

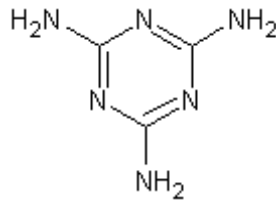
Methoden zur Untersuchung von Papier, Karton und Pappe für Lebensmittelverpackungen und sonstige Bedarfsgegenstände

5 Bestimmung von Einzelsubstanzen

5.3 Melamin aus Melamin-Formaldehydharz

1. Allgemeine Angaben

$C_3H_6N_6$



$M = 126,12 \text{ g/mol}$

2.4.6 Triamino-1.3.5 triazin

Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: Melamin-Formaldehydharz

Ordnungsnummer: C I 3, Nassverfestigungsmittel

Stand: September 1982

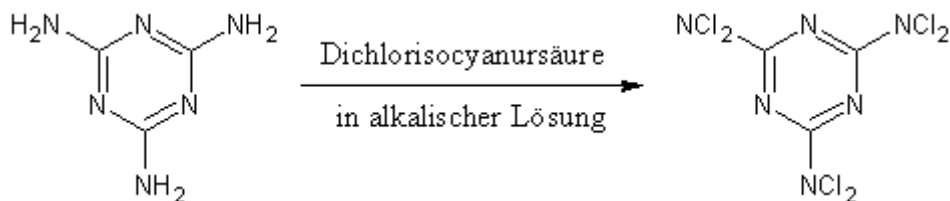
Analytisches Messprinzip: Photometrie nach Hydrolyse und Abtrennung

Bearbeiter: H. Frind*, R. Hensel*, W. Pommer*

* Cassella AG, Hanauer Landstraße 526, 6000 Frankfurt am Main 61.

2. Grundlagen des Verfahrens

Die Probe wird mit Salzsäure hydrolysiert, das freigesetzte Melamin durch Ionenaustausch und durch Fällung als Melamincyanurat von Störsubstanzen abgetrennt und nach Reaktion mit Dichlorisocyanursäure die gelbfarbige Lösung des gebildeten Tetrachlormelamins photometrisch bestimmt.



2. Chemikalien und Lösungen

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

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
Salzsäure	$c = 0,1 \text{ mol/l}$	k. A.
Salzsäure	$c = 1 \text{ mol/l}$	k. A.
Cyanursäure	k. A.	$C_3H_3N_3O_3$

Melamin	Mind. 99,5%ig	k. A.
Kaliumacetat	k. A.	CH ₃ COOK
Dichlorisocyanursäure	k. A.	Natriumsalz (C ₃ Cl ₂ N ₃ NaO ₃ · 2 H ₂ O) Dichlorisocyanursäure)
Natronlauge	10%ig m/m	k. A.

Tabelle 1 Chemikalien und Lösungen

3. Geräte

- 3.1 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,0001g
- 3.2 Erlenmeyerkolben mit Kegelschliffhülse NS 29/32, 200 ml, DIN 12387
- 3.3 Messzylinder, 500 ml, 200 ml, 100 ml, 50 ml, 10 ml, DIN 12680
- 3.4 Rückflusskühler, Mantellänge 250 mm, NS 29/32, DIN 12581
- 3.5 Trichter, 55 mm Durchmesser, DIN 12445
- 3.6 Rundfilter 2c, 90 mm Durchmesser, DIN 53135
- 3.7 Messkolben, 1000 ml, 100 ml, 10 ml, DIN 12664
- 3.8 Vollpipetten, 100 ml, 50 ml, 20 ml, 10 ml, 1 ml, DIN 12691
- 3.9 Ionenaustauschersäule, 15 cm lang, 2 cm Innen-Durchmesser, gefüllt mit stark basischem Anionenaustauscher MERCK III
- 3.10 Becherglas, 400 ml, DIN 12332
- 3.11 Porzellantiegel
- 3.12 Wasserbad
- 3.13 Zentrifugenglas, ca. 10 ml
- 3.14 Schüttelmaschine
- 3.15 Zentrifuge, 5000 Upm
- 3.16 Glasfiltertiegel 1D4
- 3.17 Trockenschrank, DIN 12880 Teil 1
- 3.18 Messpipette, 10 ml, DIN 12695
- 3.19 Glasküvetten, Schichtdicke 20 mm, DIN 58936 Teil 1
- 3.20 Spektrallinienphotometer mit Messmöglichkeit bei $\gamma = 420$ nm oder Spektralphotometer

4. Probenahme und Probenvorbereitung

4.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgt nach DIN 53101. Damit keine Veränderung der Probe bis zur Durchführung der Prüfung eintritt, ist die Probe in Aluminiumfolie einzuschlagen.

4.2 Probenvorbereitung

Die Probe wird in Stücke von ca. 5 X 5 mm Kantenlänge zerschnitten. Mindestens zwei genaue Einwaagen von je 0,5 g werden der Bestimmung zugeführt. 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. Bestimmung der Flächenmasse nach DIN 53104 Teil 1

6. Bestimmung des Trockengehaltes nach DIN 53103

7. Abtrennung des Melamins

Je eine genaue Einwaage von etwa 0,5 g der Papierprobe wird in einem 200 ml-Erlenmeyerkolben mit 50 ml Salzsäure (Tabelle 1) versetzt und 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach

Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch ein Filter in einen 100 ml-Messkolben filtriert und mit Wasser nachgewaschen, bis die 100 ml-Marke erreicht wird. Je nach zu erwartendem Melamingehalt werden 10 bis 80 ml des durchmischten Kolbeninhalts auf die Ionenaustauschersäule gegeben und langsam durchlaufen gelassen. Man wäscht mit 200 ml Wasser nach, das mit dem Durchlauf in einem 400 ml-Becherglas auf 10 bis 20 ml eingeeengt wird. Die aufkonzentrierte Lösung wird in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wird mit insgesamt 8 ml heißem Wasser gelöst und in ein Zentrifugenglas übergespült. Nach Zusatz von 50 mg Cyanursäure (Tabelle 1) wird das Zentrifugenglas verschlossen, 3 Stunden geschüttelt und anschließend zentrifugiert. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird mit einer Kapillare abgesaugt.

8. Durchführung der photometrischen Bestimmung

8.1 Aufstellen der Vergleichskurve

- 8.1.1 Es werden genau 200 mg Melamin eingewogen, unter Erwärmen in Wasser gelöst und unter Zusatz von 100 ml Salzsäure (Tabelle 1; 1 mol/l) mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt (Standardlösung).
- 8.1.2 Von der Standardlösung werden 1, 2, 5 und 10 ml jeweils mit Salzsäure (Tabelle 1; 0,1 mol/l) auf ca. 50 ml ergänzt und in einem 200 ml-Erlenmeyerkolben 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch ein Filter (Tabelle 1) in einen 100 ml-Messkolben filtriert und mit Wasser nachgewaschen, bis die 100 ml-Marke erreicht ist. 50 ml des durchmischten Kolbeninhalts werden auf die Ionenaustauschersäule gegeben und langsam durchlaufen gelassen. Man wäscht mit 200 ml Wasser nach, das mit dem Durchlauf in einem 400 ml-Becherglas auf 10 bis 20 ml eingeeengt wird. Die aufkonzentrierte Lösung wird in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wird mit heißem Wasser gelöst und in ein Zentrifugenglas übergespült. Insgesamt werden hierfür 8 ml Wasser eingesetzt. Nach Zusatz von 50 mg Cyanursäure (Tabelle 1) wird das Zentrifugenglas verschlossen, 3 Stunden geschüttelt und anschließend zentrifugiert. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird mit einer Kapillare abgesaugt. Die Niederschläge werden je mit 5 ml Wasser, 50 mg Dichlorisocyanursäure (Tabelle 1) oder dem Natriumsalz und 1 ml Natronlauge (Tabelle 1) versetzt. Anschließend werden die Zentrifugengläser genau 7 Minuten in einem Wasserbad von 80°C unter gelegentlichem Umrühren belassen. Die heißen Lösungen werden mit Eiswasser auf Raumtemperatur abgekühlt und in einem Messkolben auf 10 ml aufgefüllt. Man misst nach 30 Minuten die Extinktion A' der gelb gefärbten Lösungen in einem abgeglichenen Küvettenpaar von 20 mm Schichtdicke bei $\gamma = 420$ nm gegen Wasser. Ein Reagenzienblindversuch wird unter gleichen Bedingungen durchgeführt, wobei statt der Melaminlösung Wasser eingesetzt wird. Erhalten wird die Extinktion A_0' . Aus den Messwerten wird $A'-A_0'$ gegen die zugehörigen Melaminmassen von 100, 200, 500 und 1000 μg aufgetragen. Man erhält eine lineare Vergleichskurve.

8.2 Bestimmung des Melamingehalts

Der nach Abschnitt 7. gewonnene Niederschlag wird mit 5 ml Wasser, 50 mg Dichlorisocyanursäure oder dem Natriumsalz und 1 ml Natronlauge versetzt. Anschließend wird das Zentrifugenglas genau 7 Minuten in einem Wasserbad von 80°C, unter gelegentlichem Umrühren, belassen. Die heiße Lösung wird mit Eiswasser auf Raumtemperatur abgekühlt und in einem Messkolben auf 10 ml aufgefüllt. Man misst nach 30 Minuten die

Extinktion A der gelb gefärbten Lösung in einem abgeglichenen Küvettenpaar von 20 mm Schichtdicke bei $\gamma = 420 \text{ nm}$ gegen Wasser. Ein Reagenzienblindversuch wird unter gleichen Bedingungen durchgeführt, nur wird keine Papierprobe eingesetzt. Erhalten wird die Extinktion A_0 . Aus den Messwerten wird $A-A_0$ gebildet und die Masse Melamin in μg aus der Vergleichskurve abgelesen.

9. Auswertung

Es sind Parallelbestimmungen von mindestens zwei Proben durchzuführen. Der Gehalt an Melamin beträgt

a) bezogen auf die Probeneinwaage in %:

$$w(\text{Mela min}) = \frac{m(\text{Mela min}) \cdot 100}{10^4 \cdot m_E \cdot V} = \frac{m(\text{Mela min})}{100 \cdot m_E \cdot V}$$

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

$$w'(\text{Mela min}) = \frac{m(\text{Mela min}) \cdot 100}{m_{Tr} \cdot V}$$

c) bezogen auf die Flächenmasse der Probe in mg/ms:

$$F(\text{Mela min}) = \frac{m(\text{Mela min}) \cdot 100 \cdot m_A}{1000 \cdot m_E \cdot V} = \frac{m(\text{Mela min}) \cdot m_A}{10 \cdot m_E \cdot V}$$

Hierin bedeuten:

$w(\text{Melamin})$	= Massegehalt der Probe an Melamin in % (m/m)
$w'(\text{Melamin})$	= Massegehalt der Probe an Melamin in mg/kg
$F(\text{Melamin})$	= Flächenbezogener Gehalt der Probe an Melamin (mg/m^2)
$m(\text{Melamin})$	= Masse Melamin aus Vergleichskurve (μg)
100	= Volumen des Hydrolysats (ml)
10^4	= Umrechnungsfaktor ($\mu\text{g} \rightarrow \text{g}$, $w \rightarrow \%$)
m_E	= Papiereinwaage (g)
V	= Volumen, eingesetzt für Ionenaustausch (ml)
m_{Tr}	= Einwaage (g), berechnet auf Trockengewicht nach DIN 53103
m_A	= Flächenmasse der Probe nach DIN 53104 Teil 1 (g/m^2)
1000	= Umrechnungsfaktor ($\mu\text{g} \rightarrow \text{mg}$)

10. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf diese Vorschrift anzugeben:

Art und Bezeichnung der Probe
 Anzahl der Einzelbestimmungen
 Trockengehalt der Probe nach DIN 53103
 Flächenmasse der Probe in g/m^2 nach DIN 53104 Teil 1
 Gehalt an Melamin in %, mg/kg bzw. mg/m^2 nach Abschnitt 9 a, 9 b oder 9 c
 Einzelwerte und Mittelwert
 Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift
 Prüfdatum

11. Wiederfindungsrate

ca. 80 %

12. Nachweisgrenze

100 µg

13. Statistische Auswertung

Aus 21 Bestimmungen wurde eine relative Näherungsstandardabweichung von 12,3 % errechnet. Die Nachweisgrenze lässt sich für die häufigen Einzelbestimmungen nicht aus der Streuung des Blindwerts errechnen (14 Blindwerte: $A_0 = 0,018 \pm 0,0036$), da bei $A - A_0 = 0$ obige Gleichung außerhalb des angegebenen Gültigkeitsbereichs $m(\text{Melamin}) = 64,5 \mu\text{g}$ ergibt, was in Verbindung mit der linearen Beziehung einen konstanten Massenverlust im Bestimmungsverfahren anzeigt. Die Nachweisgrenze wird deshalb aus etwa dem doppelten Verlust zu 100 µg angegeben entsprechend einer Extinktion $A - A_0 = 0,05$ und für $V = 80 \text{ ml}$ Einem Gehalt von 0,0025 % Melamin im Papier.

14. Anmerkung

Sollte Unklarheit über den Reinheitsgrad des Melamins bestehen, kann nach folgender Vorschrift die Gehaltsbestimmung vorgenommen werden:

Bestimmung des Melamingehaltes in Melamin

Eine Einwaage von etwa 2 g Melamin wird unter Erwärmen in Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt. 150,0 ml dieser Lösung werden nach Zusatz von 6 bis 8 g Kaliumacetat (Tabelle 1) zum Sieden erhitzt und mit 360 ml 0,1 %iger Cyanursäurelösung versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wird der Niederschlag quantitativ mit Hilfe des Filtrats auf einen bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten, gewogenen.

$$w(\text{Melamin}) = \frac{6,67 \cdot 0,494 \cdot a}{E} \cdot 100 = \frac{329,5 \cdot a}{E}$$

Hierin bedeuten:

$w(\text{Melamin})$	= Massegehalt der Probe an Melamin in % (m/m)
6,67	= Aliquotierungsfaktor
0,494	= Umrechnungsfaktor (Melamincyanurat → Melamin)
a	= Auswaage Melamincyanurat (g)
100	= Umrechnungsfaktor ($w \rightarrow \%$)
E	= Einwaage (g)

13. Literatur

- Frind, H., Hensel, R., Pommer, W., Bestimmung von Melamin in naßfesten Papieren, Papier 36, S. 318 (1982)
- Hirt, R.C., King, F.I. und R.G. Schmitt, Detection and Estimation of Melamine in Wet-Strength Paper by Ultraviolet Spectrophotometry, Analytical Chem. 26, S. 1273 (1954)
- Nebbia, L., Guerrier, F. und B. Pagani, Sulla deterrniazione quantitativa della melamina per precipitazione con acido cianorico, La Chimica e L'industria 39, S. 81 (1957)
- Ernst, W. und M. Sorkin, Bestimmung der Kunstharzmenge auf der Faser, Text. Rdsch. 4, S. 237 (1949)
- Aenishänslin, R., Nachweis und Bestimmung härubarer Harze auf Zellulose-Textilien, SVF Fachorgan 12, S. 605 (1957)