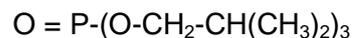
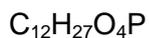


Methoden zur Untersuchung von Papier, Karton und Pappe für Lebensmittelverpackungen und sonstige Bedarfsgegenstände

5. Bestimmung von Einzelsubstanzen

5.24 Triisobutylphosphat (TiBP)

1. Allgemeine Angaben



Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: Triisobutylphosphat

Ordnungsnummer: B VI 2, Schaumverütungsmittel

Stand: Mai 1991

Analytisches Messprinzip: Gaschromatographie

Bearbeiter: G. Mücke*, F. Reichel*

* BASF Aktiengesellschaft, 6700 Ludwigshafen.

2. Grundlagen des Verfahrens

Das Papier wird unter Zusatz von Tri-n-butylphosphat (TnBP) (in Toluol) mit Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen wird das TiBP in der (überwiegend toluolischen) Lösung durch Kapillar-GC mit FID mit TnBP als innerem Standard bestimmt.

3. Chemikalien und Lösungen

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
Triisobutylphosphat	k. A.	TiBP
Tri-n-butylphosphat	k. A.	TnBP
Dichlormethan	k. A.	CH ₂ Cl ₂
Toluol	k. A.	C ₇ H ₆
Kalibrier-Standard-Lösungen von TiBP	k. A.	in Toluol Gehaltsbereich: 6 bis 8000 µg/ml
Kalibrier-Standard-Lösungen von TnBP	k. A.	in Toluol Gehaltsbereich: 40 bis 4000 µg/ml
Quarzwatte	k. A.	geglüht

Tabelle 1 Chemikalien und Lösungen

4. Geräte und Hilfsmittel

4.1 Gaschromatograph mit Autosampler und Flammenionisationsdetektor (FID)

4.2 Trennsäule, z. B.

- Quarzkapillare (l = 30 m, d₁ = 0,25 mm)
- Belegung 0,25 µg Polydimethylsiloxan

4.3 1 ml-Probeflaschen N11 für Autosampler mit PTFE-beschichtetem Butylgummi-Septum, Alu-Verschlusskappe und Verschlusszange

- 4.4 Einrichtung zum Extrahieren des Papiers, bestehend aus Temperierbad mit Magnetrührfunktion, 1000 ml Erlenmeyerkolben (DIN 12385) mit Rückflusskühler und Rührstäbchen
- 4.5 Rotationsverdampfer mit 500 ml-Rundkolben und 50 ml-Spitzkolben, DIN 12664
- 4.6 10 ml-Einwegspritzen mit PTFE-Einmalfilter 0,45 µm
- 4.7 Übliche Laborgeräte.

5. Probenahme und Probenvorbereitung

5.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgt gemäß den gegebenen Umständen und der besten praktischen Handhabung. Sie ist im Prüfbericht (9) 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 x 2 mm Kantenlänge zerschnitten. Außerdem sind für die Bestimmung der flächenbezogenen Masse nach DIN ISO 536 gesondert mengengerechte Anteile zu entnehmen.

6. Bestimmung der flächenbezogenen Massen nach DIN ISO 536

7. Durchführung

7.1 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Temperaturen:	Injektor	200°C
	Detektor	350°C
	Säule	2 min 100°C, danach 110 bis 320°C mit 6°C/min
Trägergas:	Helium	Druck 1,0 bar
	Split	ca. 1: 50, Strömung 50 ml/min
Brenngase:	optimiert nach Angaben des Herstellers des Gaschromatographen	
Einspritzmenge:	1 µl	
Retentionszeiten:	TiBP	794 sec
	TnBP	950 sec

7.2 Vorbereitung zur Messung

7.2.1 Extraktion der Papiere

- Einwaage von ca. 50 bis 55 g Papier ,ausgewogen auf 0,1 g, in einen 1000 ml Erlenmeyerkolben
- Zusatz von Lösung des inneren Standards (TnBP siehe Tabelle 1) in Toluol
- Extraktion des Papiers mit 800 ml Dichlormethan (siehe Tabelle 1) 3 Std. unter Rückfluss
- Filtration des Extraktes über einen Glastrichter mit eingelegtem Quarzwatte-Pfropfen (siehe Tabelle 1) in einen 1000 ml Rundkolben
- Nachspülen des extrahierten Papiers mit 100 ml Dichlormethan und Filtration wie beim Extrakt

- Einengen der vereinigten Filtrate am Rotationsverdampfer (4.5) auf ca. 30 ml bei 40°C/600 ... 400 mbar
- Umspülen dieser Lösung mit Dichlormethan (siehe Tabelle 1) in ein 50 ml Spitzkölbchen
- Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer (4.5) auf ca. 5 ml Endlösung
- Verbleibende Restlösung ggf. ca. 2 Tage stehen lassen, damit sich die feinen Partikel absetzen können (evtl. zentrifugieren)
- Überstehende Lösung vorsichtig in eine Einwegspritze (4.6) mit Einmal-Filterhalter mit 0,45 µm Teflonmembran dekantieren und filtrieren
- Bestimmung des TiBP durch GC mit Tri-n-butylphosphat als internen Standard (s. 7.1).

Anmerkung 1: Die PTFE-Membran (s. vorletzter Spiegelstrich) kann durch die feinen anorganischen Partikel so zugesetzt werden, dass eine Filtration nicht möglich ist. In diesem Fall kann man nur die nach dem absetzen oder Zentrifugieren klare Lösung abziehen.

7.2.2 Herstellung der verschiedenen Messproben

7.2.2.1 Blindproben

50,0 g Papier, das ohne Zusatz von TiBP hergestellt wurde (Null-Papier, z. B. Filterpapier nach DIN 12448) werden aufgearbeitet.

7.2.2.2 Messproben

50,0 g TiBP-haltiges Papier werden nach 7.2.1 aufgearbeitet.

7.2.2.3 Kalibrier-Proben

7.2.2.3.1 Kalibrier-Proben mit Nullpapier (oder Filterpapier)

50,0 g Null-Papier werden nach Zusatz von 5,00 ml Kalibrier-Standard-Lösung (TiBP siehe Tabelle 1) nach 7.2.1 aufgearbeitet.

7.2.2.3.2 Kalibrierung durch Standard-Zusatz (Aufstockung)

50,0 g TiBP-haltiges Papier werden nach Zusatz von 5,00 ml Kalibrier-Standard-Lösung (TiBP siehe Tabelle 1) nach 7.2.1 aufgearbeitet.

7.2.2.4 Messproben zur Bestimmung der Wiederauffindungsrate (WAR) Standard-Lösung (TnBP siehe Tabelle 1) und Kalibrier-Standard-Lösung (TiBP siehe Tabelle 1) in Toluol, die zur Herstellung der Kalibrier-Proben (7.2.2.3) verwendet wurden, werden auf ca. 5 ml eingestellt.

8. Auswertung und Berechnung

8.1 Auswertung

Die Auswertung erfolgt über die Peakhöhen oder die dem Computerausdruck zu entnehmenden Peak-Flächen des TiBP und des TnBP.

8.2 Berechnungen

8.2.1 Eichfaktoren

Der Eichfaktoren f ergibt sich aus Messungen an Kalibrier-Proben 7.2.2.3 nach

$$f = \frac{m_{S,K}}{F_{S,K}} \cdot \frac{F_{St,K}}{m_{St,K}} \quad [1]$$

mit.

$m_{s,K}$ = zugesetzte Gehalte der zu bestimmenden Substanz (TiBP) in den Kalibrier-Proben 7.2.2.3 [mg/kg Papier]

$F_{s,K}$ = Peak-Fläche bei der Retentionszeit der zu bestimmenden Substanz (TiBP) in den Kalibrier-Proben 7.2.2.3 [mV · sec]

$m_{st,K}$ = Gehalt des inneren Standards in den Kalibrier-Proben 7.2.2.3 [mg/kg Papier]

$F_{st,K}$ = Peak-Fläche bei der Retentionszeit des inneren Standards in den Kalibrier-Proben 7.2.2.3 [mV · sec]

(ggf. sind die Lösungsmittel-Blindwerte bei den Retentionszeiten des TiBP und des TnBP zu berücksichtigen). Bei mehreren Kalibrier-Proben 7.2.2.3 ist der Mittelwert der Eichfaktoren zu nehmen.

Bei Kalibrier-Proben 7.2.2.3 mit steigenden Gehalten an der zu bestimmenden Substanz (TiBP) (und nach Normierung auf eine einheitliche Peak-Fläche und Einwaage des inneren Standards) ist der Eichfaktor der Kehrwert der nach den üblichen Methoden zu berechnenden Steigung b der Regressionsgeraden

$$F_{s,K,n} = a + b \cdot m_{s,K} \quad [2 \text{ a}]$$

$$f = 1/b \quad [2 \text{ b}]$$

mit

$$F_{s,K,n} = m_{st,K} F_{s,K} / F_{st,K}$$

= normierte Peak-Fläche der zu bestimmenden Substanz (TiBP) in den Kalibrier-Proben 7.2.2.3

8.2.2 Bestimmung der Wiederauffindungsrate (WAR)

Zur Bestimmung der WAR werden zusätzlich die gleichen Parameter wie unter 8.2.1 an WAR-Messproben 7.2.2.4 für das analytische Grundverfahren bestimmt (Index G). Die WAR kann nach zwei Verfahren berechnet werden:

8.2.2.1 WAR aus Einzelpunkten

Hier werden die Messwerte aus Kalibrier-Proben 7.2.2.3 und WAR-Messproben 7.2.2.4 herangezogen, die unter Verwendung derselben Stamm-lösung hergestellt worden sind (ggf. sind die Lösungsmittel-Blindwerte zu berücksichtigen):

$$WAR = \frac{F_{s,K,n}}{F_{s,G,n}} \quad (0 < WAR < 1) \quad [3 \text{ a}]$$

mit

$$F_{s,G,n} = m_{st,G} \cdot F_{s,G} / F_{st,G}$$

= normierte Peakfläche der zu bestimmenden Substanz (TiBP) in den WAR-Meßproben 7.2.2.4

8.2.2.2 WAR aus den Steigungen der Kalibrier-Gerade

Liegen sowohl für die Kalibrier-Proben 7.2.2.3 als auch für die WAR-Messproben 7.2.2.4 die Steigungen der Regressionsgeraden [2 a] vor, ergibt sich die WAR nach

$$\text{WAR} = b/b_G \quad [3 \text{ b}]$$

Anmerkung 2: Wegen des Zusatzes des TnBP bereits bei der Extraktion (u.a. wegen der Feinteile in den Endbestimmungslösungen) (s. Anmerkung 1, Seite 3 sowie Hinweise 10.3 und 10.4, Seite 7) kann in der Regel auf die Bestimmung der WAR verzichtet werden. In den Gleichungen [4] und [5] ist für die WAR dann der Zahlenwert 1 einzusetzen.

8.2.3 Berechnung der Gehalte der zu bestimmenden Substanz (TiBP) im Papier

Aus den Messwerten der Messproben 7.2.2.2 ergibt sich der Massenanteil w an TiBP nach

$$w = f \cdot F_{S,n} / \text{WAR} \quad [\text{mg/kg Papier}] \quad [4]$$

mit

$$F_{S,n} = m_{\text{st}} \cdot F_S / F_{\text{St}} \text{ normierte Peak-Fläche der zu bestimmenden Substanz (TiBP) in den Messproben 7.2.2.2}$$

mit

$$m_{\text{st}} = \text{Gehalt des inneren Standards in den Messproben 7.2.2.3} \quad [\text{mg/kg Papier}]$$

$$F_S = \text{Peak-Fläche bei der Retentionszeit der zu bestimmenden Substanz (TiBP) in den Messproben 7.2.2.2} \quad [\text{mV} \cdot \text{sec}]$$

$$F_{\text{St}} = \text{Peak-Fläche bei der Retentionszeit des inneren Standards in den Messproben 7.2.2.2} \quad [\text{mV} \cdot \text{sec}]$$

Der (Blind-) Gehalt in den Blindproben 7.2.2.1 ergibt sich nach

$$w_0 = f \cdot F_{S,0,n} / \text{WAR} \quad [\text{mg/kg Papier}] \quad [5]$$

8.3 Zuverlässigkeit der Methode

8.3.1 Laborinterne Nachweisgrenze (L-NWG)

Zur Bestimmung der L-NWG (L-NWG) wurden sowohl WAR-Messproben (7.2.2.4) als auch Kalibrier-Proben (7.2.2.3) (flächenbezogene Masse) 90 g/m²; Papiereinwaage 55,0 g) somit TiBP dotiert, dass sich für die toluolischen Messlösungen Gehalte im Bereich von 0 bis 800 mg/Liter ergaben (bei den Kalibrier-Proben 0 bis 73 mg/kg Papier; hier wurden in der Regressionsrechnung auch die Blindproben 7.2.2.1 einbezogen).

Die hier mit geteilten WAR-Messdaten sind die Daten für das *rein analytische Grundverfahren*, d.h. ohne die Varianzen der Aufarbeitung

Tabelle M 1: laborinterne Nachweisgrenzen (in mg/Liter)

	WAR-Messproben (7.2.2.4)	Kalibrier-Proben (7.2.2.3)
Alle Daten	13,1 (11)	70,1 (17)
nur L-NWG-relevante Daten	24,1 (6)	60,9 (8)

Zur Umrechnung auf mg TiBP/Kg Papier sind alle Zahlenwerte (auch in den folgenden Tabellen) durch 11 zu dividieren.

Aus der Standardabweichung der in 8.3.4 angegebenen Beispiele erhält man:

- mit TiBP hergestelltes Papier
Gehalt: $w = 70,3 \pm 3,4 \text{ mg/kg}$
 $r = 2,8 \cdot 3,4 \cdot \sqrt{2} = 13,5 \text{ mg/kg}$
- Nullpapier
Gehalt: $w_0 = 4,4 \pm 3,1 \text{ mg/kg}$
 $r = 2,8 \cdot 3,1 \cdot \sqrt{2} = 12,3 \text{ mg/kg}$

9. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf diese Vorschrift anzugeben:

Art, Herkunft und Bezeichnung der Probe(n) (ggf. auch der Null-Prob(n))

Art und Datum der Probenahme

Eingangs- und Untersuchungsdatum

Flächenbezogene Masse der Probe(n) nach DIN ISO 536

Anzahl der Parallelbestimmungen

Gehalt an TiBP in mg/kg bzw. mg/m²

Einzelwerte und Mittelwert

Begründung, falls von dieser Methode abgewichen wurde

10. Erläuterungen und Hinweise

10.1 Nach dieser Methode kann auch Tri-n-butylphosphat bestimmt werden mit TiBP als innerem Standard.

10.2 Die Tributylphosphate sind wasserdampf-flüchtig. Darauf ist ggf. bei Probenvorbereitung -Aufarbeitung zu achten.

10.3 Das TnBP als innerer Standard wird hier bereits bei der Extraktion der Papier nach 7.2.1 zugesetzt, wie sich nach Aufarbeitung der Extrakte für die GC-Bestimmung unterschiedliche Mengen absetzbarer Stoffe, wie z. B. Papierfasern, anorganische Feinteile usw. absetzen (s. auch Anmerkung 1, Seite 3). Es kann davon ausgegangen werden, dass das TiBP und das TnBP ein vergleichbares Adsorptionsverhalten haben; deswegen kann so verfahren werden. Dadurch werden weitere Aufarbeitungsschritte und der Verbrauch weiterer Mengen an Lösungsmittel vermieden, ohne dass die Richtigkeit der Kalibrierung beeinträchtigt wird.

10.4 Wird die Bestimmung der Wiederauffindungsrate (8.2.2) gefordert (z.B. über 90 %), so muss das Papier mehrfach extrahiert werden. Ebenso müssen die aufgearbeiteten Extrakte mehrfach mit Toluol versetzt und filtriert werden (bzw. die überstehende klare toluolische Lösung muss mehrfach abgezogen werden).

10.5 Einmalige Nachextraktionen (Wiederholung der Aufarbeitung nach 7.2.1) ergaben für das TiBP und das TnBP zwischen 2,7 und 3,4 % der im ersten Extrakt enthaltenen Anteile.

L-NWG von TiBP - Direkteinwaagen in Toluol mit allen Daten

+ Daten > 10 • NWG (5) ○ Rest-Daten (6)
— Eichgerade Vertr.bereiche

