

Prüfung von Papier, Pappe und Zellstoff
**Photometrische Bestimmung des Kupfergehaltes
 mit Bathocuproin**
 Bestimmung nach Salpetersäureaufschluß

DIN
54 386

Testing of paper, board and pulp; Photometric determination of the copper content with bathocuproin
 Determination after decomposition with nitric acid
 Essai des papiers, cartons et pâtes; Détermination photométrique de la teneur en cuivre à la bathocuproïne
 Détermination après décomposition par l'acide nitrique

Zusammenhang mit der von der International Organization for Standardization (ISO) herausgegebenen Internationalen Norm ISO 778 : 1982 und dem Zellcheming-Merkblatt IV/47/68, siehe Erläuterungen.

1 Anwendungsbereich

Das Verfahren nach dieser Norm gilt zur photometrischen Bestimmung von geringen Mengen Kupfer in Zellstoff, Papier und Pappe, die sich mit Salpetersäure unter Druck aufschließen lassen. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens liegt bei etwa 1 mg/kg Probe.

ANMERKUNG: Ein Verfahren zur Bestimmung von Kupfer mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ist in DIN 54 363 beschrieben, das auch zur Bestimmung von Kupferanteilen kleiner 1 mg/kg geeignet ist.

2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die Probe wird mit Salpetersäure in einem Tiegel aus Polytetrafluorethylen (PTFE) durch Erhitzen auf 160 °C aufgeschlossen. In der verdünnten Aufschlußlösung wird das Kupfer als Bathocuproin-Komplex photometrisch bei einer Wellenlänge von 479 nm bestimmt.

3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie zusätzlich:

- Photometer, geeignet zur Messung bei einer Wellenlänge von 479 nm mit abgeglichenem Küvettensatz mit 50 mm Schichtdicke
- Analysenwaage mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg
- Druckaufschlußbehälter mit PTFE-Einsatz 250 ml, Volumen und PTFE-Deckel¹⁾

4 Reagenzien

Als Reagenzien sind ausschließlich solche von bekannter analytischer Reinheit, und als Wasser ist destilliertes Wasser oder durch Ionenaustauschverfahren vollentsalztes Wasser (Deionat) zu verwenden.

- Bathocuproin-Lösung: 100 mg Bathocuproindisulfonsäure-Dinatriumsalz (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin-disulfonsäure(3,8)-Dinatriumsalz) werden in Wasser gelöst und im 100-ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist bei Aufbewahrung im Dunkeln und Raumtemperatur acht Tage haltbar.

- Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

- Natriumascorbat-Lösung: 10 g Natriumascorbat ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$) werden in einen 100-ml-Meßkolben gegeben, in Wasser gelöst und der Meßkolben bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Die Lösung ist bei Aufbewahrung bei 4 °C acht Tage haltbar.

- Natronlauge, $c(\text{NaOH}) \approx 9 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,3 \text{ g/ml}$

- Pufferlösung: 16,5 g Natriumacetat-trihydrat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) werden in einen 100-ml-Meßkolben gegeben und in Wasser gelöst. Nach Zugabe von 11,5 ml Essigsäure, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx 17,6 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,0588 \text{ g/ml}$, wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist durch Aufbewahrung bei $\approx 4^\circ\text{C}$ acht Tage haltbar.

- Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) \approx 15 \text{ mol/l}$; $\rho = 1,4 \text{ g/ml}$

- Salzsäure, $c(\text{HCl}) \approx 1 \text{ mol/l}$; $\rho = 1,017 \text{ g/ml}$

- Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 3 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,180 \text{ g/ml}$

5 Probenahme

Die Probenahme ist für Zellstoff nach DIN EN 27 213 und für Papier und Pappe nach DIN ISO 186 durchzuführen. Damit keine Veränderungen der Probe bis zur Durchführung der Prüfung eintritt, ist die Probe unmittelbar nach der Probenahme in Aluminiumfolie einzuschlagen.

Wenn Zellstoff als Suspension vorliegt, wird das Wasser abgesaugt, wobei zu beachten ist, daß keine Faseranteile verlorengehen. Dann wird der Faserkuchen zwischen Filterpapier abgepreßt und bei Temperaturen bis 60 °C getrocknet.

Wenn der Zellstoff in Form feuchter Blätter oder Rollen vorliegt, wird gleichfalls bei Temperaturen bis 60 °C getrocknet. Nach dem Trocknen wird die Probe in quadratische Stücke von 5 bis 10 mm gerissen.

Gegebenenfalls sind zur Bestimmung der flächenbezogenen Masse nach DIN ISO 536 gesonderte Proben zu entnehmen.

¹⁾ Über Bezugsquellen gibt Auskunft:

DIN-Bezugsquellen für normgerechte Erzeugnisse im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin; Postanschrift 10772 Berlin.

Fortsetzung Seite 2 bis 4

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

6 Probenvorbereitung

Die Probe wird in quadratische Stücke von 5 bis 10 mm Kantenlänge gerissen. Zellstoff und Pappe sind möglichst in dünne Schichten zu zerteilen. Es dürfen keine Proben mit geschnittenen oder gestanzten Kanten oder aus solchen Abschnitten, die durch Einwirkung von Metall verunreinigt sein können, verwendet werden.

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

7 Durchführung

Von jeder Probe sind mindestens zwei voneinander unabhängige Bestimmungen durchzuführen.

ANMERKUNG: Bei Spurennachweisen können die Ergebnisse durch Inhomogenitäten der Proben unter Umständen stark schwanken.

Zur Kontrolle des Aufschlusses und des Verfahrens sind Zellstoffe, Papiere bzw. Pappen mit möglichst einer der zu untersuchenden Probe entsprechenden Zusammensetzung und bekanntem Kupfergehalt nach dieser Norm zu untersuchen.

7.1 Aufstellen der Bezugskurve

7.1.1 Herstellen der Bezugslösungen

Es werden 0,393 g Kupfer (II)-sulfat-Pentahydrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (= 100 mg Cu) in einem 1000-ml-Meßkolben mit Wasser gelöst, bis zur Marke aufgefüllt und gut gemischt (Standardlösung I).

Von der Standardlösung I werden unmittelbar vor dem Gebrauch 25,0 ml in einen 100-ml-Meßkolben pipettiert, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut gemischt (Standardlösung II).

Von der Standardlösung II werden 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 und 6,0 ml in je einen 100-ml-Meßkolben pipettiert und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. In jeweils 10 ml dieser Verdünnungsreihe sind 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 und 15 µg Cu enthalten (Bezugslösungen).

7.1.2 Erstellen der Bezugskurve

Jeweils 10,0 ml der Bezugslösungen nach Abschnitt 7.1.1 werden in 25-ml-Meßkolben pipettiert, mit 2 ml Natriumascorbat-Lösung, 5 ml Pufferlösung und 1 ml Bathocuproin-Lösung versetzt. Sollte der pH-Wert nicht im Bereich von 4,7 bis 5,0 liegen, wird dieser pH-Wert durch Zugabe von wenigen Tropfen Natronlauge, $\approx 9 \text{ mol/l}$, eingestellt. Anschließend wird der Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und die Lösung gut gemischt. Nach 15 min Reaktionszeit wird die Extinktion A bei einer Küvettschichtdicke von 50 mm und der Wellenlänge von 479 nm gegen eine Leerwertlösung I gemessen.

Die Leerwertlösung I wird in der gleichen Weise wie beschrieben hergestellt, nur wird anstelle der Bezugslösung die entsprechende Menge Wasser eingesetzt. Die Werte der Extinktion A sind gegen die zugehörigen Kupferkonzentrationen in µg in einem Koordinatensystem aufzutragen.

7.2 Bestimmung des Trockengehaltes

Da die Ergebnisse nach dieser Norm auf die Trockensubstanz der Probe bezogen werden, sind von der nach Abschnitt 6 klimatisierten Probe mindestens 2 Bestimmungen des Trockengehaltes T durchzuführen. Hierzu wird für Zellstoff nach DIN EN 20 638, für Papier und Pappe nach DIN ISO 287 gearbeitet.

7.3 Aufschluß der Proben

Von der nach Abschnitt 5 erhaltenen Probe werden 2 g auf 0,001 g gewogen, in den PTFE-Einsatz gebracht und mit 10 ml Salpetersäure, $\approx 15 \text{ mol/l}$, versetzt. Der mit PTFE-Deckel verschlossene PTFE-Einsatz wird in den Druckbehälter eingeführt, verschlossen und in den Wärmeschrank oder Heizblock gestellt. Die Aufschlußtemperatur beträgt $(160 \pm 2)^\circ\text{C}$ und die Aufschlußdauer mindestens 6 h.

Nach dem Abkühlen wird der Druckbehälter vorsichtig unter dem Abzug geöffnet. Die Lösung wird unter Nachspülen mit etwa 50 ml Wasser in einen 100-ml-Becher übergeführt und bis zur Trockene, z.B. auf einer hitzebeständigen Glasplatte, eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 ml Salzsäure, $\approx 1 \text{ mol/l}$, aufgenommen und quantitativ unter Zusatz von wenig Wasser in einen 25-ml-Meßkolben übergeführt, so daß noch ein Volumen von mindestens 10 ml für die Reagenzienzugabe zur Verfügung steht.

7.4 Bestimmung des Leerwertes der Aufschlußlösung

Die im Abschnitt 7.3 beschriebenen Arbeitsgänge sind ohne Verwendung einer Probemenge zu wiederholen. Die so erhaltene Aufschlußlösung dient als Leerwertlösung II zur Ermittlung der von den benutzten Geräten unter Versuchsbedingungen erhaltenen Kupferspuren. Die PTFE-Einsätze mit Deckel sind mehrmals nacheinander zu prüfen, bis der Leerwert konstant bleibt. Die Leerwertlösung II ist für die Bestimmung des Kupfergehaltes nach Abschnitt 7.5 bzw. Abschnitt 7.6 bereitzustellen.

7.5 Bestimmung von Kupfer bis 15 µg/25 ml

Die nach Abschnitt 7.3 und Abschnitt 7.4 hergestellten Lösungen werden, wie im Abschnitt 7.1.2 beschrieben, mit den gleichen Mengen an Reagenzien versetzt. Zum Einstellen des pH-Wertes auf 4,7 bis 5,0 ist etwa 1 ml Natronlauge, $\approx 9 \text{ mol/l}$, erforderlich. Anschließend wird der Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt (V_1) und die Lösung gut gemischt. Nach 15 min Reaktionszeit und dem Absetzen eventuell vorhandener Sedimente wird die Aufschlußlösung nach Abschnitt 7.3 unter Verwendung des gleichen Küvetzensatzes wie im Abschnitt 7.1.2 beschrieben gegen die Leerwertlösung II nach Abschnitt 7.4 gemessen. Aus den erhaltenen Meßwerten für die Extinktion A ist die Menge Kupfer in µg aus der Bezugskurve zu ermitteln und nach Abschnitt 8 auszuwerten.

Sollte die gemessene Extinktion A unter 0,1 liegen, ist der Kupfergehalt nach DIN 54 363 (vergleiche Zellchemie-Merkblatt IV/56/76 oder IV/57/78) mittels AAS in der nach Abschnitt 7.3 hergestellten Aufschlußlösung gegen die Leerwertlösung II nach Abschnitt 7.4 zu bestimmen.

Sollte die gemessene Extinktion A oberhalb des mit der Bezugskurve erfaßten linearen Bereiches liegen, ist nach Abschnitt 7.6 zu verfahren oder der Aufschluß mit einer verringerten Probemenge nach Abschnitt 7.3 zu wiederholen.

ANMERKUNG: Zur Erhöhung der Genauigkeit ist die zu untersuchende Probe gegen eine nach Abschnitt 7.3 aufgeschlossene Vergleichsprobe mit einer ähnlichen Kupferkonzentration und Leerwertlösung II nach Abschnitt 7.4 zu messen.

7.6 Bestimmung von Kupfer über 15 µg/25 ml

Von der nach Abschnitt 7.3 hergestellten und auf 25 ml aufgefüllten Aufschlußlösung wird ein aliquotes Volumen