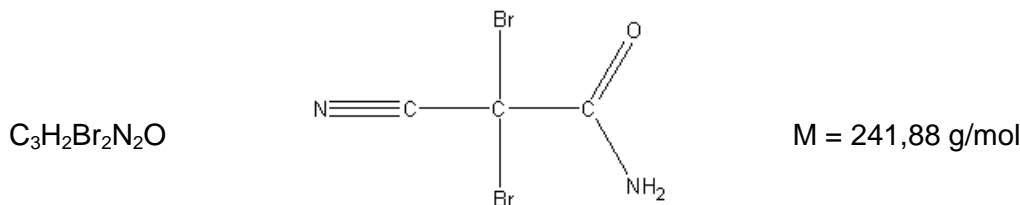


Methoden zur Untersuchung von Papier, Karton und Pappe für Lebensmittelverpackungen und sonstige Bedarfsgegenstände

5. Bestimmung von Einzelsubstanzen

5.16 2.2-Dibrom-3-nitril-propionamid

1. Allgemeine Angaben



Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: 2.2-Dibrom-3-nitril-propionamid (DBNPA)

Ordnungsnummer: B VII 16, Schleimbekämpfungsmittel

Stand: Juni 1982

Analytisches Messprinzip: Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

Bearbeiter: A. M. Helbling*

* Dow Chemical Europe SA, Technical Center, Bachtobelstraße 3, 8810 Horgen/Schweiz, Analytisches Departement.

2. Grundlagen des Verfahrens

Die Methode dient zur Bestimmung von 2.2-Dibrom-3-nitril-propionamid in Wasser im Bereich von 1 bis 5 mg/kg. Falls als Festkörper vorliegend, kann die zu untersuchende Probe einer Kaltextraktion mit Wasser unterworfen werden. Das DBNPA wird durch HPLC an einer Umkehrphase C 18 getrennt und mit einem UV-Detektor bestimmt.

3. Chemikalien und Lösungen

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

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
2.2-Dibrom-3-nitril-propionamid*	mind 95 %	k. A.
Methanol	k. A.	für Spektroskopie
tri-Ammoniumphosphat ($(NH_4)_3PO_4 \cdot 3 H_2O$)	k. A.	k. A.
ortho-Phosphorsäure (H_3PO_4)	$\rho = 1,71 \text{ g/ml}$	k. A.
Fließmittel:	k. A.	Methanol/Wasser (10:90 v/v), einge-

* Bezugsquelle: Dow Chemical Europe, CH-8810 Horgen/Schweiz

stellt auf pH 4,6 mit tri-Ammoniumphosphat. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt durch tropfenweise Zugabe von wässrigen Lösungen von tri-Ammoniumphosphat und/oder Phosphorsäure.

Tabelle 1 Chemikalien und Lösungen

4. Geräte

- 4.1 Isokratische HPLC-Apparatur
- 4.2 HPLC 50 µl Probenschleife- oder Drehventilinjektor
- 4.3 Analytische HPLC-Säule mit Umkehrphase C 18
- 4.4 Variabler UV-Detektor für HPLC mit Messmöglichkeit bei $\lambda = 210$ nm und hoher Empfindlichkeit (z.B. 0,01 AUFS)
- 4.5 Präzisionsspritzen, 100 µl (falls Drehventilinjektor)
- 4.6 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,0001 g
- 4.7 Erlenmeyerkolben mit Kegelschliffhülse und Stopfen, 500 ml, DIN 12387
- 4.8 Schüttelapparatur (falls Extraktion)
- 4.9 pH-Meter mit pH-Messelektrode
- 4.10 Messkolben mit Kegelschliffhülse und Stopfen, 1000 ml, 10 ml, DIN 12664
- 4.11 Microfilter, 10 µm Porengröße

5. Probenahme und Probenvorbereitung (bei Papiermustern)

5.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgt nach DIN 53101. 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 X 2,0 cm Kantenlänge zerschnitten. Außerdem sind für die Bestimmung der Flächenmasse nach DIN 53104 Teil 1 und zur Bestimmung des Trockengehaltes nach DIN 53103 gesondert mengengerechte Anteile zu entnehmen.

6. Bestimmung der Flächenmasse nach DIN 53104 Teil1

7. Bestimmung des Trockengehaltes nach DIN 53103

8. Kalt-Extraktion der Probe

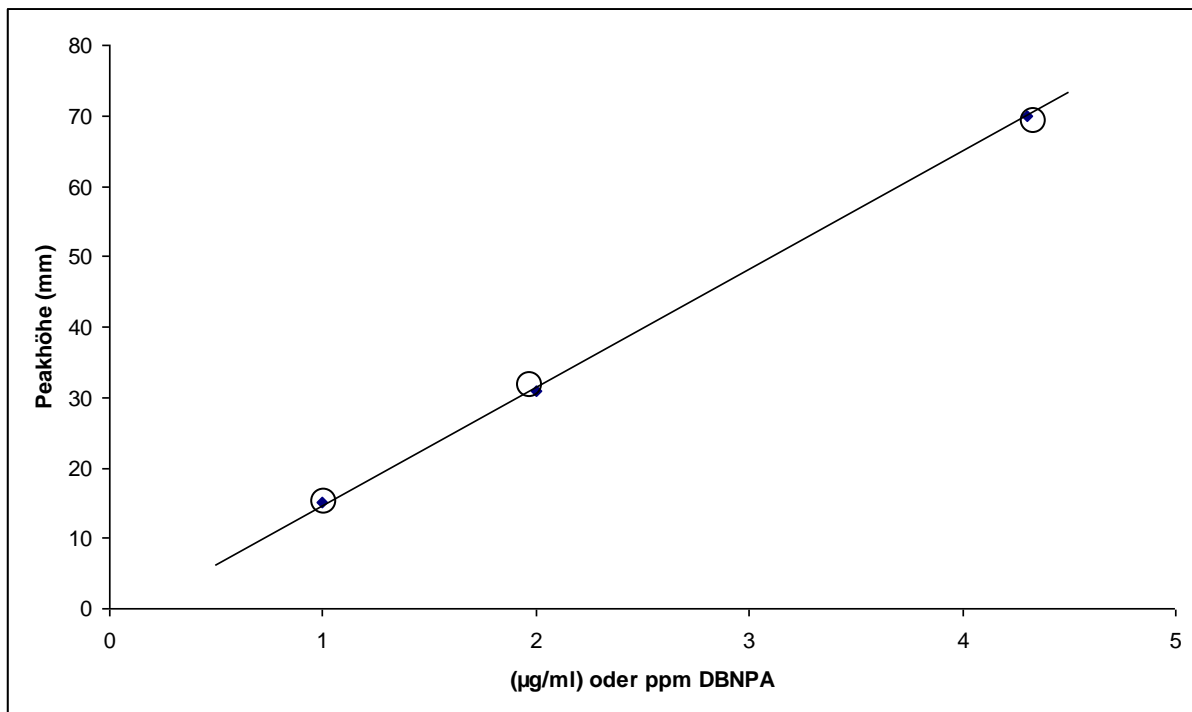
Von der zerschnittenen Probe werden etwa 50 g auf $\pm 0,001$ g genau gewogen und in einen Erlenmeyerkolben (4.7) gegeben. Nach Zugabe von genau 500 ml Wasser extrahiert man den Ansatz 3 Stunden unter Schütteln bei 20°C. Anschließend werden die Festkörper durch Microfiltration vom wässrigen Extrakt getrennt. Die Größe der Probeneinwaage sowie die Menge des Extraktionsmittels richten sich nach den Erwartungswerten an DBNPA.

9. Durchführung der DBNPA-Bestimmung

9.1 Aufstellen der Vergleichskurve

9.1.1 (10,0 ± 0,001) mg reines DBNPA werden in einen 1000 ml-Messkolben eingewogen, auf 1000 ml mit Methanol aufgefüllt und gut durchgemischt. Von dieser Lösung werden 4,0; 2,0; 1,0 und 0,5 ml in 10 ml-Messkolben pipettiert und mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt. Diese enthalten somit 4,2,1 und 0,5 mg/kg DBNPA.

9.1.2 Von diesen Lösungen werden jeweils 50 µl auf die Säule gegeben. Chromatographiert wird mit Fließmittel (siehe Tabelle 1), mit einer Säule von 50 cm Länge und 2,8 mm Durchmesser (oder 610 · 2 mm), aus Stahl oder Glas und dem Füllmaterial LiChrosorb® RP-18 (37-50 µm).
Fließgeschwindigkeit: 1,0 ml Eluens/min.



Figur 1: Linearitäts-Studie 2.2-Dibrom-3-nitril-propionarnid (DBNPA)

Detektion: UV-Absorption bei 210 nm mit 0,02 AUFS Empfindlichkeit.

Mit den Standardlösungen wird die genaue Elutionszeit bestimmt (ca. 5 Minuten). Die Höhen des jeweiligen Peaks werden ausgemessen und gegen die zugehörigen Konzentrationen aufgetragen, womit man die Vergleichskurve erhält (siehe Fig. 1).

9.2 Bestimmung des DBNPA-Gehaltes

Von dem nach 9.1 übergeführten wässrigen Extrakt werden ebenfalls 50 µl injiziert. Ein Peak bei gleicher Elutionszeit wie unter den Eichbedingungen zeigt die Anwesenheit von DBNPA an.

Die Peakhöhe wird ausgemessen und anhand der Vergleichskurve die Menge DBNPA in der wässrigen Lösung bestimmt.

$$G_{Wa} = \frac{\text{Peakhöher Probe (mm)}}{\text{Peakhöhe Standard}^{(mm)}} \cdot \text{mg/kg Standard}$$

Falls aus dem Papier Substanzen mit ähnlicher Elutionszeit extrahiert werden, können diese Störungen durch Variation des Wassergehaltes im Elutionsmittel umgangen werden. In diesem Fall muss die Vergleichskurve ebenfalls unter diesen Bedingungen erstellt werden.

10. Auswertung

Es sind Parallelbestimmungen von mindestens zwei Proben durchzuführen. Die einzelnen HPLC-Trennungen sind ebenfalls mindestens dreimal zu dosieren.

Der Gehalt an DBNPA beträgt

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

$$G_{DBNPA\ 1} = G_{Wa} \cdot \frac{V_{Wa}}{m_{Tr}}$$

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

$$G_{DBNPA\ 2} = G_{Wa} \cdot \frac{V_{Wa} \cdot m_A}{m_{Tr} \cdot 1000} = \frac{G_{DBNPA\ 1} \cdot m_A}{1000}$$

Hierin bedeuten:

G_{DBNPA1} = Gehalt DBNPA in der Probe in mg/kg (ppm)

G_{DBNPA2} = Gehalt an DBNPA in der Probe in mg/m²

G_{Wa} = Gehalt an DBNPA in wässriger Lösung aus Vergleichskurve in mg/kg (ppm)

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

V_{Wa} = Eingesetzte Menge Wasser in g zur Extraktion gemäß 8.1

m_A = Flächenmasse der Probe nach DIN 53104 Teil 1 in g/m²

11. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf diese Vorschrift anzugeben:

Art und Bezeichnung der Probe

Anzahl der Parallelbestimmungen

Trockengehalt der Probe nach DIN 53103

Flächenmasse der Probe in g/m² nach DIN 53104 Teil I

Gehalt an DBNPA in mg/kg bzw. mg/m- nach Abschnitt 10a oder 10b

Einzelwerte und Mittelwert

Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift

Prüfdatum

12. Nachweisgrenze und Genauigkeit

12.1 Die Nachweisgrenze, definiert als dreimal die Höhe der zufälligen Rauschsignale, beträgt nach obiger Methode 1 mg/kg DBNPA im Wasser.

12.2 Die mit obiger Methode ermittelten Werte zeigen für die unter Abs. 9 beschriebenen

Durchführungen eine relative Standardabweichung von 5,58% bei 1 mg/kg DBNPA. Demnach sollte jede Einzelbestimmung mit 95prozentiger Wahrscheinlichkeit nicht mehr als $\pm 11,2\%$ vom Mittelwert abweichen.

13. Anmerkung

Da Papiere, Kartons und Pappen in der Zusammensetzung variieren können, ist diese Analysenmethode für jede Papierqualität neu zu überprüfen.

14. Literatur

Technical Handbook for DBNPA 2,2-Dibromo-3-Nitrilopropionamide, Dow Test Method, ML-AM-78-22, Date: 5-11-78