



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

Institut für Chemie

Institut 4: Angewandte Physikalische Chemie

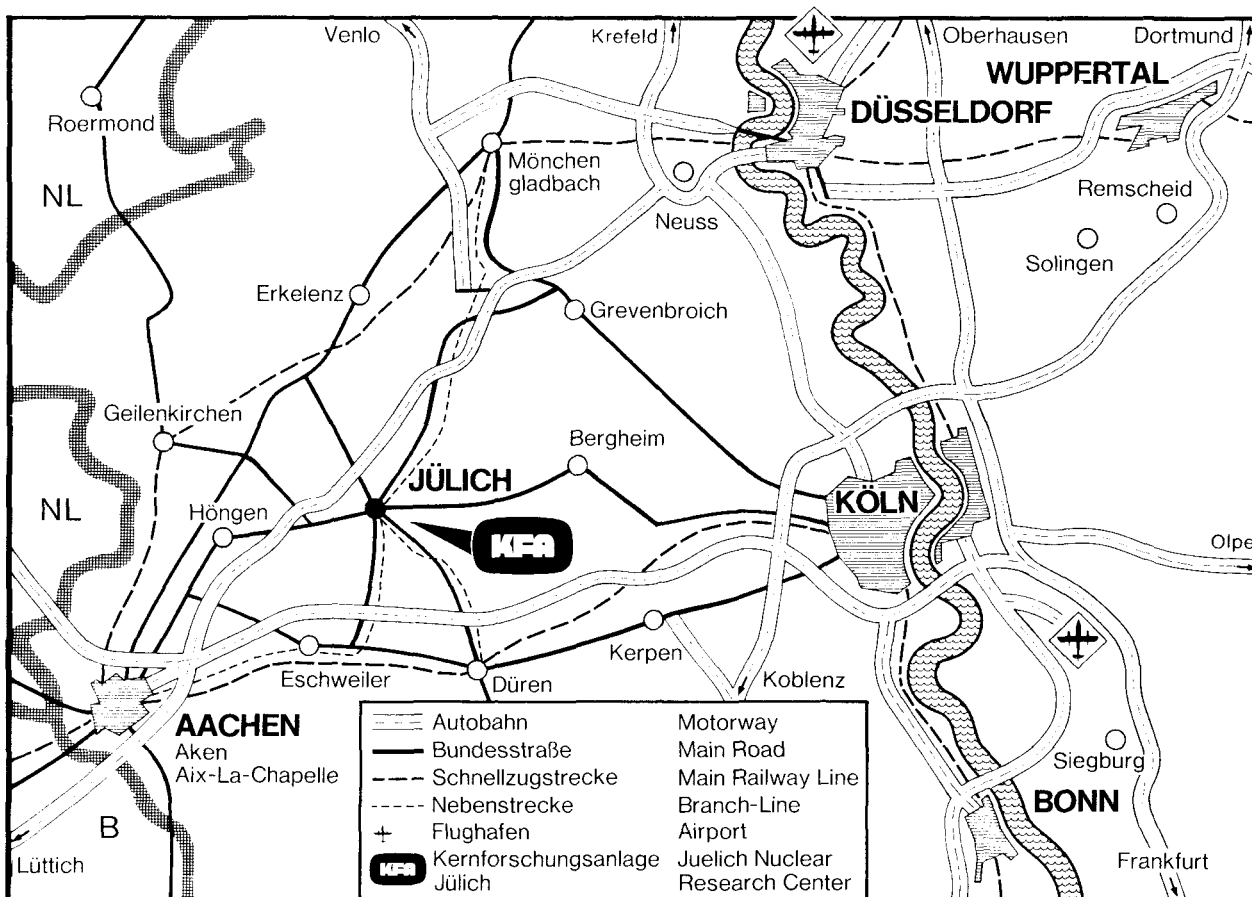
**Erprobung eines Systems
zur automatischen Probeneingabe
in die Graphitküvette HGA 72**

von

R. Dahl und M. Stoeppler

Jül - 1254
November 1975

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1254

Institut für Chemie - Institut 4: Angewandte Physikalische Chemie Jül - 1254

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Erprobung eines Systems
zur automatischen Probeneingabe
in die Graphitküvette HGA 72**

von

R. Dahl und M. Stoeppler

Diese Arbeit wurde im Institut für Chemie, Institut 4: Angewandte Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt und als Teil des Gemeinschaftsprogramms "Automatisierung von Untersuchungsverfahren über Vorkommen und Wirkungen von Umweltchemikalien und Bioziden" vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.

Wir danken Perkin-Elmer, Deutschland, für die Überlassung des Gerätes und technische Unterstützung, Herrn Professor Dr. H.W. Nürnberg, Direktor des Institutes 4: Angewandte Physikalische Chemie (ICH-4) für sein stetes, förderndes Interesse, Herrn cand. chem. G. Küppers für die statistische Auswertung der Lebensdauerversuche, sowie Herrn H.G. Müller für die Betreuung des elektronischen Steuergerätes.

Test of a System for Automated Sample Injection into the HGA 72 Graphite Cuvette.

ABSTRACT

Series of measurements with single and multiple automated injection of a constant volume of 50 μ l into the HGA 72 applying solutions with ppb amounts of Cu, Cd, and Pb and calibration curves had been performed.

Further precision of automated injection is determined and compared with injection by hand using an Eppendorf pipette. After that the influence of HCl, HNO₃, and HClO₄ at relatively low and elevated acid concentrations on signal height and reproducibility for 2,5 ng Pb, memory effects for Pb, and Cd, and life time of graphite tubes with Cd and Pb had been studied.

Advantages and disadvantages of the examined prototype system referring to routine and scientific applications are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Meßserien mit automatischer, einfacher und mehrfacher Eingabe eines konstanten Volumens von 50 μ l in die HGA 72 mit Cu-, Cd- und Pb-Gehalten im ppb-Bereich durchgeführt und Eichkurven erstellt. Weiter wurde die Präzision der automatischen Dosierung ermittelt und mit der Handdosierung mit einer Eppendorf-Mikroliterpipette verglichen. Danach wurde der Einfluß von HCl, HNO₃ und HClO₄ auf Signalhöhe und Reproduzierbarkeit für 2,5 ng Pb bei verhältnismäßig niedrigen und höheren Säurekonzentrationen, Memory-Effekte für Pb und Cd, sowie die Lebensdauer von Graphitrohren mit Cd und Pb untersucht. Vor- und Nachteile des untersuchten Prototyps eines Dosiersystems bezüglich der Anwendungsmöglichkeiten in Routine und Forschung werden diskutiert.

INHALTSANGABE

	Seite
I) Einleitung	1
II) Beschreibung des Dosiersystems	1
III) Dosiervolumen; Vergleich manuelle Dosierung, Rossimatdosierung für Pb und Cd	4
IV) Erfahrungen mit einer aufgebohrten Verschlußkappe	14
V) Messungen mit Kupfer	17
VI) Untersuchungen zum memory-Effekt mit Cd- und Pb-Lösungen	20
VII) Rohrlebensdauer bei Cd- und Pb-Messungen	21
VIII) \ Abhängigkeit der Extinktion von der Säureart bzw. Säurekonzentration	28
IX) Vergleich zwischen der Rossimat- und der Eppendorfdosierung, am Beispiel einer 50 ppb Pb-Lösung und 0,02 M HClO ₄	39
X) Gesamtbeurteilung des Systems, Diskussion der Ergebnisse	41
XI) Literaturangaben	43

I) EINLEITUNG

Im Rahmen des BMFT-Programms "Biozide und Umweltchemikalien" besteht die Aufgabe unseres Institutes darin, Studien zur Automatisierung bzw. Teilautomatisierung von Analysenverfahren für Pb und Cd durchzuführen. Hier liegt derzeit der Arbeitsschwerpunkt bei vergleichenden Untersuchungen von Probenvorbereitungsschritten und bei internen Vergleichsmessungen unabhängiger Methoden, worüber später an anderer Stelle im einzelnen berichtet werden soll.

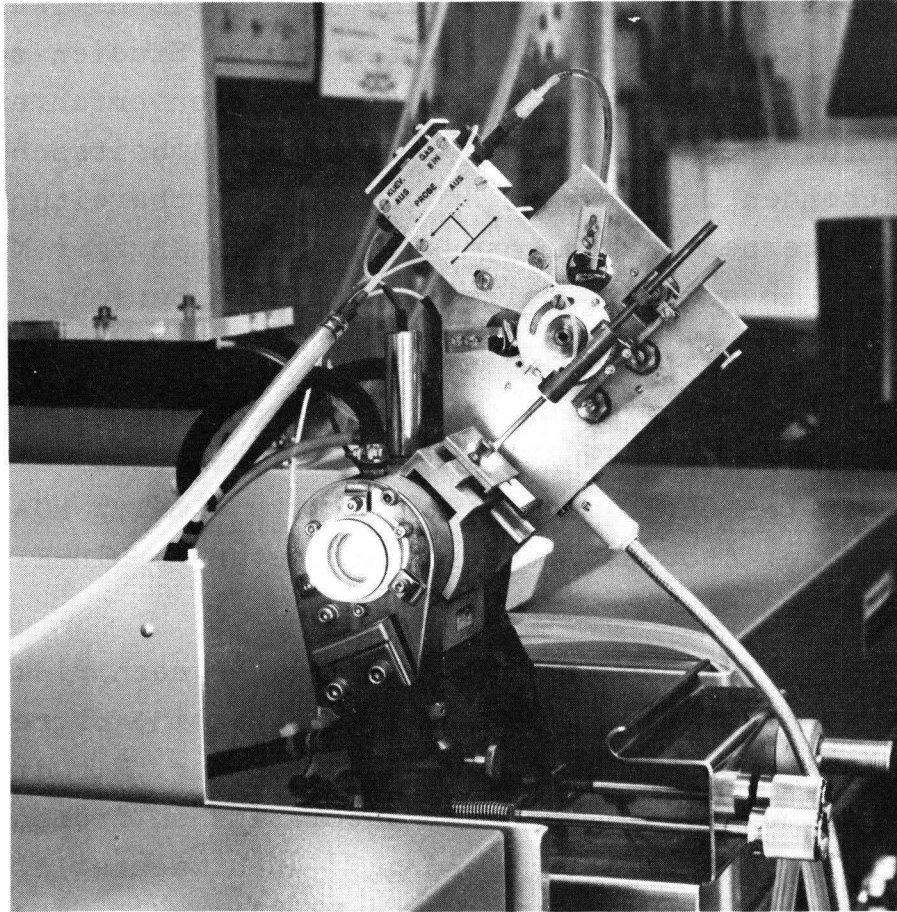
Parallel zu diesen sehr zeitintensiven Arbeiten konnten im vergangenen Jahr erstmals auch Versuche zur automatischen Probeneingabe in eine Perkin-Elmer Graphitküvette vom Typ HGA 72, kombiniert mit einem Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer 300 durchgeführt werden.

Als Eingabesystem diente ein von Perkin-Elmer nach Pickford und Rossi /1/ entwickelter Prototyp, der uns für eine begrenzte Zeit zur praktischen Erprobung überlassen worden war. Mit diesem Gerät sollten grundlegende Daten zur automatischen Probenaufgabe erarbeitet werden, um die Vor- und ggf. auch Nachteile einer solchen Automatik erkennen und ihren praktischen Anwendungsbereich abschätzen zu können.

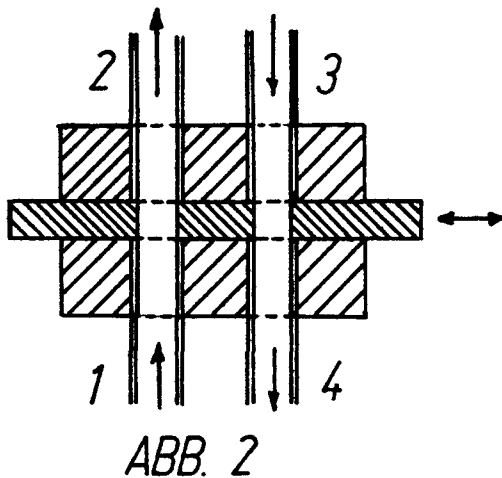
Dieses, im folgenden stets "Rossimat" genannte automatische System konnte von uns durch geringfügige Modifikationen dem Versuchsprogramm besser angepaßt und in zahlreichen Meßserien erprobt werden, über die anschließend im einzelnen berichtet werden soll.

II) Beschreibung des Dosiersystems

Alle mechanischen Teile der Dosiereinheit sind auf einer Platte montiert, deren Halterung der äußeren Form der Graphitküvette HGA 72 angepaßt ist und auf diese aufgesteckt wird (Abb. 1).



Die Platte enthält einen Synchronmotor, dessen Achse mit einer Kurvenscheibe und einem Zahnrad verbunden ist. Über die Kurvenscheibe wird ein Schieber in eine Hin- bzw. Herbewegung versetzt. Dieser Schritt beinhaltet die Probenentnahme aus einem durch eine LKB-Pumpe gespeisten Kreislaufsystem. Der Schieber besteht aus einer Teflonscheibe, die eine Bohrung mit einem Nennvolumen von 50 μ l besitzt und zwischen zwei weiteren Teflonscheiben geführt wird. Diese drei Teflonscheiben sind in einem Metallgehäuse untergebracht, das seinerseits vier Anschlußstutzen besitzt (Abb. 2)



Die durch die Schlauchpumpe transportierte Probenlösung durchfließt die Bohrungen der Teflonscheiben an den Anschlußstellen 1 und 2 und füllt hierbei die 50 µl Bohrung der beweglichen mittleren Scheibe. Durch die Kurvenscheibe veranlaßt, wird anschließend der Dosierschieber so bewegt, daß die 50 µl Bohrung mit den Anschlüssen 3 und 4 zur Deckung gebracht wird. Anschluß 3 steht unter einem Argon-

Vordruck von 1.5 kp/cm^2 . An Anschluß 4 ist der Teflondosierschlauch befestigt, durch den die dosierte Menge mit einem feinregulierbaren Argon-Strom in die Küvette gedrückt wird.

Parallel zur Bewegung der Kurvenscheibe dreht sich das Zahnrad und fährt den mit einem Edelstahlrohr ummantelten Dosierschlauch über eine justierbare Zahnstange in die Küvette ein bzw. aus ihr heraus. Die Impulse für die Richtung des Drehsinnes werden über ein Steuerkabel von einem separaten Steuergerät geliefert.

Das Steuergerät gibt folgende Anweisungen:

- a) RESET: Nullstellung, der Dosierschlauch wird über Zahnrad, Zahnstange und Führungsrohr aus der Küvette herausgefahren, der Dosierschieber wird mit der Probelösung durchspült bzw. gefüllt.
- b) START: Der Dosierschlauch wird in die Küvette eingefahren, der Teflonschieber in Position 2 gebracht und die 50 µl Probe durch den Schlauch in die Küvette gedrückt.
Die Zeitdauer des Dosiervorgangs ist am Steuergerät, abhängig von der Viskosität und Oberflächenspannung der dosierten Lösung, einstellbar. Nach Ablauf der vorgewählten Zeit wird die Dosierspitze aus der Küvette herausgefahren und das am Steuergerät der HGA 72 eingestellte Programm läuft ab.

- c) AUTO: Der eben beschriebene Vorgang beginnt nach Ablauf des HGA Programms erneut.
- d) Zyklenzähler: Zur Anreicherung des zu bestimmenden Elements in der Küvette ist die Zahl von Einzeleingaben variabel. Der Dosiervorgang kann theoretisch bis zu neunmal (450 μl) ablaufen. Zwischen den einzelnen Dosierungen können die Programmschritte "Trocknen" und "Veraschen" entsprechend den Einstellungen am HGA-Steuergerät ablaufen; die Trocknungsphase ist in jedem Fall zwischenzuschalten, da für gute Reproduzierbarkeit die Probenaufgabe in der Küvette an der jeweils gleichen Stelle erfolgen soll.

III) Dosiervolumen, Vergleich manuelle Dosierung, Rossimatdosierung für Pb und Cd

Um zu einem Vergleich zwischen der automatischen und der manuellen Dosierung zu kommen, war eine Eichung beider Systeme erforderlich. Die geschah durch Auswiegen des durch den Rossimaten bzw. mit einer 50 μl Eppendorf-Pipette dosierten Volumens.

Rossimatdosierung

Entsprechend den Bohrungsangaben der Teflonscheibe ergab sich ein nominelles Volumen von 50,08 μl . Zur Volumenbestimmung wurde destilliertes Wasser verwendet, die Dosierung erfolgte in ein verschließbares Eppendorfgefäß; die so erhaltenen Ergebnisse waren also mit dem eigentlichen Dosierfehler sowie mit dem doppelten Wägefehler behaftet.

Anzahl der Dosierungen $n = 29$

Mittleres Gewicht/Dosierung $\bar{m} = 0,0477 \text{ g}$

Variationskoeffizient $S = \pm 0,0002$

$\frac{S}{\bar{m}} \cdot 100 = 0.465 \% \text{ (incl. dopp. Wägefehler)}$

Unter Berücksichtigung der Dichte ergab sich ein tatsächliches Dosiervolumen von $V_{\text{REAL}} = 47,84 \mu\text{l}$ gegenüber $V_{\text{SOLL}} = 50,08 \mu\text{l}$.

Der Wägefehler wurde zu 0,01 % ermittelt, so daß der Dosierfehler mit 0,46 % anzusetzen ist.

Eppendorfdosierung

Anzahl der Dosierungen $n = 20$

Mittleres Gewicht/Dosierung $\bar{m} = 0,0495 \text{ g}$

Variationskoeffizient $S = 0,0002$

$$\frac{S}{\bar{m}} \cdot 100 = 0,4 \%$$

Unter Berücksichtigung der Dichte ergibt sich ein durchschnittliches Dosiervolumen von $49,6 \mu\text{l}$.

Bei der Beurteilung dieser Werte muß berücksichtigt werden, daß die Dosierung in das Eppendorf-Gefäß unter besseren Bedingungen abläuft als die Dosierung in das Graphitrohr. Bei einer einmal durchgeführten Justierung der Dosierspitze des Rossimaten erfolgt die Probenaufgabe von weiteren Dosierungen ständig an derselben Stelle innerhalb des Rohres, was bei Dosierungen mit einer Eppendorf-Pipette nicht gewährleistet ist. Wesentlich ist die genaue Einhaltung des Abstandes zwischen Dosierschlauchspitze und der Rohrrinnenwand.

Wahl einer geeigneten Pumpe

Die von Perkin-Elmer gelieferte Pumpe arbeitet zuverlässig, ist jedoch für den geforderten Zweck ungeeignet. Der Durchmesser des Ansaugstutzens von $d = 11 \text{ cm}$ ist zu groß, es muß mehr Probenvolumen zur Verfügung gestellt werden als normalerweise vorhanden ist. Beim Konzentrationswechsel ist die Spülung der Pumpe zu umständlich und zeitraubend. Aus den vorgenannten Gründen wurden folgende Änderungen vorgenommen:

Es wurde eine Schlauchpumpe der Fa. LKB eingesetzt, die es gestattet, das Probenvolumen und die Pumpgeschwindigkeit zu verringern.

Der Probenkreislauf geschieht wie folgt:

- In die Probe ragt der Ansaugschlauch des Rossimaten.
- Der Probenausgang des Rossimaten wird mit der Schlauchpumpe verbunden.
- Nach Einschalten der Pumpe wird die Probe mit wählbarer Geschwindigkeit angesaugt und die Schläuche werden gespült.

- Bei geringen Probevolumina kann die Pumpe kurz vor der eigentlichen Dosierung eingeschaltet werden, man kann so mit 10-15 ml Probe arbeiten.

Unterschiede zwischen der Rossimat- und der Handdosierung:

Bei den ersten Versuchen zeigte sich am Beispiel des Bleis (Bild 1, 2, sowie Tabellen 1 - 3) und des Cadmiums (Bild 3, sowie Tabellen 4-6), daß die Eingabe gleicher Volumina, ausgehend von gleicher Konzentration, abhängig von der Dosierung mit dem Rossimaten bzw. mit einer 50 μ l Eppendorf-Pipette, wesentliche Extinktionsunterschiede hervorrief.

Die geringfügige Volumendifferenz hätte etwas höhere Extinktionen bei der Eppendorf-Dosierung erwarten lassen (49,6 μ l gegenüber 47,8 μ l), tatsächlich lieferte die Rossimatdosierung wesentlich höhere Extinktionen. Nach einigen Versuchen stellte sich heraus, daß der Rossimataufsatz, im Gegensatz zur normalen Verschlußkappe, das Küvettengehäuse nicht vollständig abdichtet. Zwischen dem Führungsrohr des Teflondosierschlauches und der Bohrung der Teflonscheibe befindet sich ein kleiner Zwischenraum, der offensichtlich die Argonströmungsverhältnisse innerhalb des Küvettengehäuses wesentlich beeinflusst und zu einem dem GAS STOP ähnlichen Effekt führt.

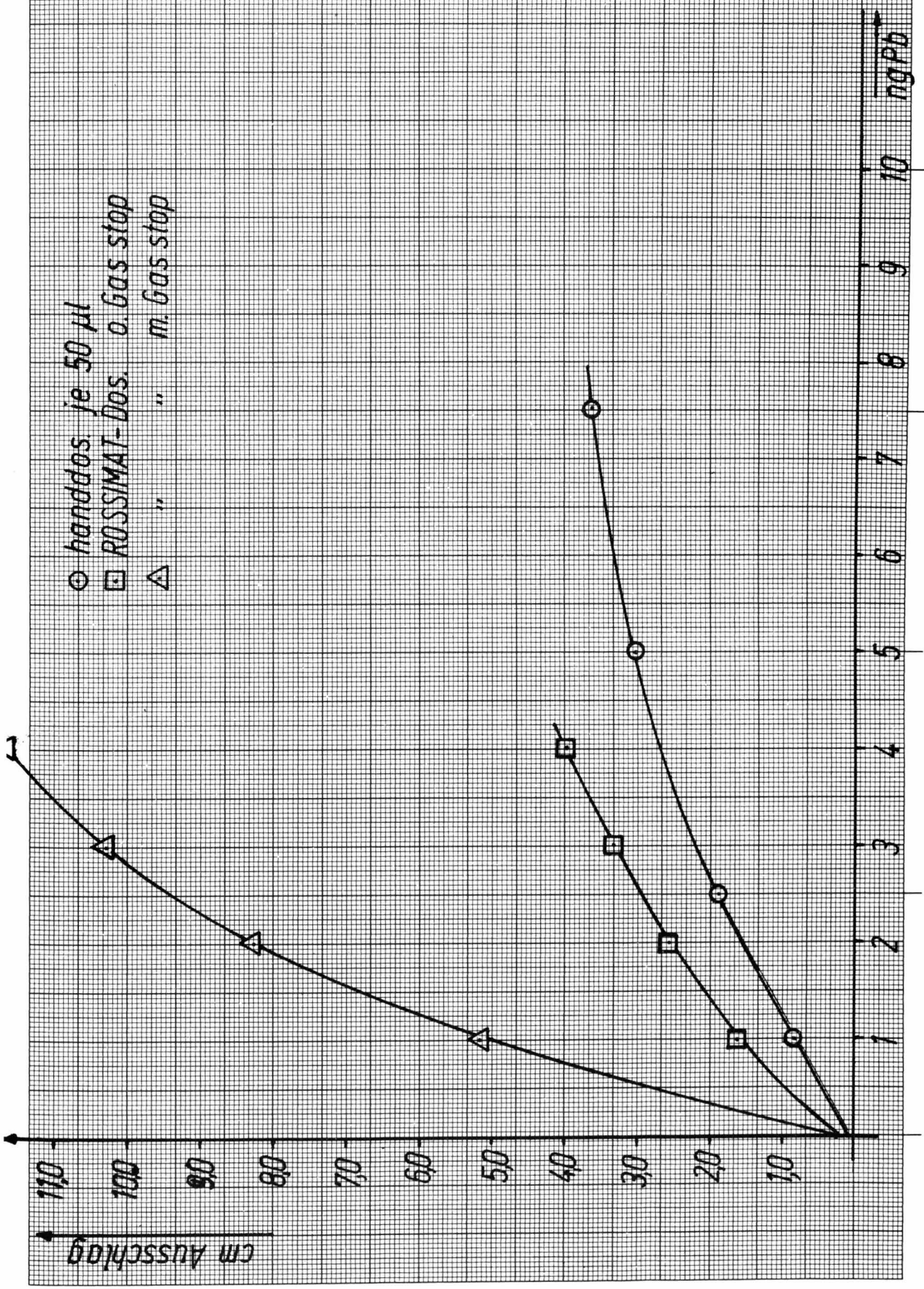
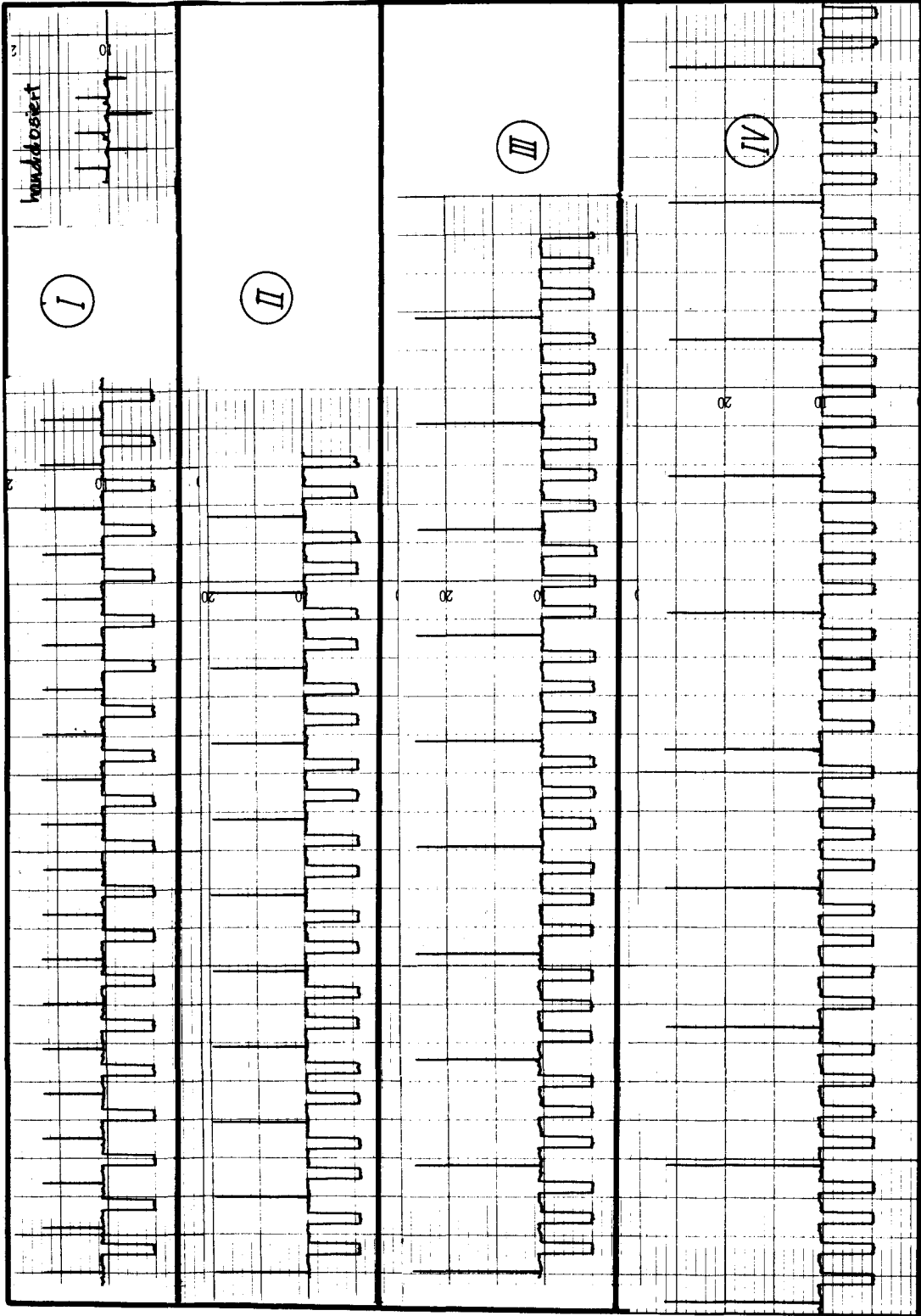


Bild 1



GEZEICHNET, DATUM:	NORMGEPRÜFT:
GEÄNDERT, DATUM:	SACHLICH RICHTIG:
	ASSISTENT:
	ABLAGENUMMER:



Dosierung mit dem ROSSIMAT-System
Doservolumen: 50 µl einer 20 ppb Blei-Lsg. (≈ 1 ng Pb), ~0,01 N HCl
I: 1-fach Dos. Spel-%: 0,46
II: 2- " " " : 0,78
III: 3- " " " : 0,61
IV: 4- " " " : 0,32

AAS PE 300
HGA 72
Messung m. D₂ Kom-
pen. a. Gas Stop

Bild 2

Meßwerte zu den Blei-Eichkurven

(Angaben in cm Schreiberausschlag)

A) Element: Pb (20 ppb-Lösung, ~ 0.01 M HCl)

Wellenlänge: 283,3 nm

Stromstärke: 10 mA (PE-Lampe)

Schreiberbereich: 1 V

HGA 72: 30s 36 dig

20s 66 dig

15s 700 dig

25s 0 dig

ohne GAS STOP; mit Deuteriumkomp.; 50 μ l Eppendorf-Pipette

n	1.0 ng	2.5 ng	5.0 ng	7.5 ng
1	0,85 ^{+))}	1,85	3,15	3,64
2	0,82	1,90	3,02	3,61
3	0,86	1,90	3,06	3,66
4	0,84	1,90	3,00	3,67
5	0,84	1,88	3,06	3,73
6	0,84	1,91	3,00	3,60
7	0,89	1,88	2,95	3,64
8	0,86	1,87	3,00	3,60
9	0,87	1,90	3,00	3,40
10	0,86	1,85	2,96	3,56
$\bar{x}$	0,85	1,88	3,02	3,61
s	0,0195	0,0217	0,0579	0,0876
f _{REL}	2,28 %	1,15 %	1,92 %	2,43 %

Tabelle 1

ohne GAS STOP; mit D₂-Komp.; Rossimatdosierung

n	Progr/Zykl. 0/1 1 ng	2/2 2 ng	2/3 3 ng	2/4 4 ng
1	1,61	2,61	3,34	3,98
2	1,61	2,58	3,34	3,98
3	1,63	2,56	3,33	3,97
4	1,59	2,55	3,34	3,98
5	1,62	2,55	3,34	4,00
6	1,61	2,55	3,33	3,99
7	1,61	2,54	3,29	3,98
8	1,61	2,55	3,29	3,98
9	1,61	2,55	3,34	4,01
10	1,62	2,55	3,34	3,97
$\bar{x}$	1,61	2,56	3,33	3,98
s	0,0074	0,0199	0,0204	0,01265
f _{REL}	0,46 %	0,78 %	0,61 %	0,32 %

Tabelle 2

mit GAS STOP; mit D₂-Komp.; Rossimatdosierung

n	Progr/Zykl. 0/1	2/2	2/3	2/4
1	5,09	8,20	10,30	11,70
2	5,18	8,20	10,29	11,66
3	5,16	8,21	10,18	11,74
$\bar{x}$	5,14	8,20	10,26	11,70

Tabelle 3

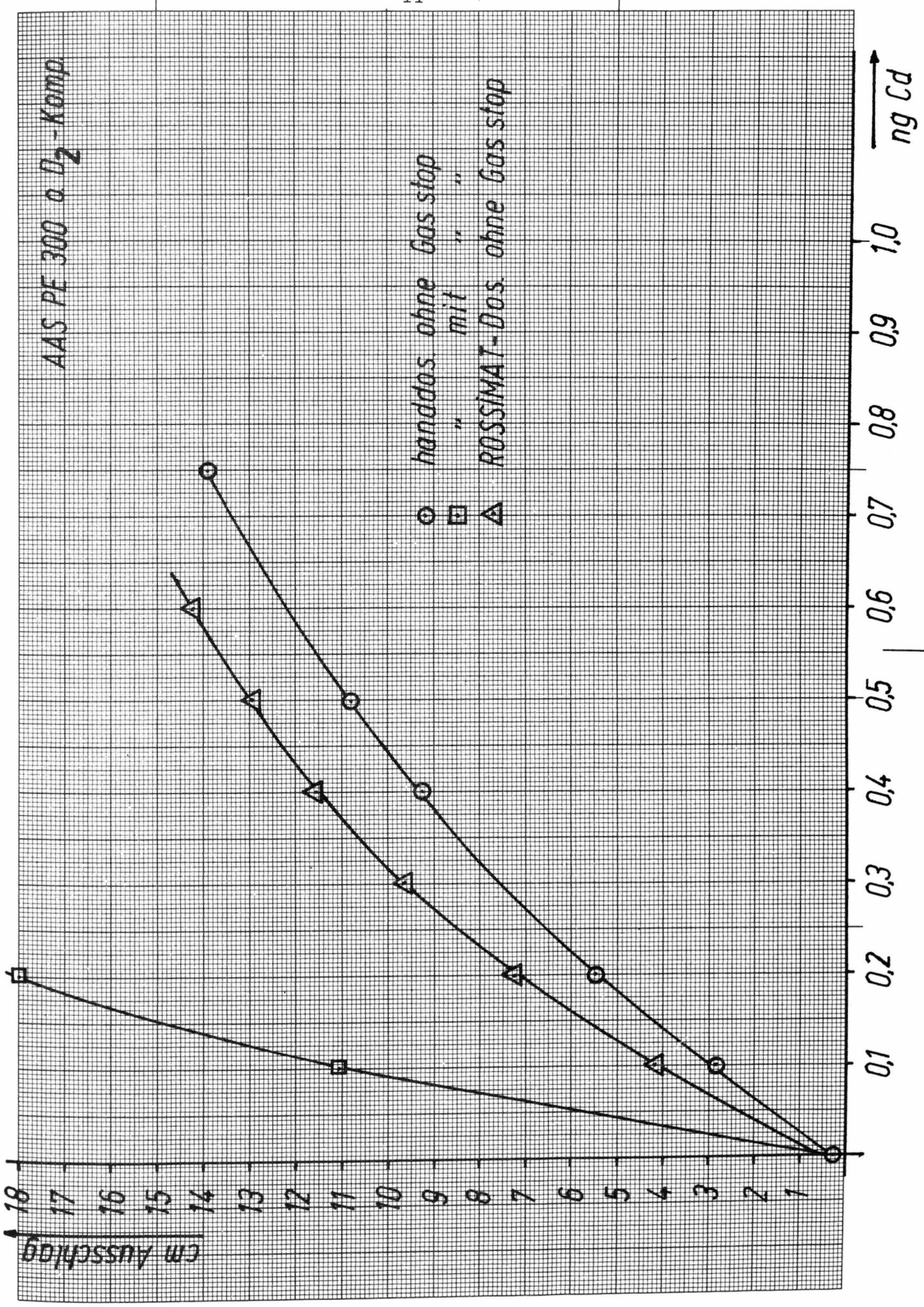


Bild 3

Meßwerte zu den Cadmium-Eichkurven (Abb. 3)

B) Element: Cd (2ppb Cd-Lsg., ~ 0,01 M HCl)

Wellenlänge: 228,8 nm

Stromstärke: 6 mA, Varian-Lampe

Schreiberbereich: 1 V

HGA 72: 30s 35 dig

20s 86 dig

15s 400 dig

30s 0 dig

ohne GAS STOP; ohne D₂-Komp., Rossimatdosierung

n	Progr/Zykl. 0/1	2/2	2/3	2/4	2/5	2/6
1	4,25	7,35	9,68	11,58	12,99	13,90
2	4,20	7,25	9,72	11,57	13,00	14,03
3	4,18	7,28	9,65	11,47	13,08	13,90
4	4,20	7,25	9,57	11,45	13,01	13,81
5	4,17	7,30	9,59	11,45	12,90	14,18
6	4,16	7,27	9,68	11,62	12,98	14,35
7	4,16	7,28	9,60	11,51	12,75	14,30
8	4,16	7,16	9,62	11,64	12,85	14,35
9	4,19	7,22	9,62	11,58	12,85	14,20
10	4,19	7,34	9,68	11,63	13,04	14,28
$\bar{x}$	4,10	7,29	9,64	11,55	12,93	14,22
s	0,0275	0,0531	0,0484	0,0742	0,1072	0,1929
f _{REL}	0,66 %	0,73 %	0,50 %	0,64 %	0,83 %	1,36 %

Tabelle 4

ohne GAS STOP; ohne D₂-Komp.; Eppendorf dosiert

n	0,1 ng	0,2 ng	0,4 ng	0,5 ng	0,75 ng	Blindw.
1	2,80	5,44	9,24	10,64	13,99	0,23
2	2,77	5,53	9,24	10,72	13,99	0,23
3	2,81	5,43	9,24	10,78	13,97	0,23
4	2,89	5,42	9,05	10,75	13,83	
5	2,85	5,42	9,24	10,81	13,80	
6	2,91	5,55	9,30	10,72	13,88	
7	2,87	5,41	9,19	10,84	13,96	
8	2,90	5,54	9,25	10,94	14,16	
9	2,82	5,54	9,26	10,78	13,68	
10	2,82	5,48	9,44	10,91	13,75	
$\bar{x}$	2,84	5,48	9,24	10,80	13,90	0,23
s	0,0458	0,0584	0,0944	0,0912	0,1408	
f _{REL}	1,62 %	1,07 %	1,02 %	0,84 %	1,01 %	

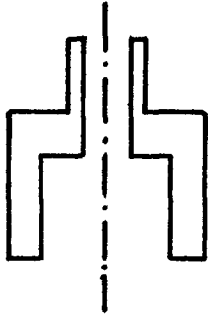
Tabelle 5

mit GAS STOP; ohne D₂-Komp.; Eppendorf dosiert

n	0,1 ng	0,2 ng
1	10,76	18,04
2	11,20	18,73
3	11,41	18,65
4	11,33	18,12
5	11,02	17,98
6	10,79	18,00
7	10,89	18,13
8	11,05	16,80
9	11,09	17,67
10	11,04	17,52
$\bar{x}$	11,06	18,00
s	0,2143	0,5533
f _{REL}	1,94 %	3,07 %

Tabelle 6

IV) Erfahrungen mit einer aufgebohrten Verschlußkappe



Da eine Öffnung im Verschlußsystem zu einer Erhöhung des AAS-Signals führt, wurde untersucht, inwieweit eine Aufbohrung der Verschlußkappe ($d = 2$ bis $7,5$ mm) die Peakhöhe beeinflusst. Es ergab sich ein Optimum bei einem Durchmesser von 6 mm.

Durch diese Bohrung wurden die Strömungsverhältnisse innerhalb des Küvettengehäuses derart beeinflusst, daß nahezu Extinktionswerte erzielt wurden, die dem herkömmlichen Betrieb mit GAS STOP entsprechen (s. Abb. 4 und 5). Um diese Verbesserung auch beim Arbeiten mit dem Rossimat zu erreichen, wurde eine Teflonscheibe, die als Abdichtung des Küvettengehäuses und als Führung für die Dosierspitze diente, mit zwei zusätzlichen Bohrungen ($d = 3$ mm) versehen.

a) Reproduzierbarkeitsmessungen mit aufgebohrter Verschlußkappe.

Dosiertvolumen: $50 \mu\text{l}$ ($0,1 \text{ ng Cd}$)

λ : $228,8 \text{ nm}$

Spalt: 7

HKL: 6 mA (VARIAN)

Schreiber: 1 V

EXT./o. GAS STOP/o. D_2 -Komp.

$n = 20$

$\bar{x} = 10,11$

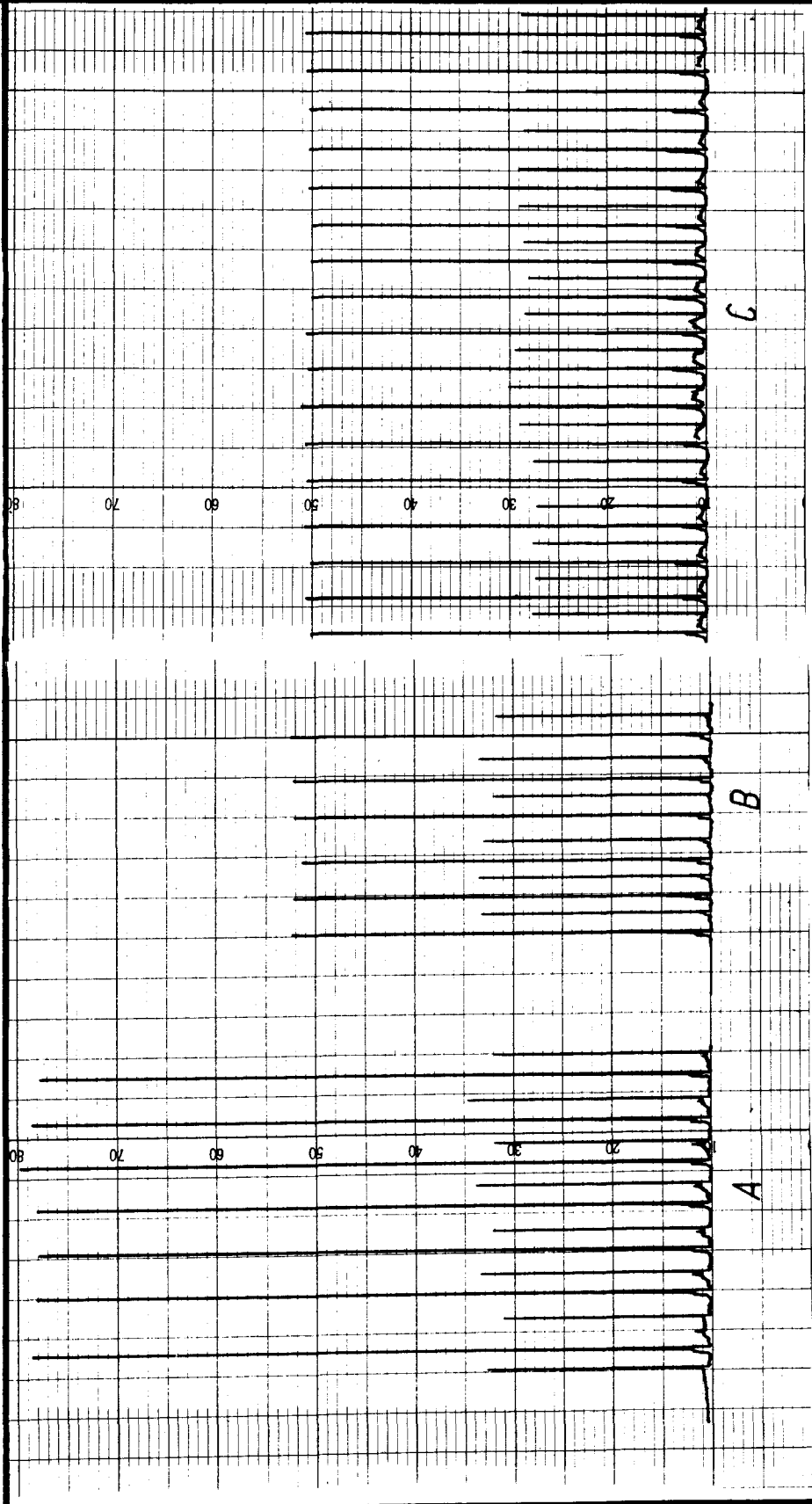
$s = 0,08846$

$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = 0,87 \%$

n	cm Ausschlag
1	10,27
2	10,13
3	10,19
4	10,15
5	10,12
6	10,10
7	10,06
8	10,00
9	10,13
10	10,05
11	10,23
12	10,21
13	10,16
14	10,20
15	10,06
16	10,16
17	10,00
18	9,97
19	10,00
20	10,00

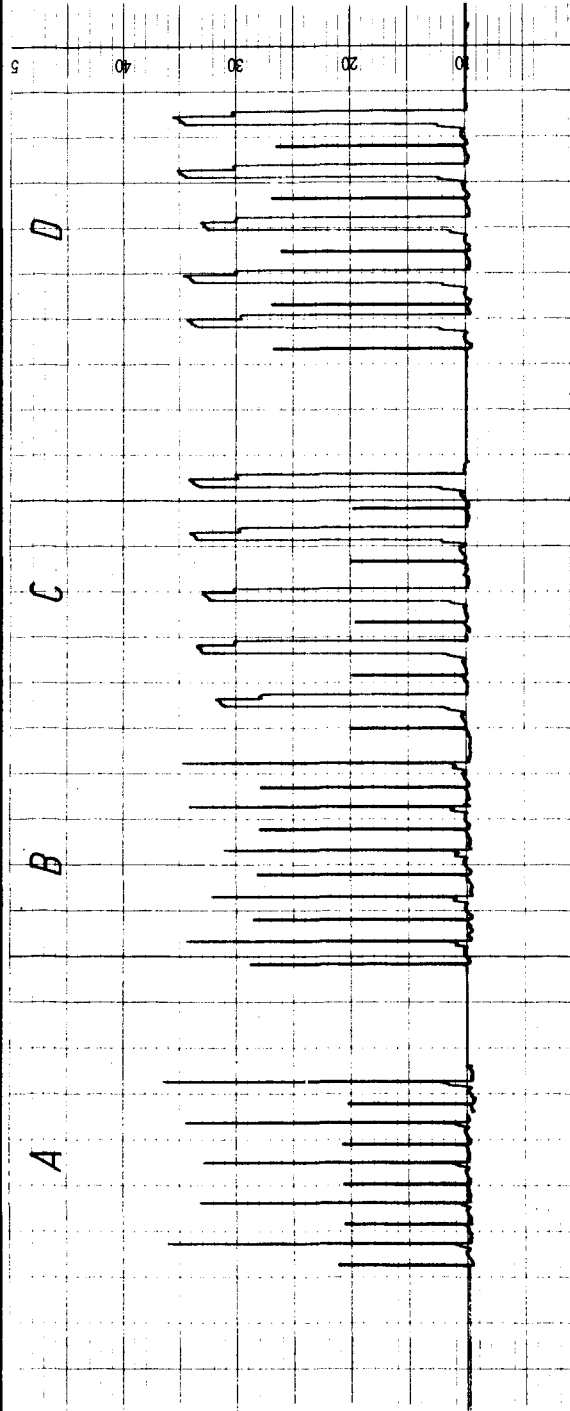
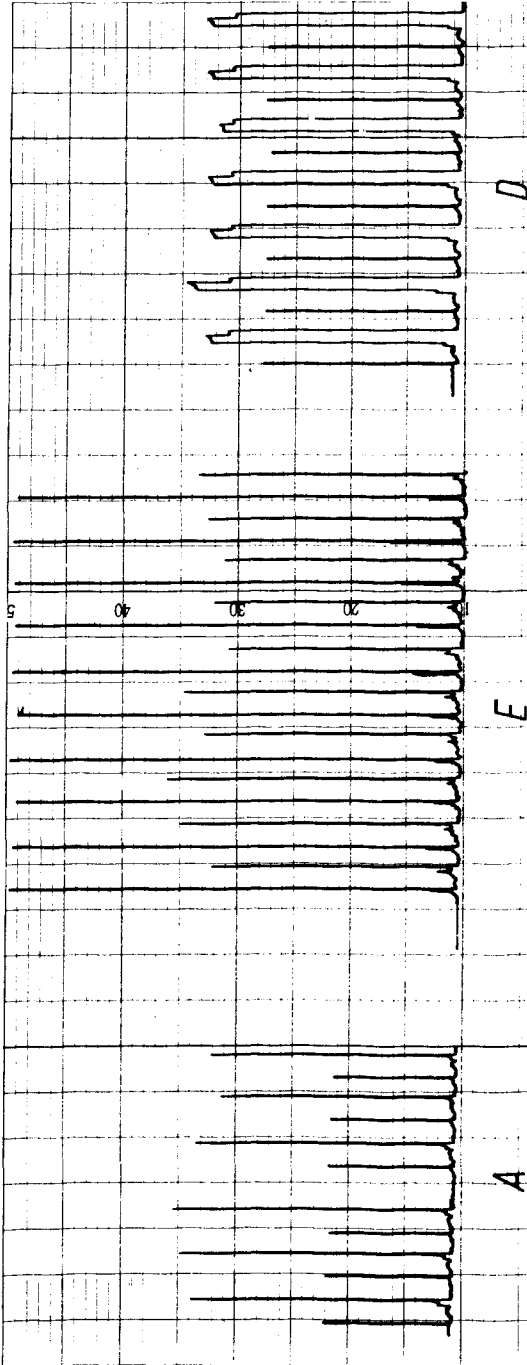
Tabelle 7

GEZEICHNET, DATUM:	NORMGEPRÜFT:	ABLAGENUMMER:
GEÄNDERT, DATUM:	SACHLICH RICHTIG:	ASSISTENT:



	A: GAS STOP, Kuv Gehäuse m. aufgebohrter Kappe			Dos.vol.: 50µl ≈ 0,1 ng Cd ~ 0,01N HCl
	B:	" "	" verschlossener "	
	C:	ohne GAS STOP	" aufgebohrter "	
				AAS PE 300 HGA 72

GEZEICHNET, DATUM:	NORMGEPRÜFT:	ABLAGENUMMER:
GEÄNDERT, DATUM:	SÄCHLICH RICHTIG:	ASSISTENT:



A: handdosiert, mit Kappe Dosieröffnung verschlossen

B: " " ROSSIMAT " "

C: autom. dos. , mit Kappe " "

D: " " ROSSIMAT " "

E: handdosiert, " aufgebohrter Kappe " "

AAS PE 300

je 50 µl dos. (±0,1ng Cd)
~ 0,01 N HCl



Nachfolgend werden in den Tab. 8-10 und Bild 6 Messungen mit Kupfer angegeben.

- a) Küvette mit normaler Verschlusskappe
- b) Küvette mit aufgebohrter Verschlusskappe
- c) Rossimatdosiert; Teflonscheibe aufgebohrt

HGA 72: 30s 38 dig
 5s 184 dig
 10s 862 dig
 25s 0 dig

Element: Cu

Wellenlänge: 324,7 nm Spalt: 7

Stromstärke: 10mA

Schreiberbereich: 1 V

- a) ohne GAS STOP; ohne D₂-Komp.; Eppendorf dosiert

n	0,2 ng	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
1	0,62	0,87	1,19	1,40	1,64	1,80	2,05	2,26	2,54	2,77	2,97	3,28	3,38	3,68
2	0,68	0,86	1,15	1,35	1,62	1,77	2,04	2,37	2,49	2,74	2,97	3,15	3,42	3,70
3	0,64	0,88	1,21	1,35	1,67	1,77	2,04	2,25	2,49	2,74	2,97	3,12	3,41	3,79
4	0,65	0,86	1,15	1,35	1,62	1,81	2,02	2,21	2,46	2,76	2,95	3,12	3,43	3,94
5	0,62	0,86	1,16	1,35	1,57	1,81	2,03	2,22	2,48	2,80	2,97	3,17	3,43	3,77

Tabelle 8

- b) ohne GAS STOP; ohne D₂-Komp.; Eppendorf dosiert

n	0,2 ng	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
1	1,06	1,53	2,05	2,46	3,00	3,32	3,83	4,36	4,86	5,18	5,61	6,19	6,44	6,98
2	1,06	1,51	2,03	2,45	2,98	3,37	3,79	4,40	4,82	5,19	5,60	6,14	6,44	6,96
3	1,06	1,55	2,05	2,47	2,94	3,35	3,81	4,40	4,78	5,25	5,64	6,12	6,44	6,92
4	1,13	1,58	2,03	2,43	2,94	3,35	3,81	4,36	4,79	5,25	5,60	6,17	6,39	6,98
5	1,07	1,59	2,06	2,42	2,96	3,37	3,77	4,41	4,75	5,22	5,61	6,15	6,49	7,00

Tabelle 9

c) ohne GAS STOP; ohne D₂-Komp.; Rossimatdosiert
Cu-Lösung: 10 ppb, ~ 0,01 N HCl; (0,5 ng/50 µl)

n	0/1	1/2	1/3
1	2,56	4,75	6,55
2	2,56	4,69	6,63
3	2,56	4,67	6,56
4	2,55	4,67	6,53
5	2,55	4,69	6,53
6	2,55	4,65	6,61
7	2,51	4,85	6,50
8	2,52	4,73	6,57
9	2,52	4,67	6,67
10	2,52	4,78	6,66
11	2,53	4,63	6,66
12	2,50	4,69	6,54
$\bar{x}$	2,54	4,71	6,58

Tabelle 10

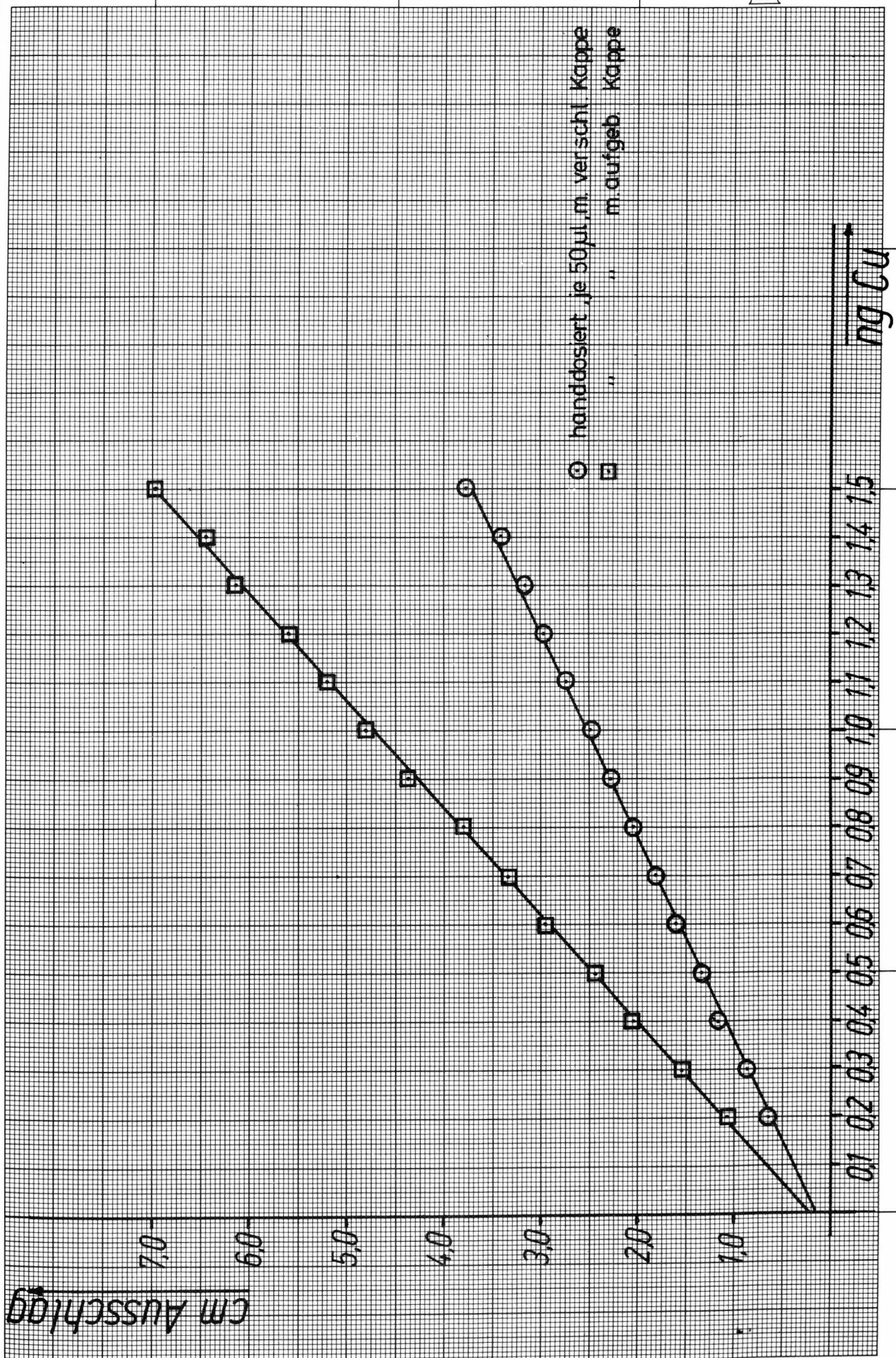


Bild 6

VI) Untersuchungen zum memory-Effekt mit Cd- und Pb-Lösungen

a) Rossimatdosierung von a) 4 ppb

b) 1 ppb Cd-Lösung, $\sim 0,01$ M HCl

Programm HGA 72: 30s 35 dig

30s 86 dig

10s 400 dig

30s 0 dig

t_{GESAMT} 2'25'' pro Bestimmung

Pumpleistung: 1,1 ml/min

Probenvolumen im Umlauf: 4 ml

Pumpdauer pro Umlauf: 3'40''

Probenvolumen bis zum Dosierschieber: 2,2 ml

Beim Einfahren der Dosierspitze in die Küvette wurde der Probenwechsel von 4 ppb $\rightarrow$ 1 ppb-Lösung durchgeführt. Bis zum Ablauf der Messung der 4 ppb-Probe (2'25'') hatte die 1 ppb-Probe gerade den Dosierschieber passiert. Die danach ablaufende Messung ergab für die 1 ppb-Probe eine ca. 30 % zu hohe Extinktion. Die zweite Analyse lieferte den erwarteten Wert ($t = 6'40''$). Beim umgekehrten Konzentrationswechsel wurde der analoge Effekt beobachtet.

Man kann also mit Sicherheit sagen, daß beim Konzentrationswechsel nur eine Pumpdauer von 6'30'' notwendig ist, um die Schlauchleitungen und den Dosierschieber hinreichend zu spülen. Trotz der geringen Benetzung des Teflonschlauches ist es erforderlich, während der Spülphase das gesamte Analysenprogramm ablaufen zu lassen, um evtl. verbliebene Spuren aus dem Dosierschlauch auszuspülen.

b) Lösung A: 10 ppb-Pb-Lösung, 0,5 M HCl

Lösung B: 100 ppb-Pb-Lösung, 0,5 M HCl

Pumpleistung: $2,5 \text{ ml/min}^{-1}$

Der Konzentrationswechsel erfolgte beim Einfahren der Dosierspitze in die Küvette. Nach Ablauf der Bestimmung von A (2 Minuten) hatte die neue Lösung B (5 ml) die Schläuche und den Teflonschieber bereits gespült, die

folgende Bestimmung lieferte die zu erwartende Extinktion, d.h. im Dosierschlauch blieben keine Reste der Lösung A. Zur Sicherheit empfiehlt es sich, erst die zweite Bestimmung der Lösung zur Auswertung zu verwenden. Der Konzentrationswechsel von B auf A führte zu dem entsprechenden Ergebnis.

VII) Rohrlebensdauer bei Cd- und Pb-Messungen

Cd: AAS-Einstellung wie beschrieben

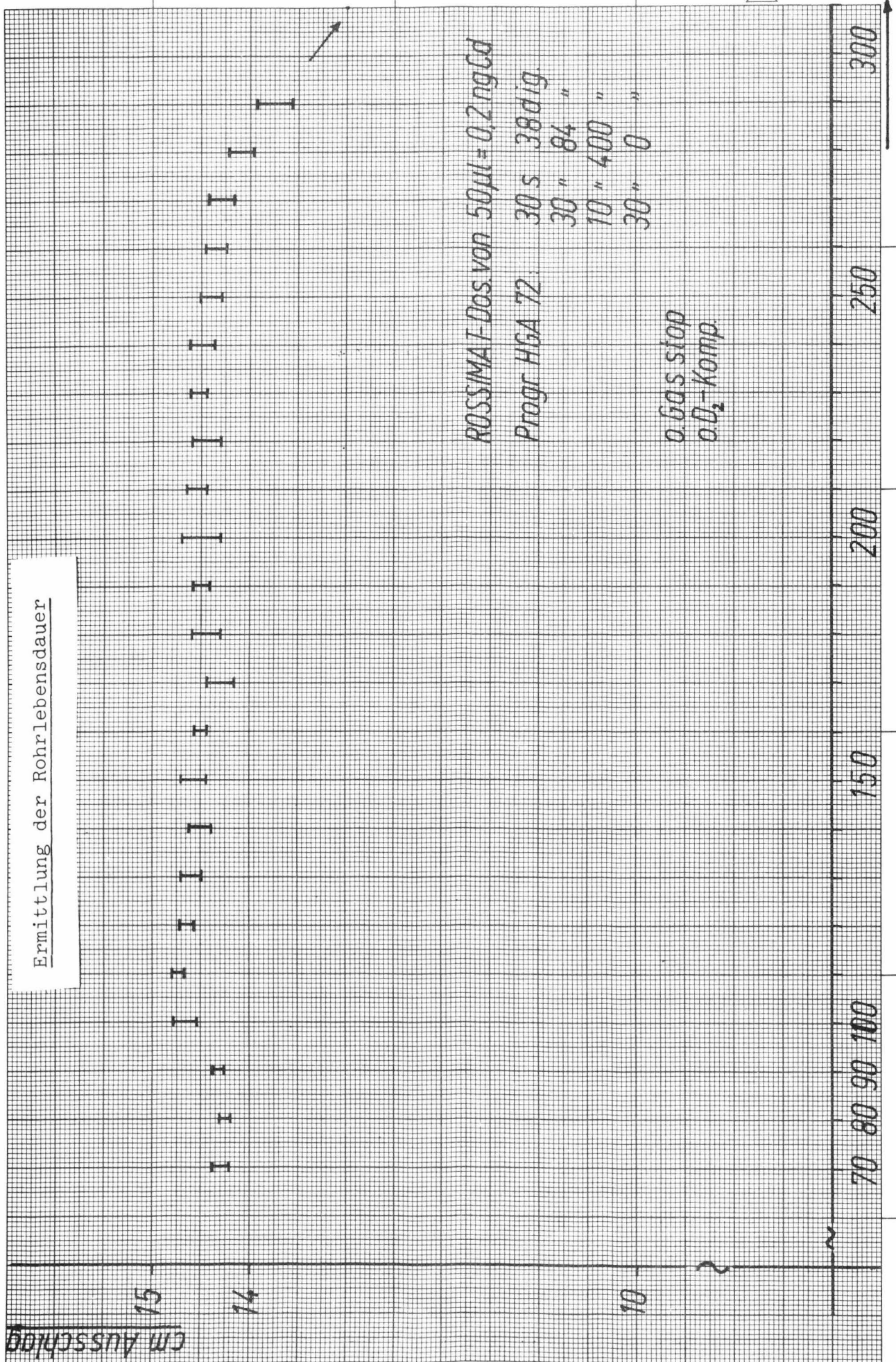
HGA-72-Einstellung:	30s	38 dig
	30s	84 dig
	10s	400 dig
	30s	0 dig

ohne GAS STOP; ohne D₂-Kompensation.

Bei Beginn der Rossimatdosierung waren mit dem Rohr bereits 60 manuell dosierte Bestimmungen durchgeführt worden.

Die Zeit für eine Bestimmung betrug 2'30''. Der Versuch lief an zwei aufeinanderfolgenden Tagen ab; es war also jeweils eine Neueinstellung des AAS-Gerätes notwendig. In gewissen Grenzen zweitrangig ist der Absolutwert der Extinktion, wesentlich ist die relative Standardabweichung, errechnet aus je 10 aufeinanderfolgenden Bestimmungen (4 ppb Cd-Lsg., ~ 0,01 M HCl).

Ermittlung der Rohrlebensdauer



n	$\bar{x}$ cm	s	$f_{REL} \%$
60- 70	14,30	0,08121	0,57
70- 80	14,25	0,05185	0,36
80- 90	14,33	0,04517	0,32
90-100	14,55	0,12739	0,87
100-110	14,73	0,06070	0,41
110-120	14,65	0,06961	0,48
120-130	14,60	0,10688	0,73
130-140	14,48	0,12154	0,84
140-150	14,57	0,12577	0,86
150-160	14,50	0,06275	0,43
160-170	14,32	0,14055	0,98
170-180 ⁺)	14,46	0,1598	1,11
180-190	14,51	0,08263	0,57
190-200	14,49	0,20532	1,42
200-210	14,56	0,10577	0,73
210-220	14,45	0,15587	1,08
220-230	14,54	0,06250	0,43
230-240	14,48	0,12709	0,88
240-250	14,39	0,08551	0,59
250-260	14,35	0,1045	0,73
260-270	14,31	0,13315	0,93

Tabelle 11

⁺) Lampendrift zur groß, HKL ausgewechselt. Von Bestimmung 270 nahm die Extinktion laufend ab; das Rohr war zu dem Zeitpunkt schon stark angegriffen. Graph. Darstellung s. Bild 7.

Pb: AAS-Einstellung wie beschrieben

HGA-72-Einstellung: 30s 36 dig 10s 500 dig
20s 46 dig 30s 0 dig

ohne GAS STOP; ohne D₂-Komp.; Teflonscheibe aufgebohrt

n	$\bar{x}$ cm	s	f _{REL} %
1- 10	7,31	0,15071	2,06
10- 20	7,55	0,07752	1,03
20- 30	7,71	0,11711	1,52
30- 40	7,74	0,04022	0,52
40- 50	7,87	0,08284	1,05
50- 60	7,90	0,09226	1,17
60- 70	8,02	0,15458	1,93
70- 80	8,03	0,08654	1,08
80- 90	8,01	0,05903	0,74
90-100	8,07	0,07863	0,97
100-110	8,14	0,09345	1,15
110-120	8,20	0,05317	0,65
120-130	8,03	0,20715	2,58
130-140	8,02	0,08654	1,08
140-150	8,07	0,05461	0,68
150-160	8,18	0,06574	0,80
160-170	8,31	0,05774	0,69
170-180	8,34	0,10170	1,22
180-190	8,36	0,06342	0,76
190-200	8,26	0,03553	0,43
200-210	8,24	0,04756	0,58
210-220	8,22	0,04498	0,55
220-230	8,37	0,10924	1,31
230-240	8,15	0,06129	0,75
240-250	8,08	0,04832	0,60
250-260	8,13	0,04813	0,59
260-270	8,19	0,05165	0,63
270-280	8,21	0,04546	0,55
280-290	8,20	0,07243	0,88
290-300	8,13	0,04648	0,57
300-310	8,18	0,05232	0,64
310-320	8,17	0,03293	0,40
320-330	8,18	0,06273	0,77
330-340	8,09	0,07146	0,88
340-350	8,03	0,03057	0,38
350-360	7,98	0,03335	0,42
360-370	7,95	0,04662	0,59
370-380	7,98	0,04809	0,60
380-390	7,91	0,03836	0,48
390-400	7,91	0,02974	0,38
400-410	7,89	0,02003	0,25
410-420	7,88	0,05716	0,73
420-430	7,85	0,04175	0,53
430-440	7,82	0,04248	0,54
440-450	7,80	0,03808	0,49
450-460	7,80	0,04367	0,56
460-470	7,78	0,05926	0,76
470-480	7,86	0,10794	1,37
480-490	7,75	0,13754	1,77
490-500	7,63	0,06574	0,86
500-510	7,56	0,1001	1,32

Das Rohr war stark angegriffen; am linken Rohrende zeigte sich ein verstärkter, ringförmiger Abbrand. Graph. Darst. s. Bild 8.

Best der Rohrlebensdauer

ROSSMAT-Dos von 50 μl $\approx$ 2,5 ng Pb

HGA 72: 30s 36 dig.

5" 46"

10" 500"

30" 0"

cm Ausschlag

9
8
7
6
5
4
3
2
1

100 200 300 400 500

n Best.

Bild 8



Mistogramm Rossimatdosierung, ohne Gas Stop, ca 2.5 ng Pb

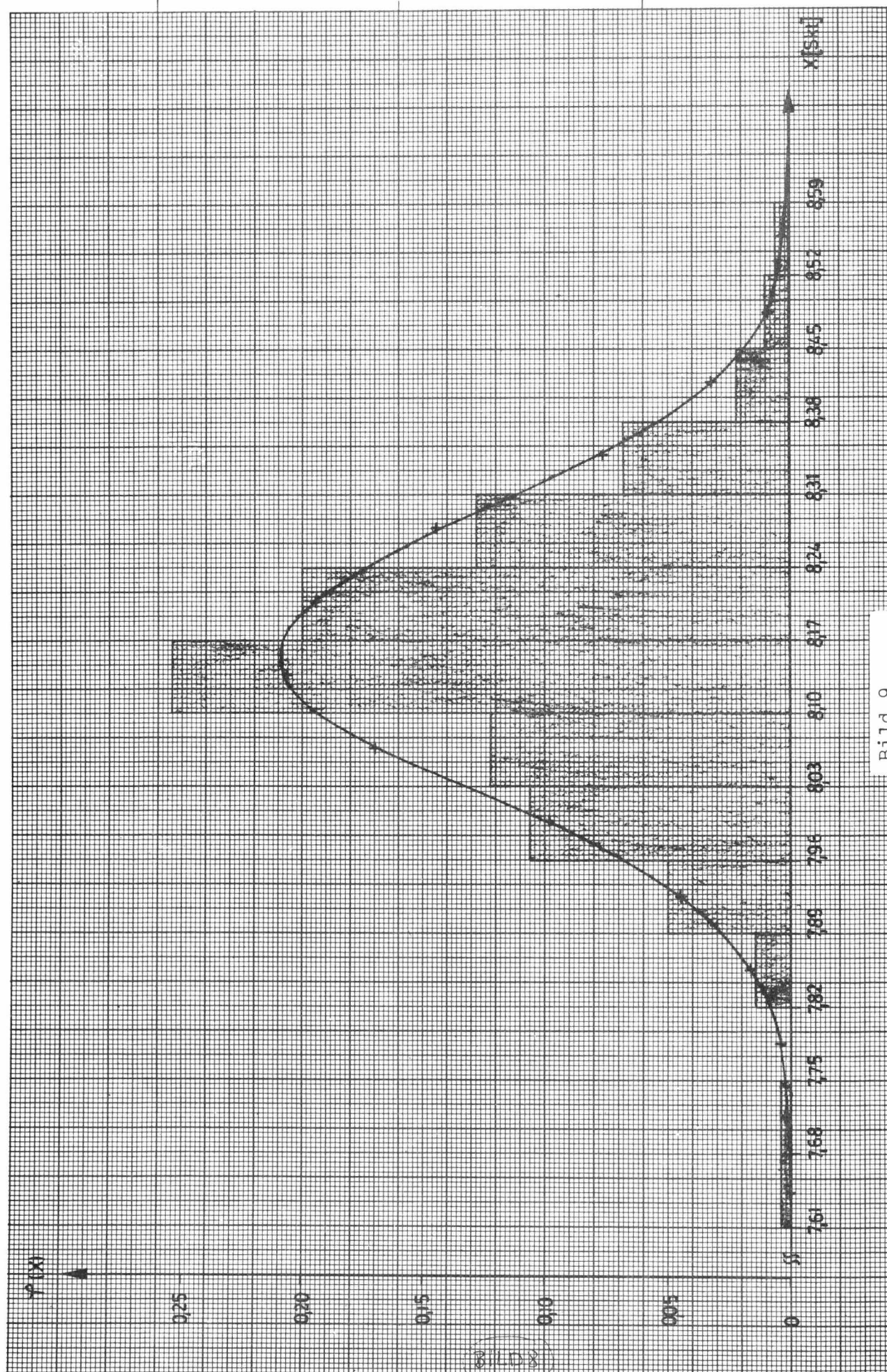


Bild 9

Histogramm Handdosierung , ohne Gas Stop, ca 2 ng Pb

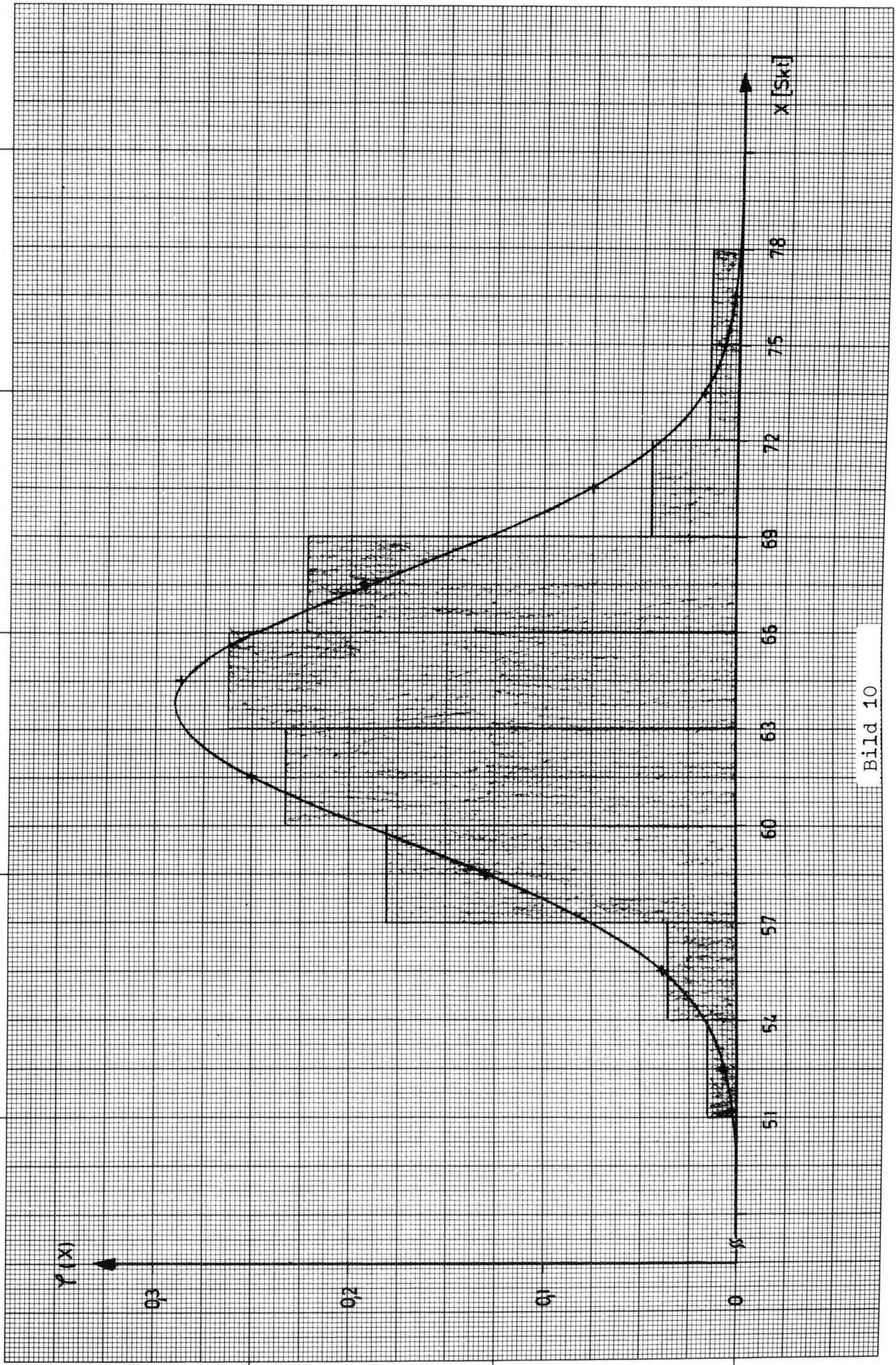


Bild 10

VIII) Abhängigkeit der Extinktion von der Säureart bzw. Säurekonzentration

Der obengenannte Einfluß sollte über eine Analysenzahl pro Rohr von mindestens je 250 Bestimmungen untersucht werden. Dies machte es erforderlich, manche Serien an mehr als einem Arbeitstag ablaufen zu lassen. Der Wechsel innerhalb einer Serie ist durch Markierung der entsprechenden Laufzahl in den Tabellen mit einem Stern^{x)} gekennzeichnet. Damit verbunden war jeweils eine Neueinstellung des AAS-Gerätes.

Es wurde eine 50 ppb-Pb-Lösung mit dem Rossimat dosiert (50 µl = 2,5 ng Pb)

	HGA 72	AAS 300
- Salzsäure		
a) 0,01 M	30s 36 dig 10s 66 dig	λ : 283,3 nm Sp.: 7 HKL: 10 mA Schreiber: 1 V
b) 0,10 M	10s 500 dig 30s 0 dig	
- Salpetersäure		
a) 0,1 M	30s 36 dig 10s 76 dig	
b) 0,5 M	10s 500 dig 30s 0 dig	
- Perchlorsäure		
a) 0,01 M	30s 36 dig 10s 86 dig	
b) 0,02 M	10s 500 dig 30s 0 dig	
c) 0,05 M		
d) 0,10 M		
e) 0,20 M		
f) 0,50 M		

Sämtliche Messungen wurden mit D₂-Kompensator und dem GAS STOP durchgeführt.

a) 0.01 M HCl, 50 ppb Pb-Lösung

n	$\bar{x}$ (cm)	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}$ (cm)	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}$ (cm)	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$
0-10	9.05	1.04	270	10.55	1.14	530	11.29	2.64
20	8.98	2.01	x) 280	10.99	1.12	540	11.28	1.34
30	9.08	1.33	290	11.04	0.76	550	11.16	1.09
40	9.06	0.68	300	10.99	0.66	560	11.14	1.23
50	9.12	0.61	310	10.99	1.51	570	10.88	2.26
60	9.04	0.81	320	11.05	1.45	580	10.84	0.97
70	9.10	1.33	330	11.10	1.41	590	10.93	1.73
80	9.13	0.51	340	11.18	0.71	600	10.90	1.17
90	9.19	1.00	350	11.20	1.04	610	10.84	0.86
100	9.15	0.93	360	11.16	1.12	620	10.74	1.91
x) 110	10.00	2.82	370	11.16	0.97	630	10.74	2.27
120	10.05	0.69	380	11.18	0.63	640	10.75	1.96
130	10.09	1.16	390	11.23	0.40	650	10.76	1.38
140	10.11	0.76	400	11.17	0.55	660	10.66	1.05
150	10.14	0.65	410	11.14	0.90	670	10.66	0.93
160	10.18	0.66	420	11.00	3.19	680	10.59	1.76
170	10.05	0.67	430	11.10	1.00	690	10.42	4.72
180	10.17	0.63	440	11.03	1.27	700	10.42	1.58
190	10.15	0.93	450	11.12	0.95	710	10.61	0.69
200	10.18	0.55	460	10.88	5.29?	720	10.52	1.41
210	10.16	0.62	470	11.11	1.10	730	10.47	2.20
220	10.21	0.53	480	11.02	0.83			
230	10.19	0.74	490	11.36	0.77			
240	10.20	0.93	500	11.27	1.28			
250	10.16	1.60	510	11.25	1.30			
xx) 260	10.58	1.09	520	11.28	1.56			

x) = Nächster Arbeitstag

xx) = Dosiereinheit zerlegt, gereinigt, Pumpschlauch gewechselt, Neujustage

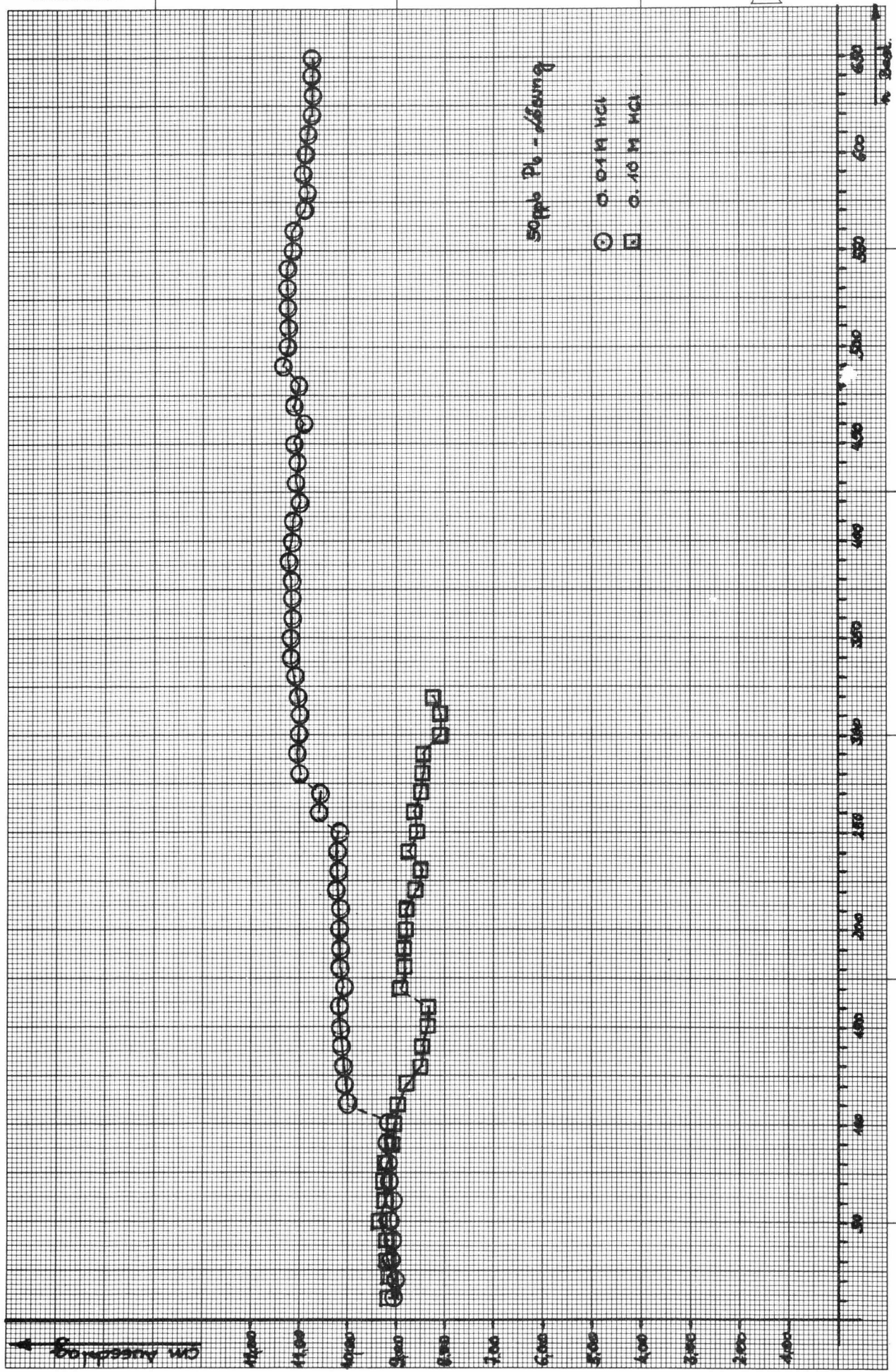


Bild 11

b) 0,1 M HCl, 50 ppb-Pb-Lösung

Geräteeinstellung 300 und HGA 72 wie bisher

n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$
0-10	8.97	1.19	110	8.95	1.93	210	8.79	1.23
20	9.05	1.15	120	8.78	1.78	220	8.57	1.72
30	9.17	0.84	130	8.49	2.62	230	8.49	3.01
40	9.18	0.82	140	8.44	2.12	240	8.76	1.46
50	9.34	2.35	150	8.35	2.12	250	8.56	1.52
60	9.21	0.93	160	8.34	1.67	260	8.63	2.69
70	9.27	0.83	170	8.92	1.15	270	8.49	2.09
80	9.18	2.33	180	8.82	2.90	280	8.43	1.93
90	9.07	1.50	190	8.84	1.77	290	8.46	2.25
100	9.02	0.75	200	8.78	2.29	300	8.09	3.07

x) = Nächster Arbeitstag

50 ppb Pb-Lösung, 0,5 M HNO₃

Geräteeinstellung: λ : 283,3 nm

Spalt: 7

HKL: 10 mA

Schreiber: 1 V mit D₂-Komp. ohne GAS STOP
Teflonscheibe aufgebohrt

HGA 72: 30 s 36 dig
10 s 76 dig
10 s 500 dig
30 s 0 dig

n	$\bar{x}$ (cm)	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}$ (cm)	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}$ (cm)	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$
0-10	10.06	3.07	x) 110	10.28	3.10	210	10.67	2.97
20	10.15	2.67	120	10.25	1.91	220	10.64	3.96
30	10.11	2.25	130	10.33	2.91	230	10.47	3.08
40	10.43	4.00	140	10.36	3.67	240	10.40	3.95
50	10.18	6.42	150	10.37	3.46	250	10.08	5.11
60	9.88	2.45	160	10.67	2.80	260	9.96	4.64
70	10.18	3.22	170	10.70	3.13	270		
80	10.14	4.20	180	10.61	1.84	280		
90	10.41	4.33	190	10.60	2.96	290		
100	10.82	2.87	200	10.68	3.25	300		

50 ppb Pb-Lösung, 0,1 M HNO₃

Geräteeinstellung wie bei 0,5 M HNO₃

n	$\bar{x}$ (cm)	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}$ (cm)	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}$ (cm)	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$
0-10	15.17	5.58	100	11.87	1.17	190	12.26	1.89
20	13.72	2.31	110	11.60	4.89	200	12.43	2.52
30	13.13	1.27	120	11.89	1.16	210	12.23	1.75
40	12.73	1.53	130	11.93	1.47	220	12.48	1.30
50	12.61	1.33	140	12.14	2.71	230	12.38	1.22
60	12.56	2.10	150	12.03	3.14	240	12.39	1.32
x) 70	12.39	1.51	160	12.12	2.44	250	12.14	1.31
80	12.46	1.62	170	12.24	2.65	260	12.18	0.99
90	11.96	2.73	180	12.28	2.48	270		

x) = Nächster Arbeitstag

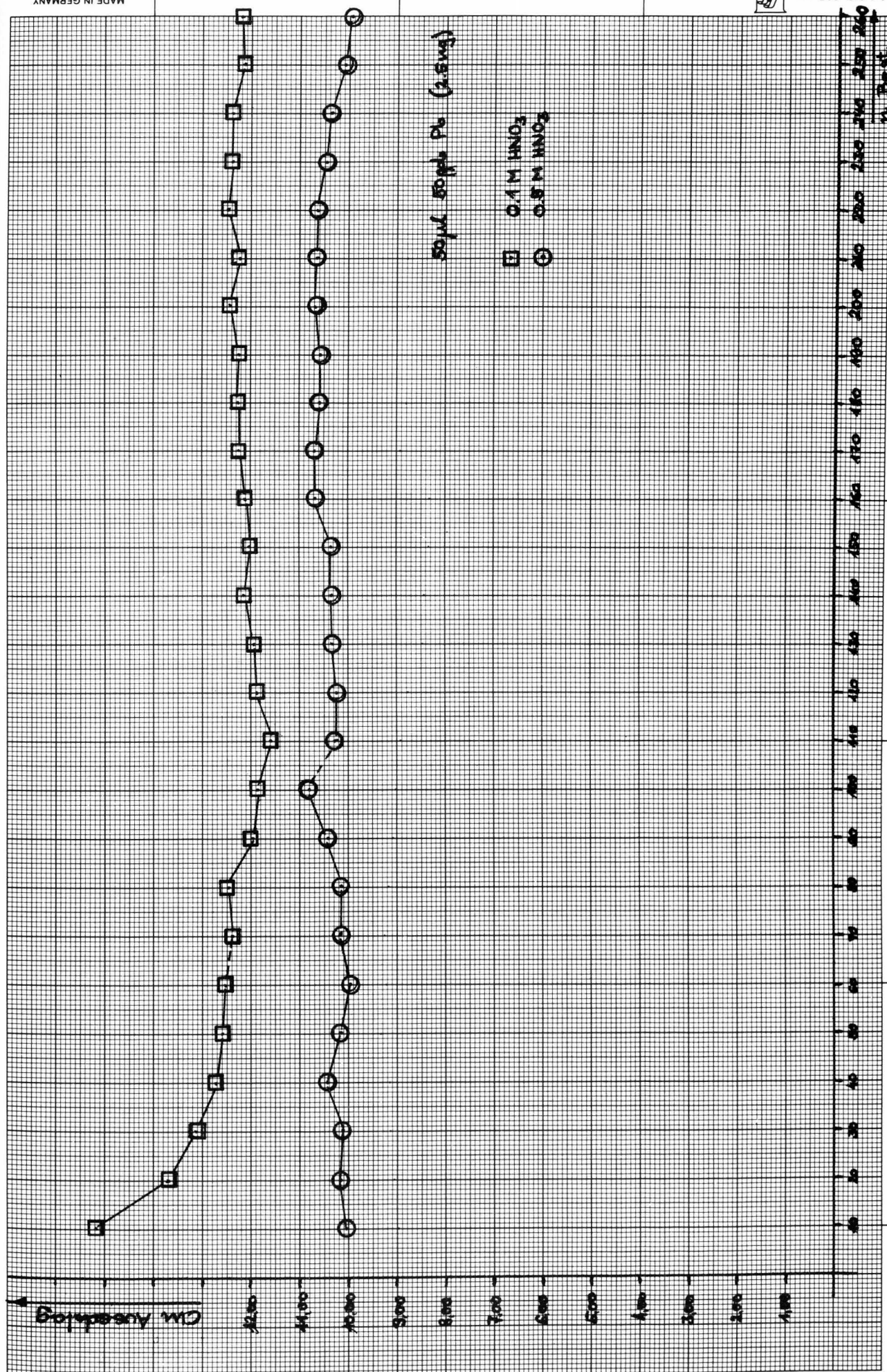


Bild 12

Einfluß der HClO_4 -Konzentration auf die Signalhöhe

50 ppb Pb-Lösung

HGA 72: 30s 36 dig

a) 0,01 M d) 0,10 M

10s 86 dig

b) 0,02 M e) 0,20 M

10s 500 dig

c) 0,05 M f) 0,50 M

30s 0 dig

mit D_2 -Komp. ohne GAS STOP

a) 0.01 M HClO_4

n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$
0-10	12.18	2.52	x) 100	11.72	6.55	190	12.08	6.08
20	12.16	2.88	110	12.19	1.49	200	12.21	2.91
30	12.43	1.32	120	12.48	0.43	210	12.05	1.07
40	12.09	4.48	130	12.46	0.64	220	12.04	1.64
50	12.26	3.84	140	12.42	0.43	230	11.97	3.64
60	12.37	0.33	150	12.45	0.57	240	11.91	2.44
70	12.27	1.20	160	12.37	1.13	250	11.55	8.38
80	12.30	0.79	170	12.14	4.53	260	11.91	1.76
90	12.32	0.26	180	12.10	5.61	270		

b) 0.02 M HO_4

n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$
0-10	11.17	2.66	100	11.14	0.79	190	11.10	0.52
20	11.33	0.37	110	11.14	1.67	200	11.03	0.72
30	11.37	0.36	120	11.11	0.96	210	11.06	0.47
40	11.42	0.62	130	11.06	0.70	220	11.01	0.29
50	11.37	0.51	140	11.07	0.37	230	11.03	0.68
60	11.33	0.48	150	11.08	0.74	240	10.98	0.32
70	11.30	0.75	x) 160	11.10	4.19	250	10.99	0.53
80	11.28	0.52	170	11.18	0.53	260	11.08	2.62
90	11.24	0.73	180	11.12	0.38	270		

x) = Nächster Arbeitstag

c) 0,05 M HClO_4

n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$
0-10	10.85	1.10	100	10.32	1.77	190	9.66	14.45
20	10.83	2.16	110	10.26	0.38	200	9.77	4.13
30	10.70	3.24	120	10.23	0.42	210	9.89	2.62
40	10.75	1.32	130	10.09	1.56	220	10.11	7.66
50	10.71	1.26	140	10.14	0.95	230	9.88	1.15
60	10.52	1.94	150	9.97	0.79	240	9.77	0.65
70	10.39	1.41	160	9.90	3.02	250	9.66	3.51
80	10.36	2.03	170	9.81	11.80	260	9.61	6.01
90	10.32	1.34	180	9.70	5.95	270		

d) 0,10 M HClO_4

n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$
0-10	9.15	2.08	100	8.43	5.59	190	9.13	1.74
20	9.04	3.23	110	8.65	3.58	200	9.01	0.85
30	9.14	5.75	120	8.94	5.10	210		
40	8.73	4.75	130	8.92	3.23	220		
50	9.10	7.09	140	8.94	4.18	230		
60	8.63	3.23	150	9.00	4.30	240		
70	8.77	5.23	160	9.17	3.04	250		
80	8.60	2.50	170	9.13	3.00	260		
90	8.76	5.42	180	8.95	6.47	270		

e) 0,20 M HClO₄

n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$
0-10	9.24	1.02	x) 100	8.98	1.02	190	8.59	2.00
20	9.30	1.41	110	8.98	2.03	200	8.43	1.13
30	9.19	1.28	120	8.89	1.09	210	8.37	1.44
40	9.07	1.33	130	8.76	5.31	220	8.27	1.64
50	8.97	0.75	140	8.82	0.89	230	8.20	1.56
60	8.92	1.47	150	8.76	1.68	240	8.16	0.89
70	8.93	1.19	160	8.68	1.61	250	8.09	0.72
80	8.84	1.35	170	8.63	2.98	260	7.90	1.48
90	8.78	1.29	180	8.58	1.61	270		

f) 0,5 M HClO₄

n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	n	$\bar{x}(\text{cm})$	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$
0-10	7.35	4.61	100	7.09	2.28	190	6.42	3.14
20	7.48	4.06	x) 110	7.52	2.35	200	6.49	1.31
30	7.32	3.09	120	7.32	4.54	210	6.41	1.86
40	7.20	2.84	130	7.11	4.80	220	6.27	1.60
50	7.09	2.39	140	6.84	4.73	230	6.06	1.90
60	7.00	4.97	150	6.46	3.22	240	5.65	2.57
70	7.43	1.86	160	6.35	6.14	250	5.28	2.61
80	7.28	2.18	170	6.17	4.31	260		
90	7.23	4.84	180	6.37	2.87	270		

cm Absolut

50ppb Pb - Lösung (2.5mg / 50ml) C_{HNO_3} : 0.01 - 0.50 M

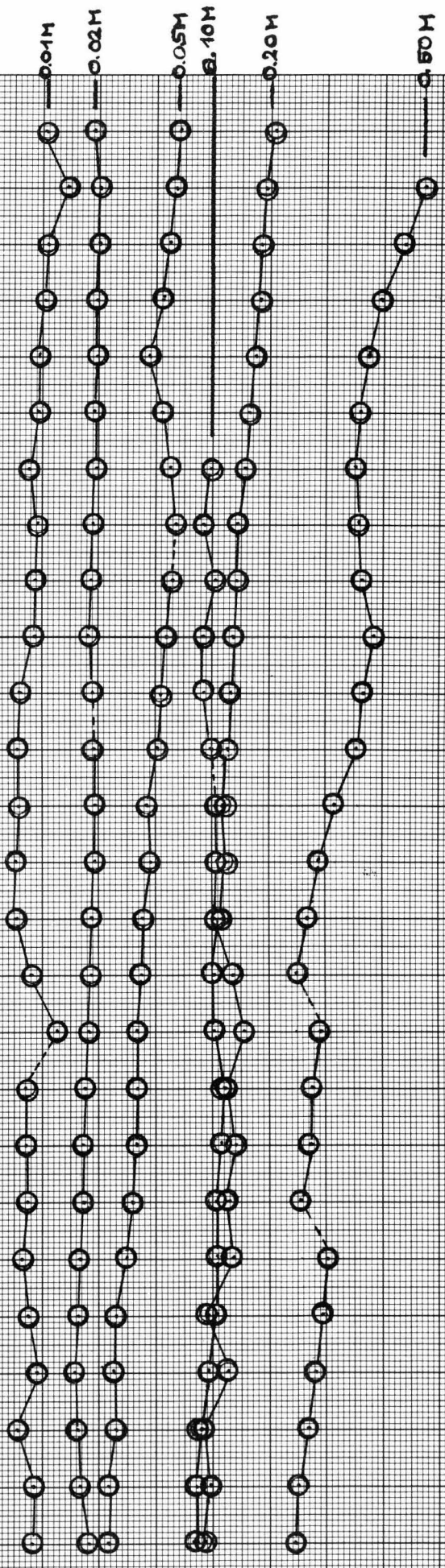


Bild 13

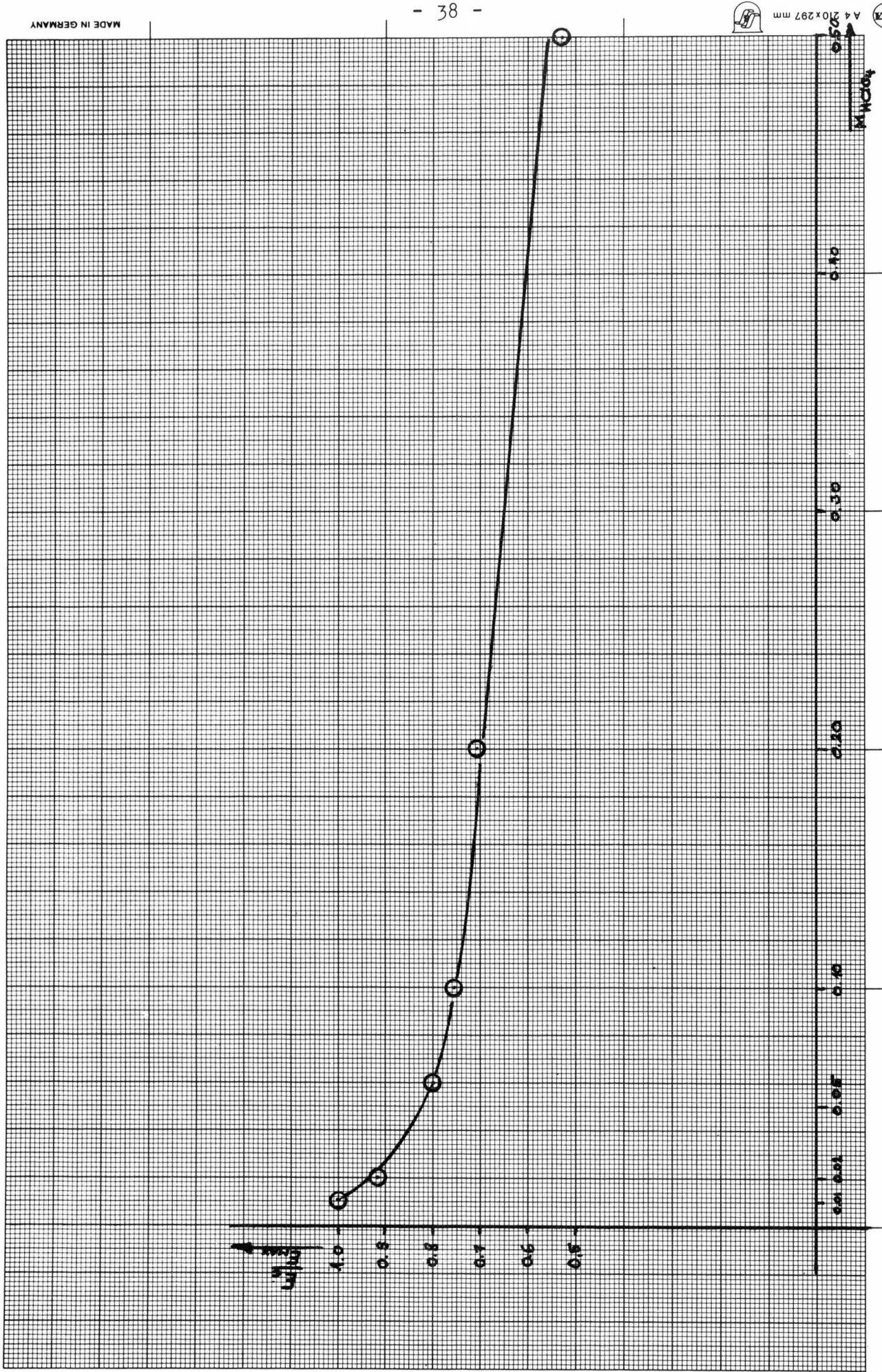


Bild 14

IX) Vergleich zwischen der Rossimat- und der Eppendorfdosierung,
am Beispiel einer 50 ppb Pb-Lösung und 0,02 M HClO₄

HGA 72: 30 s 36 dig mit D₂-Kompensation ohne GAS STOP
 10 s 86 dig
 10 s 500 dig
 30 s 0 dig

a) Rossimat-dosierung: Teflonschieber aufgebohrt

b) Eppendorfdosierung: aufgebohrte Verschlußkappe

a) Rossimat

b) Eppendorf

n	$\bar{x}$ (cm)	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$	$\bar{x}$ (cm)	$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \%$
0-10	11.17	2.66	11.60	1.29
20	11.33	0.37	11.60	1.44
30	11.37	0.36	11.54	0.81
40	11.42	0.62	11.29	1.30
50	11.37	0.51	11.30	0.55
60	11.33	0.48	11.23	1.41
70	11.30	0.75	11.17	2.03
80	11.28	0.52	11.34	1.02

50 ppb Pb - Lösung, 0.02 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

A: 50 μL EPENDORF } dosiert

B: 50 μL ROSSINAT

cm Ausdehnung

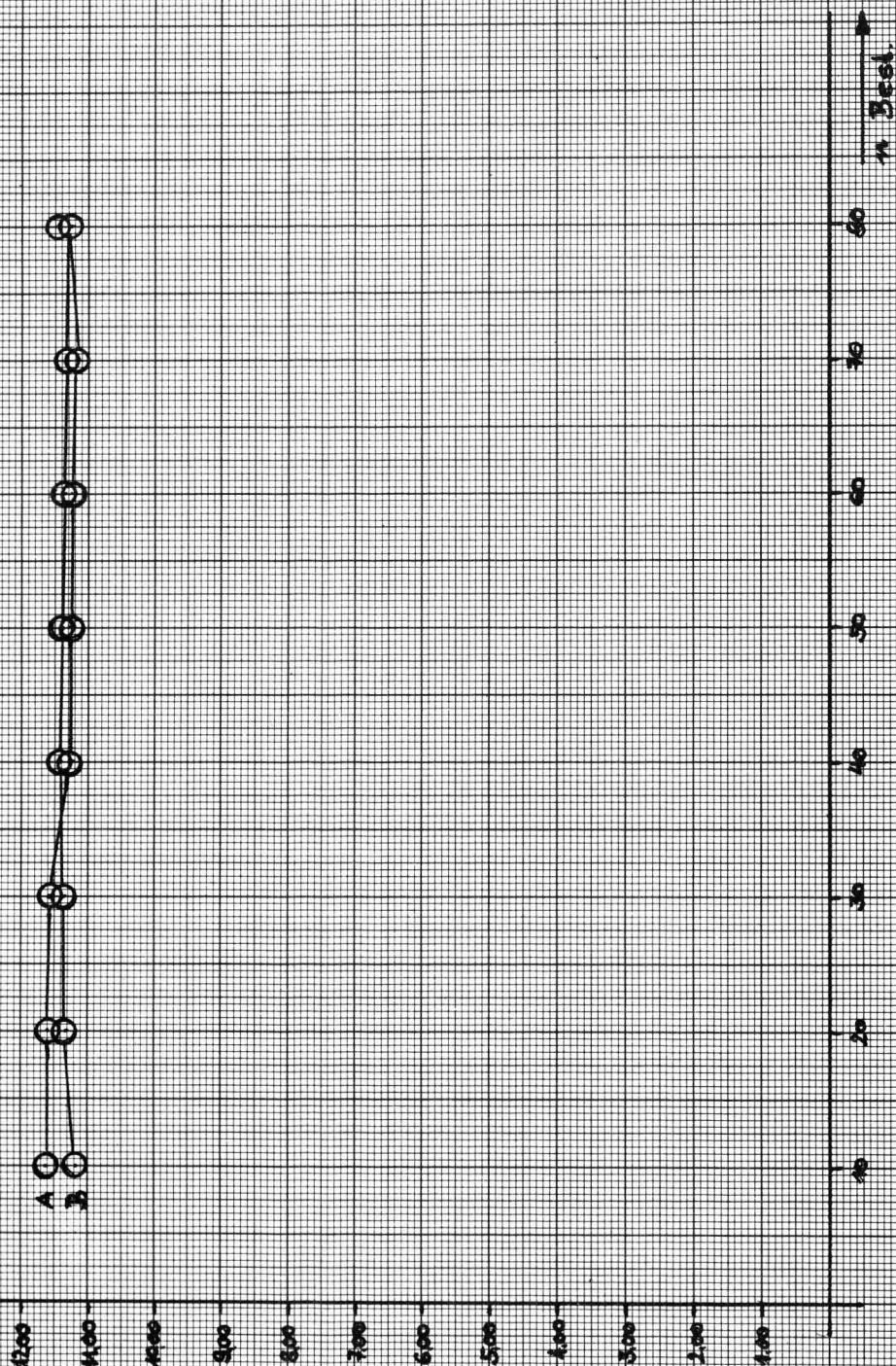


Bild 15

X) Gesamtbeurteilung des Systems, Diskussion der Ergebnisse

Der Rossimat ist in der Lage, wässrige Proben, deren Konzentrationsunterschiede eine Größenordnung nicht übersteigen, über einen längeren Zeitraum mit deutlich besserer Reproduzierbarkeit zu messen, als dies manuell möglich ist. Auch erwies sich bereits der Prototyp als recht betriebssicher, was die verhältnismäßig hohe Zahl der insgesamt durchgeführten Messungen beweist. Gegenüber einem System mit Handdosierung ist somit bereits ein beträchtlicher Fortschritt erzielt und die Konzeption von Pickford und Rossi für diesen Anwendungsbereich gut realisiert worden. Die ebenfalls unter diesen Bedingungen hervorragende Langzeitbeständigkeit der Graphitrohre erlaubt den Schluß, daß im Dauerbetrieb bisher nicht erreichbare Analysenzahlen möglich sein werden, da sich das System sowohl zur kontinuierlichen wie diskontinuierlichen Probenahme in gleicher Weise verwenden läßt.

Für den praktischen Einsatz hafteten dem Prototyp jedoch noch einige technische Mängel an, die nachfolgend beschrieben werden.

Beim Aufstellen einer Eichkurve mit dem Rossimat ist die Mehrfachdosierung einer Grundkonzentration dem ständigen Konzentrationswechsel von Eichpunkt zu Eichpunkt vorzuziehen, zumal bei der letztgenannten Möglichkeit das Spülen der Schläuche und der Dosiereinheit sowie das Ansetzen von Lösungen zeitraubender ist. Allerdings muß angemerkt werden, daß dabei die bei Mehrfachdosierung einer Konzentration gegenüber der Einfachdosierung verschiedener Konzentrationen ab 150 µl Gesamtvolumen auftretende relative Signalerniedrigung berücksichtigt werden muß.

Die Mehrfachdosierung von jeweils 50 µl in der bisher möglichen Form hat folgende Nachteile: Arbeitet man mit einfacher Matrix, so ist die Vorwahl des ersten Programmschrittes "Trocknen" bei ca. 105 - 110° C ausreichend. Allerdings reicht diese Temperatur zum völligen Verdrängen des Wasserdampfes aus der Küvette nicht aus, nach drei bis viermaligem Dosieren bilden sich Kon-

denstropfen innerhalb der Graphitkonen sowie am Übergang Metallgehäuse-Graphitkonen. Das führt nach längerem Betrieb des Rossimat zur Schwächung der durch die Küvette gehenden HKL-Strahlung. Selbst nach Ablauf des gesamten HGA-Programms verbleibt der größte Teil des Kondenswassers an den Rändern der Küvette.

Erhöht man die Trocknungstemperatur oder schaltet bei schwierigerer Matrix den Veraschungsschritt nach, dann geschieht folgendes: Nach Ablauf des Veraschungsschrittes fährt die Teflonspitze unverzüglich in die noch nicht abgekühlte Küvette. Hierbei erweicht die Spitze des Dosierschlauches und gerät außer Form, sie trifft nicht mehr die Dosieröffnung der Küvette und neuerliches Justieren und ggf. Schlauchwechsel werden erforderlich.

Um das zu umgehen, sollte die Möglichkeit geschaffen werden, dem Veraschungsschritt einen Abkühlungsschritt nachzuschalten.

Bei der Eingabe stark saurer Lösungen traten die bekannten Effekte der Signalunterdrückung auf. Auf Grund der gleichzeitig auftretenden stärkeren Signalhöenschwankungen wirkt sich die Dosierautomatik auf die Reproduzierbarkeit gegenüber der Handdosierung kaum noch aus; als praktisch einziger, wenn auch nicht unerheblicher, Vorteil bleibt der hohe Probenumsatz.

Obwohl in stark saurem, z.T. oxidierendem Medium die Rohrlebensdauer deutlich sinkt, dürften normalerweise Betriebszeiten von 8 - 10 Stunden mit einem Graphitrohr realisierbar sein.

Bei solchen Lösungen wäre es sowohl für die Rohrlebensdauer wie die Reproduzierbarkeit optimal, wenn die Möglichkeit gegeben wäre, verschiedene Volumina zu dosieren. Das könnte z.B. durch leicht austauschbare Teflonschieber mit Nennvolumina von 10 - 40 μ l erreicht werden.

Bei Anpassung des automatischen Temperaturprogramms an matrixhaltige Aufschlußlösungen von Haaren, Blut, Körperorganen, Nahrungs- und Genußmitteln usw. wären prinzipiell automatische Spurenelementbestimmungen unter den geschilderten Randbedingungen

möglich. Das hierzu nötige Probenvolumen dürfte bei Ausschöpfung aller technischen Möglichkeiten auf 10 ml begrenzt sein, so daß Maximalgewichte von 0.5 - 1.0 g für eine Analysenserie genügen sollten.

Das getestete System ist für viskose (z.B. hämolysiertes Blut) und schwebstoffhaltige Proben nicht einsetzbar und in einigen Punkten evtl. kontaminationsgefährdet. Dennoch haben die Ergebnisse unserer Messungen einen Überblick über Möglichkeiten gegeben, die in naher Zukunft durch noch besser dem Verwendungszweck angepaßte weiterentwickelte Systeme gegeben sein dürften. Die Spannweite dieser Systeme könnte von der Präzisionsanalyse von Spurenmعادallen in Metallmatrix bis zur klinischen Chemie und Toxikologie reichen und in Kombination mit Auswertesystemen wie Integratoren und on-line-Rechnern einen dringend nötigen Bedarf in der Serienanalytik von Spurenelementen befriedigen.

XI) LITERATURANGABEN

- 1.) C.J. Pickford, G. Rossi,
Analyst, 97, 647-652, 1972