

Ueber die Bestimmung von Mengenelementen und Spurenelementen in Lebensmitteln und Trinkwasser mit der Atomabsorptions-Spektrophotometrie

Autor(en): **Müller, U. / Windemann, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **63 (1972)**

Heft 4

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982805>

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.

Ueber die Bestimmung von Mengenelementen und Spurenelementen in Lebensmitteln und Trinkwasser mit der Atomabsorptions-Spektrophotometrie

U. Müller und H. Windemann

Kant. Laboratorium Bern

1. *Einleitung und Problemstellung*

Die vorliegende Arbeit soll zum Ziele haben, unsere Erfahrungen der letzten 3 Jahre auf dem Gebiet der Bestimmung von Spurenelementen in Lebensmitteln und Trinkwasser mittels Atomabsorptions-Spektrophotometrie (AAS) zusammenzufassen. Sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sondern will vielmehr dem Lebensmittelchemiker Probleme und Anwendungsmöglichkeiten der AAS aufzeigen.

Bei der Behandlung der einzelnen Elemente beschränken wir uns daher in der Folge bewußt auf einige ausgewählte und für die Lebensmittelkontrolle wichtige Nahrungsmittelklassen und Gebrauchsgegenstände. Die erarbeiteten Meßparameter sind jedoch erfahrungsgemäß in den meisten Fällen auch auf andere Lebensmittelkategorien anwendbar.

2. *Analytisches*

2.1. *Apparatives*

- Gerät: Beckman Einstrahl-Gerät Mod. 1301
- Brenngasgemisch: Wasserstoff-Luft
- Brenner: Turbulenzbrenner
- Einstellung der Brennerhöhe: Die Skala reicht von 0 bis 3 inches, wobei in Stellung 0 der Abstand zwischen Brenner und Strahlengang am kleinsten ist.
- Beckman Digital-Concentration-Converter
- Beckman 3115 Printer
- Schreiber: W+W 3002

2.2. *Veraschung*

Im folgenden wird die Normvorschrift für diejenigen Lebensmittel beschrieben, für die sich eine Veraschung aufdrängt:

Man wägt 2—5 g Lebensmittel in eine Pt-Schale ein, verkohlt über der Bunsenbrennerflamme und stellt die Pt-Schale zum Veraschen in den

Muffelofen (der Temperaturbereich ist bei der Besprechung der einzelnen Elemente präzisiert)*. Wenn die Asche annähernd weiß ist, wird sie zwecks Homogenisierung mit dest. H₂O befeuchtet und mit einem Glasstab zerdrückt, anschließend auf dem siedenden Wasserbad vorgetrocknet und im Muffelofen nochmals verascht. Diese zweite Veraschungsphase ermöglicht das vollständige Verbrennen der letzten Kohlepartikel, die durch Einschluß in Salzschmelzen der Veraschung in der ersten Phase entzogen werden. Damit entfällt auch die Gefahr, daß derartige Kohlepartikel namentlich Eisen adsorptiv festhalten, was zu tiefe Meßwerte zur Folge hätte.

2. 3. *Herstellung der Meßlösung*

Die Asche wird in einigen ml einer 18%igen Salzsäure-Lösung (enthaltend 5 % La₂O₃) aufgelöst und mit entionisiertem Wasser auf das 10-fache Volumen verdünnt. Gemessen wird gegen eine Blindlösung von 1,8%iger Salzsäure und 0,5 % La₂O₃.

Erübrigt sich die Veraschung (z. B. bei der Analyse von Trinkwasser), dann wird die Untersuchungslösung auf die obengenannten Konzentrationen an Salzsäure und La₂O₃ gebracht und in dieser Form vermessen.

2. 4. *Eichlösungen*

werden hergestellt durch Verdünnen von Standardlösungen der Fisher Scientific Company (Lieferant: Bender & Hobein AG, Zürich) mit entionisiertem Wasser und Aufbewahren in Polyäthylenflaschen.

2. 5. *Auswertung der AA-Signale*

Die Auswertung der AA-Signale wird wahlweise nach folgenden 2 Methoden vorgenommen:

a) *Eichkurvenmethode*

Diese Methode setzt eine ungefähre Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Meßlösung voraus, damit eine Matrixanpassung von Eich- und Meßlösung vorgenommen werden kann.

* Die optimale Veraschungstemperatur sowie die optimale Veraschungsdauer werden für jedes Element an verschiedenen Nahrungsmittelklassen experimentell erarbeitet, indem vorerst bei konstanter Veraschungsdauer die Veraschungstemperatur, anschließend bei konstanter Veraschungstemperatur die Veraschungsdauer variiert und die optimalen Bedingungen im Bereich der höchsten Ausbeuten festgelegt werden.

b) Methode der Standardzusätze (Additionsmethode)

Auch bei dieser letzteren Auswertmethode wird die Meßlösung mit La_2O_3 und Salzsäure versetzt*.

Die Additionsmethode darf zudem nur dann zur Anwendung gelangen, wenn

1. in einem linearen Bereich der Eichkurve gemessen und
2. alle Störungseinflüsse über den ganzen Meßbereich konstant sind.

2. 6. Erfassungsgrenze und Standard-Abweichung

Erfassungsgrenze: Wir definieren für unsern internen Gebrauch die Erfassungsgrenze als jene minimale Konzentrationsangabe, die uns ein AA-Signal gerade noch quantitativ liefert. Dieser Wert ist stets auf die Meßlösung und nicht auf die Asche oder auf das Lebensmittel bezogen.

Standard-Abweichung: Die Berechnung der Standard-Abweichung wurde nach Kaiser und Specker (1) vorgenommen.

2. 7. Anreicherungsverfahren

Entzieht sich ein Element infolge seiner geringen Konzentration in der Meßlösung der direkten quantitativen Bestimmung, kann es mit der nachstehend beschriebenen Methode angereichert werden (2).

Nach der trockenen Veraschung wird der Rückstand in 1,8%iger Salzsäure aufgenommen, je nach Element auf einen bestimmten pH-Wert gepuffert und anschließend mit 5 ml eines Komplexbildners (2%ige wäßrige Na-Diaethyldithiocarbamat-Lösung oder 5%ige wäßrige Ammoniumpyrrolidin-Dithiocarbamat-Lösung) versetzt. Der resultierende Metall-Komplex wird mit 10 ml wassergesättigtem Methylisobutylketon ausgezogen und das fragliche Element in diesem Extrakt gegen eine wassergesättigte Methylisobutylketon-Blindlösung bestimmt.

Diese Methode erlaubt eine rund 10fache Anreicherung des Metalls und eine dementsprechende Absenkung der Erfassungsgrenze.

3. Ergebnisse

3. 1. Bestimmung von Fe in diätetischen Produkten

3. 1. 1. Veraschungsdauer und Veraschungstemperatur

Veraschungsdauer: 3—5 Stunden (je nach Art des Lebensmittels)

Veraschungstemperatur: 500—600 ° C (je nach Art des Lebensmittels)

* Mit der Zugabe von LaCl_3 werden nicht alle chemischen Störeffekte vollständig eliminiert; nach unsern Erfahrungen ist es empfehlenswert, die Menge an zugesetztem LaCl_3 nicht noch weiter zu erhöhen, sondern zur Auswertung vorzugsweise die Additionsmethode heranzuziehen.

Tabelle 1

Das Wiederfinden von Fe-Zusätzen unter obigen Veraschungsbedingungen

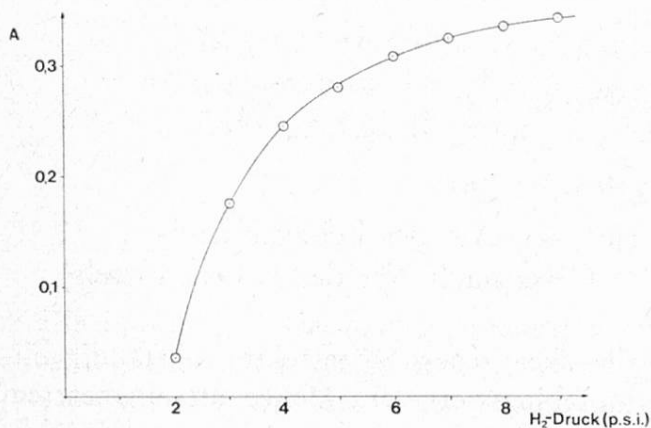
Produkt	Fe-Zusatz in ppm	Gefundener Fe-Gehalt in ppm		Ausbeute an zugesetztem Fe in %
		Doppel- bestimmungen	Mittel- wert	
Früchtebrei	0	25,0 25,0	25,0	
Früchtebrei + 50 ppm Fe	50	73,0 76,2	74,6	99,5
Früchtebrei + 75 ppm Fe	75	101,8 98,2	100	100

3. 1. 2. Geräteparameter

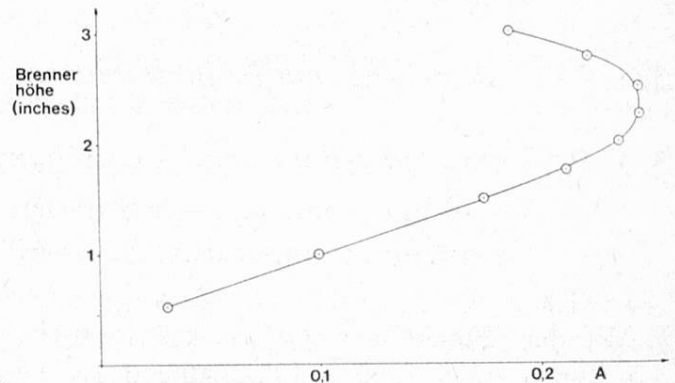
Tabelle 2

Brennerhöhe (inches)	2,5
H ₂ (p.s.i.)	4
Luft (p.s.i.)	15
Zeitkonstante	2
Wellenlänge (nm)	248,3
single pass	
Spaltbreite (mm)	0,1
Geschwindigkeit des Papiervorschubs (cm/min)	2,5

Auf Figur 1 und Figur 2 sind die Geräteparameter «H₂-Druck» und «Brennerhöhe» ermittelt worden.



Figur 1. Fe-Bestimmung: H₂-Druck in Funktion der Absorbance

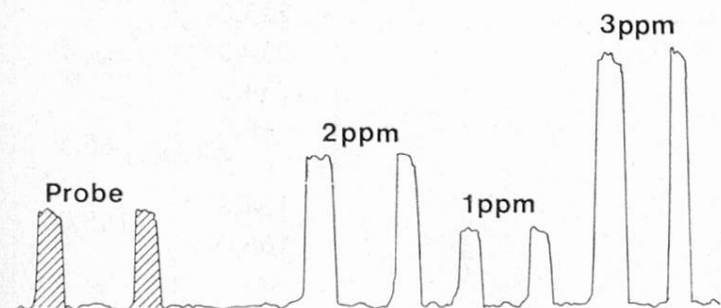
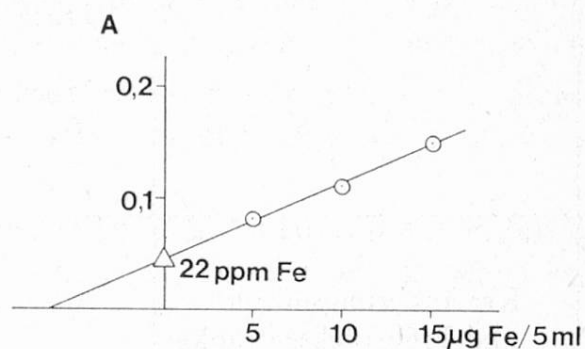
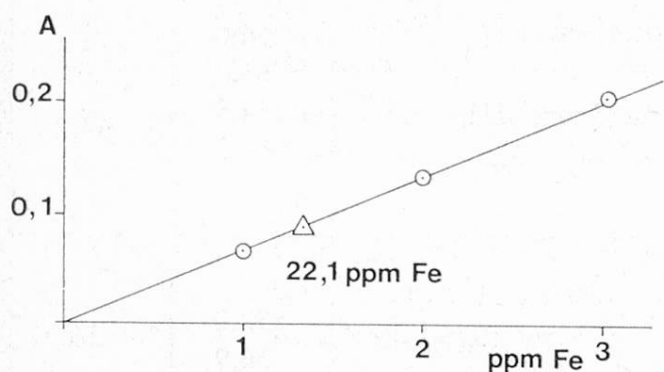


Figur 2. Fe-Bestimmung: Brennerhöhe in Funktion der Absorbance

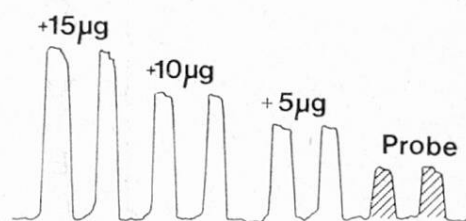
Gemäß Figur 1 ist das Brenngasgemisch bei rund 8 p.s.i. H_2 optimal. Will man die Brenngaskosten merklich senken, so kann auch bei einem H_2 -Druck von 4 p.s.i., d. h. rund 20 % unter dem Brenngasoptimum gearbeitet werden, was erfahrungsgemäß die Empfindlichkeit und Nachweisgrenze nur unwesentlich beeinflusst.

3. 1. 3. Auswertung der Fe-Signale

Als Beispiel zur Auswertung eines Fe-Signals ist auf Figur 3 und Figur 4 der Fe-Gehalt eines diätetischen Lebensmittels nach der Eichkurvenmethode resp. nach der Methode der Standardzusätze ermittelt worden. Die entsprechenden Meßlösungen wurden nach 2. 2. und 2. 3. erhalten.



Figur 3. Fe-Bestimmung nach der Eichkurvenmethode



Figur 4. Fe-Bestimmung nach der Additionsmethode

Da gerade bei der Turbulenzflamme die Störeinflüsse recht bedeutend sind, ist die Auswertung nach der Additionsmethode vorzuziehen.

3. 1. 4. Zusammenstellung einiger Resultate

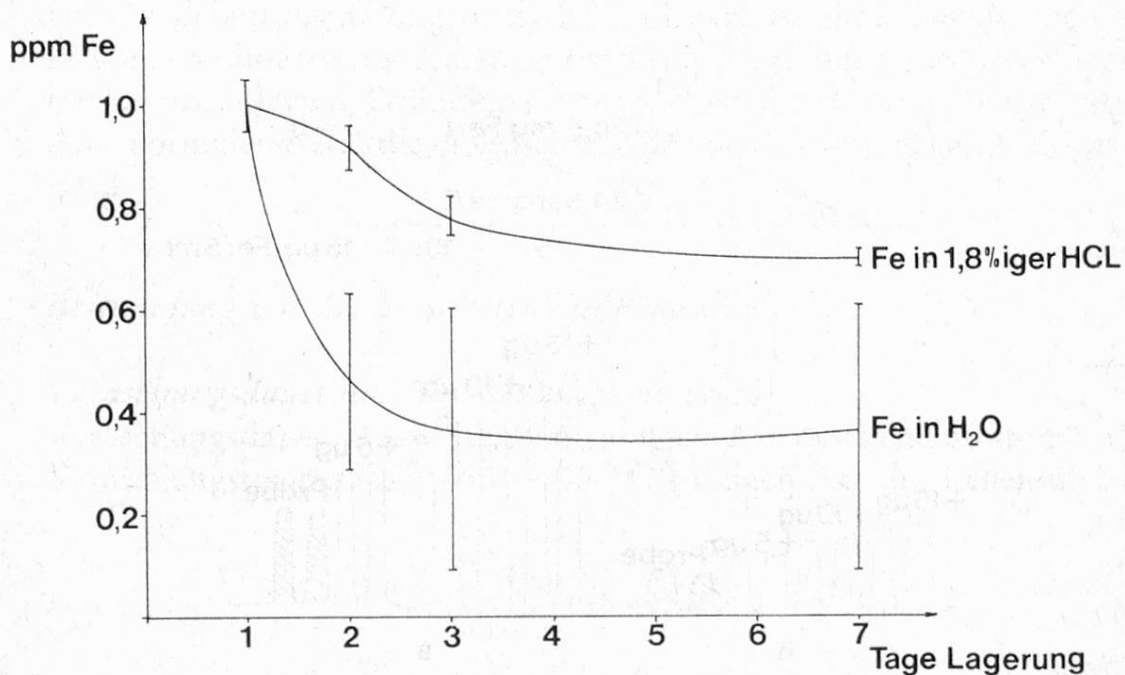
Tabelle 3

	Produkt	Fe-Gehalt in ppm	
		Doppelbestimmungen	Mittelwert
Säuglings- und Kindernährmittel	Milch-Fertigbrei	10,1 10,0	10,0
	Milch-Fertigbrei mit Früchten	9,2 9,0	9,1
	Trockener Früchtebrei I	25,0 25,0	25,0
	Trockener Früchtebrei II	66,0 65,0	65,5
	Trockener Früchtebrei III	54,5 54,0	54,2
	Kraftnahrungsmittel und Frühstücksgetränke	A	37,0 36,9
B		225,0 223,0	224,0
C		232,0 234,0	233,0
D		66,0 65,0	65,5
E		164,0 166,0	165,0
Baby-Foods		Spinat mit Kartoffeln	62,2 62,1
	Leber mit Gemüse	53,0 53,2	53,1
	Fleisch-Mahlzeit	49,2 48,7	48,9
	Gemüse-Mahlzeit	66,4 67,2	66,8
	Rindfleisch mit Gemüse	4,7 4,8	4,7

3. 1. 5. Diskussion

- *Standard-Abweichung* (95 % statistische Sicherheit): $\pm 4 \%$.
- *Erfassungsgrenze*

im single pass	0,3 ppm Fe
im triple pass	0,1 ppm Fe
nach Anreicherung (im triple pass)	0,01 ppm Fe
- Bei Anwendung der Anreicherungsmethode gem. 2.7. wird die Lösung auf einen pH-Bereich zwischen 6—7 gepuffert. Die Zusammensetzung des Puffers ist folgende: 7,6 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 11 g $\text{Na}_2\text{-Tartrat} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 2 g NaOH, mit Wasser aufgefüllt auf 100 ml.
- Günstigster Meßbereich (im single pass): 1—5 ppm Fe.
- *Störungen*
 - a) Alle chemischen Störungen können bei Anwendung der Additions-methode in Kombination mit der LaCl_3 -Zugabe eliminiert werden.
 - b) Der «light-scattering-effect» (nachweisbar mit Hilfe der Gold-Linie) trat bisher bei unseren Bestimmungen nirgends in Erscheinung.
 - c) Dem Fe-Schwund bei Verwendung von Glasmaterialien (Figur 5) wird durch Lagerung der Lösungen in Polyäthylenflaschen erfolgreich begegnet.



Figur 5. Fe-Schwund in Glasflaschen (Lagerung von 1 ppm Fe-Lösungen)

3. 2. Bestimmung von Fe in Wein

Diese Bestimmung kann sowohl nach vorangegangener trockener Veraschung des Weins als auch durch direkte Verwendung des Weins als Meßlösung vorgenommen werden.

3. 2. 1. Veraschungsdauer und Veraschungstemperatur

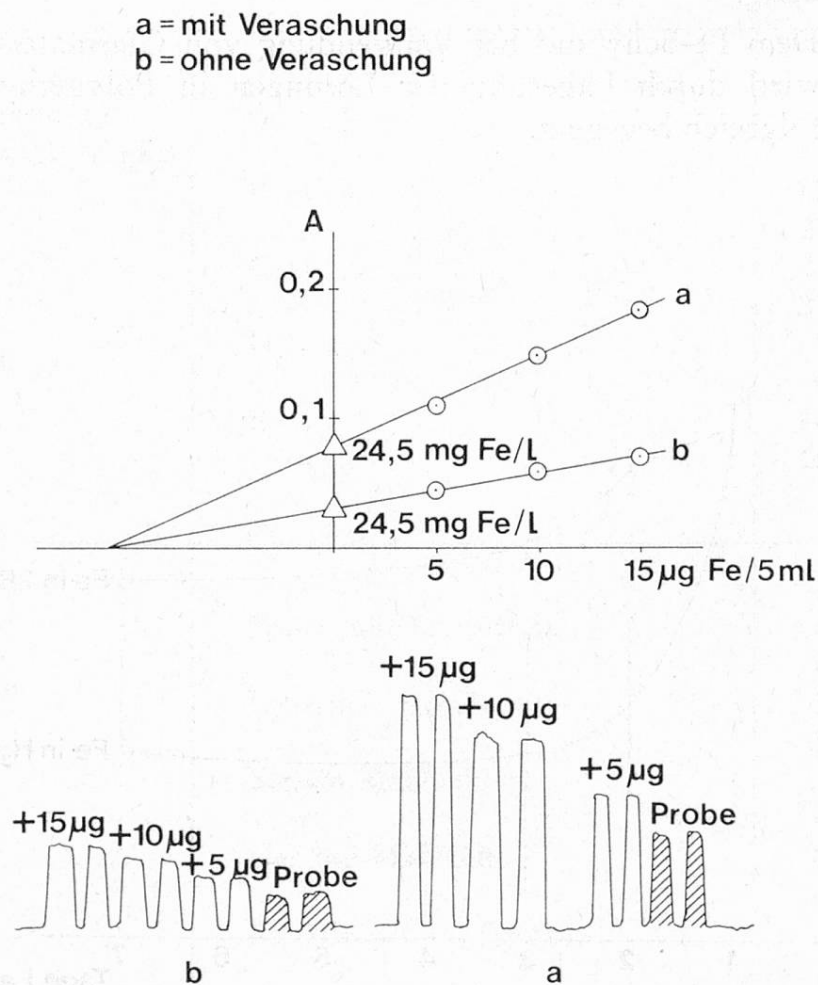
siehe 3. 1. 1.

3. 2. 2. Geräteparameter

siehe 3. 1. 2.

3. 2. 3. Auswertung

Als Beispiel ist auf Figur 6 die Ermittlung des Fe-Gehaltes eines Weines nach der Additionsmethode mit und ohne verangegangener trockener Veraschung aufgezeichnet.



Figur 6. Bestimmung des Fe-Gehaltes von Wein mit der Additionsmethode

3. 2. 4. Zusammenstellung einiger Resultate

Tabelle 4

Produkt	Fe-Gehalt in mg/l	
	Doppelbestimmungen	Mittelwert
Spanischer Weißwein 1	1,0	1,0
	1,0	
Spanischer Weißwein 2	6,2	6,0
	5,8	
Spanischer Weißwein 3	10,0	10,0
	10,0	
Brouilly	12,6	12,6
	12,6	
St. Magdalener	4,8	4,8
	4,8	
Bourgogne Latour	7,9	7,7
	7,5	
Spanischer Rotwein	24,5	24,5
	24,5	
Spanischer Portwein	7,5	7,4
	7,3	

3. 2. 5. Diskussion

Unsere Erfahrungen zeigen, daß die direkte Bestimmung des Fe-Gehaltes in Weinen ohne vorangegangene trockene Veraschung aus bisher noch nicht restlos abgeklärten Gründen manchmal etwas zu hohe Werte ergibt, so daß normalerweise die Veraschung in den Analysengang eingeschaltet wird.

3. 3. Bestimmung von Ca in diätetischen Produkten

3. 3. 1. Veraschungsdauer und Veraschungstemperatur

Veraschungsdauer: 3—6 Stunden (je nach Art des Lebensmittels)

Veraschungstemperatur: 450—600 ° C (je nach Art des Lebensmittels)

Tabelle 5

Das Wiederfinden von Ca-Zusätzen unter optimalen Veraschungsbedingungen

Produkt	Ca-Zusatz in ‰	Gefundener Ca-Gehalt in ‰		Ausbeute an zuge-setztem Ca in ‰
		Doppel- bestimmungen	Mittel- wert	
Frühstücksgetränk	0	0,34 0,34	0,34	
Frühstücksgetränk + 0,2 ‰ Ca	0,2	0,56 0,55	0,55	105
Frühstücksgetränk + 0,34 ‰ Ca	0,34	0,69 0,67	0,68	100

3. 3. 2. Geräteparameter

Tabelle 6

Brennerhöhe (inches)	2,0
Luft (p.s.i.)	15
H ₂ (p.s.i.)	4
Zeitkonstante single pass	2
Wellenlänge (nm)	422,7
Spaltbreite (mm)	0,15
Geschwindigkeit des Papiervorschubs (cm/min)	2,5

3. 3. 3. Auswertung der Ca-Signale

Bei der Auswertung wird analog zur Fe-Bestimmung vorgegangen (vgl. 3. 1. 3.). Die Eichkurve ist bis 8 ppm Ca nachgewiesenermaßen linear. Auch hier ist infolge geringerer Störanfälligkeit die Additionsmethode vorzuziehen.

3. 3. 4. Zusammenstellung einiger Resultate

Tabelle 7

Produkt	Ca in ‰	
	Doppelbestimmungen	Mittelwert
Trocken-Milchbrei	0,343 0,337	0,340
Säuglingsnahrung	0,028 0,027	0,028
Kindermehl	0,170 0,164	0,167
Schoko-Milchbrei	0,375 0,370	0,372
Milch-Bananenbrei	0,318 0,314	0,316
Frühstrücksgetränk	0,120 0,120	0,120
Eiercognac	0,071 0,071	0,071
Orangen-Konzentrat	0,038 0,037	0,038

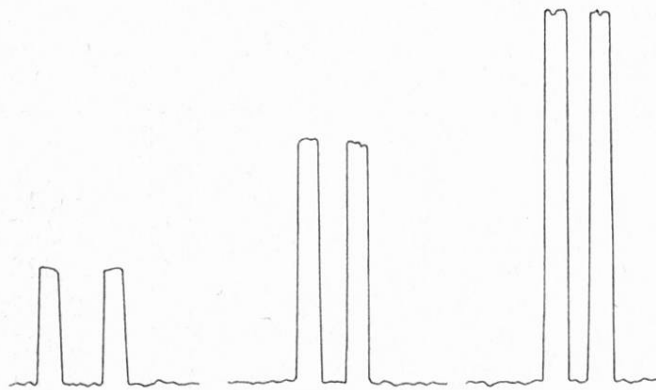
3. 3. 5. Diskussion

- *Standard-Abweichung* (95 ‰ statistische Sicherheit): $\pm 5,2 \%$.
- Die *Erfassungsgrenze* erweist sich als irrelevant, da die Lebensmittel relativ hohe Ca-Mengen aufweisen.
- *Günstigster Meßbereich* (im single pass): 1—8 ppm Ca.
- *Störungen*
Bei Anwendung der Additionsmethode (sowie der Zugabe von LaCl_3) lassen sich normalerweise alle chemischen Störungen eliminieren. Von einem rund 50—100fachen Phosphorüberschuß an, berechnet auf die vorhandene Ca-Menge, muß der LaCl_3 -Zusatz verdoppelt oder dann mit einer Kombination LaCl_3 -Aethyldiamintetraazetat resp. LaCl_3 -Oxin (3) gearbeitet werden (vgl. Fig. 7).

2 ppm Ca +
100 ppm P in
0,5% iger LaCl₃

2 ppm Ca +
100 ppm P in
1% iger LaCl₃

2 ppm Ca +
100 ppm P in
0,5% iger LaCl₃ +
0,3% iger EDTA



Figur 7. Elimination des P-Störeffektes bei der Ca-Bestimmung

3. 4. Bestimmung von Cu in Lebensmitteln

3. 4. 1. Veraschungsdauer und Veraschungstemperatur

Veraschungsdauer: 3—5 Stunden (je nach Art des Lebensmittels)

Veraschungstemperatur: 450—550 ° C (je nach Art des Lebensmittels)

Wiederfinden von Cu-Zusätzen: Die Zusätze konnten unter obigen Veraschungsbedingungen mit Ausbeuten von 98,5—101,5 % wieder aufgefunden werden.

3. 4. 2. Geräteparameter

Tabelle 8

Brennerhöhe (inches)	2,75
Luft (p.s.i.)	15
H ₂ (p.s.i.)	4
Zeitkonstante je nach Problemstellung single pass	
Wellenlänge (nm)	324,7
Spaltbreite (mm)	0,15
Geschwindigkeit des Papiervorschubs (cm/min)	2,5

3. 4. 3. Auswertung der Cu-Signale

Die Auswertung der Cu-Signale erfolgt vorzugsweise nach der Additions-
methode.

3. 4. 4. Zusammenstellung einiger Resultate

Tabelle 9

Produkt	ppm Cu	
	Doppelbestimmungen	Mittelwert
Gewürzmischung	2,2 2,1	2,1
Schaumeiweiß	2,5 2,5	2,5
Weizenkeime	14,1 14,0	14,0
Frühstücksgetränk	10,0 10,0	10,0

3. 4. 5. Diskussion

— Erfassungsgrenze

im triple pass

0,02 ppm Cu

nach Anreicherung (im triple pass)

0,002 ppm Cu

— Bei Anwendung der Anreicherungs-methode gemäß 2. 7. werden 50 ml Aschelösung mit 10 ml einer 10⁰/oigen Na₂-Tartrat · 2 H₂O-Lösung versetzt und der ganze Ansatz auf einen pH-Bereich zwischen 6—7 gepuffert.

— Günstigster Meßbereich (im single pass): 0,2—7 ppm Cu.

— Störungen

Durch Anwendung der Additions-methode in Kombination mit einer LaCl₃-Zugabe können sämtliche Störeffekte befriedigend eliminiert werden.

3. 5. Bestimmung von Zn in Lebensmitteln und Trinkwasser

3. 5. 1. Veraschungsdauer und Veraschungstemperatur

Veraschungsdauer: 3—5 Stunden (je nach Art des Lebensmittels)

Veraschungstemperatur: 450—550 ° C (je nach Art des Lebensmittels)

Wiederfinden von Zn-Zusätzen: Zn-Zusätze konnten unter obigen Veraschungsbedingungen mit Ausbeuten von 99,5—100,6 % wieder aufgefunden werden.

Für Trinkwasser kann im Analysengang auf den Veraschungsschritt verzichtet werden.

3. 5. 2. Geräteparameter

Tabelle 10

Brennerhöhe (inches)	2,75
Luft (p.s.i.)	15
H ₂ (p.s.i.)	4
Zeitkonstante je nach Problemstellung single pass	
Wellenlänge (nm)	213,9
Spaltbreite (mm)	0,1
Geschwindigkeit des Papiervorschubs (cm/min)	2,5

3. 5. 3. Auswertung der Zn-Signale

Die Auswertung kann bei Trinkwasser wahlweise nach der Additions- resp. Eichkurvenmethode vorgenommen werden, bei festen Lebensmitteln ist die Additionsmethode vorzuziehen.

3. 5. 4. Zusammenstellung einiger Resultate

Tabelle 11

Produkt	ppm Zn	
	Doppelbestimmungen	Mittelwert
Würzmischung	35,0 34,5	34,7
Schaumeiweiß	28,1 28,1	28,1
Früchte-Brei	18,8 18,8	18,8
Trinkwasser I	0,42 0,42	0,42
Trinkwasser II	0,72 0,72	0,72
Verunreinigtes Trinkwasser A	8,0 8,0	8,0
Verunreinigtes Trinkwasser B	698 693	695

3. 5. 5. *Diskussion*

— *Erfassungsgrenze*

im triple pass

0,01 ppm Zn

nach Anreicherung (im triple pass)

0,002 ppm Zn

— *Bei Anwendung der Anreicherungs-methode* gemäß 2. 7. wird die Lösung analog zur Cu-Bestimmung auf einem pH-Bereich zwischen 6—7 gepuffert.

— *Günstigster Meßbereich* (im single pass): 0,2—4 ppm Zn.

— *Störungen*

- a) Mit Hilfe der Additions-methode in Kombination mit einer LaCl_3 -Zugabe lassen sich alle merkbaren chemischen Störungen beseitigen.
- b) Daß sich durch Anwendung der Anreicherungs-methode keine größere Steigerung der Erfassungsgrenze erzielen läßt, liegt an der starken Blindabsorption von Methylisobutylketon beim vorliegenden Gasgemisch.
- c) Ein «light-scattering-effect» (nachweisbar mit einer Neon-Linie) konnte bisher bei unseren Untersuchungen noch nirgends beobachtet werden.

3. 6. *Bestimmung von Na und K in Lebensmitteln und Trinkwasser*

3. 6. 1. *Veraschungsdauer und Veraschungstemperatur*

Veraschungsdauer: 3—5 Stunden (je nach Art des Lebensmittels)

Veraschungstemperatur: 450—600 ° C (je nach Art des Lebensmittels)

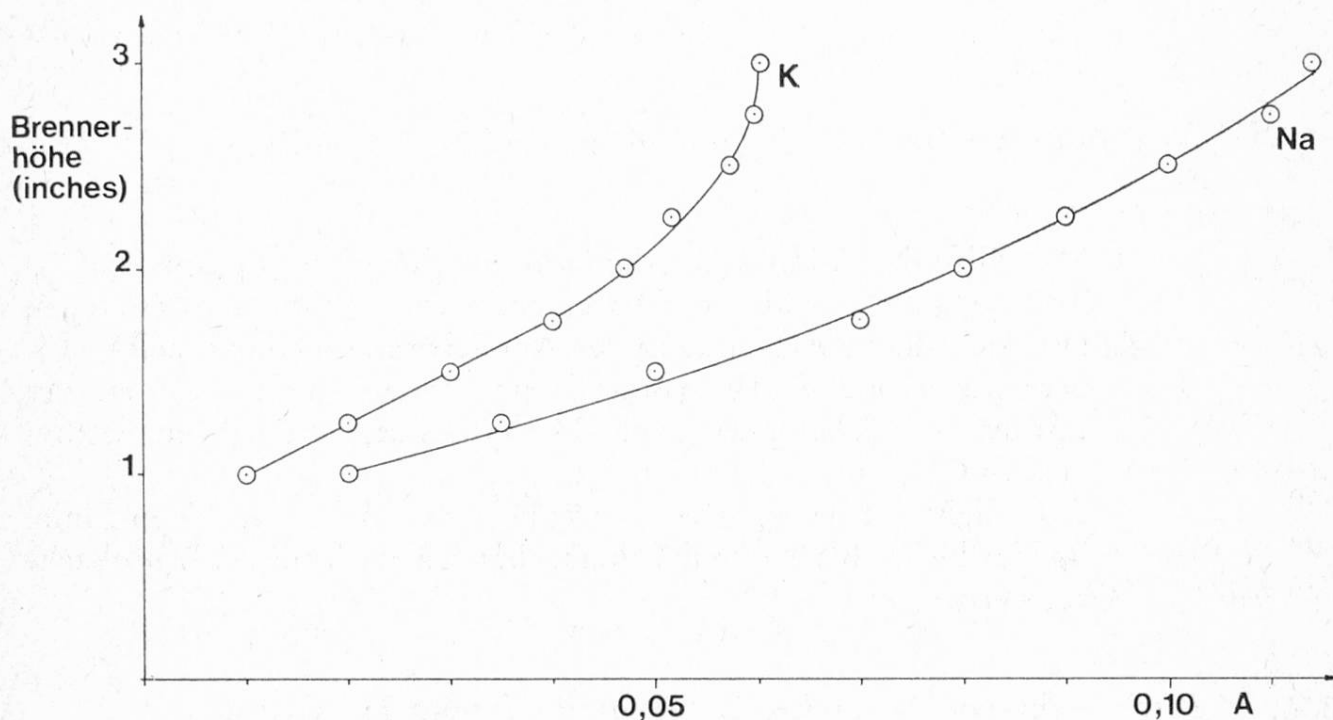
Für Trinkwasser kann im Analysengang auf den Veraschungsschritt verzichtet werden.

3. 6. 2. *Geräteparameter*

Tabelle 12

	Na	K
Brennerhöhe (inches)	3	3
Luft (p.s.i.)	15	15
H ₂ (p.s.i.)	4	4
Zeitkonstante	8	8
Wellenlänge (nm)	589,0	765,5
single pass		
Spaltbreite (mm)	0,1	1,0
Geschwindigkeit des Papiervorschubs (cm/min)	2,5	2,5

In Figur 8 ist die Ermittlung des Geräteparameters «Brennerhöhe» dargestellt. Wie bei Cu und Zn, aber im Gegensatz zu Fe und Ca, geht die Absorbance bei kontinuierlich veränderter Brennerhöhe nicht durch ein Maximum.



Figur 8. Na- und Ka-Bestimmung: Brennerhöhe in Funktion der Absorbance

3. 6. 3. Auswertung der Na- und K-Signale

Die Auswertung der Signale kann bei Trinkwasser wahlweise nach der Additions- oder Eichkurvenmethode erfolgen, bei festen Lebensmitteln ist die Additionsmethode vorzuziehen.

3. 6. 4. Zusammenstellung einiger Resultate

Tabelle 13

Lebensmittel	Na in g/kg		K in g/kg	
	Doppelbestimmung	Mittelwert	Doppelbestimmung	Mittelwert
Baby-Food Nr. 1	1,26	1,25	2,35	2,34
	1,25		2,34	
Baby-Food Nr. 2	1,95	1,95	1,92	1,90
	1,95		1,88	
Baby-Food Nr. 3	1,20	1,10	3,20	3,10
	1,00		3,00	

Lebensmittel	Na in g/kg		K in g/kg	
	Doppelbestimmung	Mittelwert	Doppelbestimmung	Mittelwert
Baby-Food Nr. 4	1,26 1,24	1,25	1,27 1,26	1,26
Baby-Food Nr. 5	1,60 1,59	1,60	2,10 2,10	2,10
Baby-Food Nr. 6	1,92 1,87	1,90	1,55 1,45	1,50
Baby-Food Nr. 7	0,81 0,80	0,80	2,12 2,12	2,12
Salzfreie Suppe	0,42 0,38	0,40		
Gewürzmischung	0,77 0,77	0,77		
Na-arme Streuwürze	0,80 0,80	0,80	250 250	250
Orange-Tafelwasser			0,075 0,074	0,075
Grapefruitsaft			1,30 1,29	1,30
Orangen-Zitronensaft-Konzentrat			4,57 4,57	4,57
Orangen-Konzentrat			5,35 5,25	5,30
Orangensaft			1,63 1,59	1,61
Mandarinensaft-Konzentrat			7,41 7,35	7,38
3-Früchte-Saft			1,45 1,49	1,47
Wasser	Na in ppm		K in ppm	
	Doppelbestimmung	Mittelwert	Doppelbestimmung	Mittelwert
Wasser aus Botanischem Garten	108	108	2,0	2,0
	108		2,0	
Trinkwasser Gemeinde Köniz	59	58	0,7	0,7
	58		0,7	
Wasser aus Persien	280	280	10,8	10,8
	280		10,8	
Wasser aus Nepal (Mineralwasser)	130	128	30	30
	127		30	
Mineralwasser aus Adelboden	4,5	4,5	1,3	1,3
	4,5		1,3	
Längeney-Bad-Wasser	5,3	5,3	1,0	1,0
	5,2		1,0	

3. 6. 5. *Diskussion*

— *Erfassungsgrenze*

im single pass

0,005 ppm Na

im triple pass

0,03 ppm K

— *Günstigster Meßbereich* (im single pass):

Na: 0,01—1,5 ppm

K: 0,1 —1,7 ppm

— *Störungen*

a) Bei der Bestimmung von Fruchtsäften konnte eine abnorme Krümmung der Eichkurve beobachtet werden. Die diesbezüglichen Störfaktoren ließen sich durch den kombinierten Zusatz von LaCl_3 - CsCl (0,1 % La_2O_3 ; 0,5 % CsCl ; 0,36 % Salzsäure in der Meßlösung) eliminieren. Es ist bekannt, daß CsCl die Ionisationsstörungen beseitigt (4). Der große Cs^+ -Ueberschuß bewirkt, daß der Einfluß der leicht ionisierbaren Elemente auf das Ionisationsgleichgewicht $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e^-$ vernachlässigbar wird.

b) Die relativ bedeutende Blindabsorption von Wasser steigt mit abnehmendem Abstand Brenner-Strahlengang an.

c) Ein absolut sauberes Arbeiten ist bei der Na-Bestimmung Vorbedingung (sauberes Geschirr!).

— Bei Produkten mit *hohem Na-Gehalt* wird bei der weniger empfindlichen Wellenlänge von 330,2 nm mit nur 1 Brenngasdüse gearbeitet. Hier erstreckt sich der günstigste Meßbereich von 20—200 ppm Na.

3. 7. *Bestimmung von Mn in Trinkwasser*

3. 7. 1. *Geräteparameter*

Tabelle 14

Brennerhöhe (inches)	2,5
Luft (p.s.i.)	15
H_2 (p.s.i.)	4
Zeitkonstante	2
Wellenlänge (nm)	279,5
single pass	
Spaltbreite (mm)	0,1
Geschwindigkeit des Papiervorschubs (cm/min)	2,5

3. 7. 2. *Auswertung der Mn-Signale*

Die Auswertung der Mn-Signale bietet sowohl nach der Additions-
methode als auch nach der Eichkurvenmethode keine nennbaren Schwierigkeiten.

3.7.3. Zusammenstellung einiger Resultate

Tabelle 15

Trinkwasser und Mineralwasser	Mn in ppm	
	Doppelbestimmungen	Mittelwert
Wasser aus Persien	0,62 0,60	0,61
Wasser aus dem Längeney-Bad, Quelle I	0,46 0,46	0,46
Wasser aus dem Längeney-Bad, Quelle II	0,46 0,46	0,46
Wasser aus dem Längeney-Bad, Quelle III	0,40 0,40	0,40

3.7.4. Diskussion

— *Erfassungsgrenze*

im triple pass

0,03 ppm Mn

nach Anreicherung (im triple pass)

0,002 ppm Mn

— Bei Anwendung der Anreicherungs-methode gemäß 2.7. wird die Lösung analog zur Cu-Bestimmung auf einen pH-Bereich zwischen 6—7 gepuffert. Der extrahierte Mn-Komplex ist im vorliegenden Fall jedoch nicht stabil (5), daher sollte die Ausmessung der Lösung spätestens 30 Minuten nach der Extraktion erfolgen.

— *Günstigster Meßbereich* (im single pass): 0,5—8 ppm Mn.

— *Störungen*

Falls der Instabilität des Mn-Komplexes bei Anwendung der Anreicherungs-methode Rechnung getragen wird, erweist sich die Mn-Bestimmung als praktisch störungsfrei.

3.8. Bestimmung von Phosphor in Lebensmitteln

3.8.1. Methodik

Phosphat wird mit Ammoniummolybdat umgesetzt, die resultierende Phosphormolybdänsäure mit Isobutylazetat extrahiert und im Extrakt die Molybdänkonzentration mittels AAS bestimmt (6). Isobutylazetat trennt $H_3PO_4(MoO_3)_{12}$ selektiv von $H_4SiO_4(MoO_3)_{12}$ ab.

3.8.2. Veraschungsdauer und Veraschungstemperatur

Veraschungsdauer: 3—5 Stunden (je nach Art des Lebensmittels)

Veraschungstemperatur: 500—600 ° C (je nach Art des Lebensmittels)

3. 8. 3. Herstellung der Meßlösung

Die Asche wird (je nach Löslichkeit der Asche) in 3—5 ml 18%iger Salzsäure gelöst und diese Lösung während 20 Minuten mit 2 ml 10%iger $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ stengelassen. Der resultierende Komplex wird anschließend während 1 Minute mit 10 ml wassergesättigtem Isobutylazetat extrahiert und gegen eine Blindlösung von wassergesättigtem Isobutylazetat ausgemessen.

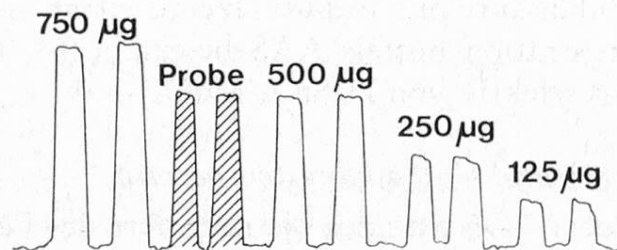
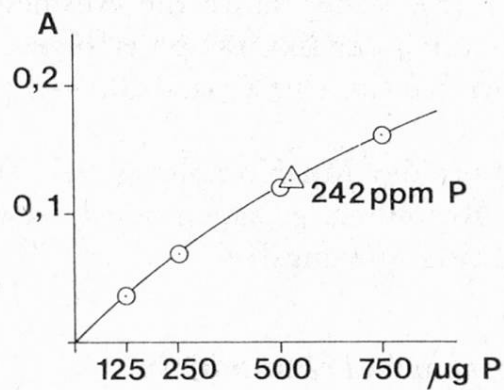
3. 8. 4. Geräteparameter

Tabelle 16

Brennerhöhe (inches)	2,75
Luft (p.s.i.)	10
H ₂ (p.s.i.)	1
Zeitkonstante	8
Wellenlänge (nm)	313,3
single pass	
Spaltbreite (mm)	0,15
Papiervorschub (cm/min)	2,5

3. 8. 5. Auswertung der Mo-Signale

Wie aus Figur 9 ersichtlich ist, bildet Mo eine relativ stark gekrümmte Eichkurve. Demzufolge kann die Additionsmethode nicht zur Anwen-



Figur 9. P-Bestimmung nach der Eichkurvenmethode

dung gelangen. Die Auswertung aufgrund der Eichkurvenmethode hingegen ergibt einwandfreie Resultate.

3. 8. 6. Zusammenstellung einiger Resultate

In Tabelle 17 haben wir ein paar unserer Resultate — sowohl nach der Methode der AAS als auch nach der kolorimetrischen Bestimmungsmethode als Phosphormolybdänblau (7) ermittelt — zusammengestellt.

Tabelle 17

	P-Gehalt in ppm (AAS)		P-Gehalt in ppm (kolorimetrisch)	
	Doppelbestimmungen	Mittelwert	Doppelbestimmungen	Mittelwert
Orangensaftkonzentrat I	139 136	137	138 143	140
Orangensaftkonzentrat II	129 129	129	122 128	125
Mandarinensaftkonzentrat	513 513	513	511 520	516
Frühstücksgetränk	2020 1980	2000	2020 2040	2030

3. 8. 7. Diskussion

- Erfassungsgrenze
im single pass: 125 µg P/10 ml Extrakt.
- Günstigster Meßbereich (im single pass):
250—1000 µg P/10 ml Extrakt.
- Ein Vergleich der Methoden AAS und Kolorimetrie ergibt bei der Phosphatbestimmung folgendes Bild: Bezüglich der Genauigkeit sind beide Methoden als einander ebenbürtig zu bezeichnen, bezüglich Einfachheit ist jedoch die kolorimetrische Phosphatbestimmungsmethode vorzuziehen.

3. 9. Bestimmung von Cd in Lebensmitteln

3. 9. 1. Veraschungsdauer und Veraschungstemperatur

Veraschungsdauer: 3—5 Stunden (je nach Art des Lebensmittels)

Veraschungstemperatur: 450—550 ° C (je nach Art des Lebensmittels)

3. 9. 2. Geräteparameter

Tabelle 18

Brennerhöhe (inches)	3
Luft (p.s.i.)	25
H ₂ (p.s.i.)	4
Zeitkonstante je nach Problemstellung	
Wellenlänge (nm)	228,8
single pass	
Spaltbreite (mm)	0,1
Papiervorschub (cm/min)	2,5

3. 9. 3. Auswertung der Cd-Signale

Die Auswertung der Cd-Signale erfolgt vorzugsweise nach der Methode der Standardzusätze (vgl. 2. 5.).

3. 9. 4. Zusammenstellung einiger Resultate

Tabelle 19

Produkt	ppm Cd	
	Doppelbestimmungen	Mittelwert
Streuwürze	4,4	4,4
	4,3	
Würzmischung	4,3	4,3
	4,2	
Hefeextrakt	1,3	1,3
	1,3	

3. 9. 5. Diskussion

— Erfassungsgrenze

triple pass 0,005 ppm Cd

— Drängt sich eine Anreicherung auf, dann wird analog zu 3. 1. 5. (Fe) vorgegangen.*

— Günstigster Meßbereich (im single pass): 0,1—1,2 ppm Cd.

3. 10. Bestimmung von Cd in Geschirren

3. 10. 1. Herstellung der Meßlösung

Gemäß. Art. 453 LMV wird das auf eine Cd-Abgabe hin zu prüfende Geschirr oder bemalte Glas während 24 Stunden bei Zimmertemperatur

* Bei Lebensmitteln mit hohem Salzgehalt tritt ein «light-scattering-effect» auf. Durch Anwendung der Anreicherungsmethode kann er eliminiert werden.

in 4%ige Essigsäure eingetaucht, anschließend der Cd-Gehalt der Essigsäurelösung bestimmt und auf die Cd-Abgabe pro dm² Geschirroberfläche umgerechnet. Währenddem bei Eßgeschirren normalerweise die Cd-Lässigkeit der Innenseite bestimmt wird, beschränkt man sich bei Trinkgläsern auf die Berücksichtigung eines 2 cm breiten äußeren Lippenrandes.

3. 10. 2. Geräteparameter

vgl. Tabelle 18 (3. 9. 2.)

3. 10. 3. Auswertung der Cd-Signale

Die Auswertung wird vorzugsweise nach der Additionsmethode vorgenommen (vgl. 2. 5).

3. 10. 4. Zusammenstellung einiger Resultate

Tabelle 20

Probe	Cd-Lässigkeit
Keramischale a	< 0,6 µg/dm ²
Keramischale b	< 0,6 µg/dm ²
Fondue-Kasserole a	1,6 µg/dm ²
Fondue-Kasserole b	1,7 µg/dm ²
Teflonpfanne	1,9 mg/dm ²
Trinkglas	4,0 mg/dm ²

3. 10. 5. Diskussion

— *Erfassungsgrenze:* vgl. 3. 9. 5.

— *Störungen*

Testversuche haben ergeben, daß bei der Messung gegen eine Blindlösung von reiner 4%iger Essigsäure mit keinen merklichen Störeffekten zu rechnen ist, demach sogar auf die LaCl₃-Zugabe zu Meß- und Blindlösung verzichtet werden kann.

— Nach unseren bis jetzt vorliegenden Resultaten ist die Cd-Abgabe von Geschirrglasuren und Geschirrfarben gering. Interessant mag vor allem die Feststellung sein, daß nach 24stündiger Essigsäureextraktion rund 90 % des löslichen Cadmiums aus dem Geschirr entfernt sind. So gibt z. B. eine Teflonpfanne während den ersten 24 Stunden 1,9 mg

Cd/dm² an die Essigsäure ab, während weiteren 24 Stunden jedoch nur noch 0,09 mg Cd/dm².

3. 11. Bestimmung von Pb in Geschirr

3. 11. 1. Herstellung der Meßlösung

vgl. 3. 10. 1.

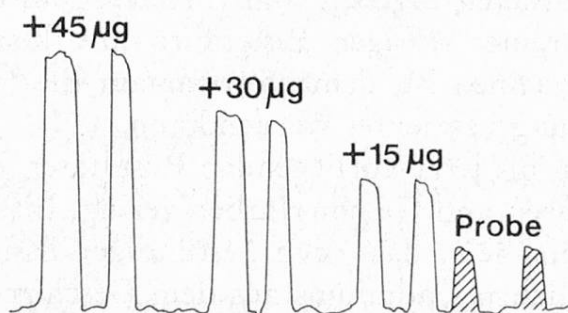
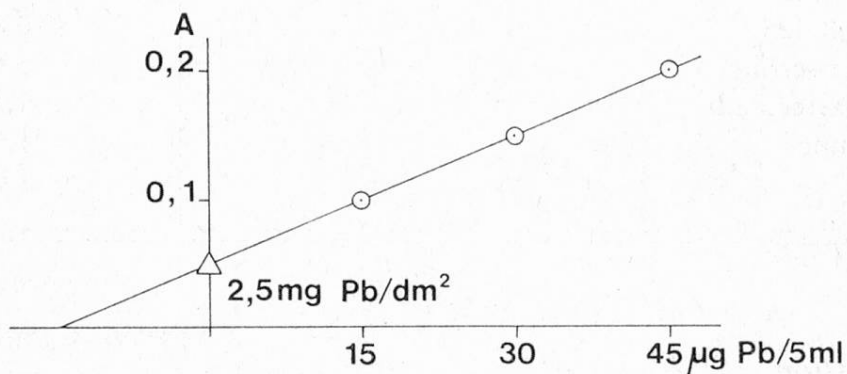
3. 11. 2. Geräteparameter

Tabelle 21

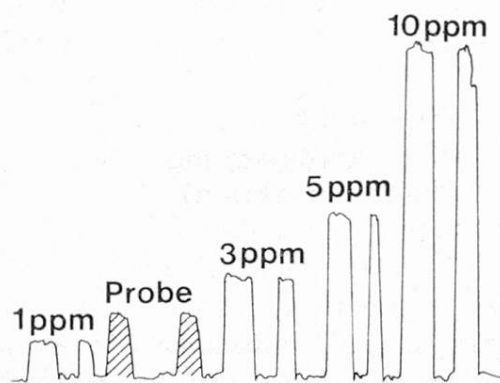
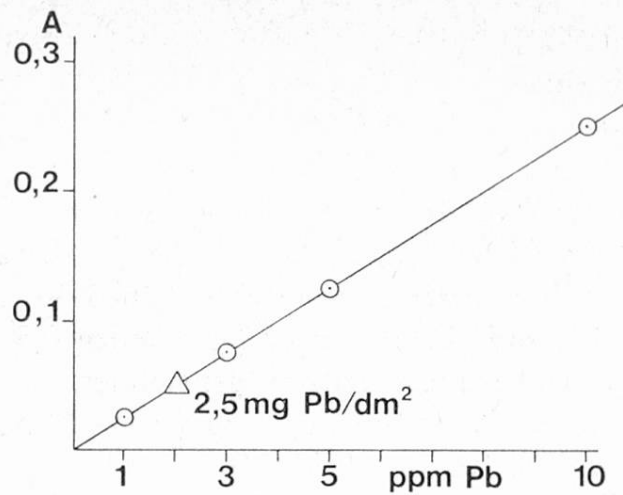
Brennerhöhe (inches)	2,75
Luft (p.s.i.)	15
H ₂ (p.s.i.)	4
Zeitkonstante	2
Wellenlänge (nm)	283,3
single pass	
Spaltbreite (mm)	0,15
Geschwindigkeit des Papiervorschubs (cm/min)	2,5

3. 11. 3. Auswertung der Pb-Signale

Die Auswertung kann wahlweise nach der Additions- oder Eichkurvenmethode vorgenommen werden (vgl. Figuren 10 und 11).



Figur 10. Pb-Bestimmung nach der Additionsmethode



Figur 11. Pb-Bestimmung nach der Eichkurvenmethode

3. 11. 4. Zusammenstellung einiger Resultate

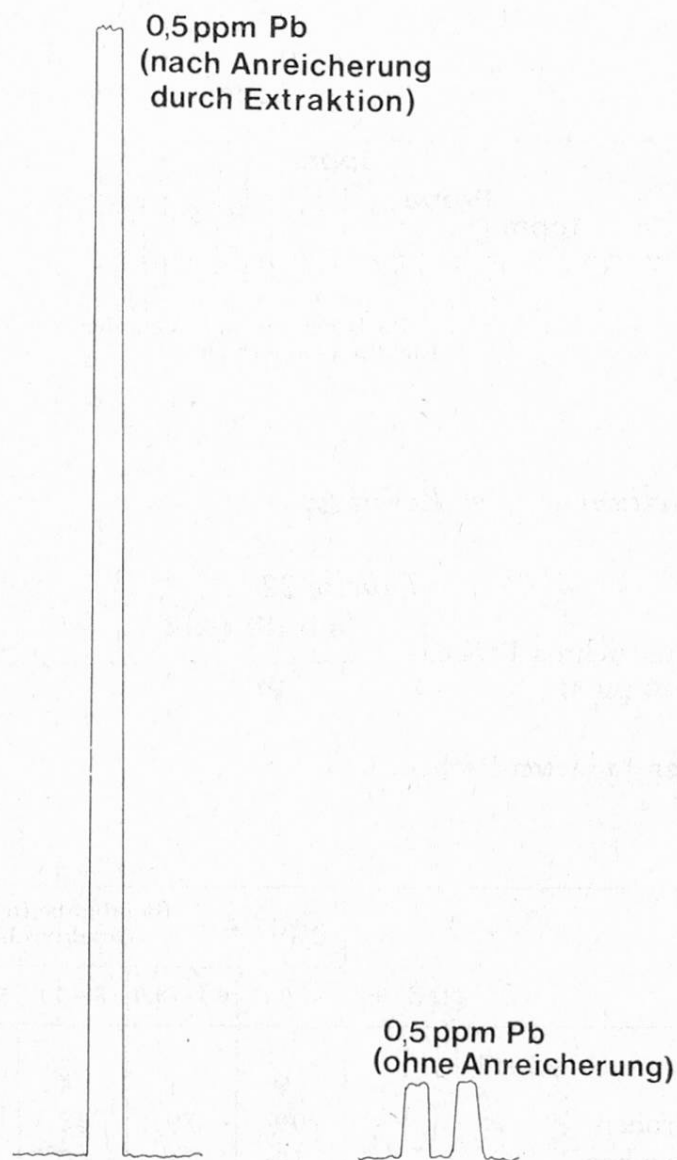
Tabelle 22

Zahl der untersuchten Proben:	— Gläser	37
	— Keramik	223
	— Porzellan	20
Zahl der beanstandeten Proben:	— Gläser	27
	— Keramik	43
	— Porzellan	0

	Bleiabgabe in mg Pb/dm ² Geschirroberfläche					
	< 0,1	0,1—3,0	3—10	10—20	20—100	> 100
Zahl der Gläser	9	1	4	12	7	4
Zahl der Keramikproben	99	79	30	11	4	0
Zahl der Porzellanproben	19	1	0	0	0	0

3. 11. 5. Diskussion

- *Erfassungsgrenze*
im triple pass 0,1 ppm Pb
nach Anreicherung (im triple pass) 0,01 ppm Pb
- Bei *Anwendung der Anreicherungs-methode* mittels Na-Diaethyldithio-carbamat gemäß 2.7. wird die Essigsäurelösung analog zur Cu-Bestimmung auf einen pH-Bereich zwischen 6—7 gepuffert.
Auf Figur 12 sind die Bestimmungen einer 0,5 ppm Pb-Lösung mit und ohne Anreicherungsschritt aufgezeichnet.
- *Günstigster Meßbereich* (im single pass): 1—20 ppm Pb.
- *Störungen*: vgl. 3. 10. 5.
- Der ADI-Wert für Pb beträgt 10 bis max. 50 μg Pb/Mensch/Tag. Es darf angenommen werden, daß rund 10 % des mit der Nahrung auf-



Figur 12. Pb-Bestimmung

genommenen Bleis resorbiert werden. Einige der untersuchten Geschirrproben geben nun jedoch Pb-Mengen ab, die wesentlich über dem ADI-Wert liegen. Es wird demnach unumgänglich sein, die in Art. 453 LMV genannte Toleranzgrenze von 3 mg Pb/dm² wesentlich abzusenken, vor allem deshalb, weil es heute herstellungstechnisch mehr und mehr möglich ist, bleifreie Geschirrfarben und Geschirrglasuren zu benützen oder die Fabrikationsbedingungen dergestalt zu steuern, daß die Pb-Lässigkeit praktisch unbedeutend wird.

Zusammenfassung

Es werden praxisgerechte Methoden zur Metallbestimmung in Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen mit der herkömmlichen Atomabsorptions-Spektrophotometrie mit Flamme beschrieben. Besonders berücksichtigt werden die Aufarbeitung, die Geräteparameter sowie 2 mögliche Meßmethoden, welche auch für andere AAS-Gerätetypen sinngemäß übernommen werden können.

Résumé

L'auteur décrit des méthodes utilisables dans la pratique pour la détermination des métaux dans les denrées alimentaires et les objets usuels. Il s'agit de la méthode classique qui se sert de la spectrophotométrie à absorption atomique (avec flamme). L'accent est mis spécialement sur la préparation de l'échantillon, les paramètres de l'appareil ainsi que sur deux méthodes de mesure possibles qui peuvent également être appliquées à d'autres types de spectrophotomètres à absorption atomique.

Literatur

1. Kaiser H., Specker H.: *Z. Analyt. Chem.* **149**, 46 (1956).
2. Nix J., Goodwin T.: *Atomic Absorption Newsletter* **9**, 119 (1970).
3. Rubeska J., Moldan B.: *Atomic Absorption Spectrophotometry*, 119, London, Iliffe Books Ltd., 1969.
4. Slawin W.: *Atomic Absorption Spectroscopy*, 163, New York, London, Sydney, Interscience Publishers, 1958.
5. Yanagisawa M., Suzuki M., Takenchi T.: *Analyt. Chim. Acta* **43**, 500 (1968).
6. Ramakrishna T. V., Robinson J. W., West P. W.: *Analyt. Chim. Acta* **45**, 43 (1969).
7. Schormüller J.: *Handbuch der Lebensmittelchemie II/2*, 71, Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag, 1967.