

RAZVOJ METODE ZA DOLOČANJE ANTRAKINONA V KARTONU

DEVELOPMENT OF THE METHOD FOR DETERMINING ANTHRAQUINONE IN CARDBOARD

Jure Zekič¹, Drago Kočar², Alenka Pušar Jerič³

IZVLEČEK

Antrakinson se je še do nedavnega precej uporabljal pri proizvodnji celuloznih vlaken, ki se nadalje uporabljajo za izdelavo papirja oziroma kartona. Poznamo več postopkov pridobivanja celuloznih vlaken, eden izmed njih je t. i. »Kraft« proces, pri katerem se antrakinson uporablja kot redoks katalizator. Izkazalo pa se je, da ima antrakinson določene škodljive posledice za človekovo zdravje. Uporaba antrakinsona se pri proizvodnji kartona – še posebej tistega, ki je v neposrednem stiku z živili – v veliki meri omejuje, posledično pa se pojavlja tudi potreba po analizi metodi, ki bi omogočala učinkovito in rutinsko spremljanje vsebnosti antrakinsona v kartonu. Razvili in optimizirali smo metodo za določanje antrakinsona v kartonu s plinsko kromatografijo, sklopljeno z masno spektrometrijo. Preverili smo osnovne karakteristike metode, kot so selektivnost, linearnost, ponovljivost, obnovljivost in robustnost. Določili smo mejo zaznave in preverili točnost in pravilnost metode. Preverjali smo tudi stabilnost standardnih raztopin in ekstraktov iz realnih vzorcev kartona. V podjetju Količevo Karton, d. o. o., smo opravili tudi analize vsebnosti antrakinsona v realnih vzorcih kartona. S pomočjo podatkov o proizvodnji kartona smo lahko ocenili pravilnost analize metode.

Ključne besede: antrakinson, karton, plinska kromatografija, masna spektrometrija, razvoj metode

ABSTRACT

Until recently, anthraquinone was widely used in the production of cellulose fibres which are further used in the manufacture of cardboard. Several different procedures of cellulose fibres production exist; one of them is known as the »Kraft« process, in which anthraquinone is used as redox catalyst. It was established that anthraquinone has harmful effects on human health. The use of anthraquinone in cardboard production was restricted, especially cardboard which is in direct contact with food. Consequently, the need for an efficient and routine analytical method to control anthraquinone concentration in cardboard arose. An analytical method for determining anthraquinone in cardboard by gas chromatography coupled with mass spectrometry was developed and optimised. The basic characteristics of the method were tested – selectivity, linearity, robustness, repeatability and reproducibility. The limit of detection was determined, and the accuracy and correctness of the method were checked. The stability of standard solutions and extracts from real cardboard samples was also tested. In Količevo Karton d.o.o., we made some analyses of anthraquinone content in cardboard samples. We used our knowledge of the cardboard production process to assess the correctness of the analytical method.

Keywords: anthraquinone, cardboard, gas chromatography, mass spectrometry, method development

1 UVOD

Antrakinson, organska aromatska spojina, je bil še pred nedavnim vsesplošno prisoten v proizvodnih procesih papirne industrije. Za nadvse uporabnega namreč velja v sulfatnem procesu pridobivanja celuloznih vlaken iz lesne kaše, kjer deluje kot redoks katalizator. Mehaničen delovanja antrakinsona v tem procesu je precej zapleten in še danes ni popolnoma pojasnjen, v praksi pa se njegova prisotnost odraža v znatno večjem izkoristku samega procesa. To je tudi glavni vzrok tolikšni razširjenosti uporabe antrakinsona v papirni industriji [1].

Kljub vsem prednostim za industrijski postopek pa se raba antrakinsona pri proizvodnji celuloznih vlaken v zadnjem času opušta. Tako kot za številne druge spojine, se je tudi za antrakinson sčasoma izkazalo, da je (vsaj potencialno) zdravju škodljiv, predvsem se sumi na njegovo rakotvornost. To izhaja iz dveh pomembnejših raziskav, ki sta bili opravljena na to temo; gre za raziskavo [2], ki je bila narejena na zaposlenih v

industriji barvil (kjer se antrakinson tudi veliko uporablja), ter raziskavo [3], ki je bila izvedena na laboratorijskih živalih. Nobena od teh sicer ni povsem nedvoumno potrdila, da je antrakinson rakotvoren – število rakavih obolenj se je v obeh raziskavah opazno povečalo, a se je tako pri zaposlenih v industriji barvil kot pri laboratorijskih živalih pojavil pomislek, da je možen tudi kakšen drug vzrok za povečanje rakavih obolenj. V industriji barvil se namreč uporabljajo tudi razne druge potencialno škodljive spojine, laboratorijske živali pa so sicer bile izpostavljene samemu antrakinsonu, a tudi ta ni bil povsem čist, tako da bi lahko k povečani obolevnosti za rakom prispevale nečistoče v njem [2,3]. Ne glede na navedene pomisleke pa je bil antrakinson tudi uradno uvrščen med potencialno rakotvorne spojine, kar je zadosten razlog za opuščanje njegove splošne uporabe – tudi v papirni industriji. Tukaj gre predvsem za izogibanje rabi antrakinsona pri proizvodnji kartonske embalaže, ki je v neposrednem stiku z živili, v katera bi lahko antrakinson prehajal, posledično pa bi ga nato tudi vnesli v človeško telo [4].

Kot posledica vse večjega omejevanja prisotnosti antrakinsona v proizvodnih papirne industrije se pojavlja tudi potreba po analizi metodi, ki bi omogočala učinkovito in rutinsko spremljanje njegove vsebnosti v kartonu oziroma papirju. Taka analitična metoda je sestavljena iz dveh pomembnih sklopov – najprej čim bolj učinkovita in preprosta ekstrakcija antrakinsona iz kartona in nato sama določitev antrakinsona v ekstraktu. Nekaj raziskav na to temo je že bilo narejenih – ekstrakcije so bile narejene z različnimi topili in na različne načine. Tako se omenja npr. ekstrakcija v metilen kloridu oziroma kloroformu med stresanjem ali uporabo Soxhletovega aparata [5,6,7]. Novejša literatura predvideva modernejši pristop; kot primerno topilo se na primer omenja okoljsko sprejemljivejši metanol, pri ekstrakciji pa se lahko uporabi ultrazvočna kopel oz. mikrovalovi [8,9]. Kot primerna topila za ekstrakcijo se v literaturi navaja še etil acetat, THF, alkohole, od metanola do butanola, DMF ter acetonitril [8]. Navaja pa se tudi ekstrakcija z uporabo superkrične tekočine [10]. Analize pridobljenega ekstrakta se je nato možno lotiti na razne

načine. Dokaj predvidljivo je, da je večina tehnik kromatografskih, tako večina avtorjev uporablja tekočinsko ali plinsko kromatografijo (HPLC in GC), združeno z različnimi detektorji. Pri HPLC se običajno uporablja UV-VIS detektor [5,7], GC pa je običajno kombiniran z masno spektrometričnim detektorjem [9]. Poleg tega pa se navaja tudi uporaba HPLC instrumenta, združenega bodisi z masnim spektrometrom bodisi z elektrokemijskim detektorjem ter uporaba kromatografije pod superkričnimi pogoji [8]. Nadalje se omenja tudi uporaba elektrokemijske tehnike, antrakinson so namreč določali tudi polarografsko [6].

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Za izdelavo umeritvene premice so bile pripravljene standardne raztopine antrakinsona (Sigma-Aldrich, 97 %) v etil acetatu (J. T. Baker, p. a.) naslednjih koncentracij: 0,05 mg/L, 0,10 mg/L, 0,25 mg/L, 0,50 mg/L, 1,00 mg/L, 2,50 mg/L ter 5,00 mg/L. Kot interni standard je bil v standardnih raztopinah uporabljen fenantren (Sigma-Aldrich, 98 %), njegova koncentracija je bila 0,10 mg/L. Za proučevanje stabilnosti je bila uporabljena standardna raztopina antrakinsona s koncentracijo 0,50 mg/L, del je bil hranjen v hladilniku (5 °C), del pri sobni temperaturi (23 °C), vsak izmed njiju je bil analiziran po 16, 24, 48 in 72 urah.

Vzorci so bili pripravljene iz kartonov, proizvedenih v podjetju Količevo Karton, d. o. o. Analizirali smo dva sklopa vzorcev; ena skupina vzorcev antrakinsona ne vsebuje, v drugi skupini pa bi lahko bil prisoten. Vzorcev kartona smo razrezali na kose velikosti pribl. 2 x 4 cm in natehtali med 15,0 in 15,1 g vzorca. Tako pripravljene kose kartona smo razrezali na manjše trakove z rezalnikom za papir. Vzorce smo ekstrahirali v metanolu s pomočjo ultrazvočne kopeli in nato ekstrakte prefiltrirali skozi filtrni papir. Čas ekstrakcije v ultrazvočni kopeli je bil 30 min. Ekstrakte smo uparili pod znižanim tlakom (Rotavapor Büchi R-300), preostanek (oljnata oz. trdna snov rumene barve) pa raztopili v 4 mL raztopine internega standarda v etil acetatu (J. T. Baker, p. a.) ter nato pred analizo prefiltrirali skozi filter Cromafil® Xtra z debelino por 0,20 µm. Filtrat smo nato prenesli v vialo in ga analizirali na instrumentu GC-MS. Na enak način so bili pripravljene tudi vzorci kartona, na katerih je bila proučevana njihova stabilnost, ekstrakti so bili nato hranjeni v hladilniku (5 °C) oz. na sobni temperaturi (23 °C) ter analizirani po 24 in 72 urah. Pripravljeni so bili tudi vzorci za določitev izkoristka analize, ki so bili prav tako pripravljene na zgoraj opisan način, le da smo v zadnjem koraku (raztapljanje preostanka v znanem volumnu topila) oljnat preostanek raztopili v standardni raztopini antrakinsona s

Tabela 1: Seznam analiziranih vzorcev kartona ter nekatere njihove lastnosti
Table 1: List of analysed cardboard samples and some of their properties

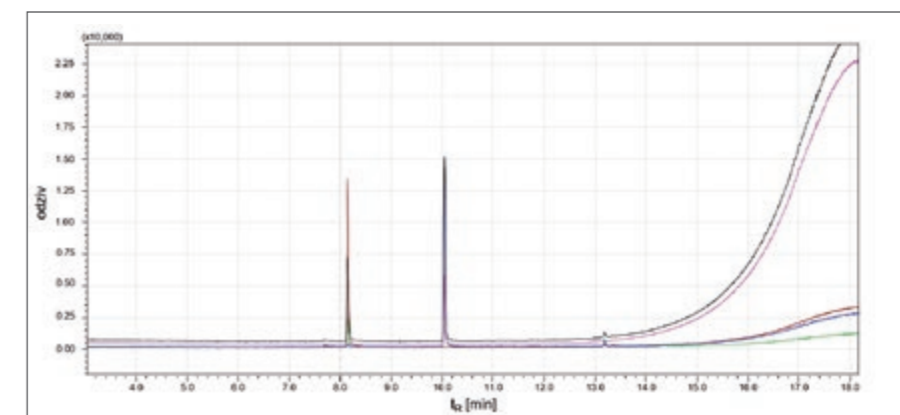
oznaka kartona	gramatura [g/m ²]	debelina [µm]
kartoni, proizvedeni iz svežih celuloznih vlaken		
EXBR 290	290	575
EXCT 250	250	340
EXCT 400	400	700
KRO 300	300	504
KRO 400	400	710
kartoni, proizvedeni iz recikliranih celuloznih vlaken		
BC250	250	450
BEL400	400	530
GRA400	400	525
GRK400	400	545
MCS400	400	530
MMB230	230	270
MML230	230	270

konc. 0,50 mg/L ter internega standarda s konc. 0,10 mg/L.

Podatki o analiziranih vzorcih kartona so zbrani v Tabeli 1.

Vse analize so bile izvedene na plinskem kromatografu, sklopljenem z masnim spektrometrom Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Kot optimalna se je izkazala kolona Zebron ZB-5HT Inferno™ (Phenomenex, dolžina 30 m, premer 0,25 mm, debelina filma 0,25 µm), ki je bila nato tudi uporabljena za analize na instrumentu GC-MS. Volumen injiciranja je bil 1 µL, v split načinu (razmerje 1 : 5). Nosilni plin na koloni je bil helij, pretok skozi kolono je znašal 1,05 mL/min. Razločitev smo izvajali pri konstantnem pretoku nosilnega plina. Temperatura injektorja je znašala 370 °C.

Temperaturni program, ki se je uporabljal za analizo, je bil naslednji: začetna temperatura kolone 150 °C (2 min), segrevanje s hitrostjo 10 °C/min do temperature 250 °C, segrevanje s hitrostjo 20 °C/min do temperature 350 °C, 6,5 min na temperaturi 350 °C.



Slika 1: Kromatogram standardne raztopine antrakinsona s koncentracijo 0,50 mg/L. Prvi kromatografski vrh ustreza fenantrenu (interni standard), drugi pa antrakinsonu
Figure 1: Chromatogram of anthraquinone standard solution (c=0,50 mg/L). First chromatographic peak corresponds to phenantrene (internal standard), while the second one corresponds to anthraquinone

Temperatura masnospektrometričnega vmesnika je bila 230 °C, temperatura ionskega izvora pa 300 °C. Detekcija smo izvajali v SIM načinu. Opazovali smo naslednje ione m/z: 152, 178, 180, 208.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

RAZVOJ METODE

Koncentracije standardnih raztopin, ki so bile izbrane za izdelavo umeritvene premice, so se izkazale kot ustrezne, glede na vsebnost antrakinsona v masi kartona, uporabljeni za ekstrakcijo. Fenantren se je kot interni standard izkazal za primerne, kar je bilo v skladu s pričakovanji, saj je po svojih lastnostih (vrelišče, struktura ...) precej podoben antrakinsonu, še vedno pa je razločitev med njima pri teh pogojih dovolj dobra, da zadostimo potrebi po selektivnosti. Vrh za fenantren se je pojavil pri retencijskem času med 8,2 in 8,3 min, vrh za antrakinson pa pri retencijskem času med 10,0 in 10,2 min.

Pri razvoju metode je bilo treba optimizirati predvsem dva parametra: temperaturo injektorja ter temperaturni program analize.

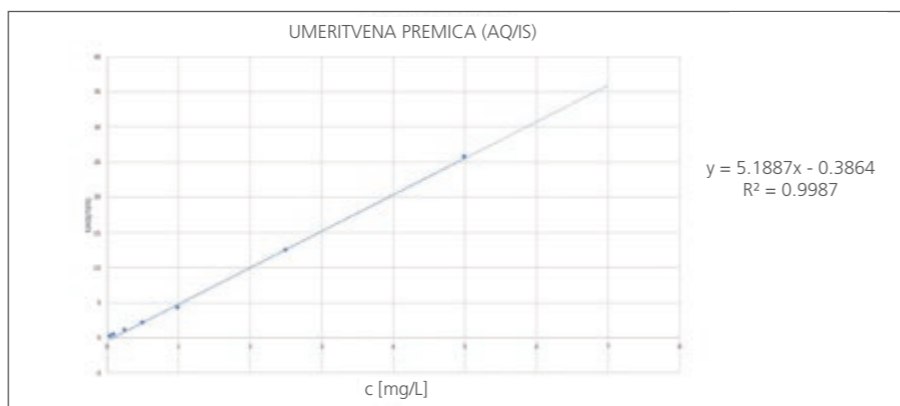
Izkazalo se je, da je treba za zadovoljive rezultate izvajati injiciranje vzorca pri relativno visoki temperaturi, na koncu smo kot optimalno temperaturo izbrali 370 °C. Dovolj visoka temperatura je pomembna predvsem z vidika kvantifikacije, saj so pri nižji temperaturi injektorja (290 °C, 300 °C) ploščine vrhov tako za antrakinson kot za fenantren neponovljive. Poudariti je treba, da je možna kvantifikacija tudi pri neponovljivih ploščinah, saj se ploščine spreminjajo sorazmerno tako za antrakinson kot tudi za fenantren. Kljub temu dobimo pri višji temperaturi injektorja bistveno boljše ponovljivost ploščin vrhov (RSD<3 %), še mnogo boljše pa je bila pri kvantifikaciji s pomočjo interne standarda. Pri analizi ekstraktov pride do nekoliko večje napake v smislu slabše ponovljivosti in zato je uporaba internega standarda nujna.

Uporabljen temperaturni program se je izkazal za ustreznega za tovrstne analize, saj je razmeroma dovolj kratek, da je primeren za rutinsko analizo, po drugi strani pa omogoča dobro separacijo proučevanih parametrov. Dovolj visoka končna temperatura je zaželena predvsem zato, da se izognemo kontaminaciji kolone (moč je trditi, da se iz kolone eluirajo vse komponente, predvsem je to važno pri realnih vzorcih). Preizkusili smo tudi višje začetne temperature kolone (200°C, 250°C), vendar pri takšnih pogojih separacija ni zadovoljiva.

Parametri masnega spektrometra so se izkazali za ustrezne, zato dodatna optimizacija ni bila potrebna.

Tako razvito metodo smo nato še validirali. Kvantitativno je bila metoda ovrednotena na podlagi razmerja med ploščinami vrhov antrakinsona in internega standarda.

Metoda daje v danem koncentracijskem območju linearen odziv med ploščino kromatografskega vrha in koncentracijo ($R^2>0,998$), paralelne določitve so ponovljive (RSD=0,55 %). Robustnost smo preverili tako, da smo naredili majhne spremembe v temperaturnem programu (hitrejši oziroma počasnejši temperaturni gradient). Standardne raztopine antrakinsona so stabilne vsaj 72 ur, tako v hladilniku kot tudi na sobni temperaturi. Določili smo mejo zaznave, ki znaša 0,0024 mg/L (razmerje S/N=3), in mejo določanja, ki znaša 0,0079 mg/L. Določen je bil tudi izkoristek analize (t.i. »recovery«), kar se je izvedlo tako, da se je raztopini ekstrakta iz vzorca kartona, ki antrakinsona ni vseboval, dodala znana količina antrakinsona. Izkoristek je bil ustrezen, dobljena vrednost na podlagi treh meritev je bila 102 %, kar je v okviru eksperimentalne napake.

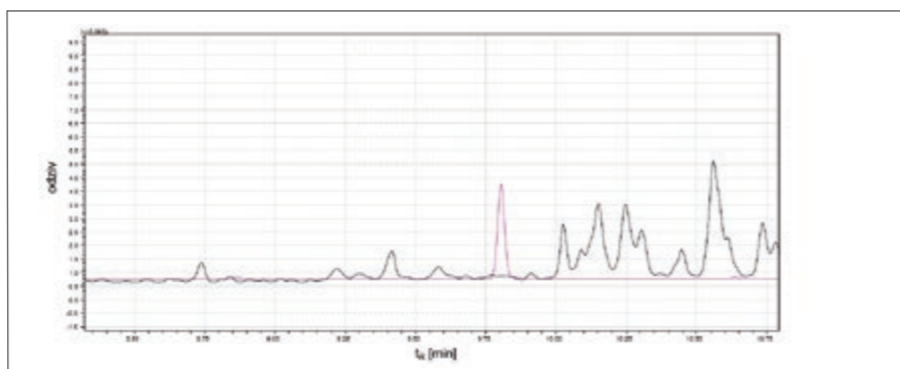


Slika 2: Umeritvena premica, uporabljena za določanje antrakinsona. Iz nje izhajajoča enačba, po kateri smo izračunali koncentracijo antrakinsona v realnih vzorcih: $c(AQ) = (A(AQ)/A(IS) + 0,3864) / 5,1887$ ($c = [mg/L]$).
Figure 2: Linear calibration curve used for anthraquinone determination. Formula used to calculate the concentration of anthraquinone in real samples: $c(AQ) = (A(AQ)/A(IS) + 0,3864) / 5,1887$ ($c = [mg/L]$).

PRIPRAVA IN ANALIZA REALNIH VZORCEV

Pri pripravi vzorca smo optimizirali predvsem dva vidika ekstrakcije – čas ekstrakcije in vrsto topila za ekstrakcijo. Drugi parametri (predvsem način ekstrakcije – s pomočjo ultrazvoka) so se izkazali za ustrezne.

Kot optimalno topilo za ekstrakcijo se je izkazal metanol, preverili smo tudi etanol in aceton, a sta pri enakih pogojih ekstrakcije dala slabše rezultate. Ekstrakcijo smo izvajali ultrazvočno ½ h, kljub temu da rezultati kažejo na to, da se celotna količina antrakinsona ekstrahira v topilo že po 15 minutah. Čas ½ h je bil izbran, ker so drugi deli postopka toliko zamudnejši, da z znižanjem časa ekstrakcije na 15 minut analize ne pospešimo, hkrati pa lahko pri višjem času z gotovostjo trdimo, da se v topilo res ekstrahira ves antrakinson. Izpostaviti je treba še po-



Slika 3: Povečava kromatograma vzorca kartona, ki antrakinsona ni vseboval (karton KRO400), v območju, kjer bi detektirali antrakinson, če bi bil le-ta prisoten. Črna krivulja pripada ekstraktu iz vzorca kartona, rožnata krivulja pa standardni raztopini antrakinsona s koncentracijo 0,5 mg/L.
Figure 3: Enlargement of the chromatogram of a cardboard sample (KRO400), which did not show the presence of anthraquinone. Overlaid chromatograms corresponding to the extract of cardboard sample and anthraquinone standard solution ($c=0,50$ mg/L) are presented with black and purple colour, respectively.

memnost filtriranja ekstraktov, predvsem z vidika preprečevanja onesnaženja instrumenta – plinski kromatograf ni kompatibilen z manj hlapnimi spojinami, ki se jih s filtriranjem vsaj do neke mere znebimo.

Raztopine ekstraktov vzorcev kartona so se izkazale za stabilne vsaj 72 ur po

ekstrakciji, tako v hladilniku kot tudi pri sobni temperaturi.

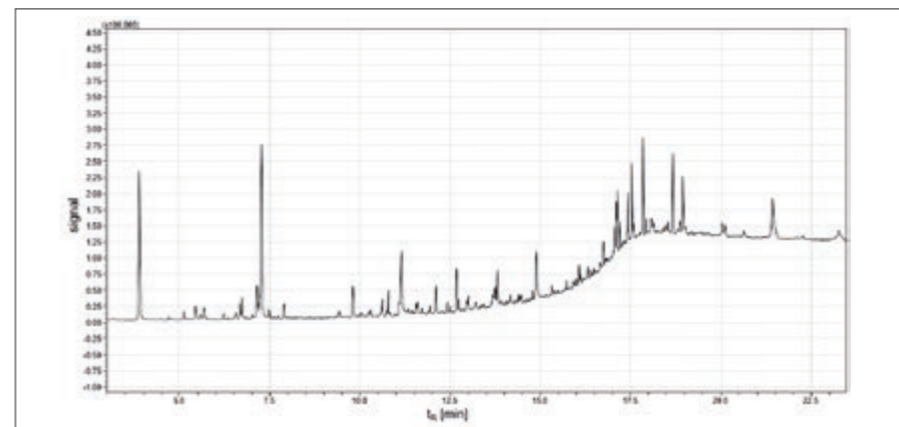
Nazadnje so bili analizirani še sami ekstrakti vzorcev kartona, ki se jih v grobem lahko razdeli na dve večji skupini – tiste, ki po pričakovanjih (sklepajoč po načinu proizvodnje) antrakinsona naj ne bi vsebovali, ter tiste, ki antrakinson (lahko vsebujejo). To, da prva skupina vzorcev kartona antrakinsona ne vsebuje, je bolj posledica omejevanja rabe antrakinsona, kot posledica tega, da so proizvedeni iz svežih celuloznih vlaken po postopku, v katerem antrakinson ni prisoten. Druga skupina pa je proizvedena iz različnih virov recikliranih celuloznih vlaken, tu pa je prisotnost antrakinsona povsem mogoča, saj je v papirju, ki se ga reciklira, lahko prisoten bodisi zaradi postopka proizvodnje bodisi zaradi črnila ali barv, s katerimi je tak papir potiskan. Ker so viri papirja oziroma kartona za reciklažo različni, je povsem verjetno

tudi, da se vsebnost antrakinsona v kartonu, izdelanem iz recikliranih celuloznih vlaken od vzorca do vzorca razlikuje. Ob analizi vzorcev kartona s predhodno razvito GC-MS metodo, se je izkazalo, da vzorci, ki naj ne bi vsebovali antrakinsona, le-tega res ne vsebujejo. Analizira-

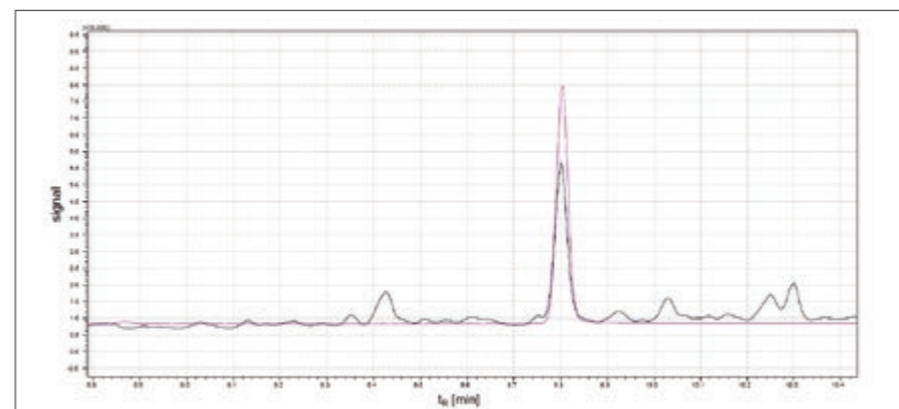
nih je bilo šest različnih tipov tovrstnega kartona, v nobenem izmed njih nismo detektirali antrakinsona. Nadalje smo analizirali vzorce, ki bi antrakinson lahko vsebovali, v vseh smo ga tudi dejansko zaznali, vsebnosti pa so se med seboj nekoliko razlikovale. Analiziranih je bilo tudi 10 vzorcev istovrstnega kartona (a iz različnih šarž). Izkazalo se je, da je vsebnost antrakinsona v njih precej različna, RSD je znašal 16,8 %. Rezultati so tako potrdili vse predpostavke, ki so bile postavljene glede na podatke o proizvodnji določenega tipa kartona, s tem pa so posredno potrdili tudi pravilnost same analize metode.

pomoči ultrazvočne kopeli ne predstavlja večjih težav, saj je zelo učinkovita že z uporabo okoljsko relativno sprejemljivega topila, kot je npr. metanol, čas ekstrakcije pa je dovolj kratek, da ne vpliva bistveno na dolžino celotne analize.

Tudi nadaljnja analiza na GC-MS instrumentu je primerna za vsakodnevno rutinsko uporabo, če upoštevamo zahtevo po dovolj visoki temperaturi tako injektorja kot same analize. Tako antrakinson, interni standard kot druge komponente, prisotne v kartonu imajo namreč za plinsko kromatografijo dokaj visoka vrelišča. Pred-



Slika 4: Primer kromatograma po injiciranju ekstrakta kartona, ki je vseboval antrakinson.
Figure 4: Chromatogram of cardboard extract, which showed the presence of anthraquinone.



Slika 5: Povečava kromatograma vzorca kartona, ki je vseboval antrakinson na območju, kjer se pojavi vrh za antrakinson. Črna krivulja pripada vzorcu (karton GRA400), rožnata pa standardni raztopini s koncentracijo 1,00 mg/L. Na kromatogramu je na abscisi prikazan retencijski čas [min], na ordinati pa višina vrha.
Enlargement of the chromatogram of cardboard sample (GRA400), which showed the presence of anthraquinone. Overlaid chromatograms corresponding to the extract of cardboard sample and anthraquinone standard solution ($c = 1,00$ mg/L) are presented with black and purple colour, respectively.

4 ZAKLJUČEK

Kot posledica vse večjega omejevanja rabe antrakinsona v papirni industriji, nastaja vse večja potreba po rutinski analizi metode, ki bi omogočala spremljanje vsebnosti antrakinsona v proizvodih – papirju in kartonu. Cilj raziskave je tako bil razviti metodo, ki bi zadostila kriterijem po vsakodnevni rutinski uporabnosti v vseh stopnjah postopka – od priprave vzorcev kartona do analize, ki je bila v našem primeru izvedena na GC-MS instrumentu.

Na podlagi rezultatov lahko sklepamo, da ekstrakcija antrakinsona iz kartona ob

vsem pri temperaturi injektorja se pokaže pomembnost dovolj visoke temperature za pridobitev zadovoljivih rezultatov analize, pri kvantifikaciji pa je nujna uporaba internega standarda, kar je deloma lahko tudi posledica »split« načina injiciranja. V tem kontekstu pa je treba izpostaviti tudi pomembnost filtriranja vzorcev – v izogib vplivu motečih nečistoč na analizo, ter dovolj visoko končno temperaturo analize – z namenom, da se iz kolone res eluirajo vse, tudi manj hlapne komponente vzorca.

Glede na obliko kromatogramov, v katerih vidimo veliko kromatografskih vrhov

že pri SIM načinu detekcije, je uporaba masnospektrometričnega detektorja za to aplikacijo praktično nujna. Poleg tega s svojo informacijo o strukturi molekule predstavlja prednost v primerjavi z drugimi detektorji, kot je npr. FID.

Zaključimo lahko, da smo uspešno razvili in validirali metodo za določanje antrakinsona v kartonu. Z uporabo posebne visokotemperaturne kromatografske kolone in visoke temperature injektorja smo uspešno rešili problem relativno slabe hlapnosti antrakinsona. Razvita metoda je primerna za uporabo v laboratoriju za rutinsko spremljanje vsebnosti antrakinsona v kartonu.

5 VIRI IN LITERATURA

[1] Holik, H. Handbook of Paper and Board. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

[2] Anthraquinone. IARC monographs. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono101-001.pdf> (pridobljeno 18. mar. 2019)

[3] »NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of anthraquinone (CAS No. 84-65-1) in F344/N rats and B6C3F1 mice (Feed Studies)«. Natl Toxicol Program Tech Rep Ser., 2005, 494, 1–358.

[4] BfR removes anthraquinone from its list of recommendations for food packaging. Bundesinstitut für Risikobewertung. <https://mobil.bfr.bund.de/cm/349/bfr-removes-anthraquinone-from-its-list-of-recommendations-for-food-packaging.pdf> (pridobljeno 18. mar. 2019)

[5] Bronsted, J. O., Dahl, B., Schröder, K. »Determination of 9,10-anthraquinone and a mixture of 9,10-dihydrox-1,4-dihydroanthracene and 1,4,5,8-tetrahydroanthraquinone in pulping materials by high-performance liquid chromatography«. Journal of Chromatography. 1981, 206, 392–395.

[6] Pourmaghi-Azar, M. H., Golabi, S. M. »Polarographic determination of 9,10-anthraquinone and its 1,2-, 1,4- and 1,8-dihydroxy derivatives in chloroform Application to the analysis of papers and black liquors«. Talanta. 1988, 35, 959–964.

[7] Kiba, N. Takamatsu, M., Furusawa, M. »Determination of anthraquinones in pulping materials by high-performance liquid chromatography using on-line post-column derivatization«. Journal of Chromatography A. 1985, 328, 309–315.

[8] Duval, J., Pecher, V. »Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: A review«. Industrial Crops and Products. 2016, 94, 812–833.

[9] Yang, R.-K. et al. »A HT column GC/MS method for the determination of anthraquinone and its toxic impurities in paper products«. Analytical Methods. 2015, 7, 6060–6065.

[10] Shneiderman, M. A., Sharma, A. K., Locke, D. C. »Determination of anthraquinone in paper and wood using supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography with electrochemical detection«. Journal of Chromatography A. 1987, 409, 343–353.

¹ Kemijski inštitut, Hajdrihova ulica 19, 1000 Ljubljana
² Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Večna pot 113, 1000 Ljubljana
³ Količevo karton d.o.o., Papirniška cesta 1, 1230 Domžale