

Restlösemittelanalytik und Geruchsprüfung

Restlösemitteluntersuchung mittels Gaschromatographie, Probenahme, Geruchsprüfung, Lösemittelleingangskontrolle, Luftanalyse

Gerd Scharfenberger, Uwe Matschulat, Silke Gleser

Seit vielen Jahren wird die Gaschromatographie in der Druckindustrie zur Bestimmung der Lösemittelretention in Druckerzeugnissen eingesetzt. Die Qualitätsanforderungen an Verpackungsmaterialien sind in den letzten Jahren ständig gestiegen und so ist der Wunsch nach Verpackungsmaterialien mit möglichst niedrigen Lösemittelgehalten selbstverständlich.

Maschinoptimierung hinsichtlich Trocknung und Lösemittelretention ist heute nur durch eine enge Zusammenarbeit zwischen Druckerei und angeschlossenen Labor möglich. Im Folgenden möchten wir etwas näher auf die Bedeutung der Analytik von leicht flüchtigen Verbindungen in Verpackungsmaterialien eingehen.

Die Gaschromatographie ist eine Analyseverfahren zum Auftrennen von Gemischen in einzelne Substanzen. Die Gaschromatographie ist nur anwendbar für chemische Substanzen, die gasförmig oder unzersetzt verdampfbar sind (Siedebereich 350 °C–400 °C). Ausnahme ist die Pyrolyse-Gaschromatographie.

Head-Space-Analytik

Eine Probe (fest oder flüssig) wird in einer Probenflasche mit Septum verschlossen. Die HS-Flasche wird temperiert (z.B. 90 °C). Enthält die

Probe flüchtige Bestandteile, dann bildet sich im Gasraum ein Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht hängt von der Konzentration ab und ist in einem bestimmten Bereich linear. Dieses Gleichgewicht muss für die Probe ermittelt werden. Anschließend können weitere Proben routinemäßig analysiert werden. Head-Space-Analyse ist die Methode zur Bestimmung der Lösemittelretention in Verpackungsmaterialien, die heute in der Praxis am meisten eingesetzt wird. Vergleichsanalysen von verschiedenen Laboratorien mit automatischem Head-Space-Gaschromatographen zeigen in der Regel eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung. „Standardmethode“ im Druckereilabor ist der externe Standard. Das Analyseverfahren ist in DIN 13628-2 beschrieben. Nach dieser DIN-Norm brauchen Konzentrationen <0,5 mg/m² nicht angegeben werden.

Gaschromatograph

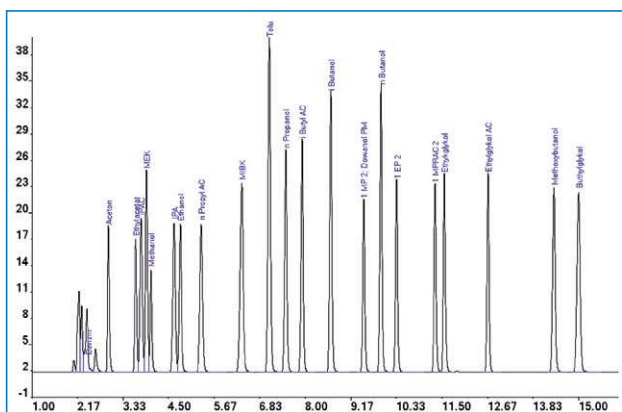
Für das Druckereilabor hat die Firma Quma einen Head-Space-Gaschromatographen entwickelt, den QFID-100HR. Es ist ein Laborgaschromatograph für viele Analysemethoden und unterschiedliche Proben, der ausschließlich für eine analytische Disziplin entwickelt worden ist, nämlich der Head-Space-Gaschromatographie. Dadurch ist der QFID-100HR leichter zu bedienen. Beispielsweise erfolgt die Analyse von 22 verschiedenen

Lösemitteln in etwa 12 Minuten (Abbildung 1). In einer Druckerei kann der QFID-100HR 24 Stunden (3-Schichtbetrieb) analysieren. Eine leicht bedienbare Software sorgt für die Auswertung und Dokumentation. Für die Kalibration liefert Quma kundenindividuelle Standards, wie den Kalibrationsstandard Q4. Außerdem gibt es ein Set mit 27 reinen Lösemitteln für die Gaschromatographie und für Geruchstests.

Einfluss auf das Ergebnis

Bevor man sich über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Analysemethoden unterhält, muss unbedingt über die Probe und ihre Vorgeschichte diskutiert werden. Fehler bei der Probenahme und Probenpräparation können durch keine noch so exakte Analyse wieder ausgeglichen werden. Der häufig durchgeführte analytische Aufwand ist dann vollkommen umsonst. Beginnen wir mit der Probenvorbereitung und der Lagerung der Probe. Proben zur Lösemittelretention müssen auf jeden Fall als Schwarte der Rolle entnommen werden. Alternativ zu dieser Methode ist es selbstverständlich auch möglich, die Probe vor Ort auszuschnitten und in einem „Head-Space-Fläschchen“ zu verschließen. Eine Probe, die auf Lösemittelretention untersucht werden soll, darf keinesfalls längere Zeit offenliegen, da so die Lösemittel aus der Probe entweichen. Auch sollte für betriebsinterne Kontrollen möglichst frisch nach dem Druck gemessen werden, da die Lösemittelretention auch innerhalb einer Rolle im Laufe der Lagerzeit niedriger wird durch Diffusion. In der Praxis werden exakt 50–100 cm² Probe in eine Head-Space-Flasche gegeben und im QFID-100HR automatisch analysiert (Abbildung 2). Neben diesen Einflussfaktoren muss auch die gedruckte Schichtstärke berücksichtigt werden. Die Schichtdicke ist unter anderem abhängig von der Druckform, von der Farbviskosität und der Maschinengeschwindigkeit. Uns sind Fälle bekannt, bei denen durch unterschiedliche Farbviskosität und Maschinengeschwindigkeit in der Druckmaschine, Schwankungen in

Abbildung 1: Kalibrationsstandard Q4



Quelle: Quma

der Lösemittelretention von weit über 100 Prozent aufgetreten sind. Diese Schwankungen sollten nach Möglichkeit durch eine exakte Farbviskositätskontrolle und Konstanthaltung der Maschinenparameter ausgeschaltet werden oder müssten andernfalls analytisch überprüft werden. Dies sind aber Ausnahmen (Extrembeispiele).

Praxiserfahrung

Während wir der Meinung sind, dass eine Steigerung der quantitativen Genauigkeit bei Restlösemittelanalysen nicht notwendig ist, sehen wir jedoch häufig, dass die qualitative Identifizierung von Substanzen mitunter nicht zum richtigen Ergebnis führt. Da die Proben bei Head-Space-Analytik normalerweise zwischen 70 °C und 120 °C temperiert werden, ist mitunter nicht ganz sicher, ob es sich um ein flüchtiges Produkt oder um ein Zersetzungsprodukt handelt. Auch die Absicherung einer speziellen flüchtigen Substanz mit zwei Säulen unterschiedlicher Polarität ist nicht absolut zuverlässig, wenn es sich um zwei ähnliche Substanzen mit vergleichbaren physikalischen Eigenschaften handelt. Hier sind wirklich zuverlässige Aussagen nur möglich, wenn kombinierte Analyseverfahren eingesetzt werden, wie zum Beispiel Koppelung GC/MS oder GC/FTIR. Problematisch ist beispielsweise die Analyse von Benzin im Lösemittelgemisch; hier kann es speziell bei der Verwendung unpolarer Säulen zu Fehlinterpretationen des Gaschromatogramms kommen.

Spurenanalytik

Bedingt durch ein gestiegenes Verantwortungsbewusstsein für die hergestellten Produkte vom Verarbeiter bis hin zum Endabnehmer wird heute immer häufiger die Frage nach leichtflüchtigen Spurenverunreinigungen im Verpackungsmaterial gestellt. Die Gaschromatographie ist auch hier eine sehr gut geeignete Methode. Je weiter man die Empfindlichkeit des Gaschromatographen steigert, umso mehr Detektorsignale erhält man. Bei höchster Empfindlichkeit ist es mitunter vollkommen un-

Lösemittel	Einwaage [µl]	Konzentration [mg/m³]	Zahl der Extraktionen	Experimentelle Geruchsschwelle [mg/m³]	Geruchsschwelle Literaturwerte [mg/m³]
Toluol	0,5	4360	8	17	0,6–15
Ethylacetat	1,0	9000	6	141	0,2–183
Ethanol (vergällt mit 2% Cyclohexan)	1,0	7900	6	123	
Ethanol p.a.	1,0	7900	3	988	19–672
Methylethylketon	1,0	8060	6	126	30–80
Isopropanol	1,0	7850	4	491	80–250
Benzin 80/100	1,0	7160	4	448	3300
Xylol	0,5	4325	4325	4325	1–100
Isopropylacetat	1,0	8700	7	68	140
Methanol	1,0	7900	2	1975	6,6–7800
n-Propanol	1,0	8035	9	16	30–250
n-Butanol	1,0	8100	16	0,13	36–77
n-Butylacetat	1,0	8820	11	4	0,35–48
Methylaceta	1,0	927	4	579	145–550

Quelle: Quima

möglich, sämtliche Peaks eines Chromatogramms eindeutig zu identifizieren. Bestimmte Substanzen, wie zum Beispiel mehrfach chlorierte Kohlenwasserstoffe, kann man nur mit einem spezifischen Detektor (ECD) sicher nachweisen. Für Stickstoff, Phosphor und Schwefel gibt es ebenfalls spezifische Detektoren. Die Spurenuntersuchung bezüglich bestimmter Schadstoffkonzentrationen in Verpackungsmaterialien kann im Einzelfall zweifellos sehr wichtig und sinnvoll sein, es muss jedoch betont werden, dass es sich bei Verpackungsmaterialien um großtechnisch hergestellte Produkte handelt, die zum Beispiel bestimmte Spurenverunreinigungen immer enthalten. Zur Erläuterung dieser Tatsache sei auf die Analyse von hochreinem Ethanol und Ethylacetat verwiesen, wie sie im Chemikalienhandel als „pa-Ware“ (zur Analyse) verkauft werden. So enthält zum Beispiel eine solche pa-Ethanol Qualität maximal 10 ppm Aceton, bis maximal 500 ppm Isoamylalkohol und bis zu 100 ppm Methanol. Die im Verpackungs-

druck eingesetzten Lösemittel Ethylalkohol und Ethylacetat technischer Qualität enthalten heute üblicherweise geringere Verunreinigungen als die oben genannten Grenzwerte. Spuren-Untersuchungen im „ppm-Bereich“ bezüglich der als Verunreinigung anzutreffenden Lösemittel machen daher keinen Sinn. Diese Spuren sind für die Qualität von Verpackungsmaterialien nicht relevant. Die hier aufgeführten Substanzen sind eine zu-

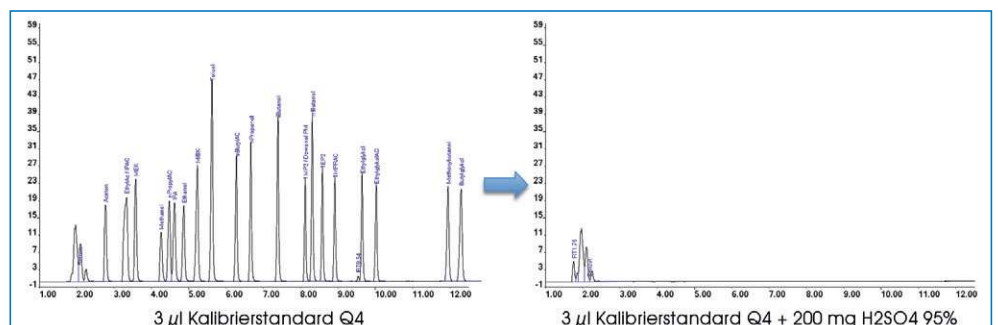
Tabelle 1: Olfaktometrische Untersuchung ausgewählter Lösemittel

Abbildung 2 (unten): Head-Space-Flasche mit Probe und QFID-100HR

Abbildung 3 (ganz unten): Vergleich Kalibrationsstandard Q4 mit Q4 und 200 mg H2SO4 95%



Quelle: Quima



Quelle: Quima

fällige Auswahl, und sicherlich sind weitere Spurenverunreinigungen in unterschiedlichsten Produkten nachweisbar. Viele dieser Substanzen, wie zum Beispiel Ethanol und Ethylacetat, sind in einer Vielzahl von Lebensmitteln enthalten, wie zum Beispiel in Früchten, Brot, alkoholischen Getränken (z.B. Wein) und vielen anderen mehr. Zur Untersuchung von unbekanntem Spurenverunreinigungen in einem Verpackungsmaterial bieten sich spezielle Kombinationsanalyseverfahren an. Die sicherste Identifizierung von unbekanntem Substanzen, speziell auch im Spurenbereich, ist eine Kopplung GC/MS (Gaschromatographie-Massenspektrometer). Eine alternative kann in verschiedenen Fällen die Umwandlung von Substanzen in eine andere Verbindungsklasse (Derivatisierung) in einer Head-Space-Flasche sein. Hierbei wird die Head-Space-Flasche zum Reagenzglas. Zum Beispiel bei Spuren von Essigsäure entsteht durch Zugabe von Methanol Methylacetat (Derivatisierung), welches durch Gaschromatographie bestimmt werden kann. Lösemittelklassen wie Ester, Alkohol und Aromaten lassen sich subtrahieren (Substanzen verschwinden aus Chromatogramm) (Abbildung 3). Dieses Analyseverfahren ist sehr vielseitig.

Den Gerüchen auf die Spur

Mit etwas Aufwand kann mit dem QFID-100HR auch selektive Head-Space-Analytik betrieben werden.

Wichtig für die Beurteilung der Qualität von Verpackungsmaterialien ist auch der Geruch. Trotz der heute extremen Nachweisempfindlichkeit der instrumentellen Analytik gibt es Geruchsprobleme, die sich einer instrumentellen analytischen Aufklärung entziehen. Das empfindlichste Nachweisinstrument für Gerüche an Verpackungsmaterialien ist sicherlich die menschliche Nase. Es muss an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Geruchsbeurteilung von Verpackungsmaterialien nur von Prüfern durchgeführt werden sollte, die über eine hinreichende Schulung verfügen. Darüber hinaus sollte ein „Geruchsteam“ immer aus mehreren Personen unterschiedlichen Geschlechts und Alters bestehen. Die Geruchsprüfung wird nach DIN 10955 oder DIN 1230-1/1230-2 durchgeführt. Bei der Geruchsprüfung sollte man das unbedruckte Material des jeweiligen Druckobjekts immer mitprüfen.

In seltenen Fällen kann auch eine bakteriologische Geruchsbildung vorliegen. Hier sollte man die Probe in der entsprechenden bakteriologischen Labor untersuchen lassen. Ist eine Probe beidseitig bedruckt, dann ist oft von Interesse, welche Seite am stärksten riecht. Hierfür gibt es eine geeignete Apparatur (Abbildung 4).

Die Geruchsschwelle wurde mit einem statischen Olfaktometer (Abbildung 5) ermittelt (Tabelle 1), das von Gerd Scharfenberger entwickelt wurde.

Lösemittel	Molekulargewicht [g/mol]	Geruchsschwelle [mg/m ³]
Toluol	92	17
Ethylacetat	88	141
Ethanol	46	988
Methylethylketon	72	126
Isopropanol	60	491
Benzol	78	193
Xylol	106	4
Isopropylacetat	102	68
Methanol	32	1975
n-Propanol	60	16
n-Butanol	74	0,13
n-Butylacetat	116	4
Methylaceta	74	579
Aceton	58	242

Quelle: Quirna

Bei den Lösemitteln unterscheidet man zwischen stark und schwach riechenden Lösemitteln. Innerhalb der einzelnen Lösemittelklassen gibt es einen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Geruchsschwelle. Je höher das Molekulargewicht des Lösemittels seiner Verbindungsklasse, desto niedriger die Geruchsschwelle (Tabelle 2). Man sollte bei der Lösemittelleingangskontrolle auf Verunreinigungen achten. Zusätzlich ist auch eine Geruchsprüfung mittels Riechstreifen sinnvoll. Bei der Geruchsanalyse mit dem Riechstreifen wird nicht gerochen, sondern geschnüffelt. Modernen bildgebenden Verfahren zufolge sind Schnüffeln und Riechen für das Gehirn unterschiedliche Vorgänge. Beim Riechen besetzen etwa 5% der Geruchsstoffe die Rezeptoren der Riechschleimhaut, während es beim Schnüffeln etwa 20% sind.

Tabelle 2: Geruchsschwellen von Lösemitteln in Relation zum Molekulargewicht



Abbildung 4 (links): Beidseitige Geruchsprobe

Abbildung 5 (Mitte): Olfaktometer

Abbildung 6 (rechts): Glasgefäß für die Prüfsubstanz Wasser

Quelle: Quirna



Quelle: Quma
| Abbildung 7: Kolbenprobe

Verunreinigungen erschnüffeln

Bei der Verarbeitung von Lacken, Farben und Verdünnern wird oft mit Ethanol gearbeitet. In der Praxis wird bei seiner Anlieferung meist eine gaschromatographische Prüfung auf einer polaren GC-Säule durchgeführt, die schnell zeigt, ob die Qualität hinsichtlich Verunreinigungen in Ordnung ist. Nach der Prüfung wird die Ware entladen und verarbeitet. Übersehen wird dabei oft, dass eine solche GC-Analyse nur leichtflüchtige Substanzen aufdeckt – Komponenten die üblicherweise als Nebenprodukte bei der Ethanolherstellung auftreten. Gelegentlich kommt es jedoch vor, dass Verunreinigungen nicht durch die Herstellung, sondern durch den Transport in Mehrweggebinden eingetragen werden. Sobald ein Tankwagen für mehrere Produkte eingesetzt wird, besteht immer die Gefahr einer Verunreinigung, etwa mit Diesel oder Öl, die zu einer Geruchsbelastung des Endproduktes führen können. Um schwerflüchtige Inhaltsstoffe wie höhere Kohlenwasserstoffe nachzuweisen, müsste die Untersuchung aber ganz anders aussehen. Eine entsprechende Analyse wird in der Regel aus Zeitgründen nicht durchgeführt. Hier kann ein einfacher Geruchstest einen entscheidenden Hinweis geben, der letztlich vor großen Schaden bewahrt. In der Praxis „kalibriert“ der Anwender seine Nase zunächst mit einer recht hohen Konzentration von Diesel in Ethanol mit einem Riechstreifen und ermittelt dann mit geringer konzentrierten Standardlösungen seinen eigenen „Grenzwert“. Erfahrungsgemäß verbessert sich dieser übrigens im Laufe der Zeit. Der Riechstreifen wird etwa 2 bis 4 cm angefeuchtet, anschließend in der Luft gewandelt damit das Ethanol verfliegt, und nach etwa zwei Minuten wird gerochen. In der Praxis liegt die Riechstreifengeruchsschwelle der „durchschnittlichen“ Nase bei etwa 50 ppm Diesel. Manche Nase kann sich bis auf 10 ppm steigern. Bei einem Workshop mit der Universität Kassel wurde der Riechtest mit 54 Teilnehmern durchgeführt (37 männlich, 17 weiblich, 7 Raucher). Nach einer kurzen Einweisung begann der Riechtest mit 500 ppm Diesel in Ethanol. Hierbei haben 51 Teilnehmer, den Diesel deutlich erkannt und nur 3 Teilnehmer konnten keinen Fremdgeruch wahrnehmen. Außerdem konnten 25 Teilnehmer 100 ppm Diesel in Ethanol riechen und 15 Teilnehmer konnten sogar 50 ppm Diesel in Ethanol noch wahrnehmen. Auch hierbei würde sich die Geruchsempfindlichkeit noch

weiter steigern lassen. Quma hat noch drei weitere Geruchstests für Lösemittel entwickelt; Fuselöle in Ethanol, Essigsäure in Ethylacetat und Butylacetat in Ethylacetat. Neben der Geruchsprüfung gibt es auch das Problem des Geschmacksübergangs (entwickelt von Gerd Scharfenberger) nach DIN 55534.

Die Probe befindet sich in einem Glasgefäß auf dessen Boden eine nach oben offene Glasröhre eingeschmolzen ist, die mit Wasser gefüllt wird (Abbildung 6). Flüchtige Stoffe des Verpackungsmaterials werden vom Wasser absorbiert. Wasser ist ein neutrales Lebensmittel, hat keinen Eigengeschmack und lässt sich gut verkosten. Die Matrix Wasser ist für eventuelle weiterführende analytische Untersuchungen gut geeignet. Mit dieser Methode lassen sich auch Packhilfsmittel wie Druckträger, Klebstoffe, Farben, Lacke, Hilfsstoffe und Endprodukte während der einzelnen Produktionsstufe schnell untersuchen. Parallel oder anstatt der Verkostung kann die Prüfsubstanz (Wasser) für eine weiterführende instrumentelle Analytik verwendet werden, wie Head-Space-Gaschromatographie, Gaschromatographie-Massenspektrum oder Hochdruckflüssigkeitsgaschromatographie.

Kurzzeitmessung

Die Head-Space-Flasche die sonst Druckproben enthält, wird stattdessen mit Abluft- oder Raumluftproben befüllt. An der Rohrleitung oder im Raum wird mit einer 100 ml Glaspritze (Kolbenprobe) eine Probe entnommen (Abbildung 7). Bei Langzeitmessungen wird die Luftprobe mit einem definierten Volumen durch ein A-Kohle-Sammelrohr gesaugt. Hierfür gibt es kleine batteriebetriebene Pumpen. Die Desorption der A-Kohle findet in der Head-Space-Flasche mit Benzylacetat bei erhöhter Temperatur statt. Mit diesem Verfahren kann die Trocknung der Druckmaschinen geprüft oder evtl. optimiert werden. Von Interesse ist auch manchmal die Luft im Lagerraum, wo die Druckträger (Papier oder Folie) lagern. Durch unglückliche Umstände kommt es zur Kontamination von Lösungsmitteln in der Raumluft. Dadurch werden die Druckträger (Papier oder Folie) kontaminiert. Daher ist eine Analyse der Raumluft sinnvoll.

Fazit

Auch nach vielen Jahren Restlösemittelanalytik betritt die Head-Space-Technik immer wieder Neuland. Neben der reinen instrumentellen Analytik darf man jedoch die richtige Probenahme und korrekte Probenpräparation nicht vernachlässigen. Sehr wichtig ist, dass Restlösemittelanalytik und Geruch eine Einheit ist, und auch immer zusammen betrachtet werden sollten. [3734]

BOXSOFT®

DIE INTELLIGENTE IT-LÖSUNG DER VERPACKUNGSINDUSTRIE.

- **FÜR SIE DA**
Präsentation und Information vor Ort
- **IMMER PASSEND**
Standardisiert und doch maßgeschneidert
- **WEITER GEHEN**
Produktivitätssteigernd und zukunftsweisend

Da ist alles drin.



CSG make IT

IT-Lösungen für die Verpackungsindustrie

Rudolf-Diesel-Str. 44 | 48157 Münster
Tel.: +49 (0) 251 230 04-0 | info@cs-g.ms.de

www.cs-g.ms.de