

Die Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Arsen

Autor(en): **Furrer, H. / Staub, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **52 (1961)**

Heft 4

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-981758>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Résumé

Examen de la teneur en acide ascorbique de diverses sortes de pommes au cours de leur entreposage dans une chambre frigorifique, à 0 et à 4° C. D'une manière générale cette teneur augmente avec le temps pour passer par un maximum et décroître ensuite.

Summary

Examination of the ascorbic acid content of various kinds of apples stored at respectively 0 and 4° C. It has been found that the ascorbic acid content increases with the storage time, passes through a maximum and then decreases.

Die Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Arsen

Von *H. Furrer*

(Aus dem kantonalen Laboratorium Zürich; Vorstand: *Dr. M. Staub*)

Die Bestimmung von Arsenmengen in der Größenordnung von etwa 1–150 Mikrogramm stellt in der Praxis des Lebensmittelchemikers eine meistens nur in größeren Zeitabständen wiederkehrende Aufgabe dar. Der Analytiker schätzt daher ein Arbeitsverfahren, das kein besonderes Einarbeiten erfordert und jedenfalls frei ist von Operationen, welche nur einem «eingefuchsten» Spezialisten wirklich zuverlässig gelingen.

Bei den in unserem Laboratorium gelegentlich vorgekommenen Mikroarsenbestimmungen waren die Arbeiten von *v. Fellenberg*¹ für die eingehaltene Methodik richtunggebend gewesen. Dabei hatte das Arbeitsverfahren jedoch an gewissen Stellen durch verborgene Tücken dem Analytiker häufig Schwierigkeiten bereitet (es betrifft dies insbesondere die Abtrennung des As durch Destillation als AsCl_3 , die sog. Schneiderdestillation, sowie auch die einigermaßen reproduzierbare Bestimmung der Menge As selbst), weshalb man im Hinblick auf eine größere Untersuchung, in der man zuverlässige Auskunft über vorhandene Mikro-Arsenmengen erhalten wollte, nach einem anderen Weg für die Abtrennung und die Bestimmung des Arsens suchte.

In der vorliegenden Arbeit wird nun ein Analysengang beschrieben, mit dem sich bei betont einfacher Arbeitstechnik Arsenmengen bis zu ca. 1 Mikrogramm (10^{-6} g) hinab mit guter Reproduzierbarkeit bestimmen lassen.

1. Der Aufschluß der Analysenprobe

Die in der Lebensmittelanalytik zur Untersuchung gelangenden Stoffe sind sehr verschiedenartig zusammengesetzt und man versucht daher möglichst allgemein brauchbare Aufschlußverfahren anzuwenden. Das Aufschließen unter Druck in der Bombe (z.B. Peroxydaufschluß in verschraubbarer Metallbombe²,

oder Aufschluß mit Flußsäure in Teflonzylinder-Metallbombe³, u.a.), sowie auch eine direkte Behandlung des Stoffes mit Salzsäure ohne vorangegangene oxydative Zerstörung des Organischen⁴, sind Vorgehen, welche nur in besonderen Fällen zum Ziel führen. Allgemeiner anzuwenden sind die Naßaufschlußverfahren im Kjeldahlkolben (z.B. mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Wasserstoffperoxyd, Perchlorsäure usw.) und auch die Zerstörung der organischen Substanz mit Magnesiumnitrat (Verbrennen im Muffelofen), nach der Arbeitsweise von *Evans* u. *Bandemer*⁵. Über die Verbrennung mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ lagen zu der Zeit der Durchführung dieser Versuche noch zu wenig eigene Erfahrungen vor, weshalb ausschließlich nach dem bewährten Naßaufschlußverfahren gearbeitet wurde.

Bei der nassen Verbrennung hat man auf jeden Fall dafür Sorge zu tragen, daß solange organische Substanzen vorhanden sind, ständig genügend oxydierende Verhältnisse aufrechterhalten bleiben, da sonst durch Reduktionen Verluste an Arsen eintreten können⁶. In der Prüfung der verschiedenen Methoden der nassen Oxydation soll sich als günstigstes Oxydationsmittel eine Mischung von Salpetersäure und Perchlorsäure erwiesen haben⁷. In neuester Zeit ist ein Gemisch von Perjodsäure und Perchlorsäure zur nassen Verbrennung organischer Verbindungen benützt worden, wobei sich sehr kurze Aufschlußzeiten ergeben haben sollen⁸. In den Versuchen dieser Arbeit hat man vorwiegend die traditionellen Aufschlußmittel Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd verwendet. Die Perchlorsäure, die ein hervorragendes Oxydans ist, der man jedoch eine gewisse Gefährlichkeit im Kontakt mit organischen Substanzen nachsagt⁹, ist nur in kleinen Mengen zum Einsatz gekommen, z.B. wenn manchmal am Ende des Aufschlusses schwer oxydierbare organische Reste hartnäckig verblieben sind, und regelmäßig beim Aufschluß des DADDC-Extraktionsrückstandes (siehe weiter unten!).

2. Die Abtrennung des Arsens

Auf der Suche nach einer zuverlässigen und doch einfachen Möglichkeit zur Isolierung des Arsens kam man auf das von *Strafford*, *Wyatt* u. *Kershaw*¹⁰ im Jahre 1945 eingeführte Extraktions-Trennverfahren mit Diäthylammoniumdiäthylthiocarbaminat (=DADDC). Aus mineralisierter Lösung (1–10 n) extrahiert DADDC in Chloroform gelöst As(III) absolut quantitativ als $\text{As}(\text{DADDC})_3$, während As(V) auch nicht spurenweise mit herausgenommen wird. Je nach Acidität der wässrigen Phase gehen einige Schwermetalle mit in den organischen Extrakt. Durch Innehaltung einer bestimmten Acidität bei der Extraktion ist bereits eine erste Selektionierung gegeben und eine weitere Trennung von Kationen, welche bei der As-Bestimmungsreaktion evtl. unerwünscht sind, kann durch Vornahme einer DADDC-Extraktion erfolgen, solange vom oxydierenden Aufschluß her das Arsen sich noch in seiner höheren Wertigkeitsstufe befindet. Erst nach durchgeführter Reduktion wird dann das As(III) aus der wässrigen

Phase extrahiert und der Bestimmung zugeführt. (Zusammen mit dem As(III) sind noch Sb(III) und Sn (II), diese Ionen stören aber die hier benützte colorimetrische Bestimmung des As als As-Mo-Komplex nicht).

Bei der Bearbeitung einer für das lebensmittelanalytische Praktikum geeigneten Methodik konnte man sich noch Erfahrungen zu Nutze machen, die *Lounamaa*³ bei der Bestimmung von As in Silikatgesteinen gemacht hatte (DADDC-Extraktion und Bestimmung als Molybdänblau), dann gewann man auch wertvolle Hinweise aus den Arbeiten von *Kakita*¹¹ (Reduktionsbedingungen As(V) – As(III)), von *Payne*¹², *Luke* u. *Campbell*¹³ und *Wyatt*¹⁴ (DADDC-Extraktionen u. Trennungen), sowie von *Bode* u. *Neumann*¹⁵, die die Extraktion von Kationen mittels disubstituierten Dithiocarbaminaten ganz allgemein studierten.

Die extraktive Abtrennung des Arsens mit DADDC ist ein Verfahren, das gerade für den Nichtspezialisten wie geschaffen ist. Die Arbeitstechnik ist äußerst einfach (gewöhnliches Ausschütteln im Scheidetrichter), und es erfordert keine Mühe, einwandfrei quantitativ arbeiten zu können. Das Verfahren beansprucht nur unwesentlich mehr Zeit als die Abtrennung mittels Destillation (als AsCl_3), da der Analytiker praktisch gleichzeitig zwei (und evtl. mehr) Extraktionen nebeneinander ausführen kann.

3. Die Bestimmung der Arsenmenge

Am geeignetsten erwies sich hier das bekannte colorimetrische Verfahren, das auf der Bildung des blau gefärbten Arsen-Molybdän-Komplexes beruht. Einen wichtigen Schritt bedeutete der Einbau des von *Hahn* u. *Luckhaus*¹⁶ beschriebenen Molybdänreagens in die Bestimmungsreaktion. Im Gegensatz zu der allgemein geübten, zweistufigen Praxis, bei der der Reduktor zur Mischung von Molybdat und Arsenat zugesetzt wird (wobei ungenügende oder zu weit gehende Reduktionen eintreten können, was wir in eigenen Versuchen hatten erfahren müssen), arbeiten *Hahn* u. *Luckhaus* im einstufigen Verfahren mit einem Reagens, in dem durch vorausgegangene, geeignete Reduktion freier Molybdän-säure bereits fünf- und sechswertiges Molybdän im gleichen Mengenverhältnis vorhanden sind, wie im blau gefärbten As-Mo-Komplex. Die blaue, beständige Verbindung entsteht jedoch erst, wenn das hellbraun gefärbte Reagens mit dem komplexbildenden Zentralatom As reagiert (unter Einschluß dieses Atoms), wobei die Farbtiefe dem Gehalt an As proportional wird. (Gleich wie Arsen reagiert Phosphor; bei der Extraktion mit DADDC werden P und As aber einwandfrei voneinander getrennt).

Das Reagens von *Hahn* u. *Luckhaus* ist längere Zeit haltbar (nach viermonatigem Lagern wurden mit den gleichen Eichlösungen genau gleiche Werte wiedergefunden, Tab. 4), und es ist im Gegensatz zu dem auf dem gleichen Prinzip beruhenden Reagens nach *Zinzadze*¹⁷ leicht herzustellen und gut zu handhaben. *Bohnstedt* u. *Budenz*¹⁸, welche im einstufigen Verfahren mit dem *Zinzadze*-Reagens arbeiten, sind der Auffassung, die Darstellung des Molybdänreagens

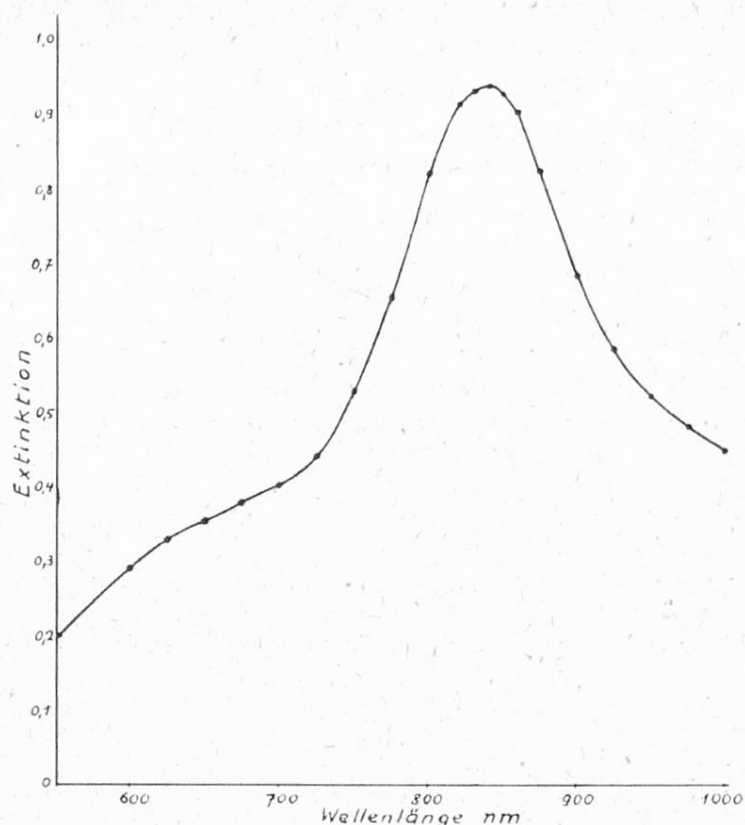


Abbildung 1

Absorptionskurve des As-Mo-Komplexes (Reagens *Hahn Luckhaus*)
80 μg As / 50 ml, 20 mm-Küvette

nach *Hahn* u. *Luckhaus* bedeute einen Verzicht auf die einheitliche Zusammensetzung des Reagenses und anscheinend auch auf die von *Zinzadze* vorgesehene Kontrollmöglichkeit. Die in der Tabelle 4 aufgeführten Versuche zeigen, daß dieser Einwand kaum Gewicht hat. Mit fünf Reagensbereitungen, periodisch im Verlauf eines halben Jahres angesetzt, wurden die Extinktionen mit Eichlösungen immer einwandfrei reproduziert.

Die Abbildung 1 zeigt die Absorptionskurve des auf Grund der Arbeitsvorschrift erhaltenen As-Mo-Komplexes. Das ausgeprägte Maximum der Absorption liegt bei 840 nm. Es scheint, daß die Zusammensetzung des As-Mo-Komplexes vom Reaktionsverfahren etwas abhängig ist, denn die Absorptionsmaxima wurden z.B. im einstufigen Verfahren mit *Zinzadze*-Reagens bei 900 nm¹⁸, mit dem *Hahn-Luckhaus*-Reagens bei 840 nm (in dieser Arbeit) festgestellt, während man in zweistufigen Verfahren die Wellenlängen von 835 nm¹⁹ und 840 nm^{3, 5, 13}, sowie 865 nm⁴ zu Messungen benützt hat. In dieser Arbeit hat man alle Messungen der Farbstärke bei der Wellenlänge 840 nm vorgenommen (unter Benützung des Spektralphotometers SP 500 der Firma UNICAM, Cambridge). Das Reaktionsvolumen betrug immer 50 ml und je nach Farbstärke arbeitete man mit 20 mm- und 10 mm-Küvetten. Die Proportionalität von Farbstärke und Arsengehalt im Bereich von ca. 1–150 μg As wird durch die geradlinige Eichkurve in

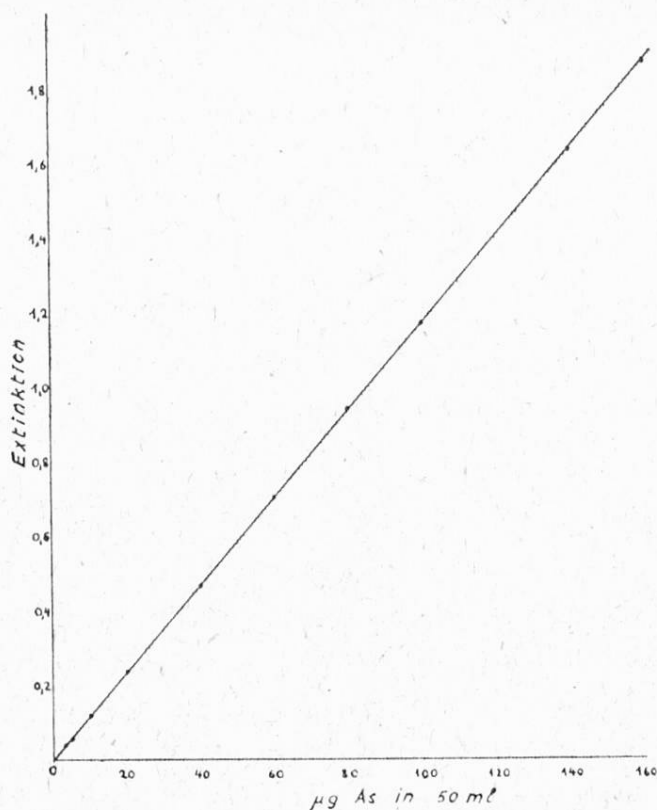


Abbildung 2

Eichkurve zu As-Bestimmung mit Reagens *Hahn-Luckhaus*
Wellenlänge 840 nm, 20 mm- bzw. 10 mm-Küvette

Abb. 2 aufgezeigt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei der Reaktion die Acidität und die Art und Konzentration der Puffersalze immer möglichst gleich zu halten sind, um eine einwandfreie Reproduzierbarkeit der Farbtiefe des As-Mo-Komplexes zu sichern. Dies ist natürlich auch bei der Herstellung der Eichkurve von Bedeutung, weshalb hierzu in der Arbeitsvorschrift einige Hinweise gegeben werden.

4. Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit

Über die Reproduzierbarkeit der Resultate dieses Arsen-Bestimmungsverfahrens orientierte man sich durch Anstellen einer größeren Anzahl von Versuchen, einerseits reinen Modellversuchen, andererseits von Zusatzversuchen, bei denen z.B. bekannte Arsen(V)mengen zu aliquoten Teilen von Aufschlußrückständen verschiedener Lebensmittel beigefügt wurden, dann aber auch bekannte Mengen Arsen(III) verschiedenen Lebensmitteln von Anfang an (also vor der oxydativen Zerstörung) zugesetzt wurden. Im Arbeitsabschnitt Vorextraktion-Reduktion-Extraktion-Bestimmung lassen sich die Resultate im Bereich von 1–150 µg As ohne Schwierigkeit auf ± 1 µg As reproduzieren. Im gesamten Analysengang, also inklusive Aufschluß, konnten die Resultate bei den durch-

geführten Versuchen innerhalb $\pm 2,5 \mu\text{g}$ As reproduziert werden. In den Tabellen 1, 2 und 3 sind einige Beleganalysen aufgeführt.

Es sind in der Literatur Methoden beschrieben, mit denen das Arsen bis zur Größenordnung von Zehntel- und Hundertstel-Mikrogramm bestimmt werden kann, so z.B. nach der Arbeitsweise von *Kingsley* u. *Schaffert*⁴ mit der Molybdänblau-Reaktion (As-Mo-Komplex), oder nach *Liederman*, *Bowen* u. *Milner*²⁰ auf Grund der Reaktion von AsH_3 mit Silberdiäthylthiocarbaminat in Pyridin. In dem hier beschriebenen Verfahren wurde aus praktischen Gründen von vorneherein eine so hohe Empfindlichkeit gar nicht angestrebt. Man ging von der Auffassung aus, daß es den meisten Bedürfnissen der lebensmittelanalytischen Praxis genügen dürfte, wenn Arsenmengen bis zu etwa 1–2 Mikrogramm hinab sich zuverlässig erfassen lassen. Unter dieser Voraussetzung kommt man ohne extrem subtile Arbeitstechnik aus und man ist auch nicht gezwungen, die anzuwendenden Reagentien umständlichen Reinigungsoperationen zu unterwerfen. Man kann käufliche Chemikalien «reinst, zur Analyse» (z.B. der Firmen Merck, AnalaR, Fluka, Schuchardt, Riedel-de Haen, usw.) direkt anwenden, da der As-Blindwert dieser Reagentien normalerweise in einem annehmbaren Verhältnis zu der angestrebten Empfindlichkeit steht. So wurde in den Versuchen dieser Arbeit der Arsen-Blindwert in den zur Analyse verwendeten Reagentienmengen regelmäßig um 1–1,5 μg As herum gefunden.

5. Arbeitsvorschrift

a) *Reagentien*: Es sind nur reinste Chemikalien zu verwenden.

1. Salpetersäure 65 0/0, D 1,40, zur Analyse.
2. Schwefelsäure 96 0/0, D 1,84 z. A.
3. Perchlorsäure 70 0/0, D 1,67 z. A.
4. Wasserstoffperoxyd 30 0/0 (Perhydrol) z. A.
5. ca. 3n-Schwefelsäure: 83 ml Schwefelsäure (96 0/0) z. A. werden mit Wasser zu 1 Liter verdünnt.
6. Kaliumjodidlösung: 25 g KJ werden mit Wasser zu 100 ml Lösung gebracht.
7. Natriumpyrosulfitlösung: 2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ werden mit Wasser zu 100 ml Lösung gebracht.
8. DADDC-Lösung: 5 g Diäthylammonium-diäthylthiocarbaminat *) werden mit Chloroform zu 1 Liter Lösung gebracht.
9. Mischsäure: Gemisch von 2 Vol Schwefelsäure (96 0/0) z. A., 1 Vol Salpetersäure (65 0/0) z. A. und 1 Vol Perchlorsäure (70 0/0) z. A.
10. Ammoniaklösung 25 0/0, D 0,910, z. A.
11. Indikatorlösung: Kalt gesättigte, wässrige Lösung von 2,4-Dinitrophenol (α -Dinitrophenol).

* Diäthylammonium-N,N-diäthylthiocarbaminat, Reagens auf As, Präparat der Firma Dr. Theodor Schuchardt, München, oder eigene Herstellung nach *Bode* u. *Neumann*²¹.

12. Molybdänreagens (n. *Hahn-Luckhaus*):

6,85 g Natriummolybdat z. A. ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und 400 mg Hydrazinsulfat z. A. werden in einem geräumigen Kolben in 100 ml Wasser völlig aufgelöst. Dann fügt man unter Umschwenken 100 ml Schwefelsäure (96 %) z. A. zu. Es entsteht sofort eine tief dunkelblaue Lösung, die nach völligem Erkalten mit ca. 700 ml Wasser in einen 1-Liter-Meßkolben gespült, nochmals abgekühlt und zur Marke verdünnt wird. Die Lösung ist jetzt hellbraun gefärbt. Reagenslösung und Probelösung werden immer im Verhältnis 1 : 4 gemischt.

b) *Ausführung*: Das Material wird in Kjeldahlkolben zunächst mit 25–50 ml Salpetersäure (65 %) allein erhitzt, bis fast alles gelöst ist (einengen bis ca. 10 ml, evtl. wiederholen). Dann werden 5 ml Schwefelsäure (96 %) zugefügt und sofort weiter Salpetersäure in kleinen Portionen (ca. 10 ml) zugesetzt, sobald die Mischung beim Weitererhitzen sich leicht schwärzlich zu verfärben beginnt. Auf keinen Fall darf mit dem Zusatz des Oxydationsmittels solange zugewartet werden, bis das Reaktionsgemisch sich schwarz färbt und also Verkohlung eingetreten ist, da unter Reduktionsbedingungen Arsenverluste sich einstellen können.

Das Erhitzen mit der Salpetersäure wird solange fortgesetzt, bis beim leichten Dunklerwerden der Mischung keine Tendenz mehr zum Anbacken an der Gefäßwandung festzustellen ist, zugleich jedoch bereits Spuren von weißen Schwefelsäuredämpfen sich zu entwickeln beginnen. Man läßt dann etwas abkühlen und setzt vorsichtig und in kleinen Anteilen Perhydrol zu (insgesamt 5–10 ml). Nach erneutem Abkühlenlassen fügt man weitere 5 ml Perhydrol zu, läßt ein paar Minuten stehen und erhitzt dann wieder. Sowie die Mischung Anzeichen einer schwärzlichen Verfärbung zeigt, wird Salpetersäure (65 %) zugesetzt (ca. 10 ml) und weiter erhitzt. Es wird noch 2–3 mal weiter Salpetersäure zugegeben, worauf dann die Operation mit dem Perhydrol wiederholt wird.

In dem Moment, wo nach dem Perhydrolzusatz beim Erhitzen bis zum Auftreten weißer Schwefelsäuredämpfe kein Dunkelwerden des Reaktionsgemisches mehr eintritt, ist die Verbrennung praktisch beendet. Man setzt nochmals 5–10 ml Perhydrol zu, erhitzt bis zum deutlichen Auftreten der Schwefelsäuredämpfe, läßt etwas abkühlen, spült mit etwa 10 ml Wasser den Kolbenhals innen ab und erhitzt nochmals bis zum Entweichen der Schwefelsäuredämpfe, um alles Oxydationsmittel zu entfernen.

Sollte die Verbrennung trotz mehrmaliger Wiederholung des Perhydrolzusatzes nicht zu Ende kommen, so ist die Anwendung von wenig Perchlorsäure (70 %) zu empfehlen. Auch dann muß am Schluß bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe erhitzt werden.

Der Aufschlußrückstand wird im Kjeldahlkolben mit 50 ml 3n-Schwefelsäure verdünnt. Ist die Lösung klar, so wird sie in einen 250 ml-Scheidetrichter abgegossen und der Kjeldahlkolben mit weiteren 50 ml 3n-Schwefelsäure nachgespült. Ist die Lösung getrübt (was häufig der Fall ist durch Ca-, Si-, u.a. -verbindungen), so gießt man sie in Spitzzentrifugengläser und zentrifugiert aus. Das klare Zentrifugat wird in den 250 ml-Scheidetrichter abgegossen, der Kjeldahl-

kolben mit 50 ml 3n-Schwefelsäure nachgespült, die Flüssigkeit in den gleichen Zentrifugengläsern auszentrifugiert und das Zentrifugat mit dem ersten vereinigt *).

Die klare Lösung im Scheidetrichter wird zur *Vorextraktion* zweimal mit je 10 ml DADDC-Lösung 2 Minuten geschüttelt. Die Extraktlösung wird nach sauberem Abtrennen verworfen **). Darauf schüttelt man ein paar Sekunden mit 5 ml Chloroform aus und verwirft dieses ebenfalls. (Man achte darauf, daß die wässrige Phase immer erst nach dem Waschen mit CHCl_3 in das Rohr des Ablaufstopfes eintritt, dann aber exakt bis zum Ende durchgelassen wird). Die schwefelsaure Lösung wird jetzt (zusammen mit Chloroformspuren) in einen 150 ml-Erlenmeyerkolben abgelassen und der Scheidetrichter mit 4–5 ml 3n-Schwefelsäure nachgespült.

Zur *Reduktion* wird die Lösung mit 2 ml Kaliumjodidlösung und 1 ml Natriumpyrosulfitlösung versetzt, 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad gehalten, und dann abgekühlt (bis ca. handwarm). Die Lösung wird in den Scheidetrichter zurückgegossen und der Erlenmeyerkolben mit 4–5 ml 3n-Schwefelsäure nachgespült.

Nun wird zur *Extraktion des As* mit 15 ml DADDC-Lösung 2 Minuten geschüttelt. Die Chloroformphase wird in einen 100 ml-Scheidetrichter abgetrennt und die Extraktion noch zweimal mit je 5 ml DADDC-Lösung wiederholt. Zum Abschluß wird kurz mit 5 ml Chloroform nachgewaschen.

Die vereinigten Chloroformphasen werden ein paar Sekunden mit 10 ml 3n-Schwefelsäure geschüttelt und nach sauberem Abtrennen in ein 50 ml Erlenmeyerkölbchen abgelassen. Die Schwefelsäure wird kurz mit 2–3 ml Chloroform gewaschen und das letztere den Extraktlösungen zugefügt.

Das Chloroform wird auf dem Wasserbad weggedampft (Glassiedeperlen!). Zum Rückstand gibt man 4 ml Mischsäure und erhitzt auf dem Asbestdrahtnetz über kleiner Flamme oder auf einer Heizplatte. Vom Moment an, wo die braunen Stickoxyde verschwunden sind und im Gefäß sich dicke, weiße Schwefelsäuredämpfe entwickeln, wird noch 1 Minute weiter erhitzt (Gesamtdauer des Aufschlusses 4–5 Minuten).

Nach dem Erkalten verdünnt man mit etwas Wasser, gießt die Flüssigkeit in einen Meßkolben von 50 ml Inhalt und spült mit einigen ml Wasser nach (Volumen ca. 25 ml). Man kühlt ab, läßt dann aus einer Bürette 4,5 ml Ammoniak-

*) Bei völlig unbekanntem As-Gehalt ist es vorteilhafter, mit der 3n-Schwefelsäure zunächst auf z.B. 100 ml im Meßkolben zu verdünnen und einen aliquoten Teil weiter zu verarbeiten. Der aliquote Teil wird zur Vorextraktion mit 3n-Schwefelsäure auf 100 ml ergänzt.

***) Die Trennung der Phasen erfolgt innert wenigen Augenblicken. Emulsionen treten höchstens spurenweise an der Trennschicht auf, und sind für die Analyse ohne Belang.

Zum «Einfetten» der Glasschliffe benützt man jeweils 1 Tropfen 3n-Schwefelsäure.

lösung (25 %) unter Umschwenken zufließen, kühlt nochmals ab, setzt 5 Tropfen Indikatorlösung zu und fährt fort mit tropfenweiser Zugabe von Ammoniaklösung (25 %), bis auf 1 Tropfen genau die Lösung sich gelb färbt.

Zur *Farbreaktion und Bestimmung* setzt man der Lösung 10 ml Molybdänreagens zu, füllt mit Wasser zur Marke auf, mischt und stellt den Meßkolben für 30 Minuten *in* ein siedendes Wasserbad. Dann wird rasch abgekühlt und mit Wasser zur Marke ausgeglichen. Die Absorption der Lösung wird unmittelbar anschließend, oder aber spätestens nach 12 Stunden, bei 840 nm gemessen, unter Verwendung von 20 mm-Küvetten, bzw. bei großer Farbstärke von 10 mm-Küvetten. Als Vergleich dient eine Lösung von 10 ml Molybdänreagens und 5 Tropfen Indikatorlösung, aufgefüllt mit Wasser zu 50 ml Volumen (kein Erhitzen). Der Arsengehalt wird einer Eichkurve entnommen.

Der Blindwert der Chemikalien wird festgestellt, indem der ganze Analysengang mit den bei einer Probenanalyse eingesetzten Reagentienmenge durchgeführt wird.

Für die Erstellung der *Eichkurve* geht man am besten so vor: 1,320 g Arsen-trioxyd (As_2O_3 doppelt sublimiert Merck, z. A.) = 1000 mg As(III) werden mit 20 ml 2n-NaOH gelöst und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. 50 ml dieser Lösung = 50 mg As(III) werden auf 1 Liter weiterverdünnt und 20 ml dieser Lösung = 1000 μg As(III) werden in einem Erlenmeyerkolben mit 10 ml Schwefelsäure (96 %) und 1 ml Perhydrol versetzt und dann erhitzt, bis dicke weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Erkalten spült man mit einigen ml Wasser die Gefäßwandung innen ab, erhitzt nochmals, bis Schwefelsäuredämpfe sich entwickeln, läßt erkalten und verdünnt auf ein geeignetes Volumen (z.B. 100 ml, dann entspr. 1 ml = 10 μg As(V)).

x ml der letzten As(V)-lösung (die y ml Schwefelsäure (96 %) enthalten) werden in einen Meßkolben von 50 ml Inhalt abpipettiert. Dann wird soviel Schwefelsäure (96 %) zugefügt, daß ihre Gesamtmenge 2 ml beträgt und mit Wasser wird auf ca. 25 ml verdünnt. Man kühlt ab, läßt dann aus einer Bürette 4,5 ml Ammoniaklösung (25 %) zufließen, kühlt nochmals ab, setzt 5 Tropfen Indikatorlösung zu . . . usw. (fährt fort wie weiter oben angegeben!).

Das Verfahren ist im Arbeitsabschnitt Reduktion-Extraktion-Bestimmung für Mengen von 1–150 μg As ausgearbeitet.

6. Beleganalysen

1. Reine Modellversuche

Je 100 ml 3n-Schwefelsäure wurden Mengen von 3–150 µg As(V) zugesetzt. Analysengang: Vorextraktion DADDC - Reduktion - As-Extraktion DADDC - Aufschluß des Extraktes - Bestimmung (As-Mo-Komplex).

Tabelle 1

Nr.	Eingesetzt		Gefunden	
	Arsen	Extinktion * (840 nm)	Arsen	
				Abweichung
	µg		µg	µg
1	3	0,035	3,0	0
2	3	0,027	2,0	−1,0
3	5	0,055	4,5	−0,5
4	5	0,052	4,5	−0,5
5	20	0,223	19,0	−1,0
6	20	0,240	20,5	+0,5
7	50	0,585	50,0	0
8	50	0,587	50,0	0
9	100	1,160 **	99,0	−1,0
10	100	1,176	100,5	+0,5
11	120	1,400	119,5	−0,5
12	120	1,392	119,0	−1,0
13	150	1,760	150,0	0
14	150	1,746	149,0	−1,0

* korrigiert um 0-Wert

** mit 10 mm-Küvette gemessen u. Extinktion verdoppelt, ebenso bei allen weiteren Werten über Extinktion 0,95.

2. Zusatzversuche

a) Zusatz von verschiedenen Mengen As(V) zu Aufschlußrückständen von Lebensmitteln (aliquote Teile). Analysengang: Vorextraktion DADDC - Reduktion - As-Extraktion DADDC - Aufschluß des Extraktes - Bestimmung (As-Mo-Komplex).

Tabelle 2

Nr.	Lebensmittel	Aliquoter Teil	Eingesetzt				Gefunden	
			Arsen	Extinktion * (840 nm)	Arsen			
						Abweichung		
			μg		μg	μg		
1a	Milch	1/2	0	0,012	1,0	—		
1b	Milch	1/4	10	0,130	11,0	+0,5		
1c	Milch	1/4	40	0,465	40,0	-0,5		
2a	Fleisch (Huhn)	1/2	0	0,025	2,0	—		
2b	Fleisch (Huhn)	1/2	100	1,190 **	101,5	-0,5		
3a	Leber	1/2	0	0,118	10,0	—		
3b	Leber	1/4	5	0,112	9,5	-0,5		
3c	Leber	1/4	140	1,710 **	146,0	+1,0		
4a	Tabak	1/2	0	0,135	11,5	—		
4b	Tabak	1/2	60	0,825	70,5	-1,0		

* korrigiert um 0-Wert ** mit 10 mm-Küvette gemessen u. Extinktionswert verdoppelt.

b) Zusatz von verschiedenen Mengen As(III) zu Lebensmitteln. Analysengang: Oxydative Zerstörung - Vorextraktion DADDC - Reduktion - As-Extraktion DADDC - Aufschluß des Extraktes - Bestimmung (As-Mo-Komplex).

Tabelle 3

Nr.	Lebensmittel	Einwaage	Eingesetzt				Gefunden	
			Arsen	Extinktion * (840 nm)	Arsen			
						Abweichung		
		g	μg		μg	μg		
1a	Milch	50	0	0,025	2,0	—		
1b	Milch	50	10	0,123	10,5	-1,5		
1c	Milch	50	40	0,497	42,5	+0,5		
2a	Brot	25	0	0,020	1,5	—		
2b	Brot	25	20	0,227	19,5	-2,0		
2c	Brot	25	120	1,392 **	119,0	-2,5		
3a	Fleisch	30	0	0,042	3,5	—		
3b	Fleisch	30	50	0,610	52,0	-1,5		
4a	Tabak	5	0	0,081	7,0	—		
4b	Tabak	5	5	0,158	13,5	+1,5		
4c	Tabak	5	40	0,525	45,0	-2,0		

* korrigiert um 0-Wert ** mit 10 mm-Küvette gemessen u. Extinktionswert verdoppelt.

3. Bei jeder neuen Bereitung des Molybdänreagens nach *Hahn u. Luckhaus* wurde geprüft, ob die mit Reagens I erstellte Eichkurve noch Gültigkeit habe. Zudem wurde mit Reagens I nach viermonatiger Aufbewahrung auf die Haltbarkeit geprüft. Die Farbreaktion wurde immer mit der gleichen Arsenlösung mit Mengen von 20 und 80 µg As durchgeführt.

Tabelle 4

	Extinktion * (840 nm)	Arsen nach Einkurve Reagens I
Reagens I (Jan. 61)	0,235 0,935	20,0 80,0
Reagens II (Febr. 61)	0,239 0,933	20,5 80,0
Reagens III (März 61)	0,235 0,933	20,0 80,0
Reagens IV (Mai 61)	0,238 0,940	20,5 80,5
Reagens V (Juni 61)	0,239 0,935	20,5 80,0
Reagens I im April 61 geprüft	0,233 0,931	20,0 79,5

* korrigiert um 0-Wert

Zusammenfassung

Es wird ein Analysenverfahren mit einfacher Arbeitstechnik zur Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Arsen beschrieben. Das organische Material wird mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd oxydativ zerstört. Das As(V) in der Aufschlußflüssigkeit wird mit KJ in 3-6n schwefelsaurer Lösung zu As(III) reduziert, dieses mit Diäthylammoniumdiäthylthiocarbamat in Chloroform extrahiert, der organische Extrakt oxydativ zerstört und das erneut 5-wertige As mit geeignet vorreduzierter Molybdänsäure (Reagens *Hahn u. Luckhaus*) im einstufigen Verfahren in die blaue As-Mo-Komplexverbindung übergeführt. Die Farbstärke wird spektralphotometrisch beim Absorptionsmaximum von 840 nm gemessen und der As-Gehalt einer Eichkurve entnommen.

Die Reproduzierbarkeit der Resultate und die Brauchbarkeit des *Hahn-Luckhaus*-Reagens wird in Tabellen aufgezeigt.

Résumé

Description d'une méthode de dosage simple de très petites quantités d'arsenic, de l'ordre du microgramme (10^{-6} g) dans les denrées alimentaires. La matière organique est détruite par traitement à l'acide nitrique, acide sulfurique et perhydrol. L'As(V) libéré est réduit en As (III) par KI, en solution sulfurique 3-6 N. Puis l'As (III) est extrait quantitativement par le diéthylammoniumdiéthyldithiocarbamate en solution chloroformique. L'extrait organique est détruit par oxydation et l'As (V) est transformé, en une étape, en complexe bleu d'As-Mo avec le réactif de *Hahn* et *Luckhaus* au molybdate de sodium. L'intensité de la coloration est mesurée au moyen d'un spectrophotomètre (maximum d'absorption à 840 nm) et la teneur en arsenic déterminée au moyen d'une courbe-étalon.

Summary

Spectrophotometric determination of small quantities (down to 1 microgramme) of As as As-Mo complex. The foodstuff is oxidized by treatment with HNO_3 , H_2SO_4 and H_2O_2 and As (V) is then reduced to As (III) with KI, in 3-6 N H_2SO_4 . As (III) is quantitatively extracted with diethylammoniumdiethyldithiocarbamate in CHCl_3 . The organic extract is destroyed by oxidation and As (V) is treated with the reagent of *Hahn* and *Luckhaus* to give the blue As-Mo compound, which is determined spectrophotometrically (maximum of absorption at 840 nm).

Literatur

- 1 *von Fellenberg, Th.*: diese Mitt. **20**, 321 (1929) und **38**, 38 (1947).
- 2 *Wurzschmitt, B.*, u. *Zimmermann, W.*: Fortschr. chem. Forsch. **1**, 485 (1950), bzw. Z. analyt. Chem. **132**, 305 (1951).
- 3 *Louanamaa, K.*: Z. analyt. Chem. **146**, 422 (1955).
- 4 *Kingsley, G. R.* u. *Schaffert, R. R.*: Analyt. Chemistry **23**, 914 (1951).
- 5 *Evans, R. J.* u. *Bandemer, S. L.*: Analyt. Chemistry **26**, 595 (1954).
- 6 *Kahane, E.* u. *Pourtoy, M.*: J. Pharm. Chim. **23**, 5 (1936), bzw. Z. analyt. Chem. **114**, 459 (1938).
- 7 *Allcroft, R.* u. *Green, H. H.*: Biochem. J. **29**, 824 (1935).
- 8 *Smith, G. F.* u. *Diehl, H.*: Talanta (London) **4**, 185-193 (1960), bzw. Z. analyt. Chem. **180**, 376 (1961).
- 9 *Kahane, E.*: Z. analyt. Chem. **111**, 14 (1937).
- 10 *Strafford, N.*, *Wyatt, P. F.* u. *Kershaw, F. G.*: Analyst **70**, 232 (1945).
- 11 *Kakita, Y.*: Z. analyt. Chem. **135**, 138, 139 (1952).
- 12 *Payne, S. T.*: Analyst **77**, 278 (1952).
- 13 *Luke, C. L.*, u. *Campbell, M. E.*: Analyt. Chemistry **25**, 1589 (1953).
- 14 *Wyatt, P. F.*: Analyst **80**, 368-379 (1955).
- 15 *Bode, H.* u. *Neumann, F.*: Z. analyt. Chem. **172**, 15 (1960).
- 16 *Hahn, F. L.* u. *Luckhaus, R.*: Z. analyt. Chem. **149**, 172 (1956).
- 17 *Zinzadze, Ch.*: Z. analyt. Chem. **106**, 284 (1936).
- 18 *Bohnstedt, U.* u. *Budenz, R.*: Z. analyt. Chem. **159**, 14, 95 (1957/58).
- 19 *Merz, W.*: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 548-555 (1959), bzw. Z. analyt. Chem. **176**, 378 (1960).
- 20 *Liederman, D.*, *Bowen, J. E.* u. *Milner, O. I.*: Analyt. Chemistry **31**, 2052-2055 (1959).
- 21 *Bode, H.* u. *Neumann, F.*: Z. analyt. Chem **169**, 411 (1959).