

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 70 (1979)

Heft: 1

Artikel: Molybdänbestimmung in Pflanzen und Klärschlämmen

Autor: Daniel, R.Ch. / Hänni, E. / Shariatmadari, H.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983708>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 25.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

*R. Ch. Daniel, E. Hänni und H. Shariatmadari**, Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene (Direktor Dr. E. Bovay), Liebefeld

Molybdänbestimmung in Pflanzen und Klärschlämmen

Einleitung

Der Molybdängehalt in Futterpflanzen (normalerweise 0,4—5 ppm in der Trockensubstanz) muß aufmerksam überprüft werden, weil dieses Element in größeren Mengen bei Wiederkäuern zu schweren Erkrankungen mit den Symptomen Durchfall, Blutarmut und Auszehrung führt und sogar den Tod des Tieres zur Folge haben kann (1—4).

In der Landwirtschaft kann die Verwendung von Klärschlämmen als Düngemittel (Molybdängehalt 2—38 ppm in der Trockensubstanz) (5) eine Anreicherung von Schwermetallen in Böden und Pflanzen hervorrufen. Eine analytische Ueberprüfung des Molybdängehaltes in Klärschlämmen und Futtermitteln ist deshalb unerlässlich.

Für die Molybdänbestimmung wurde in unserem Labor in den letzten Jahren die Thiocyanat-Methode verwendet, die jedoch zeitaufwendig, empfindlich auf zahlreiche Interferenzen und oft wenig reproduzierbar ist. Deshalb erwies es sich als vorteilhaft, diese Methode durch eine schnellere und sicherere zu ersetzen. Es boten sich verschiedene Möglichkeiten an: die kolorimetrische Dithiol-Methode (Toluoldithiol-3,4) (6) oder eine Methode mittels Atomabsorption. Die Molybdänbestimmung mittels flammenloser Atomabsorption (Graphitrohrofen) wurde nicht in Betracht gezogen, da zahlreiche Autoren (7, 8) über verschiedene Schwierigkeiten berichteten; namentlich durch die Bildung von Molybdäncarbiden (9).

Deshalb entschlossen wir uns, sowohl die kolorimetrische als auch die Atomabsorptionsmethode zu versuchen. Wenn beide Methoden dieselben Resultate ergeben, können sie als richtig angenommen werden. Wir beschränken uns aber hier nur auf die Beschreibung der Entwicklung der Methode mittels Atomabsorptionspektrometrie.

Die für die Bestimmung von mehreren Elementen zur Verfügung stehende Gesamtmenge an Probenmaterial ist manchmal klein. Beide ausgewählten Methoden benötigen für eine einzige Molybdänbestimmung verhältnismäßig viel Proben-

* Neue Adresse: Research Tobacco Monopol, Tirtash, Iran

material. Deswegen mußte eine Methode mit einer kleineren Probenmenge, ohne Einbuße der Genauigkeit und der Richtigkeit, gefunden werden.

Eine Möglichkeit bot sich mit der Benützung der sogenannten Einspritzmethode an, die zuerst durch *E. Sebastiani, Ohls und Riemer* 1972 (10) beschrieben wurde. Sie wurde nachträglich durch *Manning* (11), *Berndt* und *Jackwerth* (12) wieder aufgenommen und sogar automatisiert (12, 14). Ein bestimmtes Volumen im Mikroliterbereich wird durch den Zerstäuber in die Flamme eingespritzt. Das erhaltene Signal weist dadurch die Form einer Spitze auf.

Experimentelles

Die Pflanzenproben, gewöhnlich 10 g, werden bei 540°C während 3 Stunden verascht. Die Asche wird in verdünnter Salzsäure aufgenommen und auf 100 ml verdünnt. Für die Klärschlämme betragen die entsprechenden Werte 5 g und 500 ml. Aus dieser Stammlösung werden 12 Elemente bestimmt.

Die Nachweisgrenze für Molybdän beträgt 0,6 µg/ml für 1% Absorption (0,004 Extinktionseinheiten) (15). Daraus ist ersichtlich, daß die Atomabsorption für die Molybdänbestimmung aus der Stammlösung zu wenig empfindlich ist. Für die zwei Probenarten ist eine Erhöhung der Konzentration durch eine größere Einwaage nicht vorteilhaft, da unerwünschte Salzeffekte oder Lichtstreuungen bei der Messung entstehen können.

Die gewählte Methode basiert auf der Extraktion des Molybdäns mit einem organischen Extraktionsmittel und der Bestimmung in einer Lachgas-Acetylen-Flamme. Die wissenschaftliche Literatur berichtet über mehrere gebräuchliche Extraktionsmethoden mit APDC (Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat) (16, 17), α -Benzoin-oxim (3, 4, 18), 8-Hydroxychinolin (19) oder Aliquat-336 (20), dem Handelsnamen des quaternären Amins Methyltricaprylylammoniumchlorid. Bekannt für seine Selektivität und seine Einfachheit in der Anwendung wurde dieses letzten genannte Extraktionsmittel ausgewählt.

Die Methode beruht auf folgendem Prinzip: Zur sauren Analysenlösung wird Phosphorsäure und Wasserstoffperoxid zugefügt, um einen Phosphorkomplex mit dem Mo(VI) zu bilden. Dieser wird mit einer 3%igen Lösung von Aliquat-336 in MIBK (Methylisobutylketon) extrahiert; für die Trennung der 2 Phasen wird durch einen wasserabstoßenden Papierfilter Whatman 1 PS filtriert. Sollte sich eine Emulsion bilden, kann diese durch Zentrifugation in die beiden Phasen aufgetrennt werden (Tabelle 1).

Die Eichlösungen werden in derselben Art zubereitet. Für die normale Methode erstreckt sich der Eichbereich zwischen 0,5—10 µg Molybdän und für die Einspritzmethode zwischen 0,2—20 µg Mo. Die Messungen wurden auf einem AAS-Gerät Perkin-Elmer, Modell 300 mit Hitachi 056 Schreiber, durchgeführt.*

* Die Messungen können auch mit irgend einem anderen AAS-Gerät durchgeführt werden.

Tabelle 1. Molybdän-(VI)-Extraktion. Arbeitsweise

Lösungen	Methode	
	Einspritzung	Normal
Probelösung (ca. 0,8 N HCl)	15 ml	40 ml
+ H_3PO_4 — H_2O_2 -Mischung (500 ml konz. H_3PO_4 + 125 ml 30%ige H_2O_2 mit bidest. H_2O auf 1 Liter)	3,5 ml stark schütteln	10 ml
+ Aliquat—336/MIBK (3%ige Lösung in Methyl-isobutylketon)	2 ml 3 Minuten schütteln Absetzen lassen Trennen der 2 Phasen	5 ml

Der Zusatz für die Einspritzmethode sieht folgendermaßen aus:

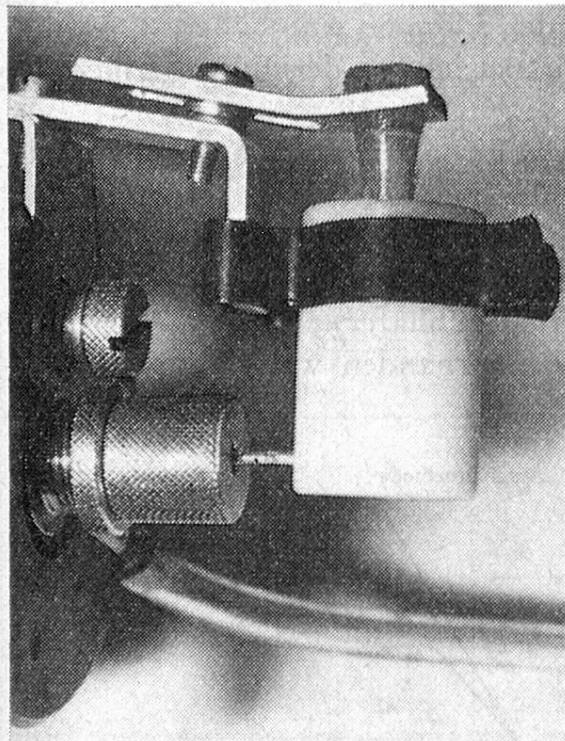


Abb. 1. Photographie des Einspritzgefäßes

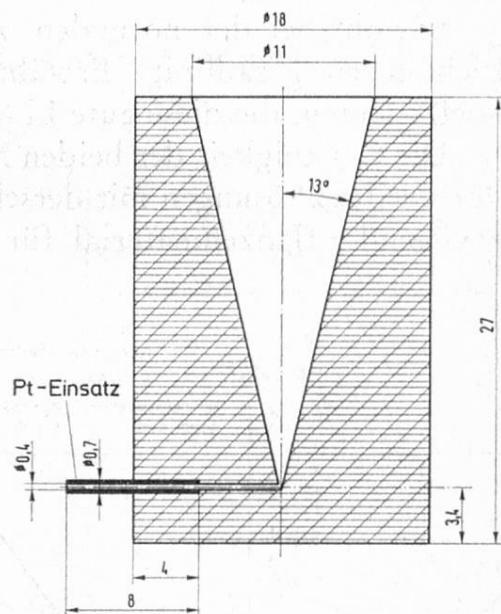


Abb. 2. Teflon-Einspritzgefäß Schnitt (Maße in mm)

Ein Teflongefäß mit Mikropipettenhalterung wird an der gleichen Stelle am AAS-Gerät befestigt, wo sich normalerweise die Ansaugkapillare befindet. Die Halterung, bestehend aus einer verkürzten Mikropipettenspitze, ermöglicht eine bessere Reproduzierbarkeit der Einspritzung. Verschiedene Einspritzgefäße wurden ausprobiert; die Skizze zeigt den Querschnitt des geeigneten (Abb. 2).

Mit Hilfe einer Mikropipette wird ein bestimmtes Volumen (normalerweise 50 μl) der organischen Phase eingespritzt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Verwendung einer Lachgas-Acetylen-Flamme wird immer mit einer Kohlenstoffablagerung auf dem Brennerkopf begleitet. Nach einer gewissen Arbeitszeit führt diese Kohlenstoffablagerung zu einem unter Umständen wichtigen Empfindlichkeitsverlust, der sich bis auf 50% des ursprünglichen Signalwertes erhöhen kann.

Ein genaues Erforschen des Verhältnisses der beiden verwendeten Gase ermöglichte, die Bildung dieser Ablagerung auf ein Minimum zu vermindern. Neben der kleineren benötigten Probenmenge hat hier die Einspritzmethode gegenüber der normalen Meßart einen großen Vorteil: die kleine eingespritzte organische Extraktmenge vermindert die Kohlenstoffablagerung auf dem Brennerkopf zusätzlich. Die Stabilität der Grundlinie wird dadurch noch verbessert.

Für die normale Meßmethode wird eine oxidierende Flamme mit einem rosa-roten Kegel benötigt; sie ist auch für die Einspritzmethode brauchbar. Im letzten Fall jedoch wird mit einer sehr leicht leuchtenden Flamme eine höhere Empfindlichkeit erreicht, die für die Fortsetzung der Versuche mit der Einspritzmethode verwendet wurde.

Sowohl bei der normalen wie auch bei der Einspritzmethode verlaufen die Eichkurven geradlinig. Erwähnenswert sind die ausgezeichneten Korrelationskoeffizienten, die diese gute Linearität noch unterstreichen (Abb. 3).

Die Genauigkeit der beiden Methoden wurde durch 10 unabhängig voneinander vorbereitete Lösungen mit derselben Pflanzenart (Grünhafer) ermittelt. Weil nicht genügend Pflanzenmaterial für beide Methoden vorhanden war, mußten 2 ver-

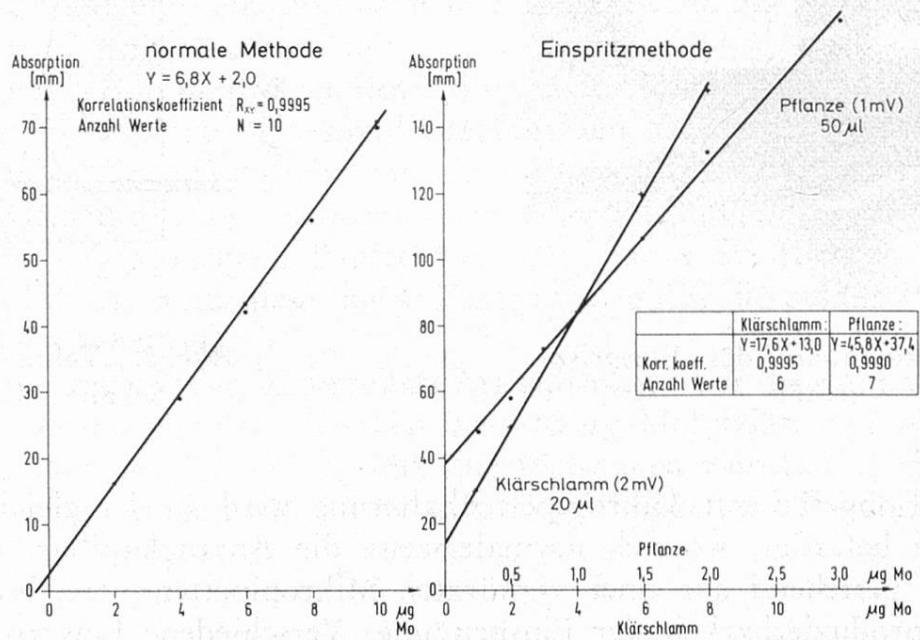


Abb. 3. Molybdän-Eichkurve

schiedene Proben mit einem ähnlichen Molybdängehalt (ca. 1 ppm Mo) verwendet werden (Tabelle 2).

Tabelle 2. Genauigkeit der beiden AAS-Methoden

	Normale Methode	Einspritzmethode
Mittelwert (ppm Mo)	1,03	1,11
Standardabweichung (ppm Mo)	± 0,02	± 0,05
Variationskoeffizient (%)	1,83	4,45

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß der Variationskoeffizient der Einspritzmethode ein wenig höher ist; jedoch ist zu bedenken, daß kleinere Mengen an Probenmaterial verascht, gelöst und extrahiert wurden und zusätzlich die Heterogenität der Probe einen größeren Einfluß auf die Bestimmung ausüben kann. Mit den gemachten Vorbehalten genügt die Genauigkeit der Einspritzmethode für die laufenden Untersuchungen vollkommen.

Das im Klärschlamm hauptsächlich vorkommende Metallelement ist das Eisen. Sein Einfluß und derjenige des Kupfers wurde untersucht (Tabelle 3).

Tabelle 3. Einfluß auf die Molybdänbestimmung durch zunehmende Fe- und Cu-Konzentrationen
(5 µg Mo/5 ml org. Phase)

Störelement	Menge (µg)	Gefundenes Mo (µg)
Fe	100	5,00
	1 000	4,97
	10 000	5,13
Cu	100	5,01
	1 000	5,01
	10 000	5,03

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß keine Störungen dieser Elemente weder während der Extraktion noch während der gesamten Bestimmung nachweisbar sind. Um sicher zu sein, daß die Interferenzen anderer Elemente im Klärschlamm die Bestimmung nicht beeinflussen, wurde die Additionsmethode für 2 Proben angewendet. Die so erhaltenen Werte wurden mit denjenigen einer Eichkurve verglichen (Tabelle 4).

Die Mittelwerte sind statistisch gesehen identisch: die Bestimmung weist also keine bemerkbaren Störungen auf.

Tabelle 4. Einfluß der Störelemente

	Additionsmethode μg Mo/g getrocknetes Material ¹	% VK ²	Eichkurve μg Mo/g getrocknetes Material ¹	% VK ²
Probe 1	2,44 ± 0,13	5,52	2,43 ± 0,16	6,69
Probe 2	1,75 ± 0,15	8,29	1,71 ± 0,07	4,28

¹ Mittel ± 1 Standardabweichung; 5 unabhängige Bestimmungen

² VK: relative Standardabweichung

Die Bearbeitung großer Probenserien vereinfacht die Laborarbeit beträchtlich; eine Voraussetzung dafür ist die Stabilität der organischen Extrakte über längere Zeit. Die Abklärung dieser Einflußgröße zeigte, daß während einer Zeitspanne von mindestens 13 Tagen keine Veränderung des Molybdängehaltes im organischen Extrakt, das bei 4°C aufbewahrt wurde, festzustellen war (Tabelle 5).

Tabelle 5. Stabilität der organischen Extrakte

Aufbewahrungsdauer (in Tagen)	Gefundenes Mo (μg)
0	2,38
5	2,41
13	2,41

Die vorher untersuchten Parameter sind für die normale wie für die Einspritzmethode ebenso gültig. Bei der letzteren mußte noch der Einfluß des eingespritzten Volumens auf die Signalhöhe untersucht werden (Abb. 4).

Die Kurven zeigen, daß zwischen 25 und 100 μl die reine Signalhöhe fast gleich bleibt; bei steigendem Einspritzvolumen nimmt sie dann langsam ab. Die Signalerhöhung des Blindwertes mit zunehmendem Einspritzvolumen dürfte auf die damit verbundene Veränderung der Flammentemperatur und -zusammensetzung zurückzuführen sein.

Der letzte zu untersuchende Punkt ist die Richtigkeit der Analyse. Da wir nicht über Proben mit einem bekannten Molybdängehalt verfügten, wurden die Ergebnisse der Atomabsorption mit denjenigen der spektrophotometrischen Bestimmung verglichen. Wir gingen von der Voraussetzung aus, daß im Falle von Interferenzen sich diese bei beiden Bestimmungen verschieden auswirken würden (Tabelle 6).

In beiden Fällen wurde die Additionsmethode und die Methode der Eichkurve angewendet. Als Vergleichsmaterial wurde eine saure Pflanzenaschelösung benutzt. Diese diente für 4 Serien zu je 8 Bestimmungen. Mit diesem Verfahren konnte untereinander die Genauigkeit und die Richtigkeit der beiden analytischen Bestimmungsmethoden (normale Atomabsorption und Spektrophotometrie) ohne

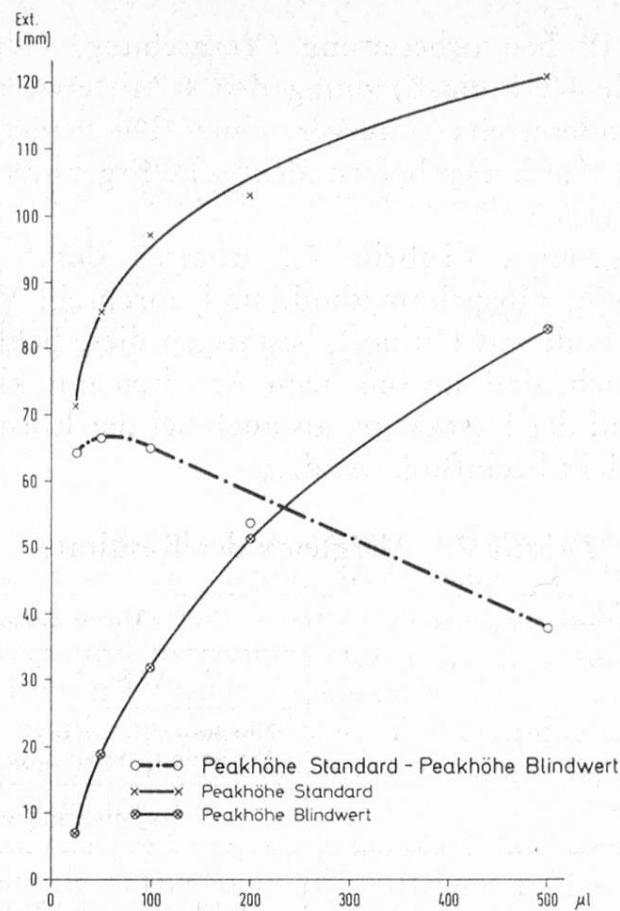


Abb. 4. Einfluß des Einspritzvolumens auf die Signalhöhe (1,5 µg Mo/2 ml Extrakt)

Tabelle 6. Genauigkeit und Richtigkeit der Mo-Bestimmung mittels Atomabsorptionspektrometrie (normale Methode) und Spektrophotometrie

	Spektrophotometrie		Atomabsorption	
	EK ¹	AM ²	EK ¹	AM ²
Anzahl Bestimmungen	8	8	8	8
Mittelwert der Probe (µg Mo/g)	0,794	0,790	0,795	0,788
Standardabweichung	0,038	0,041	0,027	0,030
Rel. Standardabweichung (‰)	4,76	5,24	3,36	3,82
Standardabweichung des Mittelwertes	0,013	0,015	0,009	0,011
Relative Standardabweichung des Mittelwertes (‰)	1,34	1,46	0,94	1,06
Vertrauensbereich (bei 95‰ Wahrscheinlichkeit; $t = 2,365$)	0,76—0,83	0,76—0,82	0,77—0,82	0,76—0,81

¹ EK = Bestimmung mit Eichkurve

² AM = Additionsmethode

Berücksichtigung der Probenvorbereitung (Veraschung, Herstellen der Lösung) untersucht werden. Die Uebereinstimmung der 4 Mittelwerte einerseits und der 4 Vertrauensbereiche andererseits ist ausgezeichnet. Die beiden auf 2 verschiedenen Konzepten aufgebauten Methoden liefern identische Ergebnisse. Sie können deshalb als richtig angesehen werden.

Die folgenden Ergebnisse (Tabelle 7), erhalten durch Spektrophotometrie, normale Atomabsorption, Einspritzmethode und durch ein Vergleichslabor (spektrophotometrische Methode mit Dithiol), bestätigen diese Schlußfolgerung. Gleichzeitig wird offensichtlich, daß sowohl beim Arbeiten mit kleinen Probenmengen und Volumina, während der Extraktion als auch bei der Einspritzung, die Richtigkeit der Bestimmung nicht beeinflußt wird.

Tabelle 7. Vergleich der Resultate

Proben: Blätter von	Unser Labor			Vergleichs- labor	
	AAS		Spekt.		
	Normale Methode	Ein- spritzung			
$\mu\text{g Mo/g getrocknetes Material}$					
Baumwollstaude	1,12	1,12	1,11	1,07	
Hevea	0,13	0,18	0,15	0,12	
Mais	1,33	1,31	1,31	1,41	
Olivenbaum	0,12	0,13	0,11	0,09	
Orangenbaum	0,14	0,13	0,15	0,14	
Pfirsichbaum	0,48	0,45	0,43	0,43	

AAS: Atomabsorptionsspektrometrie

Spekt: Spektrophotometrie

Schlußfolgerungen

Beide Atomabsorptionsmethoden sind einfach. Von der Stammlösung ausgehend können zirka 20 organische Extrakte und 4 bis 6 Eichlösungen pro Tag vorbereitet und gemessen werden. Die Genauigkeit und Richtigkeit der Methoden ist gut; es konnten bis heute keine Interferenzen festgestellt werden. Die Einspritzmethode weist unter anderem den Vorteil auf, daß sie die Bestimmung von Ultraspuren (50—100 ng) Molybdän in kleinen Mengen des Pflanzenmaterials (1 g Trockensubstanz) erlaubt, wie das oft bei der Untersuchung der Assimilation von Schwermetallen durch Pflanzen in den Topfversuchen vorkommt.

Zusammenfassung

Diese AAS-Methode beruht auf der Einspritzung von Mikrolitermengen der Probolösung (50 μl) in die Lachgas-Acetylen-Flamme; sie erlaubt die Molybdänbestimmung in kleinen Probenmengen (1,0—1,5 g) mit geringen Molybdängehalten. Die Methode

weist zusätzlich den Vorteil auf, daß sich die Kohlenstoffablagerung auf dem Brennerkopf vermindert und dadurch die Stabilität der Basislinie verbessert.

Das trocken veraschte Probenmaterial wird in Salzsäure gelöst und die Probenlösung wird durch die Extraktion des Molybdäns mit dem flüssigen Ionenaustauscher Aliquat 336/Methylisobutylketon (3%, 2 ml) erhalten.

Die Richtigkeit der vorliegenden Methode wird mit derjenigen der normalen Flammen-AAS-Methode und der kolorimetrischen Dithiol-Methode verglichen. Die Genauigkeit der Einspritzmethode wird ebenfalls angegeben.

Résumé

La méthode décrite fait appel à la spectrométrie d'absorption atomique; elle repose sur l'injection d'un petit volume de solution (généralement 50 μ l) dans la flamme acétylène-protoxyde d'azote, ce qui permet la détermination de faibles quantités de molybdène avec des prises d'échantillons réduites (1,0 à 1,5 g). Avantage supplémentaire, le dépôt de charbon sur le brûleur est réduit au minimum.

Le matériel calciné est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué; le molybdène est extrait de la phase aqueuse à l'aide de l'échangeur anionique liquide Aliquat 336 dissous dans la méthylisobutylcétone (3%, 2 ml).

La justesse de la méthode présentée est comparée à la méthode par absorption atomique normale et à celle de la méthode colorimétrique au dithiol. La précision de la méthode d'injection est également donnée.

Summary

The method uses atomic absorption spectrometry. The injection of a small volume of solution (50 μ l) in a nitrous oxide-acetylene flame allows the determination of molybdenum at trace levels, taking reduced quantities of the sample (1.0 to 1.5 g). Another advantage of the method is that the deposit of carbon onto the burner is reduced to a minimum.

The sample is ashed and dissolved in dilute hydrochloric acid. The molybdenum is extracted by a liquid anion-exchanger (Aliquat 336) dissolved in methylisobutylketone (3%, 2 ml).

The accuracy of the method is compared with the normal atomic absorption and with the dithiol colorimetric methods. The precision is also given.

Literatur

1. *Sitting, M.*: Toxic metals. Noyes Data Corporation, Park Ridge 1976.
2. *Chappell, W. R. and Petersen, K. K.*: Molybdenum in the environment, Vol. 1. Marcel Dekker Inc., New York 1976.
3. *Wenger, R. und Högl, O.*: Molybdän als Spurenelement in unserer Ernährung. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **59**, 525—545 (1968).
4. *Wenger, R. und Högl, O.*: Molybdän als Spurenelement in unserer Ernährung. 2. Mitteilung. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **62**, 1—24 (1971).
5. Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld: Klärschlamm-Enquête 1975/76.

6. Scharrer, K. und Eberhardt, W.: Zur quantitativen Bestimmung kleinsten Mengen Molybdän in der agrikulturchemischen Analyse. *Z. Pflanzenernähr., Düngung, Bodenk.* **73**, 115—127 (1956).
7. Henning, S. and Jackson, T. L.: Determination of molybdenum in plant tissue using flameless atomic absorption. *Atomic Absorption Newsletter* **12**, 100—101 (1973).
8. Schweizer, V. B.: Determination of Co, Cr, Cu, Mo, Ni, and V in carbonate rocks with the HGA — 70 graphite furnace. *Atomic Absorption Newsletter* **14**, 137—141 (1975).
9. Sneddon, J., Ottaway, J. M. and Rowston, W. B.: Mechanism of atomisation of molybdenum in carbon furnace atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst* **103**, 776—779 (1978).
10. Sebastiani, E., Ohls, K. und Riemer, G.: Ergebnisse zur Zerstäubung dosierter Lösungsvolumina bei der AAS. *Z. anal. Chem.* **264**, 105—109 (1973).
11. Manning, D. C.: Aspirating small volume samples in flame Atomic Absorption Spectroscopy. *Atomic Absorption Newsletter* **14**, 99—102 (1975).
12. Berndt, H. und Jackwerth, E.: Atomabsorptionsspektrometrische Bestimmung kleiner Substanzmengen und Analyse von Spurenkonzentrat — mit der «Injektionsmethode». *Spectrochimica Acta* **30 B**, 169—177 (1975).
13. Berndt, H. and Jackwerth, E.: Automated injection method for dispensing small volume samples in flame atomic absorption. *Atomic Absorption Newsletter* **15**, 109—113 (1976).
14. Welz, B., Sigl, W. and Wiedeking, E.: Automated flame injection — a useful micro-technique in atomic absorption spectroscopy. *Euroanalysis III*, Dublin 20. — 25. 8. 1978, Mitteilung 376 p.
15. Perkin-Elmer, Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry 1976.
16. Butler, L. P. R. and Mathews, P. M.: The determination of trace quantities of molybdenum by atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* **36**, 319—327 (1966).
17. Mulford, C. E.: Solvent extraction techniques for atomic absorption spectroscopy. *Atomic Absorption Newsletter* **5**, 88 (1966).
18. Hutchinson, D.: The determination of Molybdenum in Geological Materials by a combined Solvent — extraction — Atomic — absorption Procedure. *Analyst* **97**, 118—123 (1972).
19. Morrison, G. H. and Freiser, H.: Solvent extraction in analytical chemistry, p. 162. John Wiley and Sons, London, 1957.
20. Rao, P. D.: Determination of molybdenum in geological materials. *Atomic Absorption Newsletter* **10**, 118—119 (1971).

Dr. R. Ch. Daniel
 E. Hänni
 Eidg. Forschungsanstalt für Agrikultur-
 chemie und Umwelthygiene
 Schwarzenburgstraße 155
 CH-3097 Liebefeld-Bern