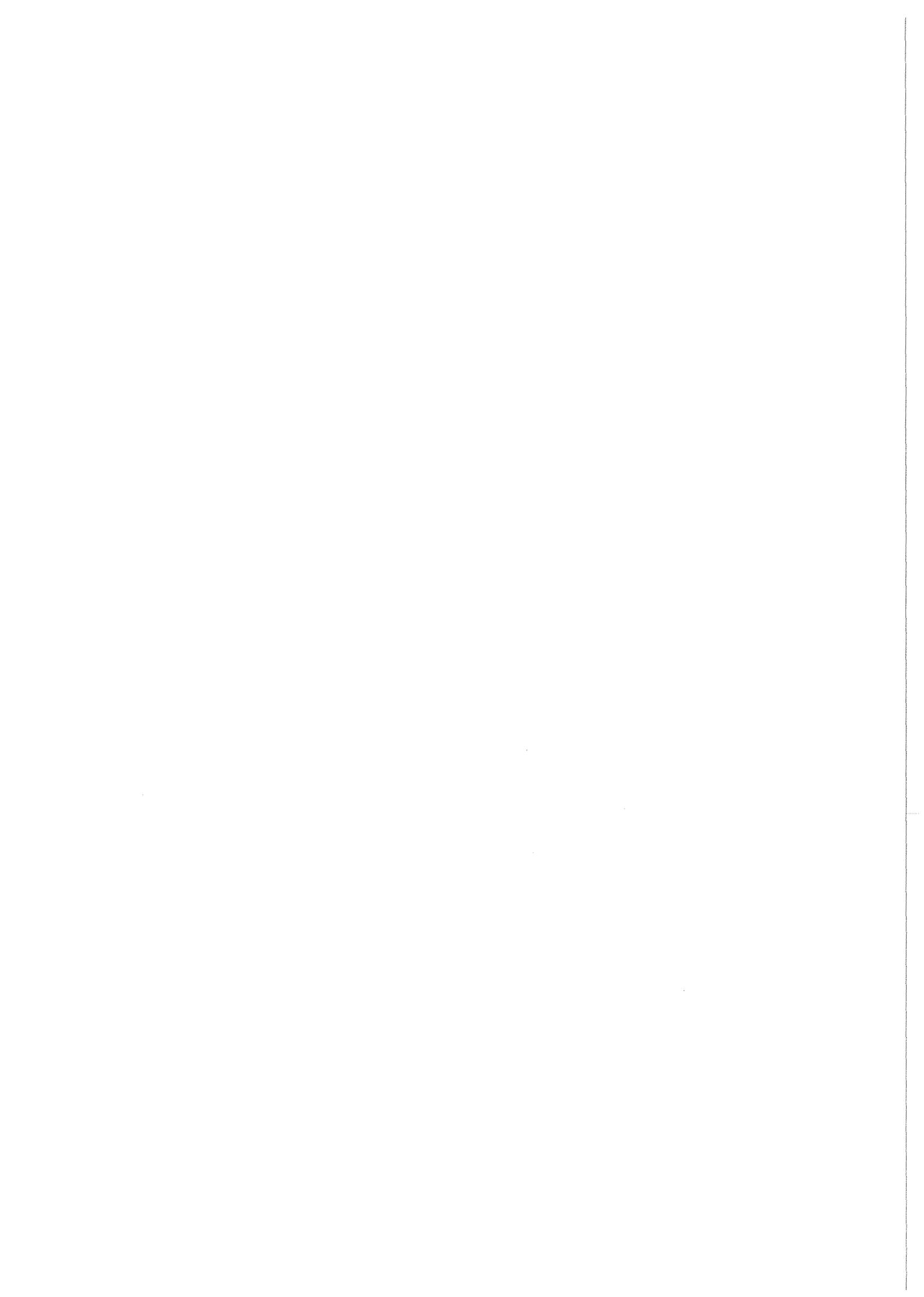


**KfK 4517
Mai 1989**

Der Transfer von stabilem Iod über den Weide – Kuh – Milch – Pfad

**C. Neck
Hauptabteilung Sicherheit**

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Hauptabteilung Sicherheit

KfK 4517

Der Transfer von stabilem Iod
über den
Weide - Kuh - Milch - Pfad

Claudia Neck

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

The transfer of iodine-127 from fodder to cow's milk

Summary:

The transfer factor of iodine from fodder to cow's milk was estimated by means of measuring the concentration of iodine-127 in samples of fodder and milk.

The method of determination developed includes the following steps:

1. Sample preparation

Freeze-drying, homogenization, preparation of pellets

2. Combustion of the organic material in an "oxygen combustion bomb" and absorption of the liberated iodine in Na_2CO_3 -solution.

3. Inversvoltage determination of iodide in the Na_2CO_3 -solution.

All analyses were carried out with the addition of I-123 as radioactive tracer for the chemical yield.

The reliability of the analytical method has been verified by means of reference material. The results were satisfying.

From May until November 1987 fodder samples and milk samples were investigated. The transfer factor, calculated from the results of these determinations is, assuming a medium daily fodder reception of 55 kg/d:

$$1.25 \times 10^{-2} \pm 1.2 \times 10^{-2} \text{ d/L.}$$

Assuming a daily fodder reception of 65 kg/d the transfer factor is:

$$1.1 \times 10^{-2} \pm 1.0 \times 10^{-2} \text{ d/L.}$$

The large error is caused by the wide variation of the iodine content of fodder and milk during the green fodder period. The error due to the standard deviation of the analytical procedure is only 40%.

Zusammenfassung:

Der Transferfaktor für Iod vom Futter in die Kuhmilch wurde anhand von Konzentrationsbestimmungen von stabilem Iod-127 in Futter- und Milchproben berechnet.

Die dazu erarbeitete Analysenmethode umfaßt folgende Schritte:

1. Probenvorbereitung

Gefriertrocknung, Homogenisierung, Pelletherstellung.

2. Verbrennung des organischen Materials in einer "Sauerstoff-Überdruckbombe" und Absorption des freigesetzten Iods in Na_2CO_3 -Lösung.

3. Inversvoltammetrische Iodidbestimmung in der Absorptionslösung.

Alle Analysen wurden unter Zusatz von I-123 als Ausbeutetracer durchgeführt.

Die Zuverlässigkeit der Analysenmethode wurde anhand von Referenzmaterial überprüft. Die Methode lieferte zufriedenstellende Ergebnisse.

Von Mai bis November 1987 wurden Milch- und Futterproben auf ihren Iodgehalt untersucht. Der aus diesen Daten errechnete Transferfaktor beträgt unter der Annahme einer durchschnittlichen täglichen Futteraufnahme von 55 kg/d: $1,25 \times 10^{-2} \pm 1,2 \times 10^{-2}$ d/L, mit einer täglichen Futteraufnahme von 65 kg/d ergibt sich: $1,1 \times 10^{-2} \pm 1,0 \times 10^{-2}$ d/L. Der große Fehler von 100% berechnet sich aus der Schwankungsbreite des Iodgehalts der Futter- und Milchproben während der Grünfutterperiode. Der aufgrund der Standardabweichung des Analysenverfahrens berechnete Fehler beträgt 40%.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung	1
1.1. Iod in der Nahrung	1
1.2. Der Luft-Weide-Kuh-Milch-Pfad	2
1.3. Der Transferfaktor Futter-Milch	4
2. Veraschungsmethoden	6
2.1. Allgemeines	6
2.1.1. Nassaufschluß	7
2.1.2. Verbrennung im offenen System	7
2.1.3. Verbrennung im geschlossenen System	8
2.2. Getestete Veraschungsmethoden	10
2.2.1. Veraschung im Muffelofen	11
2.2.2. Verbrennung in der Sauerstoff-Überdruckbombe	16
2.2.2.1. Optimierung des Sauerstoffdruckes	17
2.2.2.2. Absorption des Iods	17
2.2.2.3. Anwendung der Methode auf 10g organisches Material	21
3. Analytische Verfahren zur Iodbestimmung	25
3.1. Allgemeiner Überblick	25
3.2. Hochdruckflüssigchromatographie	26
3.3. Polarographie	30
3.3.1. Prinzip	30
3.3.2. Die Bestimmung von Iodat	33
3.3.2.1. Bestimmung in Standardlösungen	33
3.3.2.2. Anwendung auf Milch- und Futterproben	36
3.4. Inversvoltammetrie	39
3.4.1. Prinzip	39

3.4.2.	Die Bestimmung von Iodid	41
3.4.2.1.	Einfluß von Kationen	42
3.4.2.2.	Komplexierung von Kupfer	43
3.4.2.3.	Komplexierung von überschüssigem Titriplex IV	44
3.4.2.4.	Entfernung von Eisenionen aus der Analysen- lösung	45
3.4.2.5.	Einfluß von Anionen	48
3.4.2.6.	Erstellen von Eichkurven	50
3.4.3.	Iodbestimmung in Referenzmaterial	55
4.	Iodbestimmung in Milch- und Futterproben	56
4.1.	Probenahme	56
4.2.	Gefriertrocknung und Homogenisieren	57
4.3.	Herstellen von Pellets	57
4.4.	Verbrennung	58
4.5.	Messung der Iodausbeute	59
4.6.	Inversvoltammetrische Iodidbestimmung	60
4.7.	Fehlerbetrachtung	66
5.	Berechnung des Transferfaktors Futter-Milch	68
6.	Zusammenfassung	73
7.	Literaturverzeichnis	75
8.	Anhang	78

1. Einführung

1.1. Iod in der Nahrung

Kenntnisse über die Konzentrationen des Spurenelements Iod in der Umwelt, speziell in der Nahrungskette, sind von großer Bedeutung, denn Iod ist für die körpereigene Schilddrüsenhormonsynthese unersetzlich. Die Schilddrüsenhormone kontrollieren den Energiestoffwechsel, sie beeinflussen das Gewebewachstum, die Aktivität der endokrinen Drüsen und den Kreislauf. Mit der Nahrung aufgenommenes Iod wird nahezu vollständig vom Verdauungstrakt aufgenommen und in die Schilddrüse transportiert. Dort findet die Hormonsynthese statt [64].

Die von der Weltgesundheitsorganisation empfohlene Iodaufnahme beträgt zwischen 150 und 200 μg Iod pro Tag. Eine Mangelversorgung führt zu Schilddrüsenerkrankungen wie z.B. Kropfbildung, in extremen Fällen zu Kretinismus.

Die wichtigsten Iodquellen für den Menschen sind Seefisch und Milch. Aufgrund der durchschnittlichen Verzehrgewohnheiten läßt sich abschätzen, daß in Binnenregionen wie etwa in Süddeutschland die Milch den größten Beitrag zur Iodversorgung der Bevölkerung leistet [44,67].

Unter diesem Aspekt besteht schon lange ein Interesse an zuverlässigen Meßwerten von Iodgehalten in Nahrungsmitteln, vor allem in Milch. In den letzten Jahren trat ein weiterer Gesichtspunkt in den Vordergrund:

Der Verzehr von möglicherweise mit Radioiod belasteter Milch kann einen wichtigen Beitrag zur Strahlenexposition der Schilddrüse des Menschen über die Emissionen von I-131 aus Kernkraftwerken bzw. von I-129 aus Wiederaufarbeitungsanlagen darstellen. Eine Abschätzung der möglichen Schilddrüsendosis durch Radioiod der Bevölkerung in der Umgebung einer kerntechnischen Anlage erfordert quantitative Kenntnisse über

den Transport von Iod im Verlauf des ökologischen Pfades:
Luft - Weide - Kuh - Milch - Mensch.

Bei Kenntnis der Konzentrationsverhältnisse an stabilem I-127 lassen sich Rückschlüsse auf das radioökologische Verhalten aller Iodisotope ziehen. Ziel dieser Arbeit ist es, anhand von Iod-127-Konzentrationsbestimmungen einen wichtigen Teil des Luft-Weide-Kuh-Milch-Pfades, den "Transferfaktor für Iod vom Futter in die Milch", näher zu untersuchen.

Dazu war es erforderlich, eine für diese spezielle Problemstellung geeignete Analysenmethode für Iod zu erarbeiten.

Diese Methode mußte folgenden Forderungen genügen:

1. Niedrige Nachweisgrenze (ppb-, höchstens ppm-Bereich) bei kleinem Analysenfehler
2. Möglichst geringer Zeitaufwand, da eine sehr große Zahl an Proben zu erwarten war
3. Möglichst geringer technisch-apparativer Aufwand

1.2. Der Luft-Weide-Kuh-Milch-Pfad

Mit der Abluft kerntechnischer Anlagen gegebenenfalls emittiertes Radioiod erreicht den Menschen über den Luft-Weide-Kuh-Milch-Pfad. Dieser umfaßt mehrere Einzelvorgänge, die wichtigsten sind:

- Ablagerung von Iod aus der Luft auf Weidebewuchspflanzen
Die Ablagerungsgeschwindigkeit v_a wurde definiert als:

$$v_a (\text{cm/s}) = \frac{\text{abgelagerte Menge pro cm}^2 \text{ und s (Pflanzen)}}{\text{Konzentration pro cm}^3 \text{ (Luft)}}$$

Sie wird im wesentlichen durch zwei Faktoren beeinflusst:

- a. die chemische Form des abgelagerten Iods [13].
- b. die Luftfeuchtigkeit [5].

Die Ablagerungsgeschwindigkeit beträgt für

I_2 : zwischen 0,11 und 2,8 cm/s [5,20]

CH_3I : zwischen $8,6 \times 10^{-5}$ und $2,5 \times 10^{-4}$ cm/s [13].

- Auswaschung bzw. Verflüchtigung von auf Pflanzen abgelagertem Iod

Die biologische Halbwertszeit T_{biol} von Iod auf Pflanzen beträgt etwa 14 Tage. Sie läßt sich z.B. aus der meßbaren, effektiven Halbwertszeit (T_{eff}) des radioaktiven Iodisotops I-131 auf Pflanzen berechnen.

Es gilt:

$$T_{biol} = \frac{T_{eff} \cdot T_{phys}}{(T_{phys} - T_{eff})} \quad \text{mit } \begin{array}{l} T_{phys}(I-131) = 8 \text{ d} \\ T_{eff}(I-131) = 4,5 \text{ d} \end{array} \quad [13]$$

- Iodaufnahme durch die Kuh über Grünfutter und Sekretion des aufgenommenen Iods in die Milch

Die Iodaufnahme über Trinkwasser ist im Vergleich zur Iodaufnahme über Futter von untergeordneter Bedeutung: durchschnittlicher Iodgehalt von Trinkwasser:

$$c_w = 6 \mu\text{g/L} \quad [66]$$

täglicher Wasserkonsum des Rindviehs: $L = 75 \text{ L/d}$ [1]

Iodaufnahme durch Trinkwasser: $A_w = c_w \cdot L = 450 \mu\text{g/d}$;

im Vergleich dazu:

durchschnittlicher Iodgehalt von Weidefutter:

$$c_F = 90 \mu\text{g/kg},$$

tägliche Aufnahme von Weidefutter für Rindvieh:

$$I = 55 \text{ kg/d} \quad [1]$$

Iodaufnahme durch Weidefutter: $A_F = c_F \cdot I = 4950 \mu\text{g/d}$,

Trinkwasser trägt also nur zu etwa 10% zur grob abgeschätzten gesamten, täglichen Iodaufnahme von 5,4 mg/d bei.

1.3. Der Transferfaktor Futter - Milch

Der Begriff "Transferfaktor Futter-Milch" dient zur quantitativen Beschreibung der Iodaufnahme und der anschließenden Sekretion in die Milch. Er wird definiert als:

$$T = \frac{C_M}{C_F \cdot I}$$

mit C_M : Konzentration in der Milch in $\mu\text{g/L}$
 C_F : Konzentration in Futter in $\mu\text{g/kg}$
(Frischgewicht)
 I : durchschnittliche tägliche Futteraufnahme = 55 kg/d (Frischgewicht) [1]

Er hat daher die formale Einheit: d/L.

Der Transferfaktor Futter - Milch läßt sich z.B. nach künstlicher Kontamination von Viehweiden durch emittiertes I-131 [21,52], nach Fallout-Kontamination von Viehweiden [23] oder nach Fütterung von Radioiod [11,16,27,41] und anschließender Messung der Iodaktivität in Milch bestimmen.

Diese Bestimmungen sind jedoch mit der Unsicherheit belastet, daß nicht bekannt ist, ob das Traceriod bzw. das auf den Pflanzen abgelagerte Fallout-Iod in der gleichen chemischen Form vorliegt wie das über lange Zeiten in den Öko-Zyklus integrierte Iod. Darüberhinaus beinhaltet die kurze Halbwertszeit von Iod-131 und damit die kurze Kontakt- und Verweildauer dieses Isotops eine weitere Problematik bei der Bestimmung des Iodtransfers.

Die "Allgemeine Berechnungsgrundlage für die Strahlenexposition bei radioaktiven Ableitungen mit der Abluft oder in Oberflächengewässer" [1] gibt einen Transferfaktor von 1×10^{-2} d/L an. Dieser Wert ist jedoch ebenfalls aufgrund von Radioiod-Untersuchungen ermittelt [56] und deshalb mit den obengenannten Unsicherheiten belastet. Eine Verifikation dieses Wertes bedarf daher einer Untersuchung des Transfers Futter-Milch anhand von Konzentrationsbestimmungen des stabilen I-127, weil für dieses natürliche Iodisotop zweifellos davon auszugehen ist, daß sich seine Verteilung in der Biosphäre in einem Gleichgewichtszustand befindet.

Die genaue Kenntnis solcher Rechengrößen wie "Transferfaktor Futter-Milch" sind die Voraussetzung dafür, immer differenziertere und präzisere Rechenmodelle zu erstellen, die eine Abschätzung der möglichen Dosisbelastung der Umgebungsbevölkerung einer kerntechnischen Anlage gestatten.

2. Veraschungsmethoden

2.1. Allgemeines

Unabhängig vom analytischen Verfahren zur Iodbestimmung muß das organische Probenmaterial zunächst verascht werden. Für das flüchtige Spurenelement Iod ergeben sich dabei folgende Forderungen an die Veraschungsmethode:

1. Es muß sichergestellt sein, daß der größte Teil der während der Verbrennung freigesetzten Iodspezies zurückgehalten wird.
2. Das organische Material muß vollständig mineralisiert werden, da Iod leicht an organischen Kohlenstoffoberflächen adsorbiert wird [46].
3. Die einsetzbare Probenmenge muß so groß sein, daß deren Iodgehalt die Nachweisgrenze des gewählten analytischen Verfahrens überschreitet.

Im Folgenden werden einige, für die Iodanalytik interessante Aufschlußmethoden kurz vorgestellt und diskutiert. Für einen vollständigen Überblick über Aufschlußverfahren sei auf die Spezialliteratur hingewiesen [7].

Die gängigen Aufschlußverfahren lassen sich prinzipiell in drei Gruppen einteilen:

1. Nassaufschluß
2. Verbrennung im offenen System
3. Verbrennung im geschlossenen System

2.1.1. Nassaufschluss

Für den nassen Aufschluss organischer Proben verwendet man meist ein Gemisch oxidierender Säuren. Dabei sind häufig höhere Temperaturen und Überdruck erforderlich. Wird mit grösseren Mengen gearbeitet, besteht bei manchen Gemischen Explosionsgefahr. Da alle Iod-Sauerstoffverbindungen in stark saurem Medium flüchtige Säuren bilden, könnte ein solcher Aufschluss nur im geschlossenen System vorgenommen werden, mit anschließendem "Abdestillieren" der gebildeten flüchtigen Iodspezies, entweder in eine geeignete Auffanglösung oder direkt in einen apparativen "Analytik-Teil" (z.B. realisiert beim Auto-Analyzer, Fa. Technicon). Wegen des hohen apparativen Aufwandes (Quarzapparatur, ev. Berstschutz) wurde von diesen Verfahren Abstand genommen.

2.1.2. Verbrennung im offenen System

Bei diesen Methoden ist es im allgemeinen erforderlich, der Probe vor der Verbrennung solche Reagentien zuzusetzen, die das zu bestimmende Element bei der Verbrennung in eine nichtflüchtige Spezies umwandeln. Im Falle von Iod sind das entweder basisch reagierende Stoffe, wie z.B.: NaOH oder Na_2CO_3 , so daß über die Disproportionierung von I_2 in basischem Medium die Umsetzung zu den nichtflüchtigen Spezies I^- und IO_3^- erreicht wird, oder aber stark oxidierende Substanzen, die zu einer Umsetzung zu IO_3^- führen [7]. Da bei diesen Verfahren häufig mit sehr großen Mengen an "Veraschungshilfen" gearbeitet werden muß, ergibt sich das Problem der Kontamination der Probe durch in den Veraschungshilfen enthaltene Verunreinigungen des zu bestimmenden Spurenelements.

Eine Methode, die weitgehend ohne Reagentienzusatz auskommt, stellt die Verbrennung im Sauerstoffstrom dar:

Die Probe wird in ein geheiztes Quarz- oder Keramikrohr eingebracht, das mit Sauerstoff durchströmt wird. Am Ende des Probenrohres befindet sich ein Auffanggefäß mit einer für die zu bestimmende, flüchtige Substanz geeigneten Absorptionslösung.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die flüchtigen Elemente im oberen Teil einer Quarzapparatur an einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfinger zu kondensieren und, nach Beendigung der Verbrennung, mit einer kleinen Menge einer geeigneten Lösung durch Rückflusskochen wieder zu lösen und aufzufangen. Der Nachteil der hier beschriebenen Variante ist die Beschränkung der Probeneinwaage auf 0,5 g. Im Hinblick auf diesen Nachteil wurde, angesichts der relativ hohen Gerätekosten, diese Methode nicht weiterverfolgt.

Weiterhin hier zu erwähnen sind die Plasma-Veraschungsmethoden. Wegen der langen Veraschungsdauer und der Störanfälligkeit der Apparate sind diese für den Routinebetrieb wenig geeignet [8].

2.1.3. Verbrennung im geschlossenen System

Eine einfach zu bedienende und relativ preiswerte Apparatur zur Verbrennung organischen Materials stellt die Sauerstoff-Überdruckbombe dar. Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Sauerstoffbombe. Die Probe - maximal 1g - befindet sich in einem Verbrennungstiegel zwischen zwei Elektroden. Die Zündung erfolgt elektrisch über einen Draht, der zwischen den Elektroden gespannt ist und die Oberfläche der Probe berührt.

Über das Einlaßventil (a) wird die Bombe mit hochreinem Sauerstoff bis zu einem maximalen Druck von ca. 4×10^6 Pa (40 atm.) gefüllt. Das Auslaßventil (b) ist so konstruiert, daß eine kontrollierte Strömungsgeschwindigkeit eingestellt werden kann. Die Verbrennung von 1 g Probenmaterial ist nach wenigen Minuten beendet. Um einen unkontrollierten Druckanstieg zu vermeiden, wird die Sauerstoffbombe während der Zündung und der Verbrennung mindestens zwei Minuten lang im Wasserbad gekühlt.

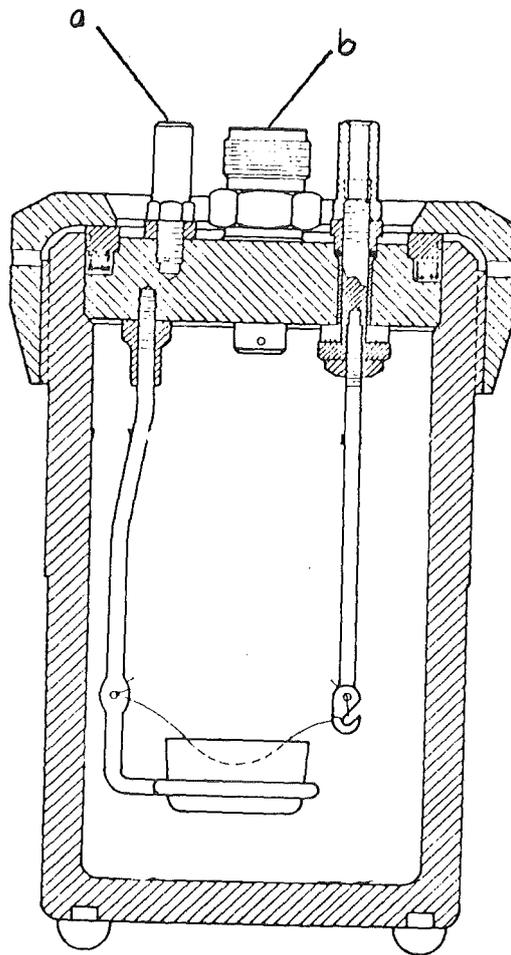


Abb.1: Schematischer Aufbau der Sauerstoffüberdruck-Verbrennungsapparatur [70]

Flüchtige Verbrennungsprodukte werden in einer geeigneten Absorptionslösung zurückgehalten. Diese Absorptionslösung kann entweder schon vor der Verbrennung in die Sauerstoffbombe eingefüllt werden (maximal 10 ml), oder man verbindet das Auslaßventil mit einer mit Absorptionslösung gefüllten Waschflasche, durch die die Verbrennungsgase beim Entspannen des Überdrucks durchgeleitet werden. Da nach der Verbrennung die an den Wänden der Apparatur kondensierte Flüssigkeit einen großen Teil der flüchtigen Bestandteile enthält, wird das Innere der Bombe sorgfältig abgespült.

2.2. Getestete Veraschungsmethoden

Von den hier genannten Methoden wurden die "Veraschung im Muffelofen" und die "Verbrennung in der Sauerstoffüberdruckbombe" hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für die anschließende Iodbestimmung getestet. Dazu wurde die Iodausbeute nach der Verbrennung mit Hilfe von radioaktivem I-131 als Ausbeutetracer bestimmt. Der Ausbeutetracer wurde vor der Veraschung in zwei verschiedenen Probematerialien und in zwei unterschiedlichen Formen eingebracht:

1. Auf Magermilchpulver wurde I-131 als NaI aufgetropft.
2. Im Gewächshaus der Hauptabteilung Sicherheit des Kernforschungszentrums Karlsruhe wurde auf mit I-131 kontaminiertem Boden Brunnenkresse gezogen.

Nach acht Tagen wurden die jungen Pflanzen abgeschnitten und gewaschen, um anhaftende Erdpartikel zu entfernen.

Sodann wurde die Kresse gefriergetrocknet und durch Zerstoßen mit einem Glasstab grob zerkleinert.

Somit stand also pflanzliches Material zur Verfügung, das den Radioiodtracer wenigstens teilweise in der gleichen Form - möglicherweise organisch gebunden - enthielt, wie auch stabiles Iod in der Pflanze vorliegt.

Die Ausbeutebestimmung an I-131 erfolgte, sofern nichts anderes angegeben, durch Vergleich mit einer "100%-Probe". Diese Vergleichsprobe enthielt 100% der vor der Verbrennung zugesetzten I-131-Aktivität, in der gleichen Meßgeometrie und der gleichen Grundlösung, wie die nach der Verbrennungsprozedur resultierende Probe.

2.2.1. Veraschung im Muffelofen

Eine der am häufigsten angewandten Methoden zur Veraschung organischen Materials stellt die Verbrennung im Muffelofen dar. Von den zahlreichen, speziell zur Iodanalytik publizierten Methoden wurden drei bereits früher durch Zusatz von Radioiod-Tracer zum Probenmaterial getestet [44]. Keine der Methoden brachte ein bezüglich der Iodrückhaltung zufriedenstellendes Ergebnis. Später wurden dieselben Versuche mit organisch gebundenem Iod-131 (in Kressepflanzen) nochmals wiederholt. Jeweils 1g der gefriergetrockneten Kresse wurde pulverisiert und die darin enthaltene I-131 Aktivität (als 100%-Wert) γ -spektrometrisch bestimmt. Um beurteilen zu können, ob sich organisch gebundenes Iod bei der Verbrennung anders verhält als anorganisch gebundenes, wurde vor der Verbrennung außerdem noch eine bekannte Aktivität an I-123 (als NaI-Lösung) auf die Probe aufgetropft. Die γ -Linien von I-131 und I-123 überschneiden sich nicht, eine Simultanbestimmung ist also möglich. Für jede Veraschungsmethode wurden jeweils drei Parallelversuche durchgeführt.

Nach der Verbrennung wurde zunächst die in der Asche zurückgebliebene Aktivität an I-131 und I-123 γ -spektrometrisch bestimmt. Danach wurden 10 ml H₂O zur Asche zugegeben und das verschlossene Probengefäß 2 min. per Hand geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren über ein Membranfilter wurde auch in dieser Lösung die Ausbeute an I-131 und I-123 bestimmt. Tabelle 1 gibt einen kurzen Überblick über Versuchsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 1: Die Iodausbeute nach der Verbrennung von 1g Kresse im Muffelofen nach drei Verfahren, Gegenüberstellung "organisch gebundenes" I-131 und Traceriod-123

Lit	Veraschungshilfe	Temperatur	Dauer	I-131-Ausbeute		I-123-Ausbeute	
				Asche	Lösung	Asche	Lösung
63	8g Na ₂ CO ₃ Beobachtung: unvollständige Verbrennung	700°C	1 h	1. 60%	1. 37%	1. 80%	1. 58%
				2. 46%	2. 29%	2. 42%	2. 35%
				3. 55%	3. 35%	3. 61%	3. 40%
15	1:1 Mischung aus KNO ₃ (25%) und NaNO ₃ (25%), davon 0,5 ml	100°C	1 h	1. 15%	1. nicht	1. 20%	1. nicht
		steigern auf 200°	bis zur Rauch- entwicklung	2. 15%	2. meßbar	2. 21%	2. meßbar
		steigern auf 525°C	12 h	3. 13%	3. "	3. 22%	3. "
42	2 ml 2 m Na ₂ CO ₃ - Lösung 1 ml ZnSO ₄ -Lösung	600°C	12 h	1. 19%			
				2. 30,7%			
				3. 33,4%			

Hieraus ist erkennbar, daß sich organisch gebundenes Iod und Traceriod bei der Veraschung im Prinzip gleich verhalten. Die Veraschungsmethoden 2 und 3 führten zu sehr hohen Iodverlusten, bei Methode 1 wurde zunächst eine bessere Iodrückhaltung erreicht. Die Tatsache, daß auch bei Methode 1 die Iodausbeute im Filtrat des Ascheauszuges nur bei etwa 40% der Ausgangsaktivität lag weist darauf hin, daß Iod an organischen Kohlenstoffoberflächen, die bei unvollständiger Mineralisierung in der Asche vorliegen, adsorbiert wird. Durch Optimieren von Temperaturverlauf und Verbrennungsdauer speziell für Gras- und Milchproben ließe sich nach Methode 1 wahrscheinlich eine bessere Iodausbeute auch im Filtrat des Ascheauszuges erzielen, jedoch dürfte die sehr große Menge an Na_2CO_3 , die beim Veraschen von 10g Probenmaterial als Veraschungshilfe erforderlich ist, bei der anschließenden analytischen Bestimmung Schwierigkeiten bereiten.

Eine Veraschungsmethode im Muffelofen, die eine quantitative Iodrückhaltung zuläßt, ist die Verbrennung mit Zusatz von KOH und 1 ml einer 10%-igen ZnSO_4 -Lösung [55]. Diese Methode wurde mit Hilfe von I-131-Tracer bezüglich der erforderlichen KOH-Menge und der Veraschungstemperatur optimiert. Als Probenmaterial wurden jeweils 2g Milchpulver eingesetzt. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zur Optimierung der Iodausbeute hinsichtlich der erforderlichen KOH-Menge pro 2g Milchpulver zusammengestellt. Der Temperaturverlauf wurde bei diesen Versuchen konstant gehalten. Starttemperatur: 250°C , dann alle 20 min. Erhöhung um 50° , bis auf 600°C , 10 Stunden Veraschung bei 600°C . Die Iodausbeutebestimmung erfolgte γ -spektrometrisch durch Messung der I-131- γ -Aktivität bei 364 keV in der veraschten Probe (Asche und Ascheauszug) und Vergleich mit einer "100%-I-131"-Probe.

Tabelle 2: Die Iodausbeute in Abhängigkeit von der zugesetzten KOH - Menge

KOH - Menge	Tiegelmaterial	Iodausbeute in der Asche	Iodausbeute in der Lösung
5 g	Nickel	1. 71%	1. 58%
		2. 61%	2. 57%
		3. 57%	3. 46%
6 g	Nickel	1. 65%	nicht gemessen
		2. 67%	
		3. 66%	
7 g	Nickel	1. 100%	1. 81%
		2. 100%	2. 90%
8 g	Nickel	1. 76%	1. 56%
		2. 85%	2. 69%
		3. 100%	3. 80%
7 g	Quarz	1. 82%	1. 70%
		2. 90%	2. 78%
		3. 93%	3. 98%
8 g	Quarz	1. 84%	nicht gemessen
		2. 85%	
		3. 82%	

Für die Versuche zur Optimierung des Temperaturverlaufes (Tab.3) wurden 7g KOH p.A. pro 2g Milchpulver als Veraschungshilfe zugesetzt. Da zwischen den Ergebnissen bei der Veraschung im Nickel- bzw. Quarztiegel kein signifikanter Unterschied festzustellen war, wurden für die weiteren Versuche Quarztiegel verwendet (diese sind leichter zu reinigen). Die Ausgangstemperatur von 250°C wurde in 50° Schritten bis zur jeweils angegebenen Endtemperatur erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend 10 Stunden zur Veraschung beibehalten.

Tabelle 3: Die Iodausbeute in Abhängigkeit von der Veraschungstemperatur

Endtemperatur	Iodausbeute in der Asche			Iodausbeute in der Lösung		
400 C	100%	99%	100%	100%	95%	100%
	100%	100%	100%	96%	91%	97%
450 C	100%	100%	100%	96%	99%	95%
	99%	100%	98%	90%	90%	94%
500 C				96%	100%	100%
550 C	100%	98%	97%	87%	77%	94%
	100%	98%	100%	84%	84%	83%
600 C	100%	98%	100%	79%	84%	87%
	95%	100%	100%	88%	89%	80%

Bei einer maximalen Veraschungstemperatur zwischen 450 und 500°C wurde so eine nahezu quantitative Iodausbeute im wässrigen Ascheauszug erzielt. Da jedoch Kaliumhydroxid, das in grosser Menge als Veraschungshilfe zugesetzt wird, (nach Auskunft der Firma Merck) häufig mit Spuren von Iod verunreinigt ist, läßt sich dieses Veraschungsverfahren für die I-127-Bestimmung nicht anwenden. Soll hingegen radioaktives Iod in organischen Umweltproben bestimmt werden, ist diese Methode durchaus geeignet.

2.2.2. Verbrennung in der Sauerstoff-Überdruckbombe

Apparatur:

Sauerstoffbomben-Verbrennungsapparatur von Parr, Nr. 1108 mit Zusatzausrüstung Nr. 1901, alles Fa. Hans Kürner Analysentechnik, Rosenheim.

Bei Vorversuchen mit inaktivem Material zeigte es sich, daß lose eingebrachtes Probenmaterial nur unvollständig verbrennt. Gepreßte Probenpellets werden dagegen vollständig mineralisiert, der Verbrennungsrückstand ist weiß. Bei allen weiteren Versuchen wurden deshalb Probenpellets verwendet.

Bei Vorversuchen zeigten sowohl die Zündelektroden als auch die Schraubmuttern zu deren Befestigung starke Korrosionserscheinungen. Die Edelstahlelektroden der Standardausführung wurden deshalb zunächst durch Nickelelektroden ersetzt, leider erwiesen sich auch diese als nicht korrosionsbeständig.

Um eine zusätzliche Verunreinigung der Analysenlösung mit Metallionen aus der Verbrennungsapparatur zu vermeiden war es daher erforderlich, die Sauerstoffbombe mit Zündelektroden aus Platin auszustatten. Die Schraubmuttern aus Monel-Legierung wurden durch Beschichten mit Gold und Rhodium (10 μ Gold, darauf 1-2 μ Rhodium, Fa. Doduco KG, Pforzheim) korrosionsbeständig. Als Zünddraht wurde ein Platindraht mit 0,125 mm Durchmesser verwendet. Da der Draht bei der Zündung durchschmilzt, wurden die Bruchstücke gesammelt und an den Hersteller (Fa. Degussa AG, Hanau) zurückgegeben.

2.2.2.1. Optimierung des Sauerstoffdrucks

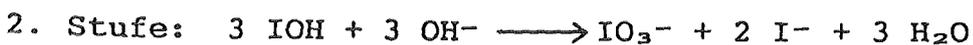
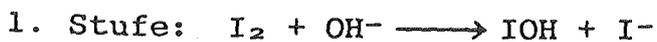
Bei diesen Versuchen wurde der Sauerstoffdruck ermittelt, bei dem eine vollständige Verbrennung des Probenmaterials erfolgt. Der Druck wurde zwischen ca. 5×10^5 Pa (5 atm.) und ca. 4×10^6 Pa (40 atm.) in Schritten von jeweils ca. 5×10^5 Pa (5 atm.) variiert. Als Probenmaterial dienten Pellets (1g) aus Milchpulver bzw. gefriergetrocknetem und pulverisiertem Gras. Die Verbrennung wurde als vollständig angesehen, wenn der Verbrennungsrückstand frei von visuell erkennbaren Rußpartikeln war.

optimaler O_2 - Druck für Milchpulver: ca. 2×10^6 Pa (20 atm.)

optimaler O_2 - Druck für Futterproben: ca. 35×10^5 Pa (35 atm.)

2.2.2.2. Absorption des Iods

Geht man davon aus, daß in der Probe enthaltenes Iod bei der Verbrennung als I_2 frei wird, so erscheint eine basische Lösung zur Absorption am besten geeignet. In basischer Lösung disproportioniert Iod gemäß der "Laugenreaktion" [28]:



in die nichtflüchtigen Spezies I^- und IO_3^- .

Bereits bei pH=7 liegt das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite, mit steigendem pH-Wert steigt jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit [47].

Zur Absorption eignet sich eine 0,75 M Na_2CO_3 -Lösung (80 g Na_2CO_3 /l), und zwar aus folgenden Gründen:

1. Der pH-Wert von 12 gewährleistet die schnelle Disproportionierung von I_2 .
2. Die Na_2CO_3 -Lösung ist im Rahmen der verfügbaren Meßempfindlichkeit iodfrei.

Nach der Verbrennung des organischen Materials ist Iod zum größten Teil an der inneren Oberfläche der Apparatur adsorbiert und läßt sich durch Spülen mit basischer Lösung zurückgewinnen, wie die Ergebnisse folgender Versuchsreihe zeigen:

1 g Milchpulver (als Pellet mit I-131-Tracer) wurde bei einem Sauerstoffdruck von ca. 2×10^6 Pa (20 atm.) verbrannt. Vor der Verbrennung wurden 10 ml Na_2CO_3 -Lösung in der Apparatur vorgelegt. Nach dem Zünden verblieb die Sauerstoffbombe noch 5 min. im Wasserbad. Durch vorsichtiges Öffnen des Auslaßventils wurde der Überdruck langsam abgebaut (mindestens 2 min.), dann wurde die Bombe geöffnet und der Verbrennungstiegel herausgenommen. Die Bombe wurde wieder verschlossen und 1 min. von Hand geschüttelt. Danach wurden die 10 ml Na_2CO_3 -Lösung in einen Meßkolben umgefüllt und die darin enthaltene I-131-Aktivität gemessen. Anschließend wurde noch viermal mit jeweils 10 ml Na_2CO_3 -Lösung 1 min. lang geschüttelt. In jeder dieser Spüllösungen wurde die I-131-Ausbeute einzeln bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt und in Abbildung 2 graphisch dargestellt.

Zugleich zeigte sich, daß die Na_2CO_3 -Konzentration der Spüllösung offenbar keinen großen Einfluß auf die Iodausbeute hat.

Der Tiegel mit den Verbrennungsrückständen wurde 30 min. lang in 0,75 M Na_2CO_3 -Lösung ausgekocht. Die in der abdekantierten Lösung gefundene I-131-Ausbeute betrug 9,2 bzw. 9,7%.

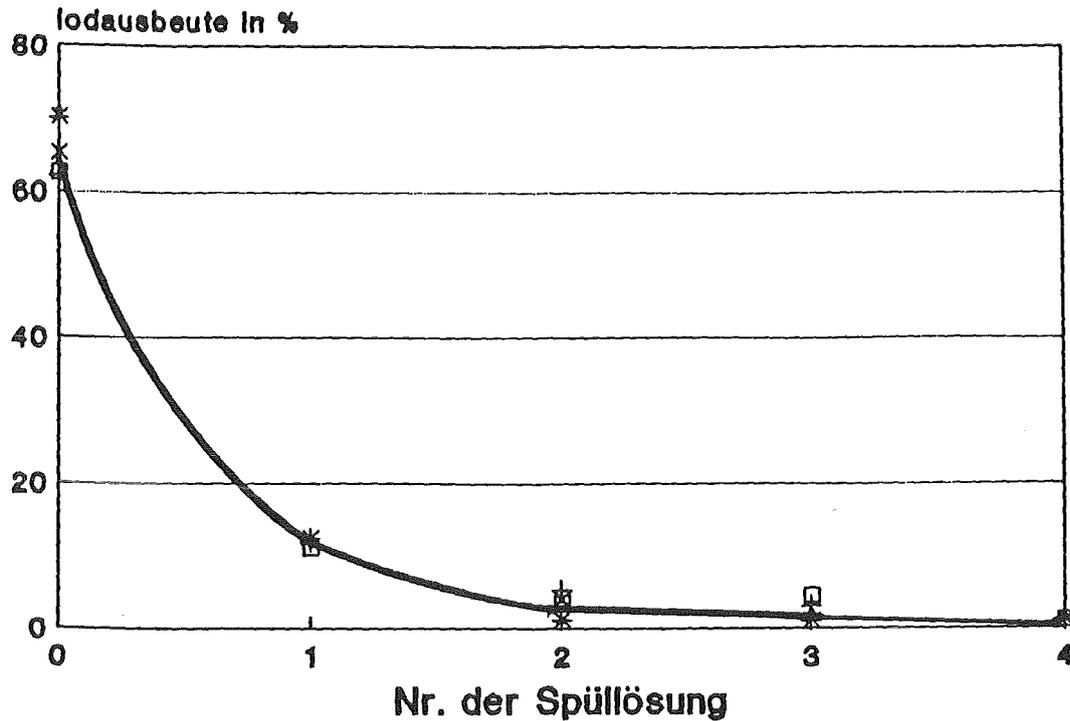


Abb.2: Die Iodausbeute in den einzelnen Fraktionen der Spüllösung

Tabelle 4: Die Iodausbeute in den einzelnen Fraktionen der Spüllösung

Lösung	I-131-Ausbeute				
	(80 g/l)	(40 g/l)	(20 g/l)	(10 g/l)	(H ₂ O dest)
Absorptionslösung in der Bombe	70,9%	62,2%	70,1%	62,6%	65,3%
1. Spüllösung	11,7%	11,8%	12,4%	11,0%	12,4%
2. Spüllösung	4,0%	5,3%	1,2%	3,5%	4,0%
3. Spüllösung	2,1%	3,1%	1%	4,5%	1%
4. Spüllösung	1,3%	1,3%	1%	1%	1%
Summe	90,0%	83,7%	83,7%	81,6%	81,7%

In einem zusätzlichen Versuch wurde untersucht, wieviel Iod nach der Verbrennung beim Entspannen des Überdrucks entweicht. Dazu wurde das Auslaßventil über eine Kupferkapillare mit einer mit 10 ml Na_2CO_3 -Lösung gefüllten Waschflasche verbunden. Das Entspannen des Überdrucks dauert unter diesen Umständen ca. 30 min. In der Absorptionslösung wurden nur 0,9% der Ausgangsaktivität gefunden. Bei diesen Versuchen wurde allerdings eine mögliche Adsorption von Iod an der inneren Oberfläche der Kapillare nicht berücksichtigt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit der Sauerstoff-Überdruckbombe eine für die spezielle Problemstellung gut geeignete Methode zur Verbrennung organischen Materials gefunden wurde. Die Iodausbeute nach der Verbrennung von 1g Probenmaterial ist mit 80-90% zufriedenstellend, der Zeitaufwand und der apparative Aufwand sind vergleichsweise gering.

Um jedoch auch Material mit einem sehr geringen Iodgehalt untersuchen zu können, mußte die einsetzbare Probenmenge auf 10g gesteigert werden. Wegen des großen Druckanstiegs in der Sauerstoffbombe während der Verbrennung kann aber immer nur 1g organisches Material zur Verbrennung gebracht werden. Die einzige Möglichkeit, die Probenmenge zu erhöhen besteht deshalb darin, zehnmal 1g nacheinander zu verbrennen und zwar mit möglichst geringem Zeitaufwand, da eine große Zahl an Milch- und Futterproben aufzuarbeiten war.

2.2.2.3. Anwendung der Methode auf 10g organisches Material

Wie oben näher ausgeführt, ist der größte Teil des Iods nach der Verbrennung an der Innenwand der Apparatur adsorbiert und nur ca.1% (pro 1g Probenmaterial) entweicht beim Entspannen des Überdrucks. Aus Gründen der Zeiterparnis wurde auf Maßnahmen zur Rückhaltung dieses Iodanteils verzichtet. Weil das in der Probe enthaltene Iod somit nicht zu 100% für die anschließende analytische Bestimmung zur Verfügung stand, mußte nach jeder Verbrennung bzw. vor jeder chemischen Analyse die "Iodausbeute" mittels eines vor der Verbrennung zugesetzten Radioiodtracers bestimmt werden. Unter der Voraussetzung, daß sich Traceriod und stabiles Iod während der Verbrennung gleich verhalten, kann mit dem so erhaltenen prozentualen Wert der Gesamtiodgehalt der Probe berechnet werden.

Die im Folgenden beschriebenen Optimierungsversuche bezogen sich also nur darauf, das an der Gefäßwand adsorbierte Iod mit möglichst hoher Ausbeute in die Absorptionslösung zu überführen.

Als Probenmaterial diente Magermilchpulver mit I-131 als Tracer.

In der Apparatur wurden 10 ml 0,75 M Na_2CO_3 -Lösung vorgelegt. Da sich der pH-Wert während der Verbrennung erniedrigt, wurden außerdem noch 0,8g festes Na_2CO_3 zugegeben. Nacheinander wurden 10 Probenpellets bei einem Sauerstoffdruck von ca. 2×10^6 Pa (20 atm.) verbrannt. Vor jeder Zündung wurde die Bombe mit Sauerstoff durchspült, um N_2 -Spuren zu verdrängen. Anwesender Stickstoff würde teilweise mit O_2 zu korrosiven Stickoxiden reagieren. Nach jeder Zündung blieb die Sauerstoffbombe für 5 min. im Wasserbad, danach wurde der Überdruck langsam abgebaut (mindestens 2 min.), um keine großen Turbulenzen im Innern der Sauerstoffbombe zu verursachen. Erst nachdem das letzte Probenpellet verbrannt war, wurde der Quarztiegel herausgenommen und das Innere der Apparatur, wie in Versuch 1, 2 und 3 beschrieben, ausgespült.

1. Versuch:

Die Verbrennungsapparatur, in der sich 10 ml Absorptionslösung befanden, wurde auf einer "Überkopf-Schüttelmaschine" 30 min. lang geschüttelt und danach mit ca. 40 ml H_2O dest. ausgespült. Die Absorptions- und die Spüllösung wurden in einem Becherglas vereinigt und das Volumen der Lösung durch vorsichtiges Eindampfen auf ca. 15 ml reduziert. Gleichzeitig wurde der Quarztiegel, der die Verbrennungsrückstände enthält, in dieser Lösung ca. 30 min. lang ausgekocht. Eine weitere Volumenreduktion wäre zwar wünschenswert ("Aufkonzentrieren" des Iods in der Analysenlösung), ist aber wegen des Auftretens von Carbonat- und Hydroxidniederschlägen bei einem Volumen < 15 ml unmöglich. Die 15 ml Lösung wurden in einen 25 ml Meßkolben umgefüllt. Das Becherglas, in dem die Lösung eingedampft worden war, wurde dreimal mit wenig H_2O dest. ausgespült. Mit den Spüllösungen, die noch bis zu 10% des Iods enthalten, wurde der Meßkolben bis zur Markierung aufgefüllt.

I-131-Ausbeute: 55,2%

2. Versuch:

Das Gesamtvolumen der Absorptionslösung wurde durch Zugabe von 40 ml H_2O dest. auf 50 ml erhöht, die Apparatur wurde 30 min. lang geschüttelt und anschließend mit ca. 50 ml H_2O ausgespült. Weitere Behandlung wie im 1. Versuch.

I-131-Ausbeute: 76%

3. Versuch:

Das Volumen der Absorptionslösung wurde durch Zugabe von 10 ml 0,75 M Na_2CO_3 -Lösung und 80 ml H_2O dest. auf 100 ml erhöht. Die Apparatur wurde 30 min. lang geschüttelt und anschließend mit ca. 100 ml H_2O dest. ausgespült. Weitere Behandlung wie im 1. Versuch.

I-131-Ausbeute: 85%

Durch die dritte Verfahrensvariante konnte demnach eine zufriedenstellende Iodausbeute erzielt werden. Damit wurde demonstriert, daß die Verbrennungsmethode auch für die Iodbestimmung in 10 g organischem Material geeignet ist.

In einer weiteren Versuchsserie wurde untersucht, ob sich an organisches Material gebundenes Iod und Traceriod bei der Verbrennung gleich verhalten. Dazu wurde jeweils 1 g der gefriergetrockneten Kresse (s.S.10) zu einem Pellet verpreßt. Die darin enthaltene I-131-Aktivität wurde γ -spektrometrisch bestimmt und als 100%-Wert angesetzt. Außerdem wurde vor der Verbrennung eine bekannte Aktivität an I-123 (als NaI) auf das Pellet aufgetropft. Dann wurde das Pellet verbrannt und unter den in Versuch 3 angegebenen Bedingungen weiterbehandelt.

Vor dem Öffnen des Auslaßventils nach der Verbrennung wurde dieses mit zwei mit basischer Absorptionslösung gefüllten Waschflaschen verbunden und die Verbrennungsgase hindurchgeleitet. Dabei wurde als Verbindungsstück ein Gummischlauch verwendet, weil das Entspannen des Überdrucks so wesentlich weniger Zeit in Anspruch nahm, als bei Verwendung einer Metallkapillare. Es sollte geklärt werden, ob eventuell doch eine Möglichkeit bestand, gasförmiges Iod ohne zusätzlichen Zeitaufwand zurückzuhalten.

Die Absorptionslösung in der zweiten Waschflasche enthielt zusätzlich noch 30 mg inaktives Iod (als KI). Würde in dieser zweiten Absorptionslösung nach dem Durchleiten der Verbrennungsgase radioaktives Iod gefunden, so wäre das ein sicheres Indiz dafür, daß nur eine unvollständige Verbrennung stattfand und auch flüchtige, organische Iodverbindungen entstehen. Diese lassen sich beim Durchleiten durch basische Lösung zwar nicht zurückhalten, sind aber, unter der Voraussetzung eines schnellen Isotopenaustausches zwischen radioaktivem und stabilem Iod (KI in der Absorptionslösung) zumindest einem qualitativen Nachweis zugänglich.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

In keiner der beiden Waschflaschen konnte radioaktives Iod nachgewiesen werden.

Nach dem Auskochen des Tiegels wurde auch im Verbrennungsrückstand keine Radioaktivität mehr gefunden.

Tabelle 5: Die Iodausbeute nach der Verbrennung von 1g Kresse in der Sauerstoffüberdruckbombe, Gegenüberstellung "organisch gebundenes" I-131 und Traceriod-123

Iodausbeute im Verbrennungsrückstand (vor dem Auskochen)		Iodausbeute in der Absorptionslösung	
I-131	I-123	I-131	I-123
4%	9%	89%	93%
8%	7%	85%	83%
3%	2%	86%	91%

So wurde gezeigt, daß sich hier - wie auch bei den anderen getesteten Veraschungsverfahren - "organisch"-gebundenes Iod und Traceriod im Prinzip gleich verhalten.

Die Methode der Verbrennung in der Sauerstoffüberdruckbombe wurde zur Mineralisierung der Milch- und Futterproben eingesetzt.

3. Analytische Verfahren zur Iodbestimmung

3.1. Allgemeiner Überblick

Die am häufigsten eingesetzten Analysenmethoden zur Iodbestimmung sind:

1. Photometrische Bestimmungsmethoden
Bestimmung nach Sandell-Kolthoff [3,4,22,24,39,65]
Bestimmung als Triiodidion [31]
2. Elektrochemische Bestimmungsmethoden
Bestimmung mit der Iodidselektiven Elektrode [10,69]
Polarographische Bestimmung als Iodat [12,18,63]
Inversvoltammetrische Bestimmung als Iodid [17,33,50,54]
3. Chromatographische Verfahren
Hochdruckflüssigchromatographie [36,38]
Gaschromatographie [25,26,68]
Ionenchromatographie [6,14]
4. Neutronenaktivierungsanalyse [2,29,35,40,58,61]

Von den hier genannten Verfahren wurden die Bestimmung nach Sandell-Kolthoff, die Bestimmung mit der iodidselektiven Elektrode und die inversvoltammetrische Iodidbestimmung bereits früher bezüglich Nachweisgrenze und Reproduzierbarkeit getestet. Für andere Bestimmungsmethoden wurden die in der Literatur angegebenen Nachweisgrenzen und Werte für den Analysenfehler zusammengestellt [44].

Die inversvoltammetrische Iodidbestimmung erschien für die konkrete Problemstellung aus folgenden Gründen als sehr gut geeignet:

1. Die Nachweisgrenze liegt im ppm-Bereich, die Reproduzierbarkeit ist mit ca. 10% vergleichsweise gut.
2. Das Verfahren ist wenig störanfällig gegen andere, in der Analysenlösung vorliegende Ionen.
3. Die Methode ist wegen der kurzen Analysendauer für Routinemessungen geeignet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden außerdem noch die Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) und die polarographische Iodatbestimmung getestet, da es wünschenswert erschien, neben der Inversvoltammetrie noch ein zweites Analysenverfahren zur Absicherung der Ergebnisse anwenden zu können.

3.2. Hochdruckflüssigchromatographie

Die Methode der Hochdruckflüssigchromatographie beruht, wie die anderen Chromatographieverfahren, auf dem unterschiedlichen Retentionsverhalten von (in einer mobilen Phase transportierten) Substanzen an einer stationären Phase.

Durch einen hohen Eingangsdruck wird die mobile flüssige Phase auf Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 0,1 und 5 ml pro Minute beschleunigt. Die Trennsäulen sind mit Teilchen gepackt, deren mittlerer Durchmesser unter 50 μm liegt. Nach Passieren der Trennsäule wird die Zusammensetzung des Eluentenstromes durch einen geeigneten Detektor kontinuierlich gemessen und über einen Schreiber registriert. UV-Detektoren sind bei Proben mit genügend großem Absorptionskoeffizienten bei der eingestellten Wellenlänge die empfindlichsten Detektoren, allerdings muß der Eluent bei der Wellenlänge des Detektors hinreichend UV-durchlässig sein.

Unter Anwendung spezieller Arbeitstechniken lassen sich mit der HPLC neben organischen Molekülen auch anorganische Ionen bestimmen.

In [38] wird eine Ionenpaar-Chromatographiemethode zur Trennung und Bestimmung von I^- , IO_3^- , Br^- , BrO_3^- , NO_2^- und NO_3^- (in Standardlösungen) beschrieben. Bei der Ionenpaar-Chromatographie wird der mobilen Phase ein geeignetes Gegenion zugesetzt, das mit dem zu bestimmenden Ion ein

Ionenpaar bildet. Diese Ionenpaarbildung verändert das Retentionsverhalten der ionogenen Verbindungen wesentlich, auch diese können nunmehr von der wenig polaren stationären Phase zurückgehalten und voneinander getrennt werden. Die angegebenen Nachweisgrenzen betragen für IO_3^- : 5 ng/ml
für I^- :27 ng/ml

Da getestet werden sollte, ob sich diese HPLC-Methode auf die Iodbestimmung in organischem Material anwenden läßt, wurden Iodat-Meßstandards in einer "Milchasche-Simulatlösung" hergestellt. Diese Simulatlösung enthielt, neben Na_2CO_3 , die in 1g Milchpulver enthaltenen Elemente (außer den Spurenelementen) in der nach der Sauerstoffverbrennung zu erwartenden Form, das sind Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und PO_4^{3-} [59].

Reagentien und Geräte:

HPLC-Apparatur von Waters, Modell 6000A mit UV-Detektor
stationäre Phase: HPLC-Säule Bondapak CN von Millipore-
Waters

mobile Phase: Acetonitril-Puffer Mischung aus 75 Teilen
Puffer und 25 Teilen Acetonitril
Puffer: 0,1 M Na_2HPO_4
0,1 M KH_2PO_4
0,1 g Hexadecyltrimethylammonium-
chlorid (als Gegenion) in 100 ml
 H_2O dest.

Simulatlösung: 4 g Na_2CO_3
0,5576 g KH_2PO_4
0,3264 g CaCO_3 in 100 ml H_2O dest.

Iodat-Stammlösung:

0,005 N KIO_3 -Lösung, Titrisol von Merck
1 ml $\hat{=}$ 0,106 mg Iod

Durchführung:

Vor jeder Messung wurde die Säule ca. 10 min. lang mit Acetonitril-Puffer-Mischung gespült. Dann wurden jeweils 200 μl einer Iodat-Standardlösung eingespritzt. Eingestellte Strömungsgeschwindigkeit: 0,5 ml/min.

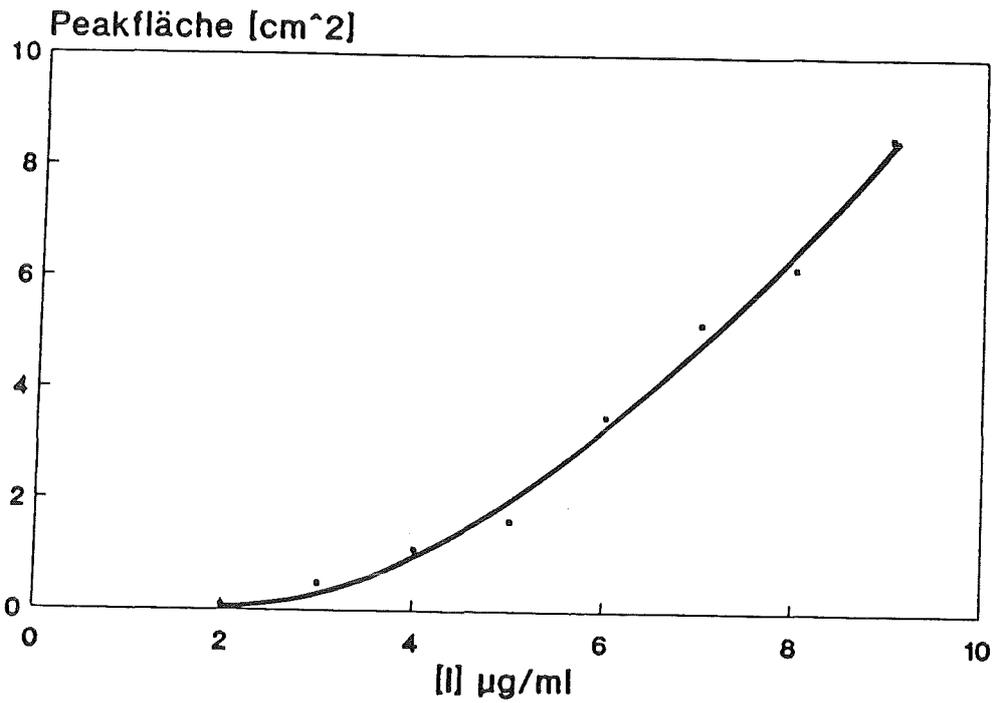


Abb.3: Eichkurve zur IO_3^- -Bestimmung mit HPLC

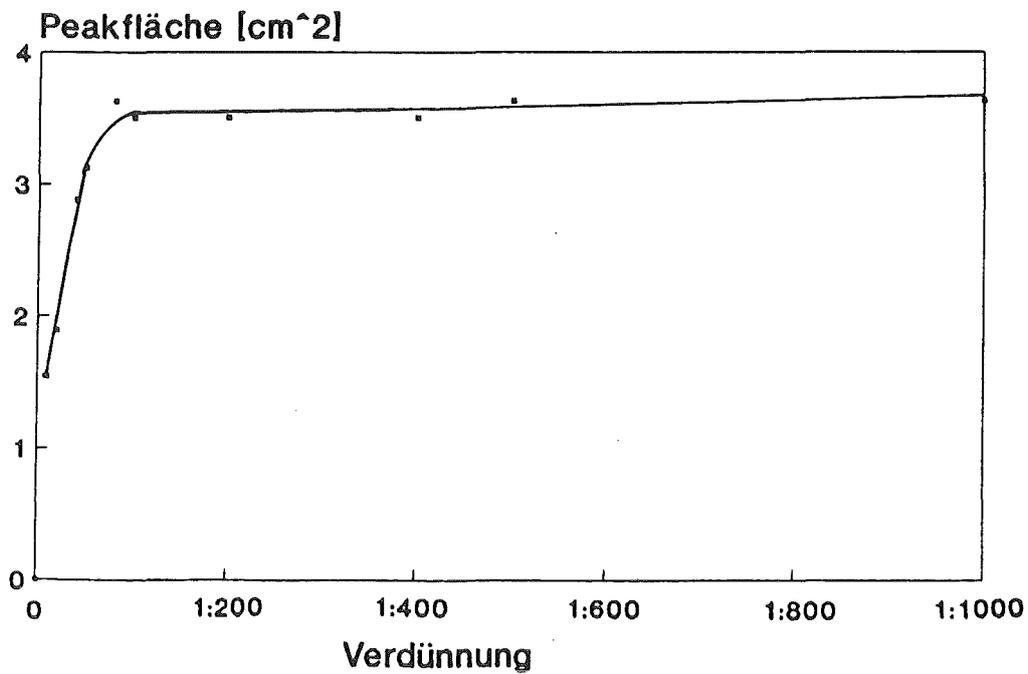


Abb.4: Die Abhängigkeit der IO_3^- -Peakfläche bei der HPLC ($[\text{IO}_3^-] = 4 \mu\text{g/ml}$) vom Fremdsalzgehalt der Analysenlösung

Abbildung 3 zeigt eine auf diese Weise gewonnene Eichkurve. Unter den hier angegebenen Bedingungen lag die kleinste, bestimmbare Iodkonzentration bei $2 \mu\text{g/ml}$, das entspricht einer Absolutmenge von $50 \mu\text{g}$ je Probe (25 ml).

Bei weiteren Versuchen zeigte es sich, daß die Empfindlichkeit des Verfahrens von der Konzentration der anderen Ionen in der Analysenlösung abhängig ist, denn der Iodatpeak wird mit steigender Verdünnung der "Simulatlösung" größer (Abbildung 4).

Erst ab einer Verdünnung von ca. 1:100 ist die Peakfläche unabhängig vom Fremdionengehalt.

Aus diesem Grunde, vor allem aber auch wegen der hohen Nachweisgrenze von $50 \mu\text{g}$ Iod pro Probe kann dieses Verfahren ohne einen zusätzlichen Schritt zur Abtrennung von Fremdionen nicht auf die Iodbestimmung in Milch- und Futterproben angewandt werden. Die Fremdionen-Abtrennung könnte durch Ionenaustausch- oder Extraktionsverfahren erfolgen, in beiden Fällen würde sich die Analysendauer beträchtlich erhöhen. Dieses Verfahren wurde deshalb nicht mehr weiterverfolgt.

3.3. Polarographie

3.3.1. Prinzip

Die Polarographie ist ein elektrochemisches Analysenverfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung anorganischer und organischer Ionen an einer tropfenden Quecksilberelektrode.

Zwischen dieser polarisierbaren Quecksilberelektrode und einer nicht-polarisierbaren Bezugselektrode, die beide in die Analysenlösung eintauchen, wird eine sich kontinuierlich ändernde Spannung angelegt. Ist ein für das jeweils zu bestimmende Ion charakteristischer Wert erreicht, beginnt ein Ladungswechsel an der Elektrodenoberfläche, dessen Stromfluß gemessen werden kann. Ist in der Analysenlösung ein großer Überschuß eines elektrochemisch inerten Grundelektrolyten gelöst, so ist der Einfluß des sich zwischen den Elektroden ausbildenden elektrischen Feldes ausgeschaltet, d.h. die Ionen werden nur durch Diffusion an die Elektrodenoberfläche herantransportiert. Die Stromstärke steigt deshalb während der Spannungsänderung zunächst an, erreicht jedoch schließlich einen Grenzwert, den "Diffusionsgrenzstrom". An jedem Tropfen können nämlich immer nur so viele Ionen umgesetzt werden - auch bei weiter erhöhter Spannung -, wie während seiner Lebensdauer herandiffundieren können. Da die Anzahl der herantransportierten Teilchen vom Konzentrationsgefälle des Ions zwischen der Analysenlösung und der Tropfenoberfläche bestimmt wird, ist die erreichbare Grenzstromstärke ein Maß für die Konzentration des zu bestimmenden Ions in der Analysenlösung.

Die polarographische Methode besteht also in der Aufnahme einer Strom-Spannungskurve, deren Verlauf sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über das zu bestimmende Ion zuläßt.

Abbildung 5 zeigt ein schematisiertes Gleichstrompolarogramm mit den zugehörigen kennzeichnenden Größen [51].

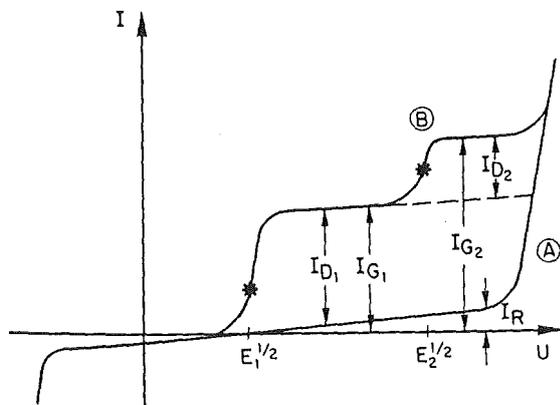


Abb. 5: [51]

Schematisierte Darstellung typischer Gleichstrompolarogramme mit den zugehörigen kennzeichnenden Größen.

A : Polarogramm im reinen Grundelektrolyt (z.B. c(KCl) 0,1 mol/l)

B : Polarogramm des gleichen Grundelektrolyts in Gegenwart zweier elektroaktiver Spezies

$E^{1/2}$: Halbstufenpotential

I_G : Grenzstrom

I_D : Diffusionsstrom $I_D = I_G - I_R$

I_R : Reststrom.

Zur Messung und Registrierung der polarographischen Strom-Spannungs-Beziehung wurden verschieden Verfahren entwickelt, eines davon ist das Differential-Puls-Verfahren (DPP):

Der sich kontinuierlich ändernden Gleichspannung werden Rechteckimpulse mit konstanter Amplitude überlagert - und zwar am Ende der Lebensdauer jedes Quecksilbertropfens. Der Strom wird an jedem Tropfen zweimal gemessen, das erstemal vor Beginn des Spannungspulses, das zweitemal am Ende der Pulsdauer. Die Differenz der beiden Strommessungen wird gegen die Gleichspannungsrampe registriert. Dadurch werden anstelle von Stufen "Strompeaks" erhalten, deren Höhe von der Konzentration des zu bestimmenden Ions abhängt. Durch diese Art der Strommessung wird der Störeinfluß kapazitiver Ströme weitgehend unterdrückt, außerdem ist die Auswertung der Polarogramme einfach (im Effekt handelt es sich praktisch um die Differenzierung eines Normalpolarogramms).

Eine ausführliche Beschreibung und theoretische Behandlung polarographischer Arbeitsmethoden findet sich in der Spezialliteratur [32,51,53,60].

3.3.2. Die Bestimmung von Iodat

Auch Iodat läßt sich polarographisch bestimmen. Das Halbstufenpotential der Reaktion IO_3^-/I^- liegt um $\text{pH}=10$ bei ca. $-1,25$ V [60].

Um sicherzustellen, daß das bei der Verbrennung der Probe freigesetzte Iod quantitativ als Iodat vorliegt, muß der polarographischen Bestimmung ein Oxidationsschritt vorausgehen. Bei $\text{pH}=12$ beträgt das Redoxpotential der Reaktion



ca. $+0,4$ V. Als Oxidationsmittel kommen z.B. Chlorwasser, Bromwasser oder Kaliumpermanganat in Frage. Obwohl die Oxidation durch Chlor- und Bromwasser quantitativ und schnell verläuft, sind diese als Oxidationsmittel wegen ihres vergleichsweise hohen, eigenen Iodgehaltes weniger geeignet.

3.3.2.1. Bestimmung in Standardlösungen

Zur Optimierung der Meßparameter und um erste Anhaltspunkte bezüglich der Nachweisgrenze und Reproduzierbarkeit bei der Anwendung der Methode auf Milch- und Futterproben zu bekommen, wurde als Grundlösung bei der Polarographie eine "Milchasche-Simulatrlösung" mit folgenden Bestandteilen verwendet:

1. Na_2CO_3
2. den in 1g Milchpulver enthaltenen Elementen in der nach der Sauerstoffverbrennung zu erwartenden Form [59].
Elemente, die in Spurenkonzentrationen enthalten sind, wurden dabei nicht berücksichtigt.

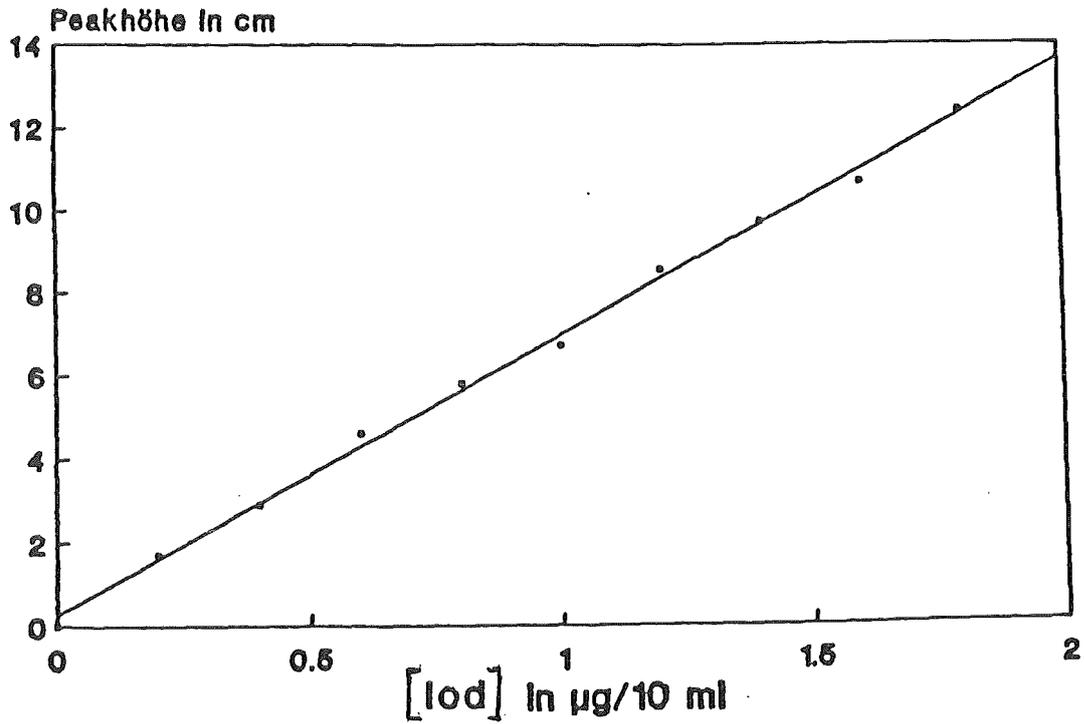


Abb.6: Eichkurve für die polarographische Iodbestimmung
(I⁻ durch KMnO₄ zu IO₃⁻ oxidiert)

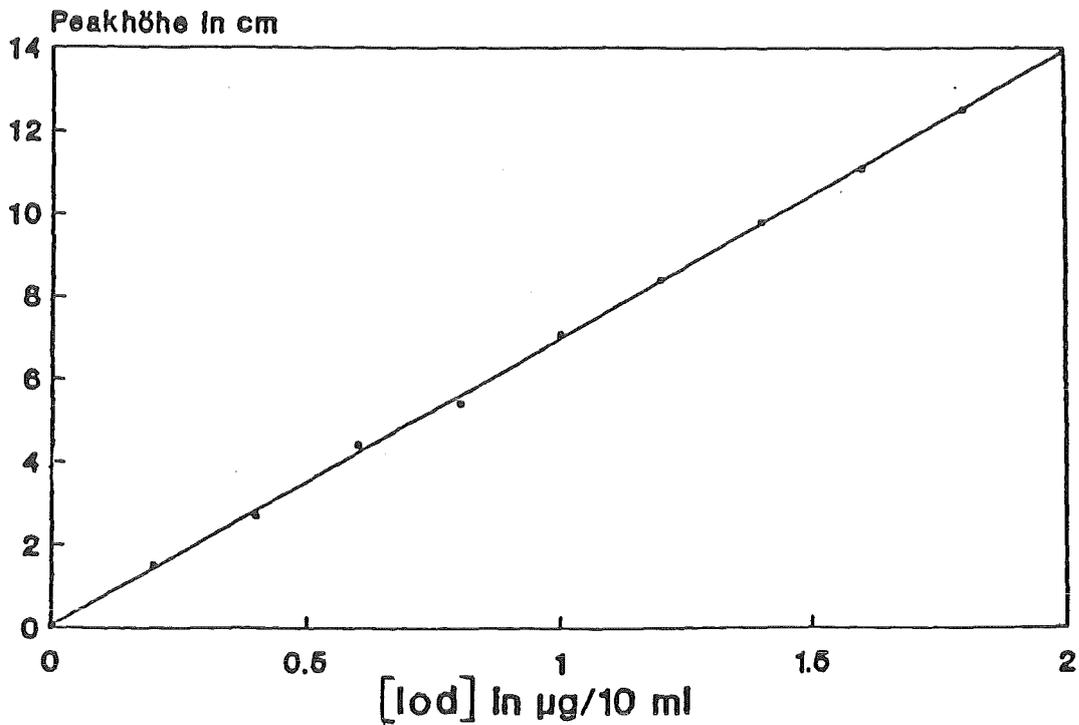


Abb.7: Eichkurve für die polarographische Iodbestimmung
(IO₃⁻ zugesetzt)

Die Kalibrierlösungen mit einem Iodgehalt von 0 bis 1,8 μg Iod/10 ml wurden folgendermaßen hergestellt:

Zugabe des entsprechenden Volumens einer verdünnten Iodid-Standardlösung (0,1 ml $\hat{=}$ 0,1 μg I⁻) in einen 10 ml Meßkolben, der bereits wenig Simulat-Lösung enthält und Auffüllen mit Simulatlösung bis zur Markierung, danach Zugabe von 0,1 ml KMnO_4 -Lösung zur Oxidation.

Nach einem Tag Reaktionszeit (erforderlich für die quantitative Oxidation von Iodid zu Iodat) erfolgte die polarographische Bestimmung.

Reagentien und Geräte:

Simulat-Lösung:

1. 4 g Na_2CO_3
2. 0,5576 g KH_2PO_4
3. 0,3264 g CaCO_3 in 100 ml H_2O dest.

KMnO_4 -Lösung:

50 mg KMnO_4 in 100 ml H_2O dest.

Iodidstandardlösung:

1,3081 g KI in 100 ml H_2O dest. (1 ml $\hat{=}$ 10 mg I⁻).

Durch schrittweise Verdünnung wird eine Standardlösung mit einem Iodgehalt von 0,1 μg /0,1 ml hergestellt.

Polarographiestand von Metrohm:

VA-Stand 663

Controller E 608

Polarecord E 506

Durchführung:

Die Meßlösung wird in eine 10 ml Polarographiezelle überführt, die Bestimmung erfolgt an der tropfenden Quecksilberelektrode.

Spülen der Lösung mit N_2 : 10 min.

Startpotential: -0,8 V

Spannungsbereich: -1 V

Tropfzeit: 1 s

Pulsamplitude: -50 mV

Bezugselektrode: Ag/AgCl/KCl 3 M mit Zwischenelektrolyt KNO_3 (ges.)

Abbildung 6 zeigt eine so erhaltene Eichkurve.

Um einerseits die Konzentration der Iodid-Standardlösung und andererseits die Vollständigkeit der Oxidation von I⁻ zu IO₃⁻ zu überprüfen, wurde eine zweite Eichkurve (Abb. 6) unter den gleichen Bedingungen aufgenommen, allerdings wurde Iod direkt als IO₃⁻ zugesetzt (KIO₃-Titrisol von Merck). Beide Eichgeraden stimmen praktisch überein; die Iodid-Bestimmung ist also korrekt. Die untere Bestimmungsgrenze für I⁻ liegt bei 20 µg/l, d.h. bei dieser Analysenmethode bei einer Absolutmenge von 0,5 µg je Probe (25 ml).

3.3.2.2. Anwendung auf Milch- und Futterproben

Mit den durchschnittlichen Iodgehalten von Milch mit ca. 50 µg/l und Weidefutter mit ca. 0,35 µg/g Trockensubstanz [66] läßt sich die erforderliche Probenmenge abschätzen. Dabei ist zu beachten, daß das Gesamtvolumen der Analysenlösung (nach dem Eindampfen) 25 ml beträgt. So ergibt sich für Milchpulver: 3 g
für Futterproben: 5 g

Geht man davon aus, daß Iod nach der Verbrennung der Probe und nach der Absorption in basischer Lösung gemäß der "Basenreaktion"



teilweise als Iodid und teilweise als Iodat vorliegt (andere Iodspezies sind im basischen Bereich nicht stabil) [28], sollte bei einem Probeneinsatz von 10g Milchpulver bzw. 10 g Futter auch ohne Zugabe eines Oxidationsmittels im Polarogramm ein erkennbarer Iodatpeak erscheinen.

Das ist aber, wie aus den Abbildungen 8 und 9 ersichtlich, nicht der Fall. Die Polarogramme von Milch- und Kleeproben zeigen im Bereich von $-1,2$ bis $-1,5$ V keinen Peak (Kurve a). Gibt man zu dieser Analysenlösung jedoch IO_3^- zu, erscheint der charakteristische Iodatpeak bei $-1,3$ V (Kurven b,c).

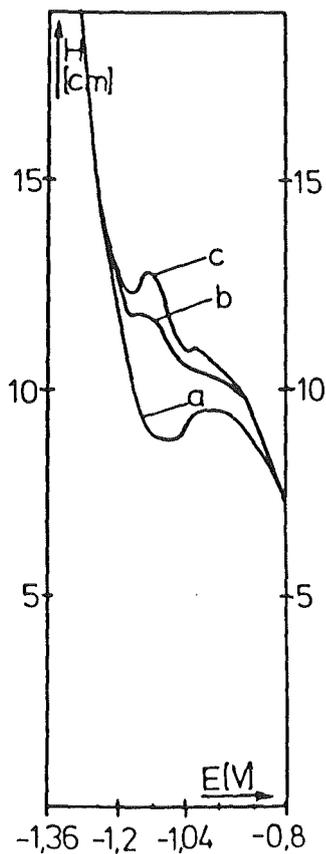


Abb.8: Polarogramm von
 a: 10g Milch
 b: + 1 µg Iod als IO_3^-
 c: + 2 µg Iod als IO_3^-

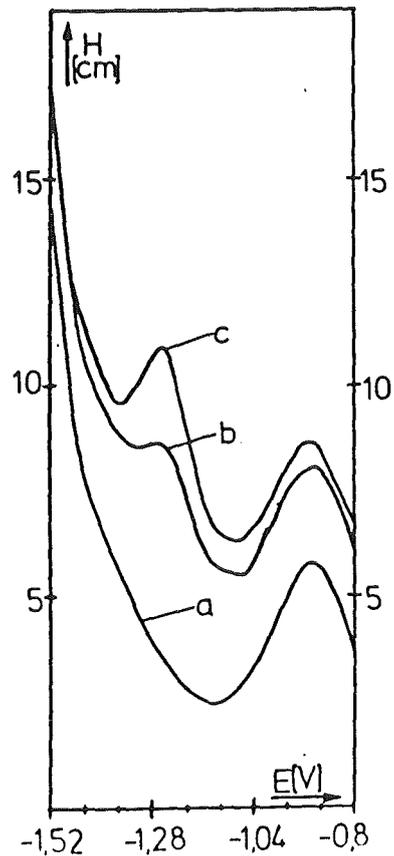


Abb.9: Polarogramm von
 a: 10g Klee
 b: + 1 µg Iod als IO_3^-
 c: + 2 µg Iod als IO_3^-

Aus diesem Versuch kann geschlossen werden, daß das in organischem Material enthaltete Iod nach der Verbrennung und Absorption nicht als Iodat vorliegt, sondern - da keine andere Iodspezies in alkalischer Lösung stabil ist - nur als Iodid.

Da weder über den Temperaturverlauf noch über die einzelnen chemischen Reaktionen während der Verbrennung der Probe in der Sauerstoff-Überdruckbombe Daten verfügbar waren und im Rahmen dieser Dissertation auch nicht erarbeitet werden konnten, kann über die Gründe dafür nur spekuliert werden. Zwei mögliche Erklärungen sind:

- die Zersetzung von IO_3^- bei hoher Temperatur
- sowohl IO_3^- als auch I_2 lassen sich durch Erhitzen mit Kohlehydraten zu I^- reduzieren [28].

Auch organische Perchlorat- und Chloratverbindungen werden bei der Verbrennung in Sauerstoff quantitativ zu Chlorid reduziert [57].

Weitere Versuche mit "echten" Analysenlösungen zeigten, daß zur Oxidation von I^- zu IO_3^- ein - verglichen mit den Bedingungen für die Simulatlösungen - sehr großer Überschuß an KMnO_4 -Lösung erforderlich ist. Da auch Manganionen in der Nähe des Iodatpeaks Meßsignale liefern, ist bei einem so großen Überschuß an Mangan die Iodatbestimmung nicht mehr möglich. Die Anwendung dieser Bestimmungsmethode auf Milch- und Futterproben ist also prinzipiell möglich, jedoch müßte ein besser geeignetes Oxidationsmittel gefunden werden.

Aus genannten Gründen wurde die Bestimmung als Iodat nicht weiterverfolgt, es bot sich vielmehr an, das nach der Verbrennung des organischen Materials als Iodid vorliegende Iod zur quantitativen Bestimmung heranzuziehen.

3.4. Inversvoltammetrie

3.4.1. Prinzip

Unter dem Begriff "Voltammetrie" werden all jene elektroanalytischen Verfahren zusammengefaßt, bei denen Strom-Spannungskurven an stationären Elektroden aufgenommen werden, im Gegensatz zur "Polarographie", die die tropfende Quecksilberelektrode verwendet.

Die "Inversvoltammetrie" besteht allgemein aus zwei Schritten:

1. Elektrochemische Anreicherung des zu bestimmenden Ions an einer stationären Elektrode
2. Das zu bestimmende Ion wird während des eigentlichen Meßvorganges durch Änderung der Elektrodenspannung wieder in Lösung gebracht.

Mit dieser Methode können z.B. solche Anionen bestimmt werden, die mit dem Elektrodenmaterial schwerlösliche Verbindungen bilden. Für die Iodidbestimmung eignet sich als Arbeitselektrode die HMDE (hanging mercury drop electrode). Die elektrochemische Anreicherung erfolgt bei einer Spannung, bei der, unter dem Einfluss des zu bestimmenden Anions, die Quecksilber-Elektrode oxidiert wird, dabei bildet sich auf der Elektrodenoberfläche ein Film der schwerlöslichen Quecksilberverbindung. Je schwerer löslich die gebildete Verbindung ist, desto weniger positiv wird die Spannung, die zur Oxidation des Elektrodenmaterials erforderlich ist.

Während dieser "Anreicherungsphase" wird die Analysenlösung gerührt, um eine konstante Heranführung zur Elektrodenoberfläche zu gewährleisten. Nach Beenden des Rührens beginnt (nach einer kurzen Wartezeit) der eigentliche Meßvorgang: Dabei wird das an der Arbeitselektrode anliegende, positive Potential kontinuierlich in negative Richtung verändert. Bei einem für die jeweils gebildete Queck-

silberverbindung charakteristischen Potential beginnt die Auflösung des Niederschlagsfilms, die Quecksilberkationen werden wieder reduziert. Die dabei gemessene Stromstärke ist von der im Niederschlagsfilm enthaltenen Menge an Kationen abhängig. Diese wiederum ist, bei konstanten Elektrolysebedingungen, nur von der Anionenkonzentration in der Analysenlösung abhängig.

Zur Messung und Registrierung der Strom-Spannungs-Beziehung eignet sich wiederum das Differential-Puls-Verfahren (vgl. Kap.3.3.1.) [45,51].

Der bestimmbare Konzentrationsbereich wird nach unten durch das Löslichkeitsprodukt der gebildeten Quecksilberverbindung und nach oben durch die Oberfläche der Arbeitselektrode begrenzt.

Das allgemeine Verfahren zur Iodidbestimmung [43] wurde für die spezielle Problemstellung modifiziert.

3.4.2. Die Bestimmung von Iodid

Als Probenmaterial diente Milchpulver (10g), das unter den in Kap.2.2.2.3. angegebenen Bedingungen für die Iodanalytik vorbereitet wurde.

Zunächst muß der pH-Wert der Analysenlösung von anfänglich 10 auf 4,5 gesenkt werden. Bei den Optimierungsversuchen erfolgte dies durch vorsichtiges Zutropfen von ca. 1 ml HNO_3 . Bei der Zugabe der Säure entwickelt sich CO_2 , die Analysenlösung schäumt auf. (Ein dabei eventuell auftretender Iodverlust spielt bei der Konzentrationsbestimmung keine Rolle, da die Standardlösungen zum Erstellen der Eichkurven und die Probelösungen bei den Analysen in der gleichen Weise angesäuert wurden).

Sowohl die Voltammogramme von Milch-, als auch die von Futterproben zeigen im Bereich zwischen +0,2 und -0,4 V zwei Peaks. Der Iodidpeak erscheint - nachgewiesen durch die Standardaddition von $1 \mu\text{g I}^-$ - zwischen +0,02 und -0,16 V (Abbildung 10).

Die Optimierung der Geräteparameter ergab folgende Werte:

Anreicherungsspannung: +0,2 V	} Eine Erhöhung dieser Werte zur Steigerung der Empfindlichkeit ist in realen Analysenlösungen nicht möglich, der Quecksilbertropfen fällt ab.
Anreicherungszeit: 3 min.	
Rührergeschwindigkeit: 5	
Tropfengröße: 1	

Wartezeit: 1 min.

Spannungsänderungsgeschwindigkeit: -3,75 mV/s

Pulsamplitude: -50 mV

Bezugselektrode: Ag/AgCl/KCl 3 M mit Zwischenelektrolyt:
 KNO_3 (ges.)

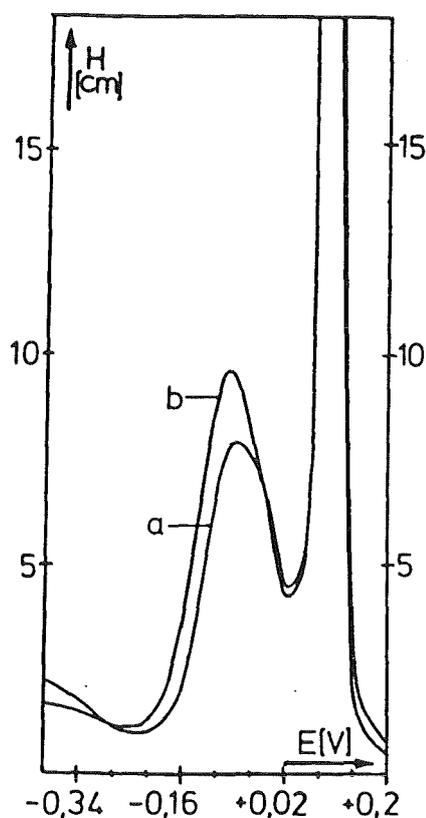


Abb.10: Voltammogramm von
 a: 10g Milchpulver
 b: + 1 μg I^-

3.4.2.1. Einfluß von Kationen:

Ein Metallion wird unter den oben angegebenen Bedingungen an der HMDE nicht angereichert. Wird an der Arbeitselektrode jedoch sein charakteristisches Halbstufenpotential erreicht und ist seine Konzentration in der Analysenlösung groß genug, kann auch ein Kation bei dieser Bestimmungsmethode ein Meßsignal verursachen. Durch jene Kationen, deren Halbstufenpotential im interessierenden Spannungsbereich zwischen +0,02 und -0,16V liegt, wird also die Iodidbestimmung durch Peaküberlagerung möglicherweise gestört.

In diesem Zusammenhang ist zunächst Kupfer von Bedeutung ($E_{1/2}$ ca. 0 V), die Halbstufenpotentiale der anderen Metallkationen weisen genügend "negative" Werte auf [32,60].

3.4.2.2. Komplexierung von Kupfer

Eine in der Polarographie oft praktizierte Möglichkeit, störende Peaks aus dem interessierenden Potentialbereich zu verschieben oder ganz zu unterdrücken, ist die Maskierung von Metallionen durch Zugabe eines geeigneten Komplexbildners.

Allgemein gilt, daß das Halbstufenpotential eines Metallions durch Komplexbildung in negative Richtung verschoben wird [51].

Der Kupfergehalt in Pflanzen liegt im Bereich zwischen 5 ppm und 30 ppm (Trockensubstanz). Bei einer Grasprobe von 10 g ist also mit maximal 300 μg Cu^{2+} zu rechnen [48]. Der Kupfergehalt von Milch ist vergleichsweise gering, er wird mit 8 $\mu\text{g}/\text{g}$ (trocken) angegeben [59].

Als Ergebnis einer Versuchsserie mit verschiedenen, starken Komplexbildnern zeigte es sich, daß selbst Cu^{2+} -Konzentrationen von 1 mg/Probe in einer 0,1 M Lösung aus 1,2 Cyclohexylendinitrilotetraessigsäure (Titriplex IV) selbst bei $\text{pH}=4$ vollständig komplexiert werden; der Peak erscheint bei ca. -0,6 V, im kritischen Spannungsbereich ist keine Abweichung von der Grundlinie festzustellen (vergl. auch [49]).

Zum Ansäuern der Analysenlösung wurde nicht HNO_3 , sondern Weinsäure verwendet. Das bietet zwei Vorteile:

1. Weinsäure ist ein Feststoff, bei der Zugabe ändert sich das Volumen der Analysenlösung nicht. Außerdem ist die Zugabe eines Feststoffes zur Analysenlösung besser zu kontrollieren als das Zutropfen einer flüssigen Säure, dadurch wird ein übermäßiges Aufschäumen (durch CO_2 -Entwicklung) der Analysenlösung verhindert.
2. auch Weinsäure bildet mit Metallkationen Komplexe.

3.4.2.3. Komplexierung von überschüssigem Titriplex IV

Cyclohexylendinitrilotetraessigsäure bildet auch mit Quecksilber (Arbeitselektrode) starke Komplexe. Ein großer Überschuß an freiem Titriplex IV in der Analysenlösung vermindert die Empfindlichkeit der inversvoltammetrischen Iodidbestimmung erheblich. Es ist erforderlich, überschüssiges Titriplex durch Zugabe eines geeigneten Kations zu "binden".

Betrachtet man die Halbstufenpotentiale von Metallionen und deren Komplexstabilitätskonstanten mit Cyclohexylendinitrilotetraessigsäure, so bietet sich Zn^{2+} zu diesem Zweck an, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Sowohl komplexiertes als auch freies Zn^{2+} verursacht im Potentialbereich zwischen +0,02 und -0,16 V keinen Peak [32].
2. Die Komplexstabilitätskonstante von $(Zn(C_{14}H_{22}N_2O_8))^+$ beträgt ca. 10^{19} , die von Cu^{2+} wird mit ca. 10^{22} angegeben [62]. Sie sind also vergleichbar groß, Cu^{2+} wird durch Zn^{2+} jedoch nicht aus seinem Komplex mit Titriplex IV verdrängt.

Zn^{2+} wurde als $Zn(NO_3)_2$ -Lösung nach dem Ansäuern der Analysenlösung in der Meßzelle in äquimolarer Konzentration zum Komplexbildner zugegeben.

3.4.2.4. Entfernung von Eisenionen aus der Analysenlösung

Fe^{3+} -Ionen treten bei Abwesenheit von Komplexbildnern im Voltammogramm gar nicht in Erscheinung, das Redoxpotential von Fe(III)/(II) liegt mit +0,47 V zuweit im positiven, das von Fe(II)/Fe(0) zuweit im negativen Bereich.

Der starke Komplexbildner Cyclohexylendinitrilotetraessigsäure verursacht jedoch eine Verschiebung der polarographischen Stufe Fe(III)/(II) in den negativen Bereich, eine Überlagerung mit dem Iodidpeak ist zu erwarten [60]. Fe^{3+} muß daher vor der Zugabe des Komplexbildners aus der Analysenlösung entfernt werden.

Der pH-Wert der Analysenlösung liegt direkt nach der Verbrennung bei ca. 10. Fe^{3+} fällt bereits bei pH=4 als Hydroxid aus [34]. Die einfachste und schnellste Möglichkeit, Fe^{3+} abzutrennen besteht deshalb darin, das ausgefallene Eisenhydroxid abzufiltrieren. Der Eisengehalt von Pflanzen wird mit 110 bis 430 ppm (Trockensubstanz) angegeben [48]. Pro Bewuchsprobe von 10 g ist somit mit maximal 5 mg Eisen zu rechnen.

Abbildung 11 zeigt das Voltammogramm von komplexiertem Fe^{3+} in angesäuerter Na_2CO_3 -Lösung. Der Fe^{3+} -Peak erscheint bei ca. -0,08 V.

Das im Probenmaterial enthaltene Eisen wird bei der Verbrennung zum größten Teil zu unlöslichem Eisenoxid umgesetzt und bleibt im Rückstand. Das zeigt sich bei folgendem Experiment: Auf eine Milchpulverprobe von 1g wurde eine Lösung mit 500 μg Fe^{3+} aufgetropft. Nach dem Verbrennen der Probe und dem Eindampfen der Absorptionslösung wurde Titriplex IV zugegeben und angesäuert. Das Voltammogramm (Abbildung 12) zeigt einen vergleichsweise niedrigen Fe^{3+} -Peak. Ebenso deutet die rötliche Färbung des Verbrennungsrückstandes darauf hin, daß nur ein kleiner Teil des Eisens in die Analysenlösung übergegangen ist.

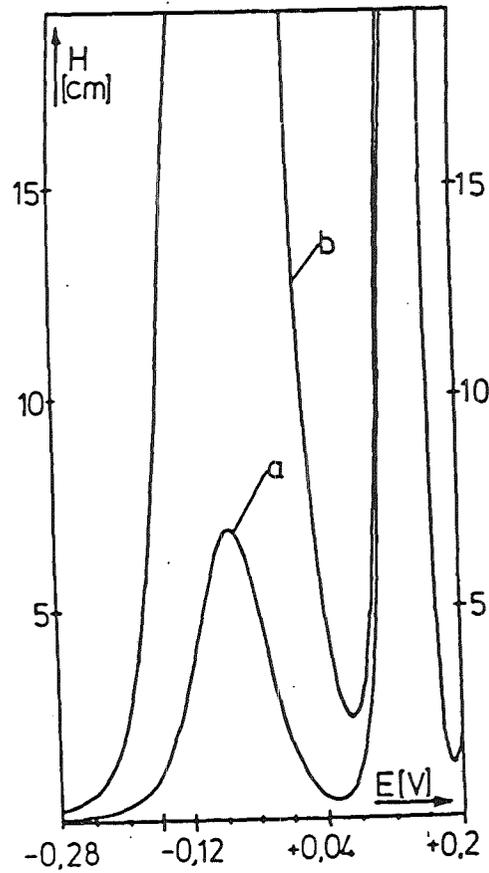


Abb.11: Voltammogramm von Fe^{3+} (komplexiert)
 a: 1 mg Fe^{3+}
 b: 10 mg Fe^{3+}

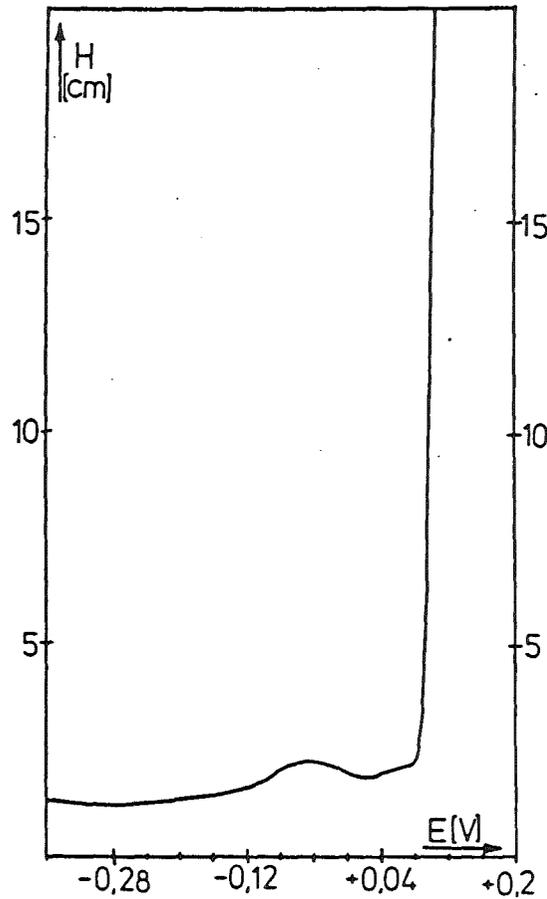


Abb.12: komplexiertes Fe^{3+}
 0,5 mg auf Probe
 aufgetropft

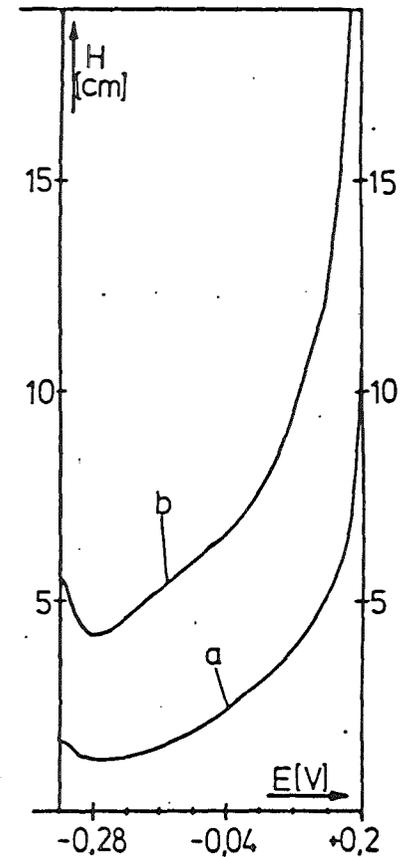


Abb.13: Voltammogramm der
 filtrierten Lösung
 a: 6×10^{-10} A/mm
 b: $2,5 \times 10^{-10}$ A/mm

Im nächsten Versuch wurde getestet, ob sich das Eisenhydroxid abfiltrieren läßt. Dazu wurden zu 200 ml der Na_2CO_3 -Lösung 5 mg Fe^{3+} zugegeben, die Lösung wurde eingedampft und über "Minisart-Filtrationsvorsätze", Porengröße 0,45 μm , in einen 25 ml Meßkolben filtriert, der bereits 0,91 g Titriplex IV enthielt. Das Voltammogramm (Abbildung 13) dieser Lösung zeigt im kritischen Bereich von +0,02 bis -0,16 V keinen Peak mehr.

Die Entfernung von Eisen aus der Analysenlösung durch Abfiltrieren ist also möglich. Dabei zu erwartende Iodverluste (durch Adsorption) von einigen Prozent werden bei der Ausbeutebestimmung mitberücksichtigt, indem die Aktivitätsmessung des vor der Verbrennung zugesetzten Radioiodtracers nach dem Abfiltrieren der Analysenlösung vorgenommen wird.

3.4.2.5. Einfluss von Anionen

Anhand der Löslichkeitsprodukte (K_{LP}) der Quecksilbersalze läßt sich abschätzen, welche Anionen eventuell die Iodidbestimmung stören könnten [30].

	K_{LP}
Hg_2Cl_2	$1,3 \cdot 10^{-18}$
$Hg_2(SCN)_2$	$2,0 \cdot 10^{-20}$
Hg_2Br_2	$5,6 \cdot 10^{-23}$
Hg_2SO_3	$1,0 \cdot 10^{-27}$
Hg_2I_2	$4,5 \cdot 10^{-29}$
Hg_2CN_2	$5,0 \cdot 10^{-40}$
Hg_2S	$1,0 \cdot 10^{-47}$

Davon sollten die Anionen SCN^- , CN^- und S^{2-} nach der Verbrennung der Probe in Sauerstoff-Überdruck-Atmosphäre (Reaktion zu höheren Oxidationsprodukten) keine Rolle mehr spielen [7].

Die Peaks von Cl^- , Br^- und SO_3^{2-} liegen zwischen +0,2 und +0,04 V, damit positiver als der von I^- (Abbildungen 14,15,16). Eine direkte Überlagerung mit dem Iodidpeak ist somit nicht zu erwarten. Bei Cl^- -Zugabe zeigte sich eine kleine Abweichung von der Grundlinie, deshalb wurde der Einfluß der Cl^- -Konzentration auf die Höhe des getrennt erscheinenden Iodidpeaks untersucht.

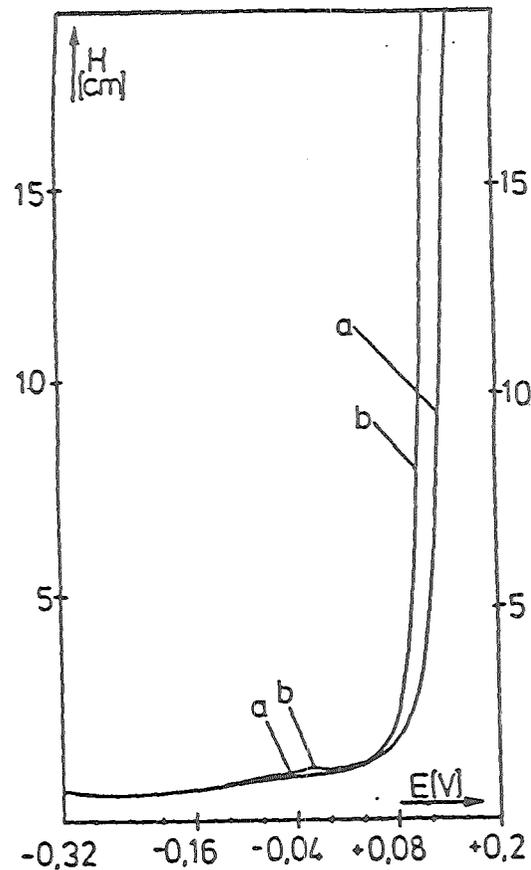


Abb.14: Voltammogramm von
 a: reiner Grundlösung
 b: Zusatz von 1 mg Cl^-

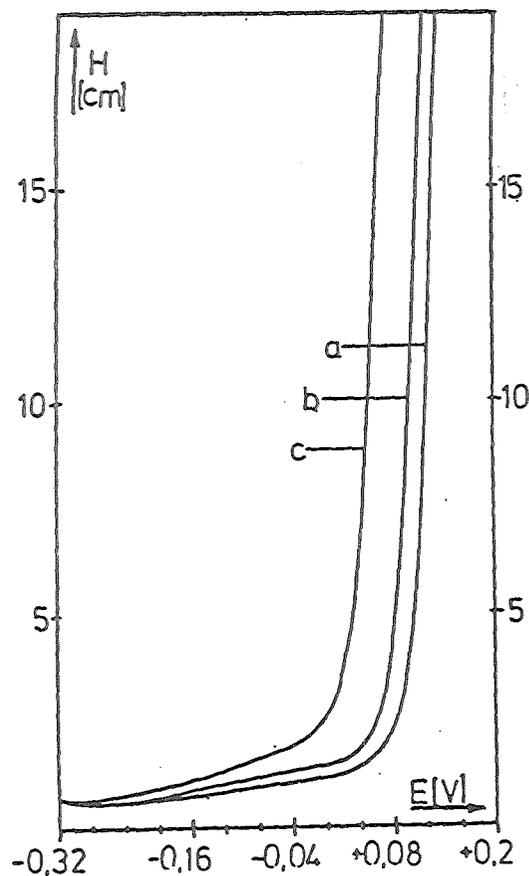


Abb.15: Voltammogramm von
 a: reiner Grundlösung
 b: Zusatz von 100 μg Br^-
 c: Zusatz von 1 mg Br^-

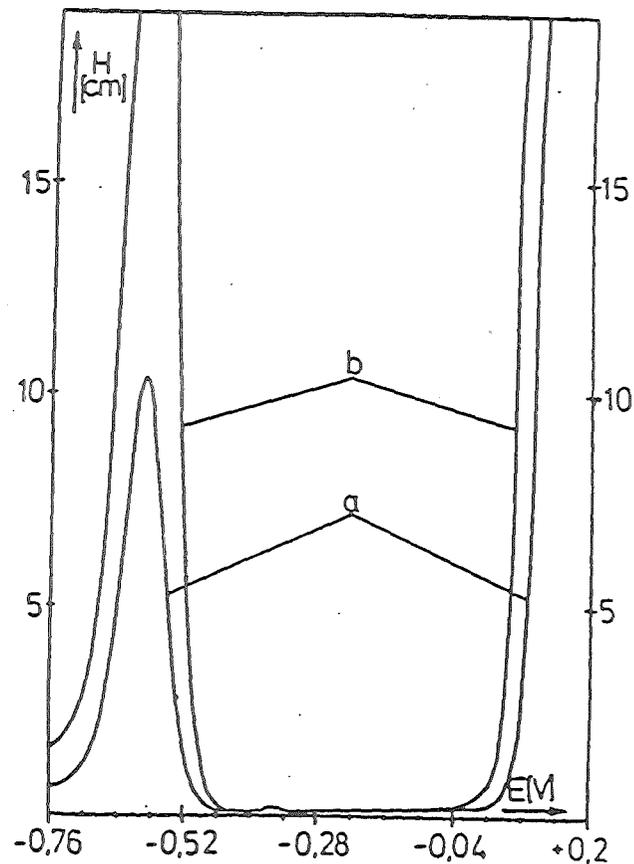


Abb.16: Voltammogramm von
 a: reiner Grundlösung
 b: Zusatz von 1 mg SO_3^{2-}
 c: Zusatz von 10 mg SO_3^{2-}

Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsserie (bei zwei unterschiedlichen Meßempfindlichkeiten).

Tabelle 6: Die Iodid-Peakhöhe ($[I^-]=7,5 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$) bei verschiedenen Cl^- -Konzentrationen

[Cl ⁻] in mg/ml	I ⁻ -Peakhöhe in cm	
	$1 \times 10^{-9} \text{ A/mm}$	$2,5 \times 10^{-10} \text{ A/mm}$
0,36	2,2	13,3
0,71	3,2	
1,1	3,4	12,9
1,4	3,3	12,5

Die Standardabweichung der Peakhöhe liegt mit 0,5 cm im Bereich des üblichen Fehlers, ein meßbarer Einfluß konnte somit nicht festgestellt werden.

3.4.2.6. Erstellen von Eichkurven

Es wurden Eichkurven bei vier verschiedenen Meßempfindlichkeiten aufgenommen, unter den auf S.41 angegebenen Bedingungen.

Da das Volumen der Probe nach dem Verbrennen und Eindampfen 25 ml beträgt, wurde auch bei den Eichstandards die Iodkonzentration auf 25 ml bezogen.

Die Voltammogramme von Eichlösungen und Analysenlösungen sollten möglichst den gleichen Verlauf zeigen, deshalb enthielten die Eichstandards neben I^- in Na_2CO_3 -Lösung auch Titriplex IV, Cu und Cl^- . Um zu zeigen, daß die Cu^{2+} -Konzentration die I⁻-Peakhöhe nicht beeinflusst, wurde diese bei den Eichlösungen variiert (100, 500 bzw. 1000 $\mu\text{g}/25\text{ml}$).

Reagentien und Geräte:

(L+)-Weinsäure p.A.

Cyclohexylendinitrilotetraessigsäure p.A. (Titriplex IV, Fa. Merck)

0,75 M Na_2CO_3 -Lösung: 80 g Na_2CO_3 p.A. in 1L H_2O dest. Cu^{2+} -Lösung: 0,25 g CuSO_4 p.A. in 100 ml H_2O dest. lösen
1 ml $\hat{=}$ 1 mg Cu^{2+} CaCl_2 -Lösung: 29,404 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.A. in 100 ml H_2O dest.
0,1 ml $\hat{=}$ 14 mg bzw. 4×10^{-4} mol Cl^- Zn^{2+} -Lösung: 57,508 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.A. in 100 ml H_2O dest.
0,5 ml $\hat{=}$ 0,001 mol Zn^{2+} I^- -Stammlösung: 1,3081 g KI p.A. in 100 ml H_2O dest. lösen
1 ml $\hat{=}$ 10 mg I^-
in dunkler Flasche, wöchentlich neu
angesetzt

Polarographiestand von Metrohm:

VA Stand 663

Controller E 608

Polarecord E 506

Herstellen der Eichlösungen:

In einen 25 ml Meßkolben werden 0,91g Titriplex IV (0,025 mol) eingewogen und in wenig Na_2CO_3 -Lösung aufgelöst. Die Iodid-Konzentration wurde zwischen 0 und 10 $\mu\text{g}/25$ ml variiert. Nach der Zugabe von Cu^{2+} -Lösung (0,1; 0,5 bzw. 1 ml) und 0,1 ml CaCl_2 -Lösung wird mit Na_2CO_3 -Lösung aufgefüllt.

Messung:

10 ml der Eichlösung werden in die Meßzelle pipettiert. Die restlichen 15 ml der Probenlösung stehen im Falle eines Gerätedefekts oder eines zweifelhaften Ergebnisses für eine Wiederholungsmessung zur Verfügung.

In der Meßzelle wird die Analysenlösung durch vorsichtige Zugabe von 0,9g Weinsäure auf $\text{pH}=4,5$ angesäuert. Nach der Zugabe von 0,5 ml Zn^{2+} -Lösung wird die Messung gestartet. Abbildung 17 zeigt die Voltammogramme von 0; 2; bzw. 4 $\mu\text{g I}^-/25$ ml.

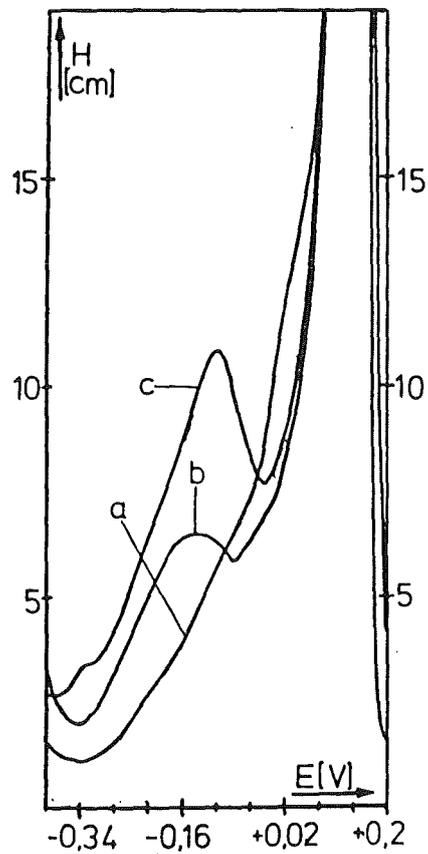


Abb.17: Voltammogramm von
 a: reiner Grundlösung
 b: 2 μg I⁻/25 ml Grundlösung
 c: 4 μg I⁻/25 ml Grundlösung

Die niedrigste, noch bestimmbare Iodidkonzentration beträgt 1 $\mu\text{g}/25$ ml. Die vier so erhaltenen Eichkurven sind in den Abbildungen 18 bis 21 dargestellt. Der Kurvenverlauf wurde durch allgemeine lineare Regression ermittelt.

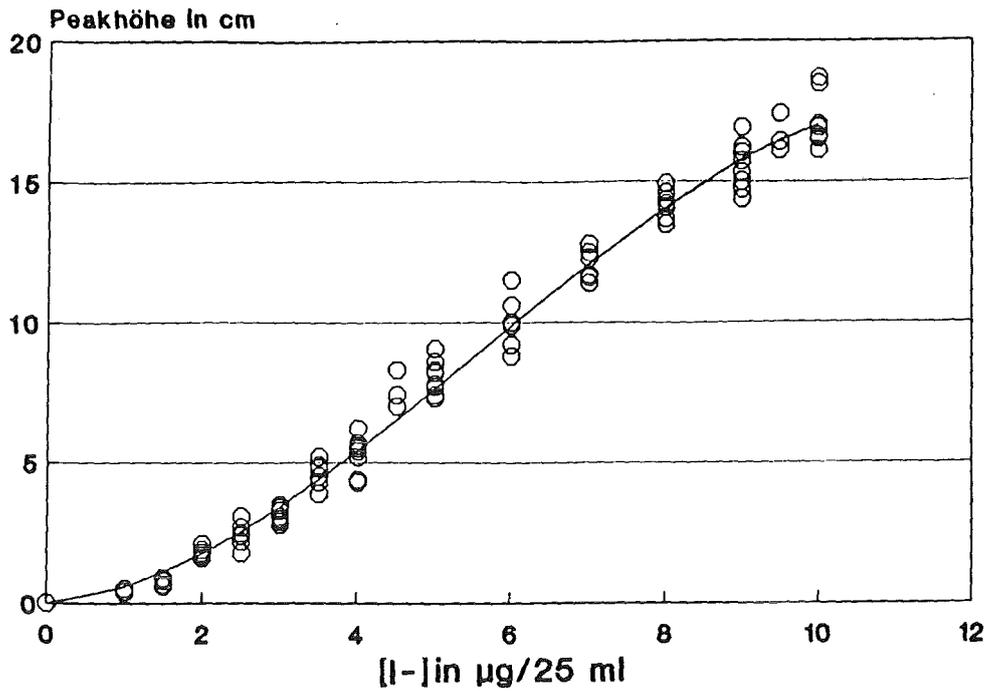


Abb.18: Eichkurve für die inversvoltammetrische Iodidbestimmung bei $2,5 \times 10^{-10}$ A/mm

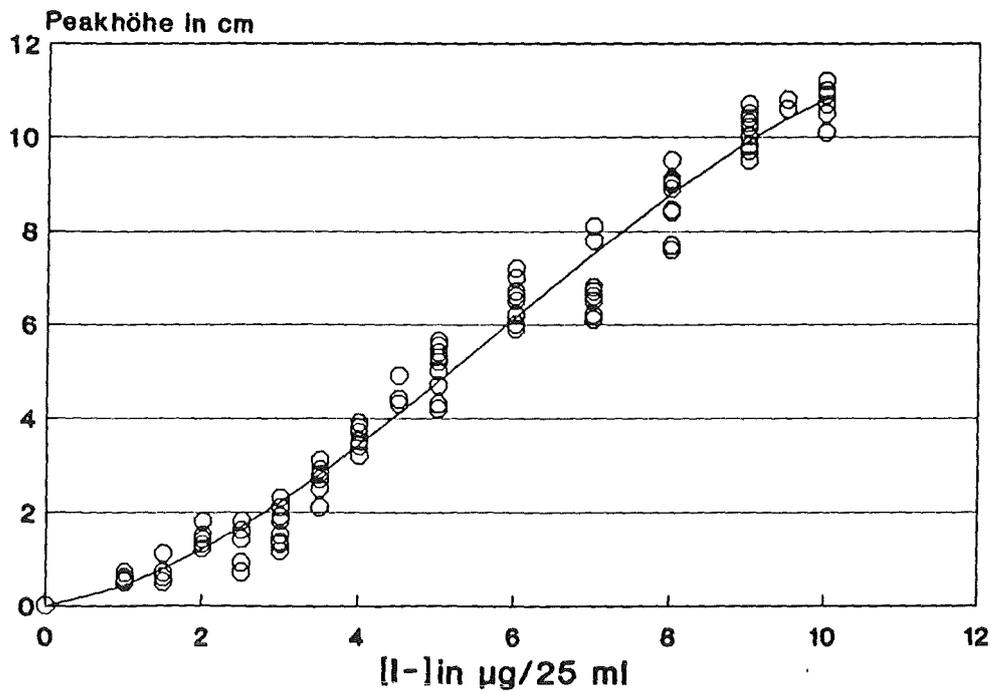


Abb.19: Eichkurve für die inversvoltammetrische Iodidbestimmung bei 4×10^{-10} A/mm

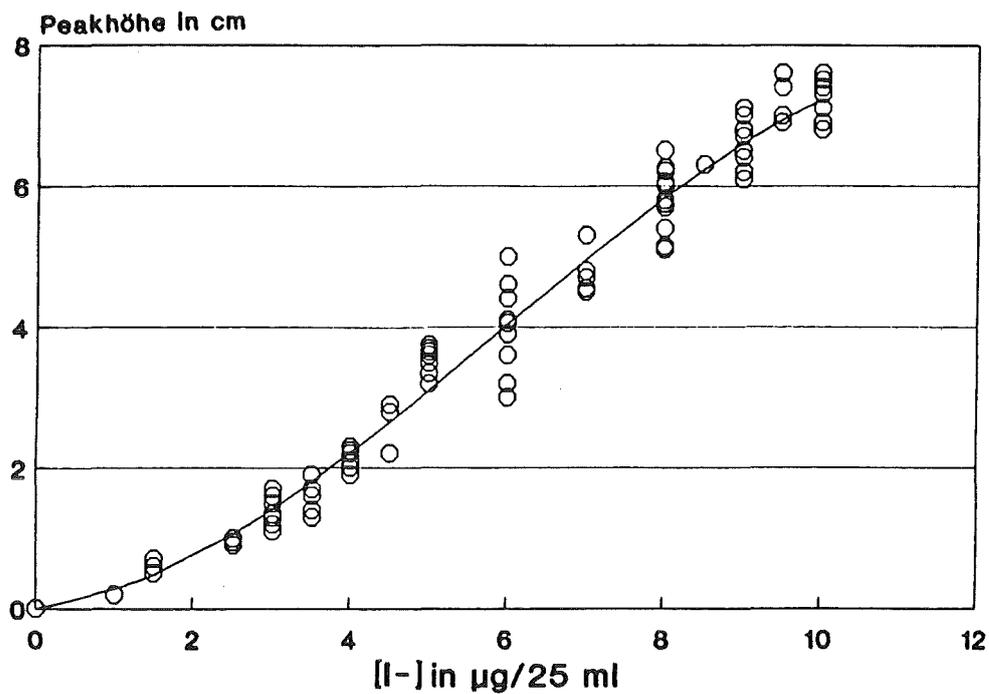


Abb.20: Eichkurve für die inversvoltammetrische Iodidbestimmung bei 6×10^{-10} A/mm

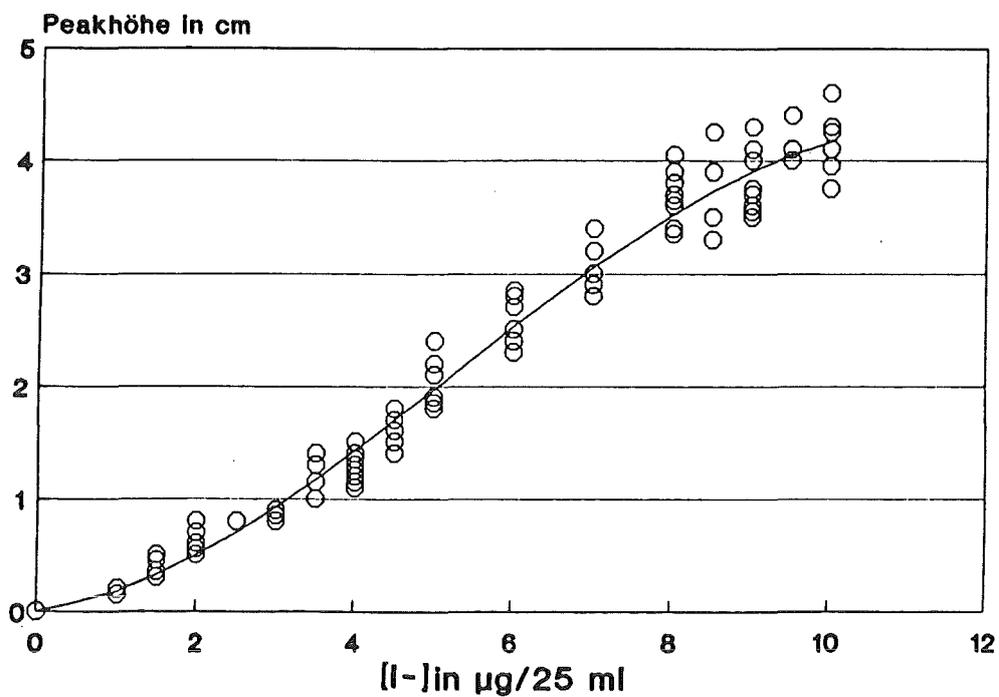


Abb.21: Eichkurve für die inversvoltammetrische Iodidbestimmung bei 1×10^{-9} A/mm

3.4.3. Iodbestimmung in Referenzmaterial

Da kein zweites, unabhängiges Analysenverfahren zur Bestätigung der Ergebnisse zur Verfügung stand, wurde die hier beschriebene Iodbestimmungsmethode anhand von Referenzmaterial (Milchpulver mit genau bekanntem Iodgehalt) überprüft.

Probenmaterial:

BCR Milkpowder CRM Nr.150 Iodgehalt: 1,29 +/- 0,09 µg/g

BCR Milkpowder CRM Nr.151 Iodgehalt: 5,35 +/- 0,14 µg/g

von: Commission of the European Communities, Community
Bureau of Reference

Die Iodbestimmung wurde wie in Kap.4 ausführlich beschrieben durchgeführt. Von Milchpulver Nr. 150 wurden 5,28 g analysiert, für die Iodbestimmung in Milchpulver Nr.151 wurde nur 1,07 g Probenmaterial eingesetzt.

Gefunden wurden: in Nr.150: 1,3 µg/g

in Nr.151: 4,1 µg/g

Das Ergebnis bei Probe Nr.150 stimmt sehr gut mit dem zertifizierten Iodgehalt überein, bei der Probe 151 wurden 23% Iod zuwenig gefunden.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Arbeiten ergaben, daß für die Iodbestimmung in Futter- und in Milchproben mit der Veraschung in der Sauerstoff-Überdruckbombe und der anschließenden inversvoltammetrischen Analyse eine gut geeignete Methode zur Verfügung steht. Besonders vorteilhaft erweist sie sich dadurch, daß zwischen Veraschung und Analyse keine zusätzlichen Schritte zur Iodabtrennung (wie z.B. Ionenaustausch oder Destillation) eingeschaltet werden müssen. Die Methode zeichnet sich ferner aus durch eine leichte Anwendbarkeit, zeitsparende Handhabung und Wirtschaftlichkeit durch geringe Gerätekosten, bei hinreichender Zuverlässigkeit.

4. Iodbestimmung in Milch- und Futterproben

4.1. Probenahme

Die biologische Halbwertszeit von Iod auf Pflanzen beträgt ca. 14 Tage. Aufgrund dieser relativ langen biologischen Halbwertszeit wurde zunächst angenommen, daß der Iodgehalt von Futterproben innerhalb einiger Tage nur geringen Schwankungen unterworfen sei. Deshalb, und weil sich außerdem die Probenvorbereitung als sehr zeitaufwendig erwies, wurde darauf verzichtet, Proben von jedem Tag der Grünfutterperiode zu untersuchen.

Von Ende Mai bis Anfang Oktober 1987 wurden im allgemeinen zweimal in der Woche Grünfutter- und Milchproben von einem Bauernhof in Spöck in der Nähe von Karlsruhe bezogen. Andere Futtermittel (wie z.B. Silomais oder Kraftfutter) wurden während dieser Zeit nicht an die Kühe verfüttert. Die untersuchte Milch stammte immer von der gleichen Kuh. Da gemäß publizierter Literaturdaten [9,16] davon ausgegangen wurde, daß die Zeitspanne zwischen Iodaufnahme durch Futter und maximaler Iodkonzentration in der Milch einen Tag beträgt, wurde mit der Milchprobe in der Regel jeweils das Futter vom Vortag geliefert.

Sowohl die pflanzlichen Futtermittelproben als auch die Milchproben müssen zur Messung ihres Iodgehaltes aufbereitet werden. Diese Aufbereitung erfolgte in vier Schritten:

- Gefriertrocknung und Homogenisieren
- Pellet-Herstellung und Zugabe des Radiotracers
- Verbrennung
- Bestimmung der Iodausbeute

Danach erfolgt die inversvoltammetrische Messung.

4.2. Gefriertrocknung und Homogenisieren

In der Milch liegt Iod zu fast 100% als Iodid vor [9]. Bei der Gefriertrocknung kann ein Iodverlust deshalb ausgeschlossen werden. Auch bei der Gefriertrocknung von (radioiodhaltigem) Pflanzenmaterial konnte kein Iodverlust festgestellt werden.

Die grob zerkleinerten Futterproben wurden zunächst 24 h lang tiefgefroren. Anschließend erfolgte eine Gefriertrocknung von zwei bis drei Tagen. Das vollständig getrocknete Material wurde fein pulverisiert. In analoger Weise wurde die Frischmilch aufbereitet, allerdings dauerte deren Gefriertrocknung fünf bis sieben Tage.

4.3. Herstellen von Pellets

Jeweils 10 x 1g des pulverisierten Probenmaterials wurden in einer Tablettenpresse zu Pellets verpreßt. Der erforderliche Druck beträgt

für Pflanzenproben: 80 kN (10 s lang)

für Milchpulver: 10 kN (1 s lang)

Ein Tag vor der Verbrennung wurden auf jedes dieser 10 Pellets 50 µl einer I-123-Lösung aufgetropft. Nach 16-18 h war die Tracerlösung vollständig in die Tablette eingezogen.

4.4. Verbrennung

In die Sauerstoff-Überdruckbombe wurden 10 ml 0,75 M Na_2CO_3 -Lösung sowie 0,8 g festes Na_2CO_3 vorgelegt. Nacheinander wurden die 10 Pellets derselben Probe verbrannt, Milchpulver bei einem Sauerstoffdruck von ca. 2×10^6 Pa (20 atm.), Futterproben bei ca. 35×10^5 Pa (35 atm.).

Nach dem Zünden verblieb die Verbrennungsapparatur 5 min. lang im kalten Wasserbad, dann wurde der Überdruck langsam entspannt (ca. 5 min. lang), die Bombe wurde geöffnet und das nächste Probenpellet zur Verbrennung eingebracht.

Nach der Verbrennung des letzten Pellets wurde der Verbrennungstiegel herausgenommen, in die Sauerstoffüberdruckbombe wurden weitere 10 ml 0,75 M Na_2CO_3 -Lösung und 80 ml H_2O dest. zugegeben. Danach wurde die Apparatur wieder verschlossen und auf einem Schüttler 30 min. lang "überkopf" geschüttelt.

Das Innere der Apparatur, die Elektroden und der Bombenkopf wurden mit weiteren 100 ml H_2O dest. gründlich abgespült. Das Gesamtvolumen der basischen Lösung betrug dann insgesamt 200 ml. Diese Lösung wurde in einem 400 ml-Becherglas vorsichtig bis zu einem Volumen von ca. 15 ml eingedampft, dabei wurde auch der Quarztiegel, der die Verbrennungsrückstände enthält, etwa 30 min. lang ausgekocht.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die basische Lösung in eine Glasspritze aufgezogen und über einen aufgesteckten Filtrationsvorsatz in einen 25 ml-Meßkolben, der bereits 0,91 g Titriplex IV enthielt, abfiltriert. Das Becherglas und die zur Filtration verwendete Spritze wurden noch zweimal mit wenig H_2O dest. ausgespült, auch diese Spüllösungen wurden über einen Filtrationsvorsatz in den 25 ml-Meßkolben filtriert.

4.5. Messung der Iodausbeute

Wie in Kap.2 ausgeführt, läßt sich die Ausbeute an stabilem I-127 mittels des sich bei der Verbrennung und anschließenden Weiterbehandlung gleich verhaltenden, radioaktiven I-123 bestimmen. Gemessen wird die γ -Aktivität von I-123 bei 154 keV in der Analysenlösung. Als 100%-Probe diene eine 0,75 M Na_2CO_3 -Lösung mit 10 x 50 μl der gleichen I-123-Lösung, die zuvor auf die Probenpellets aufgetropft wurde (pipettiert mit der gleichen Pipette), in einem 25 ml-Meßkolben (gleiche Meßgeometrie!).

Wegen der kurzen Halbwertszeit von I-123 von 13,2 h ist bei längeren Meßzeiten eine rechnerische Zeitkorrektur der miteinander verglichenen Impulsraten von Analysenlösung und Vergleichslösung erforderlich. Um das zu vermeiden, sollte die Meßzeit 10 min. nicht überschreiten.

Um eine möglichst genaue Aussage über die Ausbeute treffen zu können, müssen innerhalb der Meßzeit mindestens 10 000 Impulse erreicht werden, sodaß der Meßfehler höchstens 1% beträgt. Die Standardabweichung der Radioaktivitätsmessung errechnet sich gemäß den Regeln der Fehlerfortpflanzung nach:

$$\sigma = \sqrt{I_M + I_0}$$

mit I_M : gemessene Impulse von Präparat und Untergrund

I_0 : gemessene Impulse vom Untergrund

Bei der gewählten Meßart war in der Regel $I_0=0$, der höchste, registrierte Wert für I_0 betrug 5 Impulse/10 min. Bei 10000 Impulsen errechnet sich damit eine Standardabweichung von 1%.

4.6. Inversvoltammetrische Iodidbestimmung

10 ml der Analysenlösung wurden in die Meßzelle pipettiert. Durch Zugabe von Weinsäure wurde der pH-Wert auf 4,5 erniedrigt. Dazu waren erforderlich

für Milchproben: 1,05 g Weinsäure

für Futterproben: 1,2 g Weinsäure.

Nach Zugabe von 0,5 ml Zn^{2+} -Lösung wurde die Messung gestartet, unter den auf S. 41 angegebenen Bedingungen.

Um den Iodgehalt einer Probe als Mittelwert mehrerer Bestimmungen zuverlässig angeben zu können, wurde die Bestimmung bei unterschiedlichen Meßempfindlichkeiten (maximal vier, wie bei den Eichkurven) je dreimal wiederholt.

Mindestens einmal täglich wurde eine Iodid-Standardlösung gemessen, um die korrekte Funktion der Arbeitselektrode sicherzustellen.

Zur weiteren Absicherung der Meßergebnisse wurden außerdem folgende Versuche durchgeführt:

1. Addition einer bekannten I^- -Menge zur bereits analysierten Probenlösung; die resultierende Peakhöhe muß der dann vorhandenen Gesamtiodkonzentration entsprechen.

Probe	I^-_o	I^- zugesezt	I^- gefunden	Diff.
Gras 27.10.	2,1 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$	5 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$	6,7 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$	6%
Gras 31.10.	1,1 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$	5 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$	5,6 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$	11%

2. Addition von Cu^{2+} zu einer bereits analysierten Probe.
Die Höhe des Iodidpeaks hat sich dabei nicht verändert.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengefaßt und in den Abbildungen 22 bis 24 graphisch dargestellt.

Tabelle 7: Der Iodgehalt (c_F) der Futterproben mit Standardabweichung (s von c_F)

Datum	Futterproben		
	Sorte	c_F [$\mu\text{g I/kg}$]	Standardabweichung s von c_F
27.05	Raps	88	31
3.06	Klee	66	21
10.06	Gras	108	47
24.06	Hafer	69	25
1.07	Gras	190	73
7.07	Gras	251	48
11.07	Klee	80	18
18.07	Klee	176	35
22.07	Mais	83	23
25.07	Mais+Winden	158	25
1.08	Gras	31	19
5.08	Gras	31	21
8.08	Gras	41	24
17.08	Gras	77	36
19.08	Mais	86	21
29.08	Mais	89	21
2.09	Mais	106	21
9.09	Mais	60	29
12.09	Mais	139	26
15.09	Mais	56	28
19.09	Gras	59	21
26.09	Mais	53	24
30.09	Rübenblatt	92	18
10.10	Rübenblatt	83	22
14.10	Rübenblatt	115	18
21.10	Rübenblatt	83	17
24.10	Raps	119	18
27.10	Gras	98	41
31.10	Gras	57	39
3.11	Raps	41	22

Futterproben

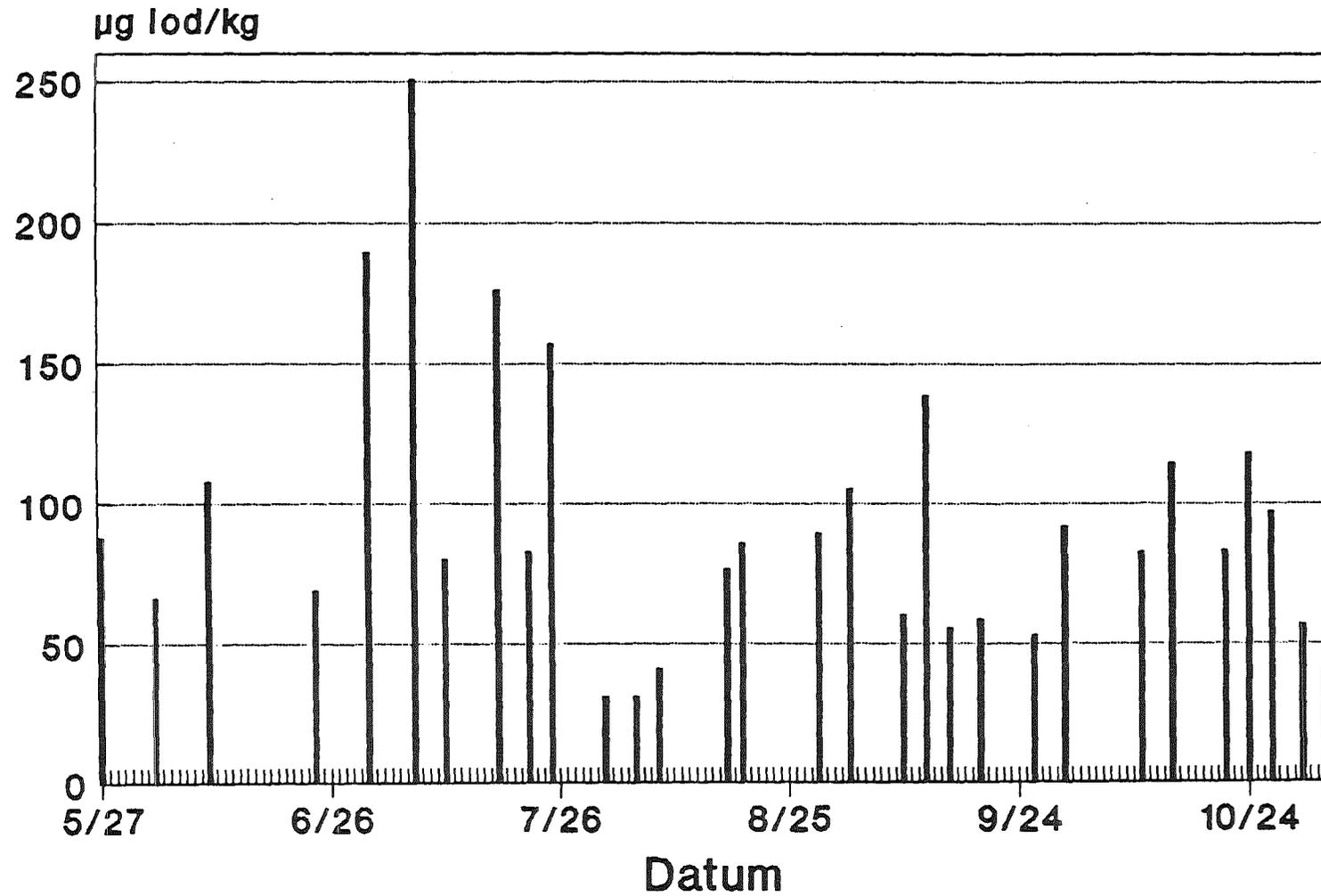


Abb.22: Der Iodgehalt der Futterproben

Tabelle 8: Der Iodgehalt (c_M) der Milchproben mit Standardabweichung (s von c_M)

Milchproben		
Datum	c_M [$\mu\text{g I/L}$]	Standardabweichung s von c_M
29.05	195	16
1.06	63	34
4.06	121	29
9.06	59	34
25.06	53	16
2.07	201	39
6.07	84	46
13.07	65	10
23.07	25	17
27.07	128	13
30.07	15	11
3.08	26	15
6.08	15	14
13.08	25	14
18.08	37	16
20.08	21	12
27.08	81	14
31.08	34	11
10.09	44	19
14.09	108	14
16.09	41	14
21.09	29	13
24.09	43	16
28.09	92	14
1.10	31	17
5.10	52	14
8.10	36	14
15.10	77	13
19.10	142	16
22.10	70	17
29.10	93	16
2.11	50	14
9.11	19	14

Milchproben

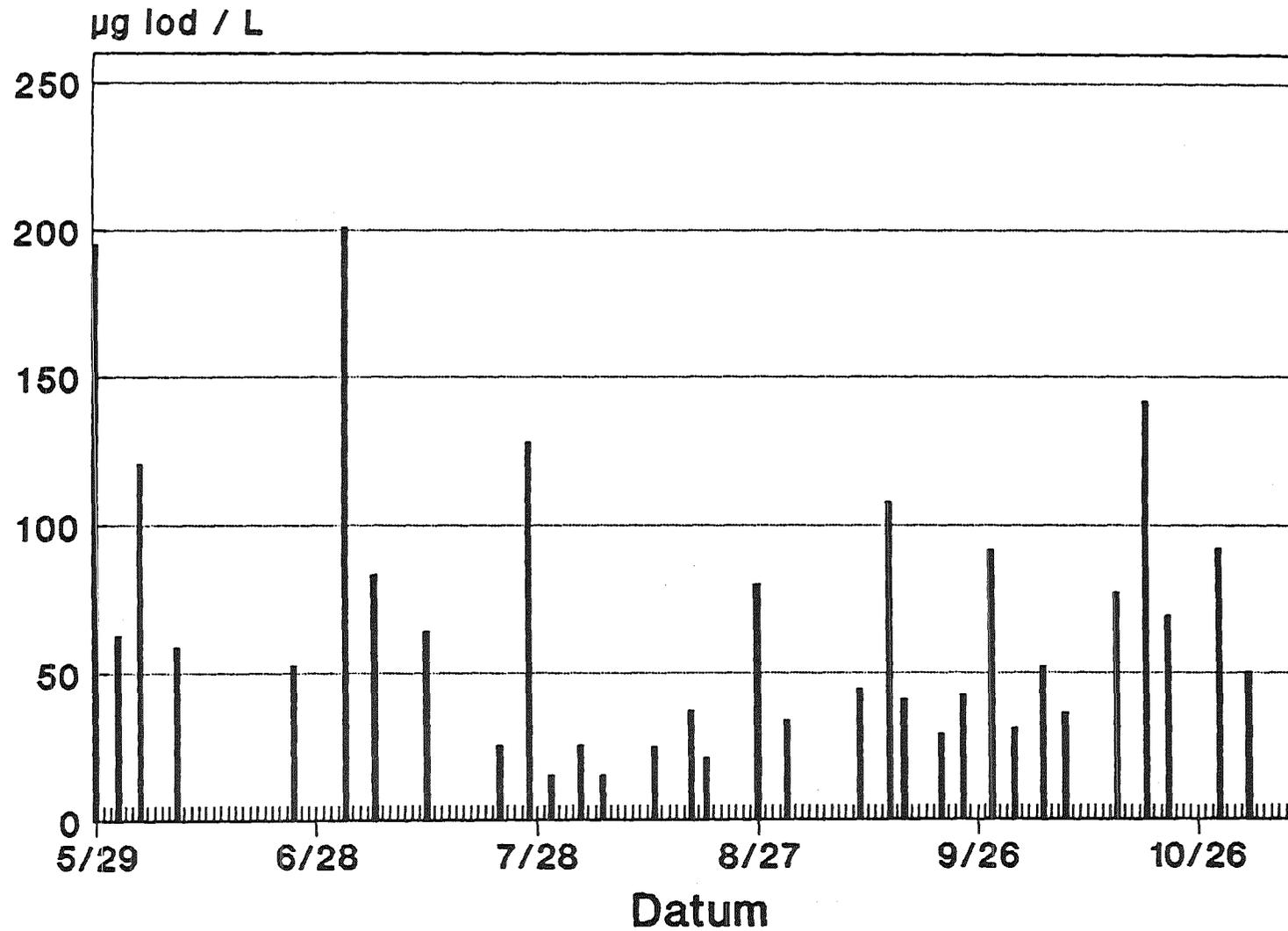
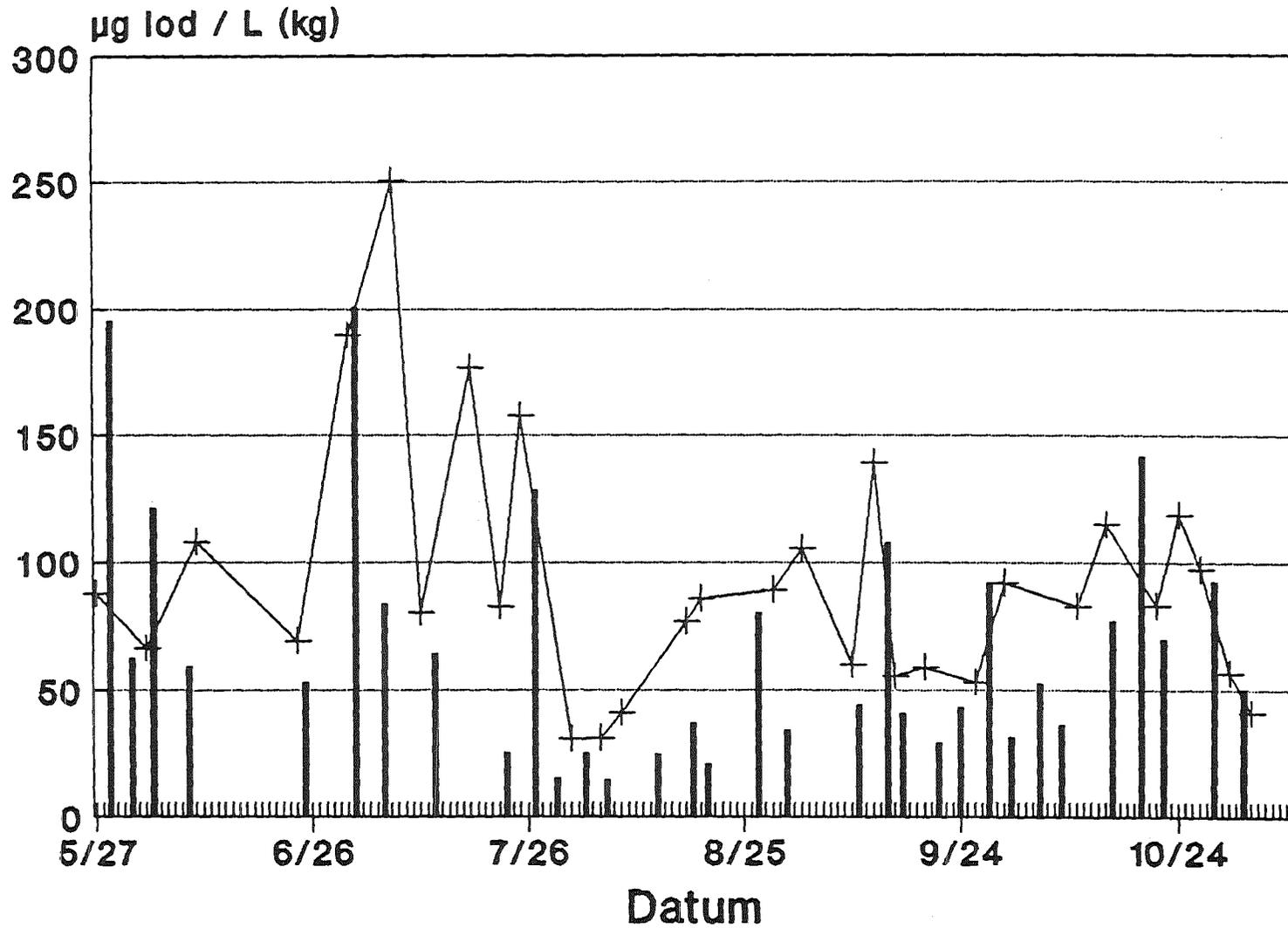


Abb.23: Der Iodgehalt der Milchproben

Futter und Milchproben



Balken : Futterproben, + : Milchproben

Abb.24: Gegenüberstellung Futter- und Milchproben

4.7. Fehlerbetrachtung

Der Fehler des gesamten Verfahrens setzt sich zusammen aus:

1. Wägefehler

Die Standardabweichung der benutzten Waage beträgt 0,1 mg. Bei einer Probeneinwaage von 10g ist der Wägefehler mit 0,001% vernachlässigbar klein.

2. Fehler bei der Radioaktivitätsmessung zur Ausbeutebestimmung

Da bei den meisten Analysen eine Impulsrate 10 000 gemessen wurde, beträgt dieser Fehler höchstens 1%.

3. Fehler der inversvoltammetrischen Iodidbestimmung

Die Gesamtstandardabweichung eines analytischen Verfahrens kann aus einzelnen, an Proben verschiedenen Gehaltes ermittelten Standardabweichungen durch Summenbildung berechnet werden [19].

Die Meßwerte werden dazu nach folgendem Schema geordnet:

Proben-Nr.	Meßwert-Nr.			
	1	2	i	... n _j
1	x ₁₁	x ₁₂ ...	x _{1i} ...	
2	x ₂₁	x ₂₂ ...	x _{2i} ...	
⋮	⋮	⋮	⋮	
j	x _{j1}	x _{j2}	x _{ji}	
⋮	⋮	⋮	⋮	
⋮	⋮	⋮	⋮	
m	⋮	⋮	⋮	

$$\text{Es gilt: } s^2 = \frac{s_1^2(n_1-1) + s_2^2(n_2-1) + \dots + s_m^2(n_m-1)}{(n_1-1) + (n_2-1) + \dots + (n_m-1)}$$

$$= \frac{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{2i} - \bar{x}_2)^2 + \dots + \sum (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{n - m}$$

bzw.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{n - m}}$$

Diese Gleichung ist nur unter der Voraussetzung anwendbar, daß die Standardabweichung eines Verfahrens nur wenig vom Gehalt abhängig ist [19]).

Das trifft für die inversvoltammetrische Iodidbestimmung zu (s. Anhang zu 3.4.2.6., Eichkurven), aus obiger Gleichung kann also eine Gesamtstandardabweichung berechnet werden.

Wendet man dieses Verfahren auf die Meßwerte von Iod in Milch- und Futterproben an, erhält man die in Tabelle 10 zusammengefaßten Werte. Die Gesamtstandardabweichung ist unabhängig von der gewählten Meßempfindlichkeit.

Tabelle 9: Die Standardabweichung der inversvoltammetrischen Iodidbestimmung

Einstellung	Standardabweichung bei Milchproben	Standardabweichung bei Futterproben
$2,5 \times 10^{-10} \text{ nA/mm}$	0,29cm bzw. 0,6 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$	0,44cm bzw. 0,8 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$
$4 \times 10^{-10} \text{ nA/mm}$	0,28cm bzw. 0,8 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$	0,29cm bzw. 0,8 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$
$6 \times 10^{-10} \text{ nA/mm}$	0,16cm bzw. 0,7 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$	0,19cm bzw. 0,8 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$
$1 \times 10^{-9} \text{ nA/mm}$	0,16cm bzw. 0,8 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$	0,18cm bzw. 0,9 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$

Mit dem größten Wert bei Milchproben von 0,8 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ bzw. von 0,9 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ bei Futterproben wurden die Standardabweichungen s in den Tabellen 7 und 8 folgendermaßen berechnet:

$$s \text{ von } c_M(c_F) = \frac{100 \cdot \text{Tr.-Gew. [g/L(g/kg)]}}{\text{Ausbeute [\%]}. \text{Einwaage [g]}} \cdot s_{ges}$$

Die Standardabweichung des Transferfaktors berechnet sich nach den Regeln der Fehlerfortpflanzung nach:

$$s(T) = \frac{1}{I \cdot C_F} \sqrt{s(C_M)^2 + \frac{C_M^2}{C_F^2} \cdot s(C_F)^2}$$

5. Berechnung des Transferfaktors Futter-Milch

Wie aus den Abbildungen 22 und 23 ersichtlich, ist der Iodgehalt von Futter und Milch großen Schwankungen unterworfen.

Anhand einiger hoher Iodwerte wurde versucht, die Zeitspanne zwischen Iodaufnahme und Sekretion in die Milch zu bestimmen. Betrachtet man die Werte von Futter vom 25.7. mit 158 µg/kg und vom 12.9. mit 139 µg/kg sowie die von Milch vom 27.7. mit 128 µg/l und vom 14.9. mit 108 µg/l, so erscheint eine Zeitspanne von zwei Tagen als wahrscheinlich. Für eine zuverlässigere Festlegung sind jedoch Meßwerte für jeden Tag der Grünfutterperiode erforderlich. Bei Experimenten mit Radioiod zu dieser Frage wurden Zeitspannen von 0,7 d [9] und 10-18 h [16] zwischen der Aufnahme von mit I-131 kontaminiertem Futter und der maximalen Aktivitätskonzentration in der Milch ermittelt. In Tabelle 10 sind die Iodgehalte derjenigen Futter- und Milchproben gegenübergestellt, die bezüglich der Probenahme zwei Tage auseinanderliegen, sowie der aus diesen Daten berechnete Transferfaktor.

Tabelle 10: Transferfaktor Futter-Milch aus Meßwerten mit
 $\Delta t = 2$ Tage

Futterproben		Milchproben		Transferfaktor
Datum	$\mu\text{gI/kg}$	Datum	$\mu\text{gI/l}$	[d/L]
27.5.	88	29.5.	195	0,04
11.7.	81	13.7.	65	0,015
25.7.	158	27.7.	128	0,015
1.8.	31	3.8.	26	0,015
29.8.	89	31.8.	34	0,007
12.9.	139	14.9.	108	0,014
26.9.	53	28.9.	92	0,032
27.10.	98	29.10.	93	0,017
31.10.	98	2.11.	50	0,016

Einen zuverlässigeren Wert für den Transferfaktor erhält man, wenn dieser aus den gemittelten Iodgehalten aller Milch- und Futterproben berechnet wird. Dabei entfällt nämlich die zweifelhafte Zuordnung von Iodgehalten in Futterproben zu denjenigen in Milch.

Mit dem mittleren Iodgehalt von Grünfutter: $93 \pm 50 \mu\text{g/kg}$
 und dem von Milch: $66 \pm 48 \mu\text{g/l}$

berechnet sich nach der Formel: $T = \frac{C_M}{C_F \cdot I}$

mit $I = 55 \text{ kg/d}$

ein Transferfaktor Futter-Milch von $1,29 \pm 1,16 \times 10^{-2} \text{ d/L}$

Der Transferfaktor kann auch aus den Zeitintegralen der Iodkonzentrationen in Milch- und Futterproben nach der Formel:

$$T = \frac{\int c_M dt}{\int c_F dt \cdot I} \quad \text{mit } I = 55 \text{ kg/d}$$

bestimmt werden.

Da die zur exakten Berechnung der Zeitintegrale erforderlichen täglichen Meßwerte für Futter- und Milchproben nur unvollständig vorlagen, konnten die Zeitintegrale nur näherungsweise bestimmt werden.

Für den Iodgehalt in Futter wurden zwei Zeitintegrale unter zwei verschiedenen Annahmen berechnet (s. Abbildung 25 a und b).

- a. Für die Tage, für die keine Meßwerte vorliegen, wird der zuletzt gemessene Wert (Iodgehalt pro kg Futter) angenommen.
- b. An den Tagen, für die keine Meßwerte vorliegen, gilt bereits der Iodgehalt, der als nächster (Meßwert der darauffolgenden Bestimmung) ermittelt wurde.

Diese Annäherung ist aufgrund der relativ langen biologischen Halbwertszeit von Iod auf Pflanzen von ungefähr 14 Tagen berechtigt. Die zeitlichen Abstände zwischen den einzelnen Messungen betragen jedoch selten mehr als 10 Tage.

Bei der Milch ist mit einer vergleichsweise kurzen biologischen Halbwertszeit zu rechnen. Ermittelt wurde ein Wert von ca. 1 Tag [9]. Zur näherungsweisen Berechnung des Zeitintegrals wurden aufeinanderfolgende Meßwerte verbunden und die Fläche unter der so erhaltenen Kurve berechnet (s. Abbildung 26).

Futterproben

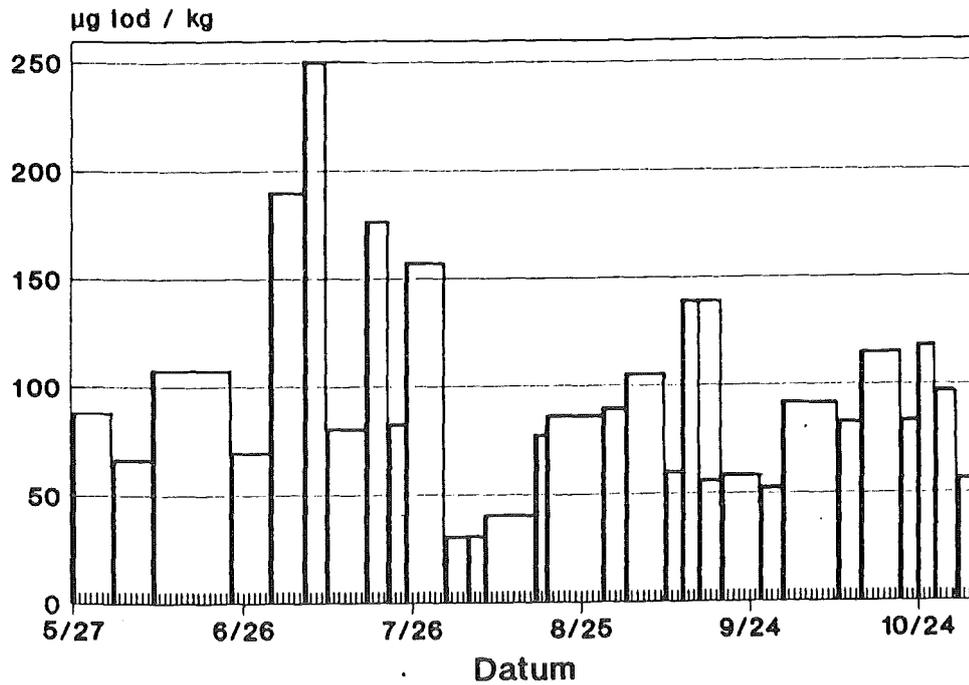


Abb.25a: Bildung des Zeitintegrals für den Iodgehalt in Futter unter Voraussetzung a

Futterproben

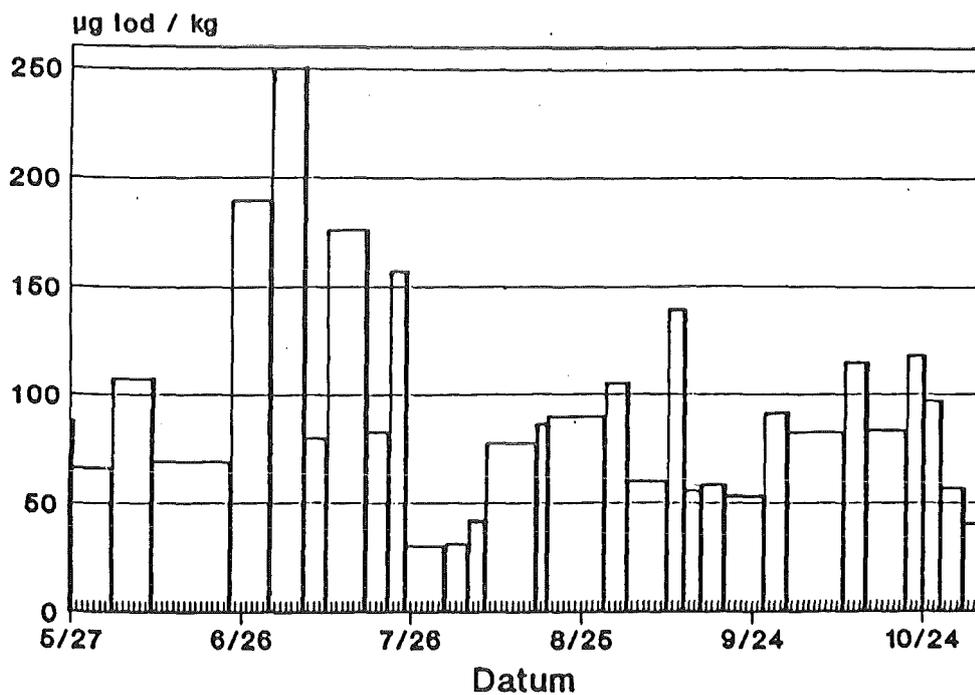


Abb.25b: Bildung des Zeitintegrals für den Iodgehalt in Futter unter Voraussetzung b

Milchproben

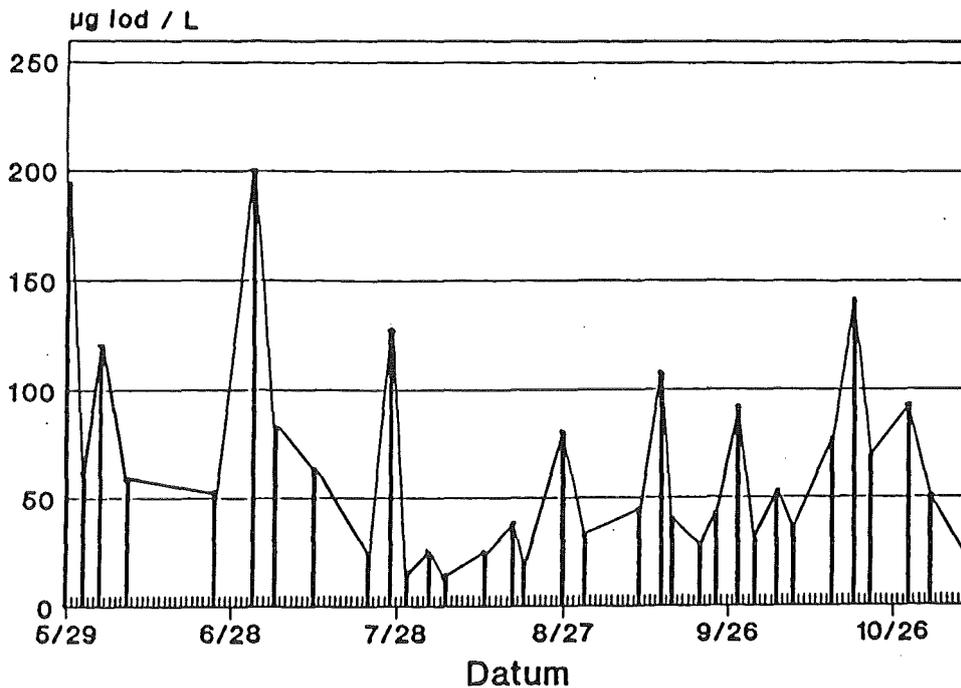


Abb.26: Bildung des Zeitintegrals für den Iodgehalt in Milch

Berechnet man aus diesen Zeitintegralen der Iodkonzentration in Futter und Milch den Transferfaktor, so ergibt sich

unter der Annahme (für das Zeitintegral bei Futter) a.:

$$1,21 \pm 0,50 \times 10^{-2} \text{ d/L}$$

unter der Annahme " " " " " b.:

$$1,24 \pm 0,53 \times 10^{-2} \text{ d/L}$$

Die auf dieser Basis ermittelten Werte und der aus den Mittelwerten des Iodgehalts von Futter und Milch berechnete Transferfaktor von $1,29 \times 10^{-2} \text{ d/L}$ stimmen recht gut überein.

Er entspricht damit dem in der "Allgemeinen Berechnungsgrundlage für die Strahlenexposition" [1] angegebenen Transferfaktor Futter-Milch für Iod von $1 \times 10^{-2} \text{ d/L}$.

Im Rahmen einer Novellierung der Berechnungsgrundlage wird für die durchschnittliche tägliche Futteraufnahme der Wert von 65 kg/d angesetzt [56]. Damit beträgt der Mittelwert der analog den oben genannten Methoden berechneten Transferfaktoren: $1,06 \times 10^{-2} \pm 0,99 \times 10^{-2}$ (=91%).

6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Berechnung des "Transferfaktors für Iod vom Futter in die Milch" anhand von Konzentrationsbestimmungen von stabilem Iod-127 in Futter- und Milchproben.

Zunächst war es erforderlich, eine zur Iodbestimmung im Spurenbereich geeignete Analysenmethode so zu modifizieren, daß sie routinemäßig sowohl auf Milch-, als auch auf Futterproben anwendbar war.

Das gesamte Verfahren umfaßt folgende Schritte:

1. Probenvorbereitung:

Gefriertrocknung, Homogenisieren, Pelletherstellung

2. Verbrennung des organischen Materials in einer "Sauerstoff-Überdruckbombe" und Absorption des freigesetzten Iods in Na_2CO_3 -Lösung.

3. Inversvoltammetrische Iodidbestimmung in der Absorptionslösung.

In Versuchsserien mit Radioiod als Tracer wurden die Bedingungen für die Verbrennung und die Absorption von Iod in Na_2CO_3 -Lösung dahingehend optimiert, einen möglichst hohen Prozentsatz des in der Probe enthaltenen Iods bei möglichst geringem Zeitaufwand in der Absorptionslösung wiederzufinden. Außerdem wurde gezeigt, daß sich zugesetztes Traceriod und das in der Probe enthaltene, möglicherweise organisch gebundene Iod bei der Verbrennung gleich verhalten.

Die unter optimalen Bedingungen erreichte Iodausbeute betrug bei der Verbrennung von 10g Probenmaterial im Durchschnitt 70%. Da somit das in der Probe enthaltene Iod für die anschließende inversvoltammetrische Bestimmung nicht quantitativ zur Verfügung stand, wurden sämtliche Analysen unter Zusatz von radioaktivem I-123 als Tracer durchgeführt. Die Ausbeutebestimmung erfolgte vor der inversvoltammetrischen Analyse durch Messung der γ -Aktivität der Absorptionslösung.

Die Standardmethode "inversvoltammetrische Iodidbestimmung" wurde auf Störungen durch andere, möglicherweise in der Absorptionslösung enthaltenen Ionen untersucht. Störungen waren durch die Kationen Cu^{2+} und komplexiertes Fe^{3+} zu erwarten. Deshalb war es erforderlich, die Standardmethode zu modifizieren:

Das störende Meßsignal von Cu^{2+} ließ sich durch Zugabe des starken Komplexbildners Cyclohexylendinitrilotetraessigsäure (TitriplexIV) zur Analysenlösung soweit verschieben, daß eine Überlagerung mit dem Iodidpeak auszuschließen war. Da jedoch auch komplexierte Eisenionen ein störendes Meßsignal verursachen, mußte Eisen vor der Zugabe des Komplexbildners quantitativ aus der Analysenlösung entfernt werden. Dies gelang durch Membranfiltration der basischen Absorptionslösung. Eventuell vorliegendes Eisen wurde dabei als Eisenhydroxid abfiltriert.

Die Zuverlässigkeit der erarbeiteten Bestimmungsmethode wurde anhand von Referenzmaterial (Milchpulver mit zertifiziertem Iodgehalt) überprüft. Die Methode lieferte zufriedenstellende Ergebnisse.

Während der gesamten Grünfütterperiode 1987 wurden im allgemeinen zweimal wöchentlich Milch- und Futterproben auf ihren Iodgehalt untersucht. Der aus diesen Daten errechnete Mittelwert für den Transferfaktor Futter-Milch für Iod beträgt unter der Annahme einer durchschnittlichen täglichen Futteraufnahme von 55 kg/d: $1,25 \times 10^{-2} \pm 1,2 \times 10^{-2}$ d/L, mit dem neuen Wert 65 kg/d: $1,1 \times 10^{-2} \pm 1,0 \times 10^{-2}$ d/L. Der große Fehler von 100% ergibt sich aus der Schwankungsbreite des Iodgehalts der Futter- und Milchproben während der Grünfütterperiode (s.S.61-64). Der aufgrund der Standardabweichung des Analysenverfahrens berechnete Fehler beträgt im Mittel nur ca. 40%.

Dieser gefundene Wert des Transferfaktors für das stabile Iodisotop-127 deckt sich damit weitgehend mit dem in der Strahlenschutzverordnung genannten Wert.

7. Literaturverzeichnis

1. Allgemeine Berechnungsgrundlage für die Strahlenexposition bei radioaktiven Ableitungen mit der Abluft oder in Oberflächengewässer, GMBI (1979), Nr. 21
2. D.C. Aumann, J. Radioanal. Nucl. Chem. 109, No.2 (1987) p.341
3. G. Aumont, Analyst 111 (1986) p.841
4. G. Aumont, Analyst 112 (1987) p.875
5. P.J. Barry, Health Phys. 9 (1963) p.1149
6. Behnert, J. Laborpraxis/LP Special (1986) p.16
7. R. Bock, Aufschlußmethoden in der anorganischen und organischen Chemie (1972), Verlag Chemie
8. B. Bohn, KfK-HS/R, persönliche Mitteilung
9. E.W. Bretthauer, Health Phys. 22 (1972) p.257
10. W. Buchberger, Microchim. Acta (Wien) I (1985) p.421
11. L.K. Bustad, Health Phys. 9 (1963) p.1231
12. E.C.V. Butler, Deep Sea Res. 27A (1980) p.489
13. J.F. Cline, Health Phys. 11 (1963) p.713
14. W. Coerdts, Fresenius Z. Anal. Chem. 320 (1985) p.503
15. R.J. Curtis, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 65 (1982) p.20
16. F. Daburon, Lait 501-502 (1971) p.8
17. R.G. Dhaneshwar, Ind. J. Chem. 15A, No.7 (1977) p.1029
18. R.G. Dhaneshwar, Analyst 112 (1987) p.1073
19. K. Doerffel, Statistik in der analytischen Chemie (1984) Verlag Chemie Weinheim
20. M. Eisenbud, Biology of Radioiodine, Proc. Hanford Symp. (1964) Pergamon Press, p.53
21. L. Ekman, Health Phys. 13 (1967) p.701
22. P.W.F. Fischer, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 69, No.4 (1986) p.687
23. G.F. Fries, J. Dairy Sci. 49 (1966) p.24
24. R. Fuge, Trace Substances in Environmental Health (1985) Columbia, 19, p.94

25. K. Funazo, *J. Chromatogr.* 243 (1982) p.85
26. K. Funazo, *J. Chromatogr.* 396 (1987) p.129
27. R.J. Garner, *J. Agr. Sci.* 55 (1960) p.283
28. Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer Verlag, Iod-Vol.
29. R. Greenburg, *Anal. Chem.* 50 (1986) p.2511
30. *Handbook of Chemistry and Physics* (1978/79) CrC Press, Inc. Florida
31. *Handbuch der analytischen Chemie*, Bd.VII, a β , Springer
32. J. Heyrovsky, *Grundlagen der Polarographie* (1965) Akademie-Verlag Berlin
33. W. Holak, *Anal. Chem.* 59 (1987) p.2218
34. Jander-Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie* (1976) S. Hirzel Verlag Stuttgart
35. C.K. Jayawickreme, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 110, No.2 (1987) p.583
36. W. Jost, *Kontakte (Darmstadt)* 2 (1986) p.37
37. M.F. Kerkhof-Mogot, *Health Phys.* 47, No.4 (1984) p.644
38. J.P. de Kleijn, *Analyst* 107 (1982) p.223
39. K.R. Krishnamoorthy, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Ser.)* 98, No.3 (1987) p.177
40. N. Lavi, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 326 (1987) p.730
41. F.W. Lengemann, *J. Dairy Sci.* 40 (1957) p.216
42. W. Matthes, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 267 (1973) p.89
43. Metrohm Application Bulletin No.111
44. C. Neck, *Diplomarbeit* (1985), Universität Karlsruhe
45. R. Neeb, *Inverse Polarographie und Voltammetrie* (1969) Verlag Chemie Weinheim
46. W. Oelschläger, *Landwirtsch. Forsch.* 29 (1976) p.234
47. D.A. Palmer, *Radiochim. Acta* 31 (1982) p.37
48. A.K. Pendas, *Trace Elements in Soils and Plants* (1984) CRC Press Inc.
49. R. Pribil, *Komplexone in der chemischen Analyse* (1961)

VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin

50. R.C. Probst, *Anal. Chem.* 49, No.8 (1977) p.1199
51. P. Rach, *Polarographie und Voltammetrie in der Spurenanalyse* (1985) Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg
52. L.B. Sasser, *J. Dairy Sci.* 49 (1966) p.1505
53. H. Schmidt, *Neuartige polarographische Methoden* (1962) Verlag Chemie Weinheim
54. F. Scholz, *J. Electroanal. Chem.* 224 (1987) p.303
55. H. Schüttelkopf, unveröffentlicht
56. H. Schüttelkopf, KfK-HS/R, persönliche Mitteilung
57. G.C. Secor, *Microchim. J.* 13 (1968) p.273
58. A. Simsons, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 110, No.2 (1987) p.555
59. Souci, Fachmann, Krauth, *Nährwerttabellen*, Wiss. Verlagsgesellsch.
60. M. v.Stackelberg, *Polarographische Arbeitsmethoden* (1960) Walter de Gruyter u. Co. Verlag Berlin
61. W.B. Stroube, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 111, No.2 (1987) p.341
62. The Chemical Society of London, *Stability constants of metal-ion complexes* (1964), Special Publ. 17
63. D.J. Thompson, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 66, No.6 (1983) p.1380
64. E.J. Underwood, *Trace Elements in Human and Animal Nutrition* (1962) Academic Press Inc. New York, London
65. A. Wiechen, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 319 (1984) p.569
66. A. Wiechen, *Milchwiss.* 40, No.9 (1985) p.522
67. A. Wiechen, *Ernährungsumschau* 33, No.9 (1986) p.27
68. H.L. Wu, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) p.409
69. Y. Yabu, *Endocrinol. Japan* 33, No.6 (1986) p.905
70. H. Kürner *Analysentechnik, Produktbeschreibung*

8. Anhang
zu 3.2.

Tabelle 11: Eichkurve zur IO_3^- -Bestimmung mit HPLC

$\mu\text{g Iod/ml}$	Peakfläche [cm^2]
1	0,05
2	0,1
3	0,495
4	1,1
5	1,62
6	3,5
7	5,175
8	6,205
9	8,55

Tabelle 12: Die Abhängigkeit der IO_3^- -Peakfläche bei der HPLC ($[\text{IO}_3^-] = 4 \mu\text{g/ml}$) vom Fremdsalzgehalt der Analysenlösung

Verdünnung	Peakfläche [cm^2]
keine	0
1:10	1,54
1:20	1,89
1:40	2,875
1:50	3,12
1:80	3,625
1:100	3,5
1:200	3,5
1:400	3,5
1:500	3,625
1:1000	3,625

zu 3.3.2.1.

Tabelle 13: Eichkurve zur polarographischen Iodbestimmung
(I⁻ durch KMnO₄ zu IO₃⁻ oxidiert)

µg Iod/10 ml Peakhöhe [cm]

0.0	0.03
0.2	1.5
0.4	2.7
0.6	4.4
0.8	5.4
1.0	7.1
1.2	8.4
1.4	9.8
1.6	11.1
1.8	12.5

Tabelle 14: Eichkurve zur polarographischen Iodbestimmung
(IO₃⁻ zugesetzt)

µg Iod/10 ml Peakhöhe [cm]

0.0	0.0
0.2	1.7
0.4	2.9
0.6	4.6
0.8	5.8
1.0	6.7
1.2	8.5
1.4	9.7
1.6	10.7
1.8	12.4

Tabelle 15: Eichkurve für die Inversvoltammetrische Iodidbestimmung bei $2,5 \times 10^{-10}$ A/mm

$\mu\text{g Iod}/25 \text{ ml}$	Peak [cm]	berechneter Peak	Differenz	$\mu\text{g Iod}/25 \text{ ml}$	Peak [cm]	berechneter Peak	Differenz
0.0	0.00	0.00	0.00	5.0	7.80	7.62	-2.25
1.0	0.50	0.59	18.11	5.0	8.60	7.62	-11.34
1.0	0.40	0.59	47.64	5.0	7.80	7.62	-2.25
1.0	0.50	0.59	18.11	6.0	9.90	9.89	-0.11
1.0	0.40	0.59	47.64	6.0	9.20	9.89	7.49
1.0	0.50	0.59	18.11	6.0	9.20	9.89	7.49
1.0	0.40	0.59	47.64	6.0	10.60	9.89	-6.71
1.5	0.90	1.12	24.33	6.0	11.50	9.89	-14.01
1.5	0.60	1.12	86.50	6.0	10.00	9.89	-1.11
1.5	0.65	1.12	72.15	6.0	8.80	9.89	12.37
1.5	0.80	1.12	39.87	6.0	8.80	9.89	12.37
2.0	1.90	1.78	-6.27	6.0	8.80	9.89	12.37
2.0	1.80	1.78	-1.07	7.0	12.50	12.09	-3.28
2.0	2.10	1.78	-15.20	7.0	11.60	12.09	4.23
2.0	1.60	1.78	11.30	7.0	11.70	12.09	3.33
2.0	1.60	1.78	11.30	7.0	11.70	12.09	3.33
2.0	2.10	1.78	-15.20	7.0	11.40	12.09	6.05
2.0	1.70	1.78	4.75	7.0	11.40	12.09	6.05
2.0	1.90	1.78	-6.27	7.0	12.30	12.09	-1.71
2.5	3.10	2.56	-17.44	7.0	12.80	12.09	-5.55
2.5	2.20	2.56	16.33	7.0	11.60	12.09	4.23
2.5	2.70	2.56	-5.21	8.0	13.70	14.10	2.89
2.5	1.80	2.56	42.19	8.0	13.50	14.10	4.42
2.5	2.50	2.56	2.37	8.0	14.60	14.10	-3.45
2.5	2.40	2.56	6.64	8.0	14.10	14.10	-0.03
3.0	3.40	3.44	1.12	8.0	14.20	14.10	-0.73
3.0	3.00	3.44	14.61	8.0	14.20	14.10	-0.73
3.0	3.30	3.44	4.19	8.0	14.10	14.10	-0.03
3.0	2.80	3.44	22.79	8.0	14.35	14.10	-1.77
3.0	2.80	3.44	22.79	8.0	14.90	14.10	-5.39
3.0	3.10	3.44	10.91	8.0	13.70	14.10	2.89
3.0	3.50	3.44	-1.77	9.0	15.00	15.77	5.17
3.0	3.30	3.44	4.19	9.0	16.20	15.77	-2.62
3.0	2.90	3.44	18.56	9.0	14.40	15.77	9.55
3.5	4.80	4.40	-8.32	9.0	16.20	15.77	-2.62
3.5	4.30	4.40	2.34	9.0	15.70	15.77	0.48
3.5	5.20	4.40	-15.37	9.0	14.75	15.77	6.95
3.5	4.50	4.40	-2.21	9.0	16.90	15.77	-6.66
3.5	4.90	4.40	-10.19	9.0	16.00	15.77	-1.41
3.5	3.90	4.40	12.84	9.0	15.30	15.77	3.10
4.0	4.40	5.43	23.42	9.5	16.40	16.45	0.30
4.0	5.60	5.43	-3.03	9.5	17.40	16.45	-5.46
4.0	4.30	5.43	26.29	9.5	16.10	16.45	2.17
4.0	6.20	5.43	-12.41	10.0	18.70	16.99	-9.13
4.0	5.70	5.43	-4.73	10.0	17.00	16.99	-0.04
4.0	5.70	5.43	-4.73	10.0	18.50	16.99	-8.15
4.0	5.60	5.43	-3.03	10.0	16.50	16.99	2.99
4.0	5.40	5.43	0.56	10.0	17.00	16.99	-0.04
4.0	5.20	5.43	4.43	10.0	16.60	16.99	2.37
4.0	5.70	5.43	-4.73	10.0	16.90	16.99	0.55
4.0	5.50	5.43	-1.27	10.0	16.10	16.99	5.55
4.0	5.60	5.43	-3.03	10.0	16.50	16.99	2.99
4.5	8.30	6.51	-21.56				
4.5	7.40	6.51	-12.02				
4.5	7.00	6.51	-6.99				
5.0	7.40	7.62	3.04				
5.0	7.30	7.62	4.45				
5.0	7.70	7.62	-0.98				
5.0	9.05	7.62	-15.75				
5.0	8.20	7.62	-7.02				
5.0	8.30	7.62	-8.14				

µg Iod/25 ml	Peak [cm]	berechneter Peak	Differenz
0.00	0.00	0.00	0.00
1.00	0.50	0.43	-13.74
1.00	0.70	0.43	-38.39
1.00	0.60	0.43	-28.12
1.00	0.60	0.43	-28.12
1.00	0.55	0.43	-21.58
1.50	1.10	0.78	-29.49
1.50	1.10	0.78	-29.49
1.50	0.70	0.78	10.80
1.50	0.50	0.78	55.13
1.50	0.60	0.78	29.27
2.00	1.50	1.19	-20.40
2.00	1.20	1.19	-0.50
2.00	1.40	1.19	-14.71
2.00	1.80	1.19	-33.66
2.00	1.40	1.19	-14.71
2.00	1.40	1.19	-14.71
2.00	1.30	1.19	-8.15
2.00	1.40	1.19	-14.71
2.00	1.20	1.19	-0.50
2.50	1.80	1.68	-6.79
2.50	1.40	1.68	19.84
2.50	1.40	1.68	19.84
2.50	0.90	1.68	86.42
2.50	1.60	1.68	4.86
2.50	0.70	1.68	139.69
3.00	1.35	2.22	64.30
3.00	1.30	2.22	70.62
3.00	1.80	2.22	23.23
3.00	1.50	2.22	47.87
3.00	1.90	2.22	16.74
3.00	1.15	2.22	92.88
3.00	2.10	2.22	5.62
3.00	2.30	2.22	-3.56
3.00	2.30	2.22	-3.56
3.50	2.80	2.81	0.22
3.50	3.10	2.81	-9.48
3.50	2.90	2.81	-3.24
3.50	2.70	2.81	3.93
3.50	2.50	2.81	12.25
3.50	2.10	2.81	33.63
4.00	3.40	3.43	0.98
4.00	3.20	3.43	7.29
4.00	3.80	3.43	-9.65
4.00	3.90	3.43	-11.97
4.00	3.50	3.43	-1.91
4.00	3.20	3.43	7.29
4.00	3.70	3.43	-7.21
4.00	3.70	3.43	-7.21
4.00	3.90	3.43	-11.97
4.00	3.80	3.43	-9.65
4.00	3.80	3.43	-9.65
4.00	3.70	3.43	-7.21
4.50	4.90	4.09	-16.52
4.50	4.40	4.09	-7.03
4.50	4.30	4.09	-4.87
5.00	4.30	4.77	10.92
5.00	4.20	4.77	13.56
5.00	5.00	4.77	-4.61
5.00	5.30	4.77	-10.01

µg Iod/25 ml	Peak [cm]	berechneter Peak	Differenz
5.00	5.55	4.77	-14.07
5.00	5.20	4.77	-8.28
5.00	5.40	4.77	-11.68
5.00	4.70	4.77	1.48
6.00	6.20	6.16	-0.71
6.00	6.50	6.16	-5.29
6.00	5.90	6.16	4.34
6.00	7.20	6.16	-14.50
6.00	7.00	6.16	-12.05
6.00	6.70	6.16	-8.12
6.00	5.90	6.16	4.34
6.00	6.60	6.16	-6.72
6.00	6.00	6.16	2.60
7.00	6.50	7.52	15.75
7.00	6.60	7.52	13.99
7.00	6.80	7.52	10.64
7.00	6.10	7.52	23.34
7.00	6.70	7.52	12.29
7.00	6.20	7.52	21.35
7.00	7.80	7.52	-3.54
7.00	7.80	7.52	-3.54
7.00	8.10	7.52	-7.12
8.00	7.70	8.80	14.31
8.00	7.60	8.80	15.81
8.00	9.10	8.80	-3.28
8.00	9.10	8.80	-3.28
8.00	9.00	8.80	-2.21
8.00	9.50	8.80	-7.35
8.00	9.05	8.80	-2.75
8.00	9.00	8.80	-2.21
8.00	8.90	8.80	-1.11
8.00	8.45	8.80	4.16
8.00	8.40	8.80	4.78
8.00	8.90	8.80	-1.11
9.00	10.00	9.92	-0.80
9.00	9.50	9.92	4.42
9.00	10.20	9.92	-2.75
9.00	10.30	9.92	-3.69
9.00	10.50	9.92	-5.53
9.00	9.70	9.92	2.26
9.00	9.80	9.92	1.22
9.00	10.70	9.92	-7.29
9.00	10.40	9.92	-4.62
9.50	10.60	10.40	-1.92
9.50	10.80	10.40	-3.73
9.50	10.60	10.40	-1.92
10.00	11.20	10.81	-3.50
10.00	10.50	10.81	2.93
10.00	10.10	10.81	7.01
10.00	10.50	10.81	2.93
10.00	10.90	10.81	-0.85
10.00	10.70	10.81	1.01
10.00	11.00	10.81	-1.75
10.00	10.70	10.81	1.01
10.00	10.90	10.81	-0.85

Tabelle 16: Eichkurve für die Invertvoltammetrische Iodbestimmung bei 4×10^{-10} A/mm

$\mu\text{g Iod}/25 \text{ ml}$	Peak [cm]	berechneter Peak	Differenz	$\mu\text{g Iod}/25 \text{ ml}$	Peak [cm]	berechneter Peak	Differenz
0.00	0.00	0.00	0.00	7.00	4.50	4.96	10.14
1.00	0.20	0.26	29.77	7.00	4.55	4.96	8.93
1.50	0.70	0.48	-31.81	8.00	6.05	5.83	-3.66
1.50	0.60	0.48	-20.45	8.00	5.75	5.83	1.36
1.50	0.50	0.48	-4.54	8.00	5.70	5.83	2.25
1.50	0.50	0.48	-4.54	8.00	6.50	5.83	-10.33
2.50	0.90	1.06	17.77	8.00	6.25	5.83	-6.74
2.50	0.95	1.06	11.57	8.00	6.20	5.83	-5.99
2.50	1.00	1.06	5.99	8.00	5.15	5.83	13.17
3.00	1.35	1.41	4.67	8.00	5.40	5.83	7.93
3.00	1.60	1.41	-11.68	8.00	5.10	5.83	14.28
3.00	1.30	1.41	8.70	8.00	5.40	5.83	7.93
3.00	1.50	1.41	-5.80	8.00	6.00	5.83	-2.86
3.00	1.30	1.41	8.70	8.00	5.80	5.83	0.49
3.00	1.10	1.41	28.46	8.50	6.30	6.23	-1.10
3.00	1.20	1.41	17.75	8.50	6.30	6.23	-1.10
3.00	1.70	1.41	-16.88	9.00	6.40	6.60	3.16
3.00	1.30	1.41	8.70	9.00	6.10	6.60	8.23
3.50	1.40	1.80	28.55	9.00	6.20	6.60	6.49
3.50	1.30	1.80	38.44	9.00	6.50	6.60	1.57
3.50	1.60	1.80	12.48	9.00	7.10	6.60	-7.01
3.50	1.90	1.80	-5.28	9.00	6.70	6.60	-1.46
3.50	1.70	1.80	5.87	9.00	6.50	6.60	1.57
3.50	1.90	1.80	-5.28	9.00	7.00	6.60	-5.68
4.00	1.90	2.21	16.53	9.00	6.80	6.60	-2.91
4.00	2.10	2.21	5.43	9.50	7.40	6.94	-6.25
4.00	2.20	2.21	0.64	9.50	7.00	6.94	-0.89
4.00	2.10	2.21	5.43	9.50	7.60	6.94	-8.71
4.00	2.25	2.21	-1.60	9.50	7.60	6.94	0.55
4.00	2.25	2.21	-1.60	10.00	6.90	7.23	-4.85
4.00	2.30	2.21	-3.74	10.00	7.60	7.23	-3.59
4.00	2.10	2.21	5.43	10.00	7.50	7.23	-0.94
4.00	2.00	2.21	10.70	10.00	7.30	7.23	4.80
4.50	2.20	2.65	20.47	10.00	6.90	7.23	1.85
4.50	2.80	2.65	-5.35	10.00	7.10	7.23	1.85
4.50	2.90	2.65	-8.61	10.00	7.10	7.23	4.80
5.00	3.70	3.10	-16.15	10.00	6.90	7.23	6.34
5.00	3.35	3.10	-7.39	10.00	6.80	7.23	-2.28
5.00	3.20	3.10	-3.04	10.00	7.40	7.23	
5.00	3.35	3.10	-7.39				
5.00	3.60	3.10	-13.82				
5.00	3.50	3.10	-11.35				
5.00	3.50	3.10	-11.35				
5.00	3.75	3.10	-17.26				
5.00	3.65	3.10	-15.00				
6.00	4.05	4.03	-0.44				
6.00	4.10	4.03	-1.65				
6.00	3.90	4.03	3.39				
6.00	5.00	4.03	-19.36				
6.00	4.60	4.03	-12.34				
6.00	4.40	4.03	-8.36				
6.00	3.20	4.03	26.01				
6.00	3.60	4.03	12.00				
6.00	3.00	4.03	34.41				
7.00	4.80	4.96	3.26				
7.00	5.30	4.96	-6.49				
7.00	4.80	4.96	3.26				
7.00	4.70	4.96	5.45				
7.00	5.30	4.96	-6.49				
7.00	4.70	4.96	5.45				
7.00	4.70	4.96	5.45				

Tabelle 17: Eichkurve für die Inversvoltammetrische Iodidbestimmung bei $6 \times 10^{-10} \text{ A/mm}$

$\mu\text{g Iod}/25 \text{ ml}$	Peak [cm]	berechneter Peak	Differenz	$\mu\text{g Iod}/25 \text{ ml}$	Peak [cm]	berechneter Peak	Differenz
0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	2.40	1.97	-17.86
1.00	0.20	0.18	-11.07	5.00	1.90	1.97	3.75
1.00	0.20	0.18	-11.07	5.00	1.85	1.97	6.56
1.00	0.15	0.18	18.57	5.00	1.90	1.97	3.75
1.00	0.20	0.18	-11.07	5.00	1.80	1.97	9.52
1.00	0.15	0.18	18.57	6.00	2.50	2.52	0.99
1.00	0.20	0.18	-11.07	6.00	2.40	2.52	5.19
1.50	0.45	0.32	-28.48	6.00	2.40	2.52	5.19
1.50	0.50	0.32	-35.63	6.00	2.80	2.52	-9.83
1.50	0.35	0.32	-8.05	6.00	2.70	2.52	-6.49
1.50	0.30	0.32	7.28	6.00	2.70	2.52	-6.49
2.00	0.55	0.50	-9.63	6.00	2.85	2.52	-11.42
2.00	0.55	0.50	-9.63	6.00	2.30	2.52	9.77
2.00	0.80	0.50	-37.87	6.00	2.70	2.52	-6.49
2.00	0.60	0.50	-17.16	7.00	2.80	3.05	9.06
2.00	0.55	0.50	-9.63	7.00	3.20	3.05	-4.57
2.00	0.70	0.50	-0.60	7.00	2.80	3.05	9.06
2.00	0.70	0.50	-29.00	7.00	3.40	3.05	-10.18
2.00	0.60	0.50	-17.16	7.00	2.80	3.05	9.06
2.00	0.70	0.50	-29.00	7.00	2.90	3.05	5.30
2.50	0.80	0.70	-12.60	7.00	3.40	3.05	-10.18
2.50	0.80	0.70	-12.60	7.00	3.00	3.05	1.79
2.50	0.80	0.70	-12.60	7.00	3.00	3.05	1.79
3.00	0.90	0.92	2.71	8.00	3.80	3.53	-7.22
3.00	0.85	0.92	8.75	8.00	3.40	3.53	3.70
3.00	0.80	0.92	15.55	8.00	3.80	3.53	-7.22
3.00	0.90	0.92	2.71	8.00	3.40	3.53	3.70
3.00	0.90	0.92	2.71	8.00	3.60	3.53	-2.07
3.00	0.90	0.92	2.71	8.00	3.40	3.53	3.70
3.00	0.85	0.92	8.75	8.00	3.90	3.53	-9.60
3.00	0.80	0.92	15.55	8.00	4.05	3.53	-12.95
3.00	0.90	0.92	2.71	8.00	3.65	3.53	-3.41
3.50	1.00	1.17	16.83	8.00	3.40	3.53	3.70
3.50	1.30	1.17	-10.13	8.00	3.70	3.53	-4.71
3.50	1.30	1.17	-10.13	8.00	3.60	3.53	-2.07
3.50	1.40	1.17	-16.55	8.00	3.35	3.53	5.24
3.50	1.15	1.17	1.59	8.50	3.90	3.73	-4.37
3.50	1.30	1.17	-10.13	8.50	3.50	3.73	6.56
4.00	1.10	1.43	29.71	8.50	3.30	3.73	13.02
4.00	1.20	1.43	18.90	8.50	4.25	3.73	-12.24
4.00	1.25	1.43	14.15	9.00	3.70	3.91	5.60
4.00	1.50	1.43	-4.88	9.00	3.55	3.91	10.06
4.00	1.30	1.43	9.76	9.00	3.75	3.91	4.19
4.00	1.25	1.43	14.15	9.00	3.50	3.91	11.63
4.00	1.15	1.43	24.07	9.00	3.60	3.91	8.53
4.00	1.35	1.43	5.69	9.00	3.50	3.91	11.63
4.00	1.40	1.43	1.92	9.00	4.00	3.91	-2.32
4.00	1.40	1.43	1.92	9.00	4.30	3.91	-9.14
4.00	1.50	1.43	-4.88	9.00	4.10	3.91	-4.71
4.50	1.70	1.70	-0.24	9.50	4.00	4.05	1.34
4.50	1.50	1.70	13.06	9.50	4.10	4.05	-1.13
4.50	1.80	1.70	-5.78	9.50	4.40	4.05	-7.87
4.50	1.60	1.70	5.99	10.00	4.60	4.16	-9.46
4.50	1.60	1.70	5.99	10.00	4.60	4.16	-9.46
4.50	1.50	1.70	13.06	10.00	4.30	4.16	-3.14
4.50	1.60	1.70	5.99	10.00	4.25	4.16	-2.00
4.50	1.40	1.70	21.14	10.00	4.10	4.16	1.58
4.50	1.70	1.70	-0.24	10.00	3.95	4.16	5.44
5.00	2.20	1.97	-10.39	10.00	3.75	4.16	11.07
5.00	1.90	1.97	3.75	10.00	3.95	4.16	5.44
5.00	1.85	1.97	6.56	10.00	3.95	4.16	5.44
5.00	2.10	1.97	-6.13				

Tabelle 18: Eichkurve für die Inversvoltammetrische Iodidbestimmung bei $1 \times 10^{-2} \text{ A/mm}$

zu 4.6.

Tabelle 19: Futterproben - gemessene Peakhöhen

		Futterproben															
Einstellung:		2.5*10 ⁻¹⁰ A/mm				4*10 ⁻¹⁰ A/mm				6*10 ⁻¹⁰ A/mm				1*10 ⁻⁹ A/mm			
Datum	Peakhöhe x [cm]	\bar{x} [cm]	Peakhöhe x [cm]	\bar{x} [cm]	Peakhöhe x [cm]	\bar{x} [cm]	Peakhöhe x [cm]	\bar{x} [cm]	Peakhöhe x [cm]	\bar{x} [cm]	Peakhöhe x [cm]	\bar{x} [cm]	Peakhöhe x [cm]	\bar{x} [cm]			
27.05	2.45 2.50 2.50	2.48	1.60 1.50 2.10	1.73	1.35 0.90 0.75	1.00	0.80 0.80 0.80	0.80									
30.05	Nicht auswertbar *1																
3.06	3.70 4.60 2.90	3.73	1.70 2.40 1.50	1.87	1.50 1.50 1.50	1.50	0.80 0.70 0.50	0.67									
9.06	Nicht auswertbar *2																
10.06	2.10 2.20 1.90	2.07	1.70 1.70 1.75	1.72	0.50 0.50 0.50	0.50	0.50 0.50 0.50	0.50									
13.06	Nicht auswertbar *1																
18.06																	
24.06	2.40 2.60 2.40	2.47	1.90 1.75 1.50	1.72	1.05 1.30 1.10	1.15	0.80 0.60 0.65	0.68									
27.06	Nicht auswertbar *1																
1.07	2.40 2.60 2.60	2.53	1.70 1.20 1.90	1.60	0.55 0.70 0.70	0.65	0.75 0.80 0.80	0.78									
4.07	Nicht auswertbar *2																
7.07	6.20 7.20 7.60	7.00	4.10 4.90 4.30	4.43	2.60 2.55 2.40	2.52	1.90 1.90 1.90	1.90									
11.07	5.80 5.90 5.80	5.83	3.80 3.50 3.75	3.68	3.05 2.60 2.70	2.78	1.15 1.05 1.00	1.07									
18.07	6.40 6.90 6.30	6.53	4.80 4.90 4.60	4.77	2.30 2.35 2.30	2.32	1.75 1.90 1.90	1.85									
22.07	4.00	4.00															
25.07	8.35 8.50 8.80	8.55	6.20 5.80 5.50	5.83	4.00 3.80 4.05	3.95	2.50 2.70 2.25	2.48									
29.07																	
1.08	1.30	1.30	0.60	0.60													
5.08	1.05 0.90	0.98	0.65 0.35 0.60	0.53	0.65 0.55 0.50	0.57	0.25 0.20 0.20	0.22									
8.08	0.90	0.90	0.70 0.65 0.80	0.72	0.50 0.50	0.50	0.40 0.30 0.50	0.40									
12.08	Nicht auswertbar *1																
17.08	1.80 2.20 2.10	2.03	0.80 1.35	1.08	1.10 0.60	0.85	0.30 0.30 0.35	0.32									
19.08	4.60 3.55 3.50	3.88	3.60 3.40 2.60	3.20	2.30	2.30	1.40 0.60 1.20	1.07									
29.08	5.85 5.80 5.75	5.80	3.55 3.35 3.30	3.40	1.75 1.60 1.50	1.62	1.45 1.35 1.30	1.37									
2.09	6.90 6.55 6.75	6.73	4.15 3.75 4.25	4.05	3.00 2.90 2.90	2.93	1.50 1.15 1.60	1.42									
9.09	1.40 1.30 1.20	1.30	0.80 0.75	0.78	0.80 0.90 0.75	0.82	0.55 0.60	0.58									
12.09	9.90 9.05 8.20	9.05	5.45 4.95 4.85	5.08	2.05 2.20 2.30	2.18	1.60 1.55 1.45	1.53									
15.09																	
19.09	3.50 3.10 2.70	3.10	1.50 1.80 1.80	1.70	0.90	0.90											
26.09	2.00 1.70 1.60	1.77	0.80 1.10 0.85	0.92	0.80 0.80 0.75	0.78	0.50 0.45 0.65	0.53									
30.09	5.40 5.30 6.20	5.63	3.30 3.15 3.60	3.35	3.15 2.40 2.90	2.82	2.50 2.20 1.95	2.22									
3.10	Nicht auswertbar *2																
7.10	Nicht auswertbar *1																
10.10	4.70 4.90 4.70	4.77	3.20 3.30 3.00	3.17	1.95 2.00 2.00	1.98	0.65 0.70 0.90	0.75									
14.10	9.00 9.40 9.30	9.23	5.40 5.50 5.30	5.40	3.80 3.70 3.75	3.75	2.50 2.60 2.50	2.53									
21.10	6.00	6.00	3.90	3.90	2.45	2.45	1.85	1.85									
24.10																	
27.10	2.25 2.30 1.80	2.12	1.50 1.20 1.10	1.27	0.95 1.10	1.03	0.55 0.30 0.40	0.42									
31.10	1.20 1.20 1.10	1.17	0.50 0.60 0.70	0.60	0.40 0.50 0.50	0.47	0.15 0.15 0.20	0.17									
3.11	1.30 1.20	1.25	0.85 0.70 0.75	0.77	0.70 0.70 0.60	0.67											

*1: unter der Nachweisgrenze

*2: Störung an der Arbeitselektrode

Tabelle 20: Futterproben - Auswertung der Iodidbestimmung

Futterproben							
tum	Sorte	Tr.-Gew./Kg [g]	Einwaage [g]	Ausbeute [%]	$\mu\text{g I-}$ pro 25ml	$\mu\text{g I-}$ pro Probe	$\mu\text{g I-}$ pro g(tr)
7.05	Raps	204.2	10.36	56.9	2.5	4.5	0.4
0.05	Gras	389.0	10.24	64.9			
3.06	Klee	205.7	10.55	83.7	2.9	3.4	0.3
9.06	Klee		10.30	63.8			
0.06	Gras	367.1	10.11	69.6	2.1	3.0	0.3
3.06	Gras	360.2	10.02	76.8			
8.06	Gras		10.17	52.9			
4.06	Hafer	190.9	10.33	67.4	2.5	3.7	0.4
7.06	Gras		9.42	74.9			
1.07	Gras	466.9	10.40	55.6	2.4	4.2	0.4
4.07	Gras	306.7	10.36	64.4			
7.07	Gras	376.0	10.28	68.1	4.7	6.9	0.7
1.07	Klee	155.3	10.27	76.7	4.1	5.3	0.5
8.07	Klee	300.1	10.53	74.3	4.6	6.2	0.6
2.07	Mais	156.3	10.08	61.8	3.3	5.3	0.5
5.07	Mais+Winden	200.8	10.23	71.6	5.8	8.0	0.8
9.07	Mais	148.9	10.08	74.2			
1.08	Gras	166.8	10.34	76.4	1.5	1.9	0.2
5.08	Gras	202.1	10.42	84.7	1.4	1.6	0.2
8.08	Gras	236.0	10.18	85.4	1.5	1.8	0.2
2.08	Gras	158.4	10.18	79.7			
7.08	Gras	263.9	10.51	63.0	1.9	3.1	0.3
9.08	Mais	178.8	10.07	74.5	3.6	4.8	0.5
9.08	Mais	172.3	10.32	71.5	3.8	5.4	0.5
2.09	Mais	183.5	10.43	74.5	4.5	6.0	0.6
9.09	Mais	241.2	10.45	71.8	1.9	2.6	0.2
2.09	Mais	189.7	9.29	69.7	4.8	6.8	0.7
5.09	Mais	226.1	10.33	69.2	1.8	2.5	0.2
9.09	Gras	210.5	10.21	88.7	2.5	2.9	0.3
26.09	Mais	210.5	10.26	75.9	2.0	2.6	0.3
30.09	Rübenblatt	155.0	10.20	75.0	4.5	6.1	0.6
3.10	Mais	200.8	10.42	57.8			
7.10	Rübenblatt	152.4	10.40	69.4			
10.10	Rübenblatt	156.0	10.33	63.0	3.5	5.5	0.5
14.10	Rübenblatt	150.3	10.46	71.2	5.7	8.0	0.8
21.10	Rübenblatt	141.0	10.47	71.5	4.4	6.2	0.6
24.10	Raps	141.7	10.49	68.6	6.0	8.8	0.8
27.10	Gras	352.1	10.40	74.3	2.1	2.9	0.3
31.10	Gras	388.2	10.31	87.2	1.3	1.5	0.1
3.11	Raps	159.9	10.36	63.1	1.7	2.6	0.3

Tabelle 21: Milchproben - gemessene Peakhöhen

		Milchproben											
Einstellung: $2.5 \cdot 10^{-10}$ A/mm		$4 \cdot 10^{-10}$ A/mm				$6 \cdot 10^{-10}$ A/mm				$1 \cdot 10^{-9}$ A/mm			
Datum	Peakhöhe x [cm]	\bar{x} [cm]	Peakhöhe x [cm]	\bar{x} [cm]	Peakhöhe x [cm]	\bar{x} [cm]	Peakhöhe x [cm]	\bar{x} [cm]	Peakhöhe x [cm]	\bar{x} [cm]	Peakhöhe x [cm]	\bar{x} [cm]	
29.05			12.20 12.3 12.7	12.4	6.70 7.40 7.50	7.20	4.50 4.40 4.00	4.30					
01.06	0.70 0.80 0.90	0.80			0.60 0.60 0.60	0.60							
04.06	3.20 3.60 4.50	3.77	2.30 2.10 2.40	2.27	1.90 2.20 2.20	2.10							
09.06			0.70 0.80 0.80	0.77	0.40 0.30	0.35	0.30 0.30 0.30	0.30					
11.06	Nicht auswertbar *1												
15.06	Nicht auswertbar *2												
25.06	3.15 3.00 2.90	3.02	2.10 2.20 2.10	2.13	0.80 0.50	0.65	0.80 1.00 0.80	0.87					
02.07	6.30 6.50 6.50	6.43	4.10 2.00 4.00	3.37	1.80 1.80 1.90	1.83	1.65 1.65 1.65	1.65					
06.07	1.00 1.40 0.90	1.10	0.50 0.65 0.50	0.55	0.75 0.70 0.70	0.72	0.20 0.20 0.35	0.25					
09.07	Nicht auswertbar *1												
13.07	10.00 8.30 8.50	8.93	6.20 5.50 5.60	5.77	2.20 2.70 2.75	2.55	1.75 1.95 1.95	1.88					
16.07	Nicht auswertbar *2												
20.07	Nicht auswertbar *2												
23.07	0.90 1.10 0.50	0.83	0.60 0.50	0.55	0.30 0.35 0.30	0.32	0.20 0.20 0.30	0.23					
27.07			9.70 9.10 10.0	9.60	5.90 6.20 6.70	6.27	2.00 3.15 3.40	2.85					
30.07	0.80 0.70 0.70	0.73	0.40 0.50 0.65	0.52	0.35 0.35 0.30	0.33	0.15 0.20 0.15	0.17					
03.08	1.00 0.70 1.10	0.93	0.50 0.70 0.50	0.57	0.45 0.50 0.25	0.40	0.30 0.30 0.30	0.30					
06.08	0.55 0.60 0.50	0.55	0.25 0.20 0.30	0.25	0.20 0.25	0.23	0.10 0.20 0.15	0.15					
13.08	0.90 1.10 0.95	0.98	0.75 0.65 0.70	0.70	0.50 0.45 0.50	0.48	0.30 0.30 0.25	0.28					
18.08	1.65 1.70 1.70	1.68	1.00 1.05 1.00	1.02	0.70 0.75 0.80	0.75	0.40 0.45 0.50	0.45					
20.08	1.20 1.10 1.10	1.13	0.75 0.75 0.80	0.77	0.40 0.50	0.45	0.20 0.20 0.25	0.22					
27.08	7.20 6.10 6.80	6.70	3.50 4.40 4.55	4.15	2.60 2.20 2.50	2.43	2.10 1.85 2.00	1.98					
31.08	1.70 2.30 2.00	2.00	1.30 1.70 1.95	1.65	1.00 1.25 1.20	1.15	0.70 0.50 0.70	0.63					
03.09	Nicht auswertbar *1												
07.09	Nicht auswertbar *1												
10.09	1.50 1.55 1.60	1.55	0.95 0.95 0.95	0.95	0.75 0.75 0.60	0.70	0.30 0.50 0.60	0.47					
14.09	10.10 10.3 10.4	10.3	5.70 6.70 6.70	6.37	4.70 4.80 4.80	4.77							
16.09	2.95 2.70 2.70	2.78	1.60 1.80 1.70	1.70	1.00 0.70 0.65	0.78	0.70 0.75 0.70	0.72					
21.09	1.55 1.60	1.58	0.85 1.10 1.15	1.03	0.70 0.40 0.30	0.47	0.50 0.50 0.50	0.50					
24.09	2.80 1.80 2.35	2.32	1.20 1.20	1.20	1.10 0.70 1.20	1.00	0.40 0.50 0.50	0.47					
28.09	7.90 8.15 8.00	8.02	5.20 5.00 5.15	5.12	2.90 2.75 2.80	2.82	2.10 2.15 2.10	2.12					
01.10	1.10 1.70 1.10	1.30	0.50 0.75 0.80	0.68	0.65 0.65 0.65	0.65	0.15 0.20 0.20	0.18					
05.10	3.20 3.60 3.90	3.57	2.10 2.25 2.40	2.25	1.50 1.60 1.55	1.55	0.70 0.70 0.60	0.67					
08.10	1.50 1.70 1.60	1.60	1.20 1.40 1.50	1.37	1.20 1.15 1.10	1.15	0.30 0.30 0.20	0.27					
15.10	6.40 6.80 6.65	6.62	4.30 4.20 4.25	4.25	2.80 2.70 2.80	2.77	1.75 1.75 1.75	1.75					
19.10	12.30 12.2 12.5	12.3	7.65 7.70 7.80	7.72	5.30 5.30 5.20	5.27	2.80 2.75 2.70	2.75					
22.10	3.45 4.00 4.10	3.85	2.30 2.30 2.30	2.30	2.00	2.00							
26.10	Nicht auswertbar *1												
29.10	6.70 6.70 7.00	6.80	4.10 4.40 4.30	4.27	3.30 3.30 3.00	3.20	1.40 1.40 1.50	1.43					
02.11	3.40 3.40 3.20	3.33	2.10 2.20 2.10	2.13	1.45 1.20 1.15	1.27	1.00 1.00 1.00	1.00					
09.11	0.60 0.80 0.70	0.70	0.50 0.40 0.20	0.37	0.30 0.40 0.50	0.40	0.20 0.20	0.20					

*1: unter der Nachweisgrenze

*2: Störung an der Arbeitselektrode

Tabelle 22: Milchproben - Auswertung der Iodidbestimmung

Milchproben						
Datum	Tr.-Gew./l [g]	Einwaage [g]	Ausbeute [%]	$\mu\text{g I-}$ pro 25ml	$\mu\text{g I-}$ pro Probe	$\mu\text{g I-}$ pro g(tr)
29.05	134.4	10.40	65.80	9.9	15.1	1.5
1.06	131.3	5.00	61.80	1.5	2.4	0.5
4.06	156.4	5.12	85.00	3.4	4.0	0.8
9.06	128.8	5.05	59.30	1.4	2.3	0.5
11.06	129.8	4.97	90.70			
15.06	130.0	9.20	80.00			
25.06	142.0	9.96	69.90	2.6	3.7	0.4
2.07	156.1	5.16	61.50	4.1	6.7	1.3
6.07	137.8	10.17	23.70	1.5	6.2	0.6
9.07	160.8	10.13	71.10			
13.07	93.4	10.15	73.10	5.1	7.0	0.7
16.07	140.3	10.29	62.60			
20.07	129.9	10.39	86.50			
23.07	139.1	10.57	61.80	1.2	1.9	0.2
27.07	110.5	10.02	68.40	8.0	11.6	1.2
30.07	132.8	10.29	94.20	1.1	1.2	0.1
3.08	145.9	9.71	78.30	1.3	1.7	0.2
6.08	150.1	10.68	80.40	0.9	1.1	0.1
13.08	128.4	10.52	70.00	1.4	2.0	0.2
18.08	126.5	10.50	61.50	1.9	3.1	0.3
20.08	123.3	10.04	82.30	1.4	1.7	0.2
27.08	128.7	10.34	71.00	4.6	6.5	0.6
31.08	132.4	10.50	89.00	2.4	2.7	0.3
3.09	102.7	9.92	76.80			
7.09	125.4	10.42	67.20			
10.09	149.2	8.22	75.60	1.9	2.4	0.3
14.09	121.2	10.39	69.00	6.4	9.2	0.9
16.09	129.7	10.46	73.40	2.4	3.3	0.3
21.09	125.1	9.98	78.10	1.8	2.3	0.2
24.09	138.5	10.54	66.70	2.2	3.3	0.3
28.09	150.5	10.46	79.60	5.1	6.4	0.6
1.10	155.3	9.98	73.10	1.5	2.0	0.2
5.10	137.5	10.21	75.20	2.9	3.9	0.4
8.10	138.2	10.41	73.30	2.0	2.7	0.3
15.10	132.2	10.45	75.20	4.6	6.1	0.6
19.10	138.4	10.09	67.80	7.0	10.3	1.0
22.10	150.7	10.41	69.50	3.4	4.8	0.5
26.10	148.9	10.56	73.10			
29.10	140.3	10.33	67.50	4.6	6.8	0.7
2.11	132.6	10.67	73.10	3.0	4.0	0.4
9.11	130.2	10.19	73.20	1.1	1.5	0.1