

Bestimmung von Fluor in Pflanzen

Methodisches und Ergebnisse von Ringuntersuchungen

Maximilian Rührlinger
Zentrum für Analytik und Mikrobiologie, Linz
Biomonitoring-Workshop, 27./28.11.2008

Bestimmung von Fluor in Pflanzen

Basisrichtlinie: VDI 3795, Bl.2 (1981): Bestimmung des F-Gehaltes in biologischen Proben sowie in IRMA-Lösungen

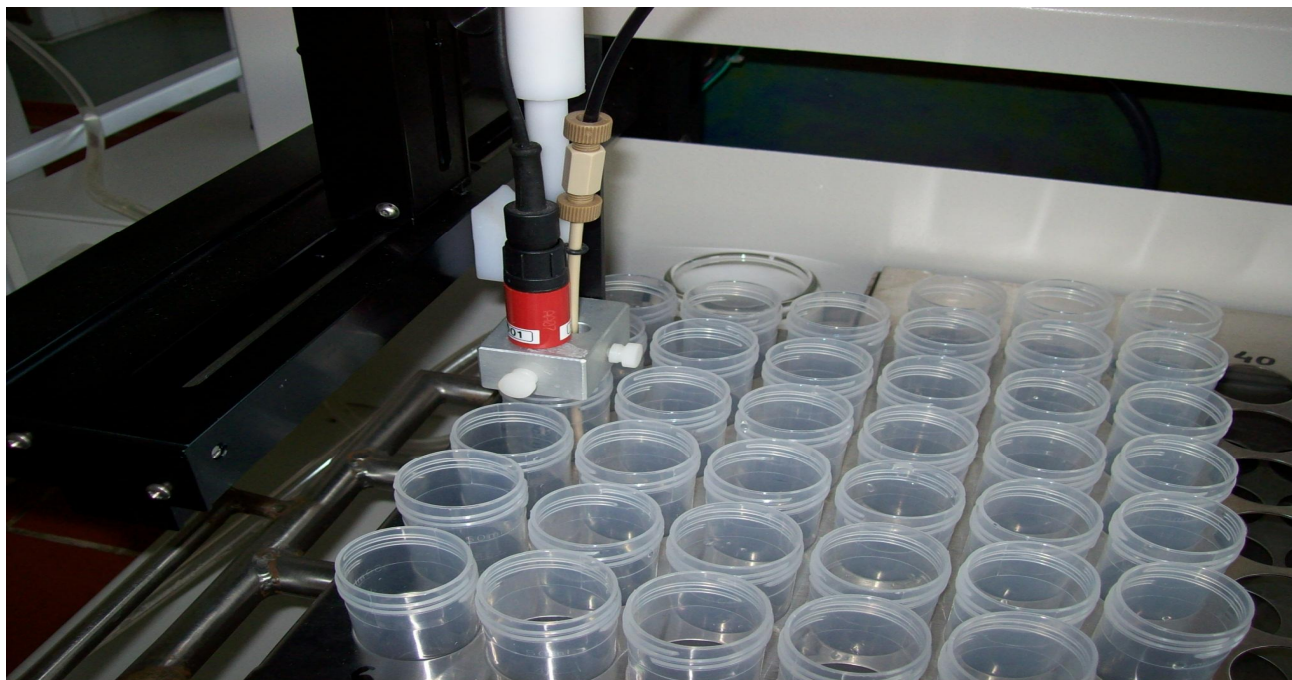
**Pflanzenmaterial trocknen und vermahlen
1g Probe in Ni-Tiegel, Veraschung bei 500°C im Muffelofen
aufschmelzen mit NaOH über Bunsen-Flamme
lösen des Rückstands, Zugabe von HCl u. Puffer, pH 5,9
einstellen
überführen in Kunststoffmesskolben, Zugabe von 7,5 µg F
filtrieren**

**Messung mittels ISE
Arbeitsbereich: 0,15 – 2,5 µg/ml**

Schmelzaufschluss



Messung mit Elektrode im thermostatisierten Wasserbad



Bestimmung von Fluor in Pflanzen

Gefahr durch Kontamination

Muffelofen:

neue Schamotte können HF abgeben

→ Ni-Blechauskleidung

Glasgeräte:

F aus Glas

→ kurze Kontaktzeit, Kunststoffgefäße

Temperaturänderung innerhalb Messserie

→ thermostatisiertes Wasserbad

Querempfindlichkeiten

Störungseinflüsse durch Ionen die mit Fluorid starke Komplexe bilden. (Al, Mg, Fe ...)

Trockene Pflanzenprobe die z.B.

200 ppm Al und 1 % Mg

oder 1200 ppm Al und 0,5 % Mg enthält

tritt ein Fehler bis - 4% auf

**Fehler ist bei hohen Gehalten größer → verdünnen
Standardaddition**

Bestimmung von Fluor in Pflanzen



Blindwert: vollständiger Analysengang ohne Probe

Bestimmungsgrenze: 0,034 mg/l 2 mg/kg

Messunsicherheit (MU) ist abhängig von Probe und Konzentration

Bereich um 20 mg/kg MU: 4,2 %

<10 mg/kg MU: 5-10 %

Interne Kontrolle/Regelkarte



Org. - Einheit: **LWC**

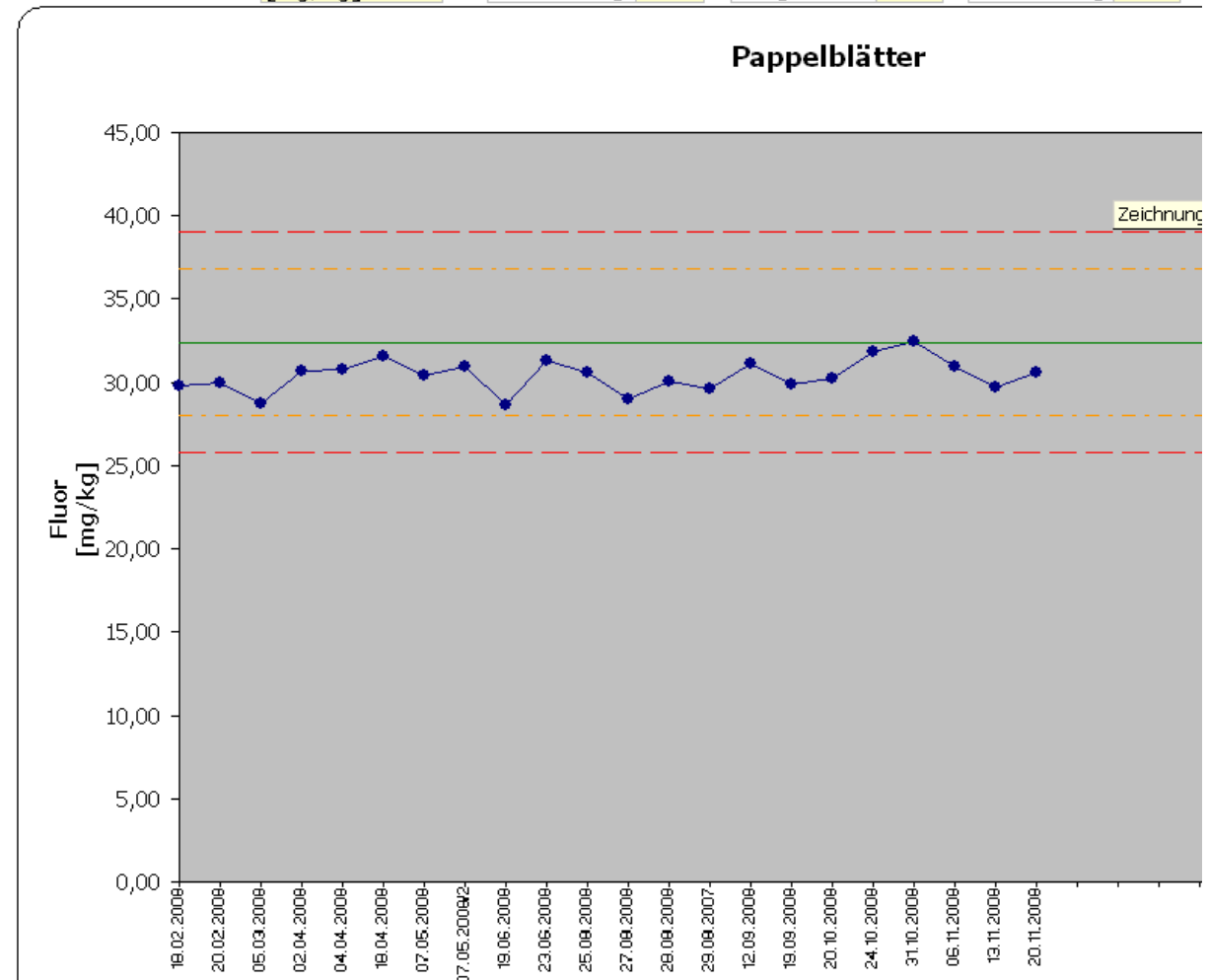
Titel: **Pappelblätter**
 Parameter: **Fluor**
 Einheit: **[mg/kg]**

Vorperiode:
 Mittelwert: **32,40**
 Std.Abweichung: **2,20**

Zielwerte:
 Obergrenze:
 Untergrenze:

Aktuelles Blatt:
 Mittelwert: **30,39**
 Std.Abweichung: **0,98**

Daten		
Nr.	Datum	Wert
1	18.02.2008	29,75
2	20.02.2008	29,93
3	05.03.2008	28,73
4	02.04.2008	30,65
5	04.04.2008	30,73
6	18.04.2008	31,58
7	07.05.2008	30,41
8	07.05.2008	30,98
9	19.06.2008	28,61
10	23.06.2008	31,30
11	25.08.2008	30,63
12	27.08.2008	28,95
13	28.08.2008	30,02
14	29.08.2007	29,61
15	12.09.2008	31,13
16	19.09.2008	29,91
17	20.10.2008	30,21
18	24.10.2008	31,82
19	31.10.2008	32,45
20	06.11.2008	30,96
21	13.11.2008	29,70
22	20.11.2008	30,56
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		
31		
32		
33		
34		
35		



Die Höchstgehalte beziehen sich auf eine analytische Bestimmung von Fluor, wobei 20 Minuten lang mit Salzsäure 1 N bei Umgebungstemperatur extrahiert wird. Es können auch gleichwertige Extraktionsverfahren verwendet werden, die nachweislich einen gleichen Extraktionswirkungsgrad besitzen.

Anhang I RL 2005/87/EG vom 5.12.2005

- **Probeneinwaage in PP-Becher**
- **Zugabe von 1 N HCl**
- **20 min mit Magnetrührer bei Zimmertemperatur**
- **Zugabe von Puffer und NaOH, pH 5,9 einstellen**
- **Überführen in Kunststoffmesskolben**
- **Zentrifugieren**
- **Messung mittels ISE**

Fluor-Grenzwerte (unerwünschte Stoffe) in Futtermitteln

Zur Tierernährung bestimmte Erzeugnisse	Höchstgehalt in mg/kg
(2)	(3)
Futtermittel-Ausgangserzeugnisse, ausgenommen: - Futtermittel tierischen Ursprungs, ausgenommen Tiefseegarnellen, wie z. B. Krill - Tiefseegarnellen, wie z. B. Krill - Phosphate - Calciumcarbonat - Magnesiumoxid - kohlensaurer Algenkalk	150 500 3000 2000 350 600 1000
Vermiculit (E 561)	3000 (**)
Ergänzungsfuttermittel - mit ≤ 4 % Phosphor - mit > 4 % Phosphor	500 125 je 1 % Phosphor
Alleinfuttermittel, ausgenommen: Alleinfuttermittel für Rinder, Schafe und Ziegen -- laktierend -- sonstige - Alleinfuttermittel für Schweine - Alleinfuttermittel für Geflügel - Alleinfuttermittel für Küken	150 30 50 100 350 250

Anhang I RL 2005/87/EG vom 5.12.2005

Bestimmung von Fluor in Pflanzen

Position der FG VI und XI des VDLUFA zu Messunsicherheit / WFR
gemäß RL 2005/6/EG (15.06.2005)

<12 mg/kg	+/-	50 % R
12 bis 15 mg/kg	+/-	6 E
15 bis 30 mg/kg	+/-	40 % R
30 bis 60 mg/kg	+/-	12 E
60 bis 500 mg/kg	+/-	20 % R

Vergleich Schmelzaufschluss/ HCl-Extraktion

	Extraktion	Schmelze	
	F mg/kg	F mg/kg	%
CaHPO4	1228	1227	100
Pappelblätter	30,1	30,4	99
MDCP	960	996	96
Erg. Legehennen	20	21	96
Fischmehl	115	120	96
Mischfutter	17	22	77
Luzerne	2	4	50
Grünmehl	2	5,6	36
Grassilage	4,4	14	32
Sepiolith	980	4650	21
Milchleistungsf.	2,4	13	19
Tonmin.	471	4200	11

IAG-Ringuntersuchungen Fluor in mg/kg Luzerne

Labor	1996	1997	1998	1999	2000	2002	2003	2004
1	(100<)	(50<)		(50<)	(50<)	(124 d)	(50<)	(50<)
2			(22 d)	13,0	(6,2 d)			
3					15,7		10,4	15,9
4					14,7	10,9		
5					17,0	15,0		
6	11,0	(218 d)	74,0	5,7	15,8	12,4		
7	9,0	40,0	70,0	5,6	20,0	21,5	22,5	22,0
8	11,3							
9	9,9	43,0	91,0	4,7	17,3	20,4	13,4	13,1
10	8,8			6,4	11,0			
11	12,0	41,0	78,0	9,2	17,8	18,9		12,4
12	11,7	33,0	47,0	3,8	17,0	11,5	8,3	11,9
13						(26<)	29,0	
14	11,0	47,0	90,0	5,1	(25,7 d)		14,4	25,4
15	9,7	39,0	70,0	3,8	13,3	23,6	12,4	14,8
16		(10<)	83,0		15,0			
17						(20<)	5,0	
18	10,7	36,0	54,0	1,9			7,6	11,6
19	10,2	52						
MW	10,5	41,4	73,0	5,9	15,9	16,8	13,7	15,9
Median	10,7	40,5	74,0	5,4	15,8	17,0	12,4	14,0
STAW	1,1	6,0	15,0	3,1	2,4	4,9	7,6	5,1
Var.koeff. (%)	10,0	14,6	20,5	52,7	15,2	29,5	55,9	32,2
Anzahl	11	8	9	10	11	8	9	8
() nicht in Auswertung berücksichtigt								