

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

## 3 Bestimmung von metallischen Elementen

### 3.3 Zirkon

#### 1. Allgemeine Angaben

Zr      Atommasse 91,22 g/mol

Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: Ammonium-Zirkoniumcarbonat

Ordnungsnummer: C IV 17, Oberflächenveredelungsmittel

Stand: Januar 1986

Analytisches Messprinzip: Photometrie

Bearbeiter: R. Mattocks\*, H. Lamb\*\*

\* Paper Institute Research Association, Randalls Road, Leatherhead, Surrey; England.

\*\* Magnesium Elektron Limited, P. O. Box 6, Lumns Lane, Swinton, Manchester, M 27 2LS, England.

#### 2. Grundlagen des Verfahrens

Die zu untersuchende Probe wird mit Wasser extrahiert. Ein aliquoter Teil des Extraktes wird zur Trockne eingedampft, dem Trockenrückstand werden Natriumcarbonat und Kaliumeisen(III)-oxalat zugegeben, dann wird bis zur klaren Schmelze erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser extrahiert, der Rückstand in Perchlorsäure gelöst und das Zirkon mit 2,7-Bis(2- arsonophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalindisulfonsäure-(3,6)Dinatriumsalz (Arsenazo III) photometrisch bestimmt.

#### Anmerkung:

Zirkonverbindungen können bis 2% Hafnium enthalten. Da Hafnium chemisch ähnlich wie Zirkon reagiert, schließt die Angabe der Zirkonmenge die Hafniummenge mit ein.

#### 3. Chemikalien und Lösungen

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

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
Kalium(III)-oxalat	k. A.	$K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$
Natriumcarbonat	k. A.	$Na_2CO_3$ ; wasserfrei
Perchlorsäure	$\rho = 1,35 \text{ g/ml}$	$HClO_4$ ; 45% m/m

Ascorbinsäure	k. A.	$C_6H_8O_6$
Salzsäure	$\rho = 1,18 \text{ g/ml}$	HCl; 35% m/m
2,7-Bis(2-aronophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalindisulfonsäure-(3,6)Dinatriumsalz (Arsenazo III)-Lösung	$c = 0,1 \text{ \% m/v}$	0,1 g Arsenazo III werden in 100 ml Wasser gelöst
Zirkon(IV)-oxidchlorid-8-hydrat	k. A.	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$
DL-Mandelsäure(DL-Hydroxyphenylelessigsäure)	k. A.	$C_8H_8O_3$ ; $M = 152,15 \text{ g/mol}$
Mandelsäure-Waschlösung	k. A.	In einem 1000 ml Becherglas werden 20 g Mandelsäure (2.2.8) in 900 ml Wasser und 100 ml Salzsäure (2.2.5) gelöst
Ammoniaklösung	$\rho = 0,91 \text{ g/ml}$	25% m/m
Rotes Lackmuspapier	k. A.	k. A.

**Tabelle 1** Chemikalien und Lösungen

#### 4. Geräte

- 4.1 Spektrallinienfilter-Photometer mit Messmöglichkeit bei 665 nm oder Spektralphotometer
- 4.2 Glasküvetten, Schichtdicke 1,0 cm, DIN 58 963
- 4.3 Platinschale oder Kieselglasschale
- 4.4 Zentrifuge
- 4.5 Wasserbad
- 4.6 Vollpipetten, 100 ml, 50 ml, DIN 12691
- 4.7 Bechergläser, niedrige Form, 1000 ml, 600 ml, 400 ml, 250 ml, DIN 12332
- 4.8 Messkolben mit Kegelschliffhülse und Stopfen, 1000 ml, 100 ml, 25 ml, DIN 12664, auch Messzylinder, z.B. ME 2000, DIN 12680
- 4.9 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,0001 g
- 4.10 Trichter, DIN 12445
- 4.11 Rundfilter 2c und d, DIN 53135
- 4.12 Muffelofen
- 4.13 Bürette, 50 ml, DIN 12700, Blatt 3
- 4.14 Erlenmeyerkolben, 1000 ml, DIN 12380
- 4.15 Glaswolle

#### 5. Probenahme und Probenvorbereitung

##### 5.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgt nach Vereinbarung und ist im Prüfbericht genau zu beschreiben. 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 4 Probestücke von 20 dm<sup>2</sup> für die Durchführung der Prüfung erforderlich, außerdem sind für die Bestimmung der flächenbezogenen Masse nach DIN ISO 536 und zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes nach DIN ISO 287 gesondert mengengerechte Anteile zu entnehmen.

### 5.2.1 Probe für Kaltwasserextrakt

20 dm<sup>2</sup> der Probe werden in etwa 2 cm<sup>2</sup> große Stücke zerschnitten.

## 6. Bestimmung der flächenbezogenen Masse nach DIN ISO 536

## 7. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes nach DIN ISO 287

## 8. Herstellung des Kaltwasserextraktes

Die Probestücke nach 5.2.1 werden in einen 1000 ml Erlenmeyerkolben gegeben und 1000 ml Wasser von 20°C zugesetzt. Man lässt den Ansatz, unter gelegentlichem Umrühren, 24 Stunden stehen und filtriert durch Glaswolle. Das klare Filtrat wird für die Bestimmung verwendet.

## 9. Durchführung

50 ml des Filtrates werden in eine Platinschale pipettiert und bis zur Trockne eingedampft. Dann werden nacheinander 60 mg Kaliumeisen(III)-oxalat (Tabelle 1) und 2,5 g Natriumcarbonat (Tabelle 1) zugegeben und die Mischung 30 min lang geschmolzen. Die abgekühlte Schmelze wird mit heißem Wasser (5 bis 6 ml) extrahiert bis der Extrakt keine alkalische Reaktion (Lackmuspapier Tabelle 1) mehr aufweist. Der größte Teil des Rückstandes (ZrO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ist in der Schale.

Eine Blindprobe, hergestellt durch Schmelzen von 60 mg Kaliumeisen(III)-oxalat mit 2,5 g Natriumcarbonat wird durch die ganze Methode mitgeführt.

Die gesammelten Extrakte werden zentrifugiert, die überstehende Lösung wird abgegossen. Der Rückstand im Zentrifugierglas wird mit Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagiert. Dieser Rückstand wird quantitativ zum Rückstand in der Platinschale übergeführt und durch Erhitzen über einem Wasserbad, unter Zugabe von 5 ml Perchlorsäure (Tabelle 1), gelöst. Liegt eine klare, fast farblose Lösung vor, wird diese abgekühlt und mittels einiger ml Perchlorsäure in einen 25 ml Messkolben übergeführt, 0,2 g Ascorbinsäure (Tabelle 1) zum Maskieren des Eisen (III) und 1 ml Arsenazo-III-Lösung (Tabelle 1) werden zugegeben, es wird bis zur Marke mit Perchlorsäure aufgefüllt und vermischt. Innerhalb von 15 min ab der Herstellung wird die Absorption der Lösung in einer Küvette (4.2) bei 664 nm gegen eine 1 ml Arsenazo-III-Lösung enthaltende und mit Perchlorsäure auf 25 ml gebrachte Blindlösung gemessen.

Die in der Lösung vorhandenen µg Zirkon werden von der Vergleichskurve abgelesen.

### **Warnhinweis:**

Beim Umgang mit Perchlorsäure ist große Vorsicht geboten. Alle Arbeiten sind unter einem gut ziehenden, den gesetzlichen Vorschriften entsprechenden Abzug durchzuführen.

## 10. Aufstellen der Vergleichskurve

### 10.1 Herstellung einer Zirkon-Standardlösung (nominal 1 mg/ml Zr)

In einem 250 ml Becherglas werden zu 3,508 g Zirkon(IV)-oxidchlorid-8-hydrat (Tabelle 1) 70 ml Wasser gegeben, mit 30 ml Salzsäure (Tabelle 1) versetzt, vorsichtig bis zur vollständigen Auflösung erwärmt, abgekühlt, in einen 1000 ml Messkolben übergeführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

### 10.2 Analyse der Zirkon-Standardlösung

Diese Analyse ist doppelt durchzuführen.

#### 10.2.1 Herstellung der Standardlösung

100 ml der Zirkon-Standardlösung werden in ein 600 ml Becherglas pipettiert, 100 ml Wasser zugesetzt, 5 min gekocht, abgekühlt, dann wird Ammoniaklösung (Tabelle 1) bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Es wird filtriert (z. B. Faltenfilter), mit heißem Wasser gewaschen und mit 20 ml Salzsäure in das Becherglas zurückgelöst, mit weiteren 20 ml Salzsäure gespült und mit Wasser nachgewaschen, bis ein Endvolumen von 100 ml vorliegt.

Nach 5 min Kochen werden 8 g Mandelsäure (Tabelle 1) zugegeben, die Lösung wird 40 min auf ca. 90° C gehalten, durch ein Filtrierpapier gefiltert und der Niederschlag mit heißer Mandelsäure-Waschlösung (Tabelle 1) gewaschen. Der gewaschene Niederschlag samt Filtrierpapier wird in eine gewogene Platinschale übergeführt und bei 850-950°C bis zur Gewichtskonstanz verascht. Die Masse des Zirkonoxids wird ermittelt.

#### 10.2.2 Berechnung des Zirkongehaltes der Standardlösung

Der Zirkongehalt der Zirkon-Standardlösung in mg/ml wird wie folgt berechnet:

$$W \cdot \frac{1000}{100} \cdot \frac{AZr}{MZrO_2}$$

Hierin bedeuten:

W = Masse des ermittelten Zirkonoxids in g

A Zr = Atommasse des Zirkons 91,22

M ZrO<sub>2</sub> = Molekulargewicht des Zirkonoxids 123,22 g/mol

Daraus ergibt sich:

$$\text{Zirkongehalt}_{\text{Standardlösung}} = W \cdot 7,4 \text{ mg/ml}$$

### 10.3 Aufstellen der Vergleichskurve für Zirkon

10.3.1 10 ml der Standardlösung werden in einen 100 ml Messkolben pipettiert und auf 100 ml verdünnt. Diese Lösung ist Standardlösung 2 (nominal 0,1 mg/ml Zr) und jeweils vor Gebrauch frisch herzustellen.

10.3.2 10 ml der Standardlösung 2 werden in einen 1000ml Messkolben pipettiert und mit Perchlorsäure auf 1000 ml verdünnt. Diese Lösung ist Standardlösung 3 (nominal 1 µg/ml Zr) und jeweils vor Gebrauch frisch herzustellen.

10.3.3 In eine Reihe von 25 ml Messkolben werden mittels Bürette 0 ml, 2,5 ml, 5 ml, 7,5 ml, 10 ml, 12,5 ml und 15 ml der Standardlösung 3 gegeben, 0,2 g Ascorbinsäure und 1ml Arsenazo-III-Lösung zugesetzt, dann wird mit Perchlorsäure bis zur Marke aufgefüllt. Die Absorption der Lösungen wird bei 664 nm in einer 1 cm Küvette gegen die zirkonfreie Blindlösung gemessen.

Die Vergleichskurve wird durch Auftragen der Absorption der Standardlösung minus der Absorption der Blindlösung gegen die in jeder Standardlösung vorhandenen µg/100 ml Zr erhalten.

## 11. Auswertung

Es sind Parallelbestimmungen von mindestens 2 Proben durchzuführen. Der extrahierbare Zirkongehalt  $G_{Zr}$  bezogen auf die Flächenmasse der Probe, beträgt:

$$G_{Zr} = m_{Zr} \cdot \frac{1000}{50} \cdot \frac{100}{20} \mu\text{g} / \text{m}^2$$

Hierin bedeutet:

$m_{Zr}$  = Masse an Zirkon in der Lösung in µg/100 ml

## 12. Prüfbericht

Im Prüfbericht ist unter Hinweis auf diese Vorschrift anzugeben:

Art und Bezeichnung der Probe  
Beschreibung der Probenahme  
Anzahl der Parallelbestimmungen  
Flächenbezogene Masse der Probe nach DIN ISO 536  
Feuchtigkeitsgehalt der Probe nach DIN ISO 287  
Gehalt an extrahierbarem Zirkon ausgedrückt in µg/m<sup>2</sup>  
Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift  
Prüfdatum

**13. Wiederfindungsrate:** ca. 66% des Zirkongehaltes im wässrigen Papierextrakt

**14. Nachweisgrenze:** 10 µg wasserlösliches Zr/m<sup>2</sup> Papier

## 15. Literatur

Sandell, E. B., Colourimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers Inc., New York, Chapter 50 (1959)

Ashton A., Fogg, A. G., Thorburn Burns, D., The Analyst, 99, pp. 108-113 (1974)

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)

Morwitz, G., Zirkon lässt sich aus salzsaurer Lösung mit Mandelsäure quantitativ ausfällen, Anal. Chim. Acta 35, S. 491 (1966) (Best. von Zr in Zw-Metall, gravimetrisch)

#### **16. Anmerkung**

Da Zirkon im Durchschnitt 2 Gewichtsprozent Hafnium enthält, kann auch mit dem Faktor 7,421 gerechnet werden, wobei hierfür als Atomgewicht für das Zirkon 92,1 und als Molekulargewicht für das Zirkonoxid 124,1 g/mol eingesetzt werden.