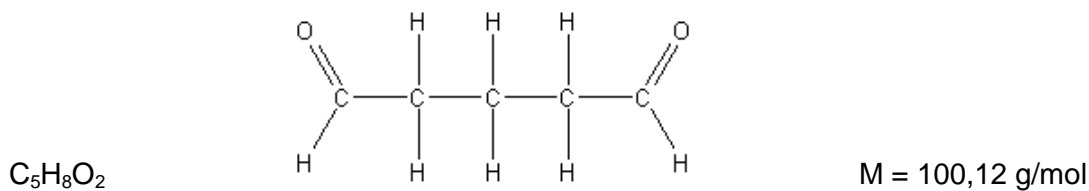


Methoden zur Untersuchung von Papier, Karton und Pappe für Lebensmittelverpackungen und sonstige Bedarfsgegenstände

5. Bestimmung von Einzelsubstanzen

5.18 Glutardialdehyd (Pentandial)

1. Allgemeine Angaben



Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: Glutardialdehyd

Ordnungsnummer in der Empfehlung XXXVI: BVII ... , Schleimbekämpfungsmittel

Stand: Dezember 1987

Analytisches Messprinzip: Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV- Detektion

Bearbeiter: P. Mladenovic*

Beratung durch: UNION CARBIDE COPORATION, Specialty Chemicals Division,
P.O. Box 670, Bound Brook, New Jersey 08805, USA

* RCC Umweltchemie AG, CH-4455 Itingen

2. Grundlagen des Verfahrens

Glutardialdehyd wird mit Kaltwasser aus dem Untersuchungsgut extrahiert. Ein Aliquot des Extraktes wird mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung umgesetzt. Glutardialdehyd wird dabei ins 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Derivat überführt. Das Derivat wird mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird durch HPLC an einer mittelpolaren chemisch gebundenen Nitrilphase getrennt und mit einem UV-Detektor das Derivat quantifiziert.

3. Chemikalien und Lösungen

Es sind ausschließlich Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Chromatographie“ bzw. „zur Rückstandsanalyse“ und destilliertes Wasser oder Wasser gleicher Reinheit zu verwenden.

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
Hydroxylammoniumchlorid	k. A.	((NH ₃ OH) Cl)
Triethanolamin	k. A.	(Tris-(2-hydroxyethyl)amin N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃)
Schwefelsäure	c= 0,25 mol/l	k. A.

2-Propanol	k. A.	(CH ₃ CH(OH)CH ₃)
0,5 molare Hydroxylammoniumchlorid-Lösung	k. A.	35 g Hydroxylammoniumchlorid werden mit 150 ml Wasser in einem 1000 ml-Messkolben gelöst und mit 2-Propanol auf 1000 ml aufgefüllt.
0,5 ml molare Triethanolamin-Lösung	k. A.	74 g Triethanolamin werden in einen 1000 ml-Meßkolben gegeben, es wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.
Gebrauchslösung:	k. A.	Hydroxylammoniumchlorid-Lösung wird mit Triethanolamin-Lösung auf den pH-Wert 3,6 ± 0,02 eingestellt. Diese Lösung muß innerhalb 1 h nach der Herstellung verwendet werden (pro Bestimmung werden etwa 65 ml benötigt).
Dichlormethan	k. A.	(CH ₂ Cl ₂)
Methanol	k. A.	(CH ₃ OH)
n-Hexan	k. A.	(CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃)
Salzsäure	c= 1 mol/l	k. A.
2,4-Dinitrophenylhydrazin	k. A.	(2,4-DNPH)
1 2,4-DNPH-Lösung:	k. A.	((NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ NHNH ₂) 1 g 2,4-DNPH wird in einem 125 ml Erlenmeyerkolben mit 12 ml 2-Propanol gemischt. Man gibt 100 ml Salzsäure (2.2.9) zu und rührt während 15 min. Anschließend wird filtriert.
Standardsubstanz:	k. A.	Glutardialdehyd, 50% in Wasser, standardisiert

Tabelle 1 Chemikalien und Lösungen

4. Geräte

- 4.1 Isokratische HPLC-Apparatur
- 4.2 HPLC-Dosierventil mit 100 µl-Schleife
- 4.3 Variabler UV-Detektor für die HPLC mit Messmöglichkeit bei 350 nm
- 4.4 Integrator für Detektor
- 4.5 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,0001 g
- 4.6 Trichter, d₁ = 6 cm², DIN 12445
- 4.7 Rundfilter 2c, DIN 53135
- 4.8 Reagenzglas, 10 ml mit Schliff NS 14/23 und Glasschliffstopfen
- 4.9 Erlenmeyerkolben, 125 ml, 1000 ml, DIN 12385
- 4.10 Erlenmeyerkolben mit Kegelschliffhülse und Stopfen, 500 ml, DIN 12387
- 4.11 Messkolben, 1000 ml, DIN 12664

4.12 Gerät zur potentiometrischen Titration

4.13 Glaswolle

5. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Trennsäule: Spherisorb CN, 3 µm (l = 150 mm, d₁ = 4,5 mm)
Säulentemperatur: Raumtemperatur
Fließmittel: Methanol/Dichlormethan/Hexan (0,7: 20,0: 80,0 v/v/v)
Fließgeschwindigkeit: 2,2 ml/min
Detektion: UV, 350 nm
Injektionsvolumen: 100 µl
Bestimmungsgrenze: 0,3 µg/ml
Retentionszeit des
2,4-DNPH-Derivats: 13-14 min

6. Probenahme und Probenvorbereitung

6.1 Probenahme

Die Probenahme ist im Prüfbericht (12) genau zu beschreiben. Damit keine Veränderung der Probe bis zur Durchführung der Prüfung eintritt, ist die Probe in Aluminiumfolie einzuschlagen.

6.2 Probenvorbereitung

Die Probe wird in Schnitzel von ca. 2,5 x 2,5 cm Kantenlänge 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.

7. Bestimmung der flächenbezogenen Masse nach DIN ISO 536

8. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes nach DIN ISO 287

9. Bestimmung des Glutardialdehydgehaltes in der Standardsubstanz (2.2.11)

9.1 Potentiometrische Hydroxylaminhydrochlorid-Titration

In einen 500 ml-Erlenmeyerkolben werden 65 ml Gebrauchslösung (siehe Tabelle 1) und 150 ml Triethanolamin-Lösung (siehe Tabelle 1) gegeben. Man wiegt eine geeignete Menge (ca. 1 g) der zu bestimmenden Lösung ein und verschließt den Kolben. Jede Probe wird im Doppel bestimmt, ebenso werden zwei Blindwerte (nur Reagenzien) ermittelt. Man lässt die Kolben unter gelegentlichem Schütteln 60 min (nicht länger als 90 min) bei Raumtemperatur stehen.

Proben und Blindlösungen werden mit Schwefelsäure (siehe Tabelle 1) titriert bis der pH-Wert dem der Gebrauchslösung (siehe Tabelle 1) entspricht.

9.2 Auswertung

Der Gehalt an Glutardialdehyd in der Probe wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$G_{Gl} = \frac{(B - P) \cdot N \cdot 5,1}{E}$$

Hierin bedeuten:

G_{GI} = Gehalt an Glutardialdehyd in % m/m

B = Säureverbrauch für Blindwert in ml

P = Säureverbrauch für Probe in ml

N = Normalität der Schwefelsäure (0,5 N)

E = Einwaage der Probe in g

10. Durchführung

10.1 Herstellung des Kaltwasserextraktes

20 dm² der nach 6.2 vorbereiteten Probe werden in einen 1000 ml-Erlenmeyerkolben gegeben und mit 1000 ml Wasser von 20°C versetzt. Man lässt den Ansatz unter gelegentlichem Umrühren 24 h stehen und filtriert durch Glaswolle. Das klare Filtrat wird zur Bestimmung verwendet.

10.2 Aufstellung der Vergleichskurve

Lösungen mit bekannten Konzentrationen von Glutardialdehyd in Wasser werden gleich behandelt wie Proben. Vom resultierenden Dichlormethanextrakt werden 100 µl in die HPLC-Apparatur injiziert. Bei einer Fließgeschwindigkeit von 2,2 ml/min eluiert das 2,4-DNPH-Derivat von Glutardialdehyd nach 13-14 min.

Die Vergleichskurven werden durch Ausmessen der Peakhöhen oder durch Integration des Peaks (Fläche) aufgestellt.

10.3 Bestimmung des Glutardialdehyd-Gehaltes

2,0 ml des Kaltwasserextraktes werden in ein 10 ml-Reagenzglas pipettiert und 4 ml 2,4-DNPH-Lösung (siehe Tabelle 1) zugegeben. Das Reagenzglas wird verschlossen, kräftig geschüttelt und 5 min stehen gelassen. Hierzu werden 2,0 ml Dichlormethan pipettiert, das Reagenzglas wird wieder verschlossen und während 1 min kräftig geschüttelt. Es bildet sich eine Emulsion. Das Reagenzglas wird in pulverisiertes Trockeneis gestellt, eingefroren und wieder aufgetaut. Falls sich noch keine Phasentrennung einstellt, wird der Vorgang wiederholt. Von der Dichlormethanphase werden 100 µl in das HPLC-Instrument injiziert. Ist die Dichlormethanphase trüb, so wird sie vor der Injektion durch ein 0,45 µm-Spritzenfilter gezogen.

11. Auswertung

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

Der Gehalt G_{GI} an Glutardialdehyd beträgt

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

$$G_{GI1} = \frac{Y \cdot VE}{M}$$

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

$$G_{GI2} = \frac{Y \cdot VE}{1000 \cdot F} /$$

Hierin bedeuten:

Y = Konzentration im Extrakt in $\mu\text{g/ml}$

VE = Extraktionsvolumen in ml

M = Einwaage der Probe in g

F = flächenbezogene Masse der Probe in g/m^2

12. 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 Glutardialdehyd in mg/kg bzw. mg/m^2

Einzelwerte und Mittelwert

Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift

Prüfdatum

13. Quantitative Nachweisgrenze

0,3 mg/kg Glutardialdehyd im Extrakt

14. Literatur

UNION CARBIDE CORPORATION, Specialty Chemicals Division, P.O. Box 670, Bound Brook, NJ 08805, USA

„HPLC Determination of Glutardialdehyde. 2,4-DNPH Derivate“

9. Mitteilung der Kunststoffkommission des Bundesgesundheitsamtes zur Untersuchung von Kunststoffen, Methoden zur Prüfung von Papier, Kartons und Pappen, I. A.I. Herstellung von Wasserextrakten

Bundesgesundheitsblatt 10, S. 101 (1967)