

wycof 12.03.97  
N 5/97

zastp PN-B-13167:1997

UKD 642.722.666.5/6.001.4

CERAMIKA SZKŁO I BADANIA	N O R M A   B R A N Ż O W A	<b>BN-90</b>
	Naczynia szklane i ceramiczne kontaktujące się z żywnością Oznaczenie uwalnianego ołowiu i kadmu	<b>7020-01</b>
		Zamiast BN-85/7020-01
		Grupa katalogowa 0809

BN-90/7020-01 (eqv ISO 6486/1-1981 i ISO 7056/1-1982)

## 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest oznaczanie metodą absorpcyjną spektrometrii atomowej ołowiu i kadmu, uwalnianych pod wpływem 4% (V/V) roztworu kwasu octowego z powierzchni naczyń szklanych i ceramicznych, przeznaczonych do kontaktowania się z żywnością i z obrzeży tych naczyń, przeznaczonych do picia.

**1.2. Zakres stosowania metody.** Metodę należy stosować do oznaczania zawartości i ołowiu od 0,5 mg/l i dla kadmu 0,05 mg/l.

### 1.3. Określenia

**1.3.1. naczynia płaskie** — naczynia, których wysokość, mierzona od najniższego wewnętrznego punktu do płaszczyzny poziomej, przechodzącej przez punkt przelewu naczynia, nie jest większa niż 25 mm.

**1.3.2. naczynia głębokie** — naczynia, których wysokość, mierzona od najniższego wewnętrznego punktu płaszczyzny przechodzącej przez punkt przelewu naczynia, jest większa niż 25 mm.

**1.3.3. obszar obrzeża** — obszar naczynia do picia, obejmujący powierzchnię do 20 mm poniżej obrzeża, po zewnętrznej stronie naczynia.

**1.3.4. objętość napełnienia (V)** — objętość naczynia w litrach, mierzona z dokładnością  $\pm 2\%$ , do wysokości nie wyższej niż 1 mm poniżej punktu przelewu.

**1.3.5. powierzchnia naczynia ( $S_R$ )** — powierzchnia naczynia płaskiego w decymetrach kwadratowych, obliczona z obrysu obrzeża wykonanego na papierze milimetrycznym.

**1.3.6. roztwór testowy** — roztwór lodowatego kwasu octowego 4% (V/V), użyty w metodzie badań do ekstrakcji ołowiu i kadmu z powierzchni i obrzeży naczyń.

## 2. METODA BADANIA

**2.1. Zasada metody.** Metoda polega na ekstrakcji ołowiu i kadmu z powierzchni lub obrzeża naczyń cera-

micznych i szklanych, za pomocą roztworu testowego, w ciągu 24 h w temperaturze pokojowej bez dostępu światła, a następnie oznaczaniu w ekstrakcie ilości tych pierwiastków metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (Pb przy  $\lambda = 283,3$  nm lub przy  $\lambda = 217,0$  nm, a dla Cd przy  $\lambda = 228,8$  nm).

**2.2. Odczynniki i roztwory.** Podczas analiz, jeśli nie zaznaczono inaczej, należy stosować wyłącznie odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. oraz wodę redestylowaną. Można stosować odczynniki o innym stopniu czystości, jeśli stwierdzono, że nie zawierają ołowiu i kadmu w ilościach wykrywalnych stosowaną metodą badań.

a) Kwas octowy lodowaty ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ),  $d = 1,05$  g/l. Odczynnik ten należy przechowywać w ciemnym miejscu.

b) Roztwór testowy: kwas octowy roztwór 4% (V/V), przygotowany w następujący sposób: 40 ml lodowatego kwasu octowego (a) wlać do wody i rozcieńczyć do 1000 ml.

Roztwór ten należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

c) Azotan ołowiu [Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] lub octan ołowiu trójwodny [CH<sub>3</sub>(COO)<sub>2</sub>Pb · 3H<sub>2</sub>O].

Może być stosowany standardowy roztwór handlowy ołowiu.

d) Ołów, roztwór podstawowy zawierający 1 g Pb na litr.

Rozpuścić 1,598  $\pm 0,0002$  g azotanu ołowiu lub 1,8306 g  $\pm 0,0002$  g octanu ołowiu w roztworze testowym w kolbie pomiarowej pojemności 1 l i uzupełnić tym roztworem do kreski.

1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1 mg ołowiu.

e) Ołów, roztwór porównawczy Nr I, zawierający 0,1 g ołowiu na litr.

Odmierzyć 100 ml roztworu podstawowego ołowiu do kolby pomiarowej pojemności 1 l i uzupełnić roztworem testowym do kreski i dobrze wymieszać.

Zgłoszona przez Instytut Szkła i Ceramiki  
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Szkła i Ceramiki dnia 26 stycznia 1990 r.  
jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1991 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 7/1990, poz. 15)

1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,1 mg ołowiu.

Roztwór ten należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

f) Ołów, roztwór porównawczy Nr II, zawierający 0,02 g ołowiu na litr: odmierzyć 20 ml roztworu podstawowego ołowiu do kolby pomiarowej pojemności 1 l i uzupełnić roztworem testowym do kreski i dobrze wymieszać.

1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,02 mg Pb.

Roztwór ten należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

g) Siarczan kadmowy ( $\text{CdSO}_4$ ) lub octan kadmowy dwuwodny [ $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ].

h) Kwas solny, roztwór 1%(m/m).

i) Kadm, roztwór podstawowy, zawierający 1 g Cd w litrze:

— rozpuścić 0,9273 g siarczynu kadmowego w około 250 ml roztworu kwasu solnego w kolbie pomiarowej pojemności 500 ml i uzupełnić tym kwasem do kreski lub

— rozpuścić  $2,3711 \pm 0,0002$  g octanu kadmowego w kolbie pomiarowej pojemności 1 l w roztworze testowym, uzupełnić tym roztworem do kreski i zawartość kolb dobrze wymieszać.

1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1 mg kadmu.

Może być stosowany roztwór kadmu handlowy, do absorpcji atomowej.

j) Kadm, roztwór porównawczy, zawierający 0,01 g Cd w litrze: odmierzyć 10 ml roztworu podstawowego kadmu do kolby pomiarowej pojemności 1 l, uzupełnić do kreski roztworem testowym i dobrze wymieszać.

1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,01 mg kadmu.

Roztwór ten należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

### 2.3. Aparatura.

— Spektrometr absorpcji atomowej z lampami z katodą wnątkową dla ołowiu i dla kadmu, z czułością oprzyrządowania:

Pb — nie mniej niż 0,50 mg ołowiu na litr, dla 1% absorpcji,

Cd — nie mniej niż 0,05 mg kadmu na litr, dla 1% absorpcji.

Do wykonania szybkich analiz pożądane jest posiadanie czytnika cyfrowego stężeń.

— Szklany sprzęt laboratoryjny ze szkła borokrzemianowego.

**2.4. Pobieranie i przygotowanie próbek do badań.** Jeśli w normach przedmiotowych nie postanowiono inaczej, do badań należy wziąć sześć wyrobów, mających taki sam kształt, wymiar i dekorację.

Wyroby płaskie nie dające się napełniać powinny być na całej powierzchni, z wyjątkiem powierzchni podlegającej badaniu, pokryte woskiem pszczelim lub parafiną. Wyroby należy umyć w bieżącej wodzie o temperaturze około 40°C, przy użyciu miękkiej bawełnianej ściereczki. Tak umyte, opłukać wodą destylowaną, a

następnie redestylowaną i wysuszyć. Powierzchni, które mają być poddane badaniu, nie należy dotykać rękoma.

### 2.5. Wykonanie oznaczenia

**2.5.1. Ekstrakcja.** Próbkę, które dają się napełnić, umieścić na płaskiej, poziomej powierzchni. Każdą próbkę napełnić roztworem testowym (2.2b) w ilości równej objętości napełnienia ( $V$ ), używając cylindra pomiarowego. Jeśli próbki są nieprzezroczyste, przykryć je nieprzezroczystym szkłem lub w przypadku braku takiego szkła, przykryć szkło folią aluminiową lub innym nieprzezroczystym materiałem, tak aby zabezpieczyć od światła. Jeśli próbki są przezroczyste, należy je umieścić w pomieszczeniach zaciemnionych. Jeśli spodziewane są straty roztworu ekstrakcyjnego z powodu odparowania, to w odległości 1 mm od brzegu naczynia należy wykonać znak i po 24 h ekstrakt uzupełnić do tego znaku roztworem testowym.

Wyroby, które nie dają się napełnić, umieścić w naczyniu ze szkła borokrzemianowego i wlać z cylindra pomiarowego roztwór do całkowitego przykrycia próbki. Zapisać zużytą objętość roztworu testowego ( $V$ ), zmierzoną z dokładnością  $\pm 2\%$ . Przykryć naczynie szczelnie płytką szklaną i umieścić w ciemnym pomieszczeniu.

Jeśli są spodziewane straty roztworu z powodu odparowania, postąpić jak podano wyżej.

Obszar obrzeża poddaje się ekstrakcji w taki sposób, że wyrób odwraca się i ustawia w naczyniu ze szkła borokrzemianowego, którego średnica powinna być nie mniejsza niż 1,25 a nie większa niż 2,0 wielkości średnicy próbki w obrzeżu.

Ostrożnie wlać roztwór testowy z cylindra pomiarowego do kreski zaznaczonej na wyrobie, tj. 20 mm poniżej obrzeża na stronie zewnętrznej. Zapisać objętość roztworu testowego ( $V$ ). Naczynie przykryć zabezpieczając przed odparowaniem i umieścić w ciemnym pomieszczeniu. Jeśli spodziewane są straty roztworu ekstrakcyjnego, należy go uzupełnić roztworem testowym. Ekstrakcję przeprowadza się w ciągu 24 h  $\pm 30$  min w temperaturze  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

**2.5.2. Pobieranie próbek roztworu ekstrakcyjnego do badań.** Przed pobraniem próbek do badań, roztwór ekstrakcyjny w każdym naczyniu należy dokładnie wymieszać, tak aby nie spowodować strat oraz starcia badanej powierzchni. Można mieszać pipetą, nabierając do niej roztwór i opróżniając ją. Roztworu nie należy rozcieńczać. Przenieść roztwór ekstrakcyjny do butelki ze szkła borokrzemianowego. Nie jest konieczne przeniesienie całego roztworu ekstrakcyjnego. Przeprowadzić analizę jak najszybciej, tak aby zabezpieczyć przed absorpcją ołowiu i kadmu na ściankach naczyń do przechowywania roztworu ekstrakcyjnego. Ważne jest to wówczas, kiedy metale te występują w małych ilościach. W pozostałych przypadkach, oznaczenie ołowiu i kadmu należy przeprowadzać przed upływem 24 h od zakończenia ekstrakcji.

**2.5.3. Przygotowanie roztworu do wzorcowania.** Z roztworów porównawczych ołowiu i kadmu przygotować szereg roztworów roboczych do wykreślenia krzywych wzorcowych lub do stosowania techniki różnicowej.

W tym celu, z każdego roztworu porównawczego, odmierzyć biuretą do kolb pomiarowych pojemności 100 ml, nie mniej niż 5 stopniowanych objętości pomiędzy:

- 0 a 25 ml roztworu porównawczego ołowiu Nr I,
- 0 a 25 ml roztworu porównawczego ołowiu Nr II,
- 0 a 25 ml roztworu porównawczego kadmu

i uzupełnić objętość roztworem testowym do 100 ml.

Otrzymane w ten sposób roztwory robocze zawierają kolejno:

- od 0 do 25 mg/l Pb,
- od 0 do 5 mg/l Pb,
- od 0 do 2,5 mg/l Cd.

**2.5.4. Oznaczanie ilości ołowiu i kadmu.** Przygotować aparat do badań zgodnie z instrukcją obsługi. Na przygotowanych roztworach wg 2.5.3 wykonać pomiary. Przed każdym pomiarem sprawdzić wartość zerową, stosując roztwór testowy. Wszystkie pomiary należy powtarzać nie mniej niż dwa razy. Na podstawie uzyskanych wyników należy wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych absorbcję, a na osi rzędnych — odpowiadające im stężenia ołowiu i kadmu w miligramach na litr. Krzywe wzorcowe powinny przedstawiać linie proste. Oznaczyć ilość ołowiu i kadmu w roztworach ekstrakcyjnych. Jeśli wielkości pomiarowe znajdują się poza granicami liniowego wykresu krzywej wzorcowej, to roztwory ekstrakcyjne należy odpowiednio rozcieńczyć roztworem testowym tak, aby zmniejszyć stężenie do niższego niż 25 mg/l ołowiu. Podobne czynności stosować przy oznaczaniu kadmu, tak aby zmniejszy stężenie do niższego niż 2,5 mg/l kadmu. W przypadku niższego stężenia ołowiu niż 0,5 mg/l, a kadmu — niższego niż 0,05 mg/l, należy próbki zatężyć odmierzając 50 ml roztworu ekstrakcyjnego do zlewki pojemności 250 ml i odparować prawie do sucha na łaźni piaskowej, następnie dodać 1 ml roztworu kwasu solnego i odparować do sucha na łaźni piaskowej. Pozostałość rozpuścić w roztworze testowym, dodając ściśle 0,1 objętości roztworu wziętego do zatężenia, przykryć szkiełkiem zegarowym i zamieszać do całkowitego rozpuszczenia. W przypadku stosowania techniki różnicowej, należy oznaczyć przybliżoną ilość ołowiu i kadmu w roztworze ekstrakcyjnym, stosując roztwory przygotowane wg 2.5.3.

## 2.6. Obliczanie wyników

**2.6.1. Technika krzywej wzorcowej.** Odczytać zawartość ołowiu lub kadmu ( $C_0$ ), wyrażone w miligramach na litr roztworu ekstrakcyjnego bezpośrednio z krzywej wzorcowej lub z czytnika.

**2.6.2. Technika różnicowa.** Zawartość ołowiu lub kadmu ( $C_0$ ), wyrażone w miligramach na litr roztworu ekstrakcyjnego obliczyć wg wzoru

$$C_0 = \frac{A_0 - A_1}{A_2 - A_1} \cdot (C_2 - C_1) + C_1 \quad (1)$$

w którym:

- $A_0$  — absorbcja odpowiadająca zawartości ołowiu lub kadmu w roztworze ekstrakcyjnym,
- $A_1$  — absorbcja ołowiu lub kadmu w roztworze roboczym o niższej zawartości,
- $A_2$  — absorbcja ołowiu lub kadmu w roztworze roboczym o wyższej zawartości,
- $C_1$  — zawartość ołowiu lub kadmu w roztworze roboczym o niższej zawartości, mg/l,
- $C_2$  — zawartości ołowiu lub kadmu w roztworze roboczym o wyższej zawartości, mg/l.

Jeśli roztwór ekstrakcyjny był rozcieńczony lub zatężony (2.5.4) do wzoru obliczeniowego należy wprowadzić odpowiedni współczynnik przeliczeniowy.

**2.6.3. Ilość ołowiu lub kadmu, uwolnionych z naczyń płaskich ( $a_0$ )** obliczać w mg/dm<sup>2</sup> wg wzoru

$$a_0 = \frac{C_0 \cdot V}{S_R} \quad (2)$$

w którym:

- $C_0$  — stężenie ołowiu lub kadmu w roztworze ekstrakcyjnym (2.6.1 lub 2.6.2), ml/g,
- $V$  — objętość napełnienia, l,
- $S_R$  — pole powierzchni badanej próbki, dm<sup>2</sup>.

**2.6.4. Ilość ołowiu lub kadmu, uwolnionych z naczyń głębokich ( $a_1$ )** obliczyć w mg/l wg wzoru

$$a_1 = C_0 \quad (3)$$

w którym  $C_0$  — stężenie ołowiu lub kadmu w roztworze ekstrakcyjnym (2.6.1 lub 2.6.2), mg/l.

**2.6.5. Ilość ołowiu lub kadmu, uwalnianych z obrzeża ( $a_2$ )** obliczyć w mg/wyrób wg wzoru

$$a_2 = C_0 \cdot V \quad (4)$$

w którym:

- $C_0$  — stężenie ołowiu lub kadmu w roztworze ekstrakcyjnym (2.6.1 lub 2.6.2), mg/l,
- $V$  — objętość roztworu testowego, l.

**2.6.6. Dokładność podawania wyników.** Dla naczyń głębokich i obrzeży wyniki należy podawać z dokładnością co najmniej 0,1 mg/l (lub mg/wyrób) dla ołowiu i z dokładnością co najmniej 0,01 mg/l dla kadmu (lub mg/wyrób).

Dla naczyń płaskich z dokładnością do 0,1 mg/dm<sup>2</sup> dla ołowiu i z dokładnością do 0,01 mg/dm<sup>2</sup> dla kadmu.

Podobne dokładności należy stosować dla naczyń nie dających się napełnić.

**2.7. Protokół z badań.** W protokole należy podać co najmniej:

- a) znak zgodności z normą,
- b) określenie badanych wyrobów np. płaskich, głębokich,
- c) liczba badanych próbek,
- d) każdy pojedynczy wynik zgodnie z dokładnością wg 2.6.6,
- e) czy liczba pojedynczych próbek spełnia wymagania dla dopuszczalnych ilości ołowiu lub kadmu, podanych w normach przedmiotowych.

**INFORMACJE DODATKOWE**

**1. Instytucja opracowująca normę** — Instytut Szkła i Ceramiki, Warszawa.

**2. Istotne zmiany w stosunku do BN-85/7020-01**

a) badaniami objęto, obok naczyń ceramicznych, naczynia szklane oraz badania obrzeży naczyń dekorowanych zewnątrznie,

b) ustalono sposób ekstrakcji ołowiu i kadmu z naczyń nie dających się napelnić oraz z obrzeża naczyń do picia,

c) zmieniono oznaczenie powierzchni z  $A_R$  na  $S_R$ , dostosowując do norm międzynarodowych i zagranicznych,

d) czas ekstrakcji z 24 h  $\pm$ 10 min zmienione na 24 h  $\pm$ 30 min zgodnie z normami zagranicznymi,

e) zmieniono pomiar pojemności napełnienia z 5 mm poniżej punktu przelewu na 1 mm poniżej punktu przelewu.

**3. Normy międzynarodowe i zagraniczne.**

ISO 6486/1-1981 Ceramic ware in contact with food-Release of lead and cadmium-Part 1: Method of test

ISO 7086/1-1982 Glassware and glass ceramic ware in contact with food-Release of lead and cadmium-Part 1: Method of test

Anglia BS 6748-1986 British standard specification for limits of metal release from ceramic ware, glassware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware

RFN DIN 51 031-1986 Untersuchung von Bedarfsgegenständen. Bestimmung der abgabe von Blei und Cadmium aus Bedarfsgegenständen mit silicatischer Obrefläche