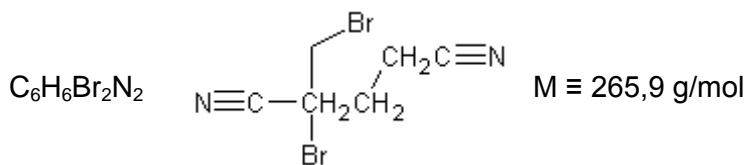


# Methoden zur Untersuchung von Papier, Karton und Pappe für Lebensmittelverpackungen und sonstige Bedarfsgegenstände

## 5. Bestimmung von Einzelsubstanzen

### 5.15 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan

#### 1. Allgemeine Angaben



Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan

Ordnungsnummer in der Empfehlung XXXVI: B VII 18, Schleimbekämpfungsmittel

Stand: August 1988

Analytisches Messprinzip: Gaschromatographie

Bearbeiter: E. L. Hern\*

\* Calgon Corporation, Pittsburgh, USA

#### 2. Grundlagen des Verfahrens

Die zu untersuchende Probe wird mit Wasser (Kaltwasserextrakt) bzw. mit n-Heptan extrahiert. Aus dem Wasserextrakt wird 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan mit Trichlormethan extrahiert und nach dem Einengen der Lösung gaschromatographisch mittels FID ermittelt. Der Heptanextrakt wird eingengt und in gleicher Weise gaschromatographiert, hierbei wird die Substanz im Einspritzblock des Gaschromatographen debromiert. Das entstandene Methylglutardinitril wird bestimmt.

#### 3. Chemikalien und Lösungen

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

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
Benzol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	k. A.	k. A.
Trichlormethan (CHCl <sub>3</sub> )	k. A.	k. A.
n-Heptan (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	k. A.	k. A.
Natriumchlorid (NaCl)	k. A.	k. A.
2.2.5 Natriumsulfat (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	k. A.	entwässert
1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> )	k. A.	k. A.

**Tabelle 1** Chemikalien und Lösungen

#### 4.1 Geräte

- 4.1 Gaschromatographiegerät mit Flammenionisationsdetektor (FID) und Auswertegerät
- 4.2 Glassäule (l = 1,8 m, d<sub>1</sub> = 2 mm), Füllung 10% FFAP<sup>1</sup> auf Gas-Chrom Q<sup>®</sup>, 80-100 mesh ASTM (0,150-0,180 mm)
- 4.3 Mikroliterspritzen, Inhalt 10 µl
- 4.4 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,0001 g
- 4.5 Bechergläser, 400 ml, 100 ml, DIN 12331
- 4.6 Uhrgläser, Durchmesser ca. 7 cm, DIN 12341
- 4.7 Parafilm<sup>®</sup> oder ähnliche Abdeckfolie
- 4.8 Messkolben, mit Kegelschliff und Stopfen, 50 ml, 100 ml, DIN 12664
- 4.9 Trichter, d<sub>1</sub> = 6 cm, DIN 12445
- 4.10 Rundfilter 2 c, DIN 53135
- 4.11 Scheidetrichter, 250 ml, DIN 12451
- 4.12 Vollpipetten, 5 ml, 10 ml, DIN 12691
- 4.13 Rotationsverdampfer, mit 250 ml Spitzenkolben, DIN 12383
- 4.14 Erlenmeyerkolben, mit Kegelschliff 45/40, 500 ml, DIN 12387
- 4.15 Wasserbad
- 4.16 Saugflasche, 500 ml, DIN 12476
- 4.17 Glasfilternutsche, Porosität G 2, d<sub>1</sub> = 6 cm
- 4.18 Schüttelgerät

#### 5. Probenahme und Probenvorbereitung

##### 5.1 Probenahme

Die Probenahme ist im Prüfbericht (11) genau zu beschreiben. Damit keine Veränderung der Probe bis zur Durchführung der Prüfung eintritt, ist die Probe in Aluminiumfolie ein zuschlagen.

- 5.2 Aus der Probe sind mindestens zwei Probenstücke von 20 dm<sup>2</sup> für die Durchführung der Prüfung zu entnehmen. 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.

##### 5.2.1 Probe für Kaltwasserextrakt

20 dm<sup>2</sup> der Probe werden in etwa 2 cm<sup>2</sup> große Stücke zerschnitten.

#### 6. Bestimmung der flächenbezogenen Masse nach DIN ISO 536

#### 7. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes nach DIN ISO 287

#### 8. Probenaufbereitung

##### 8.1 Herstellung des Kaltwasserextraktes

Die Probe nach 5.2.1 wird in ein 400 ml-Becherglas gegeben und mit 250 ml Wasser von 20°C bedeckt. Das Becherglas wird mit z. B. Parafilm<sup>®</sup> verschlossen. Man lässt den Ansatz unter gelegentlichem Umschütteln 24 h stehen und saugt dann durch eine Glasfilternutsche ab. Das klare Filtrat wird für die Bestimmung verwendet und bis zur weiteren Aufarbeitung, die möglichst bald erfolgen soll, bei ca. 4°C im Dunkeln aufbewahrt.

---

<sup>1</sup> Free fatty acid phase (3-Nitrophthalsäure NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COOH)<sub>2</sub>).

## 8.2 n-Heptanextrakt

Die Probe nach 5.2.1 wird in einen 500 ml-Erlenmeyerkolben gegeben, mit 250 g n-Heptan (siehe Tabelle 1) versetzt, und verschlossen (Schliffe dürfen nicht gefettet sein). Der Kolben wird auf dem Schüttelgerät befestigt und 2 h  $\pm$  5 min bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend filtriert man über eine Glasfilternutsche ab. Das klare Filtrat wird für die Bestimmung verwendet und ist bis zur weiteren Aufarbeitung bei 4°C im Dunkeln aufzubewahren.

## 9. Durchführung

### 9.1 Aufbereitung des Kaltwasserextraktes

100 g des Kaltwasserextraktes (8.1) werden in einen 250 ml-Scheidetrichter übergeführt, 2 g Natriumchlorid (siehe Tabelle 1) unter Schütteln in diesem Extrakt gelöst, und es wird zweimal mit je 10 ml Trichlormethan (siehe Tabelle 1) unter Schütteln (2 min) extrahiert. Man lässt die Trichlormethanphase jeweils durch einen Trichter mit entwässertem Natriumsulfat (siehe Tabelle 1) in den 250 ml-Spitzkolben des Rotationsverdampfers ablaufen und wäscht das Natriumsulfat mit weiteren 5 ml Trichlormethan aus, das man ebenfalls in den Verdampfer gibt.

Der wasserfreie Extrakt wird auf einem Wasserbad (40- 50°C) unter einem schwachen Strom gereinigten Stickstoffs auf 0,2 ml eingengt. 2  $\mu$ l der erhaltenen Lösung werden zweimal gaschromatographiert.

### 9.2 Aufbereitung des n-Heptanextraktes

100 g des n-Heptanextraktes (8.2) werden in den 250 ml-Spitzkolben des Rotationsverdampfers übergeführt und auf einem Wasserbad (40-50°C) unter einem schwachen Strom gereinigten Stickstoffs auf 0,2 ml eingengt. 2  $\mu$ l der erhaltenen Lösung werden zweimal gaschromatographiert.

### 9.3 Herstellung der Vergleichslösungen

100 mg 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan (siehe Tabelle 1) werden in einen 100 ml-Messkolben genau eingewogen, in Trichlormethan gelöst, und es wird bis zur Marke aufgefüllt.

Durch Verdünnen von 10 ml, 5 ml bzw. 0,5 ml der beschriebenen Lösung auf 50 ml bzw. 100 ml stellt man weitere Lösungen der Konzentrationen 0,2 mg/ml, 0,05 mg/ml und 0,005 mg/ml her. Jeweils 2  $\mu$ l dieser Lösungen werden zweimal gaschromatographiert.

### 9.4 Gaschromatographische Bedingungen

Temperaturen	Injektortemperatur: 230°C
	Säulentemperatur: 170°C
	Detektortemperatur: 230°C
Helium (Trägergas):	50 ml/min
Wasserstoff	
Luft	

## 10. Auswertung

Es sind Parallelbestimmungen von mindestens zwei Proben durchzuführen. Die gaschromatographische Auswertung erfolgt über die vom Auswertegerät errechneten oder die ausgemessenen Peakflächen der Probe im Vergleich zur Peakfläche der Standardsubstanz.

Die Mittelwerte der Peakflächen für jede Standardlösung werden zur Erstellung der Vergleichskurve gegen die Konzentration an 1,2-Dibrom-2,4-Dicyanobutan aufgetragen, um den linearen Bereich und die Nachweisgrenze zu überprüfen.

Der Gehalt  $G$  an 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan beträgt in  $\text{mg}/\text{dm}^2$

$$G = \frac{A_P \cdot V_{st} \cdot C \cdot V_{PG} \cdot G_{EG}}{A_{st} \cdot V_P \cdot G_{EA} \cdot W \cdot F}$$

Hierin bedeuten:

- $A_P$  = Peakfläche der Probenlösung
- $A_{st}$  = Peakfläche der Standardlösung
- $V_{st}$  = eingespritztes Volumen an Standardlösung in  $\mu\text{l}$
- $C$  = Konzentration der Standardlösung in  $\text{mg}/\text{ml}$
- $V_P$  = eingespritztes Volumen der Probenlösung in  $\mu\text{l}$
- $V_{PG}$  = Gesamtvolumen der Probenlösung in  $\mu\text{l}$
- $G_{EG}$  = Gesamtgewicht des Kaltwasserextraktes bzw. des n-Heptanextraktes in g
- $G_{EA}$  = zur Aufarbeitung eingesetztes Gewicht an Extrakt in g
- $W$  = Wiederfindungsrate
- $F$  = Fläche an Papier in  $\text{dm}^2$

## 11. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf diese Vorschrift anzugeben:

- Art und Bezeichnung der Probe
- Anzahl der Parallelbestimmungen
- Feuchtigkeitsgehalt der Probe nach DIN ISO 287
- Flächenbezogene Masse der Probe in  $\text{g}/\text{m}^2$  nach DIN ISO 536
- Kaltwasserextrakt bzw. n-Heptan-Extrakt
- Gehalt an 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan
- Einzelwerte und Mittelwert
- Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift
- Prüfdatum

## 12. Nachweisgrenze

0,02 mg 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan/kg Extraktlösung bzw. 0,00025  $\text{mg}/\text{dm}^2$

## 13. Wiederfindungsrate

- ca. 78 % im Kaltwasserextrakt
- ca. 100 % im n-Heptanextrakt

## 14. Literatur

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