

CORESTA-Methode Nr. 1

(Juni 1974)

Methode für die Bestimmung von Dithiocarbamaten in Tabak*

(revidierte Fassung**)

empfohlen vom

Unterausschuß für Pestizidrückstände der CORESTA[†]

1. PRINZIP

Dithiocarbamate zersetzen sich, wenn man sie mit Ameisensäure und einem Zusatz von Natriumascorbat erhitzt. Der dabei entstehende Schwefelkohlenstoff wird im Stickstoffstrom zur Entfernung störender Substanzen zunächst durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet und dann in Fallen aufgefangen, die methanolische Kaliumhydroxidlösungen enthalten. Das unter diesen Bedingungen gebildete Xanthogenat wird spektralphotometrisch gemessen.

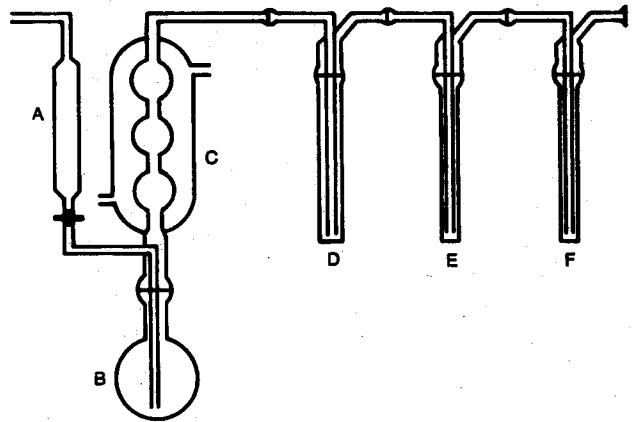
2. REAGENZIEN

- 5%ige Natriumascorbatlösung: 5 g Natriumascorbat p.a. in 100 ml destilliertem Wasser.
- Ameisensäure, auf 70 Vol.-% verdünnt mit destilliertem Wasser.
- Konzentrierte Schwefelsäure.
- 1 N Kaliumhydroxid in 95%igem Methanol (nach dem Lösen filtrieren).
- Natriumdiäthylthiocarbamat p.a. zur Eichung.

3. APPARATUR (siehe Abb. 1)

Ein 250-ml-Kolben [B] wird mit einem wassergekühlten Kühler [C] von 15 bis 20 cm Länge und außerdem mit einem Tropftrichter [A] versehen, der mit einem Schliffstopfen verschlossen werden kann und dessen Ablaufrohr bis unmittelbar über den Kolbenboden reicht. Der Ausgang des Kühlers ist mit drei Waschflaschen [D, E, F] verbunden, von denen eine hinter die andere geschaltet ist. Die Rohre der Waschflaschen sind mit Fritten (Go) versehen.

Abbildung 1. Apparatur zur Bestimmung von Dithiocarbamaten.



4. METHODE

10 ml konzentrierte Schwefelsäure werden in die erste Waschflasche [D] gefüllt. Die zweite und dritte Flasche [E, F] werden mit je 12,5 ml der Kalilauge beschickt. Glaskolben B wird mit 5 g Tabak (auf 10 mg genau gewogen) und mit 50 ml der Natriumascorbatlösung gefüllt. Der Tabak darf nicht getrocknet werden. Nach Möglichkeit sollte ungemahlener Schnittabak oder Cigaretten-Strangtabak verwendet werden. Sollte die Probe pulverisiert werden müssen, muß darauf geachtet werden, daß ein Erwärmen beim Mahlen vermieden wird. Es ist unbedingt notwendig, ein vollständiges Durchtränken des Tabaks mit der Ascorbatlösung zu erzielen. Dazu schüttelt man den Kolben und läßt dann die Suspension 5 Minuten lang ruhig stehen. Der Kolben wird danach am Kühler [C] befestigt. 50 ml Ameisensäure werden in den Tropftrichter [A] gefüllt und in den Kolben [B] abgelassen. Der Hahn des Tropftrichters wird sofort verschlossen und der Kolben [B] sodann vorsichtig aufgeheizt. Sobald der Inhalt des Kolbens anfängt zu sieden, läßt man einen Stickstoffstrom über den Tropftrichter [A] mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 25 ml je Minute durch die gesamte Apparatur laufen. Der Siedeprozess wird 45 Minuten lang aufrechterhalten.

* Als Grundlage dient ein von Schmid, Rastetter und Burkart, Fordheim, entwickeltes Verfahren (Beitr. Tabakforsch. Bd. 6/1972, S. 223–226).

** Dieser Text tritt an die Stelle der früheren Fassung, die in der Ausgabe 1973-1 (S. 24–27) der Zeitschrift „Information Bulletin“ der CORESTA veröffentlicht wurde, und entspricht der neuen Version, die in englischer und französischer Sprache in der Ausgabe 1974-2 (S. 19–22) des genannten Bulletins erschienen ist.

† Cooperation Centre for Scientific Research Relative to Tobacco, Paris.

Der Stickstoffstrom wird nach Beendigung der Zersetzung abgestellt. Der Inhalt der Fallen E und F wird in einen 50-ml-Meßkolben umgefüllt, und die Fallen werden mit destilliertem Wasser ausgespült. Das Volumen der vereinigten Lösungen wird mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

Nach dem Mischen der Lösungen läßt man diese 15 Minuten lang stehen. Die spektralphotometrischen Messungen werden bei 272, 302 und 332 nm in einer 1-cm-Quarzküvette durchgeführt. Als Reagenzien-Blindlösung dient dabei ein Gemisch aus 25 ml der 1 N methanolischen KOH und 25 ml destillierten Wassers.

Vor jeder neuen Analyse müssen folgende Schritte durchgeführt werden:

1. Die konzentrierte Schwefelsäure in der ersten Waschflasche [D] wird gewechselt;
2. Die Fallen E und F werden ausgewaschen und mit Methanol gespült (Aceton darf nicht verwendet werden).

5. EICHUNG

Eine Lösung von 29,6 µg/ml Natriumdiäthylthiocarbamat, dem Äquivalent von 10 µg CS₂/ml, wird vorbereitet. Diese Lösung muß jeden Tag frisch angesetzt werden.

Eine Reihe von Eichwerten, die 40, 60, 80, 100, 120 und 160 µg CS₂ entsprechen, wird ermittelt, indem man 4, 6, 8, 10, 12 und 16 ml der Stammlösung unter denselben Bedingungen wie unter 4. beschrieben analysiert.

Die Eichkurve ergibt sich aus der graphischen Darstellung der korrigierten Extinktion [E'] als Funktion der

Menge [m] CS₂ in µg, wobei E' nach Formel [1] berechnet wird:

$$E' = E_{302} - \frac{(E_{272} + E_{332})}{2} \quad [1]$$

Ein Eichfaktor [f] kann aus dem Anstieg der Eichgeraden errechnet werden:

$$f = \frac{E'}{m}$$

6. BERECHNUNG

Der Gehalt an Dithiocarbamaten im Tabak, berechnet als CS₂, ergibt sich aus der Formel [2]:

$$CS_2 \text{ (ppm)} = \frac{E' \cdot 100}{f \cdot G \cdot (100 - F)} \quad [2]$$

wobei

E' = Extinktion, korrigiert nach Formel [1],

f = Eichfaktor,

G = Gewicht des Tabaks (g),

F = Feuchtigkeitsgehalt des Tabaks (%).

Soll der Gehalt auf bestimmte Dithiocarbamate umgerechnet werden, so ist das Ergebnis mit den folgenden Faktoren zu multiplizieren:

Maneb = 1,74,

Zineb = 1,81,

Propineb = 1,86.

Auf der Grundlage gemeinschaftlicher Untersuchungen, die im Rahmen des Ausschusses für Pestizidrückstände durchgeführt worden sind, werden 5 ppm als Bestimmungsgrenze für diese Methode angesehen.