

Bestimmung des VOC-Gehalts gemäß „Methode 24“

1.1. Grundlagen der Prüfung

Die „Methode 24“ dient zur Bestimmung von flüchtigen Bestandteilen. Sie ist eine nicht-selektive Trockenschrankmethode, die den Anteil flüchtiger Bestandteile [Massenprozent] gravimetrisch erfasst. Sie basiert auf folgenden Normen: ASTM Standard D2369 – 87, US EPA Reference Method 24 und California EPA MLD SOP SAS 01.

Bei manchen Waschmitteln [Stichwort „wasserbasierende Waschmittel“] ist parallel auch der Wassergehalt zu bestimmen. Das Messergebnis aus der Methode 24 ist dann entsprechend um den Wassergehalt zu korrigieren. Als gängige Titrationsmethode zur quantitativen Wasserbestimmung steht die Karl-Fischer-Titration zur Verfügung. Sie wird in dieser Anleitung aber nicht näher beschrieben.

Die Analysenprobe wird dabei für 1 Stunde bei $110\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ in einem Wärmeschrank erhitzt.

1.2 Geräte

- Wärmeschrank gemäß ASTM E 145 „Specification for Gravity Convection and Forced-Ventilation Ovens“ [ASTM Typ II A oder Typ II B empfohlen].
Fogra benutzt für die Analyse einen Wärmeschrank der Fa. memmert [Typ UFE 500 / Schrank mit forcierter Luftbewegung]. Laut Hersteller hat dieser ca. 72 Luftwechsel pro Stunde und erfüllt damit die Vorgaben der ASTM E 145.
- Analysenwaage [100 g \pm 0,0001 g].
- Aluminium-Wägeschälchen [57 mm x 16 mm; ebener, glatter Schalenboden]
Bezugsquelle Wägeschälchen: VWR-Bestellnummer: 611-1371
- Spritzen [Füllvolumen: 3 ml]
- Exsikkator
- Tiegelzange

1.3 Reagenzien

- Etwa 3 ml destilliertes Wasser.
- Etwa 3 ml Referenzprobe [zum Beispiel: Polyalphaolefin 10 Gew.-% + D60 90 Gew.-% - Polyalphaolefin: Flammpunkt $>264\text{ °C}$ / Dampfdruck: $<0,0013\text{ mbar}$ @25 °C und D60: Flammpunkt 66 °C / Dampfdruck: 1 mbar @20°C].
Bezugsquelle Polyalphaolefin: Edwards GmbH, 85551 Kirchheim / München, Artikel: Edwards 45 Oil, Bestell-Nr. Europa: H11022015 / Bestell-Nr. USA: H01800001
- Etwa 3 ml Analysenprobe

1.4 Prüfverfahren

Vorbereitende Schritte:

- Einstellungen Wärmeschrank:
Frischluf: **100 %**
Luftumwälzung: **100 %**
Temperatur: **$110\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$**
- Alle Bestimmungen werden als Doppelbestimmung durchgeführt.
- Aluschalen werden durchnummeriert und im Trockenschrank bei 110 °C für 1 h ausgeheizt, danach zum Abkühlen für ca. 10 min in den Exsikkator gestellt.
- Prüfung der Analysenwaage mit geeignetem Eichgewicht.

Prüfungsdurchführung:

- Aluschalen leer wiegen und Leergewicht protokollieren.
- Spritze mit ca. 3 ml Reagenz [destilliertes Wasser, Referenzprobe oder zu prüfende Probe(n)] auffüllen und die gefüllte Spritze auf die Waage legen und tarieren.

- Etwa 1 g Reagenz in erste Aluschale geben und Spritze zurückwiegen – der Absolutwert des angezeigten Gewichts entspricht der Einwaage des Reagenz; dieser Wert wird protokolliert und im Protokoll der entsprechenden Aluschale zugeordnet.
- Bevor die zweiten 1 g Reagenz in die zweite Aluschale eingespritzt werden, wird die Waage mit der gefüllten Spritze wieder tariert.
- Nach dem Einspritzen wird die Spritze wieder zurückgewogen und der Absolutwert als zweiter Einwaagewert protokolliert sowie der Wert der entsprechenden Aluschale zugeordnet.
- Alle Proben [destilliertes Wasser, Referenzprobe und Analysenproben] nach der oben beschriebenen Vorgehensweise vorbereiten.
- Erst wenn alle Proben vorbereitet sind, werden die Aluschalen in den Wärmeschrank bei 110 °C für 1 Stunde gegeben.
- Nach 1 Stunde werden die Aluschalen mit dem Rückstand zum Abkühlen aus dem Trockenschrank genommen und im Exsikkator für ca. 10 min zum Abkühlen gestellt.
- Die Aluschalen mit Rückstand auswiegen, Wägewerte entsprechend protokollieren.
- Durch die Bestimmung des Leergewichts der Aluschale lässt sich die Masse des Rückstands berechnen.

1.5 Auswertung der gewonnenen Daten

- Folgende Messwerte liegen vor:
 1. Einwaage Reagenz bzw. Probe [g]
 2. Rückstandswert in Aluschale [g]
- Die flüchtigen Bestandteile [Einwaage des Reagenz bzw. der Probe – Rückstandswert des Reagenz bzw. der Probe] werden als prozentuale Größe angegeben, d. h. das Ergebnis soll in Gewichts-% dargestellt werden:

$$\text{VOC – Anteil} = \frac{\text{Einwaage}_{\text{Reagenz}} - \text{Rückstand}_{\text{Aluschälchen}}}{\text{Einwaage}_{\text{Reagenz}}} * 100 \% ; \text{Angabe in Gew. - \%}$$

- Zur Überprüfung des Wärmeschrank bzw. der Durchführung dient die Wasserprobe und die Referenzprobe:
Die Messwerte der **Wasserprobe** sollen dabei innerhalb der folgenden Grenze liegen:
(100 Gew.-% ± 3sd) VOC
Für die **Referenzprobe** sollen die Messwerte innerhalb der folgenden Grenzen liegen:
(90 Gew.-% ± 3sd) VOC
In bestimmten Zeitabständen wird empfohlen Wasser- und Referenzproben an verschiedenen Stellen im Trockenschrank zu platzieren und die Messungen entsprechend durchzuführen. Unabhängig von der Platzierung im Trockenschrank, sollten die Messwerte innerhalb der o. g. Toleranzen liegen.
Falls die Überprüfung des Trockenschranks zeigt, dass die geforderten Toleranzen nicht eingehalten werden, wird eine Überprüfung des Trockenschranks gemäß ASTM E 145 empfohlen.
- Falls die gemessenen Abweichungen bei der Wasserprobe oder der Referenzprobe größer als oben genannt sind bzw. falls die Einzelwerte der Probenmessung um mehr als 1 % [relativ, bezogen auf den Mittelwert Gewichts-%] abweichen, ist die Bestimmung zu wiederholen.
- Über die Dichte der Probe können die flüchtigen Bestandteile in g/l angegeben und damit die Probe an dem kalifornischen Grenzwert für VOC-freie Produkte von < 100 g/l beurteilt werden:

$$\text{VOC - Anteil} = \frac{[\text{Einwaage}_{\text{Reagenz}} - \text{Rückstand}_{\text{Aluschälchen}}] (\text{g})}{\frac{\text{Einwaage}_{\text{Reagenz}} (\text{g})}{\text{Dichte}_{\text{Reagenz}} (\text{g/ml})}} * 1000; \text{Angabe in } \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

1.6 Prüfbericht

Das Protokoll zu dieser Bestimmung sollte folgende Daten enthalten:

- ↪ Datum der Bestimmung
- ↪ Angaben zum Prüflabor
- ↪ Bezeichnung der Proben
- ↪ Angaben zur Einstellung am Trockenschrank
- ↪ Angabe zur Genauigkeit der Analysenwaage
- ↪ Einwaagen der Reagenzien
- ↪ Masse des Rückstands
- ↪ Bestimmung der flüchtigen Bestandteile – Angabe in Gew.-% für alle Proben und zusätzlich in g/l für die Analysenprobe
- ↪ Wie bereits unter Punkt 1.1 erwähnt, muss das Ergebnis aus der Methode 24 eventuell um den Wassergehalt des Waschmittels korrigiert werden.

Kontakt

Fogra
 Forschungsgesellschaft Druck e.V.
 Stephan Dietzel
 Streitfeldstraße 19
 81673 München, Germany
 Tel. +49 89. 431 83 – 352
 Fax +49 89. 431 82 – 100
dietzel@fogra.org
www.fogra.org

Fogra Versuchsbeschreibung „VOC – Methode 24“; Versionsnummer CH 08 R18 0104 vom 03.09.2015.