RESOLUTION OIV-OENO 590-2017

BESTIMMUNG VON ETHYLCARBAMAT - ÜBERARBEITUNG DER METHODE OIV-MA-BS-25

DIE GENERALVERSAMMLUNG,

GESTÜTZT auf Artikel 2 Absatz 2 iv des Übereinkommens vom 3. April 2001 zur Gründung der Internationalen Organisation für Rebe und Wein,

auf Vorschlag der Unterkommission „Analysemethoden“,

BESCHLIESST, die Methode OIV-MA-BS-25 der Sammlung internationaler Analysemethoden für Spirituosen wie folgt zu ändern:

Bestimmung von Ethylcarbamat

Typ IV-Methode

1. Titel

Bestimmung von Ethylcarbamat in Spirituosen mittels Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC/MS).

2. Anwendungsbereich

Die Methode gilt für Spirituosen und Branntweine weinbaulichen Ursprungs.

3. Prinzip

Die Bestimmung erfolgt durch:

- Direkteinspritzung der Spirituose eingestellt auf 40 % vol. (Trockenextrakt weniger als 20 g/L)
- Einspritzung eines Extrakts mit Ether
- Einspritzung eines Extrakts mit Dichlormethan nach Adsorption an einer Festphasenextraktionssäule

in einen Gaschromatographen, der mit einem Massenspektrometer gekoppelt ist. Die Messung erfolgt mittels Elektronensto β ionisation im Modus des „Selected Ion

Beglaubigte Ausführung Sofia, 2. Juni 2017
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

Monitoring (SIM)“ oder dem „Full Scan (FS)“.

4. Reagenzien und Materialien

4.1. Reagenzien:

4.1.1. Ethylcarbamat – CAS Nr. 51-79-6,

4.1.2. Interner Standard: Propylcarbamat (CAS Nr. 627-12-3), Butylcarbamat (CAS Nr. 592-35-8) oder deuteriertes Ethylcarbamat, D5 (CAS Nr. 73962-07-9),

4.1.3. Reines Ethanol - CAS Nr. 64-17-5,

4.1.4. Ultrareines Wasser,

4.1.5. Festphasenextraktionssäule,

4.1.6. Dichlormethan – CAS Nr. 75-09-2,

4.1.7. Ether – CAS Nr. 60-29-7,

4.1.8. Natriumsulfat – CAS Nr. 7757-82-6.

Hinweis: Eine Blindprobe mit wässrig-alkoholischer Lösung (40 %) darf nur Spuren von Ethylcarbamat unter der Nachweisgrenze enthalten.

4.2. Lösungen:

4.2.1. Kalibrierlösung (als Anhaltspunkt):

Stammlösung: 1 g/L Ethylcarbamat in reinem Ethanol,

Arbeitslösung: Verdünnung (10 mg/L) in reinem Ethanol,

Kalibrierlösungen: 400 µg/L oder ggf. mehr in einem Wasser-Alkohol-Gemisch (40 % vol).

Hinweis: Es können weitere Konzentrationen und eine Kalibrierkurve verwendet werden.

4.2.2. Interne Standardlösung (angepasst an den jeweiligen internen Standard):

Stammlösung: 1 g/L Propylcarbamat in reinem Ethanol,

Arbeitslösung: Verdünnung (10 mg/L) in reinem Ethanol,

Beglaubigte Ausführung Sofia, 2. Juni 2017
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

5. Geräte:

5.1. Übliche Laborgläser

5.2. Präzisionswaage auf 0,1 mg genau,

5.3. Gaschromatograph gekoppelt mit einem Massenspektrometer

6. Chromatographische Bedingungen (als Anhaltspunkt)

- Splitlose Einspritzung: 1 oder 2 µL (Ventile 20 – 30 Sekunden schließen),
- Injektortemperatur: 220°C,
- Trägergas: H_2 oder He mit konstanter Flussrate, z.B. 1 ml/min. He, Anpassung an die Eigenschaften der Säule und das Trägergas,
- Polare Kapillarsäule, Typ wax (50 m x 0,22 mm), Schichtdicke 0,2 µm oder entsprechend,
- Die Programmierung des Ofens ist der Matrix und dem internen Standard anzupassen:

	Erhöhung (°C/min)	Temperatur (°C)	Zeit (min)
Beginn		50	1.0
Rampe 1	5.0	150	
Rampe 2	20.0	220	10.5

- Transferlinie: 250 °C

Beglaubigte Ausführung Sofia, 2. Juni 2017
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

7. Messmodus des Massenspektrometers:

- Elektronenstoßionisation: 70 eV,
- Wärmequellentemperatur: 230 °C,
- Messmodus:
- Selected Ion monitoring (SIM): m/z = 62, 74 für Ethyl-, Propyl- und Butylcarbamat und 64 für deuteriertes Ethylcarbamat d5
- Full Scan (FS): volles Massenspektrum

Die Chromatogramme werden nur mit dem Ion m/z = 62 ausgewertet. Anhand der anderen Ionen kann unter Berücksichtigung ihrer relativen Intensität die Reinheit der Peaks bestimmt werden.

Hinweis: Es können auch elementspezifische Detektoren wie der Stickstoff/Phosphor Detektor oder Elektrolytische Leitfähigkeitsdetektor verwendet werden.

8. Vorbereitung der probe

Der Alkoholgehalt der zu analysierenden Proben wird durch Zugabe von Wasser oder Ethanol auf 40 % vol. eingestellt.

9. Durchführung

9.1. Spirituose mit Trockenextrakt < 20 g/L

Zur Einspritzung einen 10 mL-Messkolben zur Marke füllen mit:

- 200 µL einer internen Standardarbeitslösung (10 mg/L),
- Kalibrierlösung oder Probe (Alkoholgehalt eingestellt auf 40 % vol.).

Der Gehalt an internem Standard beträgt somit 200 µg/L.

Hinweis: Die Konzentration kann je nach Gehalt an Ethylcarbamat des zu analysierenden Mediums angepasst werden.

Beglaubigte Ausführung Sofia, 2. Juni 2017
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

9.2. Spirituose mit Trockenextrakt > 20 g/L

Es können z.B. folgende Methoden angewendet werden:

- Die Methode (1), bei der Ethylcarbamat durch Ether extrahiert wird, nachdem das Medium zur Bindung von Wasser mit Natriumsulfat gesättigt wurde,
- Die Methoden (2,3), bei denen die Carbamate an eine Festphasenextraktionssäule gebunden und anschließend mit Dichlormethan eluiert und aufkonzentriert werden.

10. Berechnungen (Beispiel mit Propylcarbamat oder Butylcarbamat als interner Standard)

Für die quantitative Bestimmung wird m/z = 62 sowohl für den internen Standard als auch für Ethylcarbamat verwendet.

10.1. Bestimmung des Responsefaktors

Die quantitative Bestimmung erfolgt anhand des Responsefaktors RF, der durch Analyse der Referenzlösung ermittelt wird:

$$RF = \frac{A_{SI}/C_{SI}}{A_{SE}/C_{SE}}$$

hierbei sind:

A_{SI}die Peakfläche des internen Standards und CSI seine Konzentration,

A_{SS}die Peakfläche des Ethylcarbamats für die Standardlösung und CSE seine Konzentration.

10.2. Berechnung der Probenkonzentrationen

Nach Berechnung des RF-Wertes:

$$C = Fconc. \times RF \times C_{SI} \times \frac{A}{A_{SI}}$$

Beglaubigte Ausführung Sofia, 2. Juni 2017
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

Hierbei sind:

C die Konzentration der Probe, A die Peakfläche und Fconc. der Verdünnungsfaktor für die etwaige Verdünnung.

10.3. Angabe der Ergebnisse

Ethylcarbamat wird in µg/L ohne Dezimalstelle angegeben.

11. Literatur

1. Dosage du Carbamate d'éthyle dans les vins et eaux de vie, 1988, BERTRAND A. et BARROS P.; Connaissance Vigne Vin 22 (1) 39-47.
2. Method for the analysis of ethyl carbamate in alcoholic beverages by capillary gas chromathography, 1986, DENNIS M.J. HOWARTH N. MASSEY R.C. PARKER I. SCOTTER M. ET STARTIN J.R. J. AOAC, 369 193.
3. RECUEIL INTERNATIONAL DES METHODES D'ANALYSES DES MOÛTS ET DES VINS– OIV. Carbamate d'éthyle. Methode OIV-MA-AS315-04 Typ II-Methode.

Beglaubigte Ausführung Sofia, 2. Juni 2017
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017