

Leder vorbereiten für chemische Untersuchungen

U. Morgenstern¹, H. Schulz¹, W. Hopfe²

¹FILK – Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen gGmbH, ²Fritsch GmbH

Die zu verschiedenen Produkten verarbeiteten Leder müssen sicher für den Konsumenten sein. Das erfordert regelmäßige Prüfungen der Leder auf Schadstoffe beginnend von der Haut über das Wet-white und Wet-blue bis zum fertig zugerichteten Produkt.

Dazu ist eine sachgerechte Zerkleinerung des Untersuchungsmaterials erforderlich. Nach DIN EN ISO 4044 „Leder – Chemische Prüfungen – Vorbereitung von Proben für chemische Untersuchungen“ ist Leder vor der Untersuchung auf chemische Parameter auf kleiner 4 mm zu zerkleinern. Diese Zerkleinerung soll bevorzugt mittels einer Messermühle erfolgen. Dabei darf der Mahlvorgang sich nicht auf die zu bestimmenden Schadstoffgehalte auswirken.

Die zur Prüfung verfügbaren Ledermengen sind oftmals knapp bemessen. Folglich soll die Zerkleinerung möglichst verlustarm erfolgen. Das bedeutet, im Mahlraum einer Mühle soll der verbleibende Rest gering sein, und die Erwärmung der Probe ist möglichst zu verhindern. Dies ist mit herkömmlichen Messermühlen schwer zu realisieren. Folglich galt das Augenmerk der Suche nach einer Mühle mit kleinem Mahlraum und mit einem langsamen Eintrag der Schneidenergie.

Oftmals werden die Lederproben zur Bestimmung von Schadstoffen mittels Schere händig zerkleinert. Neben der extremen Arbeitsbelastung insbesondere bei der Probenvorbereitung harter Leder kommt hinzu, dass die händige Zerkleinerung nicht wirklich reproduzierbar ist. Um Auswirkungen der Probenvorbereitung auf das Analysenergebnis zu minimieren, wurde eine Messermühle nach folgenden Auswahlkriterien gesucht:

- Zerkleinerung von Leder unterschiedlichster Konsistenz auf kleiner 4 mm
- Vermeidung thermischer Schädigung des Materials
- gute Reinigungsmöglichkeit der Mühle zum Vermeiden von Kreuzkontaminationen

Es wurde eine Vorauswahl aller auf dem Markt verfügbaren Schneidmühlen durchgeführt. In die engere Wahl kamen wegen der extrem schnellen und einfachen Reinigung die Universal-Schneidmühle PULVERISETTE 19 und die Kraft-Schneidmühle PULVERISETTE 25 der FRITSCH GmbH [1].

Bei beiden Mühlen lässt sich der gesamte Mahlraum in wenigen Sekunden öffnen, und sowohl der Rotor als auch die Siebkassette lassen sich mit einem Handgriff ohne Werkzeug herausnehmen. Gehäuse und Deckel sind komplett aufklappbar, der Verschlussdeckel ist einfach vom Scharnier abnehmbar. So erhält man eine komplett geöffnete leere Mahlkammer mit minimiertem Totraum für die problemlose Schnellreinigung und sicherem Schutz gegen Kreuzkontamination.

Die Universal-Schneidmühle PULVERISETTE 19 arbeitet mit 2.800 U/min. Die hohe Drehzahl bedingt eine geringere Aufgabegröße der Proben, damit die Mühle nicht blockiert. Andererseits entstehen eine höhere Endfeinheit und ein hoher Durchsatz durch das Sieb. Folglich sind die Rückstände im Mahlraum gering. Allerdings steigt mit der Drehzahl die Temperaturbelastung des Mahlgutes. Aus diesem Grund wurde die PULVERISETTE 25 in die weiteren Untersuchungen einbezogen.

Die Kraft-Schneidmühle PULVERISETTE 25 arbeitet mit 300 U/min. Sie ermöglicht infolge ihres Getriebemotors eine einfachere und schnellere Probenzugabe selbst von steifen Lederproben. Es können Probestücke von 120 x 85 mm (im Vergleich zu Stücken von 70 x 80 mm bei der PULVERISETTE 19) aufgegeben werden. Bei der PULVERISETTE 25 wird die Schneidenergie infolge der geringen Drehzahl von 300 U/min sehr langsam eingetragen. Die thermische Belastung der Probe ist dadurch sehr gering. Auch erzeugt die geringe Drehzahl des Schneidrotors kaum einen Luftstrom, der leichtflüchtige Substanzen im Mahlprozess austragen kann. Allerdings ist zu erwarten, dass der Materialdurchsatz durch das Sieb schlechter ist und Material im Mahlraum verbleibt. Dies

wurde bei den Versuchen einkalkuliert und die durch das Sieb durchgesetzte Fraktion im Vergleich zu der im Mahlraum verbliebenen Fraktion betrachtet.

Mahlung unterschiedlichster Lederproben im Vergleich

Um die Eignung der PULVERISETTE 25 zu testen, wurden Leder sehr unterschiedlicher Qualität für die Versuche ausgewählt.



Probe 1: Sehr weiches Leder



Probe 2: Weiches Leder mittlerer Dicke



Probe 3: Dickes steifes Leder

Die Ergebnisse der ersten Vermahlung sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Oftmals sind die für die Analytik verfügbaren Losgrößen recht klein. Deshalb wurden reale bzw. übliche Mengen zerkleinert und die durch das 4 mm Sieb durchgesetzte Menge (Auswaage) und die im Mahlraum verbliebene Menge (Rest) bestimmt. Zusätzlich wurden die Temperatur des durchgesetzten Mahlgutes und des in der Mahlkammer verbliebenen Mahlgutes ermittelt [2].

Die Probe 1/3 wurde erst vorzerkleinert und dann mit der PULVERISETTE 19 mit einem 4 mm Sieb zerkleinert. Die Proben temperatur war dabei von 21,0 °C auf 30,8 °C angestiegen. Die Zerkleinerung mit der PULVERISETTE 19 führte zu einer höheren thermischen Belastung der untersuchten Probe im Vergleich zur Zerkleinerung mit der PULVERISETTE 25.

wurde mit einem 4 mm Sieb abgetrennt. Es verblieben ca. 27 % der Probe im Mahlraum und die Proben temperatur stieg von 21,0 °C auf 26,4 °C. Die Probe 2/1 (Auswaage) hatte das 4 mm Sieb passiert und befand sich im Probenbehälter und die Probe 2/2 im Mahlraum (Rest in der Mühle). Die Probe 2/3 wurde wieder vorgeschritten und mit der PULVERISETTE 19 mit einem 4 mm Sieb zerkleinert. Die Proben temperatur war von 21,0 °C auf 39,0 °C angestiegen.

Leder	Einwaage / [g]	Auswaage / [g]	Rest in der Mühle / [g]	Temperatur / [°C] gemessen in	
				Probe	Rest in der Mahlkammer
Sehr weiches Leder	9,6	5,2	4,4	20,5	20,1
Weiches Leder mittlerer Dicke	28,9	20,0	7,8	25,6	24,8
Dickes steifes Leder	98,0	77,8	18,7	32,0	32,9

Tabelle 1: Ergebnisse der Probemahlung mit der PULVERISETTE 25

Die in der Mühle verbliebene Restmenge des Leders in % ist indirekt proportional zur Einwaage. Die Temperatur des Mahlgutes steigt mit der Steifigkeit des Leders an. Das dicke Leder zeigt Temperaturen knapp über 30 °C. Störend war der recht hohe im Mahlraum verbliebene Anteil bei allen Ledern.

Für die Bewertung des Einflusses der Art der Zerkleinerung auf die chemischen Parameter wurden in einem weiteren Versuch vergleichend das sehr weiche Leder (Probe 1) und das weiche Leder mittlerer Dicke (Probe 2) auf der PULVERISETTE 19 und PULVERISETTE 25 zerkleinert [3]. Zusätzlich wurden die Proben mit der Schere zerkleinert.

Die gemahlten und geschnittenen Proben wurden auf folgende chemische Parameter untersucht:

- Formaldehydgehalt für das sehr weiche Leder nach DIN EN ISO 17226-1
- Dichlormethanolösliche Stoffe für das weiche Leder mittlerer Dicke nach DIN EN ISO 4048.

Die Probe 1 (sehr weiches Leder) wurde unzerkleinert in die PULVERISETTE 25 gegeben und gemahlen. Das Mahlgut wurde mit einem 4 mm Sieb abgetrennt. Es verblieben bis zu rund 50 % der Probe im Mahlraum. Die Proben temperatur stieg von 21,0 °C auf 22,3 °C. Die Probe 1/1 befand sich im Probenbehälter unter dem Sieb (Auswaage) und die Probe 1/2 im Mahlraum (Rest in der Mühle).

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der chemischen Prüfungen der Probe 1 zusammengefasst.

Die experimentellen Daten zeigen, dass der bestimmte Formaldehydgehalt der mit der PULVERISETTE 19 als auch PULVERISETTE 25 gemahlten Proben geringer ist im Vergleich zu dem an der geschnittenen Probe bestimmten Formaldehydgehalt.

Die Probe 2 (weiches Leder mittlerer Dicke) wurde unzerkleinert in die PULVERISETTE 25 gegeben und zerkleinert. Das Mahlgut

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse der chemischen Prüfungen der Probe 2 zusammengefasst.

Die Zerkleinerung mit der PULVERISETTE 19 führte zu einer höheren thermischen Belastung der untersuchten Probe. Der dichlormethanolösliche Anteil wurde unabhängig von der Zerkleinerung in der gleichen Größenordnung bestimmt. Gegen den Einsatz der Kraft-Schneidmühle PULVERISETTE 25 spricht, dass die Mahlkammer deutlich größer im Vergleich zu der Universal-Schneidmühle PULVERISETTE 19 ist. Dies ist dann ein Problem, wenn nur geringe Probemengen zur Verfügung stehen und prozentual zu viel Probe in der Mahlkammer verbleibt. Folglich können geringe Probemengen entweder unter Einschränkung gemahlen werden oder sie werden mittels Schere geschnitten. Bei Verwendung der PULVERISETTE 25 müssten dann die Fraktionen aus dem Mahl- und Siebraum vereinigt werden. Der Einsatz dieser Mühle ist für kleine Proben somit nicht empfehlenswert.

Parameter	Probe 1	Probe 1/1 Siebraum	Probe 1/2 Mahlraum	Probe 1/3
Zerkleinerung	Schere	PULVERISETTE 25		PULVERISETTE 19
Formaldehydgehalt in mg/kg bezogen auf Trockensubstanz DIN EN ISO 17226-1 HPLC-Bestimmung	612	545	588	572

Tabelle 2: Prüfergebnisse der Probe 1 (sehr weiches Leder)

Parameter	Probe 2	Probe 2/1 Siebraum	Probe 2/2 Mahlraum	Probe 2/3
Zerkleinerung	Schere	PULVERISETTE 25		PULVERISETTE 19
Dichlormethanextrakt (Fettgehalt) in % bezogen auf Trockensubstanz DIN EN ISO 4048 Soxhlet-Extraktion	11,0	11,5	10,6	11,7

Tabelle 3: Prüfergebnisse der Probe 2 (weiches Leder mittlerer Dicke)

Parameter	Prüfverfahren	Einheit	Materialien	Werte	
				geschnitten	gemahlen
Migration bestimmter Elemente	DIN EN 71-3	mg/kg	Leder hellorange		
Barium				1,5	2,3
Chrom				0,8	1,8
PCP	DIN EN ISO 17070	mg/kg	Leder grau	0,8	1,1
			Leder hellbraun	1,6	2,0
			Leder taupe	0,1	0,2
Dichlormethanextrakt	DIN EN ISO 4048	% ¹	Leder schwarz	8,5	7,9
Chromoxid als Cr ₂ O ₃	DIN EN ISO 4989-1	% ¹	Leder schwarz	4,1	3,8
Formaldehydgehalt	DIN EN ISO 17226-2	mg/kg ¹	Leder hellbraun	26,2	29,9
Formaldehydgehalt	DIN EN ISO 17226-2	mg/kg ¹	Leder grau	2,4	1,9
Formaldehydgehalt	DIN EN ISO 17226-1	mg/kg ¹	Leder grau	1,7	1,6
Formaldehydgehalt	DIN EN ISO 17226-2	mg/kg ¹	Leder braun	3,0	3,5
Formaldehydgehalt	DIN EN ISO 17226-1	mg/kg ¹	Leder braun	3,6	3,9
pH-Wert	DIN EN ISO 4045		Leder	4,70	4,65

Tabelle 4: Experimente zur Verifizierung der Mühle, (¹ bezogen auf Trockensubstanz)

Eine neue Mühle wurde konzipiert

Es wurde der Vorteil des kleinen Mahlraumes, der Materialverluste vermeidet, mit dem Vorteil der geringen Rotor-Drehzahl, der Minderbefunde an leichtflüchtigen Substanzen vermeidet, kombiniert. Das bedeutet für die praktische Umsetzung: der Getriebemotor der Kraft-Schneidmühle wurde mit dem kleineren Schneidraum der Universal-Schneidmühle kombiniert und bietet damit folgende Vorteile:

- Aufbereitung der Lederproben in einer Mühle, die absolut leicht zu reinigen ist,
- die thermische Schädigung des Mahlgutes wird vermieden,
- der Austrag von leicht flüchtigen Substanzen im Luftstrom wird minimiert,
- die Vorzerkleinerung steiferer Proben entfällt weitestgehend und
- auch steiferes Leder kann ohne Blockieren der Mühle gemahlen werden.

Die Mühle wurde zunächst hinsichtlich ihrer Handhabung im Routinebetrieb getestet. Es zeigte sich, dass es dringend erforderlich ist, den Schneidrotor beim Probenwechsel her-

aus nehmen zu können. So ist eine Reinigung mittels Staubsauger ausreichend. Die Lärmbelastung liegt nicht über dem im Labor üblichen Maß. In dem Mahlraum verblieben ca. 1 - 3 % des eingesetzten Materials.

Es wurden verschiedene Proben erneut auf die in der Tabelle 4 angegebenen Parameter untersucht. Dazu wurde jeweils ein Teil der Probe mit der Schere per Hand geschnitten und ein Teil mit der Mühle gemahlen. Die Resultate zeigen eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse, die mit den unterschiedlichen Zerkleinerungstechniken erreicht wurden.

Die bestimmten Werte für den Formaldehydgehalt, den Chromoxidgehalt, den dichlormethanolöslichen Anteil und das PCP liegen in der Schwankungsbreite der Methode. Deutliche Mehrbefunde werden für die Metalle Barium und Chrom nach der Extraktion mit 0,07 mol/l HCl gefunden. Aus diesem Grund wurde der Einfluss des Rotormaterials auf die Metallwerte untersucht.

Rotor	Barium / [mg/kg]		Chrom / [mg/kg]	
	Einzelwerte	Mittelwert	Einzelwerte	Mittelwert
Werkzeugstahl	11,0/7,5	9,2	11,0/12,0	11,5
Hartmetall Wolframkarbid	6,5/4,5	5,5	10,5/9,9	10,2
Chromfreier Stahl	4,8/11,0	7,9	12,0/9	10,5

Tabelle 5: Einfluss des Rotormaterials auf die Bestimmung der Metalle aus salzsaurem Extrakt

Untersuchung des Einflusses des Werkstoffes des Rotors auf den extrahierbaren Metallgehalt

Es wurde ein chromfreies Leder parallel mit einem Rotor aus Werkzeugstahl, aus Hartmetall Wolframkarbid und aus chromfreien Stahl zerkleinert. Das Leder wurde anschließend entsprechend DIN EN ISO 71-3 salzsauer extrahiert. In der Tabelle 5 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Die mit den Rotoren unterschiedlicher Qualität zerkleinerten Leder zeigen, dass die erzielten Werte für die untersuchten Metalle untereinander vergleichbar sind.

Die Schwankungen der Analysenwerte sind durch den trotz bester Probenvorbereitung stets auftretender Fehler der Probenahme und die Matrix bedingt. Folglich sind die Schwankungen zu tolerieren. Die in Tabelle 4 gezeigten Mehrbefunde sind in dem besseren Anschlussgrad durch Mahlen im Vergleich zum Schneiden mittels Schere begründet.

Zusammenfassung

Die neu konzipierte Mühle bestehend aus den Schneidwerkzeugen der PULVERISETTE 19 und dem Motor mit Getriebe der PULVERISETTE 25 ermöglicht das Mahlen von Ledern ohne merkliche thermische Beanspruchung und ohne Blockade der Mühle auch bei sehr steifen Leder. Mit den Rotoren aus Werkzeugstahl, aus chromfreiem Stahl und aus Hartmetall Wolframkarbid ist ein Mahlen ohne merkliche Querkontamination der Probe durch die Schneidwerkzeuge möglich. Damit sind die anfangs gestellten Auswahlkriterien erfüllt.

Quellen und weiterführende Literatur

[1] *d_Schneidmühlen_fritsch.pdf*

[2] *Fritsch GmbH, Mahlprotokoll 2010*

[3] *FILK gGmbH, Abschlussbericht zur Einführung der Schneidmühle in den Routinebetrieb, 2011*