S. 159-166.
- [6] Verordnung zum Schutz von gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung), Fassung vom 15. April 1997, BGBl. I S. 782, § 35 Absatz 3.
- [7] Breuer, D.; Van Gelder, R.: Nitrosamine in Arbeitsbereichen – ein gelöstes Problem? Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 61 (2001) Nr. 1/2, S. 49-55.
- [8] Breuer, D.: Kühlschmierstoffe – Analyse von wassergemischten Kühlschmierstoffen, Teil 4: Alkanolamine (Kennzahl 7748/4). In: BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen, 30. Lfg. IV/03. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz – BIA, Sankt Augustin, Bielefeld: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg.
- [9] Breuer, D.: Kühlschmierstoffe – Analyse von wassergemischten Kühlschmierstoffen, Teil 2: N-Nitrosodiethanolamin (Kennzahl 7748/2). In: BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen, 30. Lfg. IV/03. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz – BIA, Sankt Augustin, Bielefeld: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg.