

Methoden zur Untersuchung von Papier, Karton und Pappe für Lebensmittelverpackungen und sonstige Bedarfsgegenstände

5. Bestimmung von Einzelsubstanzen

5.27 Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA)

1. Allgemeine Angaben

Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: 3-Hexadecenyl-dihydrofuran-2,5-dion

Chemische Bezeichnung: 3-Alkenyl-dihydrofuran-2,5-dion

Bei der Alkenylkette handelt es sich um eine Mischung von C 16-22

Ordnungsnummer in der Empfehlung XXXVI: B I 20, Leimstoffe

Stand: April 1989

Analytisches Messprinzip: Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor

Bearbeiter: Ralph Derra*

* ISEGA Forschungs- und Untersuchungsgesellschaft, Zeppelinstraße 3, 8750 Aschaffenburg

2. Grundlagen des Verfahrens

Das Papier wird mit methanolischer Natronlauge extrahiert. Die entstehenden Carbonsäuresalze werden in die Methylester übergeführt und gaschromatographisch bestimmt.

3. Chemikalien und Lösungen

Es sind ausschließlich Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ und bidestilliertes Wasser oder Wasser gleichen Reinheitsgrades zu verwenden.

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
methanolische Natronlauge	c = 0,5 mol/l	NaOH 2 g Natriumhydroxid werden in 100 ml Methanol gelöst
Bortrifluorid-Methanol-Komplex	12%ige Lösung in Methanol	CH ₂ O · BF ₃
n-Heptan	k. A.	C ₇ H ₁₆
Methanol	k. A.	CH ₃ OH
Natriumsulfat	k. A.	Na ₂ SO ₄ entwässert
Natriumchlorid	k. A.	Na Cl-Lösung, gesättigt
Alkenylbernsteinsäureanhydrid	ca. 98%ig	als Mischung aus 46% C 16, 31% 18 und 21% C 20. Der Gehalt an weiteren C-Ketten beträgt ca. 2%. Gehaltsbestimmung gegen Palmitin- oder Stearinsäure als internen

Tabelle 1 Chemikalien und Lösungen**4. Geräte**

- 4.1 Gaschromatographiegerät mit Flammenionisationsdetektor (FID) und Auswertegerät
- 4.2 Trennkapillare ($l = 25 \text{ m}$, $d_1 = 0,32 \text{ mm}$), stationäre Phase Silicon SE 54 oder Trennkapillare mit vergleichbarer Polarität
- 4.3 Mikroliterspritze, 2μ
- 4.4 Analysenwaage, DIN 8120, Teil 1 und 3
- 4.5 Rundkolben mit Kegelschliffhülse, 50 ml, 250 ml, DIN 12348
- 4.6 Messkolben mit Kegelschliffhülse und Stopfen, 5 ml, DIN 12664
- 4.7 Rotationsverdampfer

5. Probennahme und Probenvorbereitung (bei Papiermustern)

5.1 Probenahme

Die Probenahme ist im Prüfbericht (11) zu beschreiben. Damit keine Veränderung der Probe bis zur Durchführung der Prüfung eintritt, ist die Probe in Aluminiumfolie einzuschlagen.

5.2 Probenvorbereitung

Die Probe wird in Schnitzel von ca. $2,0 \times 2,0 \text{ cm}$ zerschnitten. Außerdem sind für die Bestimmung der flächenbezogenen Masse nach DIN ISO 536 und zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes nach DIN ISO 287 gesondert mengengerechte Anteile zu entnehmen.

6. Bestimmung der flächenbezogenen Masse nach DIN ISO 536**7. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes nach DIN ISO 287****8. Extraktion der Probe**

5 g Papier werden mit methanolischer Natronlauge (siehe Tabelle 1) überschichtet und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Extrakt über Glaswolle filtriert und mit einem Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt.

9. Durchführung

9.1 Aufstellung der Vergleichskurve

50 mg Alkenylbernsteinsäureanhydrid werden in 100 ml Methanol (siehe Tabelle 1) gelöst. 1 ml dieser Stammlösung wird auf 200 ml mit Methanol aufgefüllt. 1 ml, 2 ml, 10 ml, 20 ml und 40 ml dieser Lösung ($2,5 \mu\text{g}$, $5 \mu\text{g}$, $25 \mu\text{g}$, $50 \mu\text{g}$ und $100 \mu\text{g}$) werden weitgehend (nicht zur Trockne) eingengt und mit 4 bis 8 ml methanolischer Natronlauge (siehe Tabelle 1) unter Rückfluss erhitzt bis eine klare Lösung entstanden ist. Über den Rückflusskühler tropft man nun 5 ml der methanolischen Bortrifluorid-Lösung (siehe Tabelle 1) und kocht noch 2 bis 3 min. Man gibt von oben durch den Kühler 3 ml Heptan (siehe Tabelle 1) zu und hält die Lösung noch eine weitere Minute am Sieden. Zur Hydrolyse des überschüssigen Bortrifluorids versetzt man die Mischung nach dem Abkühlen

mit etwas gesättigter Natriumchlorid-Lösung (siehe Tabelle 1). Die Heptanphase wird abgetrennt und über Natriumsulfat (siehe Tabelle 1) filtriert. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit 1 ml Heptan gewaschen. Die beiden organischen Waschlösungen werden über Natriumsulfat filtriert. Die Filtrate werden in einem 5 ml Messkolben aufgefangen, wobei überschüssiges Heptan mit Stickstoff vorsichtig verdampft wird. 2 µl dieser Lösungen werden direkt in den Gaschromatographen gespritzt.

9.2 Bestimmung des Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Gehaltes

Der Rückstand aus Punkt 8 wird, wie die Vergleichslösungen, mit 4 bis 8 ml methanolischer Natronlauge unter Rückfluss erhitzt und analog Punkt 9.1 weiter bearbeitet.

9.3 Gaschromatographische Bedingungen

Temperaturen	Injektortemperatur: 250°C splitless Säulentemperatur: 90°C, mit 8°C/min. auf 250°C Detektortemperatur: 280°C
--------------	--

Gase	Stickstoff (Trägergas) Wasserstoff, Luft
------	---

Für die drei Hauptsubstanzen des Standards (siehe Tabelle 1) erhält man drei Peaks. Mit den Standardlösungen werden die Elutionszeiten bestimmt (ca. 20-25 min), Die Summe der Flächen der drei Hauptsubstanzen wird gegen die zugehörige Konzentration aufgetragen.

9.4 Bestimmung des Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Gehaltes (ASA)

Die nach 9.2 erhaltene Lösung wird in den Gaschromatographen injiziert. Die Peakflächen bei gleicher Retentionszeit werden summiert. Der ASA-Gehalt wird mittels der Vergleichskurve bestimmt.

10. Auswertung

Es sind Parallelbestimmungen von mindestens zwei Proben durchzuführen. Die einzelnen GC-Trennungen sind mindestens zweimal vorzunehmen.

Der Gehalt an Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) beträgt

a) bezogen auf die Trockenmasse der Probe in mg/kg:

$$G_{ASA1} = \frac{G_E \cdot 1000}{m_{Tr}}$$

b) bezogen auf die Flächenmasse der Probe in mg/m²:

$$G_{ASA2} = \frac{G_E \cdot m_A}{m_E}$$

Hierin bedeuten:

G_{ASA1} = Gehalt an ASA in mg/kg (ppm)

G_{ASA2} = Gehalt an ASA in mg/m²

G_E = Gehalt an ASA in mg in 5 ml Heptan

m_{Tr} = Einwaage der Probe in g, berechnet auf Trockenmasse

m_A = Flächenmasse der Probe in g/m^2

11. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf diese Vorschrift anzugeben:

Art und Bezeichnung der Probe
Beschreibung der Probenahme
Anzahl der Parallelbestimmungen
Feuchtigkeitsgehalt der Probe nach DIN ISO 287
Flächenbezogene Masse der Probe nach DIN ISO 536
Gehalt an Alkenylbernsteinsäureanhydrid
Einzelwerte und Mittelwert
Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift
Prüfdatum

12. Nachweisgrenze

0,2 mg ASA/kg Papier

13. Anmerkung:

Soll im wässrigen Extrakt Alkenylbernsteinsäureanhydrid bestimmt werden, wird wie folgt vorgegangen:

Der Wasserextrakt der Probe, hergestellt gemäß „Kunststoffe im Lebensmittelverkehr“ (B IV 4.3.1), wird mit methanolischer Natronlauge (siehe Tabelle 1) alkalisch gemacht und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Extrakt über Glaswolle filtriert und mit einem Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt. Dann wird, wie beschrieben, weiter verfahren.

14. Literatur

Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG, Methode 23.041 (EG)
Bestimmung des Erukasäuregehaltes, Beuth-Verlag GmbH, Berlin/Köln
Franck, R. †, Mühlischlegel, H., Kunststoffe im Lebensmittelverkehr, Band 3 (1988),
Carl Heymanns Verlag KG, Köln/Berlin/Bonn