

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

5. Bestimmung von Einzelsubstanzen

5.4 1.2-Dichlorethan

1. Allgemeine Angaben

$C_2H_4Cl_2$ $M = 98,97 \text{ g/mol}$

Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: Vernetzte, kationische Polyalkylenamine

Ordnungsnummer: B III 3, Retentionsmittel

C I, Nassverfestigungsmittel

Analytisches Messprinzip: Dampfraum-Gaschromatographie (DRGC)

Bearbeiter: M. Kuck*

* Bayer AG, PU-Anwendungstechnik, Bayerwerk, 5090 Leverkusen.

2. Grundlagen des Verfahrens

Zu der zu untersuchenden Papierprobe - die in eine Injektionsflasche eingebracht wurde - wird eine bestimmte Menge Lösungsmittel, zu einer zweiten Probe eine geringe Menge 1.2-Dichlorethan im gleichen Lösungsmittel gegeben. Die vorbereiteten Proben werden druckdicht verschlossen, bis zum thermischen Gleichgewicht bei erhöhter Temperatur gelagert und mit dem Verfahren der Dampfraum-Gaschromatographie analysiert.

1.2-Dichlorethan in der Probe wird über die zugegebene Menge 1.2-Dichlorethan ermittelt.

3. Chemikalien und Lösungen

Es sind ausschließlich Reagenzien des Reinheitsgrades „für die Chromatographie“ zu verwenden.

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
1.2-Dichlorethan	k. A.	k. A.
p-Xylol	k. A.	k. A.
Standardlösung 1	k. A.	Ca. 100 mg 1.2-Dichlorethan in einen 100 ml-Meßkolben auf 0,1 mg genau einwägen und mit p-Xylol bis zur Marke auffüllen.
Standardlösung 2	k. A.	2 ml Lösung 1 (2.3.1) mittels geeichter Pipette in einen 100 ml-Meßkolben überführen und mit p-Xylol bis zur Marke auffüllen.

Tabelle 1 Chemikalien und Lösungen

4. Geräte

- 4.1 Dampfraum-Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID) und Split-system für die Verwendung von Glaskapillartrennsäulen, Stabilisierungsbad
- 4.2 Trennsäule
50 m Dünnschichtglaskapillare belegt mit Silikongummi OV 101
- 4.3 Injektionsflaschen, 25 ml mit Septen aus Butyl- oder Siliconkautschuk mit PTFE-Beschichtung und Aluminiumbördelkappe
- 4.4 Verschlusszange für Injektionsflasche
- 4.5 Geeichte Pipette, 2 ml
- 4.6 Messkolben mit Kegelschliffhülse und Stopfen, 100 ml, DIN 12664
- 4.7 Mikroliterspritze, Inhalt 10 µl (z. B. Hamilton)
- 4.8 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,0001 g

5. Probenahme und Probenvorbereitung

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 Die Probe wird in Schnitzel von ca. 0,25 X 0,25 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 Teil 1

7. Bestimmung des Trockengehaltes nach DIN 53103

8. Durchführung

8.1 Vorbereitung der Papierprobe

Von der vorbereiteten Probe wird in 2 Injektionsfläschchen je ca. 1 g auf 0,0001 g genau eingewogen, anschließend werden die Fläschchen mit Septen und Aluminiumkappe mittels Verschlusszange druckdicht verschlossen.

8.2 Blindproben

Zwei leere Fläschchen werden entsprechend 7.1 druckdicht verschlossen.

8.3 Vorbereitung für die gaschromatographische Untersuchung

- 8.3.1 Blindprobe 1
Leeres Fläschchen
- 8.3.2 Blindprobe 2
In ein leeres Fläschchen werden 5 µg p-Xylol durch das Septum injiziert.
- 8.3.3 Originalprobe
In ein Papierprobefläschchen werden 5 µg p-Xylol durch das Septum injiziert.
- 8.3.4 Vergleichsprobe
In ein Papierprobefläschchen werden 5 µg Standardlösung 2 durch das Septum injiziert.
- 8.3.5 Probenreihenfolge

Die Proben werden in der angegebenen Reihenfolge 8.3.1- 8.3.4 in das Stabilisierungsbad des Gaschromatographen eingesetzt und nach Ablauf der Stabilisierungszeit analysiert.

8.4 Gaschromatographische Bedingungen

8.4.1	Temperaturen:	
	Stabilisierungsbad	70°C
	Injektionsnadel	150°C
	Injektionsblock	150°C
	Trennsäule	70°C
	Detektor	250°C
8.4.2	Gase, Strömungen, Drücke:	
	Stickstoff (Trägergas)	2 bar
	Wasserstoff	30 ml/min
	Synthetische Luft	400 ml/min
	Split	60 ml/min
8.4.3	Injektionszeit:	3 sec
8.4.4	Stabilisierung und Analyse	
	Die Proben werden 30 ± 2 min stabilisiert und anschließend in der angegebenen Reihenfolge durch automatische Probenahme analysiert.	

9. Auswertung

1.2-Dichlorethan (G_{DC}) in der Originalprobe (8.3.3) wird über die Zumischmenge der Vergleichsprobe (8.3.4) ermittelt.

$$G_{DC} = \frac{F_1 \cdot Z}{M \frac{FH_1 \cdot F_2}{FH_2} - F_1} \quad \text{ppb m/m}$$

F_1, F_2 = normierte, korrigierte Fläche 1.2-Dichlorethan im Chromatogramm der Originalprobe, Vergleichsprobe

FH_1, FH_2 = normierte, korrigierte Fläche der Hilfskomponente im Chromatogramm der Originalprobe, Vergleichsprobe

Z = zugemischte Menge 1.2-Dichlorethan der Vergleichsprobe in Nanogramm

M = Einwaage der Probe in g

10. 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 1
 1.2-Dichlorethan in ppb
 Einzelwerte und Mittelwert
 Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift
 Prüfdatum

11. Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze für 1.2-Dichlorethan liegt bei einer Einwaage von ca.1 g Papier bei 100 ppb. Die Zumischmenge 1.2-Dichlorethan in der Vergleichsprobe beträgt ca.100 ppb m/m. Sie kann zur Kontrolle der Nachweisgrenze dienen.

12. Anmerkungen

1. Blindwertpeakflächen der Chromatogramme der Blindproben (8.3.1, 8.3.2) müssen vor Berechnung zur Ermittlung der effektiven Peakflächen berücksichtigt werden.
2. Soll der Gehalt an 1.2-Dichlorethan in der trockenen Probe ermittelt werden, ist in die Berechnungsformel das Probengewicht der trockenen Probe einzusetzen.
3. Sofern keine automatische Dosiereinrichtung zur Verfügung steht, kann die Dosierung auch mit einer gasdichten Spritze manuell vorgenommen werden. Dabei wird so vorgegangen, dass mit der gasdichten Injektionspritze eine 1 ml-Probe aus dem Gasraum der Injektionsflasche entnommen und direkt in den Gaschromatographen eingespritzt wird.
4. Wird ein Elektroneneinfangdetektor (ECD) verwendet, können, anstelle der in dieser Analysenvorschrift geforderten Kapillarsäule, gepackte Säulen verwendet werden. Folgende Säulenfüllung hat sich bewährt: 20% SP 2100 und 0,1% Carbowax 1500 auf Supelcoport 100/200 mesh (ASTM).