

Prüfung von Zellstoff und Papier
Bestimmung des Calcium- und Magnesiumgehaltes
Titrimetrische Bestimmung

DIN
54 372

Testing of pulp and paper; determination of calcium and magnesium content; titrimetric determination

Ersatz für Ausgabe 11.77

Essais des pates et de papier; détermination de la teneur en calcium et en magnésium; détermination titrimétrique

Zusammenhang mit der von der International Organization for Standardization (ISO) herausgegebenen Internationalen Norm ISO 777 - 1982 und mit dem Zellcheming-Merkblatt IV/45/67 siehe Erläuterungen.

In dieser Norm bedeuten % bei Angabe von Gehalten Massenanteile in Prozent.

1 Anwendungsbereich

Das Verfahren nach dieser Norm dient zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in Zellstoff und Papier und ist auf füllstofffreie Papiere sowie auf alle Arten von Zellstoffen anwendbar. Da beide Kationen meist zusammen vorkommen, ist es zweckmäßig, die Bestimmung simultan durchzuführen.

Anmerkung: Die simultane Bestimmung des Gehaltes an Calcium, Magnesium, Eisen, Mangan und Kupfer mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist in DIN 54 363 beschrieben.

2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die Probe wird nach DIN 54 370 in einer Platinschale verascht, der Glührückstand in Salpetersäure aufgenommen und die saure Lösung mit Wasser verdünnt. In einem aliquoten Teil dieser Lösung wird das Calcium durch Titration mit Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA) gegen Calconcarbonsäure und in einem weiteren aliquoten Teil die Summe Calcium + Magnesium durch Titration mit EDTA gegen Eriochromschwarz-Methylrot komplexometrisch bestimmt. Die Menge an Magnesium ergibt sich aus der Differenz der beiden Bestimmungen.

3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie zusätzlich:

- Glasgeräte, die zum Titrieren benutzt werden, sind vor dem ersten Gebrauch gut auszudämpfen, um Fehler durch Calcium- oder Magnesiumabgabe zu verhüten.
- Platinschale, deren Größe dem Volumen der Probeneinwaage und dem zu erwartenden Rückstand anzupassen ist.

Anmerkung: Die Platinschale ist nach jedem Gebrauch sofort sorgfältig durch Scheuern mit feinem Sand und viermaliges Auskochen mit Salzsäure, etwa 6 mol/l, zu reinigen und gründlich mit Wasser zu spülen.

- Analysenwaage mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg
- Elektrisch beheizter Ofen, auf $(575 \pm 25)^\circ\text{C}$ regelbar
- Magnetrührer
- Wärmeschrank, auf $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ regelbar, z.B. nach DIN 50 011 Teil 11
- Wasserbad

4 Reagenzien

Die Reagenzien sind in Polyethylenflaschen aufzubewahren, da Glasflaschen bei langer Aufbewahrungszeit Calciumionen an die Lösung abgeben können.

Soweit nicht anders angegeben, sind Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ zu verwenden. Lösungen ohne Angabe des Lösemittels sind Lösungen in Wasser. Als Wasser ist stets destilliertes Wasser oder Deionat zu verwenden, das nach dem im folgenden Absatz beschriebenen Verfahren aufbereitet worden ist.

- Destilliertes Wasser: Das destillierte Wasser darf Spuren von Alkali- und Ammoniumionen enthalten, muß aber frei von Calcium- und Magnesiumionen sowie anderen mehrwertigen Metallionen sein. Zur Prüfung werden 100 ml des Wassers mit 10 ml Pufferlösung und etwas Eriochromschwarz-Methylrot-Indikatorverreibung versetzt. Die Lösung muß leuchtend grün sein. Eine rote oder braungüne Färbung zeigt Metallverunreinigungen an, deren Menge bei der Bestimmung der Blindwerte nach den Abschnitten 6.3 und 6.4 erfaßt wird.
- Calconcarbonsäure-Indikatorverreibung: 1 g 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthalincarbonsäure $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Trivialname: Calconcarbonsäure) wird mit 100 g wasserfreiem Natriumsulfat Na_2SO_4 verrieben. Die Indikatorverreibung ist haltbar.
- EDTA-Lösung 1/56 molar: 6,6471 g Ethylendinitrilotetraessigsäure Dinatriumsalz-Dihydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in einem Meßkolben zu 1000 ml gelöst. 1 ml dieser Lösung entspricht 1,000 mg Calciumoxid CaO bzw. 0,719 mg Magnesiumoxid MgO
- Eriochromschwarz-Methylrot-Indikatorverreibung: 2,5 g 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfonaphthyl-1-azo)-naphthalin-3-carbonsäure (Eriochromschwarz T) werden mit 1 g Methylrot Natriumsalz $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_2$ gut gemischt. 1 g dieser Mischung wird mit 200 g Natriumchlorid verrieben. Bei Bedarf größerer Mengen können 2,5 g Eriochromschwarz T und 1 g Methylrot Natriumsalz zusammen mit 700 g Natriumchlorid verrieben werden. Die Indikatorverreibung ist haltbar.

Fortsetzung Seite 2 und 3

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
Normenausschuß Papier und Pappe (NPa) im DIN

- Kaliumhydroxid-Lösung: 50 g Kaliumhydroxid KOH werden in 50 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird in einer Polyethylenflasche aufbewahrt.
- Pufferlösung: In einem 1000-ml-Meßkolben werden 54 g Ammoniumchlorid NH_4Cl und 5 g Ethylendinitrilotetraessigsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{Zn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Wasser gelöst. Dazu werden 350 ml frisch bereitete, 25%ige Ammoniaklösung gegeben und die Lösung mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.
- Salpetersäure HNO_3 , etwa 5 mol/l : 325 ml Salpetersäure $\rho = 1,4 \text{ g/ml}$ werden auf 1 Liter verdünnt
- Salzsäure HCl , etwa 6 mol/l : 500 ml Salzsäure $\rho = 1,19 \text{ g/ml}$ werden auf 1 Liter verdünnt
- Triethanolamin-Lösung: 50 ml Triethanolamin $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ werden mit 50 ml Wasser gemischt
- Zink-Lösung: 2,5 g trockenes Zinkchlorid ZnCl_2 oder die entsprechende Menge Zinkacetat werden in 1 Liter Wasser gelöst. Die Lösung ist haltbar. Der Titerfaktor dieser etwa 1/56 molaren Lösung wird durch Titration mit der EDTA-Lösung bestimmt.

Anmerkung: Diese Lösung ist auch im Handel erhältlich.

5 Probenahme und Probenvorbereitung

Es wird eine Durchschnittsprobe für füllstofffreie Papiere nach DIN ISO 186 und für Zellstoff nach DIN ISO 7213 entnommen. Die Probe wird in quadratische Stücke von etwa 5 mm Kantenlänge gerissen. Es dürfen keine Proben mit geschnittenen oder gestanzten Kanten oder aus solchen Abschnitten, die durch Einwirkung von Metall verunreinigt sein könnten, verwendet werden.

Als Suspension vorliegender Zellstoff wird durch Absaugen entwässert, wobei zu beachten ist, daß keine Faseranteile verlorengehen. Der Faserkuchen ist zwischen Filtrierpapier abzuessen und wird, ebenso wie in Form feuchter Blätter oder Rollen vorliegender Zellstoff bei Temperaturen bis 60 °C getrocknet. Nach dem Trocknen wird die Probe in quadratische Stücke von etwa 5 mm Kantenlänge gerissen.

Vor dem Einwiegen ist die Probe mindestens 20 min an der Luft in der Nähe der Waage zu lagern, um den Feuchtigkeitsausgleich einzustellen.

6 Bestimmung des Trockengehaltes

Da die Ergebnisse nach dieser Norm auf Trockensubstanz der Probe zu berechnen sind, ist der Trockengehalt der nach Abschnitt 5 klimatisierten Probe für Zellstoff nach DIN 54352, Verfahren B, für füllstofffreie Papiere sinngemäß in Anlehnung an DIN 54352, Verfahren B, zu bestimmen.

Es sind jeweils zwei voneinander unabhängige Bestimmungen durchzuführen.

7 Durchführung

Es sind jeweils mindestens zwei voneinander unabhängige Bestimmungen durchzuführen.

7.1 Veraschen und Herstellen der Probenlösung

Etwa 10 g der nach Abschnitt 5 klimatisierten Probe, gewogen auf 0,001 g (Einwaage m_E) werden in der Platinschale zuerst über einem Gasbrenner und darauf in einem Ofen bei $(575 \pm 25)^\circ\text{C}$ nach DIN 54370 verascht, bis der Rückstand kohlefrei ist. Dieser wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur in der Platinschale mit etwa 10 ml Wasser befeuchtet, anschließend mit 3 ml Salpetersäure, 5 mol/l, angesäuert und die Lösung 5 bis 10 min auf einem siedenden Wasserbade erhitzt. Danach wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung quantitativ in den 100-ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt (Probenlösung, Volumen V_1). Trübe Lösungen sind vor dem Auffüllen zu filtrieren.

Anmerkung: Zum Auflösen des Glührückstandes wird Salpetersäure anstelle von Salzsäure verwendet, um etwa vorhandene größere Manganmengen in Form von leicht filtrierbarem Mangan(IV)-oxid MnO_2 abzuscheiden. Das Abscheiden von Mangan ist erforderlich, da gelöste Mangan(IV)-ionen den Farbumschlag bei der komplexometrischen Bestimmung von Calcium bzw. von Calcium + Magnesium stören.

7.2 Bestimmung von Calcium

20 ml oder ein anderes geeignetes aliquotes Volumen der nach Abschnitt 7.1 erhaltenen Probenlösung wird in einen 300-ml-Weithals-Erlenmeyerkolben pipettiert und mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt. Dazu werden 4 ml Kaliumhydroxid-Lösung und danach 0,2 bis 0,4 g Calconcarbonsäure-Verreibung gegeben und sofort unter intensivem Rühren, am besten mittels Magnetrührer, mit EDTA-Lösung aus einer 50-ml-Bürette von weinrot auf reinblau titriert (Verbrauch V_3). Der Blindwert (V'_3) wird sinngemäß ohne Probenlösung bei Verwendung der gleichen Mengen an Wasser und Reagenzien bestimmt. Falls eine Filtration nach Abschnitt 7.1 notwendig war, muß sinngemäß auch der Filtrationsvorgang bei der Blindwerterstellung einbezogen werden.

Anmerkung: Um Lackbildung der Calconcarbonsäure mit Kaliumhydroxid zu vermeiden, darf der Indikator erst nach Zugabe der Kaliumhydroxid-Lösung zugesetzt werden.

7.3 Bestimmung der Summe des Calcium- und Magnesiumgehaltes

20 ml oder ein anderes geeignetes aliquotes Volumen der nach Abschnitt 7.1 erhaltenen Probenlösung wird in den 300-ml-Weithals-Erlenmeyerkolben pipettiert und mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt. Dazu werden 10 ml Pufferlösung und danach eine Spatelspitze Eriochromschwarz-Methylrot-Verreibung gegeben und mit EDTA-Lösung (Verbrauch V_4) von weinrot auf grün titriert.

Der Blindwert (V'_4) wird sinngemäß ohne Probenlösung bei Verwendung gleicher Mengen an Wasser und Reagenzien bestimmt.

Falls erforderlich, werden zur Maskierung etwaiger Spuren von Schwermetallkationen, wie z.B. Eisen und Titan, die die Färbung des Indikators bei der komplexometrischen Titration beeinflussen, vor Zugabe der Pufferlösung und des Indikators 5 ml Triethanolamin-Lösung zugegeben.

7.4 Bestimmung der Summe des Calcium- und Magnesiumgehaltes in Gegenwart von Kupferspuren

Kupfer stört bereits in Spuren (Konzentrationen $\geq 0,5 \text{ mg/l}$) die komplexometrische Titration gegen Eriochromschwarz, mit dem es eine irreversible, gelbbraun gefärbte Verbindung eingeht. Bei Anwesenheit von Kupfer wird daher der Probenlösung vor dem Zusatz der Eriochromschwarz-Methylrot-Indikatorverreibung EDTA-Lösung im Überschuß zugegeben, so daß das Kupfer komplex gebunden wird, bevor es mit dem Indikator reagieren kann. Das überschüssige EDTA wird darauf mit 1/56 molarer Zink-Lösung unter lebhaftem Rühren zurücktitriert, bis die Färbung über ein braunstichiges Grün in ein gelbstichiges Braun umschlägt. Gegen Ende der Titration läßt man die Zink-Lösung langsam zutropfen.

Die Differenz der vorgelegten ml-EDTA-Lösung und der bei der Rücktitration verbrauchten ml-Zink-Lösung entspricht dem Verbrauch (V_4) in ml an EDTA-Lösung für die Titration der Summe von Calcium + Magnesium.

Anmerkung: Bei Titrationen gegen Calconcarbonsäure stören Kupferspuren nicht. Spuren von Eisen, Mangan und Titan können durch Zugabe von etwas Triethanolamin maskiert werden, welches vor der Pufferlösung der Probenlösung zugefügt wird.