

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

3 Bestimmung von metallischen Elementen

3.4 Blei, Cadmium, Kupfer, Zink

1. Allgemeine Angaben

Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI: Chrom(III)-chloridkomplexe, Casein, Stärke und ihre Verbindungen, Mannogalaktane und Galaktomannanether, Natriumsalz der Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Alginate

Ordnungsnummer: C IV 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15 Mittel zur Oberflächenveredelung

Stand: Januar 1982

Analytisches Messprinzip: Atomabsorptions-Spektrometrie

Bearbeiter: G. Knezevic*

* Fraunhofer-Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, Institut an der Technischen Universität München, Schragenhofstraße 35, 8000 München 50.

2. Grundlagen des Verfahrens

Die zu untersuchende Probe wird in der Bombe mit Salpetersäure aufgeschlossen, und die Metalle werden mittels flammenloser Atomabsorptions-Spektroskopie nach der Standard-Additionsmethode bestimmt. Bei Konzentrationen über 1 mg Metall pro kg Probe kann die Bestimmung mit Hilfe der Flammentchnik vorgenommen werden.

3. Chemikalien

Es sind ausschließlich Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ bzw. „Suprapur“ als Wasser ist Wasser W_s nach DIN 53909 (bidestilliertes Wasser oder Wasser gleicher Reinheit) zu verwenden.

Chemikalie	Konzentration
Salpetersäure	$\rho = 1,40 \text{ g/ml}$
Salzsäure	$\rho = 1,16 \text{ g/ml}$
Salzsäure	$c = 1,1 \text{ mol/l}$
Stickstoff	k. A.
Schutzgas	k. A.

Tabelle 1 Chemikalien

3.1 Herstellung der Stammlösungen

3.1.1 Blei-Stammlösung

Der Inhalt einer Ampulle mit handelsüblicher Bleistandardlösung, die $(1,000 \pm 0,002)$ g Blei enthält, wird in einen Messkolben, Nennvolumen 1000 ml, übergeführt. Nach Zugabe von 100 ml Salzsäure (Tabelle 1) wird die Lösung mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und in eine Polyethylenflasche gegeben.

Die Blei-Stammlösung kann auch hergestellt werden, indem $(1,000 \pm 0,002)$ g Blei mit 10 ml Salpetersäure (Tabelle 1) gelöst und die Lösung in einem Messkolben, Nennvolumen 1000 ml, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird.

3.1.2 Cadmium-Stammlösung

Der Inhalt einer Ampulle mit handelsüblicher Cadmiumstandardlösung, die $(1,000 \pm 0,002)$ g Cadmium enthält, wird in einen Messkolben, Nennvolumen 1000 ml, übergeführt. Nach Zugabe von 100 ml Salzsäure (Tabelle 1) wird die Lösung mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und in eine PE-Flasche gegeben.

Die Cadmium-Stammlösung kann auch hergestellt werden, indem $(1,000 \pm 0,002)$ g Cadmium mit 10 ml Salpetersäure (Tabelle 1) gelöst und die Lösung in einem Messkolben, Nennvolumen 1000 ml, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird.

3.1.3 Zink-Stammlösung

Der Inhalt einer Ampulle mit handelsüblicher Zinkstandardlösung, die $(1,000 \pm 0,002)$ g Zink enthält, wird in einen Messkolben, Nennvolumen 1000 ml, übergeführt. Nach Zugabe von 100 ml Salzsäure (Tabelle 1) wird die Lösung mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und in eine PE-Flasche gegeben.

Die Zink-Stammlösung kann auch hergestellt werden, indem $(1,000 \pm 0,002)$ g Zink mit 10 ml Salpetersäure (Tabelle 1) gelöst und die Lösung in einem Messkolben, Nennvolumen 1000 ml, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird.

3.1.4 Kupfer-Stammlösung

Der Inhalt einer Ampulle mit handelsüblicher Kupferstandardlösung, die $(1,000 \pm 0,002)$ g Kupfer enthält, wird in einen Messkolben, Nennvolumen 1000 ml, übergeführt. Nach Zugabe von 100 ml Salzsäure (Tabelle 1) wird die Lösung mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und in eine PE-Flasche gegeben.

Die Kupfer-Stammlösung kann auch hergestellt werden, indem $(1,000 \pm 0,002)$ g Kupfer mit 10 ml Salpetersäure (Tabelle 1) gelöst und die Lösung in einem Messkolben, Nennvolumen 1000 ml, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird.

3.1.5 Chrom-Stammlösung

Der Inhalt einer Ampulle mit handelsüblicher Chromstandardlösung, die $(1,000 \pm 0,002)$ g Chrom enthält, wird in einen Messkolben, Messvolumen 1000 ml, übergeführt. Nach Zugabe von 10 ml Salzsäure (Tabelle 1) wird die Lösung mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und in eine PE-Flasche gegeben.

Zur Herstellung der Stammlösung kann auch Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$; Urtiler) verwendet werden. Das Kaliumdichromat wird vor der Einwaage 2 Stunden bei $105^\circ C$ getrocknet.

Diese Stammlösungen haben eine Haltbarkeit von einigen Monaten.

4. Geräte

4.1 Atomabsorptions-Spektrophotometer mit Untergrundkompensator mit registrierbarer Anzeige

4.2 Zusatzgerät für flammenlose Atomabsorption (Graphitofen)

4.3 Probenaufgabeautomat für Graphitofen

4.4 Elektrodenlose Entladungslampen bzw. Hohlkathodenlampen

Pb $\lambda = 283,3$ nm

Cd $\lambda = 228,8$ nm

Cu $\lambda = 325,7$ nm

Cr $\lambda = 357,8$ nm

Zn $\lambda = 213,8$ nm

- 4.5 Messkolben, 1000 ml, 100 ml, 50 ml, DIN 12664
- 4.6 Kolbenhubpipetten, 1000 μ l, 200 μ l, 50 μ l, 20 μ l, 10 μ l, DIN 12650 Teil 2
- 4.7 ReaktionsgefäÙe, 1,5 ml
- 4.8 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,001 g
- 4.9 Druckbombe mit PTFE-AufschlussgefäÙ, 250 ml
- 4.10 Trockenschrank (DIN 12880 Teil 1) oder Heizblock
- 4.11 Trichter, DIN 12445
- 4.12 Polyethylenflaschen
- 4.13 Whirly-Mix

5. Probenahme und Probenvorbereitung

5.1 Probenahme

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

Die Probenahme für Hilfsstoffe erfolgt nach DIN 10306 (Stärke) bzw. in Anlehnung an DIN 10306 oder nach Vereinbarung.

5.2 Probenvorbereitung

Die Papierprobe wird in Schnitzel von ca. 0,5 x 0,5 cm Kantenlänge gerissen. Schneidewerkzeuge aus Metall dürfen nicht verwendet werden.

6. Durchführung

6.1 Aufschluss der Probe

Von der Probe werden 2 g auf 0,001 g genau gewogen, in das PTFE-AufschlussgefäÙ gebracht oder in das AufschlussgefäÙ eingewogen. Anschließend werden 8 ml Salpetersäure (3.2.1) zugegeben. Das mit dem Deckel verschlossene PTFE-GefäÙ wird in den Druckbehälter eingeführt, dieser vorschriftsmäÙig verschraubt und der Druckbehälter in den Trockenschrank oder Heizblock eingesetzt.

Die Aufschlusstemperatur ist $(160 \pm 2)^\circ\text{C}$, die Aufschlusszeit (15 ± 1) Stunden (über Nacht).

Nach dem Abkühlen wird der Druckbehälter vorsichtig unter dem Abzug geöffnet.

6.2 Bestimmung der Blindwerte der Chemikalien

Zur Herstellung der Blindlösung werden sinngemäÙ sämtliche Arbeitsgänge, wie unter 6.1 beschrieben, durchgeführt, jedoch ohne Probe.

7. Durchführung

7.1 Metall-Stammlösungen werden entsprechend den Angaben 3.1.1 bis 3.1.5 vorbereitet.

Von der jeweiligen Stammlösung werden in ReaktionsgefäÙen folgende Vergleichslösungen eingesetzt, die täglich vorbereitet werden müssen.

7.2 Blei-Vergleichslösung

- 7.2.1 1 ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) wird in ein Reaktionsgefäß pipettiert, davon werden 10 µl entnommen und 10 µl Stammlösung (3.1.1) zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 10 µg Blei enthalten (Lösung 1).
- 7.2.2 In das zweite Reaktionsgefäß wird 1 ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) pipettiert, davon werden 10 µl entnommen und 10 µl Lösung 1 zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 0,100 µg Blei enthalten (Vergleichslösung K₂).
- 7.2.3 In das dritte Reaktionsgefäß wird 1 ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) pipettiert, davon werden 20 µl entnommen und 20 µl der Lösung 1 zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 0,200 µg Blei enthalten (Vergleichslösung K₂).

7.3 Cadmium-Vergleichslösung

- 7.3.1 1 ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) wird in ein Reaktionsgefäß pipettiert, davon werden 10 µl entnommen und 10 µl Stammlösung (3.1.2) zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 10 µg Cadmium enthalten (Lösung 1).
- 7.3.2 In das zweite Reaktionsgefäß wird 1 ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) pipettiert, davon werden 10 µl entnommen und 10 µl der Lösung 1 zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 0,100 µg Cadmium enthalten (Lösung 2).
- 7.3.3 In das dritte Reaktionsgefäß wird 1 ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) pipettiert, davon werden 50 µl entnommen und 50 µl Lösung 2 zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 0,005 µg Cadmium enthalten (Vergleichslösung K₁).
- 7.3.4 In das vierte Reaktionsgefäß wird 1 ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) pipettiert, davon werden 100 µl entnommen und 100 µl Lösung 2 zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 0,010 µg Cadmium enthalten (Vergleichslösung K₂).

7.4 Zink-Vergleichslösung

- 7.4.1 Der Messkolben, von 100 ml Inhalt, wird mit 0,1 m HCl (Tabelle 1) bis zur Marke aufgefüllt, davon werden 100 µl entnommen und 100 µl Stammlösung (3.1.3) zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 1 µg Zink enthalten (Vergleichslösung K₁).
- 7.4.2 Der zweite Messkolben wird mit 0,1 m HCl (Tabelle 1) bis zur Marke aufgefüllt, davon werden 300 µl entnommen und 300 µl der Stammlösung (3.1.3) zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 3 µg Zink enthalten (Vergleichslösung K₂).

7.5 Kupfer-Vergleichslösung

- 7.5.1 1 ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) wird in ein Reaktionsgefäß pipettiert, davon werden 10 µl entnommen und 10 µl Stammlösung (3.1.4) zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 10 µg Kupfer enthalten (Lösung 1).
- 7.5.2 In das zweite Reaktionsgefäß wird 1 ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) pipettiert, davon werden 20 µl entnommen und 20 µl der Lösung 1 zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 0,200 µg Kupfer enthalten (Vergleichslösung K₁).
- 7.5.3 In das dritte Reaktionsgefäß wird 1 ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) pipettiert, davon werden 40 µl entnommen und 40 µl Lösung 1 zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 0,400 µg Kupfer enthalten (Vergleichslösung K₂).

7.6 Chrom-Vergleichslösung

- 7.6.1 1 ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) wird in ein Reaktionsgefäß pipettiert, davon werden 10 µl entnommen und 10 µl Stammlösung (3.1.5) zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 10 µg Chrom enthalten (Lösung 1).

- 7.6.2 In das zweite Reaktionsgefäß wird 1 ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) pipettiert, davon werden 10 µl entnommen und 10 µl der Lösung 1 zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 0,100 µg Chrom enthalten (Lösung 2).
- 7.6.3 In das dritte Reaktionsgefäß wird 1ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) pipettiert, davon werden 50 µl entnommen und 50 µl Lösung 2 zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 0,005 µg Chrom enthalten (Vergleichslösung K₁).
- 7.6.4 In das vierte Reaktionsgefäß wird 1ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) pipettiert, davon werden 100 µl entnommen und 100 µl der Lösung 2 zugesetzt. In 1 ml dieser Lösung sind 0,010 µg Chrom enthalten (Vergleichslösung K₂).

7.7 Bestimmung der Metallgehalte

Die Bestimmung der einzelnen Metalle erfolgt mit Hilfe des Additionsverfahrens, nach dem folgenden Schema:

	Messprobe 0	Messprobe 1	Messprobe 2
Probe	0,2 ml	0,2 ml	0,2 ml
Vergleichslösung	-	0,2 ml K ₁	0,2 ml K ₂
0,1 m Salzsäure	0,2 ml	-	-

Tabelle 2: Vorbereitung der Messproben

Je 0,2 ml der aufgeschlossenen Probe (6.1) werden in drei Reaktionsgefäße gegeben und entsprechend Tabelle 2 mit 0,2 ml 0,1 m HCl (Tabelle 1) bzw. 0,2 ml K₁ und 0,2 ml K₂ versetzt. Das Reagenzgefäß wird verschlossen und die Probe mit Hilfe eines Whirly-Mix gut durchgemischt, in den Probenautomat übergeführt und in das Graphitrohr eingespritzt. Die Blindprobe (6.2) wird direkt ohne Vorbehandlung gemessen und der erhaltene Wert von dem der zu untersuchenden Messprobe abgezogen. Aus den erhaltenen Messwerten von Extinktion, Absorption oder Konzentration ist die Menge des Metalls in µg mit Hilfe der Additionskurve zu ermitteln und in mg/kg umzurechnen.

8. Auswertung

8.1 Anhand der Vergleichskurve bei der Flammen-AAS

Bei der Einstellung auf „k“ (Konzentration) kann das Gerät entsprechend der Anweisung der Herstellerfirma mit 2 bzw. 3 unterschiedlichen Vergleichskonzentrationen in µg/ml kalibriert werden. Anschließend bestimmt man die Konzentration des betreffenden Metalls durch direktes Ansaugen der Probe. Die Messwerte werden in µg/ml angezeigt.

Anmerkung:

Die Massenkonzentration von Metallen kann nur in linearem Verlauf der Vergleichskurve bestimmt werden.

8.2 Nach der Standard-Additionsmethode

Auf Millimeterpapier wird als Ordinate die Signalthöhe der Messprobe (0, 1, 2) in mm und als Abszisse werden die zugesetzten Metallmengen (K₁ und K₂) in µg/ml aufgetragen. Durch die drei Punkte wird eine Gerade gelegt, welche die Abszisse schneidet. Dieser Schnittpunkt stellt den Metallgehalt in 0,2 ml Probe bzw. in der aufgeschlossenen Lösung dar.

9. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf diese Vorschrift anzugeben:

Art und Bezeichnung der Probe
Anzahl der Parallelbestimmungen
Trockengehalt der Probe nach DIN 53103
Gehalt an Blei in mg/kg

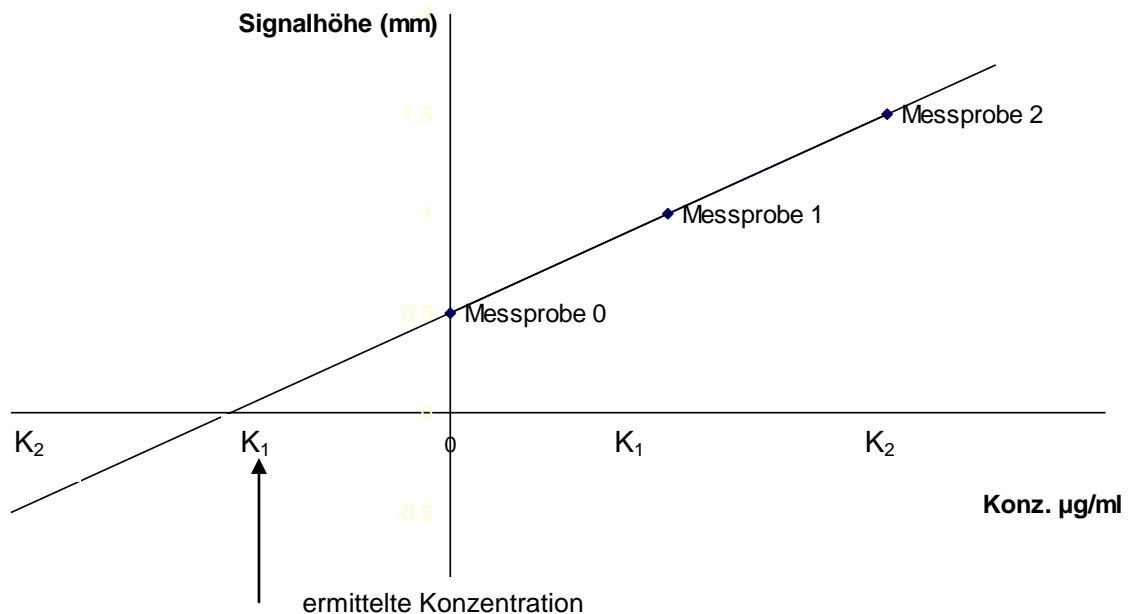


Bild 1: Beispiel für die Auswertung nach der Standard-Additionsmethode

Gehalt an Cadmium in mg/kg
Gehalt an Zink in mg/kg
Gehalt an Kupfer in mg/kg
Gehalt an Chrom in mg/kg
Einzelwerte und Mittelwert
Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift
Prüfdatum

10. Wiederfindungsrate: 94 bis 98%

11. Nachweisgrenze: Sie muss von jedem Anwender gesondert ermittelt werden, da die Nachweisgrenze von Gerät zu Gerät sehr unterschiedlich ist.

12. Störungen: Bei der Bleibestimmung können infolge der Matrixzusammensetzung Signalstörungen auftreten, die sich zum Teil mit der Untergrundkompensation nicht mehr kompensieren lassen. In diesem Fall ist der Einsatz von L'vov Plattform zu empfehlen.

13. Genauigkeit der Methode

Zur Überprüfung der Genauigkeit dieser Methode wurden der Blei-, Cadmium-, Kupfer-, Zink- und Chromgehalt von CMC zehnmal bestimmt, Hierzu wurden zehn parallele Ansätze von CMC nach dem beschriebenen Verfahren unter Druck verascht und nach dem Additionsverfahren der Metallgehalt bestimmt; Ausnahme Kupfer. Jeder Einzelaufschluss wurde pro Metall dreimal gemessen.

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung für CMC sind wie folgt:

	Blei	Cadmium	Kupfer	Zink	Chrom
X	0,615	0,0095	0,499	0,399	0,495
s	0,017	0,001	0,012	0,010	0,013
Sr	0,0056	0,0004	0,0040	0,0033	0,043
r	0,016	0,001	0,011	0,009	0,012
V	2,8 %	10,5 %	2,4 %	2,5 %	2,6 %

- X = Mittelwert
- s = Standardabweichung
- Sr = Wiederholstandardabweichung
- r = Wiederholbarkeit
- V = Variationskoeffizient

13. Literatur

Welz, B., Atom-Absorptions-Spektroskopie, Verlag Chemie 1975

Völlkopf, V., Lehmann, R., Grobrenski, Z., Welz, B., Einsatz der L'vov Plattform in der Graphitrohr-AAS zur Bestimmung von Blei und Cadmium in verschiedenen biologischen Proben, Perkin-Elmer 1980, Heft 26

Kotz, L., Kaiser, G., Tschöpel, P., Tölg, G., Aufschluss biologischer Matrices für die Bestimmung sehr niedriger Spurenelementgehalte bei begrenzter Einwaage mit Salpetersäure unter Druck in einem Teflongefäß, Z. Anal. Chem. 260, S. 207 (1972)

Knezevic, G., Methode zur Metallbestimmung in Papierhilfsstoffen mittels flammenloser AAS, Das Papier **34** (6), S. 226 (1980)

DIN 38406 Teil 6 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Kationen (Gruppe E), Bestimmung von Blei (E 6)

DIN 38406 Teil 19 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Kationen (Gruppe D), Bestimmung von Cadmium (E 19)

DIN 54 363 Prüfung von Zellstoff und Papier, Bestimmung der Gehalte an Eisen, Mangan, Kupfer, Calcium und Magnesium, Bestimmung durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)