

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

5. Bestimmung von Einzelsubstanzen

5.20 Methylen-bisthiocyanat

1. Allgemeine Angaben

CH₂ (SCN)₂ MG = 130,19

Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: Methylen-bis-thiocyanat

Ordnungsnummer: B VII 8, Schleimbekämpfungsmittel

Stand: April 1978

Analytisches Messprinzip: Photometrie

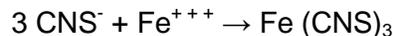
Bearbeiter: R. Derra*, E. Petermann und I. Vetter**

* ISEGA. Industrie-Studien- und Entwicklungs-Gesellschaft mbH, Glattbacher Straße 44, 8750 Aschaffenburg.

* Herzberger Papierfabrik, Ludwig Osthusenrich GmbH & Co. KG, Andreasberger Straße 1, 3420 Herzberg/Harz.

2. Grundlagen des Verfahrens

Die zu untersuchende Probe wird mit Methanol extrahiert und das im Extrakt vorliegende Methylen-dithiocyanat mit Natriumtrisulfid versetzt und erwärmt. Das freigewordene Thiocyanat-Ion wird mit Eisen(III)-chlorid zu Eisen(III)-thiocyanat umgesetzt und das gebildete rote Reaktionsprodukt photometrisch bestimmt.



3. Chemikalien und Lösungen

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

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
Methanol	k. A.	k. A.
Clarocarbon® F	k. A.	k. A.
Methylen-dithiocyanat	Reinheitsgrad mindestens 98% (m/m)	über N-Bestimmung
Natriumtrisulfidlösung	k. A.	80,5 g Natriumsulfid (Na ₂ S · 9 H ₂ O) wer

Schwefelsäure	c = 2 N	den in etwa 250 ml Wasser gelöst und da nach 21,5 g sublimierter Schwefel zugegeben. Nach Auflösung des Schwefels wird mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt und die Lösung über ein dichtes Papierfilter filtriert k. A.
Salzsäure	verdünnt	
Eisen(III)-chlorid-Lösung	k. A.	Salzsäure, $\rho = 1,125$ g/ml, wird mit Wasser im Verhältnis 1:1 (v/v) verdünnt 10 g Eisen(III)-chlorid (FeCl_3) werden in einen 100 ml Messkolben gegeben und mit verdünnter Salzsäure bis zur Eichmarke aufgefüllt
Dimethylketon	k. A.	Aceton
Bleiacetatpapier	k. A.	k. A.

Tabelle 1 Chemikalien und Lösungen

4 Geräte

- 4.1 Photometer mit Messmöglichkeiten bei 510 nm, z. B. beim lichtelektrischen Photometer ELKO III Filter "S 51 E" oder Spektralphotometer
- 4.2 Glasküvetten, Schichtdicke 0,5 cm, DIN 58936 Teil 1
- 4.3 Rotationsverdampfer
- 4.4 Soxhlet DIN 12602, Nenninhalt 250 ml mit Kegelschliffhülse nach DIN 12242 NS 71/51, Rundkolben DIN 12347, Nenninhalt 500 ml, Kugelkühler DIN 12580
- 4.5 Wasserbad
- 4.6 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,0001 g
- 4.7 Rundfilter 2 d, DIN 53135
- 4.8 Messkolben, 100 ml, 25 ml, DIN 12664 mit Kegelschliffhülse und Stopfen
- 4.9 Vollpipetten, 1 ml, 2 ml, 5 ml, DIN 12691
- 4.10 Erlenmeyerkolben, 25 ml, DIN 12385
- 4.11 Filternutsche mit Filterplatte Porosität 4 und Saugflasche

5. Probenahme und Probenvorbereitung

5.1 Probenahme

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

5.2 Probenvorbereitung

Die Probe wird in Schnitzel von ca. 2,5 x 2,5 cm Kantenlänge zerschnitten. Außerdem sind für die Bestimmung der Flächenmasse nach DIN 53104 Teil 1 und zur Bestimmung des Trockengehaltes nach DIN 53 103 gesondert mengengerechte Anteile zu entnehmen.

6. Bestimmung der Flächenmasse nach DIN 53104 Teil 1

7. Bestimmung des Trockengehaltes nach DIN 53103

8. Extraktion der Probe und Eindampfen des Methanols

8.1 Extraktion der Probe

Von der zerschnittenen Probe werden etwa 50 g auf $\pm 0,001$ g gewogen, in den Soxhlet gegeben und 6 h, vom ersten Absaugen an gerechnet, mit Methanol extrahiert. Für die Extraktion sind mindestens 300 ml Methanol einzusetzen.

Anmerkung: In das Soxhletgerät ist eine Filterplatte aus Porzellan einzulegen, um ein ordnungsgemäßes Absaugen zu gewährleisten.

8.2 Eindampfen des Methanols

Das Eindampfen des Methanols wird im Rotationsverdampfer unter leichtem Vakuum bei 50 bis 60°C Wasserbadtemperatur bis fast zur Trockene durchgeführt. Der Verdampfungskolben des Rotationsverdampfers muss den Nenninhalt von 100 ml aufweisen. Der Rotationsverdampfer muss mit Einleitungsrohr betrieben werden, da 300 ml abgedampft werden müssen. Nachdem die Gesamtmenge des Methanols verdampft ist, wird der Rückstand mit 2 x 1 ml Methanol aufgenommen und in einen 25 ml-Erlenmeyerkolben quantitativ überführt.

Anmerkung: Falls der Papierextrakt gefärbt ist, wird vor dem Eindampfen dieser Extrakt mit Clarocarbon[®] entfärbt und nach der Entfärbung Clarocarbon[®] abfiltriert. "

9. Durchführung

9.1 Aufstellung der Vergleichskurve

9.1.1 Genau 1 g Methylendithiocyanat wird in einen 100 ml-Messkolben eingewogen, mit Methanol bis zur Eichmarke aufgefüllt und gut durchgemischt (Standardlösung 1).

9.1.2 Von der Standardlösung 1 sind 10 ml (= 100 mg Methylendithiocyanat) in einen 100 ml-Messkolben abpipettieren, auf 100 ml mit Methanol aufzufüllen und gut durchzumischen (Standardlösung 2).

9.1.3 Von der Standardlösung 2 sind 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 ml entsprechend 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 mg Methylendithiocyanat in 25 ml-Erlenmeyerkolben zu pipettieren, es wird 1 ml Natriumtrisulfid-Lösung zugegeben und 1 min auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen setzt man je 1 ml H₂SO₄ (siehe Tabelle 1) zu und erhitzt erneut auf dem siedenden Wasserbad, bis kein Schwefelwasserstoff mehr nachzuweisen ist (Bleiacetatpapier). Die getrübe Lösung (durch ausgefallenen Schwefel) wird durch die Filternutsche (4.11) in einen 25 ml-Messkolben filtriert. Erlenmeyerkolben und Filternutsche werden mit 2 x 5 ml Wasser nachgespült. Danach gibt man 1 ml Eisen-(III)-chlorid-Lösung (siehe Tabelle 1) und 2 ml Dimethylketon (siehe Tabelle 1) zu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Falls die Lösung noch trübe erscheint, filtriert man durch ein Filter in eine 0,5 cm-Küvette. Genau 5 min nach Zugabe der Eisen(III)-chlorid-Lösung wird die Extinktion E oder die Absorption A in % in einem abgeglichenen Küvettensatz von 0,5 cm Schichtlänge bei $\lambda = 510$ nm gemessen. Die Blindlösung wird genauso hergestellt wie oben beschrieben, nur wird anstelle der Methylendithiocyanat-Lösung Methanol eingesetzt. Die Messwerte in E oder in % A sind gegen die zugehörigen Methylendithiocyanat-Konzentrationen in mg aufzutragen. Man erhält so eine Vergleichskurve, die bei Anwenden von ausreichend monochromatischem Licht geradlinig verläuft.

9.2 Bestimmung des Methylendithiocyanat-Gehaltes

Der nach Abschnitt 8.2 hergestellte Extrakt wird mit 1 ml Natriumtrisulfid-Lösung versetzt und 1 min auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen setzt man 1 ml 2 N Schwefelsäure zu und erhitzt erneut auf dem siedenden Wasserbad, bis kein Schwefelwasserstoff mehr nachzuweisen ist (Bleiacetatpapier). Die getrübe Lösung (durch ausgefallenen Schwefel) wird durch die Filternutsche (4.11) in einen 25 ml-Messkolben filtriert. Erlenmeyerkolben und Filter werden mit 2 x 5 ml Wasser nachgespült. Danach gibt man 1 ml Eisen(III)-chlorid-Lösung und 2 ml Dimethylketon zu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Falls die Lösung noch trübe erscheint, filtriert man durch ein Filter in eine 0,5 cm-Küvette. Genau 5 min nach Zugabe der Eisen(III)-chlorid-Lösung wird die Reaktionslösung unter Verwendung des gleichen Küvettensatzes wie unter Abschnitt 9.1.3 beschrieben, gegen eine Blindlösung gemessen. Aus den erhaltenen Messwerten E oder % A ist die Menge Methylendithiocyanat (m_M) in mg aus der Vergleichskurve abzulesen.

10. Auswertung

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

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

$$G_{M1} = \frac{m_M \cdot 1000}{m_{Tr}}$$

b) bezogen auf die Flächenmasse der Probe in mg/m²:

$$G_{M2} = \frac{m_A \cdot m_M}{m_E}$$

Hierin bedeuten:

m_A = Flächenmasse der Probe nach DIN 53104 Teil 1 in g/m^2

m_E = Einwaage der Probe in g

m_M = Masse an Methylendithiocyanat in mg

m_{Tr} = Einwaage der Probe in g berechnet auf Trockengewicht nach DIN 53103

11. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf diese Vorschrift anzugeben:

Art und Bezeichnung der Probe

Anzahl der Parallelbestimmungen

Trockengehalt der Probe nach DIN 53103

Flächenmasse m_A der Probe in g/m^2 nach DIN 53104 Teil 1

Gehalt an Methylendithiocyanat in mg/kg bzw. mg/m^2 nach Abschnitt 10a oder 10b

Einzelwerte und Mittelwert

Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift

Prüfdatum

12. Wiederfindungsrate

ca. 90 %

13. Nachweisgrenze

0,1 mg Methylendithiocyanat (2 mg/kg)

14. Literatur

K. Takiura und Y. Takino, J. pharmac. Soc. Japan 74, 839-842 (1954), nach engl. Ref. aus Z. anal. Chemie, 147, S. 208/209 (1955)