

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

5. Bestimmung von Einzelsubstanzen

5.12 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT)

1. Allgemeine Angaben

C_7H_5ONS $M = 151,16g/mol$

Ordnungsnummer: BVII 18, Schleimbekämpfungsmittel

Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: 1.2-Benzisothiazolin-3-on

Stand: Juli 1985

Analytisches Messprinzip: Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

Bearbeiter: Ralf Derra* , Ralph Derra* , U. Hagenauer*

* ISEGA Forschungs- und Untersuchungs-Gesellschaft mbH, Glattbacher Straße 44, 8750 Aschaffenburg.

2. Grundlagen des Verfahrens

Die zu untersuchende Probe wird mit Wasser bzw. Methanol extrahiert. Der Stoff wird an einer Umkehrphase mittels HPLC 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 sowie als Laufmittel für die HPLC Reagenzien „zur Spektroskopie“ zu verwenden.

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
1.2-Benzisothiazolin-3-on	k. A.	k. A.
Methanol (CH ₃ OH)	k. A.	k. A.
Essigsäure (CH ₃ COOH)	min. 96%	k. A.
Ammoniak (NH ₃)	min. 25%	k. A.
Fließmittel	50 : 50 : 1 (v/v/v)	Wasser / Methanol / Eisessig

Tabelle 1 Chemikalien und Lösungen

4. Geräte

- 4.1 Isokratische HPLC-Apparatur mit UV-Detektor
- 4.2 Probenaufgabesystem für 10 µl bzw. 20 µl
- 4.3 UV-Detektor mit Messmöglichkeit bei 318 nm
- 4.4 Analytische HPLC-Säule mit Umkehrphase ODS 5 µ oder 10 µ
- 4.5 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,0001 g
- 4.6 Rotationsverdampfer
- 4.7 Wasserbad
- 4.8 Soxhletapparatur, 250 ml, DIN 12602
- 4.9 Erlenmeyerkolben mit Kegelschliffhülse und Stopfen, 500 ml, DIN 12387

- 4.10 Trichter, DIN 12455
- 4.11 Glaswolle
- 4.12 Rundkolben mit Kegelschliffhülse, DIN 12348
- 4.13 Messkolben mit Kegelschliffhülse und Stopfen, DIN 12644
- 4.14 Vollpipetten

5. Probenahme und Probenvorbereitung

5.1 Die Probenahme erfolgt gemäß den gegebenen Umständen und der besten praktischen Handhabung. Sie ist im Prüfbericht genau 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 0,5 X 0,5 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.

6. Bestimmung der flächenbezogenen Masse nach DIN ISO 536

7. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes nach DIN ISO 287

8. Probenaufbereitung

8.1 Kaltwasserextrakt

20 dm² der nach 5.2 vorbereiteten Probe werden in einen 1000ml Erlenmeyerkolben gegeben und mit 1000ml 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.

8.2 Methanolextrakt

10 dm² Papier werden in ca. 6x6 cm kleine Stücke geschnitten und in einer Soxhlet-apparatur mit 150ml Methanol 24 h unter Lichtausschluss extrahiert. Der Extrakt wird anschließend durch ein Faltenfilter filtriert, mit Methanol nachgewaschen und am Rotationsverdampfer auf ca. 2 ml eingengt.

Der erhaltene Extrakt wird mit Methanol auf ein definiertes Volumen von 5 ml aufgefüllt, vorher werden 1- 2 Tropfen Ammoniaklösung zugegeben.

9. Durchführung der Bestimmung

9.1 Aufstellen der Vergleichskurve

100 mg BIT werden unter Zugabe von 4 Tropfen Ammoniak mit Wasser in einem Messkolben auf 100 ml verdünnt.

Von dieser Stammlösung werden weitere Verdünnungen hergestellt. Als geeignete Verdünnungen werden Vergleichsreihen von 0,5 -10 ml der Stammlösung in je 1000 ml mit 5 Vergleichspunkten angesehen.

Diese Lösungen enthalten dann 0,5 bis 10 mg/l BIT.

Von diesen Lösungen werden jeweils 20 µl auf die Säule gegeben. Chromatographiert

wird mit dem Fließmittel (siehe Tabelle 1).

Fließgeschwindigkeit: 2 ml Eluent/min

Detektion: 318 nm

Mit den fünf Vergleichslösungen wird die genaue Elutionszeit bestimmt (ca. 2-3 min). Die Höhen der jeweiligen Peaks werden bestimmt oder die Peakflächen integriert. Die so erhaltenen Werte werden in eine Vergleichsgerade eingetragen.

9.2 Bestimmung des BIT-Gehaltes aus den Papierextrakten

Von dem nach 8.1 erhaltenen Kaltwasserextrakt bzw. nach 8.2 erhaltenen Methanolextrakt werden unter gleichen Bedingungen wie in 9.1 20 µl injiziert und der Peak zur gleichen Retentionszeit ausgemessen oder integriert. Die Auswertung erfolgt nach der in Punkt 9.1 erhaltenen Vergleichskurve, die Berechnung nach Punkt 10.

10. Auswertung

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

Der Gehalt an BIT beträgt:

a) bezogen auf die flächenbezogene Masse der Probe in µg/dm²

aa) bei Verwendung des Kaltwasserextraktes nach 8.1:

$$m \cdot 50$$

ab) bei Verwendung des Methanolextraktes nach 8.2:

$$m : 2$$

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

$$G = \frac{M \cdot 100}{F \cdot T}$$

Hierin bedeuten:

m = Masse an BIT in mg/l, abgelesen aus der Vergleichsgeraden für die eingespritzte Lösung

M = Gehalt der Probe an BIT in µg/dm²

F = Flächenbezogene Masse der Probe nach DIN ISO 536 in g/dm²

T = Trockengehalt der Probe in %

G = Gehalt der Probe an BIT in mg/kg trockene Probe

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 2S7
Flächenbezogene Masse der Probe nach DIN ISO 536
Gehalt an BIT in mg/kg bzw. mg/m² nach Abschnitt 10a oder 10b
Einzelwerte und Mittelwert
Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift
Prüfdatum

12. Nachweisgrenze: 0,1 mg/l

entsprechend für die Probe

- a) im Kaltwasserextrakt 5 µg/dm²
b) im Methanolextrakt 0,05 µg/dm²

13. Wiederfindungsrate:

95% (bestimmt durch Auftropfen und anschließende Extraktion der Probe nach Punkt 8.2).

14. Schnellnachweis

14.1 Extraktion

Das zu untersuchende Papier wird nach der Vorschrift 8.2 extrahiert (Extraktionszeit 6 h) und der Extrakt auf 2 ml eingeengt.

14.2 Dünnschichtchromatographische Bedingungen:

Platte	Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator F ₂₅₄
Kammersättigung	ohne
Fließmittel	1-Propanol (CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH)/Chloroform/Eisessig 5:93:2 v/v/v
Detektion	Fluoreszenzlöschung bzw. Besprühen mit 2.6-Dichlorchinon-4-chlorimid (0,5 g in 100 ml 2-Propanol (CH ₃ CH(OH)CH ₃)) Orangerote Flecken auf weißem Grund
RF-Wert	0,80
Nachweisgrenze	ca. 5 µg absolut, in Methanol aufgetragen

15. Literatur

9. Mitteilung der Kunststoffkommission des Bundesgesundheitsamtes zur Untersuchung von Kunststoffen, Methoden zur Prüfung von Papieren, Kartons und Pappen 1.A | Herstellung von Wasserextrakten, Bundesgesundheitsblatt 10, S.101 (1967)