

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

3 Bestimmung von metallischen Elementen

3.5 Bestimmung der wasserlöslichen Anteile von Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber

1. Allgemeine Angaben

Bezeichnung in der Empfehlung XXXVI:

Ordnungsnummer: 4.3.2.5

Stand: Oktober 1990

Analytisches Messprinzip: Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Bearbeiter: G. Knezevic*

* Fraunhofer-Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung (ILV), Schragenhofstraße 35, 8000 München 50

2. Zweck und Anwendungsbereich

Die Methode erlaubt die quantitative Bestimmung von Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber in einem wässrigen Extrakt aus Papier, Karton und Pappe.

3. Begriff

Der Gehalt der wasserlöslichen Anteile von Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber wird in µg/kg Papier, Karton bzw. Pappe angegeben.

4. Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die zu untersuchende Probe wird mit Wasser extrahiert. Ein Aliquot des Extraktes wird auf die Metallgehalte untersucht. Die Metalle werden mit der Graphitrohrföfen- bzw. Hydrid-AAS analysiert.

5. Chemikalien und Lösungen

Soweit nicht anders angegeben, sind Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Spurenanalyse“ zu verwenden. Das Wasser muss blindwertarm sein. Blindwerte bis zu 0,005 Extinktionseinheiten können bei der elektrothermischen AAS toleriert werden.

Chemikalie	Konzentration	Sonstige Angaben
Salpetersäure	$\rho = 1,40 \text{ g/ml}$	$M = 63,02 \text{ g/mol}$
Salzsäure	$\rho = 1,19 \text{ g/ml}$	$M = 36,47 \text{ g/mol}$
Salzsäure	$c = 0,3 \text{ mol/l}$	k. A.
Blei-Stammlösung	$c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g/l}$	k. A.
	k. A.	k. A.
Cadmium-Stammlösung	$c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g/l}$	k. A.
Chrom-Stammlösung	$c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g/l}$	k. A.

Quecksilber-Stammlösung	$c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g/l}$	k. A.
Ammoniumdihydrogenphosphat	k. A.	$M = 115,03 \text{ g/mol}$
Palladium-(II)-chlorid	k. A.	$M = 177,31 \text{ g/mol}$
Palladium-(II)-nitrat	k. A.	$M = 230,41 \text{ g/mol}$
Magnesiumnitrat-Hexahydrat	k. A.	$M = 256,41 \text{ g/mol}$
Stickstoff	k. A.	k. A.
Argon	k. A.	k. A.

Tabelle 1 Chemikalien und Lösungen

5.1 Herstellung der Stamm- bzw. Bezugslösungen sowie der Matrixmodifikator-Lösungen

- 5.1.1 Aus der **Blei**-Stammlösung werden zwei Bezugslösungen durch geeignete Verdünnung mit $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ mol}$ hergestellt. Sie müssen täglich frisch angesetzt werden.

Bezugslösung I: $0,025 \mu\text{g Pb/ml}$

Bezugslösung II: $0,050 \mu\text{g Pb/ml}$

Matrixmodifikator I:

Es werden 20 g Ammoniumdihydrogenphosphat (Tabelle 1) in einen 1000 ml-Messkolben gegeben, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gelöst. Der Matrixmodifikator wird im Verhältnis 1:1 mit der Probe gemischt.

Matrixmodifikator II:

Es werden 1,5 g Palladium-(II)-nitrat (Tabelle 1) (oder 0,7 g Palladiumpulver in 10 ml Salpetersäure (Tabelle 1) gelöst) in einen 1000 ml-Messkolben gegeben, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gelöst. Es werden 5 g Magnesiumnitrat-Hexahydrat (Tabelle 1) in einen 1000 ml-Messkolben gegeben, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gelöst. Die beiden Lösungen werden im Verhältnis 1:1 zusammengegeben und als Modifikator im Verhältnis 1:1 mit der Probe gemischt.

Matrixmodifikator III:

Es werden 1,0 g Palladium-(II)-chlorid (Tabelle 1) sowie 2,5 g Magnesiumnitrat-Hexahydrat (Tabelle 1) und 2,1 ml Salzsäure (Tabelle 1) in einen 1000 ml-Messkolben gegeben, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gelöst. Der Matrixmodifikator wird im Verhältnis 1:1 mit der Probe gemischt.

- 5.1.2 Aus der **Cadmium**-Standardlösung werden zwei Bezugslösungen durch geeignete Verdünnung mit $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ mol/l}$ hergestellt. Sie müssen täglich frisch angesetzt werden.

Bezugslösung I: $0,001 \mu\text{g Cd/ml}$

Bezugslösung II: $0,002 \mu\text{g Cd/ml}$

Es werden die gleichen Matrixmodifikatorlösungen wie bei Blei verwendet.

- 5.1.3 Aus der **Chrom**-Standardlösung werden zwei Bezugslösungen durch geeignete Verdünnung mit $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ mol/l}$ hergestellt. Sie müssen täglich frisch angesetzt werden.

Bezugslösung I: $0,025 \mu\text{g Cr/ml}$

Bezugslösung II: $0,050 \mu\text{g Cr/ml}$

Matrixmodifikator:

Es werden 5 g Magnesiumnitrat-Hexahydrat (Tabelle 1) in einen 1000 ml-Messkolben gegeben, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gelöst. Der Matrixmodifikator wird im Verhältnis 1:1 mit der Probe gemischt.

- 5.1.4 Aus der **Quecksilber**-Standardlösung werden zwei Bezugslösungen durch geeignete Verdünnung mit $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ mol/l}$ hergestellt. Sie müssen täglich frisch angesetzt werden.

Bezugslösung 1 µg Hg/ml

Bei der Bestimmung von Quecksilber mit dem Hydrid-System werden in der Vorlage 10 bzw. 20 ng Quecksilber aus der Quecksilber-Stammlösung (Tabelle 1) pro Bestimmung zugesetzt.

6. Geräte und Hilfsmittel

- 6.1 Erlenmeyerkolben, 300 ml, DIN 12385
- 6.2 Messzylinder mit Kegelschliffhülse und Stopfen, 1000 ml, DIN 12664
- 6.3 Messzylinder, 100 ml, DIN 12680 Teil 1
- 6.4 Analysenwaage, Messgenauigkeit 0,001 g
- 6.5 Mikropipetten von 10 bis 1000 µg
- 6.6 Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrofen- und Quecksilber/Hydrid-System DIN 51401 Teil 1 und 2
- 6.7 Plattform
- 6.8 Reaktionsgefäße, 2,2 ml

7. Probenahme und Probenvorbereitung

7.1 Probenahme

Die Probenahme ist im Prüfbericht (12) zu beschreiben. Damit keine Veränderung der Probe bis zur Durchführung der Prüfung eintritt, ist die Probe in Aluminiumfolie einzuschlagen.

7.2 Probenvorbereitung

Aus der Probe sind mindestens zwei Probenstücke für die Durchführung der Prüfung zu entnehmen. Die Probe wird in ca. 2 cm² große Stücke mit einer metallfreien Schere (Kunststoff, Keramik) zerschnitten. Außerdem sind für die Bestimmung der flächenbezogenen Masse nach DIN ISO 536 gesondert mengengerechte Anteile zu berücksichtigen.

8. Bestimmung der flächenbezogenen Masse nach DIN ISO 536

9. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes nach DIN ISO 287

10. Durchführung

10.1 Extraktion der löslichen Metalle aus der Probe

Ca. 10 g (genau gewogen) der zu untersuchenden Probe werden in einen Erlenmeyerkolben (Tabelle 1) gegeben, mit 200 ml Wasser überdeckt und 24 h unter gelegentlichem Umschütteln bei 20°C stengelassen. Nach dieser Zeit wird das Wasser abfiltriert und mit 1 ml Salpetersäure (Tabelle 1) angesäuert.

11. Bestimmung

11.1 Arbeitsbedingungen mit der AAS

Allgemeine Angaben können wegen der Abhängigkeit von Geräteausstattung und Zusammenstellung nicht gemacht werden. Als Beispiel seien nachfolgend Einstellungen genannt:

Metall	Plattform	Modifikator
Pb	ja	I bzw. II bzw. III
Cd	ja	I bzw. II bzw. III
Cr	ja	Mg(NO ₃) ₂ (9.2.3)

Metall	Peakfläche	Eichlösung
Pb	ja	0,025
		0,050
Cd	ja	0,001
		0,002
Cr	ja	0,025
		0,050

- 11.2 Bestimmung des Blindwertes des Wassers (Extraktionsmittel)
 Die in Abschnitt 10.1 beschriebenen Arbeitsschritte sind ohne Papierprobe zu wiederholen. Die Extraktionslösung dient als Blindlösung zur Ermittlung der aus den genutzten Geräten unter Versuchsbedingungen gelösten Metallspuren. Diese Werte müssen bei der Auswertung berücksichtigt werden.
- 11.3 Bestimmung der Metallgehalte
 Die Bestimmung von Blei, Cadmium und Chrom in dem Extrakt nach Abschnitt 10.1 erfolgt mit Hilfe der Graphitrohrfentechnik unter Einsatz der L'vov-Plattform und eines Matrixmodifikators. Die Bestimmung von Quecksilber in dem Extrakt nach Abschnitt 10.1 erfolgt mit der Quecksilber-Hydrid-Technik
- 11.4 Anzahl der Bestimmungen
 Von jeder Probe sind mindestens zwei voneinander unabhängige Analysen durchzuführen.
- 11.5 Auswertung
 Die Auswertung kann mit Rechner oder graphisch erfolgen. Der Blindwert der Aufschlusslösung ist bei der Auswertung zu berücksichtigen.
 Die quantitative Auswertung erfolgen dann durch den Vergleich der Peakflächen bzw. -höhen mit denen bekannter Konzentrationen oder mit Hilfe der Standard-Additionsmethode (vgl. DIN 37406 Teil 7, Punkt 3.9.2)

12. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf diese Vorschrift anzugeben:

Art, Herkunft und Bezeichnung der Probe
 Art und Datum der Probenahme (Beschreibung)
 Anzahl der Parallelbestimmungen
 Flächenbezogene Masse nach DIN ISO 536
 Feuchtigkeitsgehalt nach DIN ISO 287
 Metallgehalte in µg/kg
 Einzelwerte und Mittelwert
 Gegebenenfalls Abweichungen von dieser Vorschrift
 Prüfdatum

13. Erläuterung

Diese Methode wurde auf der Grundlage der BGA-Analysenmethoden¹ erarbeitet und im Fraunhofer-Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung erprobt. Bei der Messung mit AAS wurde als wesentliche Neuerung die Verwendung der Plattformtechnik und des Matrixmodifikators eingeführt.

14. Literatur

1. Untersuchungen von Papieren, Kartons und Pappen für Lebensmittelverpackungen (gemäß der Empfehlung XXXVI der Kunststoffkommission des Bundesgesundheitsamtes)
4.4.2 Blei, Cadmium, Kupfer, Zink: Verlag Erich Goltze KG, Göttingen
2. Knezevic, G; Berghammer, A.; Eine Methode zur Bestimmung der Migration von Metallspuren aus Papier, Karton und Pappe
Verpackungs-Rundschau, **41** (1990), Nr. 4, Techn.-wiss. Beilage, S. 23-24
3. Entwurf DIN 54605, Prüfung von Zellstoff, Papier und Pappe; AAS-Bestimmung des Gehaltes an Cadmium
Beuth Verlag GmbH, Köln, Berlin
4. Völlkopf, U.; Lehmann, R.; Grobanski, Z.; Welz, B.; Einsatz der L'vov Plattform in der Graphitrohr-AAS zur Bestimmung von Cadmium und Blei in verschiedenen biologischen Proben. Angewandte Atomspektrometrie 2117/12.80, Perkin-Elmer, Überlingen
5. Schlemmer, G.; Mudakavi, J.R.; Welz, B.; Matrixmodifikation: Grundlagen, Mechanismen, Anwendungen in: B. Welz (Hrsg.), Atomspektrometrische Spurenanalytik, Überlingen
6. ISO 9174 (April 1990); Water quality – Determination of total chromium – Atomic absorption spectrometric methods
Beuth Verlag GmbH, Köln, Berlin

15. Zitierte Normen

1. DIN ISO 287 (02.85) Papier und Pappe; Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes nach dem Wärmeschrankverfahren
2. DIN ISO 536 (02.85) Papier und Pappe; Bestimmung der flächenbezogenen Masse
3. DIN 12385 (01.88) Erlenmeyerkolben; weithalsig
4. DIN 12664 (08.83) Laborgeräte aus Glas; Messkolben mit einer Marke; Messkolben mit Bördelrand, Kegelschliffhülse und Stopfen
5. DIN 12680 Teil 1 (10.75) Laborgeräte aus Glas; Messzylinder mit Strichteilung
6. DIN 38406 Teil 7 (Entwurf) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Kationen (Gruppe E); Bestimmung von Kupfer mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
7. DIN 51401 Teil 1 (12.83) Atomabsorptionsspektrometrie (AAS); Begriffe
8. DIN 51401 Teil 2 (01.87) Atomabsorptionsspektrometrie (AAS); Aufbau von Atomabsorptionsspektrometern

16. Hinweise

1. DIN EN 45001 (05.90) Allgemeine Kriterien zum Betreiben von Prüflaboratorien