

DIN EN 17163

ICS 85.060

Einsprüche bis 2017-10-11

Entwurf

**Faserstoff, Papier und Pappe –
Bestimmung von primären aromatischen Aminen (PAA) in einem
Wasser-Extrakt nach einem LC/MS/MS-Verfahren;
Deutsche und Englische Fassung prEN 17163:2017**

Pulp, paper and board –

Determination of primary aromatic amines (PAA) in a water extract by a LC/MS/MS method;
German and English version prEN 17163:2017

Cellulose, papier et carton –

Détermination des amines aromatiques primaires dans un extrait aqueux par méthode
LC-MS/MS;

Version allemande et anglaise prEN 17163:2017

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2017-08-11 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an npa@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Papier, Pappe und Faserstoff (NPp), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 34 Seiten

DIN-Normenausschuss Papier, Pappe und Faserstoff (NPp)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17163:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 172 „Faserstoff, Papier und Pappe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 074-02-01 AA „Chemisch-technische Prüfverfahren für Papier, Pappe, Faserstoff und Chemiezellstoff“ im DIN-Normenausschuss Papier, Pappe und Faserstoff (NPa).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Faserstoff, Papier und Pappe — Bestimmung von primären aromatischen Aminen (PAA) in einem Wasser-Extrakt nach einem LC/MS/MS-Verfahren

Cellulose, papier et carton — Détermination des amines aromatiques primaires dans un extrait aqueux par méthode LC-MS/MS

Pulp, paper and board — Determination of primary aromatic amines (PAA) in a water extract by a LC/MS/MS method

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.8l

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	5
4.1 Allgemeines	5
4.2 Störungen	6
5 Geräte	6
6 Reagenzien	6
6.1 Allgemeines	6
6.2 Acetonitril, [75-05-8], LC-MS-Reinheitsgrad	6
6.3 Deionisiertes Wasser	6
6.4 Pentafluorpropionsäure, [422-61-0] (für System-Beispiel 1)	6
6.5 Ameisensäure, [64-18-6] (für System-Beispiel 2)	6
6.6 Referenzsubstanzen	6
6.7 Lösungen	9
7 Probenvorbereitung	9
8 HPLC-Bedingungen	10
8.1 Allgemeines	10
8.2 System-Beispiel 1	10
8.3 System-Beispiel 2	11
8.4 Beispiel für MS-Bedingungen	11
8.5 HPLC-Kalibrierung	12
8.6 Bestätigung der Identität	12
9 Berechnung der PAA-Konzentrationen in den Probenextrakten	12
10 Prüfbericht	13
Anhang A (informativ) Präzisionsdaten	14
Literaturhinweise	16

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17163:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 172 „Faserstoff, Papier und Pappe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Einleitung

Primäre aromatische Amine (PAA) können in Papier- und Pappematerialien als Rückstände von Grundchemikalien für die Herstellung von Azofarbstoffen auftreten. Außerdem können Hydrolyseprodukte von Isocyanaten, insbesondere aus Verbundpapier, eine mögliche Quelle sein.

Von Task Group CEN/TC 194/SC 1/TG 9 wurde ein Entwurf für eine Europäische Norm EN 13130-XX in Bezug auf die „Bestimmung von primären aromatischen Aminen (PAA) in Prüflebensmitteln“ erarbeitet.

Bei der Erarbeitung dieser Norm wurde von den teilnehmenden Laboratorien festgestellt, dass das in Teil A des Entwurfs der Norm EN 13130-XX beschriebene photometrische Screening-Verfahren aufgrund von Störungen durch extrahierbare Papierbestandteile, die zu nicht reproduzierbaren Prüfergebnissen führten, nicht für die Untersuchung von Wasserextrakten von Papier- und Pappematerialien anwendbar ist.

Bei der Erarbeitung dieser Norm hat sich die Bestimmung von primären aromatischen Aminen unter Anwendung von LC-MS/MS für Wasserextrakte von Papier- und Pappematerialien aufgrund der Vorteile der MS/MS-Detektion in Bezug auf Selektivität und Empfindlichkeit als geeignet herausgestellt.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm beschreibt zwei repräsentative Verfahren zur Bestimmung der extrahierbaren Menge an spezifischen primären aromatischen Aminen (PAA) in einem Wasserextrakt aus Proben von Papier, Pappe und Faserstoff mittels HPLC mit MS/MS-Detektion, die sich grundsätzlich hinsichtlich der Wahl der mobilen und stationären Phasen unterscheiden. Abweichend von dieser Norm dürfen weitere Verfahren angewendet werden, wenn nachgewiesen werden kann, dass vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können. Eine Validierung sollte von jedem Laboratorium durchgeführt werden.

Sie gilt für die Bestimmung der 22 primären aromatischen Amine (PAA), die im Anhang der Richtlinie 2002/61/EG vom 19. Juli 2002 zur Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates betreffend Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Azofarbstoffe) aufgeführt sind, die als karzinogene Stoffe der Kategorien 1A und 1B nach der CLP-Verordnung eingestuft werden, und von Anilin.

Das in dieser Norm beschriebene Verfahren sollte auch auf die Bestimmung weiterer primärer aromatischer Amine (PAA) anwendbar sein. Eine Validierung für jeden weiteren Analyten ist vom Laboratorium unter Anwendung dieses Verfahrens durchzuführen.

Die extrahierbare Menge eines primären aromatischen Amins (PAA) wird in mg PAA je Liter Wasserextrakt angegeben. Dieses Verfahren eignet sich zur Bestimmung von PAA mit einem Arbeitsbereich von etwa 0,001 mg/l bis 0,020 mg/l Wasserextrakt.

Abweichend von dieser Norm dürfen weitere Verfahren angewendet werden, wenn nachgewiesen werden kann, dass vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können. Eine Validierung sollte von jedem Laboratorium durchgeführt werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 645, *Papier und Pappe vorgesehen für den Kontakt mit Lebensmitteln — Herstellung eines Kaltwasserextraktes*

EN 647, *Papier und Pappe vorgesehen für den Kontakt mit Lebensmitteln — Herstellung eines Heißwasserextraktes*

3 Begriffe

Es werden keine Begriffe in diesem Dokument angegeben.

4 Kurzbeschreibung

4.1 Allgemeines

Die primären aromatischen Amine (PAA) werden nach EN 645 oder EN 647 mit Wasser extrahiert. Die entsprechenden Extrakte können im Allgemeinen ohne weitere Vorbereitungsschritte für die quantitative Bestimmung mittels HPLC-MS verwendet werden.

4.2 Störungen

Da einige der PAA lichtempfindlich sind, ist sicherzustellen, dass die Proben auf allen Stufen der Behandlung vor Licht geschützt sind.

5 Geräte

5.1 Prüfeinrichtungen oder Teile davon werden nur aufgeführt, falls es Spezialausführungen sind oder sie zu einem besonderen Zweck dienen; es wird vorausgesetzt, dass die üblichen Laborglasgeräte und die übliche Laboratoriumsausstattung zur Verfügung stehen.

5.2 Hochleistungs-Flüssigkeitschromatograph mit einem MS-Detektor und Elektrospray-Ionisation

6 Reagenzien

6.1 Allgemeines

Falls nicht anders angegeben, müssen sämtliche Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit sein.

6.2 Acetonitril, [75-05-8], LC-MS-Reinheitsgrad

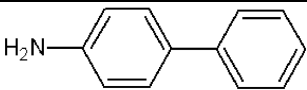
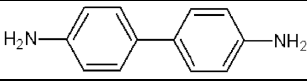
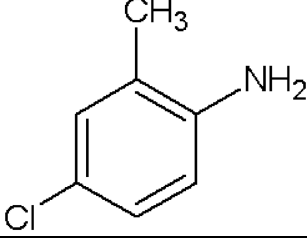
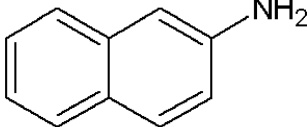
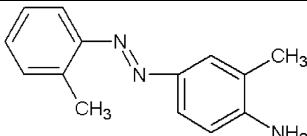
6.3 Deionisiertes Wasser

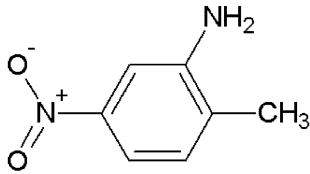
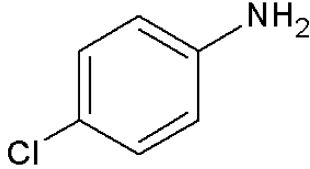
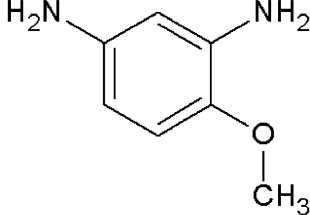
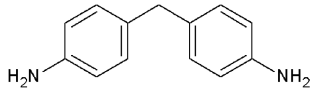
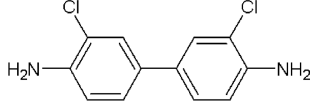
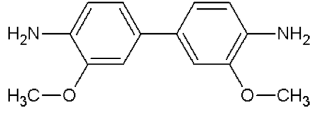
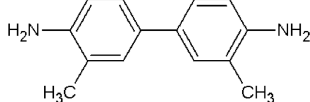
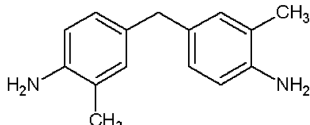
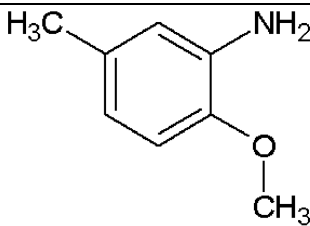
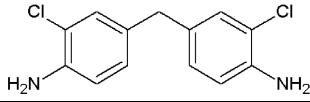
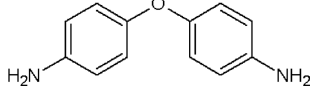
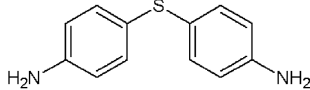
6.4 Pentafluorpropionsäure, [422-61-0] (für System-Beispiel 1)

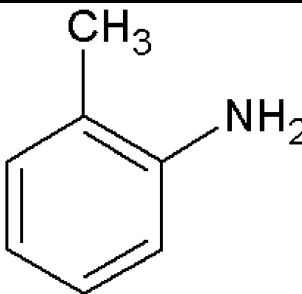
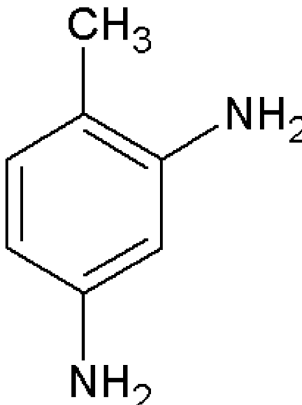
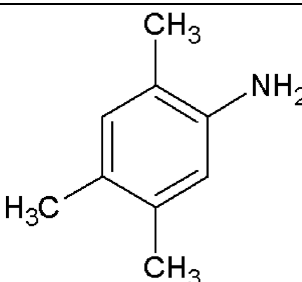
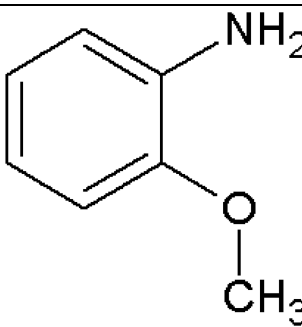
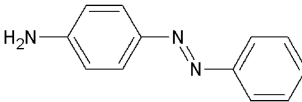
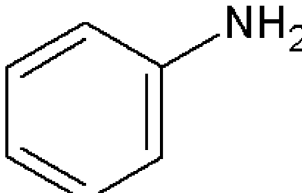
6.5 Ameisensäure, [64-18-6] (für System-Beispiel 2)

6.6 Referenzsubstanzen

Tabelle 1 — Referenzsubstanzen

Nr.	Bezeichnung	Abkürzung	CAS-Nr.	Struktur	MW
1	4-Aminobiphenyl	4-ABP	92-67-1		169,2
2	Benzidin	BNZ	92-87-5		184,2
3	4-Chlor-o-toluidin	4-CoT	95-69-2		141,6
4	2-Naphthylamin	2-NA	91-59-8		143,2
5	o-Aminoazotoluol	o-AAT	97-56-3		225,3

Nr.	Bezeichnung	Abkürzung	CAS-Nr.	Struktur	MW
6	2-Amino-4-nitrotoluol	2-ANT	99-55-8		152,2
7	4-Chloranilin	4-CA	106-47-8		127,6
8	2,4'-Diaminoanisol	2,4'-DAA	615-05-4		138,2
9	4,4'-Diaminodiphenylmethan	4,4'-DADPM	101-77-9		198,3
10	3,3'-Dichlorbenzidin	3,3'-DCB	91-94-1		253,1
11	o-Dimethoxybenzidin	o-DMB	119-90-4		244,3
12	3,3'-Dimethylbenzidin	3,3'-DMB	119-93-7		212,3
13	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan	3,3'-D-4,4'-DADPM	838-88-0		226,3
14	p-Cresidin	p-C	120-71-8		137,2
15	4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin)	4,4'-M-2-CA	101-14-4		267,2
16	4,4'-Oxydianilin	4,4'-ODA	101-80-4		200,2
17	4,4'-Thiodianilin	ASD	139-65-1		216,3

Nr.	Bezeichnung	Abkürzung	CAS-Nr.	Struktur	MW
18	o-Toluidin	o-T	95-53-4		107,2
19	2,4-Diaminotoluol	2,4-TDA	95-80-7		122,2
20	2,4,5-Trimethylanilin	2,4,5-TMA	137-17-7		135,2
21	o-Anisidin	o-ASD	90-04-0		123,2
22	4-Aminoazobenzol	4-AAB	60-09-3		197,2
23	Anilin	ANL	62-53-3		93,1

ANMERKUNG Die Standards können gelöst als reine Substanzen erworben werden, z. B. von Ehrendorfer oder Promochem.¹⁾

6.7 Lösungen

6.7.1 Lösemittel A (für System-Beispiel 1)

Pentafluorpropionsäure, 4,7 mmol/l in Wasser

6.7.2 Lösemittel B (für System-Beispiel 1)

Pentafluorpropionsäure, 4,7 mmol/l in Methanol

6.7.3 Lösemittel C (für System-Beispiel 2)

Deionisiertes Wasser

6.7.4 Lösemittel D (für System-Beispiel 2)

0,1%ige Ameisensäure in 25 % Methanol/75 % Acetonitril

6.7.5 Stammlösung ($c = 200 \text{ mg/l}$):

Von jedem Analyt werden 10 mg genau in einen 50-ml-Messkolben aus Braunglas eingewogen, mit Acetonitril gelöst, der Kolben wird bis zur Marke aufgefüllt und der Inhalt wird sorgfältig gemischt.

ANMERKUNG 1 Die Verdünnung in einem Ultraschallbad kann notwendig sein.

ANMERKUNG 2 Die Stammlösung kann bis zu 6 Monate in einem Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt werden.

6.7.6 Verdünnte Stammlösung ($c = 10 \text{ mg/l}$):

500 µl der Stammlösung (6.7.5) werden mit einer Pipette in einen 10-ml-Messkolben aus Braunglas überführt, dieser wird bis zur Marke mit Acetonitril aufgefüllt und der Inhalt wird gemischt.

6.7.7 Kalibrierstandardlösungen (1 µg/l bis 20 µg/l)

10 µl, 20 µl, 50 µl, 100 µl und 200 µl der verdünnten Stammlösung (6.7.6) werden jeweils in einen getrennten Messkolben aus Glas zu 100 ml Wasser gegeben. Das entspricht einer Konzentration von 1 µg/l, 2 µg/l, 5 µg/l, 10 µg/l und 20 µg/l.

7 Probenvorbereitung

Die Wasserextrakte aus Proben von Papier, Pappe und Faserstoff werden nach EN 645 oder EN 647 hergestellt. Wenn der Wasserextrakt trüb ist und Fasern enthält, ist vor der Injektion der Extrakte in das chromatographische System eine Membranfiltration notwendig.

1) Diese Angabe dient als Hinweis für den Anwender dieser Europäischen Norm und stellt keine Empfehlung des Produkts seitens CEN dar. Von anderen Herstellern angebotene Produkte gleichwertiger Qualität dürfen verwendet werden, wenn mit ihnen vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.