

Untersuchungen zur Bestimmung des pH-Wertes von Zigarettenrauch

Autor(en): **Artho, A.J. / Grob, K.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **57 (1966)**

Heft 5

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983121>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Für die sorgfältige Überprüfung der Methode sind wir Herrn *Ismail* vom Eidg. Gesundheitsamt Bern besonderen Dank schuldig.

Zusammenfassung

Eine einfache Methode zur orientierenden Schnellbestimmung und auch zur quantitativen Erfassung von Eisen in Mehlproben wird beschrieben. Das organische Material wird mit Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure mineralisiert und das Eisen nach Pufferung mit Acetat als Bathophenanthrolin-disulfonatkomplex photometriert.

Résumé

On décrit une méthode simple pour le dosage rapide, soit à titre d'orientation, soit quantitativement, du fer dans la farine. La matière organique est détruite par l'eau oxygénée/acide sulfurique et, après tamponnage à l'acétate, le fer est dosé par photométrie, sous forme de son complexe avec le disulfonate de la bathophénanthroline.

Summary

Description of a simple and rapid method for the photometric determination of iron — as complex with bathophenanthroline disulfonate — in flour. Destruction of the organic matter by means of H_2O_2/H_2SO_4 .

Literatur

1. *Ramsay W. N. M.*: *Advances Clin. Chem.* **1**, 1 (1958).
2. *Landers J. W. und Zak B.*: *Amer. J. Clin. Path.* **29**, 590 (1958).
3. *Sanford R.*: *J. Clin. Path., London* **16**, 174 (1963).
4. *Lauber K.*: *Z. Klin. Chem.* **3**, 96 (1965).

Untersuchungen zur Bestimmung des pH-Wertes von Zigarettenrauch*

*A. J. Artho und K. Grob, F. J. Burrus & Cie., Boncourt, und
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich*

Die vorliegende Arbeit ergänzt und erweitert eine kürzlich erschienene Publikation zum gleichen Thema (1).

Ein pH-Wert kann dem Zigarettenrauch selber wegen seiner heterogenen Zusammensetzung nicht direkt zugeordnet, sondern nur in einem homogenen Medium beobachtet werden, das mit dem Rauch in Kontakt und, im Idealfall, in einen Gleichgewichtszustand tritt. Da ein solcher pH-Wert von der Natur dieses Mediums wie auch von den mancherlei Bedingungen des Kontaktes abhängt, unterliegt er dem Einfluß einer großen Zahl Variablen und kann darum kaum

* Auszugsweise vorgetragen am VIII. Tabak-Kolloquium in Bremen, Mai 1966.

auf Grund logischer Herleitung definiert werden. Wenn er seinen maximalen praktischen Aussagewert erreichen soll, muß er in einer Weise gemessen werden, die auf folgende Anforderungen Rücksicht nimmt:

1. Möglichst große Annäherung an die Verhältnisse beim natürlichen Rauchen.
2. Möglichst vollständige Ausschaltung von Sekundäreinflüssen.
3. Möglichst gute Reproduzierbarkeit.

Grundlegendes zur möglichen Erfüllung dieser Forderungen wurde bereits früher diskutiert (1, 2). Zur weiteren Optimalisierung der Punkte 2 und 3 haben wir einige Untersuchungen vorgenommen, deren Ergebnisse hier vorgelegt werden.

1. Einfluß von Hilfsstoffen auf den pH-Wert

Wir prüften den Einfluß verschiedener bei der Messung benützter Hilfsstoffe nicht direkt an Rauchlösungen — die bekanntlich höchst labil sind — sondern an Pufferlösungen von ähnlicher Pufferkapazität wie Rauchlösungen, die nach der früher (1) beschriebenen Methode gewonnen wurden.

Folgende zwei Pufferlösungen haben sich gut bewährt:

A. Acetat-Puffer; N/4000

pH-Wert 4,6

pH-Senkung bei Zugabe von 1 ml N/100 HCl zu 50 ml Lösung:

0,52 Einheiten

pH-Erhöhung bei Zugabe von 1 ml N/100 NaOH zu 50 ml Lösung:

0,65 Einheiten

B. Phosphat-Puffer; N/4000

pH-Wert 7,2

pH-Senkung bei Zugabe von 1 ml N/100 HCl zu 50 ml Lösung:

0,75 Einheiten

pH-Erhöhung bei Zugabe von 1 ml N/100 NaOH zu 50 ml Lösung:

0,76 Einheiten

Nach (1) hergestellte Rauchlösungen zeigten auf die gleichen Säure- beziehungsweise Basenzusätze hin ähnliche pH-Verschiebungen.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, bewirken alle geprüften Zugaben leichte Veränderungen des pH-Wertes der Pufferlösung, ohne jedoch bei den verwendeten Mengen die Messung prinzipiell in Frage zu stellen.

In einer anderen Meßreihe mit Pufferlösungen, deren pH-Werte 4,0, 6,6 beziehungsweise 8,4 betragen, wurden 30 Minuten nach Zugabe eines Cambridge-Filters zu 50 ml Lösung folgende Werte gemessen: 4,3, 6,7, 8,4.

Im sauren Bereich besteht zwischen dem Einfluß des Cambridge-Filters und der Watte kein wesentlicher Unterschied; im oberen Bereich hingegen wird der pH-Wert durch die Watte leicht gesenkt. Tatsächlich zeigt sich bei vergleichenden Messungen am Rauch, daß die Ergebnisse bei Verwendung des Cambridge-Filters gegenüber Watte im unteren pH-Bereich gut übereinstimmen, bei einem pH-Wert oberhalb etwa 6 jedoch mit der Watte tiefere Werte erhalten werden.

2. Einfluß von Netzmitteln auf die Einstellung des Gleichgewichtes

Die Benetzung des vorwiegend wasserabstoßenden Rauchniederschlag kann dadurch verbessert werden, daß das beladene Cambridge-Filter mit einem Lösungsmittel getränkt wird, das sowohl fett- wie wasserlöslich ist. Schon in unseren ersten Versuchen konnten wir feststellen, daß zu diesem Zwecke höchstens sehr reine, nicht-ionogene Netzmittel geeignet wären, welche selber noch keine nennenswerten pH-Verschiebungen verursachen. (Siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 Einfluß von Hilfsstoffen auf den pH-Wert

	pH-Wert (nach 30 Min. Kontaktdauer)	
	A	B
1. Reine Pufferlösung	4,6	7,2
2. 0,5 g Watte in 50 ml Pufferlösung	4,78	7,18
3. 1 Cambridge-Filter in 50 ml Pufferlösung	4,85	7,27
4. 5 ml Tergitol NPX (2% wäss. Lösung) in 50 ml Pufferlösung	4,67	7,18
5. Wie 4) aber + 1 Cambridge-Filter	4,73	7,22
6. 5 ml Triton X-305 (2% wäss. Lösung) in 50 ml Pufferlösung	4,68	7,18
7. Wie 6) aber + 1 Cambridge-Filter	4,70	7,21

Tabelle 2 Einfluß von Netzmitteln

	pH-Wert der Rauchlösung Zigarette A Zigarette B (Blend) (Dunkler Typ)	
	1. Cambridge-Filter + 50 ml H ₂ O	5,81
2. Cambridge-Filter + 5 ml Tergitol NPX (2% wäss. Lösung) + 45 ml H ₂ O	5,84	7,28
3. Cambridge-Filter + 5 ml Triton X-305 (2% wäss. Lösung) + 45 ml H ₂ O	5,88	7,24

Mittelwerte aus je 2 Bestimmungen.

Dauer des Kontaktes zwischen dem mit Rauchkondensat beladenen Cambridge-Filter und der Meßlösung: 30 Minuten.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit Tergitol NPX und Triton X-305 (beides Alkylarylpolyoxyäthylen-Produkte) im Vergleich zur Lösung in reinem Wasser dargestellt. Es zeigt sich, daß die Meßwerte nach 30 Minuten Dauer des Kontaktes zwischen Rauchniederschlag und Meßlösung bei Verwendung der erwähnten Netzmittel gegenüber reinem Wasser praktisch nicht verändert sind. Die leichten pH-Verschiebungen sind vermutlich auf die schwach alkoholische Funktion der Netzmittel zurückzuführen und halten sich im glei-

chen Rahmen wie jene, die durch die gleichen Zusätze zu reinen Pufferlösungen (Tabelle 1) bewirkt werden.

Eine verstärkte Extraktionswirkung unter dem Einfluß des Netzmittels müßte zu einer höheren Pufferkapazität der Rauchlösung führen, welche auch die Reproduzierbarkeit der Messungen steigern würde. Wir konnten jedoch keinen der beiden Effekte beobachten. In einer anderen Meßreihe mit Dehydrophen D wurde ebenfalls festgestellt, daß kein Vorteil für die Messung gewonnen werden kann.

3. Einfluß der Dauer des Kontaktes zwischen dem beladenen Cambridge-Filter und der Meßlösung

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse einer Meßreihe mit 3 verschiedenen Cigarettentypen zusammengefaßt. Anfänglich beobachtet man ein leichtes Ansteigen der Meßwerte; bei längerer Dauer des Kontaktes stellt man dann ein langsames Absinken fest. Die gleiche Tendenz konnte in einer anderen Versuchsreihe mit bis zu 20 Stunden Kontaktdauer festgestellt werden.

Der Gang der Werte scheint einer festen Gesetzmäßigkeit zu folgen, deren Wurzeln jedoch nur in höchst spekulativer Weise diskutiert werden könnten. Die Pufferungskapazität der Meßlösung wird mit zunehmender Dauer des Kontaktes gesteigert. Für praktische Bedürfnisse ist die Reproduzierbarkeit der Messungen nach etwa 20 Minuten Kontaktdauer befriedigend gewährleistet.

Tabelle 3 Einfluß der Kontaktdauer

Kontaktdauer	pH-Wert der Rauchlösung		
	Zigarette A (Blend)	Zigarette B (Maryland-Typ)	Zigarette C (Dunkler Typ)
2 Minuten	5,62	6,18	7,24
5 Minuten	5,74	6,29	7,39
10 Minuten	5,72	6,37	7,40
20 Minuten	5,78	6,21	7,39
60 Minuten	5,80	6,24	7,36

4. Einfluß der Anzahl Zigaretten pro Bestimmung

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, sinkt der gemessene pH-Wert mit zunehmender Zigarettenzahl vorerst beträchtlich. Auch hier bieten sich verschiedene theoretische Deutungen an, unter welchen eine seriöse Wahl schwer zu treffen sein dürfte. Reproduzierbare Messungen sind kaum mit weniger als 3 Zigaretten pro Test zu erzielen. Das Optimum liegt nach unseren Erfahrungen für praktische Verhältnisse bei 4 Zigaretten.

Vergleichende Versuche mit verschiedenen Mischungstypen haben ergeben, daß die Messungen weniger zuverlässig ausfallen, wenn anstelle einer konstanten Zigarettenzahl (4 Zigaretten) eine konstante Anzahl Rauchzüge (36 Rauchzüge)

als Bezugsbasis für die Bestimmung gewählt wird. Infolge der variablen Stummellänge bei der letzten der abgerauchten Zigaretten wird nämlich der Meßwert mehr oder weniger stark verändert, wie im folgenden Abschnitt noch näher gezeigt wird.

Tabelle 4 Einfluß der Zigarettenzahl

Anzahl Zigaretten	Zigarette A (Blend)	pH-Wert der Rauchlösung		
		Zigarette B (Maryland-Typ)	Zigarette C (Dunkler Typ)	Zigarette D (Dunkler Typ)
1	—	6,65	—	7,80
2	6,17	6,50	7,44	7,71
3	5,78	6,21	7,39	7,55
4	5,76	6,31	7,23	7,40
5	5,59	6,14	7,25	7,41

Dauer des Kontaktes zwischen Cambridge-Filter und Meßlösung: 20 Minuten.

5. Der pH-Wert des Rauches in Abhängigkeit von der Stummellänge

Bei drei verschiedenen Zigarettentypen haben wir den Einfluß der Stummellänge auf den pH-Wert der Rauchlösung geprüft. Die Ergebnisse sind zusammengefaßt in Tabelle 5. Um trotz unterschiedlicher Stummellängen die verrauchte Tabakmenge beziehungsweise die Gesamtzahl der Rauchzüge pro Messung innerhalb eines Mischungstyps möglichst ähnlich zu halten, haben wir eine Ausgangslänge von 85 mm gewählt und die Stummellängen so festgesetzt, daß eine Kompensation durch Veränderung der Zigarettenzahl möglich war.

Wir stellen fest, daß im sauren Bereich mit kürzerer Stummellänge das pH sinkt. Bei einem pH-Wert um 6 besteht praktisch kein Einfluß der Stummellänge, hingegen tritt im oberen Bereich deutlich eine Erhöhung mit der Verkürzung des Stummels ein.

Tabelle 5 Einfluß der Stummellänge auf den pH-Wert der Rauchlösung

Zigarettenlänge: 85 mm
Durchschnittswerte aus 4 Einzelmessungen

Stummellänge	Anzahl Zigaretten pro Messung	Zigarette A (Blend)		Zigarette B (Maryland-Typ)		Zigarette C (Dunkler Typ)	
		R.-Z.*	pH-Wert	R.-Z.*	pH-Wert	R.-Z.*	pH-Wert
40 mm	5	45	5,18	44	5,91	46	6,79
25 mm	4	49	5,14	46	5,95	48	6,96
10 mm	3	46	5,11	45	5,95	47	7,29

* R.-Z: Gesamtzahl der Rauchzüge pro Messung.

Je länger der Stummel ist, desto mehr wird der pH-Wert des Rauches dahingehend beeinflusst, daß eine Angleichung an den pH-Wert des Tabaks (A: 5,2; B: 5,5 und C: 5,7) stattfindet. Je kürzer hingegen der Tabakstummel ist, umso «typischer» kommt das Rauch-pH zum Ausdruck.

6. Der pH-Wert des Rauches in Abhängigkeit von der Art des Mundstückes

Dieser Einfluß wurde wiederum an drei verschiedenen Mischungstypen geprüft. Die Gesamtlänge der Zigaretten mit Mundstück betrug bei den Typen A und B 83 mm, beim Typ C 90 mm. Die Länge des Mundstückes betrug in allen Fällen 20 mm, die Stummellänge 28 mm.

Bei allen Mischungstypen beobachtet man eine leichte Erhöhung des pH-Wertes durch das Papierfilter (Tabelle 6). Das Acetatfilter bewirkt eine deutliche Erhöhung, welche auf die bekannte bevorzugte Retention saurer Rauchkomponenten durch Celluloseacetat zurückzuführen sein dürfte.

Tabelle 6 Einfluß des Mundstückes auf den pH-Wert der Rauchlösung

Durchschnittswerte aus je 4 Messungen
4 Zigaretten pro Einzelmessung

Mundstück	Stummel	Zigarette A (Blend)		Zigarette B (Maryland-Typ)		Zigarette C (Dunkler Typ)	
		R.-Z.*	pH-Wert	R.-Z.*	pH-Wert	R.-Z.*	pH-Wert
Tabakstrang	28 mm Tabak	44	5,30	43	5,98	47	6,90
Papierfilter	8 mm Tabak + 20 mm Filter	44	5,41	43	6,00	49	7,14
Acetatfilter	8 mm Tabak + 20 mm Filter	43	5,75	43	6,26	49	7,26
Glasrohr**	8 mm Tabak + 20 mm Glasrohr	44	5,12	43	5,90	49	7,42

* R.-Z.: Gesamtzahl der Rauchzüge pro Messung

** Innendurchmesser = Zigarettdurchmesser

Die drei in Tabelle 6 dargestellten Zigarettentypen, namentlich B und C, sind in ihrer Mischungszusammensetzung ähnlich wie jene in Tabelle 5 (Tabak-pH Typ A: 5,4; B: 5,5 und C: 5,7). Die Zigaretten unterscheiden sich allerdings in Bezug auf ihr Gewicht und ihre Länge. Vergleicht man nun die Werte der ersten Zeile von Tabelle 6 (28 mm Tabakstummel) mit jenen der zweiten Zeile von Tabelle 5 (25 mm Tabakstummel), so beobachtet man eine gute Übereinstimmung. Ferner stellt man fest, daß die Werte der letzten Zeile von Tabelle 6 (20 mm Glasrohr-Mundstück + 8 mm Tabakstummel) sehr nahe bei jenen der letzten Zeile von Tabelle 5 (10 mm Tabakstummel) liegen. Der starke Einfluß der Stummellänge, wie er weiter oben besprochen wurde, bestätigt sich also in sehr charakteristischer Weise.

7. Reproduzierbarkeit

Wie aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen hervorgeht, ist eine gute Reproduzierbarkeit der Messung nur dann gewährleistet, wenn die verschiedenen Sekundäreinflüsse möglichst unter Kontrolle gebracht werden. Für Routinemessungen halten wir folgende Versuchsbedingungen ein:

- Abrauchen von 4 Zigaretten pro Messung
Abrauchbedingungen: Pro Minute ein Rauchzug von 35 ml
Zugdauer 2 Sekunden
Relative Luftfeuchtigkeit: 60 %
Temperatur: 20 ° C
Auffangen des Rauchkondensates auf «Cambridge»-Filter.
Wichtig: Es dürfen keine Leerzüge durch das mit Kondensat belegte Cambridge-Filter durchgesaugt werden.
- Sofort nach Beendigung des Abrauchens das beladene Cambridge-Filter in Erlenmeyerkolben geben, 40 ml entsalztes und gekochtes Wasser zugeben, mit Schliffstopfen verschließen, leicht schwenken.
- Nach 10 Minuten, sowie nach 20 Minuten nochmals schwenken.
- Cambridge-Filter entfernen und pH-Wert der Lösung elektrometrisch messen.

Mit den durch die logarithmische Natur der pH-Skala diktierten Vorbehalten sei erwähnt, daß wir in der routinemäßigen Anwendung dieses Meßverfahrens über einen längeren Zeitraum bei Mehrfach-Bestimmungen eine Standardabweichung von meistens weniger als 0,03 pH-Einheiten feststellen konnten.

Herrn *A. Cossy* sowie *Frl. M.-T. Wicht* und *Frl. E. Saner* danken wir für ihre gewissenhafte Mitarbeit.

Zusammenfassung

Die Probleme der Messung eines pH-Wertes von Zigarettenrauch liegen in der Wahl der sehr variablen Bedingungen, unter welchen eine wässrige Rauchlösung gewonnen werden kann. Im Bestreben, die Reproduzierbarkeit der Werte zu steigern und Sekundäreinflüsse weitgehend auszuschalten, wurden Natur und Ausmaß von veränderlichen Versuchsbedingungen wie Wahl der Hilfsstoffe, Dauer der Extraktion des Rauchkondensates, Anzahl verrauchter Zigaretten, Stummellänge, sowie Art des Mundstückes untersucht. Die Ergebnisse führen zu Vorschlägen für die Wahl optimaler Bedingungen.

Résumé

Les problèmes de la détermination du pH de la fumée de cigarettes résident dans le fait qu'une solution aqueuse de la fumée peut être obtenue sous des conditions très variables. Dans le but d'exclure dans une large mesure les influences secondaires et d'améliorer la reproductibilité, nous avons étudié la nature et l'importance de différents facteurs, tels que les matières auxiliaires utilisées, la durée de l'extraction du condensat de la fumée, le nombre de cigarettes fumées, la longueur du mégot et le matériel dont il est composé. Les résultats permettent de proposer des conditions optimales pour la mesure.

Summary

The problems of determining the pH of cigarette smoke reside in the fact that an aqueous smoke solution can be obtained under a wide range of conditions. In order to exclude to a large extent the influence of secondary factors and to improve the reproducibility, we have studied the nature and the importance of different variables such as the auxiliary materials used, the duration of the extraction of the smoke condensate, the number of cigarettes smoked, the butt length, and the material composing the tip. The results permit to propose optimum operating conditions.

Literatur

Artho A. J. und Grob K.: Diese Mitt. **56**, 270 (1965).

Grob K.: Beiträge zur Tabakforschung, Heft 3, 97 (Aug. 1961).

Identification des colorants des rouges à lèvres par chromatographie sur couche mince

par *J. Deshusses* et *P. Desbaumes*

Laboratoire cantonal de Chimie — Section de toxicologie industrielle et
d'analyse de l'air — Genève

Dans un mémoire précédent, nous avons publié le méthode que nous utilisons pour identifier les colorants des rouges à lèvres, au moyen de la chromatographie sur papier.

La chromatographie sur couche mince que nous appliquons actuellement a l'avantage de permettre une meilleure séparation des colorants et plus rapidement que la chromatographie sur papier.

Extraction des colorants

Introduire dans une petite éprouvette à paroi épaisse, utilisée pour la centrifugation (hauteur: 10 cm; ϕ 13 mm) 0,1 à 0,2 g au plus de rouge à lèvres. Verser dans l'éprouvette 5 ml d'éther de pétrole, triturer le rouge à lèvres au moyen d'une baguette de verre, étendre la masse contre les parois de l'éprouvette pour faciliter la dissolution des matières grasses dans le solvant. Centrifuger, décanter le solvant dans une capsule de porcelaine, répéter 3 fois l'opération.

Reprendre le résidu insoluble dans de l'éther de pétrole avec 1 ml d'éthanol à 96°, centrifuger, chromatographier la solution alcoolique. Les pigments restent insolubles dans l'alcool.