

SkiFT - Die Analyse von Fluorrückständen auf Skiaufflächen mit dem S8 TIGER



Ski FT 



FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR VERFAHRENSTECHNIK UND VERPACKUNG IVV

www.ivv.fraunhofer.de



Schwerpunkt unserer Analytik im IVV – ein kurzer Überblick!

■ (Organisch) Chemische Analyseverfahren

- Verpackungsmaterialien
- Lebensmittelproben
- Bedarfsgegenstände und Halbzeuge, Rezyklate, Challenge-Tests
- Rohmaterialien, Polymere, Additive, Stabilisatoren, Farben
- Umweltproben
- Wasserproben (nicht amtlich)

■ Methodenüberblick

- IR-Spektroskopie, ICP-MS, DSC, GPC, UV-VIS, RFA, REM-RMA(EDX), HPLC-UV/DAD/WLD, HPLC-MS, GC-FID/ECD/NPD/EPED, GC-MS, GCxGC, LC-GC...
- Zugehörige Probenaufbereitung und Probenvorbereitung wie Einwaage und Zuschnitt, Migrationsansätze im Direktkontakt und Gaskontakt, Extraktion, SPE&LLE, Purge&Trap, Headspace, Aufschlüsse...

Analytik von fluororganischen Verbindungen in Altlasten

Auftragsforschung für Unternehmen aus verschiedenen Branchen, EU-Projekt Perfood

Problem

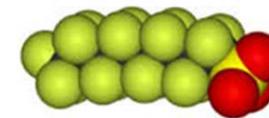
- PFT bzw. PFAS sind hochpersistent
- Verwendet als Feuerlöschmittel in der Galvanikindustrie oder als Beschichtungsmittel in der Textil-, Leder- und Papierindustrie → und bei Skiwachsen!
- Boden, Grundwasser und Nutzpflanzen sind gefährdet

Ergebnis

- Präzise, qualitätsgesicherte und akkreditierte Spurenanalytik von Wasser- und Bodenproben
- Abschätzung der Belastungspfade Boden/Wasser und Boden/Nutzpflanzen

Nutzen

- Erleichterte Risikokommunikation durch reproduzierbare, plausible Daten
- Sicherung der Altlasten zum Schutz von Boden, Grundwasser und Nutzpflanzen



PFOS



PFOA

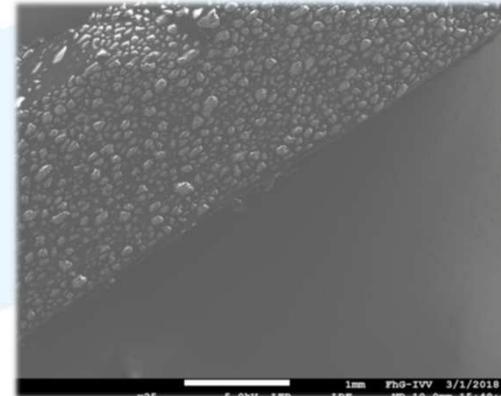
Hintergrund Fluorproblematik

Fluorierte Skiwachse

- Verbesserte Wasser- und Schmutzabweisung
- Weniger Reibung – schnellere Ski

Aber:

- Gesundheitsrisiken¹
- Umweltprobleme²
- Extrem teuer



¹ Nilsson H et al. (2010), ES & T, 44, 2150 ff.

² Plassmann MM, Berger U (2010), Anal Chem, 82, 4551 ff.

Preisbeispiele aus Norwegen:

(from one of the suppliers)

CH6 ca. 0,81€ (fluorine free glider)

LF6 ca. 1,56€ (low fluorine glider)

HF6X ca. 7,82€ (high fluorine glider)

FC6X ca. 29,31€ (fluorine powder)

Umweltpolitischer und finanzieller Aspekt – Vorbildfunktion des Sports

- Es gibt keine Alternative zum Fluorverbot und dessen rascher Umsetzung (EU-Strategie).
- Studien belegen für die Skiwachser eine erhöhte Belastung mit perfluorierten Chemikalien im Blut*.
- Jedes Gramm fluorierter Verbindungen bleibt für immer in der Natur, es gibt dort keine oder nur sehr wenige Abbaumöglichkeiten.
- Der Beschluss der FIS passt deshalb sehr gut in die EU-Pläne, ein Aufweichen oder Zurückgehen würde politisch und in der informierten Öffentlichkeit Unverständnis auslösen, die Fluorbelastung muss reduziert werden.
- Finanzielle Aspekte bei Verzicht auf die teuren Fluorchemikalien sollten ebenfalls nicht außer Acht gelassen werden. → Übriges Geld kann in den Ski-Nachwuchs investiert werden.

*Baard Ingegerdsson Freberg, Raymond Olsen et al., Chemical Exposure among Professional Ski Waxers— Characterization of Individual Work Operations

Offizielle Testmethoden (Stand April 2022)

- Optische Verfahren
 - Kompass Fluorine Tracker
 - Bruker Alpha2
- Die Methoden basieren auf
 - Infrarot (FTIR) sowie UV
 - Photoelektronenspektroskopie
- Bedenken: optischer Nachweis von F auf schwarzen Hintergründen
- Bezahlbarkeit der teuren analytischen Instrumente



Quellen:

- <https://www.kompass-sensor.com/solutions/detecting/> (Letzter Zugriff am 05.09.2022)
- <https://www.xc-ski.de/aktuelles/news/skilanglauf/fis-und-ibu-bestaetigen-fluor-verbot-ab-der-saison-2022-2023/> (Letzter Zugriff am 05.09.2022)

FIS-Bann von fluorierten Skiwachsen

Die internationalen Langlauf-Skiverbände haben aus den genannten Gründen zum Ziel gehabt die **fluorierten Skiwachse zu verbieten**. Die Entscheidung wurde Ihnen im November 2019 durch die FIS abgenommen. Unter Berücksichtigung der großen Vorteile der geringeren Reibung bei Benutzung fluorierter Produkte, kann diese Entscheidung der FIS nur mit einem **effektiven Kontrollsystem dahinter** realistisch und fair sein.

Bis jetzt war nur die Möglichkeit bekannt, Proben im Feld zu nehmen und sie nach Transport ins Labor chemisch zu analysieren (GC-MS oder LC-MS)¹ oder mit X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)² zu vermessen.

Die Entwicklung von marktreifen, zuverlässigen und sicheren Nachweismethoden wird noch weitergehen, die Überprüfung der Ski bei FIS-Rennen geht in dieser Saison 2022/23 erstmalig los.

Idee aus 2018: Warum nicht auch die RFA verwenden?

¹ Plassmann MM and Berger U (2010), *Anal. Chem.*, 82, 4551-4557.

² Haaland NH, Master Thesis, Norwegian University of Science and Technology; Department of Engineering Design and Materials, 2013.

SkiFT – Eine Methode zum Nachweis von Fluor auf Skibelägen

Ziel:

zweifelsfreier Nachweis von Fluor auf der Oberfläche von (Langlauf-) Rennskier mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA)

Methodenvorstellung:

erstmalig auf der Dioxin 2018

Unequivocal determination of fluorine on the surface of cross country skis prepared for competition by WD-XRF

M. Schlabach¹, D. Fiedler², G. Myhre³, L. Gruber², A.F. Vik¹, M. Schlummer², C.L. Myhre² and P. Rostkowski²

¹: NILU, Norway

²: IVV Fraunhofer, Germany, and

³: CICERO, Norway

38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants

DioXin 2018

& 10th International PCB Workshop

26 - 31 August 2018, Kraków, Poland



Idee aus dem Textilscreening

Dioxin 2011
21-25 August Brüssel, Belgien

SCREENING METHODS FOR POLYFLUORINATED COATINGS OF TEXTILES

Gruber L., Fiedler D., Schlummer M., Ewender J., Kizlauskas M.

Fraunhofer - Institute for Process Engineering and Packaging IVV,
Dep. Products Safety and Analysis,
Giggenhauser Straße 35, D-85354 Freising, Germany

© Fraunhofer IVV

 **Fraunhofer**
IVV


NILU

Ski **FT** 

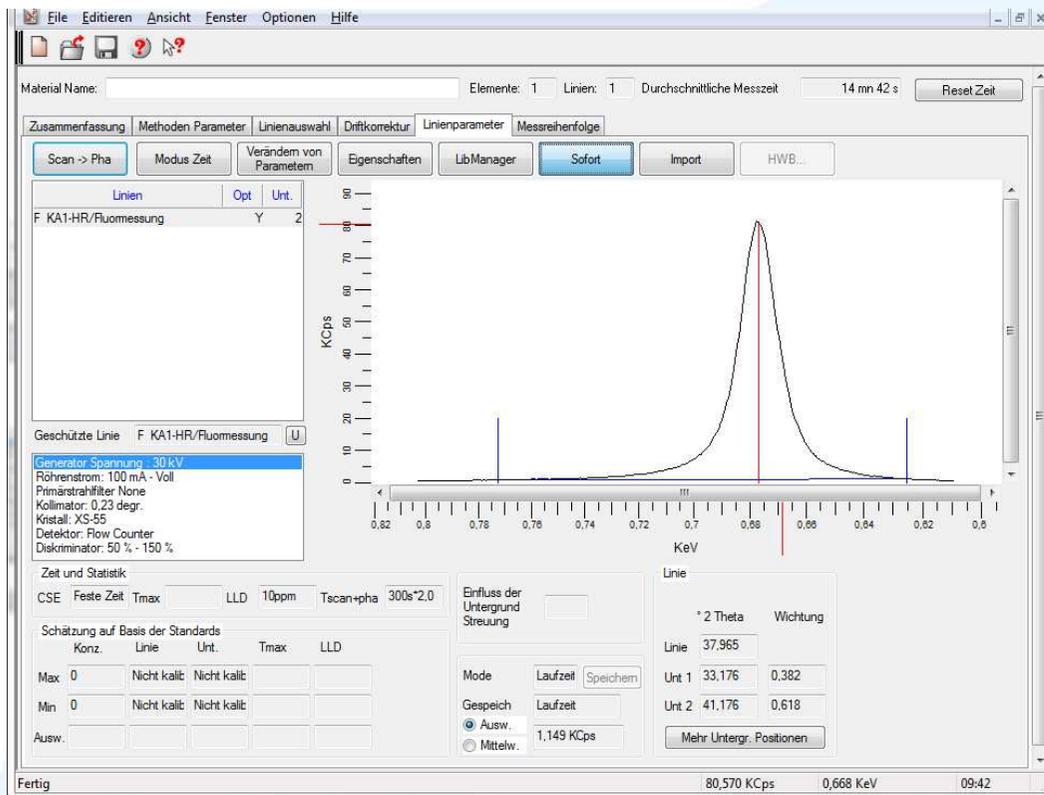
 **Fraunhofer**
IVV

Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

- Durchführung der Messungen am **wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer S8 TIGER** (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany)
- Parameter:
 - im Vakuummodus oder mit Heliumspülung
 - Luft funktioniert nicht
- **Fluor wird zwar in der gesamten Probe angeregt**
- **Sättigungsschichtdicke liegt im Bereich der obersten Mikrometer der Probenoberfläche**
- **tieferliegendes Fluor wird nicht erkannt → Gefahr des Überdeckens mit normalem Wachs?**
- **Fluoreszenz wird in der Probenoberfläche und spätestens auf dem Weg bis zum Detektor reabsorbiert.**
- **Daher: Abklatschprobe eröffnet die Wachsschichten, ein Covering der Fluorschicht mit Paraffinwachsen funktioniert nicht mehr.**



Methodenparameter



Methodenparameter:

Automatischer Scan: 2θ $31^\circ - 43.5^\circ$ um die Linie F K α (38.91° , 0.68keV), zwei Untergrundpositionen

Kollimator: 0.23 Grad

Analysatorkristall: XS-55,

Rhodiumröhre: gesetzt auf maximal 30kV

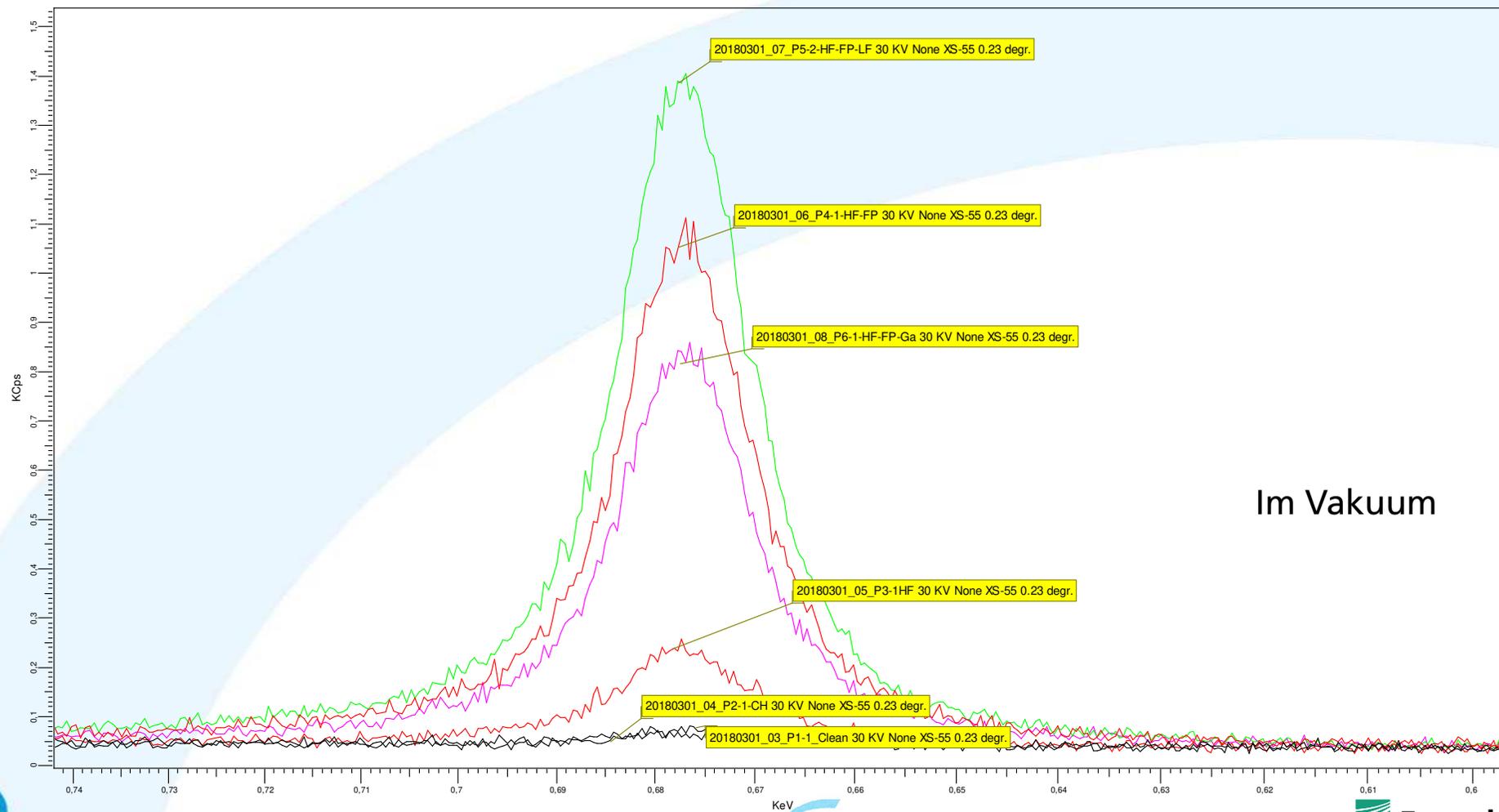
Erste Tests mit Zerstörung der Ski



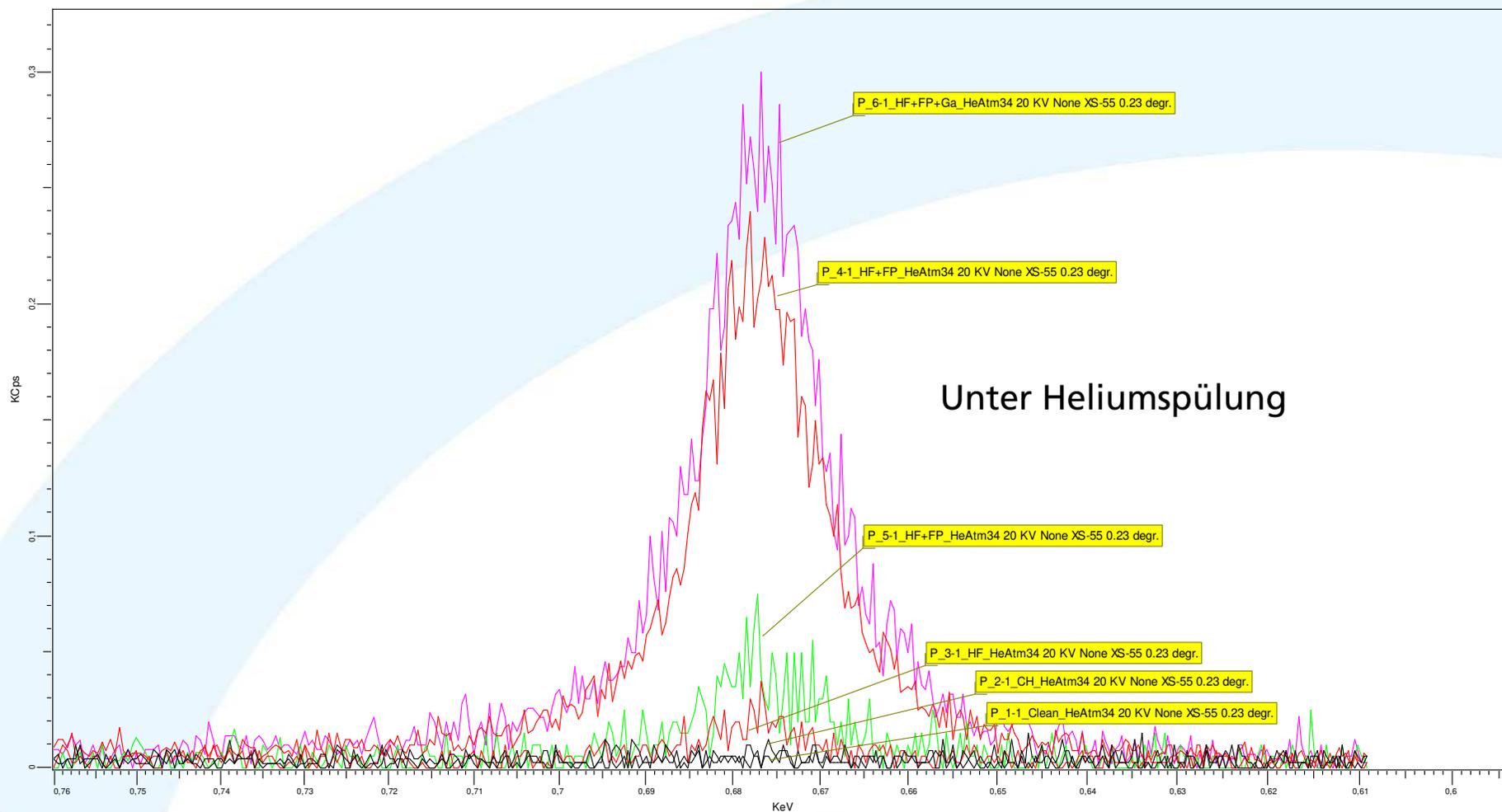
Sample ID	Type of Wax
Sample P1_1 and P1_2	clean (as blank)
Sample P1_1 and P1_2	CH wax
Sample P1_1 and P1_2	HF wax
Sample P1_1 and P1_2	HF + FP wax
Sample P1_1 and P1_2	HF + FP + LF wax
Sample P1_1 and P1_2	HF + FP + Ga wax



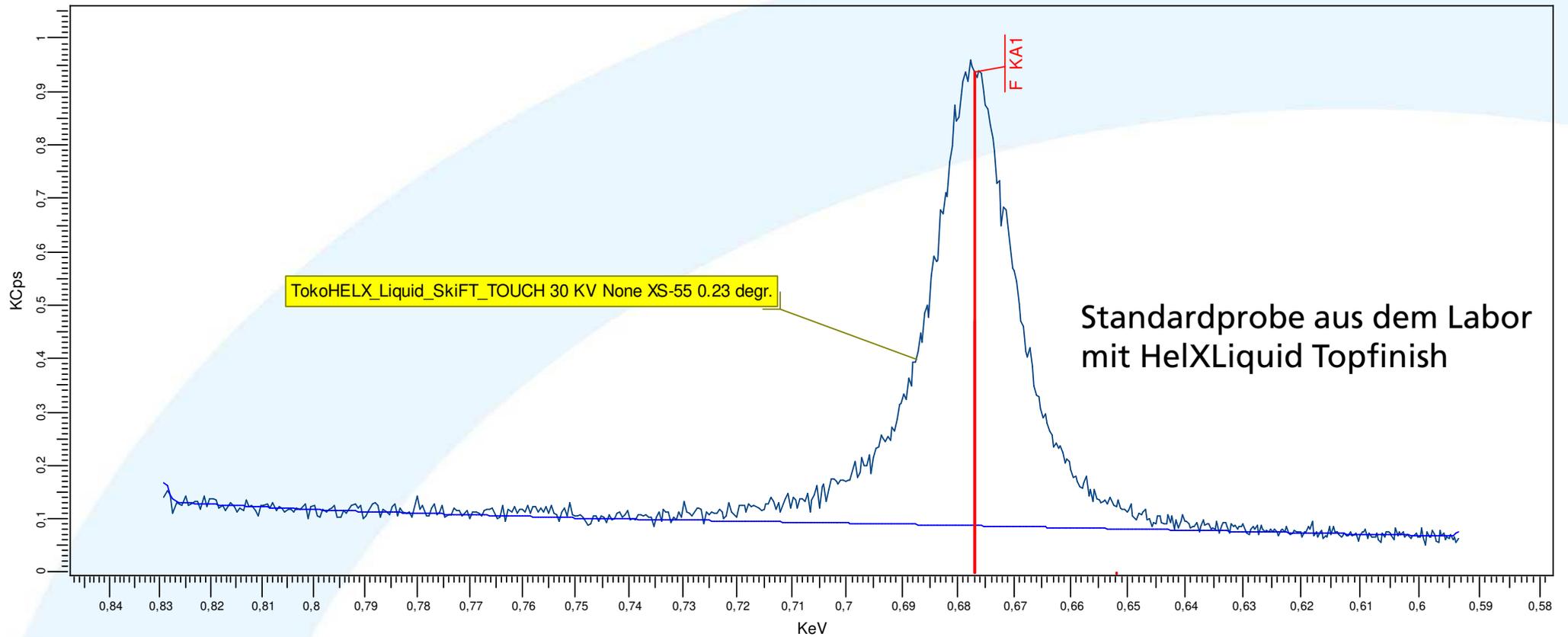
Direkte Oberflächenmessungen



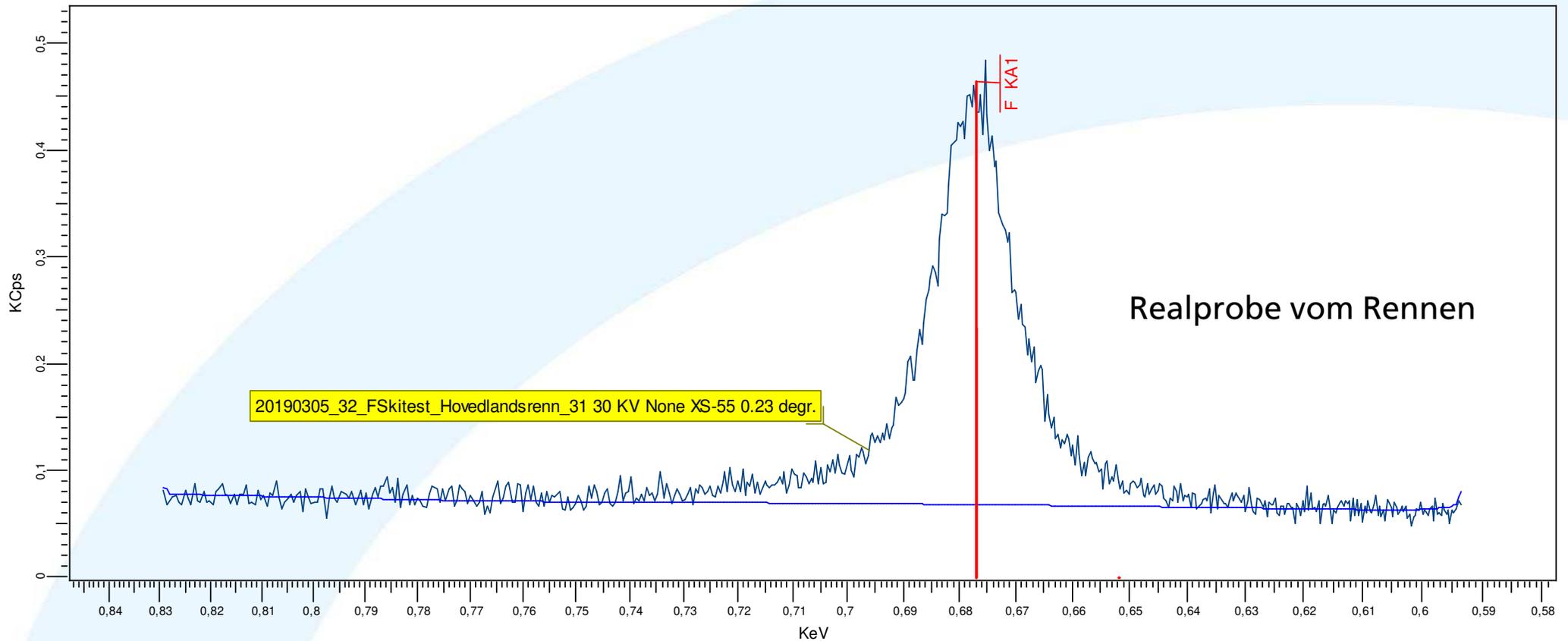
Direkte Oberflächenmessungen



Abklatsch-Messungen unter Vakuum



Abklatsch-Messungen unter Vakuum

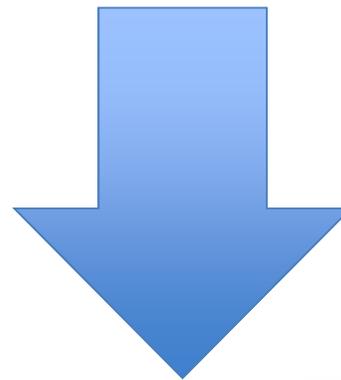


Weiterentwicklung zu SkiFT

Wie kann man die erwähnten Probleme lösen?

→ Test einer alternativen Herangehensweise:

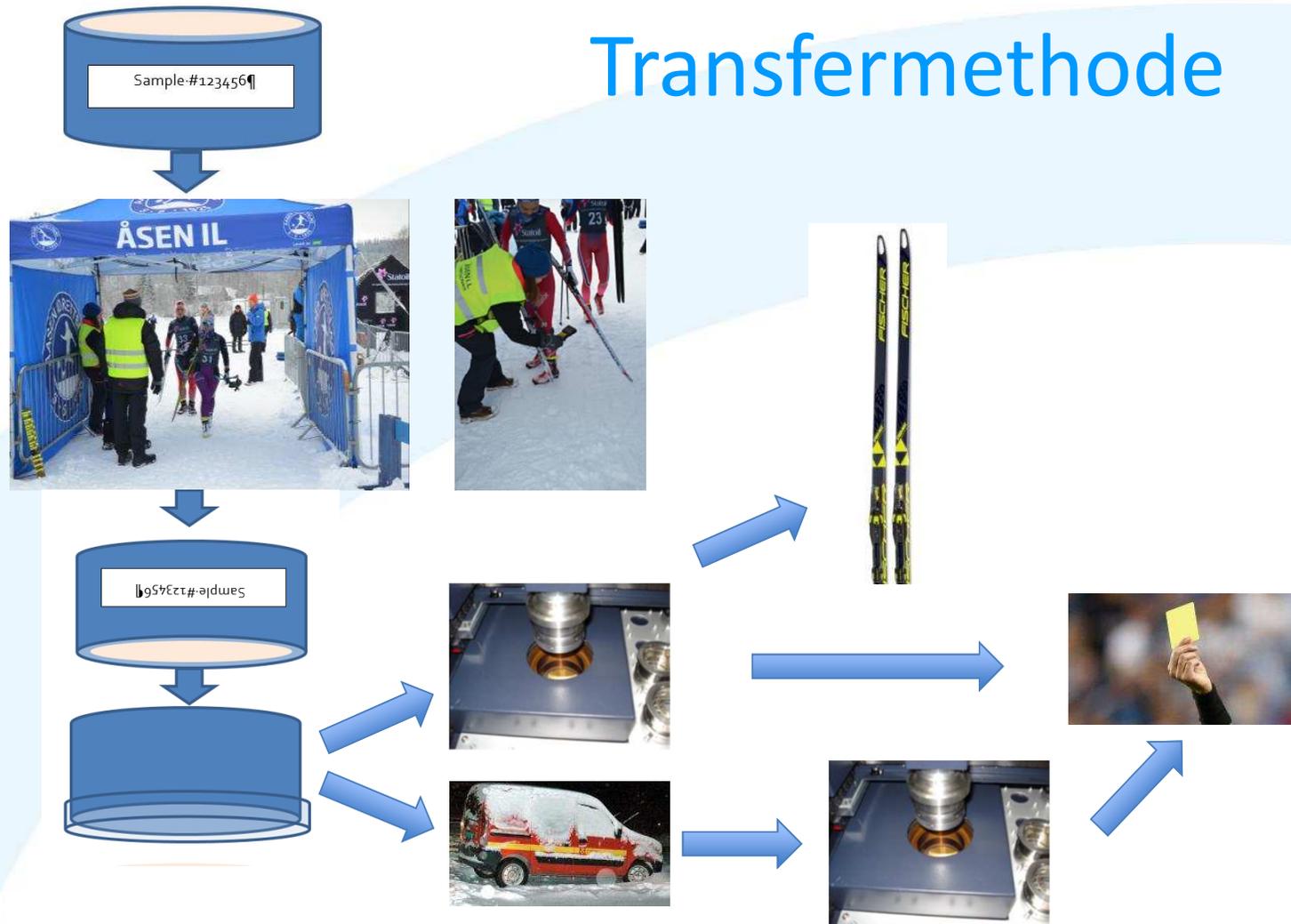
- Transfermethode für das (fluorierte?) Wachs
- Kleiner Teil der gewachsenen Oberfläche wird mit einem Klebeband abgenommen, Skis bleiben so für das Rennen nutzbar
- Klebeband wird mittels RFA unter Vakuum vermessen
- Entwicklung eines geeigneten (normierten) Samplingverfahrens



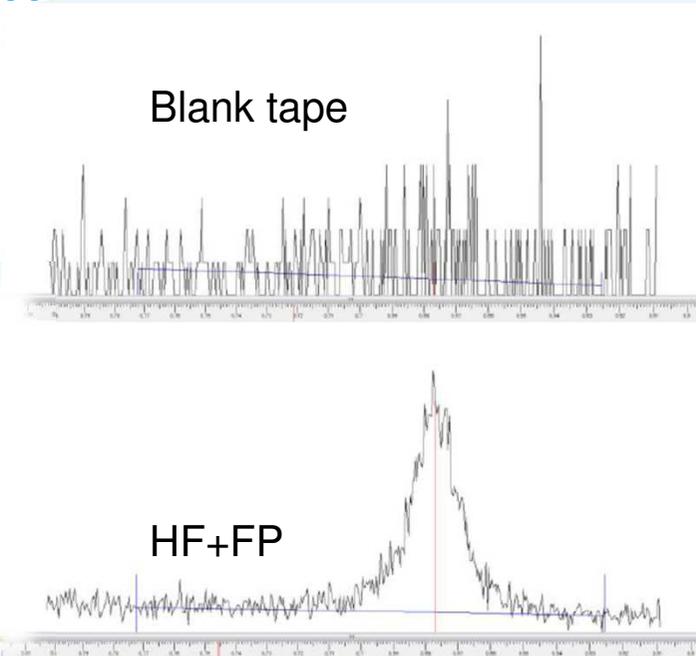
Ski **FT** 



Transfermethode



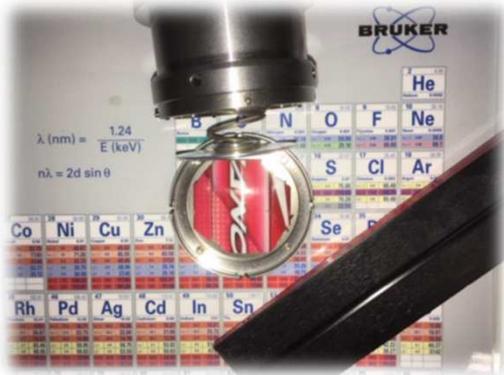
Transfertechnik im Detail



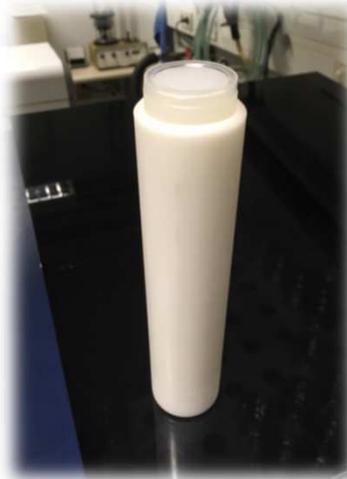
Die Transfermethode zeigt zwar geringere aber ausreichende Sensitivität, die teilweise (abhängig von den Schneebedingungen und der Rennstrecke) auch für Ski nach dem Rennen ausreicht.

→ **Weitere Feldtests und eine Methodvalidierung würden eine Routinekontrolle zur gültigen Fluorregulierung ermöglichen.**

Überblick Equipment und Herangehensweise zu SkiFT



Probenahme-Vorrichtung aus Polyamid zum Abschlagen der Prüflinge vom Ski...



Test am Ski, nicht zerstörungsfrei



...und die eingesetzten PP-Probenkoffer mit Schaumstoff für den Probentransport

Prototyp des Testers (noch mit Polystyroldeckel)

und die Finalversion mit PP-Kappe und Abreiβlasche an der Klebefolie

Prüfkörper

- Die ersten 200 Testkörper wurden von Nilu beauftragt und in Eigenleistung am IVV in Handarbeit selbst gebaut.
- Weitere Prüflinge sind in Kleinserie extern produziert worden
- Transportkoffer wurden angeschafft, sind aber noch nicht für alle Testkörper vorhanden und werden nach Bedarf nachbestellt
- Für die ersten Messungen sind die vorhandenen Prüfkörper bereits einsatzbereit → Momentan schon wieder im Einsatz in Skandinavien und USA



Zusammenfassung

Die damaligen Ergebnisse zeigen, dass die wellenlängendispersive RFA unter Vakuum oder Heliumspülung generell eine geeignete Methodik darstellt, um fluorhaltige Verbindungen in den Produkten zur Oberflächenbehandlung der Ski zu erfassen.

Es konnte auch festgestellt werden, dass niedrigere Anregungsbedingungen von nur 1kW ausreichend sind, um Fluor auf den Oberflächen eindeutig zu identifizieren. Die Direktmessung der Oberflächen zeigt dabei das beste Ergebnis.

Probleme:

- **Das Messverfahren ist auf Vakuum oder Heliumspülung angewiesen, Luft absorbiert das Fluorsignal zu stark.**
- **Bisher existiert kein RFA-Gerät, das die Möglichkeit besitzt, einen kompletten Ski in die Probenkammer einzuschleusen.**
- **Die Desktop-Geräte sind nicht ohne weiteres mobil einsetzbar (Strahlenschutz, Erschütterungen...)**
- **Verfügbare Handheld-RFA-Geräte sind nicht empfindlich genug (für gewöhnlich erst ab Mg zuverlässig)**

Vor- und Nachteile SkiFT

Vorteile

- Die Transfermethode (heute als SkiFT bezeichnet) benötigt keine technisch aufwändige Modifikation verfügbarer RFA-Geräte.
- Ski müssen nicht zerstört werden, Messung beim Rennen möglich.
- Die Proben können zu einem normalen Labor transportiert und dort gemessen werden.
- Alternativ ist eine Art "mobiles Labor" an den Rennveranstaltungenorten denkbar, für die sofortige Vor-Ort-Messung und einem Ergebnis innerhalb weniger Stunden. Allerdings sind hier oft strahlenschutzrechtliche Probleme ein Hindernis.

Nachteile

- Intensitätsprobleme durch geringere Fluormenge auf dem Klebeband
- Gerichtsverwertbare Standardisierung und Validierung dieses oder eines entsprechenden Verfahrens notwendig

Schlussfolgerungen

- Die WD-RFA erlaubt eine richtige und sichere Identifizierung von Skiern, die mit fluorierten Skiwachsen präpariert wurden.
- Dabei ist die Signalintensität direkt abhängig vom Fluorgehalt der Oberfläche.
- Aktuell ist die von uns entwickelte Transfermethode die einzige uns bekannte Methode, die in der Praxis bereits genutzt wird und damit weitgehend einsatzreif ist.
- Seit zwei Jahren besteht erfolgreicher Kontakt zur US Ski and Snowboard Association und natürlich zur NILU, auch für diese Saison sind wieder Messungen geplant.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



Dipl.-Ing. (FH) Dominik Fiedler

Produktsicherheit und Analytik

Telefon +49 8161 491-755
dominik.fiedler@ivv.fraunhofer.de

www.ivv.fraunhofer.de