

**Untersuchungen
zur
Bestimmung von Spurenelementen
in Nahrungsmitteln**

INAUGURALDISSERTATION

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt

der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der:

Universität Basel

von

Helmuth Matt

aus Schaan [Liechtenstein]

V8C - DRUCKEREI

BASEL

1976

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1	Einleitung	j
---	------------	---

Theoretischer Teil

2	Aufbereitung von pflanzlichem Material	23
2.1	Probenbereitstellung	24
2.1.1	Probenahme	25
2.1.2	Probenaufbereitung	26
2.2	Veraschung von pflanzlichem Material	27
2.2.1	Geräte	28
2.2.2	Trockene Veraschung	30
2.2.2.1	Veraschungsapparaturen für die trockene Veraschung	31
2.2.2.2	Durchführung der trockenen Veraschung	34
2.2.2.3	Elementverluste bei der trockenen Veraschung	35
2.2.3	Nasse Veraschung	40
2.2.3.1	Bekannte Oxidationsmittel in der Nassveraschungstechnik	41
2.3	Neue Veraschungsmethoden	43
2.3.1	VDrversuche zur Veraschung mit diversen Oxidationsmitteln	43
2.3.1.1	Ammonium-Cer-(IV)-Nitrat	43
2.3.1.2	SO-proz. Perchlorsäure	44
2.3.1.3	Königswasser	44
2.3.1.4	Trifluoressig-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure	45

2.3.1.5	Jod und 100-proz. Salpetersäure	45
2.3.2	Vorveraschung - Spaltung der Cellulose	45
2,2.2.1	Propanol als Reaktions beschleunig	46
Z.3.^2	Propanal als Antischaummittel	48
2.3.3	Hauptversschung	49
2.3.3.1	Ammoniumperoxodisulfat und 50-proz. bzw. 100-proz. Salpetersäure	49
2.3.3.2	perjodsäure und 60-proz. Salpetersäure	50
2.3.2.3	Perjodsäure und 100-proz. Salpetersäure	51
2.3.2.4	100-proz. Salpetersäure und 30-proz. Wasserstoffperoxid	51
2.3.2.5	100-proz, Salpetersäure	52
2.4	Diskussion der verschiedenen Veraschungsmethoden	52
2.5	Veraschungsapparaturen	53
2.5.1	In der Literatur beschriebene Veraschungsapparaturen	53
2.5.1.1	Tiegel	53
2.5.1.2	Kjeldahl-Apparaturen	54
2.5.1.3	"Vapour phase Oxidation" und "liquid fire reaction" •	54
2.5.1.4	Autoklaven-Systeme	55
2.5.1.5	Infrarotstrahler	55
2.5.2	Eigene Veraschungsapparatur	57
2.5	Diskussion der eigenen Veraschungsapparatur	61
3	Vorbehandlung der Aschelösungen	62
3.1	Probenvorbereitung- Verdünnen der Veraschungsproben	62

3.2	Proben Vorbereitung --Verdünnen der Veraschungs- proben	62
3.2.1	Literaturwerte von Phosphat- und Silikatkonzen- trationen in Nahrungsmitteln	63
3.2.2	Eigene Phosphatbestimmung in Erbsen	64
3.3	Verhinderung der Ausfällung schwerlöslicher Verbindungen in der Aschelösung	66
4	Bestimmung dBr Spurenelemente mittels Atom- absorptionsspektrometrie	66
4.1	Prinzip der Atomabsorptionsspektrometrie	67
4.2	Wichtige Faktoren bei der Atomabsorptions- spektrometrie	66
4.2.1	Hohlkathodenlampe	68
4.2.2	Aerosol und Mischkammer	69
4.2.3	Brenner und Brenngas	70 •
4.2.4	Flammenuntergrund	72
4.2.5	Flammenprofil	73
4.2.6	Atomabsorption in der Flamme resp. Graphitfen	74
4.3	Empfindlichkeit der Atomabsorptionsspektrometrie	75
4.4	Eichkurven - lineare Konzentrationsbereiche	78
4.5	Absorptions- und Emissionsmessung - Bestimmung von Kalium und Natrium	61
4.6	Bestimmung der Elemente Chrom, Eisen, Mangan und Nickel mittels Atomabsorption	83
4.7	Bestimmung von Calcium mittels Atomabsorptions- spektrometrie	65
4.7.1	Calciumbestimmung in Luft/Acetylen	86

4.7.1.1	Literaturverfahren zur störungsfreien Calciumbestimmung in Luft/Acetylen	86
4.7.1.2	Eigene Untersuchungen der Störeffekte von Phosphat und Silikat bei der Calciumbestimmung mittels Luft/Acetylen	87
4.7.2	Calciumbestimmung in Lachgas/Acetylen	91
4.7.2.1	Literaturverfahren zur störungsfreien Calciumbestimmung in Lachgas/Acetylen	91
4.7.2.2	Eigene Versuche zur Störungseliminierung von Phosphat und Silikat in der Lachgas/Acetylen-Flamme	94
4.7.3	Einfluss verschiedener Säuren und Basen auf die atomabsorptionsspektrometrische Calciumbestimmung	97
4.8	Bestimmung von Magnesium mittels Atomabsorption	100
4.8.1	In der Literatur beschriebene Einflüsse von Phosphat und Silikat auf die atomabsorptionsspektrometrische Magnesiumbestimmung	100
4.8.2	Eigene Untersuchungen von Silikat- und Phosphatstöreffekten bei der Bestimmung von Magnesium mittels Luft/Acetylen und Lachgas/Acetylen	101
5	Andere Methoden zur Bestimmung von Spurenelementen	102
5.1	Bestimmung der Spurenelemente mittels Polarographie	102
5.2	Neutronenaktivierungsanalyse	105
5.3	Vergleichende Diskussion der drei verwendeten Verfahren	106
6	Mittels Atomabsorption bestimmte Spurengehalte in Erbsen – ein Anwendungsbeispiel	107

EXPERIMENTELLER TEIL

7	Aufbereitung von pflanzlichem Material und Probenbereitstellung	112
7.1	Probenahme	112
7.2	Trockene Veraschung	113
7.3	Nasse Veraschung	114
7.3.1	Vorveraschung	114
7.3.1.1	Trifluoressig-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff- sMure und Jod + 100-proz. Salpetersäure	114
7.3.1.2	n-Propanol und IOO-firoz. Salpetersäure	114
7.3.2	Hsuptverrschung — Vorversuche	115
7.3.2.1	Amm _o niun-Cer(IV)-Nitrat	115
7.3.2.2	60-proz. Perchlorsäure	116
7.3.2.3	Königswasser	116
7.3.3	Hauptveraschung - neue Verfahren	117
7.3.3.1	Ammoniumperoxodisulfat und 60-proz. bzw. 100-praz. Salpetersäure	117
7.3.3.2	pBrjadsäure und 60-proz. Salpetersäure	118
7.3.3.3	100-proz. Salpetersäure und 30-proz. Wasserstoffperoxid	119
7.3.3.4	100-proz. Salpetersäure	120
7.3.1	Verwendete Reagenzien	120
7.4	Probenbereitstellung - Verhinderung der Aus- fällung schwerlöslicher Silikat- und Phosphat- verbindungen	121
7.4.1	Herstellung von EDTA (NH ₄ -Salz)	121

6	Kolorimetrische Bestimmung von Phosphat	• . . .	121
9	Bestimmung der Spurenelemente mittels Atomabsorptionsspektrometrie		122
5.1	Verwendete Messanordnung		122
9.2	Apparateeinstellung		123
9.3	Reproduzierbarkeit der Messresultate am Beispiel der Calciumbestimmung		124
S.-	Eichreihe		125
9.5	Eliminierung von Phosphat- und Silikatstörereffekten bei der Calciumbestimmung in der Luft/Acetylen-Flamme		130
9.5	Eliminierung von Phosphat- und Silikatstörereffekten bei der Calciumbestimmung in der Leuchtgas/Acetylen-Flamme		131
9.7	Einfluss der pH-Änderung bei der Verwendung von EDTA (NH ₄ -Salz) zur Eliminierung der Phosphatstörungen bei der Calciumbestimmung		132
9.8	Einfluss verschiedener Säuren und Basen auf die atomabsorptionsspektrometrische Calciumbestimmung		132
10	Referenzmethoden zur Spurenelementbestimmung		133
10.1	Bestimmung von Kupfer und Zink mittels Polarographie	•	133
10.1.1	Apparatur	.	133
10.1.2	Wechselstrompolarographie		133
10.1.2.1	Zerstörung von EDTA (NH ₄ -Salz) in den Analysenlösungen	• - -	134
10.1.2.2	Grundelektrolyte	,	134.

10.1.3	Inverspolarographie	136
IC.1.3.1	Kupfer-(II)- und Zink-(II)-Standardlösungen	136
10.1.3.2	Arbeitsvorschrift für Messungen in 2 M NH ₄ sc/AcOH	136
IC.1.3.3	Arbeitsvorschrift für Messungen in 3 M M-L/NH ₄ Cl	137
	o 4	
10.2	Bestimmung von Natrium mittels Neutronen- aktivierung	139
10.2.1	Vorversuche	139
10.2.1.1	Natriumbestimmung mittels Eichreihe	139
10.2.1.2	Natriumbestimmung mittels Standardaddition	139
IG.2.2	Hauptversuche	140
ID.2.2.1	Bestimmung von Natrium in Erbsen + Aufguss in Polyäthylensubstanztuben nach der Standard-Additionsmethode	140
ID.2.2.2	Bestimmung von Natrium in Erbsen + Aufguss in Polyäthylensubstanztuben mittels Eichreihe	144
	Zusammenfassung	146
	Literaturverzeichnis	148
	Lebenslauf	153