

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

5 Bestimmung von Einzelsubstanzen

5.2 Maleinsäure

1. Allgemeine Angaben

$C_4H_4O_4$ M = 116,07 g/mol

Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: Maleinsäure

Ordnungsnummer: B I 1, Leimstoffe

Stand: Februar 1983

Analytisches Messprinzip: halbquantitative Dünnschichtchromatographie

Bearbeiter: Ursula Müller-Nischer*

* Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl.

2. Grundlagen des Verfahrens

Die in Papierleimungsmitteln ungebunden vorliegende Maleinsäure ist mit kaltem Wasser extrahierbar. In diesem wird nach Einengen die Maleinsäure halbquantitativ dünnschichtchromatographisch erfasst.

3. Chemikalien und Lösungen

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

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
Acetonitril	k. A.	CH_3CN
Essigsäureethylester	k. A.	$C_4H_8O_2$
Ameisensäure	k. A.	$HCOOH$
Ethanol	etwa 99%ig (v/v)	k. A.
Natronlauge	$c = 0,1 \text{ mol/l}$	$NaOH$
Maleinsäureanhydrid	k. A.	$C_4H_2O_3$
Sprühreagenz	k. A.	0,04 Bromkresolgrün ($C_{21}H_{14}Br_4O_5S$) werden in 100 ml Ethanol (2.2.4) gelöst und die Lösung mit Natronlauge (2.2.5) bis zur eben auftretenden Blaufärbung versetzt.
Fließmittel	k. A.	Acetonitril/Essigsäureethylester/Ameisensäure (81,8: 9,1: 9,1 <i>viv</i>)
Polyamidplatten	k. A.	20 X 20 cm, z.B. DC-Fertigplatten, Polyamid 11 F ₂₅₄ (Merck)

Tabelle 1 Chemikalien und Lösungen

4. Geräte

- 4.1 Scheidetrichter mit Kegelschliffhülse, 250 ml, 1000 ml, DIN 12332
- 4.2 Rundkolben mit Kegelschliffhülse, 250 ml, DIN 12348
- 4.3 Vollpipette, 100 ml, DIN 12691
- 4.4 Messzylinder, 250 ml, 500 ml, DIN 12680
- 4.5 Spitzkolben mit Kegelschliffhülse, 25 ml
- 4.6 Messkolben mit Kegelschliffhülse und Stopfen, 10 ml, 1000 ml, DIN 12664
- 4.7 pH-Messgerät
- 4.8 Rotationsverdampfer
- 4.9 Wasserbad
- 4.10 Normalausrüstung für die Dünnschichtchromatographie
- 4.11 Auftragpipetten, 100 µl
- 4.12 Sprühgerät

5. Probenahme und Probenvorbereitung

5.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgt nach DIN 53 101. Damit keine Veränderung der Probe bis zur Durchführung der Prüfung eintritt, ist die Probe in Aluminiumfolie einzuschlagen.

5.2 Probenvorbereitung

Aus der Probe sind mindestens 4 Probenstücke von 20 dm² für die Durchführung der Prüfung zu entnehmen. 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.

- 5.2.1 Probe für Kaltwasserextrakt
20 dm² der Probe werden in etwa 2 cm² große Stücke zerschnitten.

6. Bestimmung der Flächenmasse nach DIN 53104 Teil 1

7. Bestimmung des Trockengehaltes nach DIN 53103

8. Herstellung des Kaltwasserextraktes

Die Probestücke nach 5.2.1 werden in einen 1000 ml-Erlenmeyerkolben gegeben und 1000 ml Wasser von 20°C zugesetzt. Man lässt den Ansatz, unter gelegentlichem Umrühren, 24 Stunden stehen und filtriert durch Glaswolle. Das klare Filtrat wird für die Bestimmung verwendet.

9. Durchführung

- 9.1 100 ml des Kaltwasserextraktes (8) werden am Rotationsverdampfer, bei Wasserbadtemperatur von 60°C, im Spitzkolben zur Trocknung eingedampft. Der Rückstand wird mit genau 1 ml Ethanol aufgenommen.

9.2 Dünnschichtchromatographie

Auf die Polyamidplatte (Tabelle 1) werden in 2 cm Abstand vom Plattenrand je 100 µl des Extraktes aufgetragen und das Chromatogramm mit dem Fließmittel (Tabelle 1) entwickelt. Es wird mit Kammersättigung gearbeitet. Zur halbquantitativen Abschätzung

lässt man Vergleichslösungen nach 9.3 mitlaufen. Nach einer Fließstrecke von 16 cm wird die Platte der Kammer entnommen und 60 Minuten auf 120°C im Trockenschrank

erhitzt, um die Ameisensäure zu entfernen. Die noch heiße Platte besprüht man mit der Bromkresolgrün-Lösung (Tabelle 1).

Die auf grünlich-bläulichem Untergrund gelb erscheinenden Flecken werden mit den mitgelaufenen Testlösungen verglichen und ausgewertet.

9.3 Herstellung der Vergleichslösung

0,1 g Maleinsäureanhydrid (Tabelle 1) werden mit etwa 5 ml Wasser zur Überführung in Maleinsäure schwach erwärmt und nach dem Erkalten mit Ethanol auf 100 ml aufgefüllt. Auf die Polyamidplatte (Tabelle 1) werden in gleichmäßigen Abständen

20 µl = 24 Maleinsäure
50 µl = 59 Maleinsäure
70 µl = 83 Maleinsäure
100 µl = 118 Maleinsäure

der Vergleichslösung sowie des Extraktes (100 µl aus 9.2) aufgetragen und nach 9.2 entwickelt.

10. Auswertung

$$\frac{x \cdot 1000}{100} \cdot \frac{1}{20} = \text{Gehalt in mg / dm}^2$$

11. 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
Gehalt an Maleinsäure in mg/dm²
Einzelwerte und Mittelwert
Gegebenenfalls Abweichung von dieser Vorschrift
Prüfdatum

10. Nachweisgrenze

0,024 mg in der aufgetragenen Menge

z.B. bei 1000 ml Wasserextrakt = 20 dm²

und 100 µl Auftragsmenge 0,012 mg/dm²

Bei Einsatz größerer Papiermengen lässt sich die pro dm² nachweisbare Menge Maleinsäure noch senken.

11. Literatur

Stahl, E., Dünnschichtchromatographie, 2. Auflage, S. 620 f., S. 819 (1967), Springer-Verlag, Heidelberg

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)