

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

5. Bestimmung von Einzelsubstanzen

5.14 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on

1. Allgemeine Angaben

C_4H_4ONSCl M = 149,60 g/mol
 C_4H_5ONS M = 115,15 g/mol

Bezeichnung in den Empfehlungen XIV und XXXVI: Mischung aus
 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und
 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on

Ordnungsnummer in der Empfehlung XIV: Nr. 2 Buchst. f

Ordnungsnummer in der Empfehlung XXXVI: B VII 15, Schleimbekämpfungsmittel

Stand: April 1980

Analytisches Messprinzip: Gaschromatographie

Bearbeiter: W. R. Eckert*, A. N. Sagredos*, H. Wagner*, U. Beume**

* NATEC, Institut für naturwissenschaftlich-technische Dienste GmbH, Behringstraße 154, 2000 Hamburg 50

** Bacillofabrik Dr. Bode & Co., Melanchthonstraße 27, 2000 Hamburg 54

2. Grundlagen des Verfahrens

Von der zu untersuchenden Probe wird ein Kaltwasserextrakt hergestellt. Der Wasserextrakt wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und mit methanolischer o-Phosphorsäure angesäuert. 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on werden mit Dichlormethan extrahiert und anschließend gaschromatographisch mittels Schwefel-Flammen photometrischem Detektor 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 |
|-----------------------|---------------|---|
| Dichlormethan | k. A. | zur Rückstandsanalyse |
| Natriumsulfat | k. A. | wasserfrei |
| Heterocyclen-Standard | ca. 23%ig | ca.3 Teile Magnesiumchlorid-Komplex von 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 1 Teil Magnesiumchlorid-Komplex von 2- |

Methyl-4-isothiazolin-
3-on
k. A.

o-Phosphorsäure-Lösung 5%ig in Methanol

Tabelle 1 Chemikalien und Lösungen

4. Geräte

- 4.1 Gaschromatographiegerät mit Schwefel-Flammenphotometrischem Detektor (Typ: S-FPD) mit Auswertegerät
- 4.2 Glassäule (l = 2,4 m; d₁ = 2 mm), Füllung 11 % QF-1 + OV-17 auf Gaschrom Q, 100-120 mesh ASTM
- 4.3 Mikroliterspritze, Inhalt 10 µl
- 4.4 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,0001 g
- 4.5 Bechergläser, 400 ml, 100 ml, DIN 12331
- 4.6 Uhrgläser, Ø ca. 7 cm
- 4.7 Parafilm® oder ähnliche Abdeckfolie
- 4.8 Messkolben mit Kegelschliffhülse und Stopfen, 1000 ml, 500 ml, 2 ml, 1 ml, DIN 12664
- 4.9 Trichter, Ø 4 cm, DIN 12445
- 4.10 Saugflasche, 500 ml, DIN 12476
- 4.11 Glasfilternutsche, Porosität G 2, d₁ = 6 cm
- 4.12 Messzylinder, 250 ml, 25 ml, 10 ml, DIN 12680 Teil 1
- 4.13 Zeitmesser (Stoppuhr)
- 4.14 Rotationsverdampfer
- 4.15 Rundkolben, 500 ml, 100 ml, DIN 12347
- 4.16 Magnetrührer
- 4.17 Scheidetrichter mit PTFE-Küken, 125 ml
- 4.18 Erlenmeyerkolben, 100 ml, DIN 12385

5. Probenahme und Probenvorbereitung

5.1 Probenahme

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

5.2 Probenvorbereitung

Aus der Probe sind mindestens 2 Probenstücke von 20 dm² für die Durchführung der Prüfung zu entnehmen. Außerdem sind für die Bestimmung der Flächenmasse nach DIN 53104 Teil 1 und zur Bestimmung des Trockengehaltes nach DIN 53103 gesondert mengengerechte Anteile zu berücksichtigen.

3.2.1 Probe für Kaltwasserextrakt

20 dm² der Probe werden in etwa 2 cm² große Stücke zerschnitten.

6. Bestimmung der Flächenmasse nach DIN 53104 Teil I

7. Bestimmung des Trockengehaltes nach DIN 53103

8. Herstellung des Kaltwasserextraktes

Die Probe nach 5.2.1 wird in ein 400 ml-Becherglas gegeben und mit 250 ml Wasser von 20°C bedeckt. Das Becherglas wird mit z.B. Parafilm® verschlossen. Man lässt den Ansatz

unter gelegentlichem Umschütteln 24 Stunden stehen und saugt dann durch eine Glasfilternutsche ab. Das klare Filtrat wird für die Bestimmung verwendet.

9. Durchführung

9.1 Aufbereitung des Kaltwasserextraktes

200 ml Kaltwasserextrakt (6.1) werden in einen 500 ml-Rundkolben übergeführt und am Rotationsverdampfer auf ca. 10 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 10 ml o-Phosphorsäure-Lösung (siehe Tabelle 1) wird die Lösung 1 Stunde auf dem Magnetrührer gerührt. Diese Lösung wird quantitativ in einen 125 ml-Scheidetrichter übergeführt. Die frei gewordenen Heterocyclen werden zweimal mit je 20 ml Dichlormethan (siehe Tabelle 1) durch kräftiges Ausschütteln extrahiert und die Extrakte in einem 100 ml-Erlenmeyerkolben gesammelt. Die vereinigten Dichlormethan-Extrakte werden über Natriumsulfat (siehe Tabelle 1) getrocknet. Nach Überführen des wasserfreien Extraktes in einen 100 ml-Rundkolben wird am Rotationsverdampfer bei 40°C Wasserbad-Temperatur auf ca. 1-2 ml eingeeengt. Der eingeeengte Dichlormethan-Extrakt wird in einen 2 ml-Messkolben übergeführt und durch Überleiten eines N₂-Stromes bzw. durch Auffüllen mit Dichlormethan auf das entsprechende Volumen eingestellt. 5 µl der Lösung werden gaschromatographiert.

9.2 Gaschromatographische Bedingungen

| | | |
|---------------|--------------------|-------|
| Temperaturen: | Injektortemperatur | 200°C |
| | Säulentemperatur | 170°C |
| | Detektortemperatur | 200°C |

| | | |
|-------------------|----------------------|------------|
| Gase, Strömungen: | Stickstoff (Trärgas) | 100 ml/min |
| | Wasserstoff | 80 ml/min |
| | Synthetische Luft | 50 ml/min |
| | Sauerstoff | 15 ml/min |

Retentionszeit: ca. 1,5 min für beide Heterocyclen

9.3 Herstellung der Stammlösung

0,22 g Heterocyclen-Standardsubstanz (siehe Tabelle 1) werden in einem 100 ml Becherglas (mit Uhrglas abgedeckt) auf der Analysenwaage genau eingewogen. Die Waage wird mit Wasser in einen 1000 ml Messkolben übergeführt und aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung wird in einen 500 ml Messkolben pipettiert und mit Wasser aufgefüllt. Hiervon werden 10 ml in ein 100 ml Becherglas pipettiert, mit 10 ml o-Phosphorsäure-Lösung (siehe Tabelle 1) versetzt, das Becherglas wird mit Parafilm verschlossen und die Lösung bei Raumtemperatur 1 Stunde auf dem Magnetrührer gerührt. Dann wird quantitativ in einen 125 ml Scheidetrichter übergeführt. Die frei gewordenen Heterocyclen werden zweimal mit je 20 ml Dichlormethan durch kräftiges Schütteln extrahiert und die Extrakte in einem 100 ml Erlenmeyerkolben gesammelt. Die vereinigten Dichlormethan-Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Überführen des wasserfreien Extraktes in einen 100 ml Rundkolben wird am Rotationsverdampfer bei 40°C Wasserbad-Temperatur auf ca. 1 ml eingeeengt. Der eingeeengte Dichlormethan-Extrakt wird in einen 1 ml Messkolben übergeführt und durch Überleiten eines N₂-Stromes bzw. durch Auffüllen mit Dichlormethan auf das entsprechende Volumen eingestellt. 5 µl dieser Lösung werden gaschromatographiert. Die Stammlösung enthält entsprechend der Waage ca. 0,001 mg/ml.

10. Auswertung

Es sind Parallelbestimmungen von mindestens 2 Proben durchzuführen.
Die gaschromatographische Auswertung erfolgt über die Peakfläche der Probe im Vergleich zur Peakfläche der Standardsubstanz. Die GC-Anzeige ist im µg-Bereich linear.

Der Gesamtgehalt GHC an 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (Heterocyclen = HC) beträgt in mg/dm²:

$$G_{HC} = \frac{A_P \cdot 2,5 \cdot C_{St}}{F_P \cdot A_{St}}$$

Hierin bedeuten:

A_p = Peakfläche der Probenlösung
 F_p = Fläche Papier in dm²
 A_{St} = Peakfläche der Standardlösung
 C_{St} = Konzentration der Standardlösung in mg/ml

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 der Probe in g/m² nach DIN 53104 Teil 1
Kaltwasserextrakt
Gehalt an 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on
Einzelwerte und Mittelwert
Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift
Prüfdatum

12. Nachweisgrenze

0,00012 mg Heterocyclen-Cernisch/dms

13. Wiederfindungsrate

ca. 70-73%

14. Literatur

9. Mitteilung der Kunststoffkommission des Bundesgesundheitsamtes zur Untersuchung von Kunststoffen, Methoden zur Prüfung von Papieren, Kartons und Pappen, 1. A I Herstellung von Wasserextrakten, Bundesgesundheitsblatt **10**, S.101 (1967)

15. Heterocyclen-Standard

Dieser kann bezogen werden bei Bacillofabrik Dr. Bode & Co., Melanchthonstraße 27, 2000 Hamburg 54.