

Die Polarographie in der Lebensmittelchemie. V¹⁾

Bestimmung des Bleis in der für die Konservierung von Lebensmitteln verwendeten Ameisensäure mit der konventionellen und der „anodic-stripping“-Polarographie

Von H. W. ARDELT und P. H. OPEL

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird ein polarographisches Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe Blei in der für die Konservierung von Lebensmitteln verwendeten hochprozentigen Ameisensäure schnell und genau bestimmt werden kann. Für Bleigehalte $< 0,0001\%$ wird die „anodic-stripping“-Polarographie angewandt. Die Bestimmung erfolgt direkt in der auf etwa 50% verdünnten Ameisensäure.

1. Einleitung

Laut Anlage I zu § 4 Abs. 1 der „Bestimmung zur Regelung des Verkehrs mit Konservierungsmitteln“ vom 12. 4. 1949²⁾ ist Ameisensäure für einige Lebensmittel als Konservierungsmittel zugelassen. § 4 Abs. 2 dieser Verordnung enthält folgende Forderung:

„Konservierungsmittel müssen rein, insbesondere frei von gesundheitsschädlichen oder fremdartig riechenden oder schmeckenden Stoffen sein; soweit sie im Deutschen Arzneibuch aufgeführt sind, müssen sie dessen Anforderungen entsprechen.“

Das DAB 6 schreibt für „Acidum formicicum – Ameisensäure“ vor, daß eine Mischung von 1 ml Ameisensäure und 5 ml Wasser durch Zusatz von 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht verändert werden darf.

¹⁾ IV. Mitteilung, H. W. ARDELT, P. H. OPEL u. W. STEINDORF, Pharmazie **16**, 128 (1961).

²⁾ Zentralverordnungsblatt der DDR, Teil I, 1949, S. 280–284.

In der TGL 6435 „Ameisensäure, technisch“³⁾ wurde der zulässige Bleigehalt auf 0,0005% festgelegt⁴⁾. Die Einhaltung dieses Grenzwertes wird nach folgender Vorschrift überprüft:

„Spezielles Reagens: 0,053 g Blei(II)-nitrat werden in dest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

100 g der Probe werden mit 2 ml Salpetersäure z. A. ($d = 1,40$) versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Eindampfrückstand wird mit 1 ml Salzsäure z. A. ($d = 1,12$) und mit 10 ml dest. Wasser aufgenommen, mit Ammoniak z. A. ($d = 0,88$) neutralisiert, mit dest. Wasser auf 15 ml verdünnt, mit 0,3 ml Essigsäure z. A. ($d = 1,04$) angesäuert und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet.

Die Dunkelfärbung muß schwächer sein als die einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Vergleichslösung, bestehend aus 1,5 ml Blei(II)-nitrat-Lösung, entsprechend einem Bleigehalt von 0,0005%, 13,5 ml dest. Wasser und 0,3 ml Essigsäure z. A. ($d = 1,04$)“.

Beide Methoden sind in dieser Form für eine genauere Bestimmung des Bleigehaltes der Ameisensäure nicht ohne weiteres geeignet. Von den zahlreichen Möglichkeiten der exakten Bestimmung kleiner Bleigehalte seien nur die Dithizonmethode⁵⁾, das spektrographische⁶⁻⁸⁾ sowie das polarographische Verfahren erwähnt. Letzteres erwies sich auf Grund seiner bekannten Vorzüge für den vorliegenden Zweck als sehr gut geeignet und sei im folgenden kurz beschrieben.

2. Zur polarographischen Bleibestimmung

Über die Bestimmung des Bleigehaltes anorganischer und organischer Materialien, wie z. B. Kupfer⁹⁾, Cadmium¹⁰⁾, Aluminium¹¹⁾, Lithopone¹²⁾,

³⁾ DDR-Standard, TGL 6534, Dez. 1959, Ameisensäure, technisch.

⁴⁾ Über akute und chronische Bleivergiftungen siehe z. B. S. MOESCHLIN, Klinik u. Therapie d. Vergiftungen, Stuttgart 1959, S. 25–54.

⁵⁾ G. IWANTSCHIEFF, Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse, Weinheim 1958, S. 175–195.

⁶⁾ H. BLUMBERG u. T. F. McNAIR SCOTT, Bull. Johns Hopkins Hosp. **56**, 276–293 (1935).

⁷⁾ K. PFEILSTICKER, Mikrochim. Acta **1956**, 319–333.

⁸⁾ J. NIEBUHR u. C. POTHMANN, Arch. Eisenhüttenwesen **28**, 13–15 (1957).

⁹⁾ M. SPALENKA, Metallwirtschaft **23**, 341–343 (1944).

¹⁰⁾ E. KROESSIN u. E. WAGNER, Metall u. Erz **38**, 199–201 (1941).

¹¹⁾ W. STROSS, Metallurgia **37**, 49–51 (1947).

¹²⁾ R. MANUELE u. J. SOSA, Anales Asoc. quim. argentina **41**, 119–126 (1953).

Wasser¹³⁾, Mineralwasser¹⁴⁾, Pflanzen und Lebensmittel¹⁵⁾¹⁶⁾^{16a)} mit Hilfe der Polarographie liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor.

Die polarographische Bestimmung des Bleis kann in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung durchgeführt werden. Das Halbstufenpotential liegt je nach dem pH-Wert und der Zusammensetzung der Grundlösung zwischen $-0,4$ und $-0,8$ V gegen die gesättigte Kalomelektrode (s. z. B. KOLTHOFF und LINGANE¹⁷⁾).

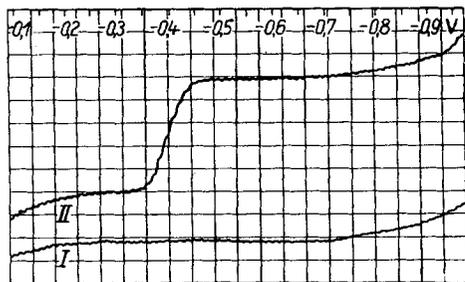


Abb. 1. I Ameisensäure, 50 proz. ab $-0,1$ V polarographiert, Anode ges. Kalomelektrode, O_2 -frei, $E = 0,2 \mu A$; II wie I, Pb^{2+} -Konzentration $3,1 \mu g/ml$

Wie Versuche ergaben, weist die Stromspannungskurve des Bleis in verdünnter und konzentrierter Ameisensäure — untersucht wurde der Bereich von 1 bis 85% — eine gut ausgebildete Stufe auf. Es ist also möglich, Blei direkt in Ameisensäure, die die Rolle des Leitelektrolyten übernimmt, ohne zusätzliche Vorbehandlung der Probe polarographisch zu bestimmen. Die Zugabe eines Maximumdämpfers ist nicht erforderlich.

Die Höhe der Bleistufe nimmt mit steigender Ameisensäurekonzentration ab. Diese Tatsache muß bei der Analyse berücksichtigt werden.

Die Höhe der Bleistufe nimmt mit steigender Ameisensäurekonzentration ab. Diese Tatsache muß bei der Analyse berücksichtigt werden.

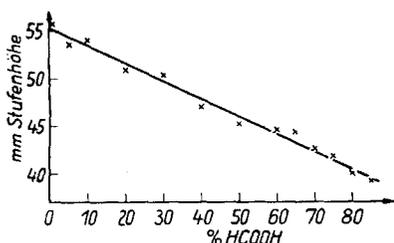


Abb. 2. Abhängigkeit der Stufenhöhe des Bleis ($62,2 \mu g/ml$) von der Ameisensäurekonzentration

Zweckmäßigerweise wird in etwa 45–55 proz. Säure gearbeitet. In dem interessierenden Bereich, d. h. bis etwa $10 \mu g/ml$, ist die Stufenhöhe der Bleikonzentration proportional. Kupfer bzw. Eisen können, falls notwendig, gleichzeitig bestimmt werden.

Die normale Polarographie gestattet unter den unten angegebenen

¹³⁾ D. E. CARRIT, *Analytic. Chem.* **25**, 1927–1928 (1953).

¹⁴⁾ K. HELLER, G. KUHLA u. F. MACHEK, *Mikrochemie* **18**, 193–222 (1935); **23**, 78–115 (1937).

¹⁵⁾ M. BŘEZINA u. P. ZUMAN, *Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie*, Leipzig 1956, S. 48–52.

¹⁶⁾ D. J. FERRETT, G. W. C. MILNER u. A. A. SMALES, *Analyst* **79**, 731–734 (1954).

^{16a)} E. GILBERT u. H. GROHMANN, *Dtsch. Lebensmittel-Rdsch.* **55**, 300–304 (1959).

¹⁷⁾ I. M. KOLTHOFF u. J. J. LINGANE, *Polarography*, Bd. 2, New York-London 1952, S. 528–532.

Versuchsbedingungen die quantitative Bestimmung von etwa $0,2 \mu\text{g}$ Blei/ml. Sollte es erforderlich sein, noch geringere Mengen zu erfassen, kann die „anodic-stripping“-Polarographie angewandt werden. Mit dieser Methode bestimmten z. B. NIKELLY und COOKE¹⁸⁾ $0,0001 \mu\text{g}$ Blei/ml.

Das Prinzip der „anodic-stripping“-Polarographie besteht darin, das zu bestimmende Metall bei konstantem Potential an einer Quecksilberelektrode als Amalgam abzuscheiden und anschließend bei positiveren Potentialen wieder aufzulösen. Gleichzeitig wird die Stromspannungskurve registriert. Weitere Einzelheiten über dieses Verfahren siehe z. B. ^{19–26)}.

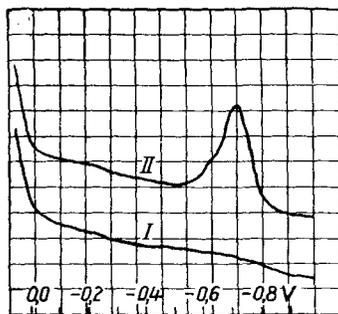


Abb. 3. I Ameisensäure 46,4proz., ab $-1,0 \text{ V}$ polarographiert, Anode gesättigte Mercuro-sulfatelektrode, O_2 -frei, $E = 2 \mu\text{A}$, Hg Tropfen $3,5 \text{ mg}$, Anreicherung 5 Minuten bei $12,5 \text{ mA}$, Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs 350 mV/min ; II wie I, Pb^{2+} -Konzentration $0,048 \mu\text{g/ml}$

3. Experimenteller Teil

3.1. Verwendete Apparate und Chemikalien

Polarograph:	Modell 1954 der Fa. Leybold's Nachf., Köln.
Spektrograph:	Quarzspektrograph Q 24, VEB Carl Zeiss, Jena.
Thermostat:	Universalthermostat nach WOBSEK, Type U 8, VEB Feingeräte-werk Medingen.
Bleiacetat:	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, z. A., VEB Laborchemie Apolda.
Ameisensäure:	z. A., 85proz., VEB Laborchemie Apolda.
Diphenylthio-carbazon:	z. A., VEB Laborchemie Apolda.
Bleistammlösung:	$1,00 \text{ g}$ Bleiacetat z. A. wird in einem 500-ml -Meßkolben unter Zusatz von 25 ml Ameisensäure, z. A., 85proz., gelöst und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Der Bleigehalt dieser Lösung wird komplexometrisch ermittelt.

¹⁸⁾ J. G. NIKELLY u. W. D. COOKE, *Analytic. Chem.* **29**, 933–939 (1957).

¹⁹⁾ G. MAMANTOV, P. PAPOFF u. P. DELAHAY, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4034–4040 (1957).

²⁰⁾ R. D. DeMARS u. I. SHAIN, *Analytic. Chem.* **29**, 1825–1827 (1957).

²¹⁾ R. KALVODA, *Chem. Listy* **51**, 696–703 (1957).

²²⁾ R. KALVODA, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **22**, 1390–1399 (1957).

²³⁾ W. KEMULA u. Z. KUBLIK, *Analytica chim. Acta* **18**, 104–111 (1958).

²⁴⁾ R. NEEB, *Z. analyt. Chem.* **171**, 321–339 (1959/60); **180**, 161–168 (1961).

²⁵⁾ W. KEMULA, E. RAKOWSKA u. Z. KUBLIK, *J. electroanalyt. Chem.* **1**, 205 (1960).

²⁶⁾ Z. KUBLIK, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **27**, 79–86 (1961); A. G. STROMBERG u. E. A. STROMBERG, *Betriebs-Laboratorium (Moskau)* **27**, 3–11 (1961).

- Eichzusatzlösung: 20 ml der Bleistammlösung werden in einen 1000-ml-Meßkolben pipettiert und nach Zusatz von 500 ml Ameisensäure z. A., bleifrei 85proz., mit doppelt destilliertem Wasser aufgefüllt. Der Bleigehalt kann nach Bedarf variiert werden.
- Stickstoff: gereinigter Bombenstickstoff.

3.2. Analysenvorschriften

3.2.1. Polarographische Methode

25 ml der zu untersuchenden Ameisensäure werden in einen 50-ml-Meßkolben eingewogen und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. 20 ml dieser Lösung werden in eine temperierbare Elektrolysezelle pipettiert und etwa 10 Minuten durch Einleiten von sauerstofffreiem Stickstoff entlüftet. Nach Registrierung der Stromspannungskurve im Spannungsbereich von etwa $-0,1$ bis $-1,0$ V (gemessen gegen die gesättigte Kalomelektrode) wird 1 ml Eichzusatzlösung in die Meßzelle gegeben. Nach erneutem Entlüften wird eine zweite Stromspannungskurve aufgenommen. Die Bleistufen werden vermessen und der Bleigehalt nach folgender Formel berechnet:

$$\% \text{ Pb} = \frac{H \cdot C}{H_1 + (H_1 - H) \cdot 20} \cdot \frac{1}{E \cdot 200}$$

H = Stufenhöhe vor dem Eichzusatz

H₁ = Stufenhöhe nach dem Eichzusatz

C = Konzentration der Eichzusatzlösung in μg Blei/ml

E = Einwaage in g

Die Bestimmung kann auch mit Hilfe einer Eichkurve erfolgen. Die bei deren Aufstellung angewandte Ameisensäurekonzentration muß bei der Analyse beibehalten werden (s. o.).

3.2.2. „Anodic-stripping“-Polarographie

125 ml der zu untersuchenden Ameisensäure werden in einen 250-ml-Meßkolben eingewogen und mit doppelt destilliertem Wasser aufgefüllt. 100 ml dieser Lösung werden in eine dieses Volumen fassende, temperierbare Elektrolysezelle (Abbildung erfolgt an anderer Stelle) gefüllt, in der sich die hängende Tropfenelektrode, die Mercurösulfatelektrode, die durch ein Diaphragma abgetrennte Platinanode und das Stickstoffeinleitungsrohr befinden.

Die Anreicherungsselektrolyse wird in der entlüfteten Lösung unter Verwendung der Platinanode in einem gesonderten Stromkreis unter gleichzeitiger Wasserstoffabscheidung mit einer Stromstärke von etwa 10 mA durchgeführt. Der Elektrolysestrom muß konstant gehalten werden, da die Menge des zum Rühren der Lösung entwickelten Wasserstoffes die Konzentration des abgeschiedenen Metalles in der Elektrode beeinflusst (s. HEYROVSKÝ u. KALVODA²⁷).

Die Elektrolysezeit richtet sich nach dem Bleigehalt der Probe. Nach Beendigung der Elektrolyse wird auf den Polarographen und die Mercurösulfatelektrode umgeschaltet und das amalgamierte Metall unter Registrierung der Stromspannungskurve von $-1,0$ bis $-0,3$ V wieder aufgelöst.

Der oben beschriebene Arbeitsgang wird nach Zugabe der Eichlösung wiederholt. Nach Vermessen der Kurven vor und nach dem Eichzusatz kann der Bleigehalt unter Ver-

²⁷) J. HEYROVSKÝ u. R. KALVODA, Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom, Berlin 1960, S. 164.

wendung der obigen Formel berechnet werden. Das Eichkurvenverfahren kann ebenfalls angewandt werden. Die Bestimmungen werden bei 20 °C durchgeführt.

3.3. Analysendauer

Eine polarographische Bleibestimmung dauert bei Anwendung des Eichzusatzverfahrens etwa 40 Minuten. Wird mit einer Eichkurve gearbeitet, erniedrigt sich diese Zeit auf etwa 25 Minuten.

Die Dauer einer Bestimmung nach 3.2.2. ist von der Elektrolysedauer, die in der Regel zwischen 5 und 60 Minuten liegt, abhängig.

3.4. Fehler

Die Standardabweichung (s) für die polarographische Bestimmung (Eichzusatzverfahren) von 3,00 µg Blei/ml in der polarographierten Lösung ermittelten wir zu $\pm 0,12$ µg/ml²⁸⁾.

3.5. Halbstufenpotential und Diffusionsstromkonstante

Das Halbstufenpotential des Bleis beträgt in 46,4proz. Ameisensäure – 0,40 V gemessen gegen die gesättigte Kalomelektrode²⁹⁾.

Die Diffusionsstromkonstante $I = \frac{id}{C m^{2/3} t^{1/6}}$ ermittelten wir bei 20 °C in 46,4proz. Ameisensäure zu 3,25 (m = 1,61 mg/s, t = 5,42s, $i_d = 3,02$ µA, C = 0,511 mMol/l).

3.6. Vergleichsbestimmungen

Die Ergebnisse der Analysen von Testlösungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus zwei Bestimmungen, die unter den im Betriebslaboratorium vorliegenden Bedingungen durchgeführt wurden.

Tabelle 1

µg Blei/ml			
vorgelegt	gefunden		
	Polarographie	„Anodic-stripping“-Polarographie	Dithizon-Methode
0,0050	—	0,0048	—
0,050	—	0,056	0,042
0,50	0,51	0,44	0,47
5,00	4,81	—	5,10
50,0	48,3	—	46,4

3.7. Untersuchte Proben

Untersucht wurde eine größere Zahl Ameisensäureproben. Der Bleigehalt lag in allen Fällen unter dem in der obengenannten TGL angegebene-

²⁸⁾ H. KIENITZ in E. MÜLLER, Methoden d. organischen Chemie (HOUBEN-WEYL), Bd. III, 1, Stuttgart 1955, S. 577—595; DIN 51849, Ausg. 3, 1960, „Prüfung von Mineralölen, Prüffehler und Toleranz“.

²⁹⁾ E^{1/2} in wasserfreier Ameisensäure T. A. PINFOLD u. F. SEBBA, J. Amer. chem. Soc. 78, 5193—5196 (1956).

Tabelle 2

% Blei	
Polarographie	„Anodic-stripping“-Polarographie
0,00024	0,00027
0,00022	0,00021
—	0,000013
—	0,000006
—	0,000008

nen Höchstgehalt von 0,0005%. Die Ergebnisse der Untersuchung einiger 85 proz. Ameisensäuren sind in Tab. 2 zusammengestellt.

3.8. Störungen

In den Abdampfrückständen mehrerer Proben technischer Ameisensäure wurden Eisen, Kupfer, Silicium, Natrium, Mangan, Chrom, Nickel, Magnesium, Blei, Aluminium und Calcium spektralanalytisch nachgewiesen. Die polarographische Bleibestimmung wird durch diese Elemente nicht gestört.

Wir danken Fr. H. TRABITZSCH für die Durchführung eines Teiles der experimentellen Arbeiten.

Lutherstadt Wittenberg-Piesteritz, Hauptlaboratorium des VEB Stickstoffwerk Piesteritz.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juni 1961.