

- [117] a) A. N. Meldrum, J. Chem. Soc. 93, 601 (1908); b) zur Struktur s. D. Davidson u. S. A. Bernard, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3426 (1948); c) Bedeutung der ungesättigten Derivate als Lewis-Säuren s. F. J. Kunz, P. Margaretha u. O. E. Polansky, Chimia 24, 165 (1970).
- [118] H. Sterk, Z. Naturforsch. 27b, 143 (1972); und dort zit. Lit.
- [119] W. Steiger, H. Sterk u. E. Ziegler, Monatsh. Chem. 101, 891 (1970).
- [120] H. Hopf u. G. Hegar, Helv. Chim. Acta 44, 2016 (1961).
- [121] J. Swoboda, J. Derkosch u. F. Wessely, Monatsh. Chem. 91, 188 (1960).
- [122] J. Gelhaus, R. W. Hoffmann u. H. J. Lindner, Chem. Ber. 104, 861 (1971).
- [123] R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 312 (1969); H. Stetter u. K. Kiehs, Chem. Ber. 98, 1181, 2099 (1965); G. Jäger, ibid. 105, 137 (1972); und dort zit. Lit.
- [124] P. Yates u. E. A. Chandross, Tetrahedron Lett. 1959, (20) 1.
- [125] a) K. D. Bayes, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3712 (1961); 84, 4077 (1962); 85, 1730 (1963); b) C. Willis u. K. D. Bayes, ibid. 88, 3203 (1966).
- [126] R. T. Mullen u. A. P. Wolf, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3712 (1962).
- [127] W. Kirmse: Carbene, Carbenoide und Carbenanaloga. Verlag Chemie, Weinheim 1969; a) S. 157, b) 158, c) 156, d) 231.
- [128] D. G. Williamson u. K. D. Bayes, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1957 (1968).
- [129] R. T. K. Baker, J. A. Kerr u. A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc. A 1966, 975.
- [130] H. W. Chang, A. Lautzenheiser u. A. P. Wolf, Tetrahedron Lett. 1966, 6295.
- [131] P. B. Shetlin u. A. P. Wolf, J. Amer. Chem. Soc. 92, 406 (1970).
- [132] G. W. Klumpp u. P. M. Van Dijk, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 381 (1971).
- [133] 1,2-Cyclohexadien als einfachstes Sechsringallen konnte z. B. abgefangen werden: W. R. Moore u. W. R. Muser, J. Org. Chem. 35, 908 (1970).
- [134] (149) und (152) können z. B. als „homovinylog“ zu (143) und (144) aufgefaßt werden.
- [135] H. Sterk, P. Tritthart u. E. Ziegler, Monatsh. Chem. 101, 1851 (1970).
- [136] L. Schmidt, H. P. Boehm u. U. Hoffmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 241 (1955); 296, 246 (1958).
- [137] E. Ziegler, Angew. Chem. 72, 582 (1960).
- [138] R. N. Smith, D. A. Young, E. N. Smith u. C. C. Carter, Inorg. Chem. 2, 829 (1963).
- [139] A. R. Blake, W. T. Eeles u. P. P. Jennings, Trans. Faraday Soc. 60, 691 (1964); vgl. auch A. O. Diallo, J. Chim. Phys. 61, 1409 (1964).
- [140] B. D. Kybett, G. K. Johnson, C. K. Barker u. J. L. Margrave, J. Phys. Chem. 69, 3603 (1965).
- [141] Geringe Mengen von (aus der Darstellung herrührender) Essigsäure können z. B. über die Malonsäure-Essigsäure-Anhydride die Polymerisation in gleicher Weise initiieren.
- [142] J. Wójcicki, L. Weimann u. J. M. Konarski, Monatsh. Chem. 99, 501 (1968).
- [143] a) A. Bukowski u. S. Porejko, J. Polym. Sci., Part A-1, 8, 2491 (1970); b) ibid. 8, 2501 (1970).

Entwicklungsstand der Atomabsorptionsspektrometrie^[**]

Von Hans Massmann^[*]

**Neue analytische
Methoden (1)**

Die Atomabsorptionsspektrometrie hat sich in den letzten Jahren außerordentlich schnell entwickelt und Eingang in viele analytische Laboratorien gefunden. Das Ziel dieses Fortschrittsberichtes ist, den heutigen Stand aufzuzeigen und die Möglichkeiten und Grenzen der Atomabsorptionsverfahren kritisch zu untersuchen.

1. Das physikalische Prinzip

Um die Atomabsorption messen zu können, muß die Probe in atomaren Dampf überführt werden. Dieser Schritt ist allen Verfahren der optischen Atomspektroskopie – Emissionsspektalanalyse, Atomabsorptions- und Atomfluoreszenzanalyse – gemeinsam.

Die Atomabsorption beruht auf der Eigenschaft freier Atome, elektromagnetische Strahlung derjenigen Wellenlänge zu absorbieren, die sie auch zu emittieren vermögen. Da die Atome bei der Absorption von Strahlungsenergie nur in bestimmte diskrete höhere Energiezustände übergehen, können sie auch nur Strahlungsquanten absorbieren, die genau die für den Übergang erforderliche Energie haben. Die Absorptionsspektren freier Atome sind daher Linienspektren. Die Atomabsorption ist – wie die Atomemission und die Atomfluoreszenz – nur bei bestimmten, für jedes Element charakteristischen Wellenlängen beobachtbar. Darauf beruht die hohe Selektivität

und Spezifität^[1] der Verfahren der Atomspektalanalyse, also auch der Atomabsorptionsverfahren.

Für die Atomabsorptionsanalyse kommen in der Hauptsache nur die empfindlichsten Linien, die Resonanzlinien, infrage. Sie beruhen auf Übergängen vom Grundzustand in einen angeregten Zustand. Bei manchen Elementen hat man eine große Auswahl unter Linien ähnlicher Empfindlichkeit, etwa bei Titan. Bei anderen Elementen hingegen ist häufig nur eine Linie brauchbar. Zum Beispiel unterscheiden sich die Zinklinien 2138 Å und 3076 Å in der Empfindlichkeit um einen Faktor von etwa 5000.

Eine Reihe von Elementen scheidet für die Bestimmung mit den üblichen Atomabsorptionsverfahren und -geräten aus. Die Resonanzlinien dieser Elemente – im Periodensystem in Abbildung 1 sind sie durch ein schwarzes Dreieck gekennzeichnet – liegen nämlich im Vakuum-Ultraviolett bei Wellenlängen unterhalb von 2000 Å. In diesem Wellenlängenbereich sind die Flammengase und die Luft undurchlässig. Um hier die Atomabsorption messen zu können, braucht man sehr viel aufwendigere Spezialverfahren, die jedoch bisher in der praktischen Analytik keine Bedeutung erlangt haben.

Für die Bestimmung von Quecksilber, dessen empfindlichste Resonanzlinie bei 1850 Å liegt, kann jedoch eine weniger empfindliche Resonanzlinie bei 2537 Å benutzt werden. Sie beruht

[*] Dr. H. Massmann
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
46 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11

[**] Nach einem Plenarvortrag bei der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ über das Thema „Spurenanalyse“ in Erlangen am 2. bis 5. April 1973.

auf einem „verbotenen Übergang“, nämlich einem Singulett-Triplett-Übergang. Mit der Flamme ist die Quecksilberbestimmung dann zwar wenig empfindlich, doch sind Bestimmungen in einer einfachen Absorptionsküvette für Quecksilber beson-

H																	He														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
Fr	Ra	Ac																													
																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
																		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

AT0.1

Abb. 1. Periodensystem mit Kennzeichnung der Elemente, die durch Atomabsorption mit der Flamme bestimmt worden sind (●), und der Elemente, deren Resonanzlinien im Vakuum-Ultraviolett liegen (▲). As und Se sind Grenzfälle.

ders geeignet. Darauf gründen sich eine Reihe von empfindlichen und nachweisstarken Verfahren, die im Abschnitt 6 näher beschrieben werden.

Zu den Elementen, die sich gerade noch mit einer Flamme und ohne Vakuummonochromator bestimmen lassen, obwohl ihre Resonanzlinien unterhalb von 2000 Å liegen, gehören Arsen und Selen. Die üblichen Flammen absorbieren bei der Wellenlänge der Arsenlinie, 1937 Å, mehr als 70% der Strahlung. Man verwendet daher für Arsenbestimmungen möglichst transparente Flammen, insbesondere solche, die keinen Stickstoff enthalten.

2. Meßanordnung und Meßprinzip

Die Meßanordnung für die Atomabsorptionsanalyse ist in Abbildung 2 skizziert. Die wesentlichen Teile sind die Primärlichtquelle (a), das Absorptionsvolumen (b), der Spektralapparat (c) und die photoelektrische Meßeinrichtung und Meßwertverarbeitung (d). Welche Funktionen diese Teile zu erfüllen haben, wird im Folgenden besprochen werden.

2.1. Primärlichtquellen

Voraussetzung für die Messung der atomaren Absorption eines Elementes ist eine Primärlichtquelle, deren emittierte Strahlung die gleiche Wellenlänge wie die Resonanzlinie des Analyseelementes hat. Diese Forderung ist leicht zu erfüllen, wenn man eine Lichtquelle verwendet, die ein kontinuierliches Spektrum ergibt – für Resonanzlinien im sichtbaren Spektralbereich z. B. eine Glühlampe.

Diese Möglichkeit läßt sich jedoch nur nutzen, wenn man einen Spektralapparat mit sehr hoher spektraler Auflösung verwendet. Übliche Atomabsorptionsgeräte sind dafür unbrauchbar. Die Breite $\Delta\lambda$ der Absorptionslinien ist nämlich so gering, daß die Linien bei mäßiger spektraler Auflösung

nicht oder kaum erkennbar sind. Um aber empfindlich messen zu können, sollen sie nicht nur erkennbar sein, sondern es soll möglichst das Absorptionsmaximum vermessen werden können.

Walsh^[2] hat bereits von 1953 bis 1955 bei der Begründung der Atomabsorptionsspektrometrie den Weg gezeigt, wie man auch mit geringer spektraler Auflösung – d. h. mit relativ kleinen Geräten – die atomare Absorption sehr empfindlich messen kann, nämlich durch Verwendung von Linienstrahlern, insbesondere Hohlkathoden (Abb. 3a) als Primärlichtquelle.

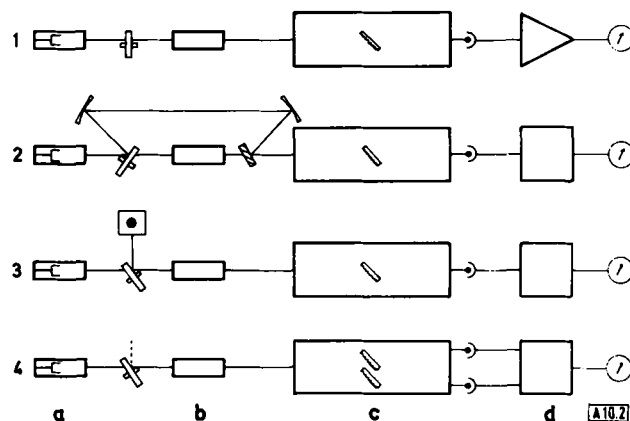


Abb. 2. Schema der Meßanordnung von Atomabsorptionsgeräten. 1. Einstrahlgerät, 2. Zweistrahlgerät, 3. Einstrahlgerät mit automatischem Untergrundkompensator und 4. Zweikanalgerät für gleichzeitige Messung bei zwei Wellenlängen. a = Primärlichtquelle, b = Absorptionsvolumen, c = Spektralapparat, d = photoelektrische Meßeinrichtung und Meßwertverarbeitung (s. auch Abschnitt 2.3).

Hohlkathodenlampen emittieren außer dem Linienspektrum des Entladungsgases das Linienspektrum des Kathodenmaterials.

Da Hohlkathodenlampen unter geeigneten Entladungsbedingungen Spektren mit sehr schmalen Linien emittieren, hat der Spektralapparat nur noch die Aufgabe, die Resonanzlinie von anderen Linien, die nicht absorbiert werden, zu trennen. Dadurch ist es möglich, relativ kleine, kompakte Atomabsorptionsgeräte zu konstruieren. Bei linienreichen Spektren lassen sich dann allerdings häufig Analysenstörungen („spektrale

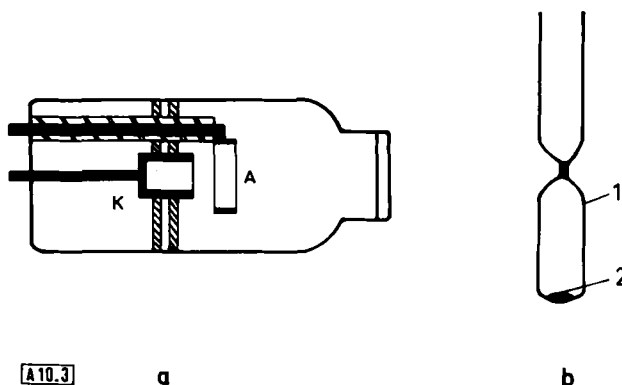


Abb. 3. Primärlichtquellen für die Atomabsorptionsspektrometrie. a) Hohlkathodenlampe; K = Kathode, A = Anode. b) Elektrodenlose Quarzlampe für Anregung im Hochfrequenz- oder Mikrowellenfeld. 1 = abgeschmolzenes Quarzrohr, 2 = Metall oder Metallhalogenid.

Störungen“) nicht vermeiden, da Resonanzlinie und Störlinien nicht oder nicht vollständig getrennt werden können.

Ein weiterer Nachteil ist, daß für jedes Element eine besondere Hohlkathode verwendet werden muß. Zwar lassen sich Hohlkathodenlampen bauen und sind z. T. auch im Handel, deren Kathodenmaterial mehrere Elemente enthält und die infolgedessen auch die Spektren mehrerer Elemente emittieren, doch ist die Zahl der brauchbaren Elementkombinationen sehr beschränkt. Spektren von Mehrelementlampen sind natürlich linienreicher. Dadurch ist die Gefahr spektraler Störungen größer.

Wie ist die Qualität der modernen Hohlkathodenlampen? Welche anderen Linienstrahler sind als Primärlichtquelle geeignet? Für eine große Zahl von Elementen sind in den letzten Jahren Hohlkathodenlampen entwickelt worden, die hohe spektrale Strahldichte bei der Wellenlänge der Resonanzlinien haben. Allerdings unterscheiden sie sich in der Strahldichte noch um mehr als drei Zehnerpotenzen. Leider gibt es nur wenige zuverlässige Messungen^[3]. Unzulänglich sind besonders die Hohlkathoden für As, Se, Te und manche Seltenerdmetalle.

Für eine Reihe von Elementen sind elektrodenlose Entladungslampen (Abb. 3b) erhältlich. Sie bestehen aus einem abgeschmolzenen Quarzrohr, in dem sich ein Edelgas bei einigen mbar Druck und etwas Metall oder Metallhalogenid befinden. Das Element wird in einem elektromagnetischen Wechselfeld im Hochfrequenzbereich, meist jedoch im Höchstfrequenzbereich (Mikrowellen), verdampft und angeregt. Diese Lampen haben sich besonders bei der Atomfluoreszenzanalyse bewährt.

Bei Fluoreszenzmessungen werden andere Forderungen an die Primärlichtquelle gestellt. Bei der Fluoreszenzanregung kann man nämlich den großen Raumwinkel ausnutzen, in den diese Lampen strahlen; das ist bei Absorptionsmessungen nicht möglich^[4]. Bei Lichtquellen für die Atomabsorption zählt praktisch allein die spektrale Strahldichte. Diese ist aber bei elektrodenlosen Entladungslampen nur zum Teil größer als bei modernen Hohlkathodenlampen^[3]. Beim gegenwärtigen Entwicklungsstand erscheint der Einsatz von Entladungslampen nur für diejenigen Elemente sinnvoll, für die nur Hohlkathoden mit unzureichender Strahldichte verfügbar sind, so z. B. für As und Se.

Ein wichtiger Gesichtspunkt ist außerdem die Konstanz der Strahlungsemission. Die relativen Standardabweichungen für die von der Hohlkathode herrührenden Intensitätsschwankungen sind häufig kleiner als 0,1 %. Elektrodenlose Entladungslampen können bisher nicht so konstant betrieben werden. Lichtquellen, die künftig für die Atomabsorptionsspektrometrie bedeutsam werden könnten, sind durchstimmbare Laser^[4]. Sie haben hohe Strahldichten und strahlen in einem sehr kleinen Wellenlängenintervall ($\Delta\lambda < 1/100 \text{ \AA}$). Auf den Monochromator könnte dann verzichtet werden. Ihr Vorteil ist, daß die Wellenlänge ihrer Strahlung in einem weiten Bereich verändert werden kann. Daher ist die Bestimmung mehrerer Elemente mit der gleichen Primärlichtquelle möglich.

Die Durchstimmbbarkeit ist aber zugleich die Schwäche dieser Lichtquelle. Da die Wellenlänge durch die Betriebsbedingungen bestimmt wird, müssen diese Bedingungen so konstant gehalten werden, daß die Wellenlänge sich erheblich weniger ändert als die Breite des emittierten Wellenlängenbandes. Das ist ein großes technologisches Problem. Wegen des hohen

Preises solcher Laser-Lichtquellen werden sie zunächst nur für spezielle Untersuchungen eingesetzt werden können.

2.2. Absorptionsvolumen

Für die Messung der Atomabsorption muß die Probe – möglichst vollständig – in atomaren Dampf überführt werden. Das ist der entscheidende Prozeß. Durch ihn wird die Leistungsfähigkeit der Verfahren in der Hauptsache bestimmt – nicht durch die Primärlichtquelle, die Optik und die photoelektrische Meßtechnik.

Für die Überführung der Probe in atomaren Dampf werden meist Flammen verwendet, in die die Probe nach Zerstäubung kontinuierlich als Aerosol eingebracht wird. Die Messung der Atomabsorption mit Flammen als Absorptionsvolumen erlaubt sehr genaue Konzentrationsbestimmungen. In vielen Fällen können relative Standardabweichungen von 1 % erreicht werden. Leider ist das Nachweisvermögen nicht groß, vergleicht man es etwa mit dem mancher Verfahren der Emissionsspektalanalyse.

Für Mikroanalysen, z. T. auch für Spurenanalysen, sind Öfen als Absorptionsvolumen sehr geeignet. Weniger übliche Absorptionsvolumen sind: elektrische Entladungen wie Gleichstrombögen, Hochfrequenz- und Mikrowellen-Plasmen sowie Hohlkathoden. Für Quecksilberbestimmungen werden nicht (oder nur schwach) geheizte Küvetten verwendet.

Auf die besonderen Eigenschaften der wichtigen Absorptionsvolumen wird bei der Behandlung der Analysenverfahren in späteren Abschnitten eingegangen.

2.3. Strahlungserlegung, Strahlungsmessung und Meßwertverarbeitung

Im Unterschied zu den Verfahren der Emissionsspektalanalyse, deren Stärke besonders in der gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Elemente liegt (Simultananalyse mit Polychromatoren), gibt es in der Atomabsorptionsspektrometrie fast ausschließlich sequentielle Verfahren, d. h. ein Element wird nach dem anderen bestimmt. Zur Strahlungserlegung werden daher fast ausschließlich Monochromatoren verwendet. Um mit einem Polychromator mehrere Elemente möglichst genau bestimmen zu können, müßten nämlich eine Reihe von Forderungen erfüllt sein, die bei praktischen analytischen Problemen meist unvereinbar sind. Darauf wird in Abschnitt 4.1 eingegangen.

Es gibt auch Zweikanal-Atomabsorptionsspektrometer, die aus zwei unabhängigen Monochromatoren und Meßsystemen bestehen. Ihre Bedeutung liegt allerdings weniger darin, daß man u. U. zwei Elemente gleichzeitig bestimmen kann, als darin, daß man mit dem zweiten Kanal ein Bezugssignal messen kann. Da das Licht für beide Kanäle durch das Absorptionsvolumen – im allgemeinen eine Flamme – geführt wird, lassen sich manche Analysenstörungen fast vollständig unterdrücken, andere vermindern, und zwar gerade solche Störungen, die auf Prozessen in der Flamme beruhen.

Bei allen Atomabsorptionsgeräten wird die Strahlung der Primärlichtquelle vor dem Absorptionsvolumen periodisch moduliert. Das kann durch einen mechanischen Verschluß – z. B. durch eine rotierende Sektorscheibe (s. Abb. 2) – oder durch Modulation des Entladungsstromes der Primärlicht-

[*] Die für den Strahlungsfluß und die Lichtführung maßgebenden Beziehungen sind als Anhang im IUPAC-Dokument [13] dargelegt.

quelle geschehen. Dadurch kann die Meßelektronik zwischen dem Nutzsignal, das von der Primärlichtquelle kommt, und dem Störsignal, das von der Strahlungsemission der Flamme herrührt, unterscheiden. Ganz gelingt das nicht. Bei Messungen in Wellenlängenbereichen, in denen die Flamme stark emittiert, nimmt die Streuung der Meßwerte deutlich zu.

Die durch die Modulation der Strahlung entstehenden Dunkelpausen lassen sich verwenden, um Bezugssignale zur Verminderung von Störungen zu messen. Zwei dieser Möglichkeiten sollen hier erwähnt werden.

Eine Möglichkeit wird in Zweistrahngeräten (Abb. 2, Nr. 2) ausgenutzt. Bei der Modulation wird der Strahl nicht einfach unterbrochen, sondern abgelenkt und um das Absorptionsvolumen herum in den Monochromator geführt. Dadurch lassen sich Lampenschwankungen und Schwankungen in der Meßelektronik vermindern, nicht jedoch Schwankungen, die aus der Flamme, allgemein: aus dem Absorptionsvolumen herrühren. Nach der Entwicklung besserer Primärlichtquellen und stabilerer Meßelektronik sind diese aufwendigeren Geräte jedoch nicht unbedingt den Einstrahngeräten vorzuziehen.

Besondere Bedeutung kommt aber der Möglichkeit zu, die Dunkelpause für eine gleichzeitige Untergrundmessung („Untergrundkompensation“) zu benutzen. Während der Dunkelpause des Meßstrahls wird das Licht einer zweiten Lichtquelle, und zwar eines Kontinuumstrahlers, z. B. einer Deuteriumlampe oder einer Glühlampe, eingestrahlt (Abb. 2, Nr. 3). Dadurch läßt sich u. U. der störende Untergrund messen und auf elektronischem Wege automatisch berücksichtigen. Da die richtige Untergrundmessung in der Atomabsorptionsspektrometrie besonders wichtig ist, aber auch besonders schwierig, wird sie in Abschnitt 4.2 besprochen.

Natürlich enthalten moderne Atomabsorptionsgeräte eine Reihe elektronischer Einrichtungen, die der besseren und schnelleren Erfassung und Verarbeitung der Meßwerte dienen, worauf nicht näher eingegangen werden soll. Die notwendige kritische Einsicht in das, was geschieht, wird dadurch leider nicht erleichtert oder gar entbehrlich.

3. Atomabsorptionsanalysen mit Flammen als Absorptionsvolumen

3.1. Zur Auswahl von Flammen und Brennern

Die gebräuchlichsten Flammen in der Atomabsorptionsspektrometrie werden mit Acetylen, Propan oder Wasserstoff als Brenngas und Luft als Oxidans betrieben. Außerdem gehört die Acetylen-Lachgas-Flamme dazu. Diese Flammen können alle, wegen ihrer relativ geringen Brenngeschwindigkeit, mit einem gestreckten Schlitzbrenner betrieben werden. Dadurch bekommt die Flamme eine für Absorptionsmessungen günstige Form. Die Probenzufuhr geschieht über einen Mischkammer-Zerstäuber. Da in der Mischkammer die größeren Tröpfchen des Aerosols, meist 80–90%, abgeschieden werden, gelangt nur ein sehr feines Aerosol in die „laminare“ Flamme. Dadurch sind Störungen, die auf unvollständiger Verdampfung beruhen, geringer als in den turbulenten Flammen, die mit Sauerstoff als Oxidans und Direktzerstäuber-Brennern betrieben werden. Eine Übersicht über die Eigenschaften einiger Flammen gibt Tabelle 1.

Die angegebenen Daten – Brenngeschwindigkeiten und Temperaturen – sind nur Orientierungswerte. Sie hängen von den

Bedingungen ab, unter denen sie ermittelt wurden^[5], z. B. von der Geometrie des Brenners und von der Brenngas-Oxidans-Mischung.

Tabelle 1. Brenngeschwindigkeiten und Temperaturen einiger Flammen.

Brenngas	Oxidans	Brenngeschwindigkeit [cm/s]	T [°C]
Mischkammer-Zerstäuber und Schlitzbrenner; laminare Flamme			
Propan	Luft	80	1925
Wasserstoff	Luft	450	2050
Acetylen	Luft	160	2300
Acetylen	Lachgas	180	2900
Direktzerstäuber-Brenner; turbulente Flamme			
Wasserstoff	Sauerstoff	3000	2650
Acetylen	Sauerstoff	2500	3100

Besonders soll noch auf die Acetylen-Lachgas-Flamme hingewiesen werden. Ihre Einführung durch Willis 1965^[6, 7] war wohl der wichtigste Schritt in der Atomabsorptionsspektroskopie mit Flammen. Dadurch wurde es nämlich möglich, genau und zuverlässig solche Elemente zu bestimmen, die sehr stabile Verbindungen (Oxide, Hydroxide u. a.) bilden: Al, Be, Ti, B, Seltenerdmetalle. Trotz der relativ hohen Temperatur der Acetylen-Lachgas-Flamme gelingt es nur sehr unvollständig, manche Elemente in atomaren Dampf zu überführen. Bor z. B. liegt in dieser Flamme nur zu 0,3–0,4% in atomarer Form vor^[8], in der Acetylen-Luft-Flamme ist dieser Anteil kleiner als 0,1%. Ein Nachteil der Acetylen-Lachgas-Flamme ist die relativ starke Eigenstrahlung. Wegen der recht hohen Temperatur der Flamme besteht bei leicht ionisierbaren Elementen die Gefahr von Störungen durch Ionisation, weil ionisierte Atome für die Messung der atomaren Absorption verlorengelangen.

Bei der Auswahl der Flamme sind mehrere häufig konkurrierende Forderungen zu berücksichtigen: Hohe Transparenz, geringe Eigenstrahlung, hohe Empfindlichkeit, geringe Ionisationsgefahr, geringe chemische Störungen (Partnereffekte) u. a. Ein Beispiel für eine Flamme hoher Transparenz, die besonders für die Bestimmung von Elementen (wie As und Se) mit Resonanzlinien im kurzwelligen UV wichtig ist, ist z. B. die Argon-Wasserstoff-Diffusionsluft-Flamme. Luft als Oxidans diffundiert von außen in das Flammenplasma^[9].

3.2. Störungen durch Lichtstreuung und Molekülabsorption^[10, 11]

Störungen durch Lichtstreuung an Partikeln und Tröpfchen machen sich besonders im kurzwelligen Ultraviolett bemerkbar. Auch wenn die Probe das Analyseelement nicht enthält, kann dadurch beim Einstäuben der Probe eine Absorption angezeigt werden. Dann ist es besonders bei kleinen Konzentrationen notwendig, den Untergrund zu messen. Eine solche Untersuchung könnte man mit Proben ähnlicher Art durchführen, die das Analyseelement in nicht nachweisbarer Konzentration enthalten. Gibt es solche Proben nicht, kann der Untergrund mit einem Kontinuumstrahler als Primärlichtquelle bestimmt werden.

Sehr viel schwieriger ist die Messung des Untergrundes, wenn er durch Molekülabsorption verursacht worden ist. Absorp-

tion durch Moleküle und Radikale kann im gesamten Spektralbereich auftreten. Sie wird, außer durch Moleküle und Radikale der Flammengase, durch solche der Probematrix verursacht. Es kann sich dabei sowohl um kontinuierliche Molekülbanden handeln als auch um linienreiche Elektronenanregungsspektren. Im zweiten Fall wird u. U. eine sichere, von systematischen Fehlern freie Untergrundmessung unmöglich.

3.3. Störungen durch Ionisation

Störungen durch Ionisation treten besonders bei der Bestimmung von Elementen mit niedriger Ionisationsenergie, speziell also bei der Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen auf. Dadurch geht ein Teil der Atome für die Messung der atomaren Absorption verloren. Beispiele dafür, wie hoch der Anteil der ionisierten Atome in einigen Flammen ist, zeigt Tabelle 2^[12]. Wechselnde Konzentrationen eines dieser Elemente können das Gleichgewicht zwischen neutralen und ionisierten Atomen verschieben. Läßt man diese Tatsache unbeachtet, kann die Konzentrationsbestimmung eines anderen

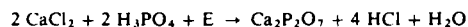
Tabelle 2. Anteil der ionisierten Atome an der Gesamtzahl der Atome eines Elements in einigen Flammen [12].

Element	Ionisierungsenergie [eV]	Anteil der ionisierten Atome [%]		
		Propan-Luft	Acetylen-Luft	Acetylen-Lachgas
Cs	3.87	28	—	96
Rb	4.16	14	—	90
K	4.32	2.5	—	82
Na	5.12	0.3	—	26
Li	5.37	0.01	—	16
Sr	5.69	—	13	20–80
Ca	6.11	—	3	10–40

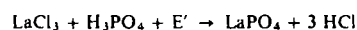
Elementes falsch werden. Bei der Bestimmung leicht ionisierbarer Elemente setzt man daher in der Regel ein anderes leicht ionisierbares Element, z.B. Cäsium, als „spektrochemischen Puffer“^[13] oder Ionisationspuffer zu.

3.4. Chemische Störungen

Die Bestimmung von Elementen kann auch dadurch gestört werden, daß andere Bestandteile der Probe stabile Verbindungen mit den Analyselementen eingehen. Ein Beispiel ist die bekannte Phosphatstörung bei der Bestimmung von Erdalkalimetallen:



Solche Störungen können dadurch vermindert werden, daß z.B. Lanthanchlorid im Überschuß zugesetzt wird:



wobei $\text{E}' > \text{E}$ ist. Als Regel gilt, daß der Zusatz umso geringer sein kann, je heißer die verwendete Flamme ist. (Wegen der Vielfalt dieser Störungen sei hier auf zusammenfassende Darstellungen hingewiesen, insbesondere auf^[14, 15].)

3.5. Anwendungsbereich der Atomabsorptionsanalyse mit Flammen

Nicht alle Elemente, deren Resonanzlinien im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich liegen, konnten bisher bestimmt

werden. Eine Übersicht, bei welchen Elementen es möglich war, gibt Abbildung 1. So ist es bisher z.B. nicht gelungen, Cer durch Atomabsorption in der Flamme nachzuweisen^[16]. Ceroxide, insbesondere das Monoxid, sind sehr stabil und dissoziieren auch in der brennstoffreichen reduzierenden Acetylen-Lachgas-Flamme nicht nachweisbar.

Die großen Unterschiede in der Empfindlichkeit bei der Bestimmung der einzelnen Elemente beruhen daher in der Hauptsache darauf, daß es nur in sehr unterschiedlichem Maße gelingt, die Elemente mit den üblichen Flammen in atomaren Dampf zu überführen. Heißere Flammen, etwa elektrisch erzeugte Plasmen^[17], können für die Bestimmung mancher Elemente große Vorteile bieten.

Abbildung 4 gibt einen Überblick, welche Empfindlichkeiten bei der Bestimmung einer Reihe von Elementen erreicht werden. Aufgetragen ist die reziproke Empfindlichkeit in g/ml pro 1% Absorption^[*]. Genaue Zahlenangaben haben keinen Sinn, wenn nicht die apparativen Bedingungen und das analytische Problem genau definiert sind, daher sind nur Bereiche gekennzeichnet. Damit ist noch nichts über die erreichbaren Nachweisgrenzen gesagt. Sie hängen nicht nur von der Empfindlichkeit ab, sondern auch vom maßgebenden analytischen Störpegel. Wenn die maßgebenden Störungen allein von der Apparatur und der Flamme kommen, also z.B. nicht auf

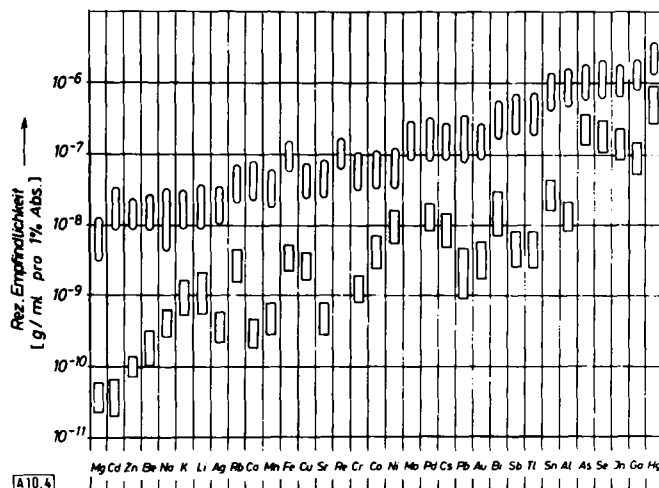


Abb. 4. Orientierungsbereiche für die reziproke Empfindlichkeit bei der Atomabsorptionsanalyse mit Flammen (O) und mit Graphitrohren (□) (s. auch Abschnitt 5.3).

schwankenden Blindwerten beruhen, dann kann man ungefähre Orientierungswerte angeben. Unter solchen – speziellen – Bedingungen wird man Nachweisgrenzen erreichen können, die tiefer liegen als die für die reziproke Empfindlichkeit c/1% Absorption angegebenen Werte, u. U. mehr als eine Zehnerpotenz tiefer.

Außer den in Abbildung 1 gekennzeichneten Elementen, die sich direkt durch Atomabsorption bestimmen lassen, kann man weitere Elemente nach indirekten Verfahren bestimmen. Solche Verfahren sind z.B. für die Bestimmung von P, S, F, Cl und J entwickelt worden, aber auch für Elemente, deren direkte

[*] In der Literatur über Verfahren der Atomabsorptionsspektrometrie werden solche Angaben häufig als „Empfindlichkeit“ bezeichnet. Die Empfindlichkeit eines Verfahrens ist jedoch umso größer, je kleiner der angegebene Wert in g/ml pro 1% Absorption ist. Daher werden diese Angaben hier als „reziproke Empfindlichkeit“ bezeichnet.

Bestimmung unzureichend empfindlich ist, z. B. für Ti, V, Nb, Ge, As und Se. Diese Verfahren beruhen darauf, daß man den Einfluß des zu bestimmenden Elementes auf ein anderes, gut durch Atomabsorption bestimmbares Element ausnutzt. Zum Beispiel kann man Fluor dadurch bestimmen, daß man die Verminderung des Absorptionssignals von Magnesium mißt oder die Vergrößerung des Absorptionssignals von Zirkonium^[18]. Bei der Ausarbeitung von Arbeitsvorschriften für indirekte Verfahren ist jedoch besondere Sorgfalt geboten. Einen Überblick über diese Verfahren geben Kirkbright und Johnson^[19].

4. Konzentrationsbereiche, Eichung und Untergrundmessung in der Atomabsorptionsspektrometrie

4.1. Der nutzbare Konzentrationsbereich

Im Unterschied zu den Verfahren der Emissionsspektroanalyse ist der mit Proben einheitlicher Verdünnung nutzbare Konzentrationsbereich, in dem genaue Messungen möglich sind, bei der Atomabsorptionsspektrometrie relativ klein. Das gilt nicht nur für Messungen mit der Flamme als Absorptionsvolumen, sondern auch für Ofenmethoden und andere.

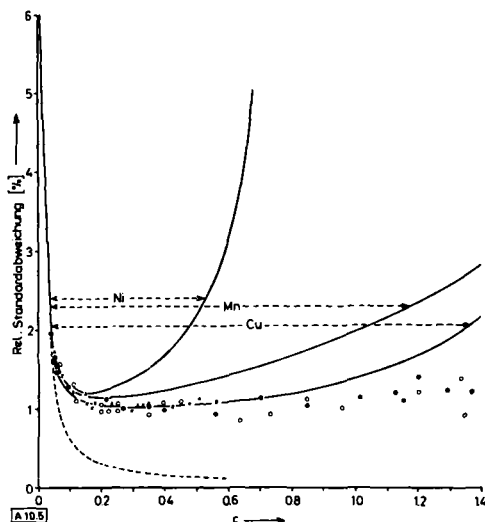


Abb. 5. Nutzbare Konzentrationsbereiche bei der Bestimmung von Nickel, Mangan und Kupfer durch Atomabsorption. — relative Standardabweichung für Konzentrationsbestimmungen. Relative Standardabweichung für Extinktionsmessungen von Ni \times , von Mn \circ und von Cu \bullet . Ni: 2320.0 Å, $F_c=15$; Mn: 2794.8 Å, $F_c=35$; Cu: 3247.5 Å, $F_c=37$. Die Konzentration c ist in willkürlichen Einheiten angegeben.

In Abbildung 5 ist über der Konzentration c die relative Standardabweichung für die Konzentrationsbestimmungen von drei Elementen mit einer Acetylen-Luft-Flamme aufgetragen. Die gestrichelte Kurve zeigt an, wie sich Schwankungen der Hohlkathodenstrahlung und der Meßelektronik auswirken. Diese Schwankungen sind maßgebend für die großen relativen Standardabweichungen bei kleinen Konzentrationen, spielen aber bei höheren Konzentrationen keine Rolle mehr. Dort sind es die Konzentrationsschwankungen des Analyseelementes in der Flamme. In einem großen Extinktionsbereich sind die relativen Standardabweichungen für Extinktionsmessungen jedoch nahezu konstant, wie aus den in das gleiche Diagramm eingetragenen Standardabweichungen für Extinktionsmessungen zu ersehen ist. Sie liegen in diesem Fall bei

etwa 1%. Daß die relativen Standardabweichungen für die Konzentrationsbestimmung bei höheren Konzentrationen so stark ansteigen, liegt nicht an zunehmenden Extinktionschwankungen, sondern an der Krümmung der Eichkurven. Die Krümmung ist besonders stark bei Nickel.

Läßt man zu, daß die relative Standardabweichung an den Grenzen des nutzbaren Bereiches doppelt so groß sein darf wie im günstigsten Fall, dann dürfen sich die kleinste und die größte Konzentration bei Nickel nur um den Faktor $F_c=15$, bei Mn um $F_c=35$ und bei Cu um $F_c=37$ unterscheiden. Die für genaue Messungen nutzbaren Konzentrationsbereiche sind also bei Atomabsorptionsmessungen nur wenig größer als eine Zehnerpotenz.

4.2. Eichung und Untergrundmessung

Die Eichung muß – wie allgemein in der Atomspektroskopie – mit „Proben gleicher Art“ vorgenommen werden. Dazu können Eichproben, die nach einem anderen Verfahren analysiert wurden, oder synthetische Proben verwendet werden. Schließlich kann auch nach dem Zugabeverfahren^[*] geeicht werden. Welches Eichverfahren man wählt, hängt entscheidend von der analytischen Aufgabe ab.

Die Forderung nach Eichung mit Proben gleicher Art ist relativ leicht zu erfüllen, wenn nach dem Zugabeverfahren geeicht wird. Doch ist gerade in diesem Fall besondere Kritik erforderlich, da die notwendige Untergrundmessung – auch bei automatischer Untergrundkompensation – zu systematischen Fehlmessungen führen kann.

Das Problem der Untergrundmessung besteht nämlich darin, den Untergrund zu erfassen, der unter der sehr schmalen, vom Monochromator nicht auflösbaren Resonanzlinie liegt. In Abbildung 6 ist der Durchlaßbereich des Monochromators als Dreieck gezeichnet. Abszisse ist die Wellenlänge und Ordinate der spektrale Strahlungsfluß Φ_λ .

Der Durchlaßbereich des Monochromators hat dann eine solche Dreieckform, wenn Eintritts- und Austrittsspaltbreite gleich sind, $s_e=s_a$, und größer als die Beugungsbreite des Monochromators $\lambda f/w$. Darin bedeuten λ die eingestellte Wellenlänge, f die Brennweite des Kollimators und w die Größe der maßgebenden, bündelbegrenzenden Blende in der Optik des Monochromators.

Im Fall a (Abb. 6) wird der Strahlungsfluß der Resonanzlinie durch atomare Absorption vermindert, im Fall b durch kontinuierliche Untergrundabsorption, z. B. durch das Dissoziationskontinuum von Molekülen, und im Fall c durch eine

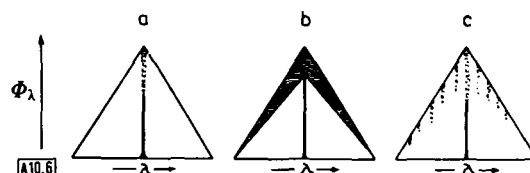


Abb. 6. Verminderung des Strahlungsflusses Φ_λ der Resonanzlinie a) durch atomare Absorption und b) und c) durch Molekülabsorption. Näheres s. Text.

[*] Beim Zugabeverfahren (δ -Eichung [1]) unterteilt man die Analysenprobe und setzt den einzelnen Teilen das zu bestimmende Element in abgestuften bekannten Mengen zu. Diese Teilproben kann man dann als Eichproben benutzen, um den Verlauf der Analysenkurve zu ermitteln.

Linie aus dem Elektronenschwingungsspektrum von Molekülen.

Führt man eine Untergrundmessung mit einem Kontinuumsstrahler durch, so wird im Fall a der Strahlungsfluß nicht meßbar geschwächt, da nur atomare Absorption stattfindet. Es wird daher – richtig! – keine Untergrundabsorption beobachtet. Im Fall b ergibt die Untergrundmessung ebenfalls den richtigen Wert, da Resonanzstrahlung und Kontinuumsstrahlung in gleicher Weise vermindert werden. Im Fall c jedoch wird die Untergrundmessung falsch, da die Resonanzlinienstrahlung in anderer Weise geschwächt wird als die Kontinuumsstrahlung. Das ist immer der Fall, wenn der Untergrund von Elektronenanregungsspektren von Molekülen verursacht wird.

Abbildung 7 zeigt das am Beispiel der Untergrundstörung der Wismutlinie 3068 Å durch eine OH-Bande. Die beiden Absorptionsspektren wurden mit einem Spektrographen sehr hoher Auflösung aufgenommen. Im Fall a wurde eine

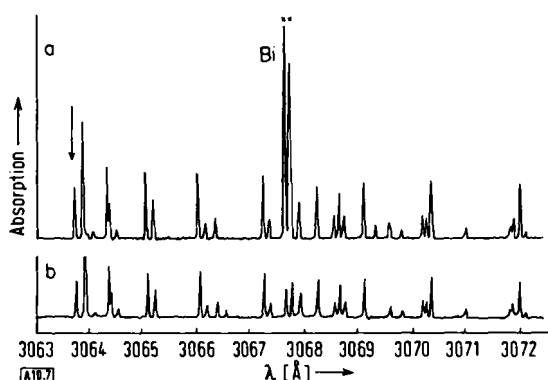


Abb. 7. Absorptionsspektrum einer Propan-Luft-Flamme in der Umgebung der Wismutlinie 3067,7 Å. a) Mit atomarer Absorption von Wismut, b) ohne atomare Absorption. Beim Pfeil befindet sich die kurzwellige Kante der OH-Bande. Die Absorption ist in willkürlichem Maßstab angegeben. 3,4 m-Ebert-Spektrograph, Gitter: 1800 Striche/mm, Spektrum in 2. Ordnung. Praktische Auflösung: 250000; photographische Registrierung.

Wismutlösung in eine Propan-Luft-Flamme eingestäubt, im Fall b nur Wasser. Die Wismutlinie hat aufgrund von Kernmomentaufspaltung zwei Komponenten. Man sieht, daß zwei Bandenlinien fast genau mit den Wismutlinien zusammenfallen. Mit einem Spektralapparat dieser Auflösung könnte man die Untergrundmessung richtig durchführen. Das ist jedoch mit den Monochromatoren nur mäßiger Auflösung, wie sie in der Atomabsorptionsspektrometrie üblich sind, nicht möglich.

5. Atomabsorptionsspektrometrie mit Öfen als Absorptionsvolumen

5.1. Ofentypen und Ofenmethoden

Die erste Anwendung eines Ofens in der Atomabsorptionsspektrometrie geht auf L'vov zurück. Der von ihm entwickelte Graphitrohrföfen^[20, 21] ist jedoch – auch nach späteren Vereinfachungen^[22] – recht kompliziert. In der analytischen Praxis haben sich inzwischen eine ganze Reihe einfacherer Ofentypen durchgesetzt.

Eine Auswahl von gebräuchlichen Ofentypen, die sich durch Form und Größe des nutzbaren Absorptionsvolumens unterscheiden, zeigt Abbildung 8. Nur der wesentliche Teil ist dargestellt. Als Ofenmaterial wird Graphit verwendet. Zur Heizung

dient elektrischer Strom, der durch den Graphit geleitet wird. Dadurch können in wenigen Sekunden 2800 °C oder mehr erreicht werden.

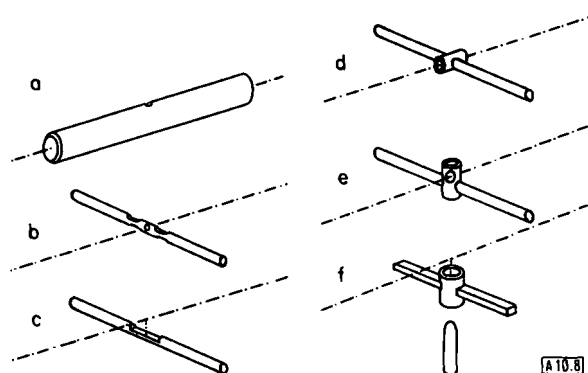


Abb. 8. Ofentypen in der Atomabsorptionsspektrometrie. Die optische Achse ist jeweils eingezeichnet.

Gelegentlich wird für die Heizung auch ein elektromagnetisches Hochfrequenzfeld verwendet, z. B. beim Graphitrohrföfen nach Langmyhr und Thomassen^[23]. Der Ofentyp f^[24] wird nicht durch elektrische Widerstandsheizung, sondern durch einen Lichtbogen beheizt, der zwischen der unteren Hilfselektrode und dem Graphittiegel gezündet wird.

Um zu verhindern, daß der Graphitofen verbrennt, muß er in einer mit inertem Gas – z. B. Argon – gefüllten Kammer betrieben werden. Eine solche Kammer verwendet man bei den relativ großen Öfen vom Typ a^[25]. Bei kleineren Öfen – wie den Typen b bis e – kann auch einfach ein Inertgasstrom an dem glühenden Graphit vorbeigeleitet werden^[26, 27].

Als Ofenmaterial lassen sich natürlich auch andere schwer-schmelzende Materialien verwenden, keramische Materialien oder Metalle. Besonders Öfen mit einem heizbaren Tantalband haben sich für manche analytischen Probleme als sehr nützlich erwiesen^[28, 29]. Einen zusammenfassenden Überblick hat Kirkbright 1971^[30] gegeben.

Bei Atomabsorptionsanalysen mit der Flamme als Absorptionsvolumen wird die Probe im allgemeinen kontinuierlich zugeführt. Es handelt sich – im spektrochemischen Sprachgebrauch – um Analysen mit „unbegrenzter Probemenge“. Das analytische Signal ist daher zeitunabhängig, was die Messung und Mittelung sehr einfach macht. Bei den Ofenmethoden dagegen handelt es sich fast ausschließlich um Verfahren, bei denen mit begrenzter Probemenge gearbeitet wird. Es wird eine kleine Probe in den Ofen gegeben und der Ofen dann aufgeheizt, so daß die Probe – möglichst vollständig – verdampft. Der Dampf verschwindet durch Diffusion, Konvektion und eventuell durch erzwungene Schutzgasströmung wieder aus dem nutzbaren Absorptionsvolumen. Infolgedessen muß ein zeitabhängiges Signal gemessen und ausgewertet werden. Da die Größe des analytischen Signals nicht nur von der Konzentration des Analyseelementes abhängt, sondern auch von der eingegebenen Probemenge, ist eine genaue Dosierung der Probe erforderlich. Bei flüssigen Proben ist das einfach. Sie erfüllen im allgemeinen auch die Forderung, daß die eingegebene Probe repräsentativ für die meist sehr viel größere Ausgangsprobe sein soll.

Sollen jedoch feste Proben unmittelbar analysiert werden, so treten häufig große Schwierigkeiten auf, die die Analyse u. U. unmöglich machen. Das Teilen, Handhaben und Eingeben

von Proben, die kleiner, häufig sogar sehr viel kleiner als 1 mg sein müssen, ist schwierig, die Gefahr der Verunreinigung größer. Sehr häufig, etwa bei der Analyse geologischer Proben, ist es zudem nicht möglich zu erreichen, daß die eingegebene Probe auch repräsentativ für die größere Ausgangsprobe ist^[23]. Daher werden bei der Atomabsorptionsanalyse mit Öfen fast ausschließlich flüssige Proben verwandt.

5.2. Arbeitsvorschriften für die Atomabsorptionsanalyse mit Öfen

Wie bei allen Analysenverfahren, so muß auch bei der Atomabsorptionsanalyse mit Öfen nach einer sorgfältig erarbeiteten Vorschrift verfahren werden. Während über die physikalischen und chemischen Prozesse in Flammen viele Untersuchungen vorliegen, die dafür genutzt werden können, ist über die entscheidenden Vorgänge in Atomabsorptionsöfen bisher nur wenig bekannt, obwohl in mehreren Laboratorien z. Z. systematisch darüber geforscht wird.

Im allgemeinen ist es notwendig, den Ofen nicht sofort auf die Temperatur aufzuheizen, die für die Erzeugung des atomaren Dampfes des Analyseelementes erforderlich ist. Störungen durch Lichtstreuung und Molekülabsorption wären meist unvermeidbar. Durch die Erprobung geeigneter Heizschritte (Zeit) und Heizstufen (Temperatur) kann die Verdampfung häufig so gesteuert werden, daß Störungen durch die Probematrix vermieden werden. In Abbildung 9 sind schematisch Beispiele für Heizprogramme dargestellt, die wesentlicher Bestandteil jeder Arbeitsvorschrift sein müssen.

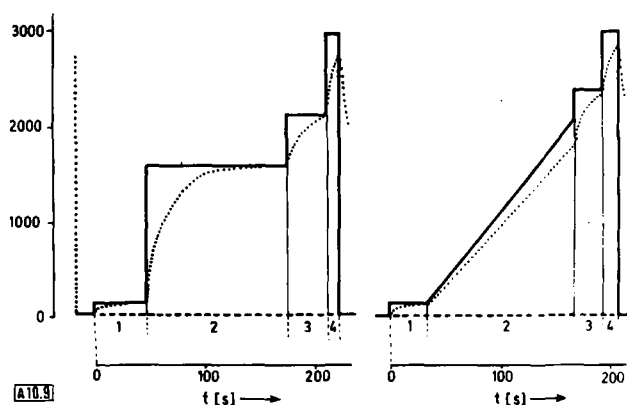


Abb. 9. Heizprogramme für die Atomabsorptionsanalyse mit Öfen. Wie die tatsächliche Temperatur dem eingestellten Heizprogramm folgt, ist durch punktierte Kurven dargestellt.

Relativ einfach ist die Ausarbeitung des richtigen Heizprogramms, wenn ein schwer verdampfbares Element in einer leicht verdampfenden Matrix bestimmt werden soll. Ein Beispiel dafür zeigt Abbildung 10. Es handelt sich um die Bestimmung von Mangan in Alkalimetallchloriden. Die empfindlichste Resonanzlinie von Mangan bei 2795 Å liegt in einem Wellenlängenbereich, wo alle Alkalimetallhalogenide in der Dampfphase stark absorbieren.

Im Heizschritt 1 wurde eine Endtemperatur von 110°C eingestellt, um das Lösungsmittel zu verdampfen. Um nun herauszufinden, welche Temperatur im Heizschritt 2 eingestellt werden muß, damit die Alkalimetallchloride verdampfen, aber noch kein Mangan verlorengeht, wurde die Temperatur bei den Versuchen a bis e stufenweise von 700 auf 1675°C gesteigert.

Bei 1430°C (Versuch d) werden Untergrundabsorption im Heizschritt 2 (1. Signal) und analytisches Signal im Heizschritt 3 (2. Signal) deutlich getrennt. Eine höhere Temperatur im Heizschritt 2 (1675°C im Versuch e) bringt bereits einen Verlust von Mangan am Ende des Heizschrittes 2.

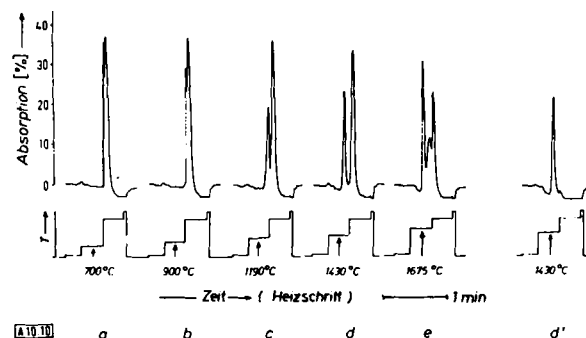


Abb. 10. Versuche zur Ausarbeitung eines Heizprogramms für die Bestimmung von Mangan in Alkalimetallchloriden mit einem Graphitrohrföfen (Messungen von Dr. J. Günger). Näheres s. Text.

Der Versuch d' wurde unter gleichen Bedingungen durchgeführt wie Versuch d, jedoch mit einer Deuteriumlampe als Primärlichtquelle. Man sieht daher nur die Molekülabsorption im Heizschritt 2, nicht aber die Atomabsorption von Mangan im Heizschritt 3. Bei vielen analytischen Aufgaben ist das Ziel nicht so einfach zu erreichen. Häufig gelingt es gar nicht, ein geeignetes Heizprogramm zu finden. Besonders bei der Spurenanalyse organischer Proben, etwa bei biochemischen oder klinischen Spurenanalysen, kommt man meist ohne, leider z. T. aufwendige Probenvorbereitung nicht aus. Die anfänglichen Hoffnungen, einen einer Veraschung äquivalenten Prozeß unmittelbar im Absorptionsofen durchführen zu können, wurden bisher nicht erfüllt.

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß die Überlegungen zur Untergrundmessung im Abschnitt 4.2 auch für Atomabsorptionsanalysen mit Öfen gelten. Gerade bei Ofenmethoden ist die automatische Untergrundkompensation ein wichtiges meßtechnisches Hilfsmittel, das manche Analysen erst ermöglicht. Aber es muß mit starker Kritik angewendet werden, wenn man systematische Fehler vermeiden will. Leider gibt es bisher noch keinen für die Atomabsorptionsanalyse mit Öfen ausgearbeiteten Katalog mit störenden Molekülspektren und den dazu notwendigen experimentellen Daten. Durch eine solche Spektren- und Datensammlung könnte die Ausarbeitung zuverlässiger Arbeitsvorschriften wesentlich erleichtert werden.

5.3. Anwendungsbereich der Atomabsorptionsanalyse mit Öfen

Im nutzbaren Absorptionsvolumen eines Ofens erreicht man höhere Konzentrationen atomaren Dampfes als in Flammen. Daher ist die Empfindlichkeit der Ofenmethoden größer als die der Flammenmethoden. Einen Vergleich der reziproken Empfindlichkeiten in g/ml pro 1% Absorption zeigt Abbildung 4. Sie wurden mit einem Rohföfen des Typs a (Abb. 8) mit einem Innendurchmesser von 8 mm ermittelt. Die Probemengen betrugen 50 µl. Da die analytische Aufgabe hier nicht genau definiert werden kann, wurden für die reziproke Empfindlichkeit wiederum nur Bereiche zur Orientierung angegeben.

Bei einem Vergleich der Nachweisgrenzen sind die Ofenmethoden nicht mehr im gleichen Maße überlegen. Mit Flammenmethoden kann man häufig auch Absorption unter 1 % zuverlässig messen, mit Ofenmethoden dagegen nur selten.

Bei diesem Vergleich wurde davon ausgegangen, daß für beide Methoden ausreichend Probenmaterial zur Verfügung steht. Ein Vorteil der Ofenmethoden ist jedoch, daß nur kleine Problemengen verwendet werden – je nach Ofentyp 1–100 µl. Empfindlichkeit und Nachweisvermögen für quantitative Analysen eines Elementes sind sehr groß. Von einigen Elementen – z. B. Mg, Cd, Zn und Be – lassen sich unter günstigen Bedingungen noch 10^{-10} – 10^{-11} g bestimmen.

Wegen dieser Eigenschaften sind Ofenmethoden besonders dann für die Bestimmung kleiner Spurenkonzentrationen geeignet, wenn man ein spektrochemisches Verbundverfahren^[31] anwendet, z. B. wenn man ein chemisches Trenn- oder Anreicherungsverfahren vorschaltet.

Wie groß ist das Nachweisvermögen im Vergleich zu dem von Verfahren der optischen Emissionsspektalanalyse? Bei diesem Vergleich werde von festen Proben ausgegangen; auch die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Masse der festen Substanz. Zum Vergleich wird ein sehr nachweisstarkes Verfahren herangezogen^[32], nämlich die Emissionsspektalanalyse mit dem Gleichstrombogen und einem Spektrographen so hoher Auflösung, daß die physikalische Breite der Linien aufgelöst wird.

Auch hierbei lassen sich natürlich nur Orientierungswerte angeben, wenn das analytische Problem nicht genau festliegt. In Abbildung 11 sind daher wiederum nur Bereiche eingezeichnet. Sie gelten für den Fall, daß die Störungen durch die

nichts darüber, ob ein spezielles analytisches Problem so oder so zu lösen ist, sondern nur, ob Aussicht auf eine Lösung besteht.

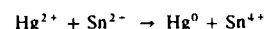
6. Spezielle Verfahren der Atomabsorptionsspektrometrie

Neben den bisher besprochenen Atomabsorptionsverfahren mit Flammen und Öfen gibt es in großer Zahl spezielle Techniken und Verfahren, die hier nicht im Einzelnen dargestellt werden können. Eine Reihe davon schließt an übliche Flammenverfahren an. So läßt sich die Länge des nutzbaren Absorptionsvolumens und damit die Zahl der freien Atome im Absorptionsvolumen vergrößern, wenn man eine Flamme in einem geheizten Rohr brennen läßt, das axial durchstrahlt wird^[33, 34]. Dadurch wird für eine Zahl von Elementen ein erheblich größeres Nachweisvermögen erreicht^[35–38], aber auch die Gefahr von Analysenstörungen nimmt erheblich zu. Zu den Flammenverfahren gehören auch die Boot-Methode^[39] und die Methode nach Delves^[40]. Die flüssige Probe wird in einem Metallboot, z. B. aus Tantal, vorsichtig eingetrocknet und das Boot schnell und reproduzierbar^[41] in der Flamme erhitzt. Man beobachtet dann wie bei den Ofenmethoden ein zeitabhängiges Absorptionssignal. Bei der Methode nach Delves trocknet man die Probe in einem Tiegel ein, läßt aber ihren Dampf durch ein in der Mitte geöffnetes Rohr strömen, das sich bereits in der Flamme befindet. Beide Verfahren erfordern nur geringen zusätzlichen Aufwand. Sie sind für manche analytischen Aufgaben sehr geeignet, etwa für die Bestimmung von Blei^[40] oder Cadmium^[42] in Blut. Im einfachsten Fall läßt sich sogar die Probe auf eine Platinspirale bringen, dort eintrocknen und in der Flamme verdampfen^[43].

Auf die vielen Verfahren der Quecksilberbestimmung soll hier besonders hingewiesen werden^[44]. Das Nachweisvermögen in der Flamme ist sehr gering und reicht für viele analytische Aufgaben nicht aus, insbesondere für die Bestimmung des Elements in biologischen Proben und zur Überwachung der Umweltverschmutzung.

Quecksilber läßt sich jedoch sehr gut in einer kalten oder nur schwach geheizten Küvette bestimmen. Methoden dieser Art sind inzwischen sehr verbreitet und unterscheiden sich in der Hauptsache nur dadurch, wie der atomare Quecksilberdampf erzeugt wird^[49, 50].

Das heute am meisten angewendete Verfahren entwickelten Poluektov, Vitkun und Zelyukova^[45]. Es beruht auf der Reduktion von Quecksilber mit SnCl_2 :



Das atomare Quecksilber wird dann im Luft- oder Stickstoffstrom in die Absorptionsküvette transportiert. Im allgemeinen beobachtet man ein zeitabhängiges Signal. Da Quecksilber jedoch in Luft nicht merkbar oxidiert und in den vorkommenden Konzentrationen auch nur wenig kondensiert, kann man auch mit geschlossenen Systemen arbeiten und quasistationäre Absorptionssignale messen^[46, 47].

Diese Methode der Quecksilberbestimmung eignet sich gut für eine Automatisierung^[48, 49]. Wesentlich ist nur, daß der

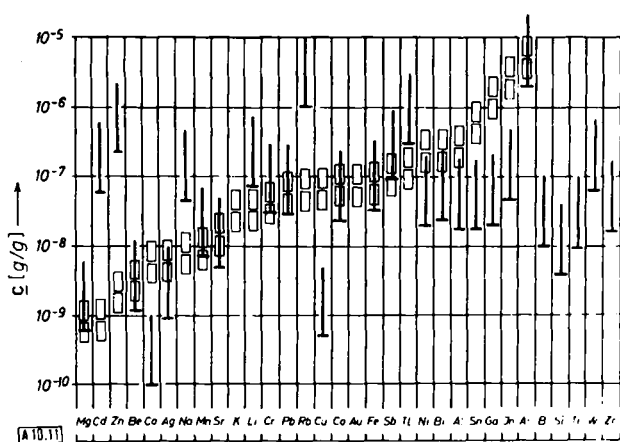


Abb. 11. Orientierungsbereiche für Nachweisgrenzen c bei der Atomabsorptionsanalyse (OA) mit einem Graphitrohrföfen und bei der Emissionsspektalanalyse (EA) mit dem Gleichstrombogen und einem Spektrographen hoher Auflösung [32].

Matrix relativ gering sind. Für die Analysen mit dem Absorptionsofen bedeutet das insbesondere, daß beim Nachweis des Analyseelementes nur geringe Störungen durch Lichtstreuung oder Molekülabsorption auftreten. Wie aus Abbildung 11 zu ersehen ist, kann man durch Messung der Atomabsorption in Öfen für manche Elemente durchaus Nachweisgrenzen erreichen, die in der gleichen Größenordnung liegen wie bei einem nachweisstarken Verfahren der Emissionsspektroskopie, z. T. – etwa für Zink – sogar noch tiefer. Das besagt

für die Bestimmung in organischen Proben notwendige Aufschlußgut organisiert ist. Da das Verfahren der Quecksilberbestimmung in der Absorptionsküvette sehr nachweisstark ist, hängt das praktische Nachweisvermögen meist von der Reinheit der für den Aufschluß erforderlichen Reagentien ab. *Lindstedt* und *Skare*^[49] geben als Nachweisgrenze nach saurem Aufschluß 0.5 ng an, nach Permanganataufschluß 1.5 ng. Diese Nachweisgrenzen gelten für den Aufschluß von 1 ml Urin oder 0.3 ml Blut.

7. Schlußbemerkungen – Vergleich der Verfahren der Atomabsorptionsspektrometrie mit anderen spektrochemischen Analysenverfahren

Was leisten die Verfahren der Atomabsorptionsspektrometrie im Vergleich zu anderen spektrochemischen Analysenverfahren, die ebenfalls dem Nachweis und der Konzentrationsbestimmung von Elementen dienen? Dieser Vergleich soll auf die wichtigsten Verfahren der Atomspektroskopie, nämlich die der optischen Emissionsspektroskopie, der Röntgen-Spektroskopie und der Massenspektroskopie beschränkt bleiben. Auch können hier nur einige sehr allgemeine Gesichtspunkte angeführt werden, die für die Beurteilung oder Auswahl eines bestimmten spektrochemischen Analysenverfahrens wesentlich sein können. Um nämlich detaillierte und genaue Gütezielfern angeben zu können, müßten die Verfahren, die für den Vergleich herangezogen werden, „vollständig“ sein, d. h. „durch eine in allen Einzelheiten festgelegte Arbeitsvorschrift und durch eine bestimmte analytische Aufgabe“^[1] definiert sein.

Zunächst zum Aggregatzustand der Analysenprobe und zur Probenvorbereitung. Für die Atomabsorptionsanalyse müssen die Proben in flüssiger Form vorliegen; feste Proben müssen also gelöst werden. Nur wenige Verfahren konnten bisher für die Atomabsorptionsanalyse spezieller fester Proben entwickelt werden.

Mit den meisten anderen atomspektrochemischen Verfahren werden hingegen im allgemeinen feste Proben analysiert, etwa mit den meisten Verfahren der optischen Emissionsspektrometrie mit Bögen, Funken und Glimmentladungen, mit denen der Röntgen-Spektrometrie und mit der Festkörper-Massenspektrometrie.

Liegen die Proben in fester Form vor, so kann ein Analysenverfahren für feste Proben natürlich erhebliche Vorteile bieten. Die Analyse kann dann u. U. schneller durchgeführt werden. Die Überwachung der Stahlherstellung in einem modernen Oxygenstahlwerk z. B. ist nur dadurch möglich, daß die Stahlproben nicht gelöst zu werden brauchen, sondern nach dem Erstarren nur getrennt und geschliffen werden müssen und dann – im allgemeinen mit einem optischen Emissionsspektrometer – analysiert werden können.

Feste Proben analysieren zu können, bedeutet jedoch nicht immer, daß die Probenvorbereitung dadurch einfacher und schneller ist. Für die geochemische Analyse fester Proben z. B. ist – damit die Analyse richtige Ergebnisse liefert – meist ein erheblicher Aufwand für die Probenvorbereitung erforderlich, etwa Mahlen, Mischen mit Zusätzen, Schmelzaufschluß usw.

Natürlich kann die Lösungsspektrometrie – insbesondere die Atomabsorptionsanalyse – gegenüber Festkörper-Analysenverfahren häufig allein deshalb vorzuziehen sein, weil flüssige Proben vorliegen oder aber naßchemische Vorbereitungen erforderlich sind, etwa Anreicherungsverfahren, Trennverfahren usw. Auch die Beschaffung oder Herstellung der erforderlichen Eichproben, insbesondere die Herstellung synthetischer Eichproben aus reinen Ausgangsstoffen, ist meist viel einfacher. Die Möglichkeit, ein Analysenverfahren mit synthetischen Eichproben eichen zu können (σ -Eichung^[1]), ist besonders wichtig in der analytischen Chemie. Durch eine solche Eichung kann man nämlich Analysenergebnisse erzielen, die frei von systematischen – nicht von zufälligen – Fehlern sind, da die wahren Gehalte aus der Mischung bekannt sind und den Meßwerten unmittelbar zugeordnet werden können. Auch die Zugabe notwendiger Zusätze, etwa spektrochemischer Puffer, ist bei flüssigen Proben meist viel einfacher als bei festen Proben.

Ein anderer, häufig wesentlicher Gesichtspunkt bei der Beurteilung oder Auswahl spektrochemischer Analysenverfahren ist die Frage, ob die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elemente möglich ist oder aber die Elemente nacheinander bestimmt werden müssen. Gleichzeitige Bestimmungen erfordern weniger Zeit – zumindest bei photoelektrischen Analysenverfahren. Die notwendige und verbrauchte Probemenge ist im allgemeinen geringer. Bei röntgen-spektrometrischen Analysenverfahren ist noch zu berücksichtigen, daß zwar eine bestimmte Probemenge notwendig ist, aber nicht verbraucht wird.

Die Atomabsorptionsspektrometrie eignet sich nur in sehr speziellen Fällen für gleichzeitige Bestimmungen mehrerer Elemente. Daher sind auch die meisten Atomabsorptionsgeräte als Einkanalgeräte konzipiert. Das bedeutet aber, daß die Kosten solcher Geräte erheblich geringer sind als etwa die für optische Spektrographen nebst dem Zubehör für die Auswertung der Photoplatte oder die für Spektrometer mit photoelektrischer Strahlungsmessung, für Geräte also, welche die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elemente erlauben.

Die Verfahren der Atomabsorptionsspektrometrie sind relativ einfach. Werden einige gut bekannte Grundregeln beachtet, ist die Gefahr systematischer Fehler, die durch Analysenstörungen verursacht werden, gering. Ein Vorteil ist weiterhin, daß die Analysen mit der Atomabsorptionsspektrometrie sehr genau sind. Man erreicht zwar häufig nicht die Genauigkeit der Röntgen-Spektrometrie bei der Bestimmung hoher Gehalte, z. T. auch nicht die der optischen Emissionsspektrometrie mit photoelektrischer Strahlungsmessung, übertrifft aber fast immer die der optischen Emissionsspektrometrie und der Massenspektrometrie mit photographischer Strahlungsmessung. Die Geräte sind sehr einfach und flexibel. Sie können ohne größeren Aufwand für neue analytische Aufgaben eingerichtet werden.

Diese Eigenarten der Atomabsorptionsspektrometrie sind der Grund, warum sie gerade für diejenigen analytischen Aufgaben eingesetzt wird, welche die genaue Konzentrationsbestimmung von Elementen in flüssigen Proben erfordern, bei denen meist nur eine geringe Anzahl von Elementen – u. U. aber in einer großen Zahl von Proben – bestimmt werden soll, etwa in der medizinischen oder biochemischen Analytik, und bei denen die apparativen Kosten für solche begrenzten Aufgaben klein bleiben müssen.

Auf einen Nachteil muß allerdings noch hingewiesen werden: die Konzentrationen in den flüssigen Proben können nur in einem relativ kleinen Bereich genau bestimmt werden.

Eingegangen am 5. September 1973,
ergänzt am 22. Januar 1974 [A 10]

- [1] H. Kaiser in F. Korte: *Methodicum Chemicum*. Thieme, Stuttgart und Academic Press, New York 1973, Bd. 1, Teil 1.
- [2] A. Walsh, *Spectrochim. Acta* 7, 108 (1955).
- [3] H. Prugger, *Spectrochim. Acta* 24 B, 197 (1969).
- [4] F. P. Schäfer, *Angew. Chem.* 82, 25 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 9 (1970).
- [5] R. Macrodineanu u. H. Boiteux: *Flame Spectroscopy*. Wiley, New York 1965.
- [6] J. B. Willis, *Nature* 207, 715 (1965).
- [7] M. D. Amos u. J. B. Willis, *Spectrochim. Acta* 22, 1325 (1966).
- [8] L. de Galan u. G. F. Samaey, *Spectrochim. Acta* 25 B, 245 (1970).
- [9] H. L. Kahn u. J. E. Schallis, *At. Absorption Newslett.* 7, 5 (1968).
- [10] S. R. Koirtyohann u. E. E. Pickett, *Anal. Chem.* 37, 601 (1965).
- [11] S. R. Koirtyohann u. E. E. Pickett, *Anal. Chem.* 38, 585 (1966).
- [12] M. Pinta: *Spectrométrie d'absorption atomique*. Masson et Cie., Paris 1971.
- [13] IUPAC: *Nomenclature, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis - I. General Atomic Emission Spectroscopy*, Vol. 30 (1972).
- [14] J. D. Dean u. Th. C. Rains: *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry*. Dekker, New York 1969, Bd. 1.
- [15] P. Pruvot: *Spectrophotométrie de flammes*. Gauthier-Villars, Paris 1972.
- [16] S. R. Koirtyohann u. E. E. Pickett, *Spectrochim. Acta* 26 B, 349 (1971).
- [17] V. A. Fassel, *Colloq. Spectrosc. Int.* 16th, 1971. Adam Hilger, London 1972, S. 63.
- [18] M. Pinta, *Method. Phys. Anal.* 6, 268 (1970).
- [19] G. F. Kirkbright u. H. N. Johnson, *Talanta* 20, 433 (1973).
- [20] B. V. L'vor, *Inzh. Fiz. Zh.* 2, 44 (1959).
- [21] B. V. L'vor, *Spectrochim. Acta* 17, 761 (1961).
- [22] B. V. L'vor u. G. G. Lebedev, *Zh. Prikl. Spektrosk.* 7, 264 (1967).
- [23] F. J. Langmyhr u. Y. Thomassen, *Z. Anal. Chem.* 264, 122 (1973).

- [24] Yu. I. Belyaev, A. P. Pchelintsev u. N. F. Zvereva, 3. Int. Kongreß f. Atomabsorptions- und Atomfluoreszenzspektrometrie, Paris 1971.
- [25] H. Massmann, *Spectrochim. Acta* 23 B, 215 (1968).
- [26] M. D. Amos, *Amer. Lab.* 1970, August, S. 33.
- [27] M. D. Amos, P. A. Benett, K. G. Brodie, P. W. Y. Lung u. J. P. Matousek, *Anal. Chem.* 43, 211 (1971).
- [28] H. M. Donega u. T. E. Burgess, *Anal. Chem.* 42, 1521 (1970).
- [29] J. Y. Hwang, P. A. Ulluci u. S. B. Smith, *Amer. Lab.* 1970, 1971, August, S. 41.
- [30] G. F. Kirkbright, *Analyst* 96, 609 (1971).
- [31] L. Pszonicki, *Colloq. Spectrosc. Int.* 16th, 1971. Adam Hilger, London 1972, S. 199-209.
- [32] K. Laqua, W.-D. Hagenah u. H. Waechter, *Z. Anal. Chem.* 225, 142 (1967).
- [33] K. Fuwa u. B. L. Vallee, *Anal. Chem.* 35, 942 (1963).
- [34] K. Fuwa, P. Pulido, R. McKay u. B. L. Vallee, *Anal. Chem.* 36, 2407 (1964).
- [35] I. Rubeska, *Anal. Chim. Acta* 40, 187 (1968).
- [36] I. Rubeska u. B. Moldan, *Analyst* 93, 148 (1968).
- [37] B. Moldan, *International Atomic Absorption Spectroscopy Conference*, Sheffield 1969. Butterworths, London 1970.
- [38] A. Ando, K. Fuwa u. B. L. Vallee, *Anal. Chem.* 42, 818 (1970).
- [39] H. L. Kahn, G. E. Peterson u. J. E. Schallis, *At. Absorption Newslett.* 7, 35 (1968).
- [40] H. T. Delves, *Analyst* 95, 431 (1970).
- [41] F. E. Plucker, *At. Absorption Newslett.* 8, 73 (1969).
- [42] R. D. Ediger u. R. L. Coleman, *At. Absorption Newslett.* 12, 3 (1973).
- [43] R. A. White, *International Atomic Absorption Spectroscopy Conference*, Sheffield 1969. Butterworths, London 1970.
- [44] D. C. Manning, *At. Absorption Newslett.* 9, 97 (1970).
- [45] R. A. Vitkun, N. S. Poluektov u. Yu. V. Zelyukova, *Zh. Anal. Khim.* 25, 474 (1970).
- [46] H. Brandenberger u. H. Bader, *Helv. Chim. Acta* 50, 1409 (1967).
- [47] H. Brandenberger u. H. Bader, *At. Absorption Newslett.* 7, 53 (1968).
- [48] G. Lindstedt u. I. Skare, 3. Int. Kongress für Atomabsorptions- und Atomfluoreszenzspektrometrie, Paris 1971.
- [49] G. Lindstedt u. I. Skare, *Analyst* 96, 223 (1971).
- [50] E. Kunkel, *Z. Anal. Chem.* 258, 337 (1972).

ZUSCHRIFTEN

Kontakt-Anteil bei der lanthanoid-induzierten Verschiebung von $^{13}\text{C}=\text{O}$ -NMR-Signalen^[**]

Von Horst Kessler und Michael Molter^[*]

Die Anwendung der Lanthanoiden-Verschiebungs-Reagentien (LSR) erlaubt im Prinzip die NMR-spektroskopische Bestimmung der Geometrie von Molekülen in Lösung. Voraussetzungen hierfür sind allerdings:

- a) Separierung des dipolaren Anteils (= Pseudokontakt-Anteil, Δ_{dip}) vom Kontakt-Anteil (Δ_{con}) und vom diamagnetischen Anteil (Δ_{dia}) der beobachteten induzierten Verschiebung Δ_{obs} .
- b) Axiale Symmetrie des Komplexes und Kenntnis seiner molekularen Zusammensetzung.
- c) Kenntnis des Komplexierungsortes und der Lage der magnetischen Hauptachse.

[*] Prof. Dr. H. Kessler und Dipl.-Chem. M. Molter
Institut für Organische Chemie der Universität
Laboratorium Niederrad,
6 Frankfurt (M) 70, Theodor-Stern-Kai 7

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

d) Kenntnis des Einflusses der Komplexierung auf das Konformationsgleichgewicht bei flexiblen Molekülen.

Während wir uns mit Punkt d) bereits befaßt haben^[1], möchten wir hier auf Punkt a) eingehen.

Die bei ^1H -NMR-Messungen an organischen Molekülen mit LSR erhaltenen Informationen reichen für eine eindeutige Bestimmung der unter a) bis d) genannten Voraussetzungen häufig nicht aus. Durch ^{13}C -NMR-LSR-Untersuchungen erhält man zusätzliche Daten. LSR wurden zwar gelegentlich zur Zuordnung von ^{13}C -Signalen herangezogen, doch sind quantitative Aussagen selten^[2-4]. Wir untersuchten die Abhängigkeit des Kontakt-Anteils Δ_{con} (der bei Kohlenstoff eine größere Rolle als bei Protonen spielt^[5]) der Carbonylkohlenstoffatome in den Verbindungen (1)-(7) mit $\text{Ln}(\text{fod})_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Pr}, \text{Yb}$; siehe Tabelle 1; $\text{fod} = 6,6,7,7,8,8,8$ -Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionat).

Die beobachteten Verschiebungen Δ_{obs} setzen sich aus einem diamagnetischen (Komplexbildungsverschiebung, Δ_{dia}) und einem paramagnetischen Anteil ($\Delta_{\text{dip}} + \Delta_{\text{con}}$) zusammen:

$$\Delta_{\text{obs}} = \Delta_{\text{dia}} + (\Delta_{\text{dip}} + \Delta_{\text{con}})$$