



## 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 Elektronenstoßionisation im Modus des „Selected Ion Monitoring (SIM)“ oder dem „Full Scan (FS)“.

#### **4. Reagenzien und Materialien**

##### **4.1. Reagenzien:**

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

*Beglaubigte Ausführung  
Sofia, den 2. Juni 2017  
Der Generaldirektor der OIV  
Sekretär der Generalversammlung*

*Jean-Marie AURAND*

- 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,

#### **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<sub>2</sub> 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)
<b>Beginn</b>		50	1.0
<b>Rampe 1</b>	5.0	150	
<b>Rampe 2</b>	20.0	220	10.5

*Beglaubigte Ausführung  
 Sofia, den 2. Juni 2017  
 Der Generaldirektor der OIV  
 Sekretär der Generalversammlung*

*Jean-Marie AURAND*

- Transferlinie: 250 °C

### **7. Messmodus des Massenspektrometers:**

- Elektronenstoßionisation: 70 eV,
- Wärmequellentemperatur: 230 °C,
- Messmodus:
  - Selected Ion monitoring (SIM):  $m/z = 62, 74$  für Ethyl-, Propyl- und Butylcarbamate und 64 für deuteriertes Ethylcarbamate  $d_5$
  - 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 Ethylcarbamate des zu analysierenden Mediums angepasst werden.

#### **9.2 Spirituose mit Trockenextrakt > 20 g/L**

Es können z.B. folgende Methoden angewendet werden:

- Die Methode (1), bei der Ethylcarbamate 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 Propylcarbamate oder Butylcarbamate als interner Standard)**

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

#### **10.1. Bestimmung des Responsefaktors**

Die quantitative Bestimmung erfolgt anhand des Responsefaktors RF, der durch Analyse der

*Beglaubigte Ausführung  
Sofia, den 2. Juni 2017  
Der Generaldirektor der OIV  
Sekretär der Generalversammlung*

*Jean-Marie AURAND*

Referenzlösung ermittelt wird:  $RF = \frac{A_{SI}/C_{SI}}{A_{SE}/C_{SE}}$

hierbei sind:

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

$A_{SE}$  die Peakfläche des Ethylcarbamats für die Standardlösung und  $C_{SE}$  seine Konzentration.

### 10.2. Berechnung der Probenkonzentrationen

Nach Berechnung des RF-Wertes:  $C = F_{conc.} \times RF \times C_{SI} \times \frac{A}{A_{SI}}$

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 chromatography, 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, den 2. Juni 2017  
Der Generaldirektor der OIV  
Sekretär der Generalversammlung*

*Jean-Marie AURAND*