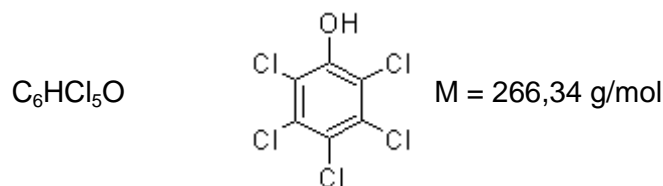


Methoden zur Untersuchung von Papier, Karton und Pappe für Lebensmittelverpackungen und sonstige Bedarfsgegenstände

5. Bestimmung von Einzelsubstanzen

5.23 Pentachlorphenol (PCP)

1. Allgemeine Angaben



Stand: August 1985

Analytisches Messprinzip: Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

Bearbeiter: W. Werner*, O. Barber*

* Dynamit Nobel AG, Analytisches Laboratorium, 5210Troisdorf.

2. Grundlagen des Verfahrens

Chlorphenole werden durch Wasserdampfdestillation aus der zu untersuchenden Probe angereichert. Nach weiterer Extraktion und Chromatographie an einer Kurzsäule wird das PCP durch HPLC an einer C 18-Umkehrphase getrennt und mit einem UV-Detektor bestimmt.

Die Methode ist auch bedingt zur Bestimmung von 2,4,6-Trichlorphenol und 2,3,4,6-Tetrachlorphenol geeignet.

3. Chemikalien und Lösungen

Es sind ausschließlich Reagenzien des Reinheitsgrades „für Chromatographie“ und destilliertes Wasser oder Wasser gleicher Reinheit, z.B. Deionat, zu verwenden.

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
Methanol	k. A.	für Spurenanalytik
n-Pentan	k. A.	C_5H_{12}
ortho-Phosphorsäure	$\rho = 1,71 \text{ g/mol}$	H_3PO_4
Schwefelsäure	$c = 1 \text{ mol/l}$	H_2SO_4
Kaliumhydroxidlösung	$c = 2 \text{ mol/l}$	k. A.
Lösemittel:		
Essigsäure (Eisessig):	1:1 v/v	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
2-Propanol		$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
Chlorphenol- Standardsubstanzen:	k. A.	Pentachlorphenol ($\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}$), 2,4,6-Trichlorphenol ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$), 2,3,4,6-Tetrachlorphenol ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}$)
Fließmittel für HPLC	k. A.	Wasser mit $c = 0,004 \text{ g/l}$

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

- 4.1 Isokratische HPLC-Apparatur
- 4.2 HPLC-Dosierventil mit 10 µl-Schleife
- 4.3 Analytische HPLC-Säule (l = 125 mm, d₁ = 4,6 mm) mit Umkehrphase C 18
- 4.4 Variabler UV-Detektor für die HPLC mit bevorzugter Messmöglichkeit bei 210 nm
- 4.7 Rotationsverdampfer
- 4.8 Wasserbad
- 4.9 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,0001 g
- 4.10 Wasserdampfdestillationsapparat (Fassungsvermögen ca. 1,5 l)
- 4.11 Scheidetrichter mit Kegelschliffhülse und Stopfen, 1000 ml, DIN 12450 oder 12451
- 4.12 RP-18 Minisäule (3 ml Disposable column)
- 4.13 Rundkolben, 1000 ml, DIN 12348
- 4.14 Dosierspritze, 1 ml
- 4.15 pH-Messgerät bzw. pH-Indikatorpapier

5. Probenahme und Probenvorbereitung

5.1 Probenahme

Die Probenahme 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 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.

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

50 g Probe werden genau eingewogen und in der Wasserdampfdestillationsapparat mit 1 l Wasser über Nacht gut durchfeuchtet. Mit Schwefelsäure (siehe Tabelle 1) wird bis pH 1-2 angesäuert, durch Wasserdampfdestillation werden etwa 500 ml Destillat übergetrieben. Das aufgefangene Destillat wird mit Kaliumhydroxidlösung (siehe Tabelle 1) auf pH > 8 eingestellt und zweimal mit ca. 60 ml n-Pentan (siehe Tabelle 1) ausgeschüttelt, wobei die organische Phase verworfen wird.

Die alkalische Lösung wird im Rotationsverdampfer auf ca. 50 ml eingeeengt, mit Schwefelsäure auf pH 3 angesäuert, über eine Kurzsäule RP 18 gegeben. Die Säule wird mit ca. 20 ml Wasser nachgewaschen. Vor dem Anreicherungs-schritt muss sie entsprechend den Herstelleranweisungen aktiviert werden.

Die Chlorphenole werden mit 2 x 1,5 ml Methanol von der Säule eluiert. Das Eluat wird mit 2 Tropfen Kaliumhydroxidlösung alkalisch eingestellt und vorsichtig zur Trockne eingedampft.

Der Rückstand wird mit 1,0 ml Lösemittel (siehe Tabelle 1) aufgenommen und für die HPLC-Analyse verwendet.

9. Durchführung

9.1 Aufstellung der Vergleichskurve

Lösungen mit bekannten Konzentrationen an PCP, 2,3,4,6-Tetrachlorphenol und 2,4,6-Trichlorphenol in Wasser/Methanol (1:1 v/v) werden alkalisch gestellt, zur Trockne eingedampft und in 1 ml Lösemittel aufgenommen.

Von diesen Lösungen werden 10 µl über die Dosierschleife in das HPLC-Instrument eingegeben. Bei einer Fließgeschwindigkeit von 1,5 ml/min eluiert Trichlorphenol nach ca. 4 min, Tetrachlorphenol nach ca. 6 min und PCP nach ca. 10 min.

Um eine gute Nachweisempfindlichkeit zu erhalten, wird die UV-Detektion bei 210 nm empfohlen.

Die Vergleichskurven werden durch Ausmessen der Peakhöhen aufgestellt.

9.2 Bestimmung des Chlorphenol-Gehaltes

10 µl der angereicherten Probe werden injiziert. Es werden die Peakhöhen bei den durch die Standardsubstanzen vorgegebenen Retentionszeiten gemessen. Der Masse-Gehalt an Chlorphenolen wird durch die übliche Methode des Externen Standards ermittelt.

Bei Tri- und Tetrachlorphenolen kann eine Überlagerung der angegebenen Isomeren mit anderen Isomeren vorkommen. Diese Gefahr ist vor allem bei 2,3,4,6- und 2,3,4,5-Tetrachlorphenol vorhanden, da beide Isomere ähnliche Retentionszeiten besitzen.

10. Auswertung

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

Der Gehalt an PCP beträgt

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

$$G_{PCP1} = \frac{m_M \cdot 1000 \cdot 2}{m_{Tr}}$$

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

$$G_{PCP1} = \frac{m_M \cdot m_A \cdot 2}{m_E}$$

Hierin bedeuten:

m_A = Flächenmasse der Probe nach DIN ISO 536

m_E = Einwaage der Probe in g

m_M = Masse an PCP in mg

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

11. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf diese Vorschrift anzugeben:

Art und Bezeichnung der Probe
Beschreibung der Probenahme
Anzahl der Parallelbestimmungen
Flächenbezogene Masse der Probe nach DIN ISO 536
Feuchtigkeitsgehalt der Probe nach DIN ISO 287
Gehalt an PCP in mg/kg bzw. mg/m² nach Abschnitt 10a oder 10b
Einzelwerte und Mittelwert
Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift
Prüfdatum

12. Wiederfindungsrate

70-80%

13. Nachweisgrenze

300 µg PCP/kg Probe (300 ppb)

Variationskoeffizient: ca. 30% bei einem Gehalt von 200 ppb

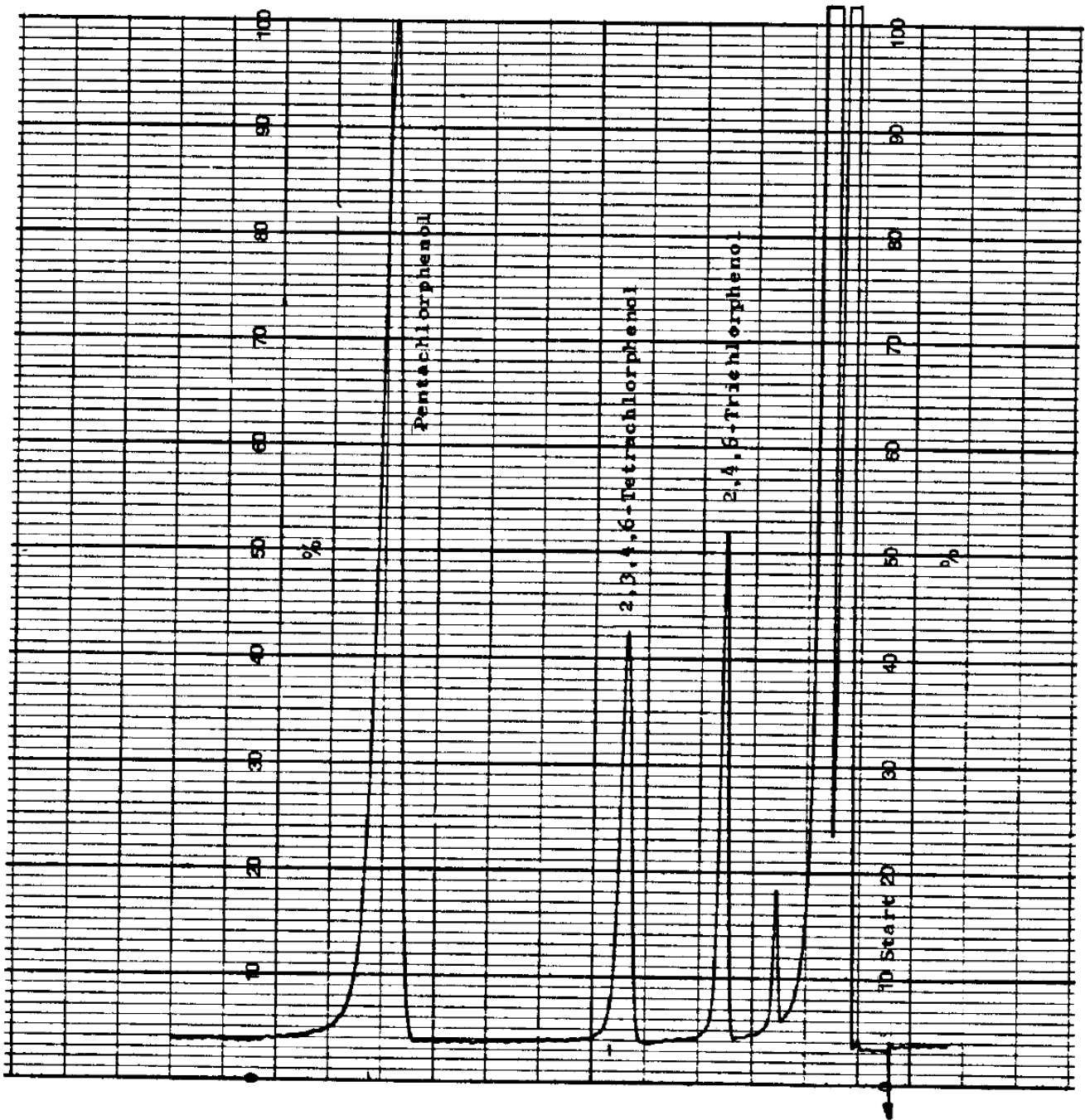
14. Literatur

9 D. Mitteilung der Kunststoffkommission des Bundesgesundheitsamtes zur Untersuchung von Kunststoffen, Methoden zur Prüfung von Papieren, Kartons und Pappen, Bundesgesundheitsblatt 11, S. 293 (1968)

Shang-Zhi, S., Stanley, G., High-performance liquid chromatographic analysis of chlorophenols in cardboard food containers and related materials, Journal of Chromatography 267, pp. 183-189 (1983)

15. Anmerkung

Da Chlorphenole in einem weiten Wellenlängenbereich UV-Licht absorbieren, kann die Detektion auch bei 280 nm durchgeführt werden, dann verursachen andere Substanzen keine Störung. Im Fall der Wahl einer anderen Fließmittelzusammensetzung bzw. einer anderen Wellenlängeneinstellung muss selbstverständlich die Vergleichskurve ebenfalls unter diesen Bedingungen erstellt werden.



HPLC-Chromatogramm eines Standardgemisches aus Pentachlorphenol, 2,3,4,6-Tetrachlorphenol und 2,4,6-Trichlorphenol