

Methoden zur Untersuchung von Papier, Karton und Pappe für Lebensmittelverpackungen und sonstige Bedarfsgegenstände

4 Bestimmung von Heteroelementen

4.1 Fluor

1 Allgemeine Angaben

Fluorid F⁻ M = 19,9984 g/mol

Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: Natriumhexafluorosilikat, Ammonium-bis (N-ethyl-2-perfluoralkyl-sulfonamido-ethyl)-phosphat

Ordnungsnummer: B VII 10, Schleimbekämpfungsmittel
C IV 5, Oberflächenveredelungsmittel

Stand: Februar 1981

Analytisches Messprinzip: Elektrometrische Bestimmung

Bearbeiter: E. Petermann*, J. Vetter**

* Verband Deutscher Papierfabriken e.V., Adenauerallee 55, 5300 Bonn 1.

** Herzberger Papierfabrik, Ludwig Osthusenrich GmbH & Co. KG, Andreasberger Straße 1, 3420 Herzberg/Harz.

2. Grundlagen der Verfahren

Die zu untersuchende Probe wird in einem mit Sauerstoff gefüllten Kolben verascht, und die entstehenden Verbrennungsgase werden in Wasser aufgenommen. Die erhaltene Lösung wird nach Zugabe eines TISAB-Puffers (total ionic strength adjustment butffer) mit Hilfe einer fluoridionenspezifischen Elektrode auf Fluorid-Ionen untersucht.

3. Chemikalien und Lösungen

Es sind ausschließlich Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ und destilliertes Wasser oder Wasser gleicher Reinheit, z.B. Deionat, zu verwenden.

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
Natriumfluorid (NaF)	k. A.	k. A.
Natronlauge	c(NaOH) = 10 mol/l	k. A.
TISAB-Puffer		57 ml Eisessig (CH ₃ COOH), 58 g Natriumchlorid (NaCl) und 300 g tri-Natrium-citrat-2-hydrat (C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ · 2 H ₂ O) werden in 500 ml Wasser gelöst. Mit Natronlauge wird auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt (pH-Elektrode), mit Wasser in einem Meßkolben auf 1000 ml aufgefüllt und anschließend in ein verschraubbares Gefäß aus Polyethylen übergeführt (Haltbarkeit: bei + 4°C mind.

4 Wochen).

Heptafluorbuttersäureanhydrid $C_8F_{14}O_3$	Fluorgehalt 64,9 %	k. A.
2-Fluorbenzoesäure $C_7H_5FO_2$	Fluorgehalt 13,56 %	k. A.

Tabelle 1 Chemikalien und Lösungen

4. Geräte

- 4.1 Kolben-Verbrennungsapparatur
Die Kolben-Verbrennungsapparatur besteht im wesentlichen aus einem Sicherheitsgehäuse aus Stahlblech mit elektrischer Zündeinrichtung und hochschiebbarer Acrylglasscheibe, dem Verbrennungskolben (750 ml-Erlenmeyerkolben einhalsig nach DIN 12380 und Normschliff NS 29/32 nach DIN 12242) und Probenhalterschleifstopfen. Dieser trägt am unteren Ende ein Platinnetz zum Befestigen der Probe sowie einen Heizfaden für die elektrische Zündung. Die Stromzuführungen sind am oberen Ende des Schleifstopfens nach außen geführt.
- Anmerkung:* Diese Verbrennungsapparatur soll aus Sicherheitsgründen für die Untersuchung eingesetzt werden. Steht diese Verbrennungsapparatur nicht zu Verfügung, kann das Prüfgerät nach 4.2 verwendet werden.
- 4.2 Prüfgeräte für den Ausschuss der Probe
750 ml-Erlenmeyerkolben einhalsig nach DIN 12380 mit Stopfen sowie Normschliff NS 26/32 DIN 12242. Der Rand des Halses soll nach Möglichkeit kragenähnlich erweitert sein. In den Stopfen ist ein Platindraht von etwa 0,7 mm Durchmesser eingeschmolzen, an dessen Ende Platinnetze befestigt sind. Bei geschlossenem Kolben sollen sich die Netze direkt in der Mittel über dem Boden des Kolbens befinden (vergleiche Abb. 1).
- 4.3 Druckflasche mit Reduzierventil für Sauerstoff, mit flexibler Leitung und einem Glasrohr zum Einleiten des Sauerstoffes in den Erlenmeyerkolben.
- 4.4 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,0001 g
- 4.5 Messkolben mit Kegelschliffhülse und Stopfen, 1000 ml, DIN 12664
- 4.6 Messkolben mit Stopfen, 50 ml, 100 ml, aus Polypropylen
- 4.7 Flaschen, 1000 ml, aus Polyethylen
- 4.8 Messpipetten, 10 ml, aus Polypropylen
- 4.9 Vollpipetten, 1 ml, 20 ml, DIN 12691
- 4.10 Messgefäß, z. B. doppelwandiges, etwa 75 ml fassendes Glasgefäß mit äußerem Mantel mit Zu- und Ableitungsanschlüssen für thermostatisiertes Wasser
- 4.11 Magnetrührwerk mit kunststoffummanteltem Rührstäbchen
- 4.12 Umlaufthermostat (Temperaturkonstanz $\pm 0,2$ °C nach DIN 12879)
- 4.13 Fluoridionenselektive Elektrode mit Bezugselektrode
- 4.14 Milivoltmeter, hochohmig $R_i = 10^{11}$
Auflösung mindestens 0,1 mV und Registriervorrichtung
- 4.15 Glaselektroden – Messkette
- 4.16 Brenner

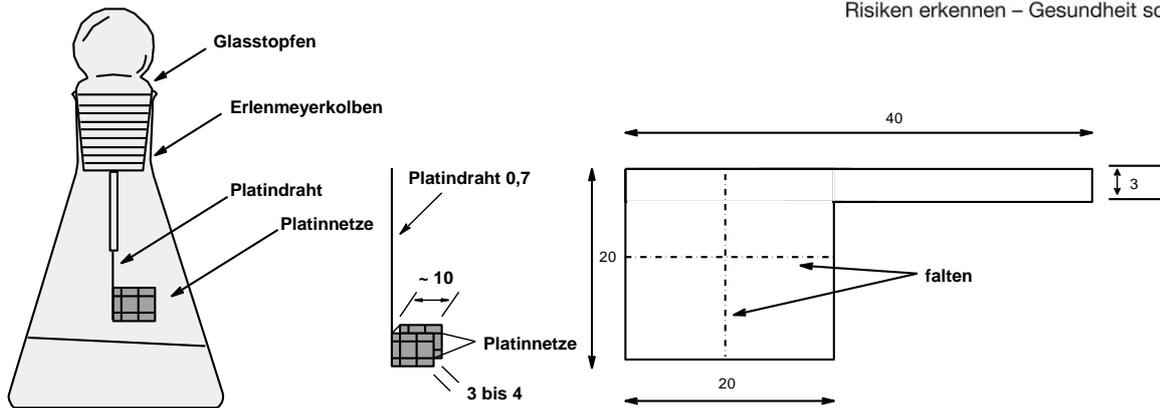


Abbildung 1 Versuchsaufbau (links) und Probenhalter (rechts)

5. Probenahme und Probenvorbereitung

5.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgt nach DIN 53101. Damit keine Veränderung der Probe bis zur Durchführung der Prüfung eintritt, ist die Probe in PE-Folie einzuschlagen.

5.2 Probenvorbereitung

Die Probe wird in Schnitzel von ca. 3 x 3 mm Kantenlänge zerschnitten. Außerdem sind für die Bestimmung der Flächenmasse nach DIN 53104 Teil 1 und zur Bestimmung des Trockengehaltes nach DIN 53103 gesondert mengengerechte Anteile zu entnehmen.

6. Bestimmung der Flächenmasse nach DIN 53104 Teil 1

7. Bestimmung des Trockengehaltes nach DIN 53103

8. Aufschluss der Probe

Von der geschnitzelten Probe werden 0,03 g – 0,05 g auf 0,0001 g genau gewogen und auf den Probenträger (vergleiche Abb. 1 rechts) aus Filterpapier gebracht. Der Probenträger mit der Probe wird gefaltet oder zusammengerollt und so zwischen die Platinnetze eingefügt, dass der Zündstreifen etwa 20 mm aus den Netzen herausragt und dieser mit dem Heizfaden in Berührung gebracht. In den Aufschlusskolben (4.1 bzw. 4.2) werden 20 ml Wasser gegeben. Anschließend wird 5 Minuten lang Sauerstoff (250 bzw. 350 ml je Minute) in den Kolben geleitet, um die enthaltene Luft zu verdrängen. Dann setzt man den Probenhalterschlifftopfen ein und stellt den Kolben mit dem Stopfen nach unten in die Fassung des Sicherheitsgehäuses, lässt die Acrylglasscheibe herab und zündet durch Knopfdruck. Steht diese Verbrennungsapparatur nicht zur Verfügung, wird der Zündstreifen mit der Flamme eines bereitstehenden Brenners angezündet. Unmittelbar danach wird der Stopfen mit der Platinnetzen auf den Erlenmeyerkolben aufgesetzt. Da bei der Verbrennung anfangs ein geringer Überdruck entstehen kann, muss der Stopfen festgehalten werden (Handschuh).

Ist die Verbrennung beendet (nach ca. 3 Sekunden), wird unter fließendem Wasser abgefüllt und so lange kräftig geschüttelt, bis die entstandenen Verbrennungsgase nicht mehr sichtbar sind (nach ca. 10 min). 1 ml Wasser wird in den Kragen des Kolbens gegeben und der Stopfen vorsichtig abgenommen. Der Inhalt des Kolbens wird quantitativ in einen 50 ml-Messkolben (4.6) übergeführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Wird Ammonium-bis (N-ethyl-2-perfluoralkyl-sulfonamido-ethyl)-phosphat untersucht, so ist das Hilfsmittel auf ein Filterpapier aufzubringen und nach vorliegender Vorschrift zu untersuchen.

9. Durchführung

9.1 Aufstellung der Vergleichskurve

- 9.1.1 3 g Natriumfluorid (siehe Tabelle 1) werden im Trockenschrank bei ca. 120°C 2 Stunden getrocknet und im Exsikkator abgekühlt.
2,210 g Natriumfluorid werden in einem Wägeschiffchen abgewogen, in einen 1 l-Messkolben übergeführt, es wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt und gelöst.
Diese Stammlösung von 1 g F⁻/ml wird in einem verschraubbaren PE-Gefäß aufbewahrt. Im Kühlschrank ist sie unbegrenzt haltbar (Standardlösung 1).
- 9.1.2 1 ml Standardlösung 1 wird in einen 100 ml Messkolben (4.6) pipettiert, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und gut durchgemischt. 1 ml dieser Lösung enthält 10 µg F⁻ (Standardlösung 2).
- 9.1.3 Von der Standardlösung 2 werden 1, 5, 10, 15 und 20 ml in 100 ml-Messkolben (4.6) pipettiert, mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Jeweils 10 ml dieser Verdünnungen entsprechen 1, 5, 10, 15 und 20 µg Fluorid. 10 ml dieser Standardlösungen werden in Messgefäß (4.10) pipettiert, mit 10 ml TISAB-Puffer (siehe Tabelle 1) versetzt und auf eine Temperatur von 25 °C ± 0,2 ° mit Hilfe des Thermostaten eingestellt. Nach Erreichen der konstanten Temperatur wird die Messelektrode eingesetzt. Die Elektrode wird bis knapp unter die Flüssigkeitsoberfläche gebracht. Es wird auf dem Magnetrührer bis zur konstanten mV-Anzeige gerührt, die nach ca. 4-10 min eintritt bzw. die Änderung der Anzeige unter 0,06 mV/min beträgt. Vor Ablesung des Potentials muss der Magnetrührer abgestellt werden. Von jeder Konzentration sind drei Messungen durchzuführen. Nach jeder Messung wird die Elektrode durch kurzes Eintauchen in Wasser und anschließend Abtrocknen mit weichem Papier gereinigt. Die erhaltenen Messwerte in mV sind gegen die zugehörigen Fluoridkonzentrationen in µg auf halblogarithmischen Papier (Fluoridkonzentrationen) auf die logarithmisch geteilte Achse) aufzutragen. Die Vergleichskurve läuft linear. Nach längerer Messpause sollten mindestens drei Werte der Vergleichskurve überprüft werden, am besten an jedem Messtag.

9.2 Bestimmung des Fluoridgehaltes

10 ml der nach Abschnitt 8 hergestellten Lösung werden in dem Messgefäß (4.10) mit 10 ml TISAB-Puffer (siehe Tabelle 1) versetzt. Die fluoridselektive Elektrode wird bis kurz unter die Flüssigkeitsoberfläche eingetaucht. Es wird ca. 10 min bis zur Konstanz der mV-Anzeige gerührt. Aus den erhaltenen Messwerten in mV ist die Menge an Fluorid in µg aus der Vergleichskurve abzulesen und in mg umzurechnen.

9.3 Blindwert

Die Fluoridfreiheit des verwendeten Probenträgers, der Reagenzien und Lösungen ist durch einen Blindwert zu kontrollieren. Es wird wie unter Punkt 8, nur ohne Probe, verfahren. Anschließend werden 10 ml der erhaltenen Lösung mit 10 ml TISAB-Puffer (siehe Tabelle 1) versetzt. Die mV-Anzeige muss außerhalb des gewählten Messbereichs liegen.

10. Auswertung

Es sind Parallelbestimmung von mindestens zwei Proben durchzuführen. Der Gehalt an Fluorid G_F beträgt

a) bezogen auf die Trockenmasse der Probe in mg/kg:

$$G_{F1} = \frac{m_F \cdot 5 \cdot 1000}{m_{Tr}}$$

b) bezogen auf die Flächenmasse der Probe in mg/m²:

$$G_{F2} = \frac{m_A \cdot m_F \cdot 5}{m_E}$$

Hierin bedeuten:

m_A	= Flächemasse der Probe nach DIN 53104 Teil 1 in g/m ²
m_E	= Einwaage der Probe in g
m_F	= Masse an Fluorid in mg
m_{Tr}	= Einwaage der Probe in g berechnet auf Trockenmasse

11. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf diese Vorschrift anzugeben:

Art und Bezeichnung der Probe
Anzahl der Parallelbestimmungen
Trockengehalt der Probe nach DIN 53103
Flächenmasse der Probe in g/m² nach DIN 53104 Teil 1
Gehalt an Fluorid in mg/kg bzw. in mg/m²
Einzelwerte und Mittelwert
Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift
Prüfdatum

12. Wiederfindungsrate

ca. 95 %

13. Nachweisgrenze:

Die ermittelt Nachweisgrenze beträgt 2 µg/20 ml Lösung.

1 µg – 10 µg F⁻ bei 40 Doppelbestimmungen = Standardabweichung 0,7 µg F⁻/g Trockensubstanz; Relative Standardabweichung ± 3 %.

14. Wartung der Elektrode

Die Lebensdauer einer fluorselektiven Elektrode ist unterschiedlich. Die sensitive Elektrode sollte erneuert werden, wenn die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtspotentials träger wird.

15. Anmerkung

Zur Überprüfung der vollständigen Verbrennung und Genauigkeit des Messverfahrens werden Heptafluorbuttersäureanhydrid (siehe Tabelle 1) und 2-Fluorbenzoesäure (siehe Tabelle 1) empfohlen.

16. Literatur

Prüfung von Kunststoffen, Bestimmung des Chlorgehaltes, Verfahren nach Schöninger, DIN 53474 (1976)

Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Analysen in biologischem Material, Band 2, bearbeitet von der Arbeitsgruppe „Analytische Chemie“ der Kommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, hrsg. vom Vors. d. Komm. D. Henschler, Verlag Chemie, Weinheim (1976)

Bestimmung des Fluorgehaltes in biologischen Proben, VDI 3795, Blatt 2 (1979)

Schöninger, W., Analysenvorschriften und Literaturnachweise für das Arbeiten mit der Kolben-Verbrennungsapparatur, Heraeus GmbH, Hanau.

Bestimmung des Fluorid-Ions, DIN 38405 Teil 4 (Entwurf Mai 1981)