



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie 4: Angewandte Physikalische Chemie

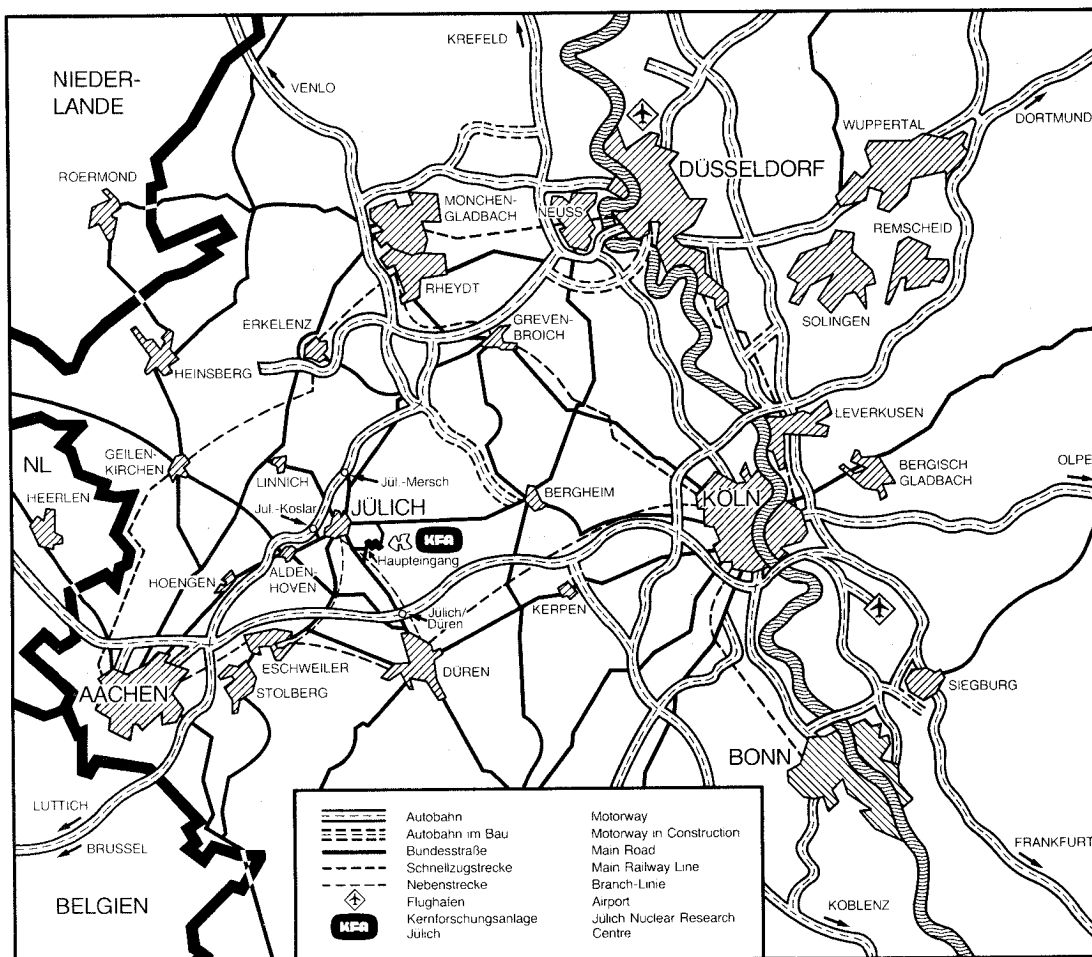
**Über den Einfluß anorganischer
Probenbestandteile auf die
atomabsorptionsspektrometrische
Bestimmung von Blei**

**Reaktionsmechanismen im Graphitrohratomisator
und deren Einwirkung auf das analytische Signal**

von

Ladislav Novak

**Jül-2300
August 1989
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2300
 Institut für Chemie 4: Angewandte Physikalische Chemie Jül-2300
 D 5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Über den Einfluß anorganischer Probenbestandteile auf die atomabsorptionsspektrometrische Bestimmung von Blei

**Reaktionsmechanismen im Graphitrohratomisator
und deren Einwirkung auf das analytische Signal**

von

Ladislav Novak

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	EINLEITUNG	3
1.1.	Problemstellung	3
1.2.	Zielsetzung	7
2.	THEORIE UND EXPERIMENTELLE VORAUSSETZUNGEN	9
2.1.	Atomabsorptionsspektrometrie	9
2.1.1.	Entwicklung der AAS	11
2.1.2.	Interferenzen in der AAS	14
2.1.2.1.	Spektrale Interferenzen	15
2.1.2.2.	Nicht-spektrale Interferenzen	17
2.2.	Atomabsorptionsspektrometer	26
2.2.1.	Generelles über die Zeeman-Korrektur	27
2.2.2.	Generelles über die Signalverarbeitung	28
2.2.3.	Graphitrohratomisator	29
2.2.3.1.	Temperaturmessung im Graphitrohrföfen	30
2.2.3.2.	Durchföhrung der Temperaturmessungen	31
2.2.3.3.	Temperatursteuerung des Graphitrohrföfens	33
2.2.3.4.	Graphitrohr und L'vov-Plattförm	38
2.3.	Herkunft und Charakterisierung der Proben	40
2.3.1.	Vorbereitung der Proben für die GFAAS-Messungen	43
3.	EXPERIMENTELLES, DATEN UND INTERPRETATION	44
3.1.	Absorptionssignal in der GFAAS	44
3.2	Abhängigkeit des elementspezifischen Absorptions- signals für Blei von den Meßbedingungen	50

3.2.1.	Einfluß der Atomisierungstemperatur	50
3.2.2.	Einfluß der anwesenden Hauptelemente der Probenmatrix	56
3.2.2.1.	Atomisierung ohne Matrixmodifizier	58
3.2.2.2.	Atomisierung mit Matrixmodifizier	78
3.2.2.3.	Anwendung von Wasserstoff als alternatives Gas während der thermischen Vorbehandlung und dessen Beitrag zur störungsfreien Atomisierung von Blei	112
3.2.3.	Zusammenfassende Betrachtung der Erzeugung von Bleiatomen im Hinblick auf den durch die Matrix veränderten Verlauf der Atomisierung im Graphit-rohratomisator	128
3.2.3.1.	Zum Natrium	132
3.2.3.2.	Zur Teilung des bleispezifischen Signals	138
3.2.3.3.	Zum Phosphat	146
3.2.3.4.	Zum Wasserstoff	148
3.2.3.5.	Zum Magnesium	153
4.	ZUSAMMENFASSUNG	162
4.1.	Verdeutlichung des Zusammenhanges zwischen Matrixkomponenten als Verursacher und deren Wirkung auf das spezifische analytische Bleisignal in der GFAAS	162
4.2.	Zum Mechanismus der Natriuminterferenz	163
4.3.	Möglichkeiten der störungsfreien Bleibestimmung mit der GFAAS	164
4.3.1.	Bleibestimmung in Braunalgen	165
4.3.2.	Direktbestimmung von Blei in Harn	166
4.3.3.	Bestimmung von Blei in Rattenknochen	167
5.	LITERATURHINWEISE	168
6.	ANHANG	175

1. EINLEITUNG

1.1. Problemstellung

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) gehört zu den modernen instrumentellen physikalisch-chemischen Analysenverfahren. Für die Materialcharakterisierung kann man mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (FAAS) die Hauptelemente bestimmen, während die sehr hohe Nachweisstärke der Graphitrohrofen-Atomabsorptionsspektrometrie (GFAAS) mit der elektrothermischen Atomisierung (ETA) Spurenelement-Analytik bis in den niedrigen $\mu\text{g/kg}$ - bzw. $\mu\text{g/l}$ -Konzentrationsbereich ermöglicht.

Bald nach Einführung der GFAAS in die Atomabsorptionsspektrometrie - Routine wurden zahlreiche Störeinflüsse des spezifischen analytischen Signals durch die Matrixzusammensetzung beobachtet. Bis heute wird immer wieder über Erniedrigungen oder Erhöhungen des Absorptionswertes durch Matrixinterferenzen berichtet (z.B. 1 - 13).

Die geringeren Abmessungen und die halbgeschlossene Bauweise des Graphitrohrofens ermöglichen im Unterschied zu der Flamme:

- eine höhere Konzentration von Atomen in der Atomisierungszelle
- einen längeren Verbleib der während der Atomisierung gebildeten Atome im Meßstrahlengang des Absorptionsspektrometers

Dadurch werden gegenüber der FAAS niedrigere Nachweisgrenzen von 10^{-12} bis 10^{-14} g erreicht.

Aber gerade diese geringeren Abmessungen und die geschlossene Bauweise sind für die matrixbedingten

Störungen in der GFAAS verantwortlich.

Die Bildung von Atomen im Graphitrohrföfen beruht nicht nur auf chemischen Reaktionen an der Graphitoberfläche. Nach der Verdampfung des zu bestimmenden Elements kommen oft in der Gasphase chemische und physikalische Prozesse vor (z.B. Bildung von neuen stabilen Verbindungen, chemische Adsorption am Graphit, usw.), die den Wirkungsgrad der Atomisierung erheblich beeinflussen können.

Die Literatur, die sich mit grundlegenden Untersuchungen über Vorgänge im Graphitrohrföfen befaßt, enthält zahlreiche widersprüchliche Beobachtungen, Schlußfolgerungen und Modelle.

Dabei nimmt die Kenntnis über die Mechanismen der realen Abläufe des chemischen und physikalischen Geschehens während des gesamten Meßzyklus im Atomisator eine Schlüsselstellung ein. Diese Informationen dienen zum Optimieren des Meßverfahrens für reale Proben, und sie ermöglichen konkrete Voraussagen für bestimmte Matrices.

Trotz aller Fortschritte in der kommerziellen Gerätetechnik bleibt die größte Problematik der GFAAS die Matrix-Interferenz, die sich je nach den vorhandenen störenden Matrixkomponenten auf völlig unterschiedliche und oft nicht vorhersehbare Weise auf das Absorptionssignal auswirkt. Dadurch können die Analysenergebnisse entweder um einige Größenordnungen verfälscht werden oder die Präzision der Messung nimmt stark ab.

Da die Bestimmung von umweltrelevanten toxischen Metallen im Spurenbereich in unterschiedlichen Matrices eine wichtige Aufgabe der Umweltanalytik ist, ergibt sich die große Bedeutung der GFAAS (14) als Routineuntersuchungsmethode neben z.B. voltametrischen Verfahren (15).

Die ebenso nachweisstarke und sehr präzise Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie (16) (IDMS) scheidet aufgrund hoher Kosten und aufwendiger

Vorbehandlung der Proben für die Routine aus. Das gleiche gilt bis zu einem gewissen Grade auch für die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA), die für einige umweltrelevante Elemente wie z.B. Blei und Cadmium nur eine geringe Nachweisstärke besitzt.

Es sind vor allem Elemente wie Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Nickel, Thallium, Selen und Quecksilber die in anbetracht ihrer toxischen Wirkung ein Umweltproblem von besonderer und aktueller Bedeutung darstellen. Ihre Bestimmung ist eine der Hauptaufgaben der heutigen Umweltanalytik.

Im Rahmen langfristiger Maßnahmen ist die Überwachung der Umweltsituation bei anthropogenen Schadstoffen sowie retrospektives Monitoring z.B. eine Aufgabe von Umweltprobenbanken (17).

Das Probenspektrum reicht von Human- und Umweltproben (terrestrisch-aquatisch) bis zu typischen Zivilisationsprodukten (Nahrungsmittel, Klärschlamm). Dies bedeutet, daß sehr verschiedenartige Probentypen mit sehr unterschiedlichen Schadstoffgehalten (belastete und unbelastete Ökosysteme) analytisch charakterisiert werden müssen.

Aufgrund ihrer Vielseitigkeit und Nachweisstärke werden diese Elemente routinemäßig mit der Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrofenatomisierung gemessen. Wie aus der Literatur ersichtlich, gehört Blei zu den mit der GFAAS am häufigsten untersuchten Schwermetallen. Allerdings treten gerade bei Bleianalysen mit der GFAAS auch häufig matrixbedingte Interferenzen auf. Es ist die große Vielfalt der Probenarten und bei gleichartigen Proben oft die wechselnde Zusammensetzung der Hauptbestandteile der Probe (z.B. Humanproben wie Urin), die Bleibestimmungen bei niedrigeren Konzentrationen so oft erschweren.

Dabei hat die GFAAS als analytische Routinemethode bei akzeptablem Zeitbedarf unter optimalen Meßbedingungen auch im $\mu\text{g/kg}$ - Bereich im Mittel eine Unpräzision von $< 5 \%$ (relative Standardabweichung - RSD). Doch beim Blei erreicht die Langzeit-Unpräzision (von Tag zu Tag) bei bestimmten Probenarten wie z.B. Spinat, Gras, Dreikantmuscheln und Braunalgen Werte von über 10% RSD (17).

Eine Verbesserung der analytischen Einsatzmöglichkeiten der GFAAS erfordert daher eine detaillierte Kenntnis der möglichen Atomisierungsmechanismen, sowie von Art und Ausmaß der matrixbedingten Störungen. Zur Erfassung der jeweiligen Problematik muß die Abhängigkeit des spezifischen Absorptionssignals von der Matrixzusammensetzung sowie den Vorbehandlungsparametern neben den zusätzlich benötigten Informationen über das Atomisierungssystem selbst (z.B. Temperaturablauf im Rohr, Reaktionen mit Graphit bzw. Pyrokohlenstoff, usw.), möglichst gut bekannt sein.

1.2. Zielsetzung

Für die Durchführung der Arbeit ergab sich folgende Aufgabenstellung:

- (1) Erkennung des Zusammenhangs zwischen den matrixbedingten Störungen des Absorptionssignals und einzelnen Matrixkomponenten
- (2) Detaillierte Untersuchung von Störprozessen mit Hilfe gezielt geänderter Vorbehandlungsparameter
- (3) Trennung der Störreaktionen in der Gasphase und der Störreaktionen in der Fest- sowie Flüssigphase für eine bessere spätere Identifizierung
- (4) Informationen zum möglichen Ablauf der Atomisierungsprozesse aus der Temperaturabhängigkeit der Form des Absorptionssignals während der Atomisierung
- (5) Nutzung der bezüglich der Störreaktionen gewonnenen Daten zur allgemeinen Verbesserung der analytischen Einsatzmöglichkeiten der GFAAS für Eleianalysen im $\mu\text{g/kg}$ - Bereich

Im einzelnen sollten die Komponenten, durch deren Anwesenheit Störeinflüsse des bleispezifischen Meßsignals zustande kommen, ermittelt werden. Weiter sollte die Abhängigkeit solcher Störungen von der Konzentration der Störsubstanzen untersucht werden.

Bei den herkömmlichen Graphitrohröfen wird während der Atomisierung der Probe kein thermisches Gleichgewicht erreicht, infolgedessen kommen im Atomisator sowohl zeitliche als auch räumliche Ungleichzustände vor.

Aus diesem Grunde spielt der Temperaturverlauf während des Vorbehandlungs- sowie auch Atomisierungsprozesses eine wichtige Rolle. Es wurde daher ein an den Versuchsträger AAS-Gerät Perkin-Elmer 5000 Zeeman mit HGA-500 angepaßtes Meßsystem zur laufenden Ermittlung des realen Temperaturverlaufes im Graphitrohr und an der L'vov-Plattform (18) benötigt.

Wenn man die Mechanismen der ablaufenden chemischen Prozesse kennt, lassen sich die Meßparameter mit Hilfe der sog. Matrix-Modifikation optimieren. Dies kann nach dem Modell-Konzept " Graphitrohr im thermischen Gleichgewicht " (The Stabilized Temperature Plattform Furnace - STPF) zu einer störungsfreien Bestimmung aller Elemente mit Ausnahme der völlig refraktären führen (19).

Die einzelnen Verbesserungen der analytischen Einsatzmöglichkeiten der GFAAS für Bleianalysen sollten an realen Proben demonstriert werden.

2. THEORIE UND EXPERIMENTELLE VORAUSSETZUNGEN

2.1. Atomabsorptionsspektrometrie

Physikalisch beruht die Atomabsorptionsspektrometrie auf der Messung der Absorption elementspezifischer Strahlung, die durch freie Atome im Grundzustand verursacht wird. Das Phänomen der Strahlungsabsorption kann man mit dem Gesetz von LAMBERT und BEER beschreiben. Es besagt, daß die Extinktion A der Konzentration des absorbierenden Stoffes c und der durchstrahlten Schichtdicke d proportional ist:

$$A = \log \frac{I_0}{I_d} = k \cdot c \cdot d \quad < 2.1 >$$

Nach dem Gesetz von PLANCK kann ein Atom nur Strahlung einer eindeutig gegebenen Wellenlänge absorbieren und auch wieder abgeben:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad < 2.2 >$$

Die Werte E (Energiebetrag), ν (Frequenz) und λ (Wellenlänge) sind für jede Atomart charakteristisch.

Ein Atomabsorptionsspektrometer läßt sich in drei funktionale Gruppen aufteilen:

- Strahlungsquelle
- Atomisierungseinrichtung
- Optik und Meßwertbildung und -ausgabe

Eine schematische Darstellung eines solchen Atomabsorptionsspektrometers ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

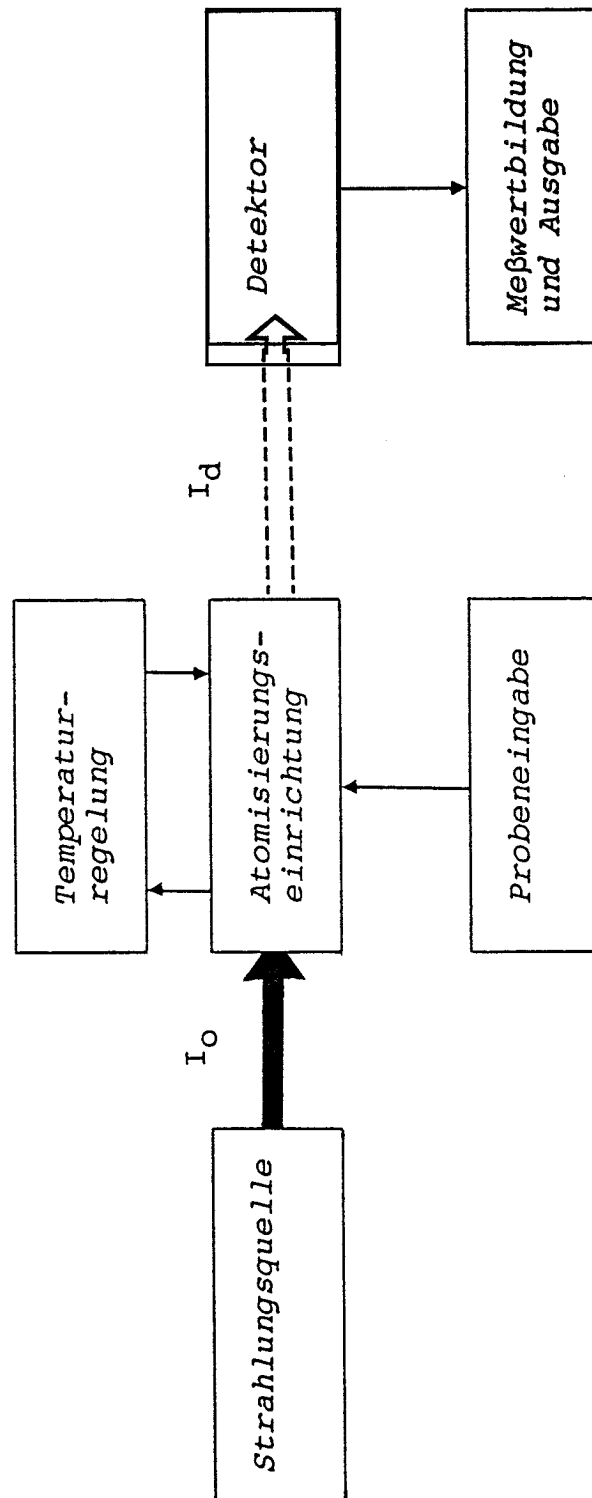


Abbildung 1

2.1.1. Entwicklung der AAS

Obwohl KIRCHHOFF (20) schon um das Jahr 1860 das Prinzip der Atomabsorption erkannte, ist die Atomabsorptionsspektrometrie als moderne analytische Methode erst im Jahre 1955 entstanden.

Unabhängig voneinander haben WALSH (21) sowie ALKEMADE und MILATZ (22) die Atomabsorptionsspektrometrie als Analysenverfahren vorgestellt.

WALSH hat die Atomabsorptionsspektrometrie in seiner theoretischen Betrachtung als eine absolute analytische Methode, die keine Kalibrierung benötigt, angesehen. Nach dieser Theorie ist die integrierte Absorption der Zahl der freien Atome im Grundzustand direkt proportional.

Gegenüber der Emissionsspektrometrie, bei der die Zahl der thermisch angeregten Atome mit der Temperatur exponentiell variiert, ist die Zahl der Atome im Grundzustand von der Temperatur unabhängig.

Daher nimmt die Überführung des zu bestimmenden Elements in die atomare Form, in der die Atome ungestört Strahlung spezifischer Wellenlänge absorbieren können, eine Schlüsselrolle ein.

Bei den ersten Atomabsorptionsspektrometern war es eine Flamme geeigneter Temperatur, die diese Rolle übernahm.

Die Flamme sorgte:

- für die Atomisierung des zu bestimmenden Elements
- und gleichzeitig stellte sie eine Absorptionszelle für die während der Atomisierung gebildeten Atome dar

Obwohl die FAAS je nach Element recht präzise Messungen (1 % RSD) in einem relativ niedrigen Konzentrationsbereich (von 0.1 bis 100 mg/L) ermöglicht, hat sie das vorgegebene Ziel einer absoluten analytischen Methode bei weitem nicht erreicht.

Zwar hängt der Absorptionswert nicht allzu sehr von Begleitelementen in der Probe ab, er liegt jedoch unter dem Wert, der nach theoretischen Annahmen von WALSH (21) und RUSSELL (23) zu erwarten wäre. Damit erweist sich die Flamme als eine recht stabile Atomisierungseinrichtung, aber mit einem geringen Gesamtwirkungsgrad (Einbringen und Atomisierung der Probe) und dadurch für die Analyse von Spurenelementen im unteren Konzentrationsbereich als zu unempfindlich.

Bei der Suche nach einer anderen verbesserten Atomisierungseinrichtung und mit dem Ziel einer "kompletten Atomisierung der Probe", griff 1959 L'VOV (24) zu einem Graphitatomisator, der bereits im Jahre 1905 von KING (25) für das Studium von Emissionsspektren der Elemente entwickelt worden war.

Die Erhitzung dieses Atomisators durch einen Lichtbogen erwies sich jedoch als nicht sehr vorteilhaft. Daher ging L'VOV (26) später zu einem Graphitatomisator mit elektrischer Widerstandsheizung über, der gleichfalls bereits von KING (27) entwickelt worden war.

Diese Lösung führte zu größerer Nachweisstärke und einem günstigeren Signal/Rausch-Verhältnis im Vergleich zur Flamme. Es entstand keine absolute analytische Methode, aber dies ist als Geburtsstunde der heutigen Graphitrohrföfen-Atomabsorptionsspektrometrie anzusehen.

Diese Arbeiten von L'VOV (24, 26) bestätigten eindeutig die schon von WALSH (12) angesprochene Rolle des Atomisationsprozesses und dadurch auch die große Bedeutung der Atomisierungseinrichtung für die Leistungsfähigkeit der Atomabsorptionsspektrometrie.

Infolgedessen wurde nach neuen, zuverlässigeren und leistungsfähigeren elektrothermischen Atomisatoren für den Routineeinsatz gesucht, die die Funktion der Flamme übernehmen sollten.

Auf der Basis der Arbeit von KING (8) konstruierte MASSMANN (28) einen vereinfachten, durch den eigenen Widerstand beheizten und sehr kompakten Graphitrohrföfen. Es war gerade der kleine und kompakte Ofen von MASSMANN, der später eine breite Akzeptanz gefunden und sich bis heute bewährt hat.

Ein wesentlicher Unterschied zu der Atomisierung in der Flamme besteht in der Möglichkeit die Temperatur im Graphitföfen je nach Bedarf stufenlos und zeitlich in einzelnen Programmschritten zu verändern.

In der Trocknungsphase wird bei niedriger Temperatur zuerst das Lösungsmittel verdampft und in der Vorbehandlungsphase werden bei erhöhter Temperatur organische Bestandteile verascht und anorganische umgewandelt oder auch verflüchtigt. Dadurch kann das zu bestimmende Element weitgehend von den störenden Begleitsubstanzen der Probe, im Idealfall noch vor der eigenen Atomisierung, abgetrennt werden.

Der für den Bau von Atomisatoren benutzte Elektrographit besitzt große Porosität und eine hohe Permeabilität für Gase. Aus diesem Grund wurde nach einem anderen Material gesucht. Hochschmelzende Metalle wie Platin (29), Tantal (30, 31), Wolfram (32) und Molybdän (33) wurden angewandt. Andere Autoren versuchten durch Beschichtung des Graphits mit hochschmelzenden Metallen seine Eigenschaften zu verbessern (34, 35).

Als sehr gut geeignetes Material hat sich inzwischen pyrolytischer Kohlenstoff erwiesen (36). SIEMER et al (37) beschrieben 1974 eine einfache Methode zur pyrolytischen Beschichtung des normalen Elektrographits. Eine solche Beschichtung wird auch von L'VOV (38) empfohlen.

Neuerdings werden auch Rohre aus massivem pyrolytischem Kohlenstoff (39, 40) und aus Glaskohlenstoff (41) für die GFAAS eingesetzt.

Durch diese bedeutende apparative Entwicklung ist die Atomabsorptionsspektrometrie mit der Graphitrohrtechnik ein hochempfindliches und universal anwendbares Analysenverfahren geworden. Die von verschiedenen Herstellern angebotenen Atomisatoren benötigen kleine Probenmengen (1 - 100 µl). Die Probe muß nicht immer vollständig aufgeschlossen werden und man kann auch feste und flüssige Proben direkt analysieren (38, 42, 43).

2.1.2. Interferenzen in der AAS

Ganz allgemein werden Interferenzen bei spektrochemischen Analysen in zwei Gruppen eingeteilt (44) :

- spektrale Interferenzen
- nicht-spektrale Interferenzen

Sie werden durch die Anwesenheit von Begleitsubstanzen neben dem zu bestimmenden Element in der Probe verursacht. Wird einer solchen Störung bei der Ermittlung der Meßwerte nicht entsprechend Rechnung getragen, so führt dies bei der Messung zu folgenschweren systematischen Fehlern.

Der Einfluß der Atomisierungseinrichtung selbst (z.B. der Flamme, des Graphitmaterials sowie des Lösungsmittels) wird nicht als Interferenz betrachtet, da sich diese Parameter bei Proben und bei Bezugslösungen in gleicherweise auswirken.

2.1.2.1. Spektrale Interferenzen

In der AAS auftretende spektrale Interferenzen beruhen auf einer unvollständigen Abtrennung der von dem zu bestimmenden Element absorbierten Strahlung von anderer Strahlung oder Strahlungsabsorption, die vom Detektor erfaßt und von der Elektronik registriert wird.

Ursachen dafür sind:

- Absorption von Strahlung der angewandten Strahlungsquelle durch Überlappung von Atomlinien oder Molekülbanden der Begleitsubstanzen.
- Streuung von Strahlung der Strahlungsquelle an nicht verdampften Partikeln der Probe.
- Indirekte Beeinflussung der Eigenabsorption oder Streuung der Atomisierungseinrichtung (der Flamme) durch die Probenzusammensetzung.
- Absorption einer Fremmlinie, die innerhalb der spektralen Bandbreite des Monochromators von der Strahlungsquelle emittiert wird.

Anders als bei der Atomemission wird bei der Atomabsorption durch die Modulation der Strahlungsquelle und nachfolgender Verstärkung dieser Modulationsfrequenz am Detektor jegliche in der Atomisierungseinrichtung erzeugte Strahlung eliminiert.

Für eine spektrale Interferenz durch eine direkte Linienüberlappung muß das Störelement in größerem Überschuß vorhanden sein. Diese Interferenzen sind aber meist von geringer Bedeutung, sie können durch Ausweichen auf eine andere Analysenlinie umgangen werden.

Die elementunspezifische Absorption der Strahlung aus der Strahlungsquelle durch Überlappung mit Molekülbanden der Begleitsubstanzen sowie Streuung der Strahlung an nicht

verdampften Partikeln nennt man "Untergrundabsorption". Daher setzt sich das erhaltene Signal aus der elementspezifischen Absorption und der unspezifischen Absorption des Untergrunds zusammen.

Wird die Untergrundabsorption vom elementspezifischen Signal nicht vollständig abgetrennt, erhält man ein zu hohes Signal. Die Untergrund-Signale in der Graphitofen-Technik sind sehr viel ausgeprägter als die bei der Flammenmethode. Bei den meisten GFAAS-Anwendungen ist daher die Untergrund-Korrektur erforderlich.

Zur Korrektur des Untergrunds werden heute bei der AAS ausschließlich folgende apparative Verfahren eingesetzt:

- Untergrundkorrektur mit Kontinuumstrahlern
- Einsatz des Zeeman-Effekts zur Untergrundkorrektur
- Einsatz des Smith-Hieftje-Effekts zur Untergrundkorrektur

Der Einsatz von Kontinuumstrahlern (Deuterium-Bogenlampe, Wolfram-Lampe) gehört zu den häufigsten Korrekturmethoden. Vom Prinzip her ist sie eine meist ausreichende Untergrund-Korrektur.

Sie liefert bei strukturiertem Untergrund falsche Ergebnisse. Dies ist der Fall, wenn sich der Untergrund innerhalb der Spaltbreite des Monochromators stark verändert oder wenn ein Element vorhanden ist, das innerhalb der Spaltbreite eine intensive Atomlinie aufweist. Weiter legen eine schwierige optische Justage und erhöhte mögliche Drift beim Einsatz von zwei Lichtquellen eine Grenze der Korrektur fest.

Dagegen bleibt das Zeeman- sowie auch das Smith-Hieftje-System durch strukturierten Untergrund vorwiegend unbeeinflusst, da die Korrektur genau auf der elementspezifischen Wellenlänge erfolgt.

Es wird auch eine mehr als 0.02 nm von der elementeigenen Wellenlänge entfernte Linie korrigiert. Bei beiden Systemen werden neben der Strahlungsquelle keine anderen Lichtquellen benötigt.

Gegenüber der Kontinuumkorrektur besitzen das Zeeman- und Smith-Hiftje-System in Abhängigkeit vom Element jedoch eine geringere Empfindlichkeit (von 10 bis zu 70 % reduziert).

2.1.2.2. Nicht-spektrale Interferenzen

Der Anteil an der Untergrundabsorption (spektrale Interferenz) und an der nicht-spektralen Interferenz kann in beiden Fällen von der Probenzusammensetzung, der Probenvorbehandlung und von der Art der angewandten AAS-Methode (Flamme, Hydrid-Technik, elektrothermale Atomisation) abhängig sein. Es handelt sich um zwei grundlegend verschiedene Effekte, wenn sie auch möglicherweise durch die gleiche Ursache hervorgerufen werden können. Deshalb müssen sie getrennt behandelt werden. Im Einzelfall kann nämlich auch eine angestrebte Beseitigung der nicht-spektralen Interferenz zur Erhöhung der Untergrundabsorption führen. Demgegenüber kann auch eine vollkommene Untergrundkorrektur keine nicht-spektrale Interferenz korrigieren.

Im Prinzip wird nicht das elementspezifische Signal in seiner Entstehung durch nicht-spektrale Interferenzen direkt beeinflusst, sondern die Veränderungen in der Größe und im zeitlichen Verlauf des Meßsignals reflektieren nur die durch die Matrixzusammensetzung bedingte andersgeartete Bildung der freien Atome im Grundzustand. Denn nur diese freien Atome können dann das elementspezifische Absorptionssignal erzeugen.

Da die Atomabsorptionsspektrometrie ein Relativverfahren ist, d.h. daß quantitative Messungen nur durch Vergleich mit Bezugslösungen ausgeführt werden können, bedingt jedes

andersgeartete Verhalten eine Störung. Sind der Mechanismus und die Wirksamkeit der Atomisierung des Elements in der Probe von denen der Bezugslösung verschieden, so bezeichnet man das als nicht-spektrale Interferenz. Bleibt diese unerkannt, so kommt es zu Fehlmessungen.

Der Ursprung der nicht-spektralen Interferenzen ist sowohl auf physikalische wie auch auf chemische Eigenschaften von Probenbestandteilen sowie deren Zusammenwirkung zurückzuführen.

Hier sollte das Faktum hervorgehoben werden, daß sich die einzelnen AAS-Techniken (z.B. FAAS, GFAAS und die Hydrid-Technik) in der Anfälligkeit gegenüber verschiedenen Arten von nicht-spektralen Interferenzen sehr unterschiedlich verhalten.

Im Rahmen der Klassifizierung der nicht-spektralen Interferenzen (45) teilt man sie ein nach dem Ort, dem Vorgang oder Zustand in dem sie auftreten:

- Transport-Interferenzen
- Interferenzen in der kondensierten Phase
- Interferenzen in der Gasphase

Als Transport-Interferenzen werden alle Prozesse bezeichnet, die die Wirksamkeit der Probenüberführung in die eigentliche Atomisierungseinrichtung beeinflussen. Da bei der elektrothermischen Atomisierung die Lösungen direkt in den Ofen dosiert werden, kommen Interferenzen solcher Art vorwiegend nur bei der Flammen-, der Hydrid- und bei der Kaltdampftechnik vor.

Der Begriff Interferenzen in der kondensierten Phase umfaßt alle Vorgänge von der Verbindungsbildung während des Verdunstens des Lösungsmittels bis zur vollständigen Verdampfung des zu bestimmenden Elements als Molekül oder Atom.

Im Falle des Graphitrohres kann das zu bestimmende Element in eine Verbindung übergehen, die sich anschließend schon

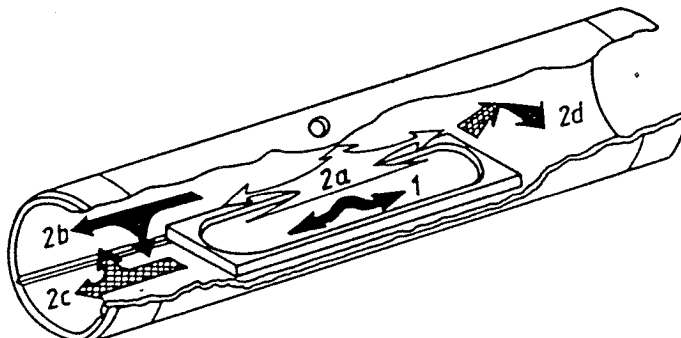
bei niedrigerer Temperatur aus der Atomisierungszelle vorzeitig verflüchtigt. Es kann jedoch auch mit einer anderen Begleitsubstanz der Probe in eine Verbindung mit höherer thermischer Stabilität übergehen, die dann nur unvollständig bei der jeweiligen Atomisierungstemperatur, die nur für die Bezugslösung optimal ist, atomisiert werden kann. Das führt natürlich auch je nach der Art der Auswertung (Peakhöhe, Peakfläche) zu Interferenzen.

Interferenzen in der Gasphase erfassen alle Prozesse, die in der Atomisierungseinrichtung die Bildung freier Atome im Grundzustand und damit die Verfügbarkeit dieser Atome für die Absorption der spezifischen Strahlung beeinflussen können.

Eine schematische Darstellung der theoretisch möglichen Vorgänge in einem Graphitrohr mit L'vov-Plattform findet sich in Abbildung 2 .

Die unter "1 - Trocknen und thermische Vorbehandlung" ausgeführten Vorgänge hat man im Rahmen der Klassifizierung der nicht-spektralen Interferenzen als "Interferenzen in der kondensierten Phase" erfasst. Die "Interferenzen in der Gasphase" findet man unter "2 - Atomisierung" .

Schematische Darstellung von Prozessen im Messzyklus bei der Graphitrohrföfen-Atomabsorptionsspektrometrie



1 - Trocknen und thermische Vorbehandlung (Veraschung)

- # Verdampfung von Wasser (Lösungsmittel)
- # Bildung von Kristallen, Verdampfung von Kristallwasser
- # thermische Zersetzung der Probe, Reaktionen mit der Gasphase
- # Schmelzen und folgende Reaktionen mit Kohlenstoff sowie der Gasphase
- # Reaktionen in der Schmelze

2 - Atomisierung (ohne interne Gasströmung)

- 2a Verdampfung von der Plattformoberfläche
 - # Beschleunigung durch Mitverdampfen mit leichter flüchtigen Substanzen
 - # Verzögerung durch schwerflüchtige Probenbestandteile
- 2b Verdampfen in der atomaren Form
 - # Abnahme durch Diffusion und Vertreibung aus dem Rohr
 - # Abnahme durch Gasreaktionen und Deposition an kälteren Rohrwänden
- 2c Verdampfen in Molekülform
 - # Abnahme durch Diffusion und Vertreibung aus dem Rohr
 - # Deposition an kälteren Rohrwänden
- 2d Sekundäre Produktion freier Atome an der Rohrwand
 - # Dissoziation von Dimeren , Kohlenstoffreduktion von Metalloxiden

3 - Ausheizphase

- # Deponierte Probenreste auf der Plattform sowie im Rohr werden bei erhöhter Temperatur und interner Gasströmung ausgespült

Abbildung 2

Wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist, beteiligt sich der Graphit in direkter Wechselwirkung mit der Probe in erheblichem Ausmaß an allen Reaktionen im Graphitrohratomisator. Da Graphit besonders bei hohen Temperaturen stark reduzierend wirken kann, ist die Beschaffenheit der Plattformoberfläche und der inneren Oberfläche des Graphitrohres für die Atomisierungsmechanismen und das Ausmaß der nicht-spektralen Interferenzen von entscheidender Bedeutung (46 - 49).

Da sich der Graphit in allgemeinem an der Reduktion des Metalloxids beteiligen kann, ist schon die Verteilung und das Trocknen der eingegebenen Meßlösung für späteren guten Kontakt mit der Graphitoberfläche von Bedeutung.

In der Flamme sind die Verbrennungsprodukte immer in großem Überschuß vorhanden. Daher werden die Partialdrucke durch Probenbestandteile nur unwesentlich verändert.

Demgegenüber besitzt die Inertgasatmosphäre in dem bedeutend kleineren Graphitrohrföfen keine solche Pufferwirkung. Hier wird die Atmosphäre überwiegend direkt von den verdampften Probenbestandteilen bestimmt, bzw. von den Species, die durch Reaktionen mit dem glühenden Graphit entstehen. Dadurch kann ihre Wirkung zusätzlich wegen des zeitlich längeren Verbleibs im Graphitrohrföfen viel stärker sein als in einer Flamme.

Leider zeigte sich, daß das Prinzip von MASSMANN (28), nach dem die kommerziellen Graphitrohrföfen meist gebaut wurden, keineswegs optimal war.

So treten Temperaturdifferenzen von bis 1000° C zwischen der Mitte und den Enden des Graphitrohres auf (50, 51), so daß unter Umständen die bereits gebildeten Atome an den kühleren Enden wieder kondensieren (52).

Aber noch wesentlich wichtiger ist das zeitabhängige Temperaturverhalten des Graphitrohratomisators - vgl. Abbildung 3 .

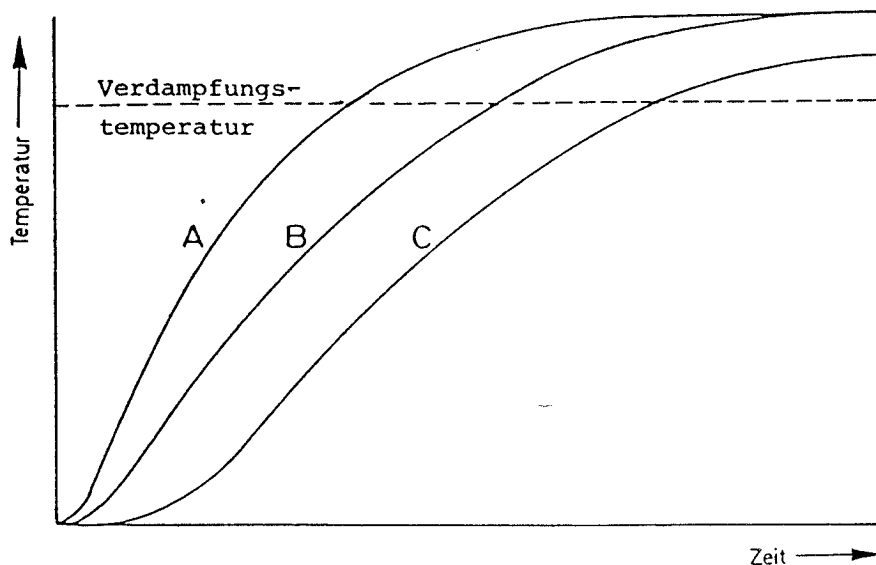


Abbildung 3: Aufheizkurven für Graphitrohratomisator
A - Rohrwand, B - Gasphase,
C - L'vov-Plattform, (nach 38)

Verdampft die Probe von der Rohroberfläche, so tritt sie zwangsweise in eine kühlere Gasphase ein, ehe die Aufheizung der Graphitrohrwandung und der inneren Atmosphäre beendet ist.

Die Verdampfung von der L'vov-Plattform zeigt demgegenüber eine deutliche Veränderung. In diesem Fall verdampft die Probe wegen der verzögerten Aufheizung der Plattform später, und zwar in eine Atmosphäre mit nominal höherer Temperatur, deren Aufheizung schon fast abgeschlossen ist. Daher wird dies als " Graphitrohr im thermischen Gleichgewicht " - STPF (19) bezeichnet.

Daß eine Verdampfung der Probe in eine Umgebung, die ihre Temperatur nicht mehr ändert, signifikant weniger Gasphasen-Interferenzen aufweist, wurde von anderen Arbeitsgruppen mit völlig anderen Atomisatoren bestätigt (53 - 57).

Bei solchen Atomisatoren wurde das Trocknen, die thermische Vorbehandlung und die Verdampfung der Probe von der

eigentlichen Atomisierung exakt räumlich getrennt. Die Atomisierungszelle und die Verdampfungszelle (z.B. Tiegel) wurden getrennt aufgeheizt. Die Probe verdampfte in eine Umgebung mit konstanter und genau kontrollierbarer Temperatur.

Wird bei den herkömmlichen AAS-Geräten für die Beseitigung der Untergrundabsorption mit dem apparativen Korrekturverfahren ein sehr nützliches Hilfsmittel geboten, so gehört die Erkennung und die notwendige Beseitigung oder Begrenzung der nicht-spektralen Interferenzen ausschließlich zu den Aufgaben des Analytikers. Die bei konstanter Temperatur arbeitenden elektrothermischen Atomisatoren sind zur Zeit noch im experimentellen Stadium.

Generell bestehen folgende Möglichkeiten zum Ausgleich bzw. der Eliminierung nicht-spektraler Interferenzen:

- Angleichung von Proben- und Bezugslösung in ihrer Zusammensetzung
- Verwendung von Materialien mit gleicher oder sich gleichartig verhaltender Matrix, mit bekanntem oder möglichst gut zertifiziertem Gehalt des zu bestimmenden Elements als Standard
- Einsatz des Additionsverfahrens
- Extraktion des zu bestimmenden Elements
- Einsatz der Matrix-Modifikation
- Einsatz des STPF-Konzepts

Die durch die Zusammensetzung der Probe verursachten Effekte können beim Einsatz der ersten drei Verfahren weder beseitigt noch begrenzt werden. Solche Verfahren ermöglichen eben nur das Umgehen der Störungen. Wird aber z.B. die von den Begleitsubstanzen bedingte Signalunterdrückung zu groß, so verlaufen Bezugs- bzw. Additionskurven zu flach, so daß ein sinnvolles Messen nicht mehr möglich ist. Außerdem führt der damit verbundene Empfindlichkeitsverlust zu einer erheblichen Verschlechterung der Nachweisstärke des Verfahrens.

Eine Angleichung von Proben- und Bezugslösungen ist in der Praxis meist nicht realisierbar. Es bedingt die Kenntnis der exakten Probenzusammensetzung und den Einsatz hochreiner Reagenzien, und bedeutet nicht zuletzt einen erheblichen Zeitaufwand. Schließlich verbietet sich dieses Verfahren bei verschiedenartigen Proben von selbst.

Die Verwendung von Referenzmaterialien mit bekanntem Elementgehalt ist stets günstig, doch durch das mäßige Angebot an zertifizierten Referenzmaterialien und bisweilen auch aus Kostengründen sehr begrenzt.

Mit dem Additionsverfahren lassen sich praktisch alle nicht-spektralen Interferenzen umgehen, soweit dies durch eine geringere Nachweisstärke nicht verhindert wird. Zu jeder Probe werden Bezugslösungen zugemischt, und eine für jede Probe individuelle Bezugskurve aufgestellt. Es erfordert einen erhöhten aber noch angemessenen Zeitaufwand, kann jedoch zu schlechter Präzision führen.

Die Extraktion des zu bestimmenden Elements vor der eigentlichen Messung, kann theoretisch die durch die Matrix bedingten Störeinflüsse komplett beseitigen. Doch wegen der Gefährdung durch sekundäre Kontamination sowie durch mögliche Elementverluste (nicht vollständige Extraktion), dem Bedarf an hochreinen Reagenzien und dem zusätzlichen Zeitaufwand lohnt sich der Einsatz dieser Methodik in der Spurenelement-Analytik nur in seltenen Fällen.

Der Einsatz einer geeigneten Matrix-Modifikation bietet dagegen dem Analytiker die Möglichkeit der Minderung oder sogar der Beseitigung der unspezifischen Absorption und der Matrix-Effekte. EDIGER (58) zeigte als erster, daß man durch Zugabe eines großen Überschusses einer Substanz, deren Wirkung auf das zu bestimmende Element sowie auf die Begleitsubstanzen gut bekannt sein sollte, auch für die GFAAS eine sog. Matrix-Modifikation erzielen kann.

Im Idealfall sollte die Matrix-Modifikation bewirken, daß sich die Flüchtigkeit der Begleitsubstanzen und

demgegenüber die thermische Stabilität des zu bestimmenden Elements erhöht, wodurch eine komplette Abtrennung der Matrixbestandteile während der thermischen Vorbehandlung bei höheren Temperaturen ohne Verlust des gesuchten Elements erfolgen kann.

Zudem verringert sich der Sprung zwischen Vorbehandlungs- und Atomisierungstemperatur, was zur raschen Einstellung des thermischen Gleichgewichts im Graphitrohr führen kann.

Weiter wirkt ein solcher Überschuß, ähnlich wie die Flamme, als Puffer in der Gasphase im Graphitrohratomisator, so daß sich die Bildung von Atomen im Grundzustand besser kontrollieren läßt.

Als Matrix-Modifizier lassen sich neben den üblicherweise benutzten verschiedenen anorganischen Salzen (19, 58, 59), organischen Verbindungen (60) und Metallen (61, 62) auch Gase wie z.B. Sauerstoff (63-65) oder Wasserstoff (66-68) verwenden, wenn sie entweder statt des Inertgases oder diesem zugemischt in das Innere des Graphitrohres eingeführt werden.

Leider ist nicht immer eine ideale Matrix-Modifikation möglich. Wenn man jedoch bei Anwendung der Matrix-Modifikation die Matrix durch thermisches Vorbehandeln nur unvollständig abtrennen kann, so verfügt man als weitere Möglichkeit noch über das Eichzusatzverfahren, um das interessierende Element bestimmen zu können.

Das STPF - Konzept vereinigt die schon beschriebenen und empfohlenen Maßnahmen, und gleichzeitig erweitert sie diese, so daß häufig eine störungsfreie Bestimmung bei realen Proben durchgeführt werden kann. Dabei ist es zunächst wichtig die negativen Eigenschaften des MASSMANN-Ofens zu eliminieren.

Zu diesem Zweck empfiehlt sich:

- konsequenter Einsatz der L'vov-Plattform
- sehr schnelle Aufheizrate für das Rohr während der Atomisierung ($2000 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$)

- Einsatz geeigneter Matrix-Modifikation
- Atomisierung ohne interne Gasströmung

Dazu noch für die sinnvolle Signal- und Datenauswertung:

- sichere und zuverlässige Untergrundkorrektur, z.B. durch den Einsatz des Zeeman-Effekts
- Datenauswertung mit Hilfe des integrierten Signals (Peakfläche)

Da ein universeller Modifier weder für alle Elemente noch für alle Matrixarten auch theoretisch nicht existiert, hat eine sorgfältige und grundlegende Behandlung der matrixbedingten Störungen ihre Berechtigung.

2.2. Atomabsorptionsspektrometer

Für die Messungen stand ein Atomabsorptionsspektrometer der Fa. Perkin-Elmer vom Typ 5000 mit Graphitrohratomisator HGA-500 Zeeman zur Verfügung. Dieses System erlaubt Analysen mit der Graphitrohrtechnik und simultaner Zweistrahl- Untergrundkorrektur unter Nutzung des Zeeman-Effekts.

Für eine vollautomatische Probeneingabe wurde ein mikrocomputer-gesteuerter Probenautomat vom Typ AS-40 (Perkin-Elmer) eingesetzt. Der AS-40 bietet eine automatische Zugabe des Matrix-Modifiers in das Graphitrohr. Weiter ermöglicht er die Durchführung des Eichzusatzverfahrens unter direkter Addition der Standardlösungen zu den Proben im Graphitrohr.

Ein solcher Automat vermeidet nicht nur manuelles Pipettieren. Die automatische Probendosierung verbessert gegenüber der Handdosierung in ganz erheblichem Maße die Reproduzierbarkeit der Probeneingabe und damit die Ablage des Tropfens auf der Graphitoberfläche, und damit auch die Reproduzierbarkeit von Wiederholungsmessungen (69). Zusätzlich vermindert sich dabei noch die Kontaminationsgefahr durch Einschleppung von den an der Dosieröffnung des Graphitrohres hängenden Teilchen mit der Pipettenspitze.

2.2.1. Generelles über die Zeeman-Korrektur

Die Aufspaltung von Spektrallinien im Magnetfeld wurde Ende des 19. Jahrhundert von dem holländischen Physiker Pieter Zeeman entdeckt. Für die Korrektur in der AAS wurde der Zeeman-Effekt erstmal 1969 vorgeschlagen (70).

Je nach Anordnung des Magneten und dem Charakter des Magnetfeldes unterscheidet man verschiedene Varianten des Zeeman-Effekts. Der beim Zeeman/5000-System gewählte apparative Aufbau ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

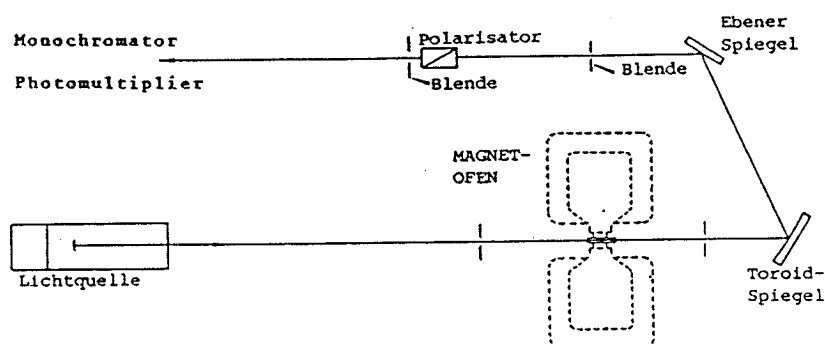


Abbildung 4: Strahlengang Zeeman/5000-System (schematisch)

Die durch Anordnung des Magnetfeldes im rechten Winkel zur Strahlrichtung an der Atomisierungszelle erzeugte Aufspaltung der Energieniveaus (Terme) der Atome bezeichnet man als indirekten transversalen Zeeman-Effekt. Im einfachsten Fall (sog. normale Aufspaltung) spalten die Terme in drei Komponenten auf (Abbildung 5).

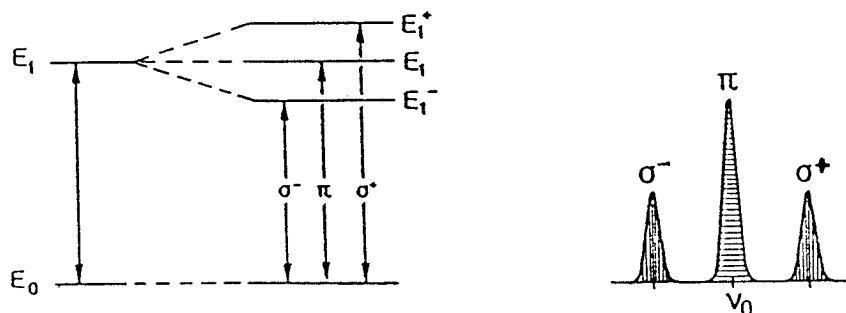


Abbildung 5 : Aufspaltung der Linie

Das an der Atomisierungszelle transversal angelegte Magnetfeld ist ein mit Netzfrequenz (50 Hz) moduliertes Wechselfeld. Durch die Einwirkung des Magnetfeldes verändern die Atome im Grundzustand ihre Absorptionsbereitschaft. Sie absorbieren aus der von der Strahlenquelle emittierten Resonanzlinie der Wellenlänge λ_0 nur den parallel zum Magnetfeld polarisierten Anteil. Dieser Anteil wird durch einen im Strahlengang feststehenden Rochon-Polarisator aus der Strahlung I_0 der Strahlungsquelle ständig ausgesondert.

In der Phase "Magnetfeld ein" wird daher nur die Untergrundabsorption gemessen, in der Phase "Magnetfeld aus" dagegen die gesamte Absorption.

Die Vorteile dieses Systems sind:

- optimales Zweistrahlsystem
- Untergrundkorrektur exakt auf der Resonanzwellenlänge
- Korrektur auch feinstrukturierter Untergrundabsorption bis Extinktion $A = 2.0$
- Linearität und Empfindlichkeit ähnlich der bewährten Untergrundkorrektur mit Kontinuumstrahler
- beste Nachweisstärke

Das elektronische Auswertesystem bildet die Differenz aus den Meßsignalen bei "Magnetfeld ein" und "Magnetfeld aus" und ermittelt das untergrundkorrigierte Absorptionssignal des zu bestimmenden Elements. Dies geschieht in sehr rascher Reihenfolge (50-mal pro Sekunde), was die Erhaltung hochaufgelöster Extinktionssignale garantiert. Die Emissionslinie der Lichtquelle wird daher mit einer Frequenz von 100 Hz elektronisch gepulst.

2.2.2. Generelles über die Signalverarbeitung

Bei der Graphitrohrtechnik, wie bei jeder Technik mit diskreter Probeneingabe, entstehen Signale mit zeitabhängigem Extinktionsverlauf, die sich sehr rasch verändern.

Diese Signale, sowie die Untergrundabsorption während des gesamten Temperaturprogramms, sollten möglichst verzerrungsfrei und hochaufgelöst angezeigt und registriert werden können. Denn nur so lassen sich Zeiten und Temperaturen für eine bestimmte Analyse richtig optimieren. Weiter sind dadurch Informationen für die Untersuchung von Interferenzen und Atomisierungsmechanismen zu erhalten.

Daher wurde die Datenstation 3600 (Perkin-Elmer) als die ideale Ergänzung des Meßplatzes zur Auswertung und Registrierung der analytischen Daten an das Zeeman/5000-System angeschlossen. Die Datenstation verfügt über einen Bildschirm und ermöglicht die Speicherung der analytischen Daten und deren Ausgabe an einen Drucker oder X,Y-Plotter. Die anfangs für die Signalverarbeitung vom Hersteller gelieferten Programme (HGA-PETOS), ermöglichten aber keine simultane Aufnahme des elementspezifischen Signals und des Untergrunds. Man konnte entweder das analytische Signal oder den Untergrund und das analytische Signal (unkorrigiertes Signal) registrieren. Dies entsprach nicht den Anforderungen. Erst das als Sonderausstattung erhältliche geänderte Programm (HGA-GAUDA) ermöglichte die simultane Signal-Untergrund-Aufnahme.

2.2.3. Graphitrohratomisator

Der HGA-500 Zeeman Graphitrohratomisator besteht aus der programmierbaren, mikrocomputer-gesteuerten Versorgungs- und Steuereinheit und aus dem nach dem MASSMANN-Prinzip konstruierten Graphitrohrföfen.

Die Regeleinheit erfüllt zwei grundlegende Aufgaben:

- versorgt den Ofen mit Gas (Abb. 6)
- regelt die Temperatur im Ofen nach dem vorgewählten Schema einzeln für jede von 9 möglichen Stufen eines Temperaturprogramms

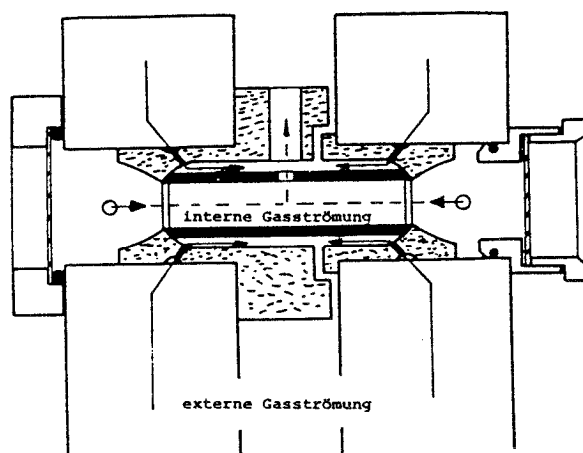


Abbildung 6: Gasströmung im Graphitrohrfurn HGA - 500

- die externe Gasströmung fest auf 900 ml/min (2 x 450) eingestellt
- die interne Gasströmung zwischen 0-300 ml/min (2 x 150) wählbar
- in jeder Programmstufe für interne sowie externe Gasströmung eine andere Gasart wählbar

2.2.3.1. Temperaturmessung im Graphitrohrfurn

Die Temperatur des Graphitrohres kann kontinuierlich bis maximal 3000 °C für jede Programmstufe unter der Vorgabe einer Temperatur gewählt werden. Die Aufheizrate ($K \cdot s^{-1}$) und die Länge der Isothermphase werden durch die Zeiteingabe (sec) einprogrammiert.

Mit der bereits an anderer Stelle erwähnten Temperaturmessung (siehe 1.2.) war nicht die Ermittlung der Gleichgewichtstemperatur im Graphitrohr beabsichtigt, sondern nur eine genaue und schnelle Meßwerterfassung der Temperaturveränderungen während des Atomisierungsschrittes.

Die Wahl der Meßmethode wurde durch folgende Rahmenbedingungen gegeben:

- sehr rascher Temperaturanstieg
- kleiner Durchmesser der Dosieröffnung des Graphitrohres (1.9 mm)

Die konventionellen Methoden der klassischen Thermometrie erfordern stets einen guten Kontakt zwischen Meßwertaufnehmer und Meßobjekt.

Dies ist im Inneren des kleinen Graphitrohres (siehe 2.2.3.4.) schwer zu erreichen. Weiter erfüllen die längeren Ansprechzeiten und der begrenzte Temperaturbereich ($t_{max} < 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) solcher Temperatursensoren nicht die Voraussetzung zur Erfassung der im Atomisator ablaufenden dynamischen Prozesse.

Als vielversprechende Methode bleibt die berührungslose Temperaturmessung mit Strahlungsthermometern, die schon öfters für das Studium des Temperaturverhaltens in der GFAAS eingesetzt wurde (71 - 73).

2.2.3.2. Durchführung der Temperaturmessungen

Für solche Messungen sei jedoch angemerkt, daß eine Temperaturbestimmung mit Strahlungspyrometern nur dann genau ist, wenn der Emissionsgrad des zu messenden Gegenstands bekannt ist.

Der spektrale Emissionsgrad eines beliebigen Strahlers $\epsilon(\lambda)$ ist eine Funktion der Wellenlänge und der Temperatur. Er ist nicht nur vom Werkstoff des Meßobjektes sondern weitgehend auch von seiner Oberflächenbeschaffenheit wie Rauigkeit und Oxidationszustand abhängig.

Ein 2-Farben Quotientenpyrometer CHOPPER-Q2-PYROMETER 500 (Fa. Günther Schmidt, Hamburg) stand für diese Aufgabe zur Verfügung.

Technische Daten:

Temperaturbereich:	ca. 900 bis 3 100 °C
Einstellzeit (98% des Bereiches)	ca. 250 ms
Interferenzfilter:	500 und 580 nm, HW 20 nm
Unpräzision der Ausgangsspannung	< 1.0 %
Das kleinste Meßobjekt:	Durchmesser 1.5 mm

Das eingesezte Verhältnispyrometer gestattet die Temperatur unabhängig vom Emissionsgrad zu bestimmen. Dies aber nur unter der Voraussetzung, daß das zu messende Objekt sich als "grauer Strahler" verhält, d.h. daß bei beiden Wellenlängen λ_1 und λ_2 , in denen die Strahlung gemessen wird, der Emissionsgrad näherungsweise von der jeweiligen Wellenlänge unabhängig sein muß, d.h. daß $\epsilon(\lambda_1) \approx \epsilon(\lambda_2)$. Da sich der Graphit nicht immer als grauer Strahler verhalten sollte (74), erfolgte die Kontrolle mit einem geeichten Glühfadenpyrometer, um eine Korrektur zu ermöglichen.

Zur Aufnahme der Temperatur diente ein geeichter Flachsreiber. Kontrollaufnahmen mittels Transient-Recorder (mit kurzem Abtastintervall von 20 μ s) haben die Anwendung eines solchen Schreibers als voll ausreichend bestätigt.

Vergleichsmessungen mit einem anderen Meßsystem, nämlich einem Infrarotpyrometer (71) mit einer Einstellzeit von nur 30 ms und einem Meßfelddurchmesser von nur 0.58 mm, konnten die Richtigkeit der Temperaturmessungen trotz der längeren Einstellzeit und der schlechteren optischen Auflösung bestätigen.

Als Nachteil des im sichtbaren Spektralbereich arbeitenden Pyrometers mußte ein nach unten begrenzter Temperaturbereich akzeptiert werden. Daher wurde die Temperaturkontrolle in den Vorbehandlungsschritten mit einem NiCr-Ni Thermoelement (bis 1100 °C) durchgeführt.

2.2.3.3. Temperatursteuerung des Graphitrohrforns

Bei dem HGA-500 Graphitrohratomisator erfolgt eine spannungsbezogene Ansteuerung der vorgewählten Temperatur. Für jede Temperatur ist eine Effektivwert-Spannung einprogrammiert.

Eine sog. "superschnelle" Aufheizrate kann für Atomisierungen zwischen 800 und 3000 °C erfolgen. Dabei wird das Erreichen der vorgewählten Atomisierungstemperatur durch einen für die jeweilige Temperatur vorher justierten optischen Sensor überwacht, weil die anfangs maximale Leistung auf die für die vorgesehene Temperatur benötigte Effektivwert-Spannung heruntergeschaltet werden muß (Abbildung 7).

Wie zu erkennen ist, zeigte der Temperaturanstieg eine deutliche Abhängigkeit von den Temperaturdifferenzen zwischen der Vorbehandlungs- und der Atomisierungsphase. Zur Erniedrigung der maximalen Heizleistung kam es stets zum gleichen Zeitpunkt, nach ca. 700 ms. Die dabei erreichten Temperaturen und die berechneten Aufheizraten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

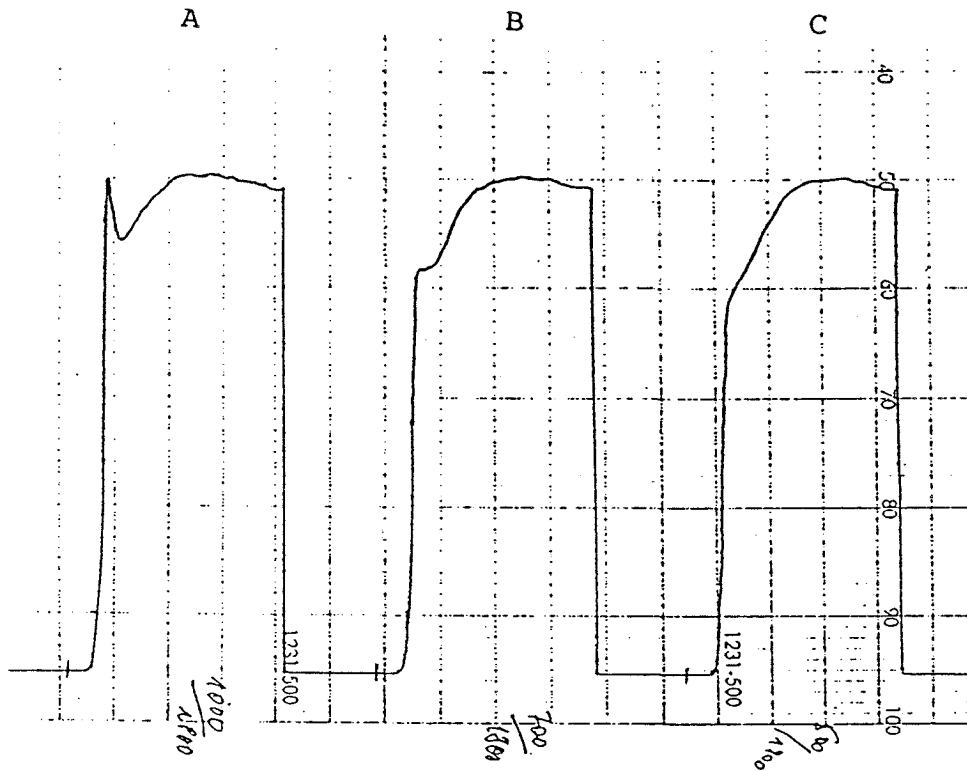


Abbildung 7 : Superschnelle Aufheizrate

Atomisierungstemperatur: t_a - 1 800 °C

Vorbehandlungstemperatur t_p : A - 1 000 °C

B - 700 °C

C - 500 °C

Tabelle 1 : Abhängigkeit der Aufheizrate von der Vorbehandlungstemperatur

	t_1 (°C)	t_2 (K)	t_3 (K)	R_t (K . s ⁻¹)
A	1 800	-----	800	1 120
B	1 560	240	1 100	1 200
C	1 360	440	1 300	1 360

t_1 - Temperatur beim Umschalten

t_2 - Differenz $t_a - t_1$

t_3 - Differenz $t_a - t_p$

R_t - Heizrate

Die für den Einsatz des STPF-Konzepts verlangte Heizrate von 2 000 K . s⁻¹ (siehe 2.1.2.2.) wird bei dem HGA-500 Graphitrohratomisator auch durch die "superschnelle" Aufheizrate nicht erreicht. Sie ist der Erfahrung nach auch stark von dem aktuellen Zustand des Rohres, der Graphitkonen und von der Justage der Silizium-Photodiode abhängig. Auch gerätespezifische Unterschiede können vorkommen.

Die Differenz zwischen der Vorbehandlungs- und der Atomisierungstemperatur in einem Atomisierungsprogramm sollte jedoch nicht 1 000 K übersteigen.

Es wurde diskutiert, ob man durch eine andere direkte nicht spannungsbezogene Temperatursteuerung ein verbessertes Aufheizverhalten bekommen könnte.

Herber et al. (75) entwickelten z.B. eine Temperatursteuerung mit einer pyrometrischen Rückkopplung. Die von einem Infrarotpyrometer aufgenommene aktuelle Temperatur des Rohres dient hier als Eingangsinformation für die Steuerung der Temperatur des Graphitrohratomisators.

In direkter Zusammenarbeit mit dem Coronal Laboratorium der Universität Amsterdam wurde ein solches Steuergerät (75) für die HGA-500 gebaut.

Diese Temperatursteuerung mit Hilfe des Infrarotpyrometers konnte auch während der Vorbehandlungsphase angewandt werden. Der daraus für die Vorbehandlung und für die Atomisierung resultierende Vorteil war nicht eine raschere Temperatureinstellung, sondern eine präzisere und sehr gut reproduzierbare Ansteuerung und Erhaltung der benötigten Temperaturen. Die prinzipbedingte Trägheit des Atomisators blieb jedoch unverändert (Abbildung 8).

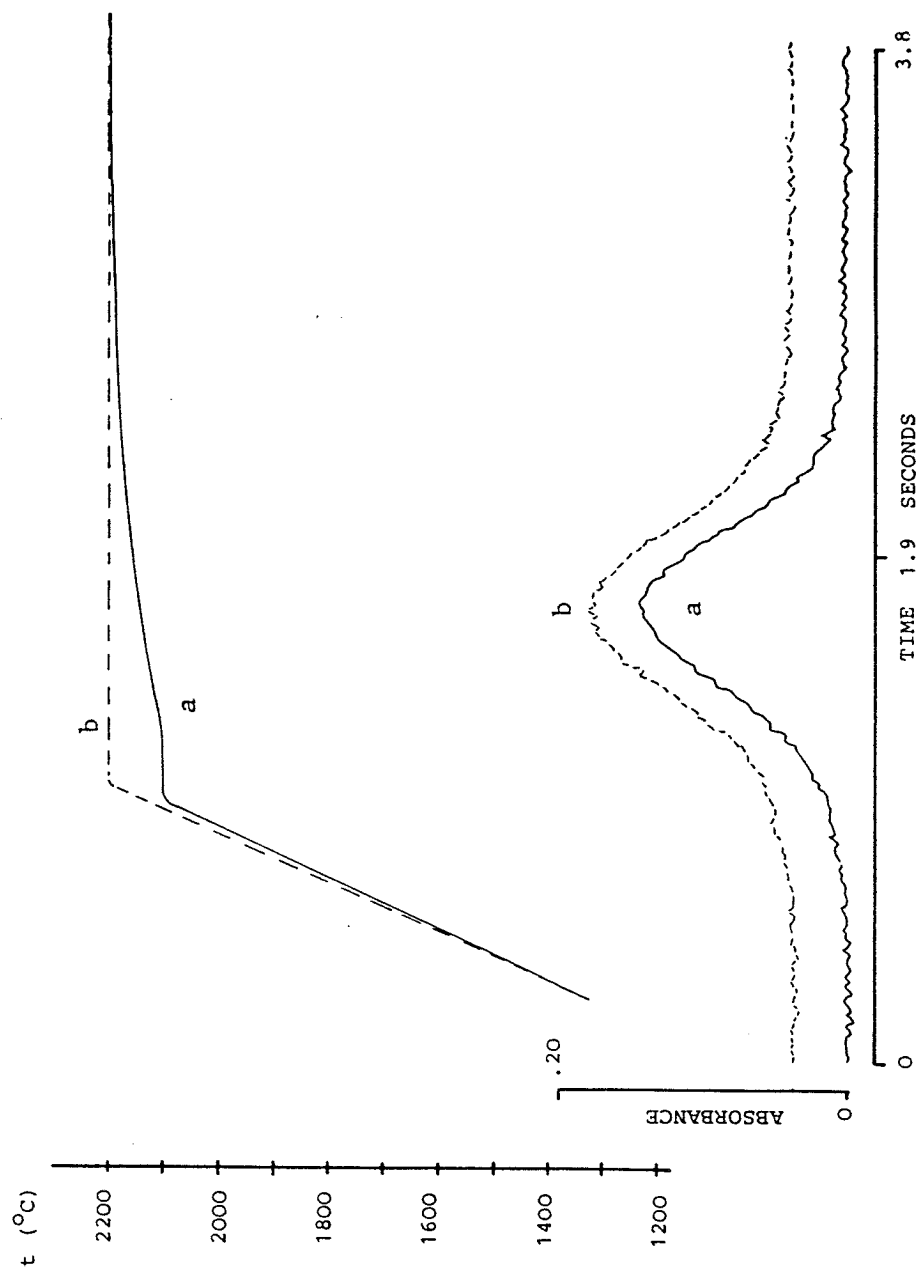


Abbildung 8 : 0.5 ng Blei mit Pd-Modifizier
a) HGA-500 Z, "superschnelle" Aufheizung
b) HGA-500 Z mit Pyrometersteuerung

2.2.3.4. Graphitrohr und L'vov-Plattform

In der Atomabsorptionsspektrometrie mit der Graphitrohratomisation wird die Probe (meist eine Probenlösung) entweder direkt an die innere Wand des Graphitrohres (A), oder auf die L'vov-Plattform (B) die im Graphitrohr befestigt ist (C), dosiert (Abbildung 9).

Vom Hersteller (Perkin-Elmer) sind die Graphitrohre in zwei verschiedenen Versionen erhältlich:

- a) unbeschichtetes Rohr (Elektrographit)
- b) pyrolytisch beschichtetes Rohr

Die Länge des Rohres beträgt 28.0 mm, der innere Durchmesser 6.2 mm, der äußere 8.0 mm.

Die L'vov-Plattform wird ausschließlich aus Pyrokohlenstoff gefertigt, der eine hohe Anisotropie aufweist und daher praktisch keine Wärmeleitung senkrecht zur Schichtebene zuläßt. Das Fassungsvermögen dieser Plattform beträgt ca 50 µl Probenlösung bei einmaliger Dosierung.

Für das Studium von Gasphase-Reaktionen wurde eine spezielle Anfertigung der L'vov-Plattform benutzt (Abbildung 10).

Die L'vov-Plattform mit zwei getrennten Vertiefungen (76) ermöglicht eine separate Dosierung des zu bestimmenden Elements und der Störsubstanz.

Die Plattform ist aus dem gleichen Material hergestellt und hat die gleichen Maße, d.h. sie ist 15.0 mm lang, 4.0 mm breit und 1.0 mm dick, wie die konventionelle L'vov-Plattform.

Sie wird in das normale Graphitrohr eingesetzt, bei dem nur die Dosieröffnung vergrößert wird, so daß eine manuelle Dosierung in beide Vertiefungen gut möglich ist.

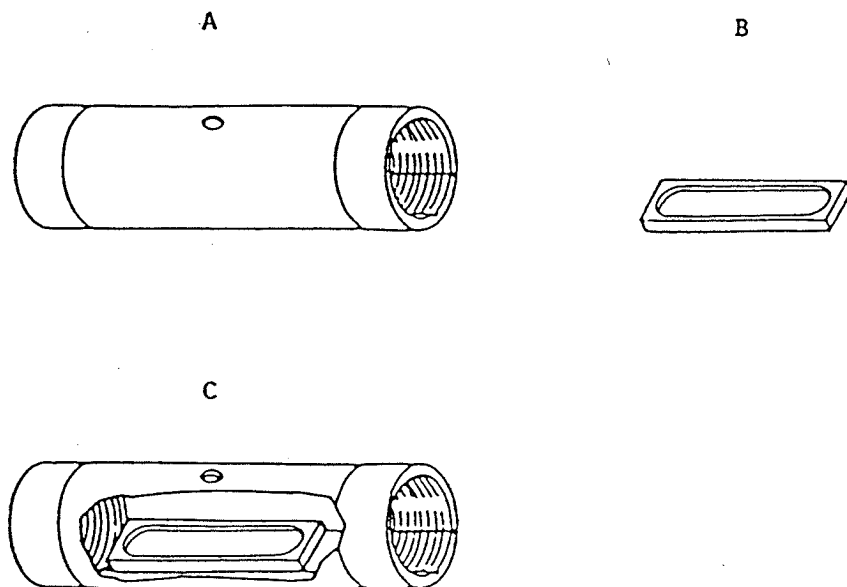


Abbildung 9 : A - Rohr für die L'vov-Plattform
 B - L'vov-Plattform
 C - Rohr mit eingesetzter L'vov-Plattform

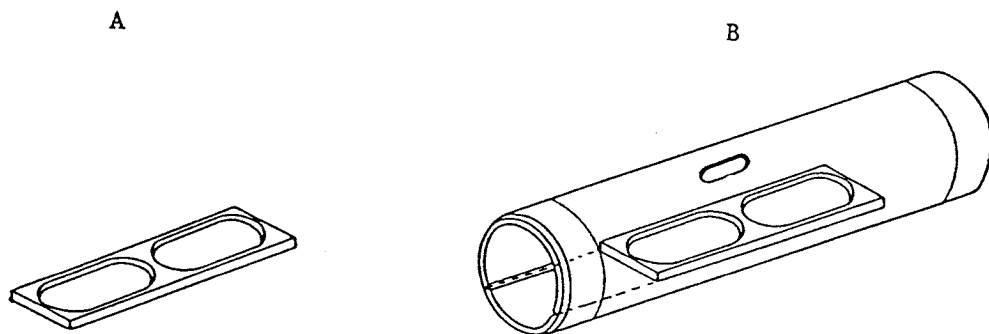


Abbildung 10 : A - L'vov-Plattform mit zwei getrennten
 Vertiefungen (Ringsdörff-Werke GmbH)
 B - Doppelplattform in einem Graphitrohr
 (Perkin-Elmer)

2.3. Herkunft und Charakterisierung der Proben

Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben stammten aus der Umweltprobenbank der Kernforschungsanlage Jülich GmbH (77). Die Probennahme, Probenvorbereitung und Homogenisierung wurden nach der in der Pilotphase des Projekts ausgearbeiteten Methodik durchgeführt.

Die Matrixzusammensetzung der Braunalgen (*Fucus vesiculosus*) verursachte erhebliche Störungen bei der Bestimmung von Blei mit Graphitrohrfen-AAS. Eine "Sammelprobe" von fünf Einzelprobennahmen im Jahre 1983 (ca. 1 500 g gefriergetrocknetes Material) wurde mit Hilfe verschiedener analytischer Methoden auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Die mit der Neutronenaktivierungsanalyse (78) erhaltenen Metallgehalte in Braunalgen 83 und Pappelblättern sind in der Abbildung 11 graphisch dargestellt.

Zu einem näheren Vergleich wurden noch Gras und Fichtennadeln auf einige Hauptelemente untersucht. Diese Daten sind zusammen mit Untersuchungsergebnissen für die Braunalgenprobe 83 in Tabelle 2 aufgeführt.

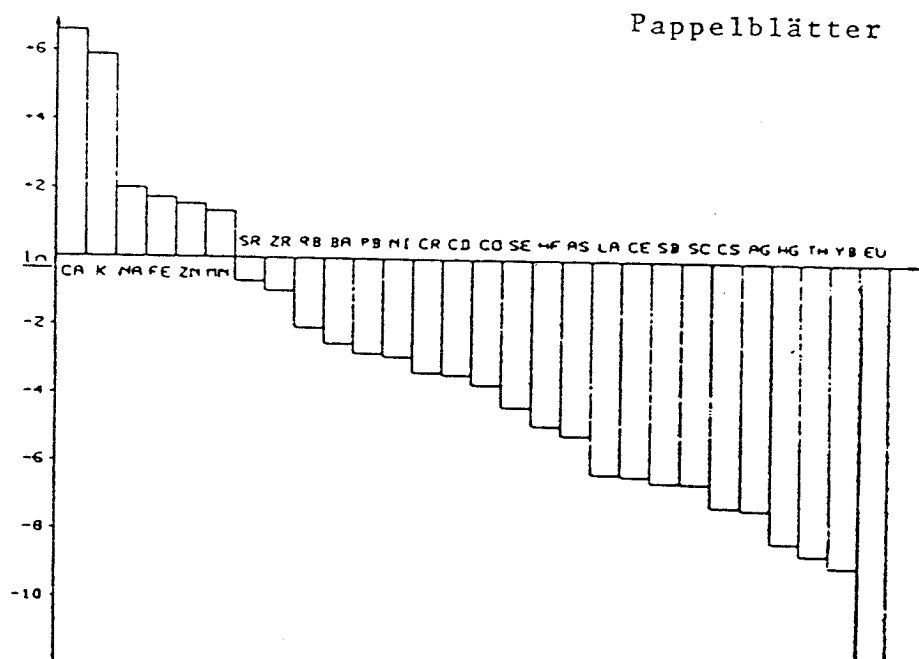
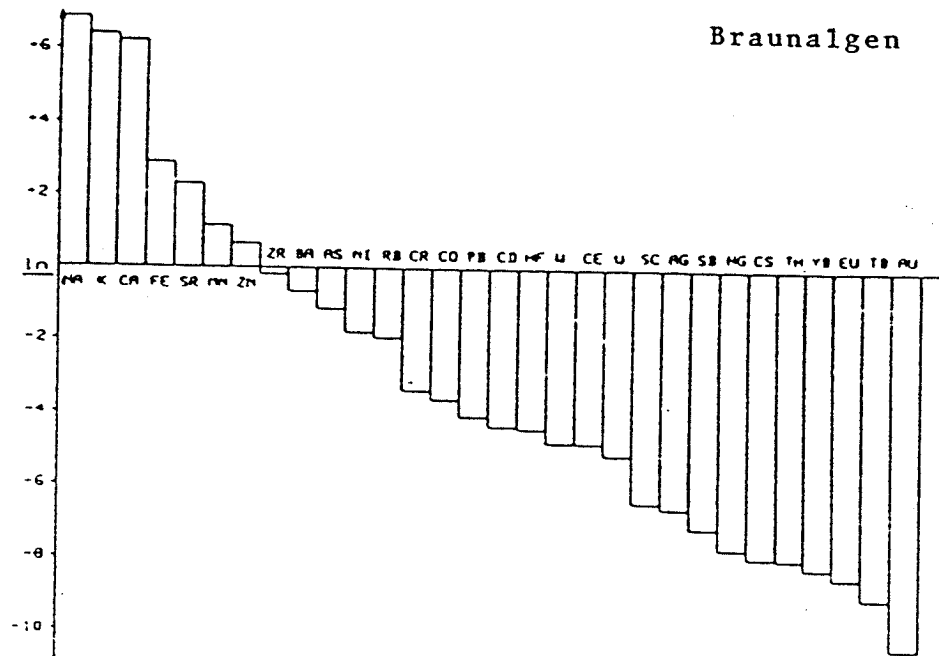


Abbildung 11 : Metall-Fingerprints als molale Verteilung in Probenmaterialien (nach 78)

Tabelle 2 : Braunalgen 83, Gras und Fichtennadeln

(einige Elementgehalte)

Element	(g/kg) A	(g/kg) B	(g/kg) C
Kohlenstoff	346.0 $\pm$ 1.9	429.7 $\pm$ 2.3	***
Wasserstoff	***	62.4 $\pm$ 0.07	***
Natrium	30.8 $\pm$ 5.8	0.37 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.01
Stickstoff	30.6 $\pm$ 1.2	***	***
Chlor	29.0 $\pm$ 1.6	14.6 $\pm$ 0.6	1.0 $\pm$ 0.05
Kalium	26.9 $\pm$ 2.3	***	***
Schwefel	23.8 $\pm$ 1.1	3.1 $\pm$ 0.02	1.7 $\pm$ 0.02
Calcium	13.2 $\pm$ 1.3	7.3 $\pm$ 0.36	***
Silizium	12.2 $\pm$ 0.61	1.1 $\pm$ 0.06	5.0 $\pm$ 0.2
Magnesium	7.9 $\pm$ 0.51	2.7 $\pm$ 0.14	1.0 $\pm$ 0.07
Phosphor	3.2 $\pm$ 0.12	5.7 $\pm$ 0.17	***
Eisen	0.4 $\pm$ 0.04	0.2 $\pm$ 0.08	1.0 $\pm$ 0.11

A - Algenprobe 83

B - Grasprobe

C - Fichtennadeln

Schon auf den ersten Blick unterscheiden sich Braunalgen deutlich von Gras und Fichtennadeln durch den vergleichsweise sehr hohen Schwefelgehalt. Betrachtet man die Kohlenstoffbilanz, so ist der anorganische Anteil bei Algen höher.

Bei näherer Betrachtung von Braunalgen und Pappelblättern fällt der hohe Anteil an Natrium auf. Dies kann auch im direkten Vergleich mit Gras und Fichtennadeln verdeutlicht werden. Da die Braunalgen im Vergleich zu Pappelblättern einen um ca Faktor 10 niedrigeren Gehalt an Blei aufweisen, kann man infolgedessen ein entsprechendes Verhältnis Natrium/Blei und Schwefel/Blei in der Probenlösung erwarten.

2.3.1. Vorbereitung der Proben für die GFAAS-Messungen

Für die Überführung der Proben in Lösung wurde der HNO_3 -Druckaufschluß angewandt (79).

Bis 400 mg des Probenmaterials (Trockengewicht) konnten unter Zugabe von 1.0 ml destilliertem Wasser und 3.0 ml HNO_3 Suprapur (Merck, 65 % - nochmals destilliert) in das PTFE-Gefäß (nominales Volumen 33 ml) eingewogen werden. Neun solcher PTFE-Gefäße mit PTFE-Deckel sind in einem Aluminiumblock untergebracht, die Aufschlußtemperatur beträgt 160 °C.

Bei Algenproben weist der HNO_3 -Druckaufschluß einen geringen Rückstand auf, was durch den Siliziumgehalt in Algen zu erklären ist. Weil nach Zusatz von Flußsäure beim Druckaufschluß keine nennenswert höheren Gehalte an den untersuchten Elementen gefunden wurden, wurde davon ausgegangen, daß es zu keiner signifikanten Adsorption der zu bestimmenden Elemente am Rückstand kommt.

3. EXPERIMENTELLES, DATEN UND INTERPRETATION

3.1. Absorptionssignal in der GFAAS

Die insgesamt pro Zeit- und Volumeneinheit absorbierte Energie E_{abw} ist proportional der Anzahl N freier Atome im Grundzustand pro Volumeneinheit, der Strahlungsenergie $h \cdot \nu_{jk}$ und der Bestrahlungsstärke S_ν der Resonanzfrequenz

$$E_{abw} = N \cdot B_{jk} \cdot S_\nu \cdot h \nu_{jk} \quad < 3.1 >$$

Der Proportionalitätsfaktor B_{jk} ist der EINSTEINSche Wahrscheinlichkeitskoeffizient der Absorption für den Elektronenübergang $j \rightarrow k$.

Pro Zeiteinheit werden $B_{jk} \cdot S_\nu$ alle im Grundzustand vorhandenen Atome ein Photon der Energie $h \cdot \nu_{jk}$ absorbieren.

Wird ein sog. Absorptionskoeffizient θ_{jk}

$$\theta_{jk} = \frac{h \cdot \nu_{jk}}{c} \cdot B_{jk} \quad < 3.2 >$$

oder

$$\theta_{jk} = \frac{\pi \cdot e^2}{m \cdot c} \cdot f_{jk} \quad < 3.3 >$$

definiert, wo f_{jk} als die elementspezifische Oszillatorstärke bezeichnet wird, m die Masse und e die Elektronenladung eines Elektrons und c die Lichtgeschwin-

digkeit darstellt, kann für die absorbierte Energie geschrieben werden:

$$E_{abs} = N \cdot \theta_{jk} \cdot c \cdot S_{\nu} \quad < 3.4 >$$

In der Gleichung 3.4 stellt neben den Konstanten θ_{jk} und c und dem sich konstant verhaltenden S_{ν} , das N eine unbekannte Größe dar, die sich während der Atomisierung im Graphitrohr sehr rasch ändert.

Damit ergibt sich ein peakförmiges Absorptionssignal (Abbildung 12), das die zeitlich veränderliche Anzahl der freien Atome N in der beobachteten Zone der Atomisierungszelle wiedergibt.

Nomenklatur zur Abbildung 12 :

A_{peak} - Maximum des Absorptionssignals --> Peakhöhe

t_{app} - der Zeitpunkt des Auftretens eines Signals
(die erste Ableitung wird positiv)

t_{peak} - der Zeitpunkt zu dem das Maximum erreicht wird
(erste Ableitung geht durch Null)

t_{end} - das Ende des Signals
(erste Ableitung wird wieder Null)

t_1 - der Zeitabschnitt des Atomisierungsprozesses

t_2 - der Zeitabschnitt für den Verbleib der Atome
in der Atomisierungszelle

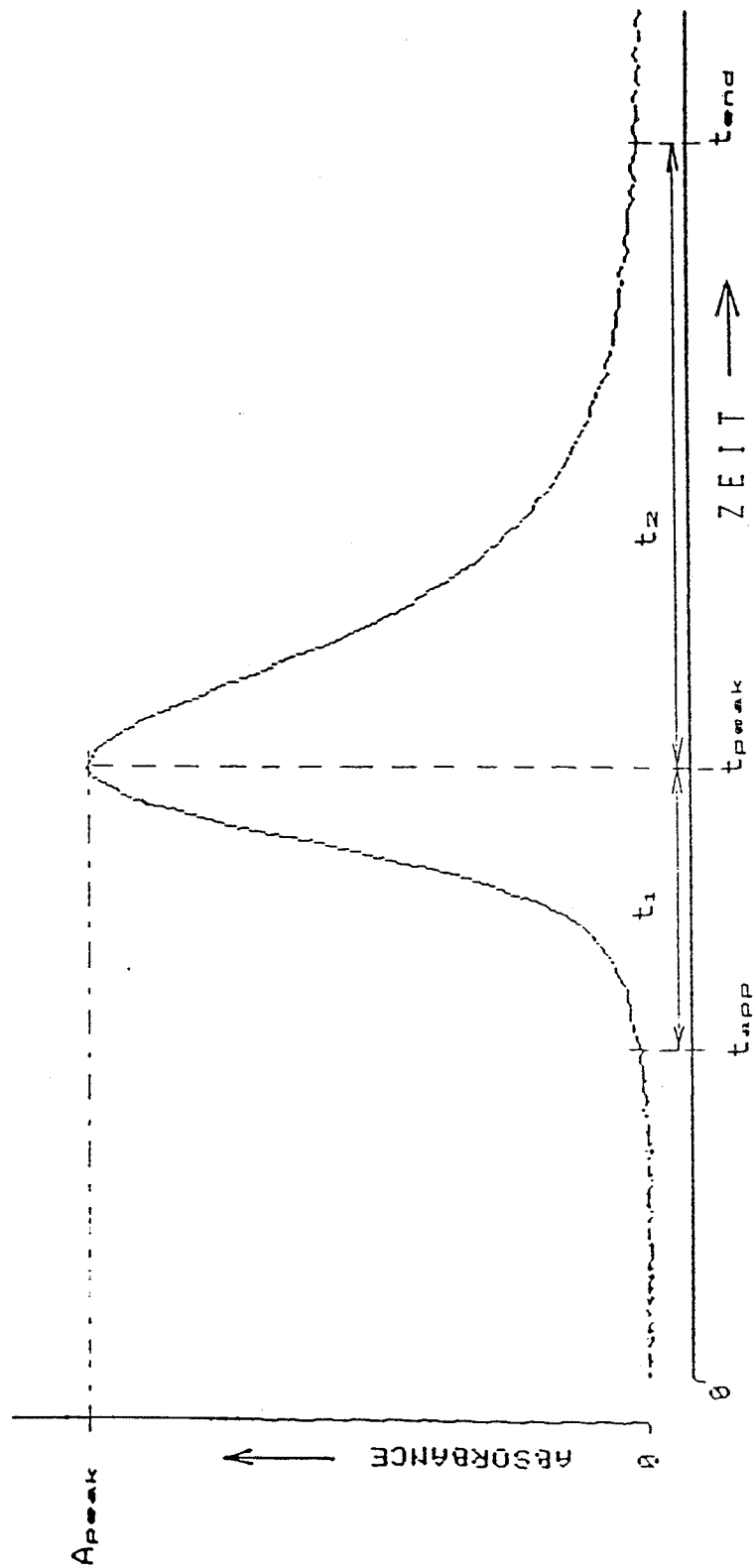


Abbildung 12

Die zeitliche Veränderung der Anzahl der freien Atome im Grundzustand im Atomisator, der sich im thermischen Gleichgewicht befindet, betrachtete L'vov (38) als Bilanz von zwei gegensätzlichen Prozessen, nämlich

- a) - der Bildung der freien in den Grundzustand übergehenden Atome N_1
- b) - und der Abnahme durch die Atome, die die Beobachtungszone der Atomisierungszelle im gleichen Zeitabschnitt verlassen N_2

$$\frac{dN}{dt} = N_1(t) - N_2(t) \quad < 3.5 >$$

Zur Bestimmung der Originalkonzentration des untersuchten Elements kann eine von zwei Funktionsgrößen des entstandenen Peaksignals herangezogen werden: die Peakhöhe oder die Peakfläche.

Für die Anzahl der Atome im Peakmaximum A_{peak} (siehe Abb. 12) gilt dann bei $t_1 = t_{peak}$ und bei der in den Atomisator dosierter Menge von Atomen N_0

$$N_{max} = (N_0 t_2 / t_1) \left[(1 - \exp (-t_1 / t_2)) \right] \quad < 3.6 >$$

Unter der Annahme, daß $t_1 \ll t_2$,

$$\text{wird} \quad 1 - \exp (-t_1 / t_2) \approx t_1 / t_2 \quad < 3.7 >$$

$$\text{und dadurch} \quad N_{max} \approx N_0 \quad < 3.8 >$$

Nach den Gleichungen 2.1, 3.4 und 3.8 gilt für die erhaltene Peakhöhe

$$A_{peak} = Kp_a \cdot N_o \quad \langle 3.9 \rangle$$

Kp_a ist ein Proportionalitätsfaktor.

Bei der Peakflächenauswertung werden alle freien sich im Grundzustand befindenden Atome unabhängig davon, wann sie in die Beobachtungszone der Atomisierungszelle eintreten, durch die Integration des Absorptionssignals registriert.

Wenn $t_3 > t_1 + t_2 \quad \langle 3.10 \rangle$

dann ist

$$\int_0^{t_3} (Abs) dt = Kp_1 \cdot N_o \quad \langle 3.11 \rangle$$

Kp_1 ist wieder ein Proportionalitätsfaktor.

Für die Beschreibung des Atombildungsprozesses während der Atomisierung, die auch für den nicht im thermischen Gleichgewicht arbeitenden Atomisator anwendbar ist, haben Paveri-Fontana et al. (80) und Van Den Broek et al. (81) eine andere mathematische Annäherung, die weitgehend alle Faktoren in Erwägung zieht, formuliert.

Die zeitliche Veränderung der Anzahl der freien Atome wurde definiert als

$$N(t) = \int_0^t S(t') R(t - t') dt' \quad < 3.12 >$$

Die atombildende Funktion $N_1(t)$ (siehe < 3.5 >) wird als $S(t)$ bezeichnet, und weiter definiert

$$S(t) = N_0 B e^{-E_a / RT_t} \exp - \int_0^t B e^{-E_a / RT_t} dt' \quad < 3.13 >$$

Die atomabnehmende Funktion $N_2(t)$, hier als $R(t)$ bezeichnet, ist die Resultante von drei Einzelfunktionen, nämlich der Diffusion, der Expansion und der Konvektion

$$R(t) = - \left[\frac{N}{\tau_d} + \frac{N}{\tau_w} + \frac{N}{\tau_k} \right] \quad < 3.14 >$$

- B - Frequenzfaktor
- E_a - Aktivierungsenergie der Atombildung
- R - universale Gaskonstante
- T_t - Atomisierungstemperatur

3.2. Abhängigkeit des elementspezifischen Absorptionssignals für Blei von den Meßbedingungen

3.2.1. Einfluß der Atomisierungstemperatur

Gemäß den Gleichungen 3.12 und 3.13 beeinflusst die Atomisierungstemperatur das elementspezifische Absorptionssignal quantitativ (in der Signalgröße) wie qualitativ (in der Signalform) .

Veränderungen der Peakhöhe sowie Peakfläche des Bleisignals bei der Atomisierung von der L'vov-Plattform im normalen Graphitrohr bei Anwendung verschiedene Atomisierungstemperaturen und mit zwei unterschiedlichen Matrix-Modifiern sind in den Abbildungen 13 und 14 dargestellt.

Die Peakhöhe ist nur von der maximalen Konzentration der Atome in der Beobachtungszone abhängig. So kann die Peakhöhe durch Veränderungen der Dynamik der Atomisierung (durch variierende t_1) in Abhängigkeit vom angewandten Matrix-Modifizier stärker beeinflusst werden als die Peakfläche.

Bei der Zugabe von 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zu 0.5 ng Blei auf die Plattform wächst die Peakhöhe mit ansteigender Atomisierungstemperatur, erreicht aber bei ca 1800 °C ihr Maximum. Ähnlich verhält sich die Peakfläche, die bis ca 1800 °C konstant bleibt und sich dann erniedrigt.

Beim gemischten Matrix-Modifizier von 400 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und 55 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ist bei der Peakhöhenabhängigkeit im gleichen Temperaturbereich kein Maximum zu beobachten. Auch die Peakfläche verändert sich mit steigender Temperatur nicht.

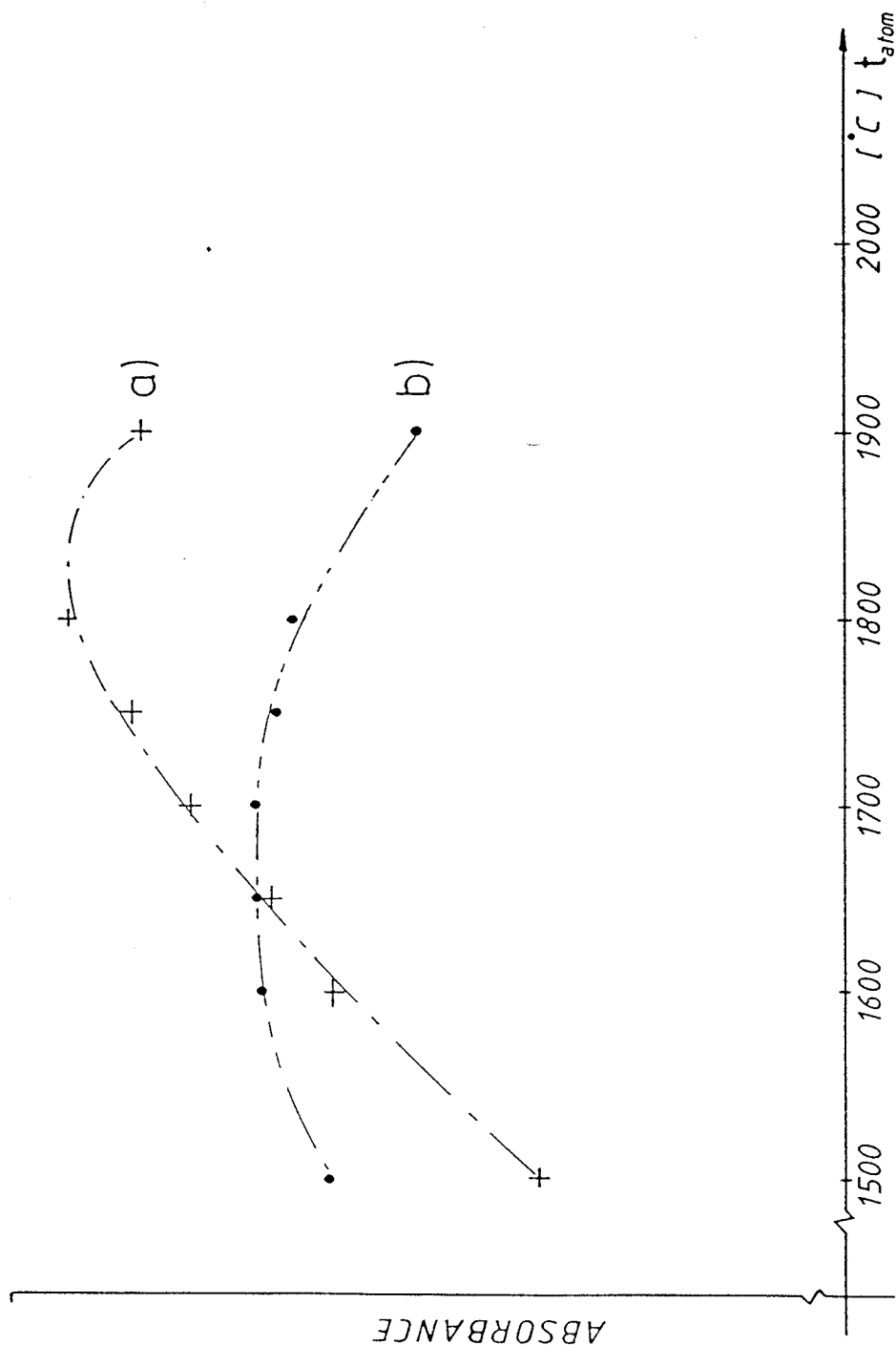


Abbildung 13 : Signalabhängigkeit von der Atomisierungstemperatur

0,5 ng Blei mit 200 μg $(NH_4)_2HPD_4$

unbeschichtetes Rohr mit L'vov-Plattform

Argon, superschnelle Heizrate, Gasstop

a - Peakhöhe

b - Peakfläche

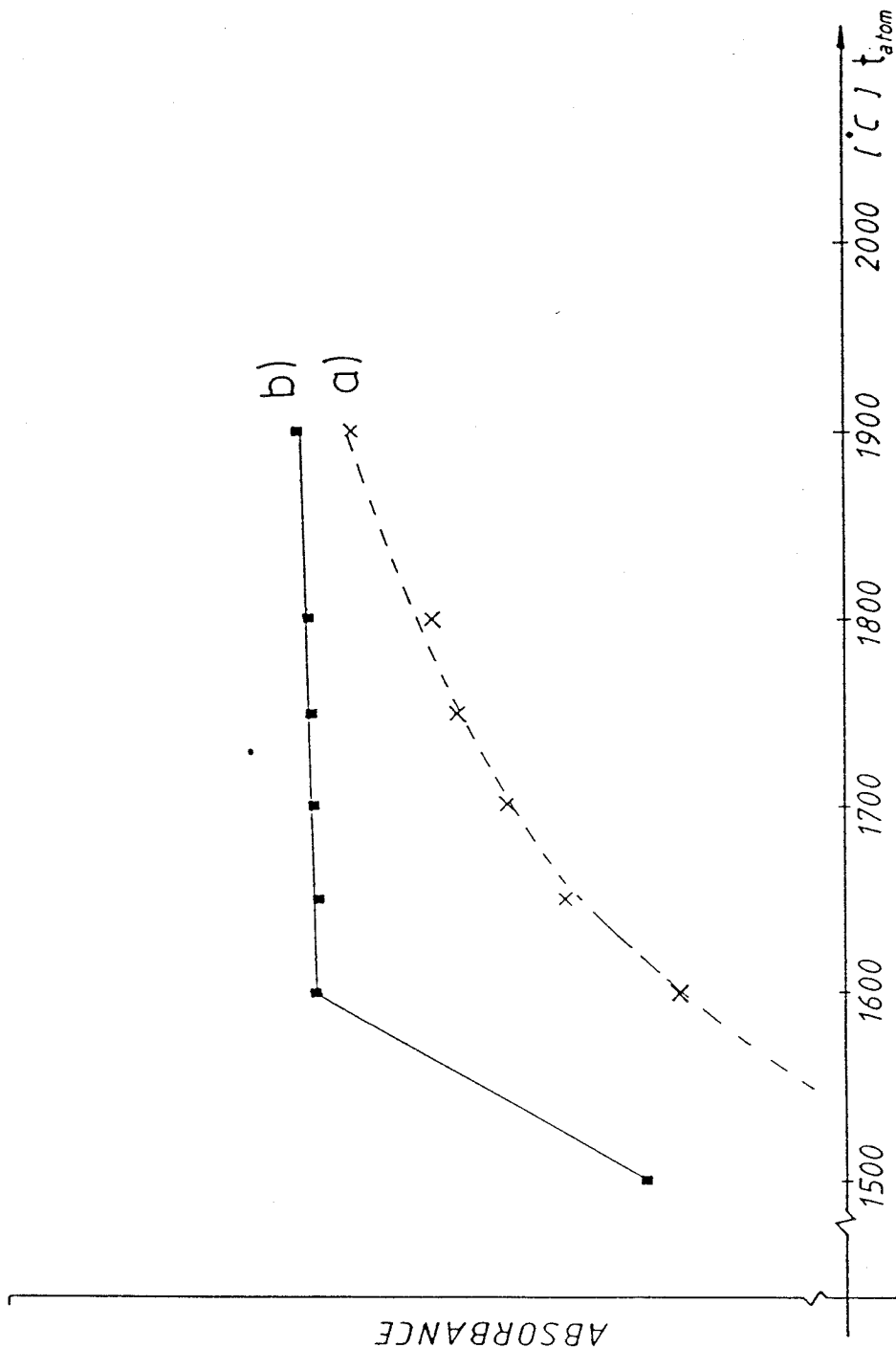


Abbildung 14 : Signalabhängigkeit von der Atomisierungstemperatur

0,5 ng Blei mit 400 μ g $(NH_4)_2HPO_4$ und 55 μ g $Mg(NO_3)_2$

unbeschichtetes Rohr mit L'vov-Plattform

Argon, superschnelle Heizrate, Gasstop

a - Peakhöhe

b - Peakfläche

Bei der Eichung, der notwendigen Grundoperation in der Atomabsorptionsspektrometrie, muß zwischen der Meßgröße, der Peakhöhe FH [A] oder Peakfläche PA [A.s] und der Zielgröße, dem zu bestimmenden Elementgehalt c, ein eindeutiger mathematischer Zusammenhang hergestellt werden.

Dies wird durch die Bezugsfunktion

$$A = f(c) \quad \langle 3.15 \rangle$$

bzw. $A.s = f(c) \quad \langle 3.16 \rangle$

gegeben, deren graphische Darstellung die Bezugskurve ist.

Die Steigung der Bezugskurve r_s definiert man als

$$r_s = \frac{A}{c} \quad \langle 3.17 \rangle$$

oder $r_s = \frac{A.s}{c} \quad \langle 3.18 \rangle$

Die Steigung der Bezugskurve wird auch als Empfindlichkeit bezeichnet. Diese ist von den Meßbedingungen, der Matrix und von dem Matrix-Modifizier direkt abhängig (Abbildung 15).

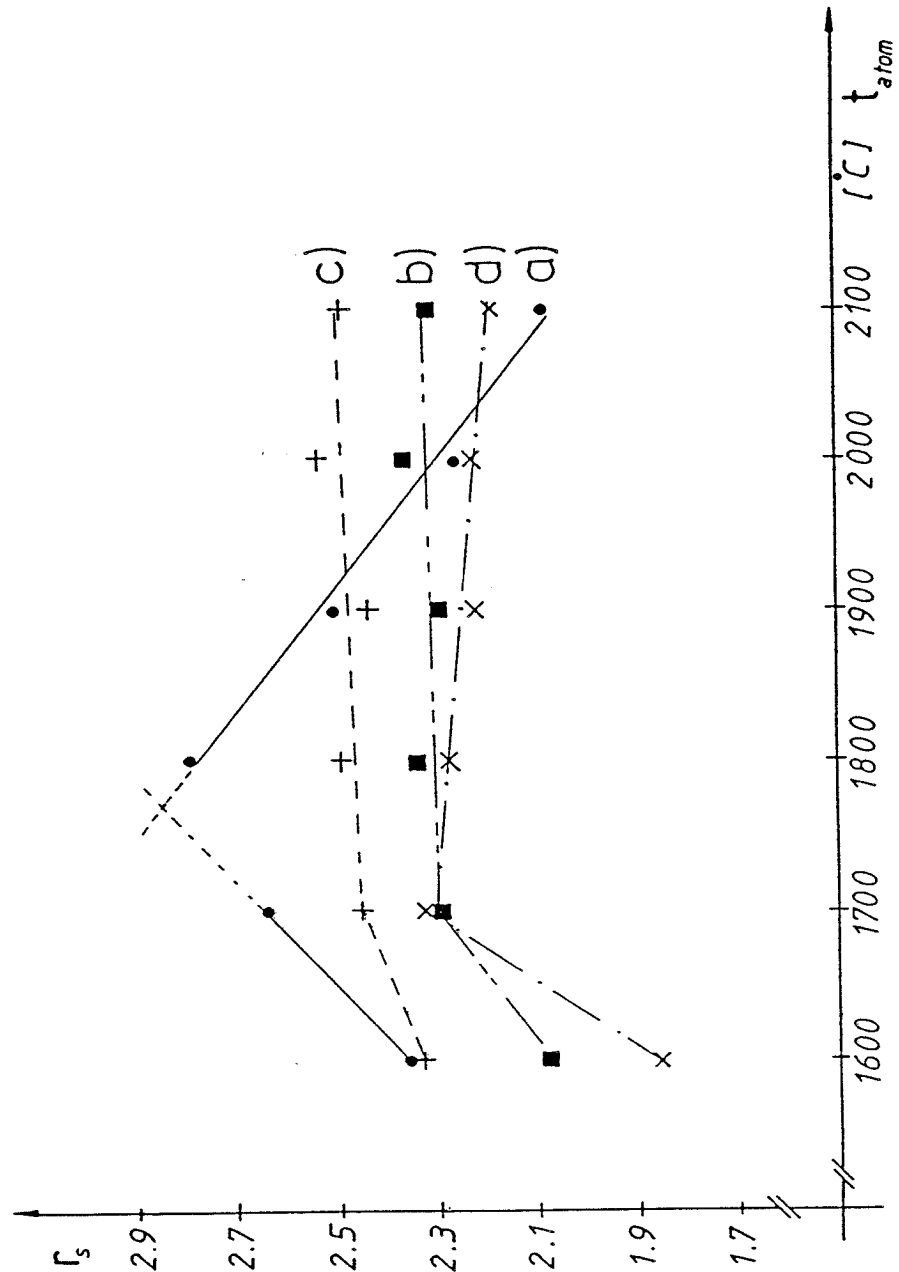


Abbildung 15 : Abhängigkeit der Steigung der Bezugsfunktion $[A.s] = f(c)$ für Blei von der Atomisierungstemperatur

- a) Bezugskurve mit 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
- b) Bezugskurve mit 400 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mit 55 μg $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
- c) Algen-Additionskurve mit 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
- d) Algen-Additionskurve mit 400 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und 55 μg $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

Bei der Verwendung von 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zur Matrix-Modifikation bei der Bleibestimmung mit Atomisierung von der L'vov-Plattform zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Empfindlichkeit (der Steigung r_s) von der Atomisierungstemperatur (15a).

Wegen größerer Empfindlichkeit wird von dem Analytiker die Atomisierungstemperatur von 1800 °C als optimal gewählt. Da sich aber die Steigung der Matrixbezugskurve von Braunalgen anders verhält (15c), kann bei dieser vorher als optimal erkannten Atomisierungstemperatur die Standard-Bezugskurve für die analytische Auswertung nicht benutzt werden, da sonst um > 10% niedrigere Bleigehalte gefunden werden. Dagegen wären bei einer Atomisierungstemperatur von über 2000 °C um > 10% erhöhte Bleiwerte zu erwarten.

Bei 1600 °C und 1900 °C ist die Steigung der Bezugsfunktion $A.s = f(c)$ der Standardbezugskurve (15a) mit der der Algenmatrixbezugskurve (15c) identisch. Deswegen kann nur bei diesen Atomisierungstemperaturen eine direkte Auswertung des Elementgehaltes in der Probe gegen die Standard-Bezugskurve ohne Fehler erfolgen. Die Steigung der Matrixbezugskurve (15c) zeigte eine geringfügige Abhängigkeit von der Atomisierungstemperatur. Der Grund dafür ist, daß bei einer Dosierung von 10 μl der Probenmeßlösung mit der Matrix auf die Plattform auch ca 3.9 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ aufgebracht werden.

Die Verwendung von 400 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mit 55 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als Matrix-Modifizier verändert deutlich das Verhalten der r_s der Bezugsfunktion $A.s = f(c)$. Die Steigungen der Standard- (15a) sowie der Algenmatrixbezugskurve (15d) gleichen sich im Bereich zwischen 1700 und 1900 °C an, und sind weitgehend von der angewandten Atomisierungstemperatur

unabhängig. Mit Hilfe der direkten Auswertung gegen Bezugslösungen können Bleiwerte in dieser Probe mit einem systematischen Fehler von < 5% ermittelt werden.

3.2.2. Einfluß der anwesenden Hauptelemente der Probenmatrix

Die Veränderungen der Abhängigkeit der Bezugsfunktion $A.s = f(c)$ von der Atomisierungstemperatur durch die Zugabe von $Mg(NO_3)_2$ lassen einen veränderten Atomisierungsmechanismus des Bleis in Gegenwart von Magnesium vermuten (Abbildung 16).

Betrachtet man die Gehalte an Schwefel, Natrium und Magnesium in Relation zum Bleigehalt in verschiedenen Braunalgenproben (Tabelle 3), so sind bei einer Dosierung von 10 µl der Probenlösung folgende auf die Plattform aufgebrachten Elementmengen zu erwarten:

Magnesium	0.30 bis 4.28	µg Mg
bzw.	1.83 bis 26	µg $Mg(NO_3)_2$
Natrium	1.26 bis 12.4	µg Na
bzw.	4.7 bis 46	µg $NaNO_3$
oder	3.9 bis 38.3	µg Na_2SO_4
Schwefel	0.67 bis 6.7	µg S
bzw.	2.0 bis 20	µg SO_4^{2-}
oder	2.9 bis 30	µg Na_2SO_4

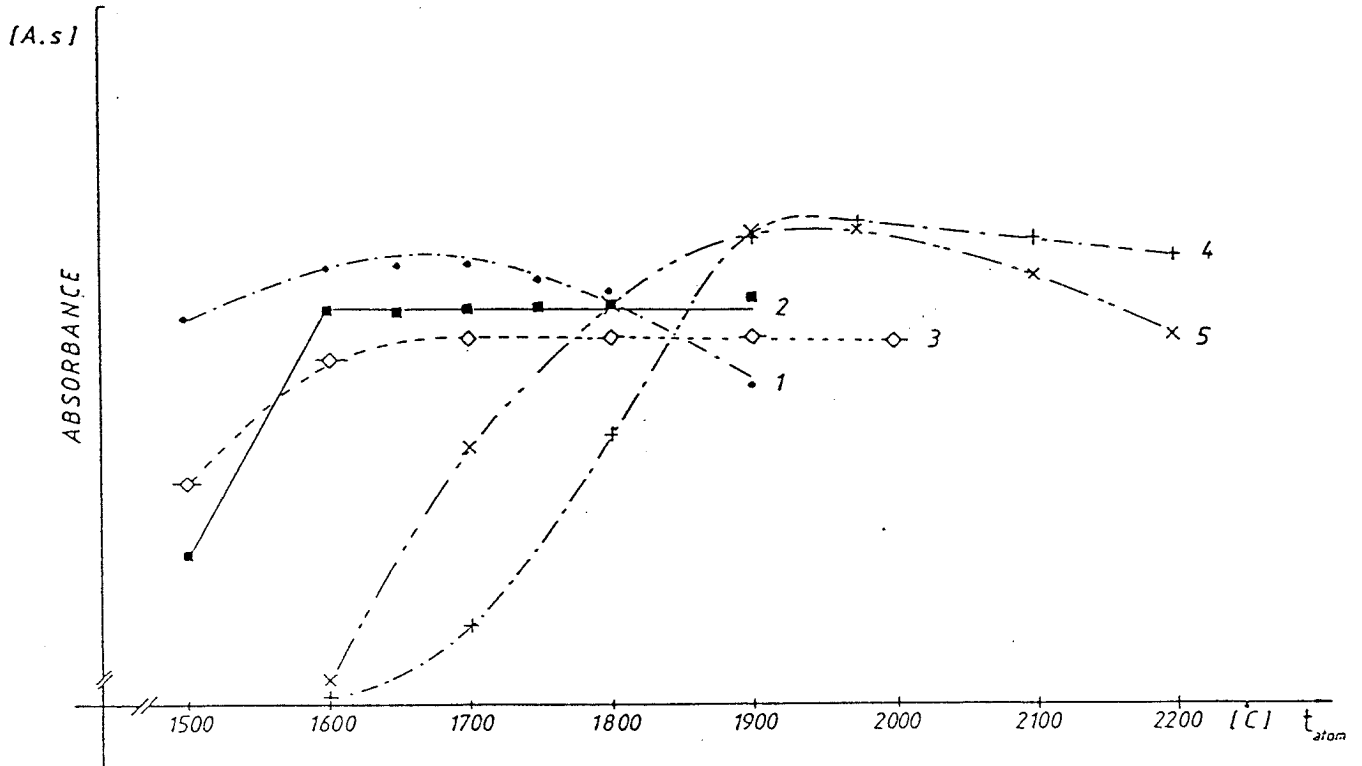


Abbildung 16 : Abhängigkeit der Peakfläche von der Atomisierungstemperatur bei Verwendung von verschiedenen Matrix-Modifiern

0.5 ng Blei, L'vov-Plattform, Argon

1 - 200 µg (NH₄)₂HPO₄

2 - 400 µg (NH₄)₂HPO₄ mit 55 µg Mg(NO₃)₂

3 - 400 µg (NH₄)₂HPO₄ mit 55 µg Mg(NO₃)₂

** Wasserstoff **

4 - 25 µg Pd(NO₃)₂

5 - 25 µg Pd(NO₃)₂ mit 27 µg Mg(NO₃)₂

Tabelle 3 : Vergleich von verschiedenen Algenproben

Probe	(g/kg) Schwefel	(g/kg) Natrium	(g/kg) Magnesium	(mg/kg) Blei
St.1	12.7 +0.27	29.2 +0.21	10.8 +0.77	1.07 +0.03
St.2	21.5 +0.83	33.1 +0.48	7.03 +0.02	2.98 +0.11
St.3	19.8 +1.70	30.8 +0.28	11.0 +0.35	2.14 +0.09
St.4	22.9 +0.43	29.8 +0.22	9.05 +0.21	1.10 +0.04
3410	20.4 +0.40	31.1 +0.42	10.7 +0.07	0.87 +0.03
3411	19.9 +0.02	28.9 +0.36	10.0 +0.7	0.95 +0.05
2710	17.8 +0.03	30.4 +3.3	11.7 +0.28	4.47 +0.15
3710	16.6 +0.73	31.6 +4.0	7.5 +0.0	4.63 +0.12
3711	17.3 +1.00	28.9 +2.3	14.2 +1.6	7.27 +0.26

3.2.2.1. Atomisierung ohne Matrixmodifizier

Bei der Probe Algen-83 sind bei der Atomisierung von der Plattform ohne Matrixmodifizier eindeutige matrixbedingte Störungen beim Blei zu beobachten.

Das elementspezifische Peaksignal erschien mit zwei Maxima (Abbildung 17a), mit sog. Doppelpeak . Die Endverdünnung der Probe in der Meßlösung war 1:125.

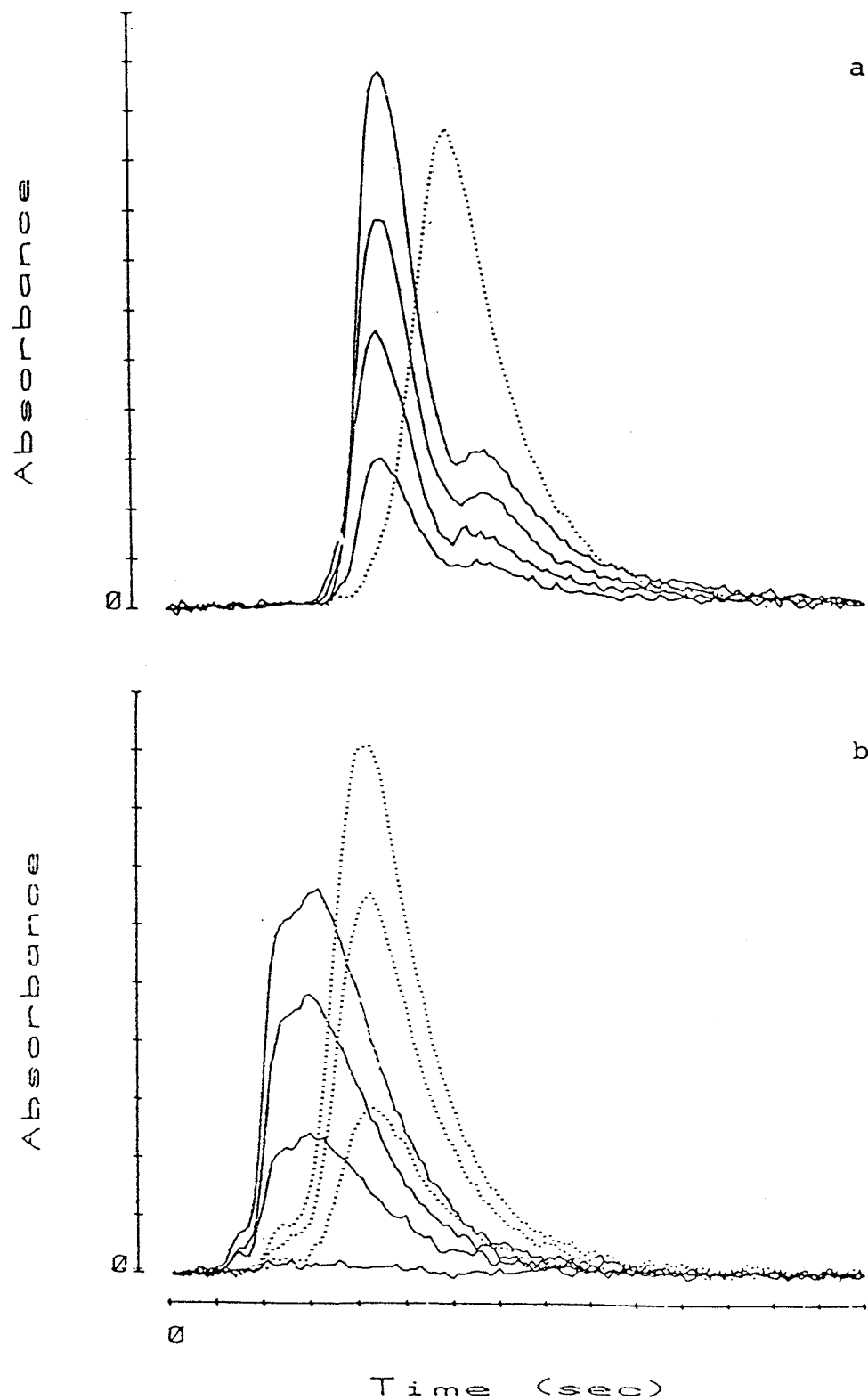


Abbildung 17 : Bleisignal bei der Atomisierung ohne Matrixmodifizier

volle Linie : Probe 83, gepunktete Linie : Bezugslösungen

a - Verdünnung der Probe in der Meßlösung : 1 : 125

b - Verdünnung der Probe in der Meßlösung : 1 : 25000

Im Vergleich mit dem Bleisignal der wässrigen Bezugslösung erreicht der erste Peak der 1:125 verdünnten Probe Algen 83 um ca 160 ms früher das Maximum, der zweite wesentlich kleinere Peak kommt dagegen um ca 160 ms später (Abb. 17). Der kleine zweite Peak ist bis zu einer Verdünnung der Probenmatrix von 1:1250 zu beobachten, bei höheren Verdünnungen verschwindet er völlig.

Bei einer Verdünnung der Probe von 1:25000 (Abb. 17b) bekommt man für das Blei in der Probenmeßlösung selbst kein Signal mehr, die Nachweisgrenze wird dabei schon unterschritten. Für den Eichzusatz erscheint ein Peak, der um ca 300 ms früher kommt (Abb. 17b). Das bedeutet, daß selbst bei einer solchen Verdünnung das bleispezifische Signal noch durch die Matrix beeinflusst werden kann.

Mit den 10 µl der 1:125 verdünnten Probenmeßlösung wurden 2.48 µg Natrium, 0.64 µg Magnesium und 5.76 µg SO_4^{2-} auf die Plattform dosiert.

Die von der Matrix verursachte Verminderung der Empfindlichkeit durch die Erniedrigung des Extinktions-signals für Blei ist natürlich von der Verdünnung der vorhandenen Matrix in der Probenmeßlösung A_m abhängig (Abbildung 18).

Komplette Matrix-Eichzusatzkurven mit je drei Additionen für die unterschiedlichen Verdünnungen der Probe Algen 83 wurden erstellt. Die thermische Vorbehandlung erfolgte bei 700 °C. Ohne Zusatz von Matrix-Modifizier wurde von der Plattform bei 1800 °C atomisiert.

Die relative Empfindlichkeit Br_B (in %)

$$Br_B = \frac{\text{Matrix-}r_B \cdot 100}{\text{Bezugs-}r_B} \quad \% \quad < 3.19 >$$

wurde gegen die Verdünnung A_m aufgetragen.

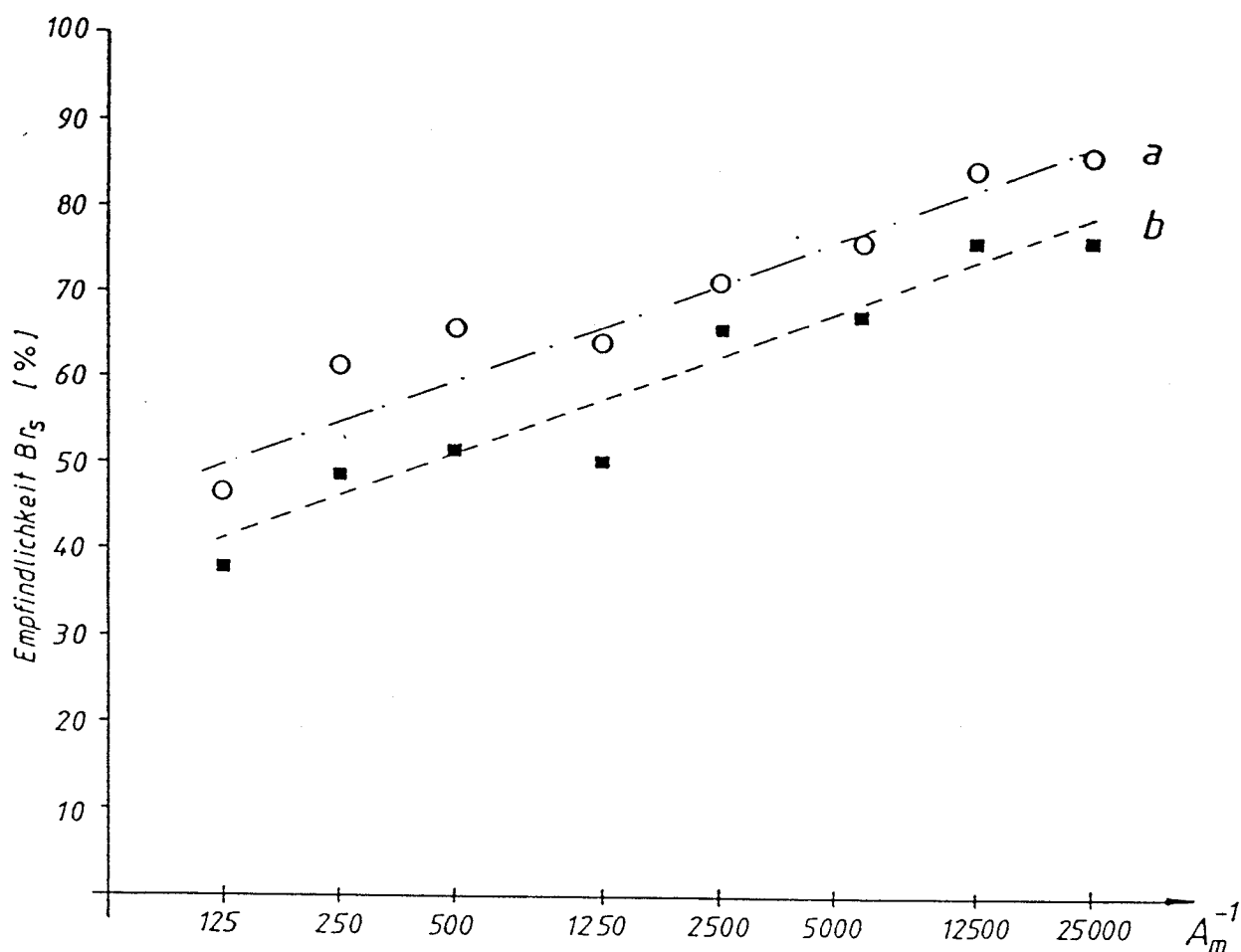


Abbildung 18 : Einfluß der Verdünnung A_m auf die Steigung r_s der Matrixbezugskurve für Blei in Algen

a - Peakfläche
b - Peakhöhe

Die Empfindlichkeitsverluste liegen bei dem integrierten Signal im Bereich zwischen -53% und -14% (18a). Bei der Peakhöhe erreichen sie zwischen -66% und -24% der Empfindlichkeit r_s einer Standardbezugskurve (18b).

Unter Berücksichtigung, daß diese Daten unter verschiedenen Meßbedingungen (z.B. verschiedene Rohr-Plattform-Kombina-

tion, Tag der Messung) erhalten wurden, ist die Korrelation der beiden Funktionen $PA-r_s = f(A_m)$ (18a) und $PH-r_s = f(A_m)$ (18b) sehr gut. Die Kurven verlaufen beide linear und parallel zueinander.

Dies läßt erkennen, daß die atombildende Funktion $S(t)$ (3.13) sich nicht mit der Matrixverdünnung verändert, sondern daß die Matrixzusammensetzung echte Verluste des zu bestimmenden Bleis verursacht.

Die zeitliche Verschiebung und das Entstehen des Doppelsignals weist auf einen veränderten Atomisierungsmechanismus durch die Matrix hin.

Eine starke Erniedrigung des spezifischen Bleisignals wird durch Schwefel bzw. das in der Matrix vorhandene Sulfat verursacht (60, 82). Als hinreichend für schon erkennbare Bleiverluste wurde eine Menge von 14.2 ng Natriumsulfat gefunden (83).

Die während des Studiums des Einflusses der Verdünnung A_m auf die Steigung r_s der Matrixbezugskurve (Abb. 18) mit der Probenmeßlösung dosierten Sulfatmengen betrugen je nach Verdünnung und auf Natriumsulfat umgerechnet 8.5 µg bis 42.6 ng.

Weil auch bei der größten Verdünnung der Algen-83 Probe von 1:25 000 immer noch das dreifache der Mindestmenge von 14.2 ng Sulfat auf der Plattform vorhanden war, erklärt dies die auch hier noch festgestellten Empfindlichkeitsverluste.

Bei Bleimessungen ohne Anwendung eines Matrixmodifiers, ist eine Vorbehandlungstemperatur von $< 700^\circ\text{C}$ wegen der bei höheren Temperaturen unvermeidlichen Bleiverluste unumgänglich. Daher kommt es in diesem Falle erst während der Atomisierungsphase zur thermischen Zersetzung des Sulfats.

Der Partialdruck des entstehenden Schwefels reicht zur Bildung von gasförmigen Bleisulfid (84), das aus dem Graphitrohrföfen entweicht oder unzersetzt bleibt. Dadurch wird die Anzahl der für die Atomisierung zur Verfügung stehenden Bleiatome N_0 reduziert.

Das Ausmaß des Empfindlichkeitsverlustes hängt sowohl von der Sulfatmenge als auch von dem anwesenden Kation ab (Tab. 4).

Tabelle 4: Einfluß von Magnesium- und Natriumsulfat auf das integrierte Bleisignal bei der Atomisierung ohne Modifier von der L'vov-Plattform

< SO_4^{2-} > (μg)	Br _s (%)	
	Na	Mg
1.4	36	82
3.5	21	73

Die in der Reihe : Natrium > Kalium > Kalzium > Magnesium abnehmende Störf Wirkung des Sulfatanions (84) läßt sich nicht durch unterschiedliches Temperaturverhalten erklären. Da die thermische Stabilität bei allen Sulfaten praktisch die gleiche ist (Tabelle 5), werden alle bei der Vorbehandlung unter 700 °C nicht zersetzt. Neben der Wechselwirkung mit Schwefel kommt es also auch zur Wechselwirkung mit entsprechenden Metallen, die die beobachteten Unterschiede verursachen müssen.

Tabelle 5: Thermische Stabilität von Sulfaten
(nach 85)

Na_2SO_4	bei 90 °C komplett dehydratisiert bis 880 °C stabil
K_2SO_4	bis 880 °C stabil
CaSO_4	bei 190 °C dehydratisiert bis 990 °C stabil
MgSO_4	zwischen 300 bis 400 °C dehydratisiert bis 880 °C stabil

Unter Zugabe einer Matrix von Natrium- , Kalium- , Kalzium- oder Magnesiumnitrat zur Blei-Bezugslösung ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) wurden unter gleichen Versuchsbedingungen die Einflüsse des entsprechenden Metalls auf das spezifische Bleiabsorptionssignal untersucht.

Die Vorbehandlungstemperatur betrug 650 °C, atomisiert wurde bei 1 800 °C von der L'vov-Plattform im normalen, nicht pyrolytisch beschichteten Graphitrohr.

Während Kalium und Kalzium das Signal von Blei weder im zeitlichen Verlauf noch in der Größe veränderten, verursachten Natrium und Magnesium signifikante Veränderungen - Abbildung 19.

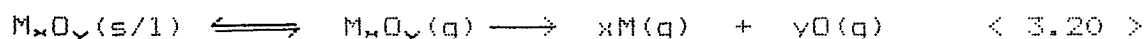
Die Zugabe von 9.2 µg Natrium als Nitrat bewirkte eine wesentliche Veränderung des Atomisierungsmechanismus des Bleis, die durch die Verschiebung der Erscheinungstemperatur deutlich erkennbar ist (Abb. 19 b).

Eine Veränderung der Peakfläche im Vergleich zum Signal von 0.5 ng Blei allein (19 a) wurde nicht beobachtet.

Es ist plausibel, daß unter diesen Bedingungen keine Verluste am Blei durch das Natrium entstehen können. Die Verschiebung in Richtung einer niedrigeren Temperatur zeigte keine deutliche Abhängigkeit von der Natriummenge und ist identisch mit der Verschiebung, die die Algen-Matrix bewirkt (Abb. 17).

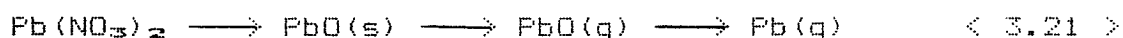
Diese Verschiebung des Bleisignals zur niedrigeren Atomisierungstemperatur durch das Natrium kann nicht durch einen Mitverdampfungs-Effekt (6) hervorgerufen werden. Eine solche Verschiebung tritt nämlich auch auf, wenn das Blei und das Natrium mit Hilfe der Doppelplattform (siehe 2.2.3.4 - Abb. 10) getrennt dosiert, vorbehandelt und atomisiert wurden.

Die Bildung der gasförmigen Atome im Graphitofen kann allgemein mit der Gleichung:

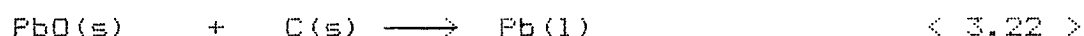


beschrieben werden.

Die Atomisierungsenergie von 388.9 ± 5.9 kJ/mole (86) für Blei entspricht der Dissoziationsenergie von $PbO(g)$ (380 kJ/mole). Daher wird angenommen, daß Blei nach folgendem Schema atomisiert:



Eine Reduktion vor der Atomisierung zum $Pb(s)$ durch den Graphit



ist zwar thermodynamisch möglich, sie ist aber zu langsam.

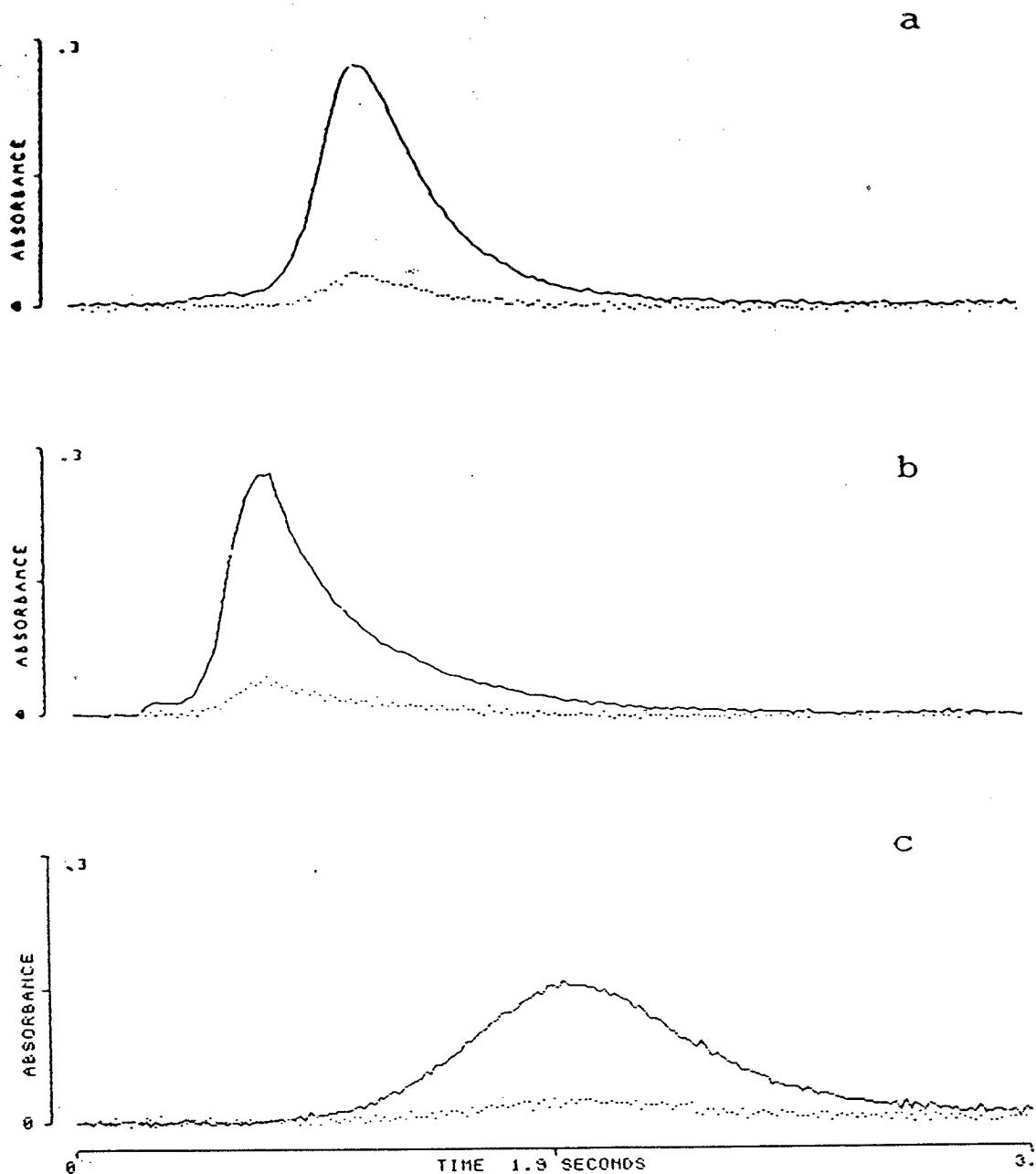


Abbildung 19 : Beeinflussung des Bleisignals bei der Atomisierung von der L'vov-Plattform ohne Modifier durch Natrium und Magnesium

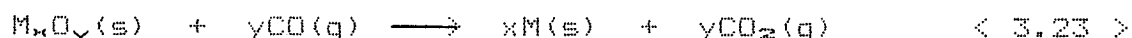
a - 0.5 ng Blei

b - 0.5 ng Blei mit 9.2 µg Na (als Nitrat)

c - 0.5 ng Blei mit 9.2 µg Mg (als Nitrat)

Reaktionen zwischen zwei festen Phasen (wie z.b. 3.22) in einem dynamischen System, wie es der Graphitrohrföfen ist, sind nur geringfügig. Ohne Zweifel spielen heterogene Reaktionen Gas-Festphase und Flüssigkeit-Festphase hier eine signifikante Rolle.

Das Reduktionsmittel der Oxidreduktion 3.22 ist das Kohlenmonoxid:



Das Natrium erhöht die im einem Graphitrohr während der Vorbehandlungsphase entstehende Menge am Kohlenmonoxid auf das Mehrfache (87). In einem nicht pyrolytisch beschichteten Graphitrohr ist diese Wirkung stärker.

Dadurch ändert sich der Atomisierungsmechanismus für Blei grundsätzlich. Es wird erst zum metallischen Pb(l) reduziert, dann nachfolgend atomisiert :



Die Atomisierungsenergie ist niedriger (196.1 — 1.3 kJ/mole — nach 88), der Peak erscheint früher.

Im Gegenteil zum Natrium bewirkt eine Zugabe von 9.2 µg Magnesium als Nitrat eine qualitative und eine quantitative Veränderung des Absorptionssignals für Blei.

Das Bleisignal erscheint später. Es wird in den Bereich höherer Atomisierungstemperaturen verzögert (Abb. 19c). Eine Abhängigkeit dieser Verzögerung von der zugegebenen Magnesiummenge ist hier merklich (Abb. 20).

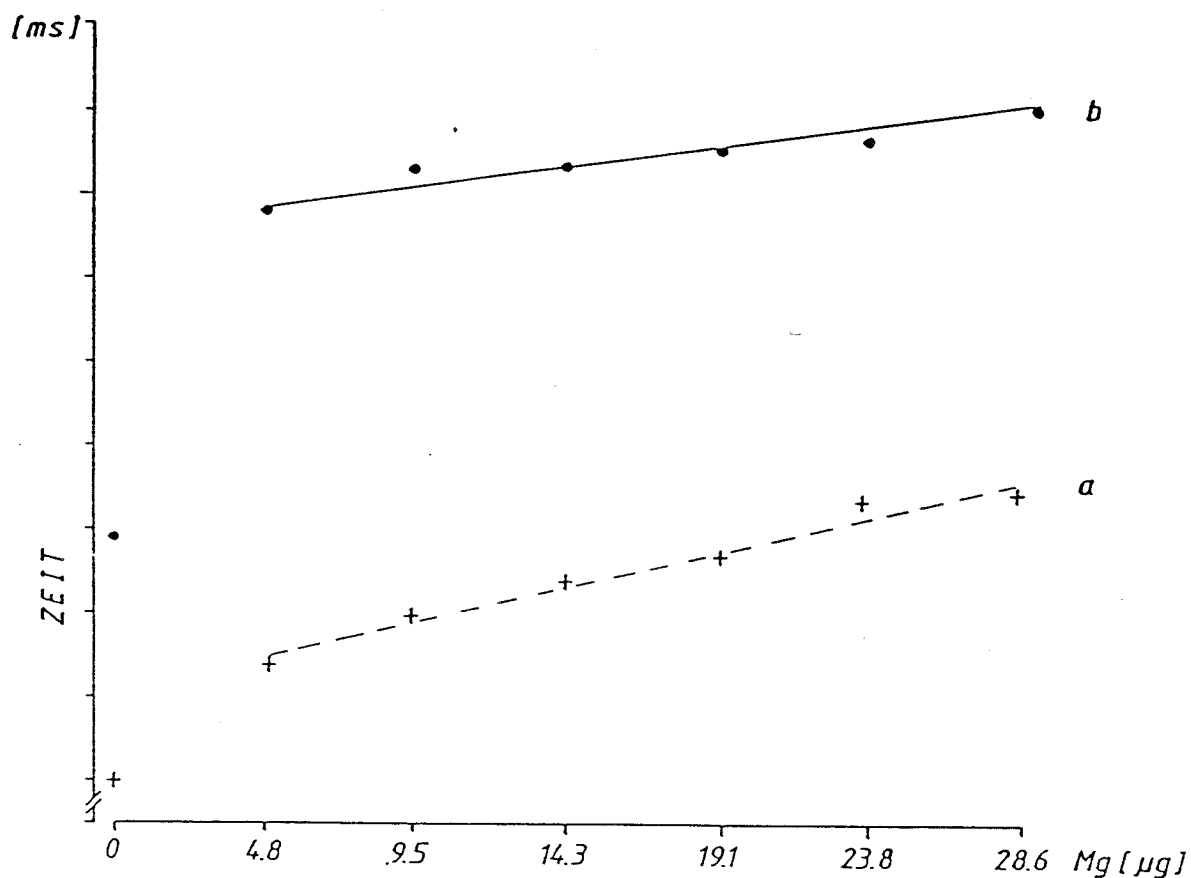


Abbildung 20 : Beeinflussung des zeitlichen Verlaufs des Bleisignals bei der Atomisierung von der L'vov-Plattform ohne Modifier durch Magnesium als Nitrat

a - t_{app}
b - t_{peak}

Die durch das Magnesium verursachte Verminderung der Peakfläche um ca 30 % , sowie der Peakhöhe um ca 60 % zeigte eine geringere Abhängigkeit von der zugegebenen Menge (Tab. 6).

Tabelle 6 : Einfluß von Magnesiumnitrat auf das Bleisignal bei der Atomisierung ohne Modifier von der L'vov-Plattform

Mg (µg)	Signal (relativ in %)	
	Fläche	Höhe
4.8	77.2	42.8
9.5	71.1	44.1
14.3	69.6	37.6
19.1	64.0	34.7
23.8	63.1	34.0
28.6	66.2	35.1

Keine signifikante Verschiebung des Signals und keine Verminderung wurden beobachtet, wenn Blei und Magnesium mit Hilfe der Doppelplattform getrennt dosiert, aber unter den gleichen Bedingungen vorbehandelt und atomisiert wurden (Abb. 21).

Durch das überschüssige schwerflüchtige Magnesiumoxid (mit einem Schmelzpunkt um 2820 °C) wird Bleioxid am Verdampfen gehindert. Daraus resultiert die mengenabhängige Verzögerung des Peaks zu höheren Temperaturen. Der Grund für die Verminderung des Werts für die Fläche blieb jedoch unklar. Hierfür könnte die Bildung nicht verdampfbarer Legierungen bei der Atomisierungstemperatur oder das Entstehen von schwer dissoziierbaren gasförmigen Verbindungen verantwortlich sein.

Dank dieser Rückhaltung des Bleioxids können für Blei in Anwesenheit von Magnesium ohne Verlust am zu bestimmendem Element erhöhte Vorbehandlungstemperaturen angewandt werden (Abb. 22), wodurch sich die Sulfatstörung teilweise aufheben läßt - Abb. 22c.

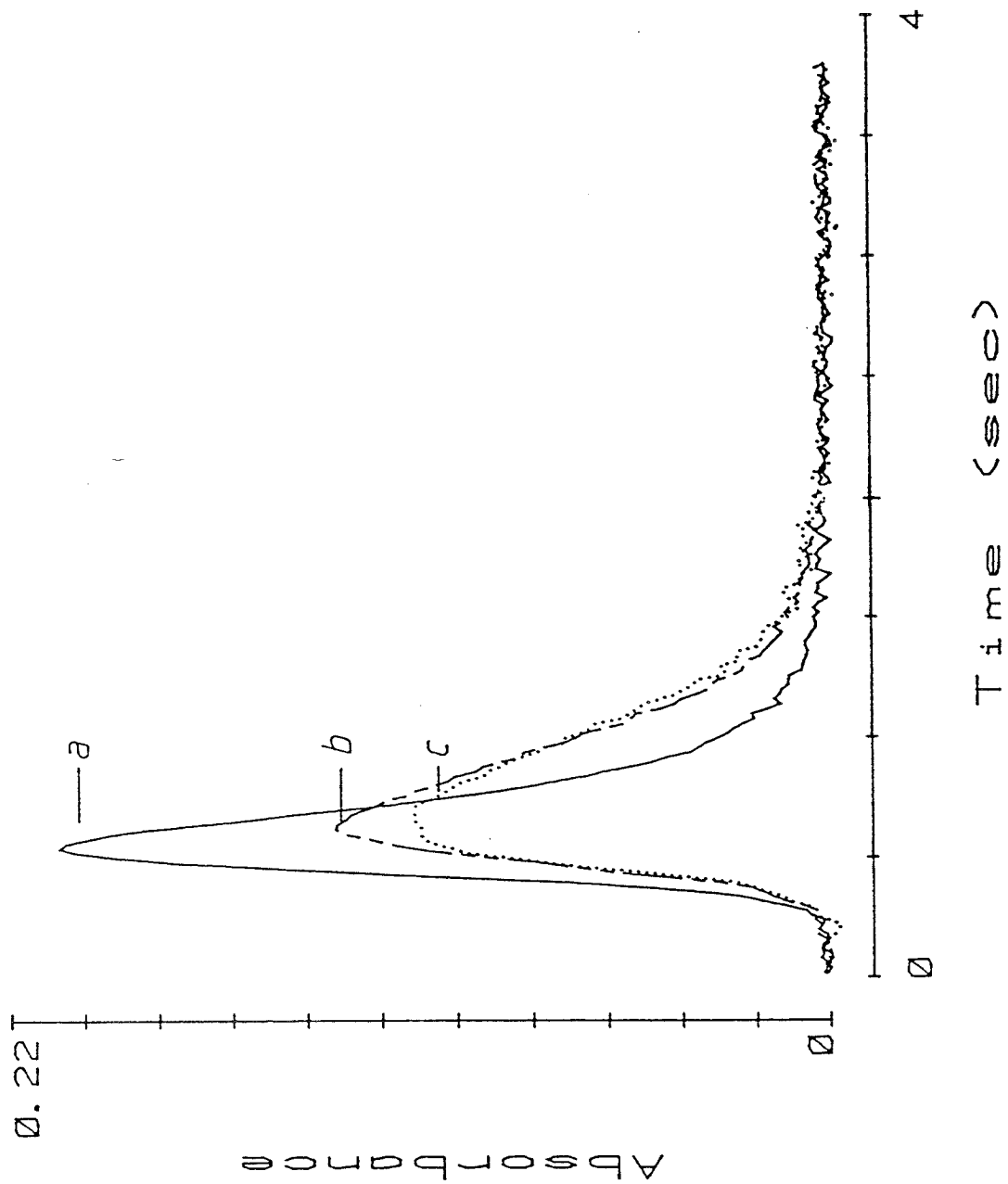


Abbildung 21 : Beeinflussung des Bleisignals bei der Atomisierung von der Doppelplattform ohne Modifier durch Magnesiumnitrat

a - 0.3 ng Blei

b - 0.3 ng Blei mit 9.5 µg Mg (als Nitrat)

c - 0.3 ng Blei mit 28.5 µg Mg (als Nitrat)

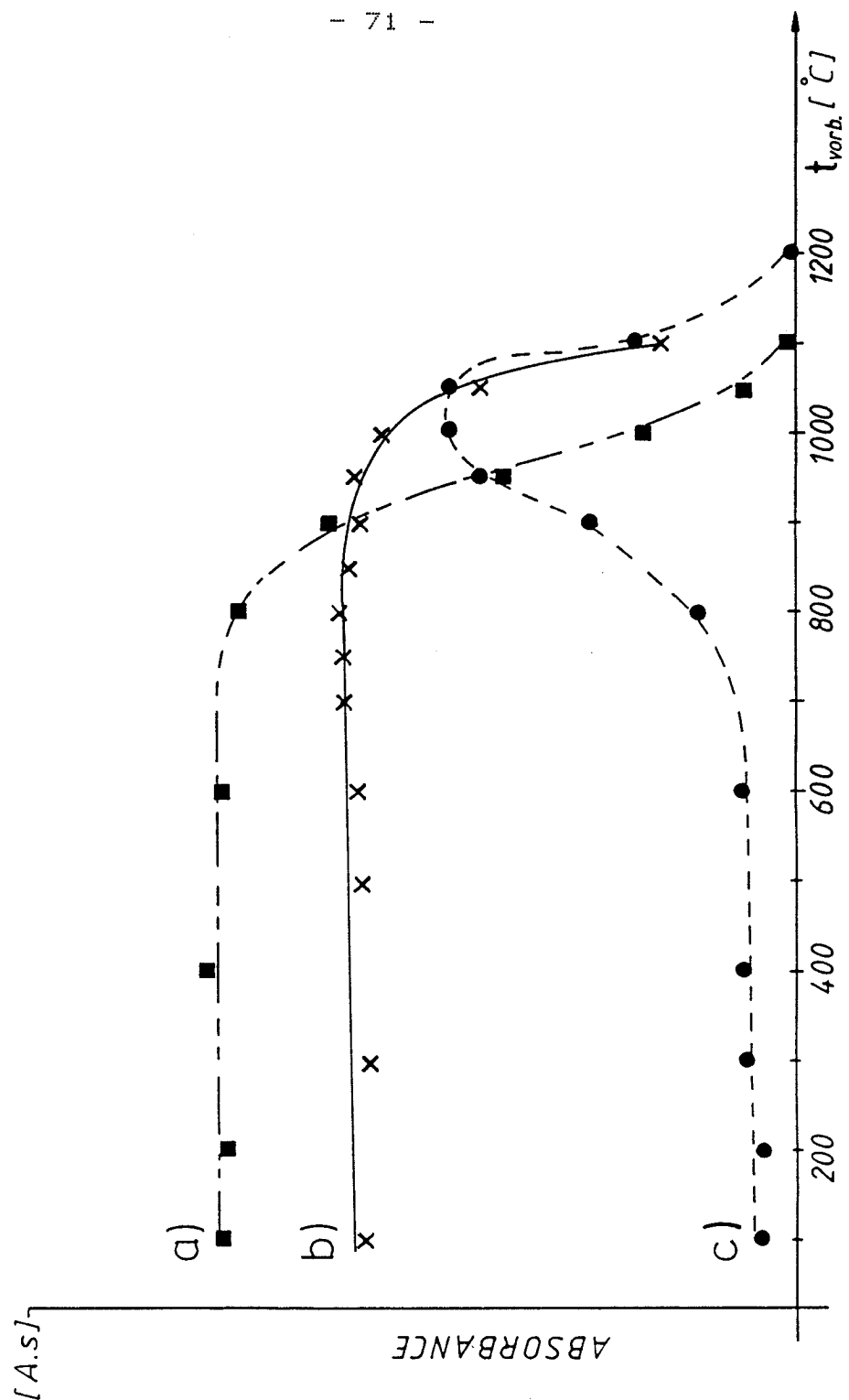


Abbildung 22 : Abhängigkeit der Peakfläche von der Vorbehandlungstemperatur

L'vov-Plattform, 1800 °C, Argon,
ohne Modifier

a - 0.5 ng Blei

b - 0.5 ng Blei mit 14.3 µg Mg (als Nitrat)

c - 0.5 ng Blei mit 14.5 µg Mg (als Sulfat)

Die Frage, ob mögliche Legierungen oder thermisch stabile gasförmige Magnesium-Bleiverbindungen die beobachteten Verluste verursachen, konnte dank der Entdeckung eines Memory-Effekts zum Teil geklärt werden.

In ein pyrolytisch beschichtetes Graphitrohr, in dem vorher eine Meßreihe von Blei mit MgSO_4 -Zugabe ohne Modifier durchgeführt wurde, wurde eine neue L'vov-Plattform eingesetzt.

Dann wurde ausgeheizt, bis kein Blindsignal unter den gewählten Meßparametern mehr auftrat. Die Vorbehandlungstemperatur, bei Verwendung von 11,5 μg Palladium als Modifier, betrug ohne Elementverlust 950 °C. Zur Atomisierung wurden 2000 °C und superschnelle Heizrate eingestellt.

Bei der Atomisierung von 0,5 ng Blei allein erhielt man das übliche Signal. Dagegen wies 0,5 ng Blei mit einer Matrix von 14,5 μg Magnesium als Sulfat ein Signal mit zwei sauber getrennten Peaks auf - Abbildung 23.

Mit einer steigenden Zahl von Atomisierungen wurde der zweite Peak immer kleiner. Der erste Peak blieb aber konstant und dessen Fläche glich der Fläche des Signals ohne Mg-Zugabe - Tabelle 7.

Das beim Atomisieren mit Mg-Matrix beobachtete Untergrundsignal (Abb. 23 - gepunktete Linie) wird durch Magnesium verursacht. Das Sulfat ist dank der hohen Vorbehandlungstemperatur während der Atomisierung im Graphitrohr nicht mehr vorhanden.

Die Zugabe von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ hatte in diesem Fall die gleiche Wirkung.

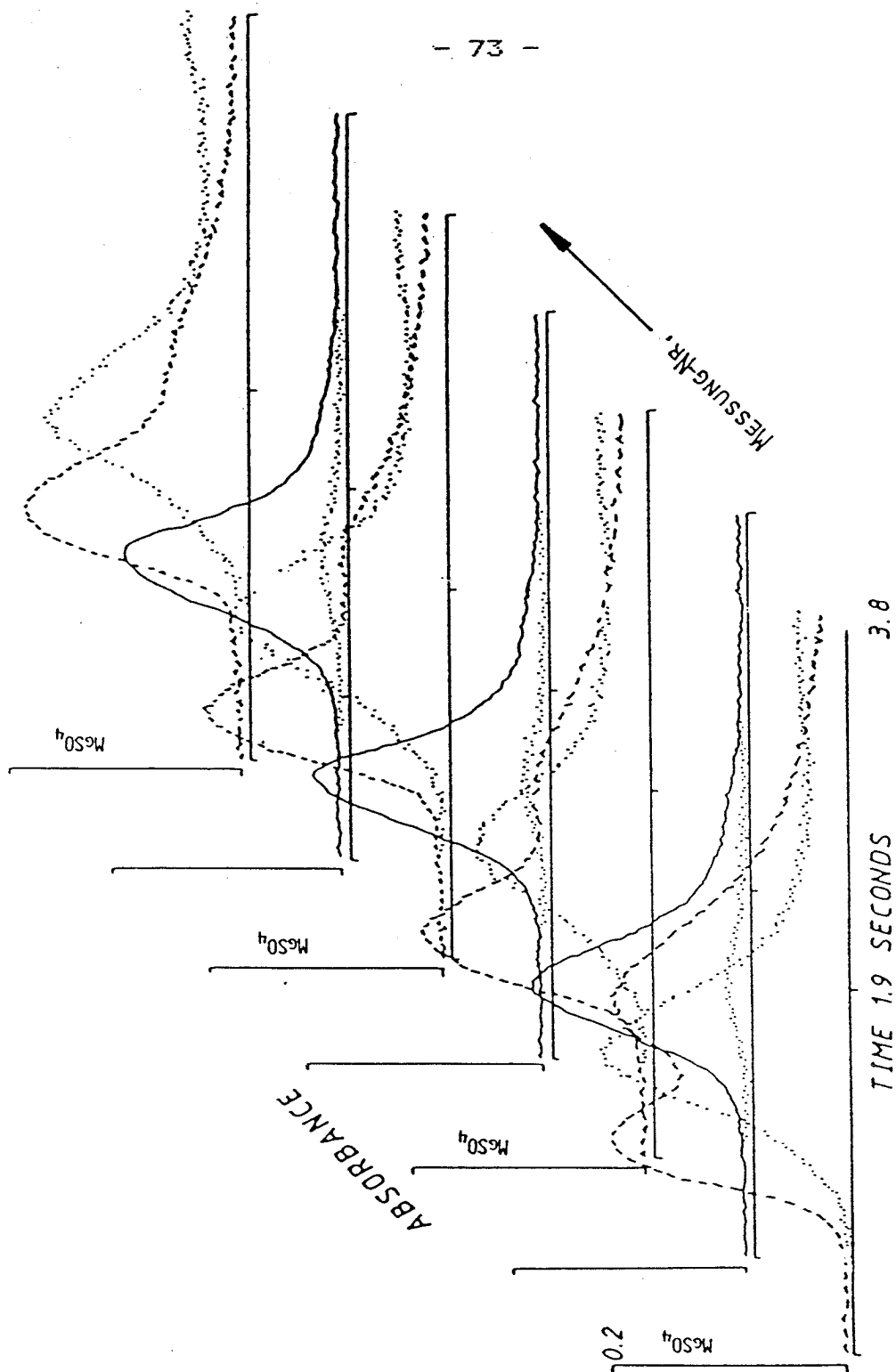


Abbildung 23 : Durch Magnesium bedingter Memory-Effekt
 L'vov-Plattform, 2000 °C, superschnelle Heizrate,
 Argon, Gasstop, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Modifizier
 - 0.5 ng Blei
 - 0.5 ng Blei mit 14.5 µg Mg (als Sulfat)

Tabelle 7 : Abhängigkeit der Peakfläche von der Zahl der Wiederholungsmessungen

MESSUNG	PA	SOLLWERT	PA ^x	SOLLWERT ^x	MgSO ₄	Pb
Nr.	/ A.s/	/ % /	/ A.s /	/ % /	/ µg /	/ ng /
1	0.3258	268.1	0.1246	102.5	71.6	0.5
2	0.1222	100.6	---	---	---	0.5
3	0.2218	182.6	0.1177	96.9	71.6	0.5
4	0.1205	99.2	---	---	---	0.5
5	0.2096	172.5	0.1274	103.8	71.6	0.5
6	0.1218	100.2	---	---	---	0.5
7	0.1758	149.7	0.1247	102.6	71.6	0.5

PA^x - nur die Peakfläche des ersten Peaks

Als Sollwert wurde der Mittelwert der Messungen 2, 4, und 6 vorgegeben

Diese Ergebnisse weisen auf einen geänderten Atomisierungsmechanismus für das Blei in Gegenwart von Magnesium hin.

Das zweite bleispezifische Signal, das mit der Zahl der Wiederholungsmessungen in der Fläche ständig abnimmt, ist eindeutig auf eine Ablagerung von Bleiverbindungen im Graphitrohr zurückzuführen.

Die Ursache ist bei vorausgegangenen Messungen ohne Modifier und in der Anwesenheit von Magnesium zu suchen.

Die Bildung der vermuteten Verbindungen kommt durch Reaktionen auf der Plattform zustande, da bei einer getrennten Blei/Magnesium-Dosierung keine Bleiverluste durch die Magnesiumzugabe zu beobachten waren.

Die rasch ansteigende Temperatur in der Atomisierungsphase reicht zwar zur Verdampfung von der Plattformoberfläche, jedoch nicht zur thermischen Zersetzung der vorhandenen gasförmigen Bleiverbindungen aus. Infolge des Temperaturgefälles im Rohr lagern sich dann diese an den kälteren Rohrenden ab. Abschalten des internen Gasstroms (Abb. 6) während der Atomisierung begünstigt diesen Prozeß.

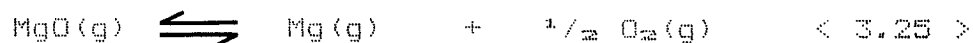
Dies zeigt, daß auch das im Meßvorgang einprogrammierte Ausheizen des Rohres bei 2 500 °C nicht ausreicht, die Bleiablagerungen aus dem Graphitrohr zu entfernen.

Wenn Blei bei Magnesiumüberschuß mittels der GFAAS ohne Matrixmodifizier gemessen wird, dann bestimmen Reaktionen auf der Plattform während der thermischen Vorbehandlung die Form und die Größe des Bleisignals.

Man erkennt auch bei getrennter Blei/Magnesium-Dosierung eine gewisse und von der Magnesiummenge geringfügig abhängige Verlangsamung der Bildung freier Bleiatome.

Magnesium atomisiert ähnlich dem Blei nach der allgemeinen Gleichung 3.20 .

Die Dissoziation



ist unterhalb 1 630 °C vollständig (89).

Wenn man annimmt, daß der Sauerstoff-Partialdruck dadurch erheblich erhöht wird, so ist das eine plausible Erklärung der beobachteten Verlangsamung des atombildenden Prozesses (Abb. 21).

Die Zugabe einer Matrix zur Bleibezugslösung, die Magnesium, Natrium und Sulfat enthält, kann somit die gleiche Störung wie die Algenmatrix hervorrufen. Man erhält ein Signal mit zwei Maxima. Das erste vor und das zweite hinter dem Peakmaximum des nicht gestörten Bleisignals (Abb. 24).

Die Empfindlichkeit der Messung ohne Modifier nimmt dann auch in der Höhe sowie in der Fläche stark ab.

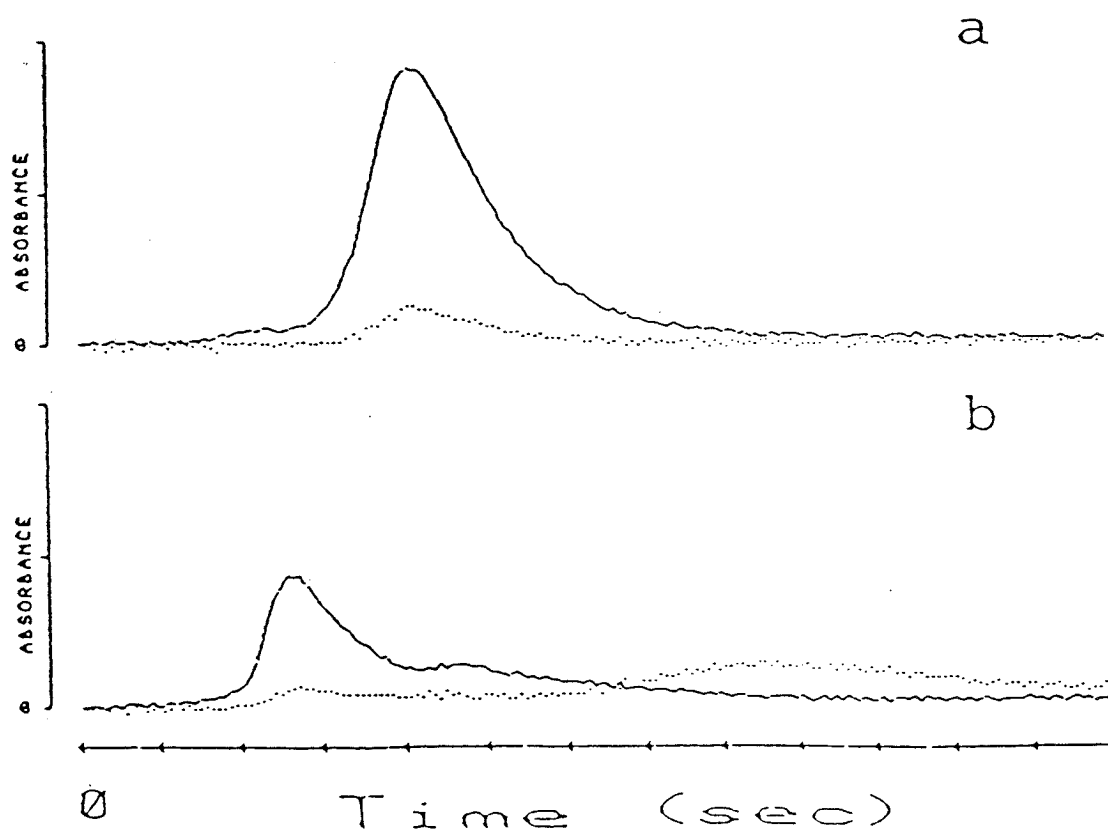


Abbildung 24 : Bleisignal bei der Atomisierung ohne Matrix-modifier

Graphitrohr mit L'vov-Plattform, Argon

a - 0.5 ng Blei

b - 0.5 ng Blei, mit 9.2 μ g Natrium,

2.3 μ g Magnesium und 9.4 μ g Sulfat

Durch Zugabe von Schwefelsäure zur $Pb(NO_3)_2$ -Eichlösung wird keine zeitliche Verschiebung des bleispezifischen Signals hervorgerufen.

Die dadurch verursachte Verminderung der Extinktion sowie des integrierten Signals betrug jeweils nur ca 20 % (Tabelle 8). Dazu ist diese Signalunterdrückung im Gegensatz zu einer Na_2SO_4 -Matrix von der zugegebenen Sulfatmenge unabhängig. Größere Mengen an H_2SO_4 führen lediglich zu einer schlechteren Reproduzierbarkeit der Wiederholungsmessungen (RSD wuchs von < 3% für Na_2SO_4 bei H_2SO_4 -Zugabe auf < 8%). Dies weist auf eine Beschädigung der Graphitoberfläche der Plattform hin.

Es wurde angenommen, daß die Bildung stabiler Bleisulfate auf der Plattform während der thermischen Vorbehandlung die Ursache der Bleiverluste war. Die Zugabe von H_2SO_4 führt in jedem Falle nicht zu Störungen in der Gasphase, da die Schwefelsäure schon bei Temperaturen unter 700 °C verdampft.

Tabelle 8 : Signalerniedrigung durch die Sulfatmatrix bei der Atomisierung ohne Matrixmodifizier

SO ₄ ²⁻ (µg)	Signal (relativ in %)			
	Fläche		Höhe	
	Δ	x	Δ	x
0.54	52	83	31	83
1.35	33	81	17	79
2.70	23	82	10	80
5.41	15	77	6	78

Δ - als Sulfatmatrix Na_2SO_4 zugegeben

x - als Sulfatmatrix H_2SO_4 zugegeben

3.2.2.2. Atomisierung mit Matrixmodifizier

Ohne Matrixmodifizier reicht die thermische Vorbehandlung allein nicht aus, um eine befriedigende Trennung von Blei und Begleitsubstanzen vor der Atomisierung zu erreichen. Dies kann erst bei erhöhter thermischer Stabilität des zu bestimmenden Bleis (z.B. bei Anwesenheit von Magnesium) teilweise erreicht werden. Zu diesem Zweck wird ein Matrixmodifizier benötigt.

Die Verwendung von primärem oder sekundärem Ammoniumphosphat für die Bleibestimmung in zahlreichen Materialien als sog. Isoformierungshilfe gehört bereits zur allgemeinen Praxis.

Unter diesen Bedingungen läßt sich eine thermische Vorbehandlungstemperatur von 950 °C erreichen, was in konkreten Fällen auch zur völlig störungsfreien Bleibestimmung führen kann.

Bei Zugabe von Sulfat ist aber weiterhin ein störender Einfluß zu beobachten (Tabelle 9).

Tabelle 9 : Erniedrigung der Peakfläche durch Sulfate bei der Atomisierung mit 200 µg (NH₄)₂HPO₄ als Matrixmodifizier

SO ₄ ²⁻ (µg)	Signal (relativ in %)			
	Na ₂ SO ₄		MgSO ₄	
	N	P	N	P
1.4	87	79	96	89
3.5	67	78	91	79

N - L'vov-Plattform in einem nicht beschichteten Rohr

P - L'vov-Plattform in einem pyrolytisch beschichteten Rohr

Da das integrierte bleispezifische Signal auch bei der Verwendung von Matrixmodifiern durch Sulfat unterdrückt wird, ist bei sulfathaltigen Proben die direkte Auswertung gegen eine wässrige Eichkurve nicht möglich.

Bei höheren Bleigehalten in der Probe und der dadurch erforderlichen größeren Verdünnung der Lösung ermöglicht der Matrixmodifizier eine störungsfreie Bestimmung von Blei (Tabelle 10). Dies trifft aber nur für Bleigehalte > 10 mg/kg zu.

Tabelle 10 : Einfluß der Probenverdünnung auf die relative Empfindlichkeit Br_s bei der Atomisierung von der L'vov-Plattform in einem unbeschichteten Graphitrohr

Verdünn. der Probe	SO_4^{2-} (μg)	Br_s (in %)			Blei- gehalt (mg/kg)
		A	B	C	
1/125	5.76	46	65	87	< 10
1/250	2.88	61	74	90	< 10
1/500	1.44	66	96	99	> 10
1/1.250	0.58	68	101	102	> 10

Probe : Algen 83

A - ohne Matrixmodifizier

B - mit 200 μg $(NH_4)_2HPO_4$ als Modifizier

C - mit 400 μg $(NH_4)_2HPO_4$ und 55 μg $Mg(NO_3)_2$ als Modifizier

Eine Zugabe von Natrium bewirkt bei der Atomisierung mit 200 µg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Matrixmodifizier eine von der Natriummenge abhängige Verzögerung des bleispezifischen Absorptionssignals (Tabelle 11).

Tabelle 11 : Beeinflussung des bleispezifischen Absorptionssignals durch Natrium bei der Atomisierung mit 200 µg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Matrixmodifizier

Na (µg)	SO_4^{2-} (µg)	Signal (relativ in %)		t_{peak} (ms)
		Fläche	Höhe	
----	----	100	100	429
0.26	0.54	96	102	916
0.65	1.35	92	92	1025
1.30	2.70	89	88	1131
2.60	5.40	86	80	1266
-----	-----	100	100	414
0.26	****	96	104	847
0.65	****	91	104	1001
1.30	****	88	85	1097
2.60	****	85	72	1309

L'vov-Plattform, unbeschichtetes Graphitrohr

---- - nur 0.5 ng Blei allein

**** - Natrium wurde als Nitrat zugegeben

Durch die Isoformierung werden die auf der Plattform vorliegenden Blei- und Natriumnitrate bei Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zu Beginn der thermischen Vorbehandlung in Natrium- bzw. Bleiphosphat überführt, die dann oberhalb 360°C weiter in Pyrophosphat umgewandelt werden. Blei und Natrium bleiben dank dieser weniger flüchtigen Form bis 950°C auf der Plattform. Sie verdampfen dann beide gleichzeitig erst in der Atomisierungsphase (vermutlich als Oxide) von der Graphitoberfläche.

Dies führt zugleich zu Reaktionen, die als störende Gasphasenreaktionen anzusehen sind, da sie Bleiverluste verursachen können.

Ein mit zunehmender Natriummenge wachsendes Untergrundsignal wurde ebenfalls beobachtet.

Die Verminderung des integrierten bleispezifischen Signals konnte auch bei getrennter Dosierung von Blei und Natrium mit Hilfe der Doppelplattform bestätigt werden - (Tabelle 12).

Diese Verschiebung des Auftretens des Bleisignals in den Bereich höherer Atomisierungstemperaturen beruht darauf, daß Blei durch das schwerflüchtige Natriumphosphat am Verdampfen gehindert wird. Bei getrennter Atomisierung von der Doppelplattform ist nämlich keine Peakverschiebung zu beobachten (Abbildung 25). Dies ähnelt dem bereits erwähnten Einfluß des Magnesium auf das Verhalten von Blei vor der Atomisierung ohne Modifier.

Interessant ist, daß gleich große Bleiverluste bei der Zugabe von Natriumsulfat und die gleiche Peakmaximumverschiebung (Tabelle 11), sowie auch das gleiche Untergrundsignal (Abbildung 26) wie bei Natriumnitrat beobachtet werden. Das zeigt, daß Sulfat während der thermischen Vorbehandlung auch in das Phosphat überführt wird.

Dies erlaubt eine für die Routine relevante Annahme, daß die Verwendung von sekundärem Ammoniumphosphat zwar die störende Wirkung vom Sulfat eliminiert, die dadurch entstehende thermische Stabilisierung des Natriums führt jedoch zu einer von diesem verursachten Störung.

Tabelle 12 : Beeinflussung des bleispezifischen Absorptionssignals durch Natriumsulfat bei der Atomisierung von der Doppelplattform

SO ₄ ²⁻ (µg)	Signal (relativ in %)		Matrix- modifier
	Fläche	Höhe	
0.65	98.2	71.8	A
1.4	101.4	74.2	A
3.5	83.1	69.5	A
7.0	73.8	70.5	A
0.65	98.3	121.9	B
1.4	99.1	101.2	B
3.5	99.8	105.8	B
7.0	99.0	112.8	B

Doppelplattform im unbeschichteten Graphitrohr

A - 200 µg (NH₄)₂HPO₄

B - 400 µg (NH₄)₂HPO₄ mit 55 µg Mg(NO₃)₂

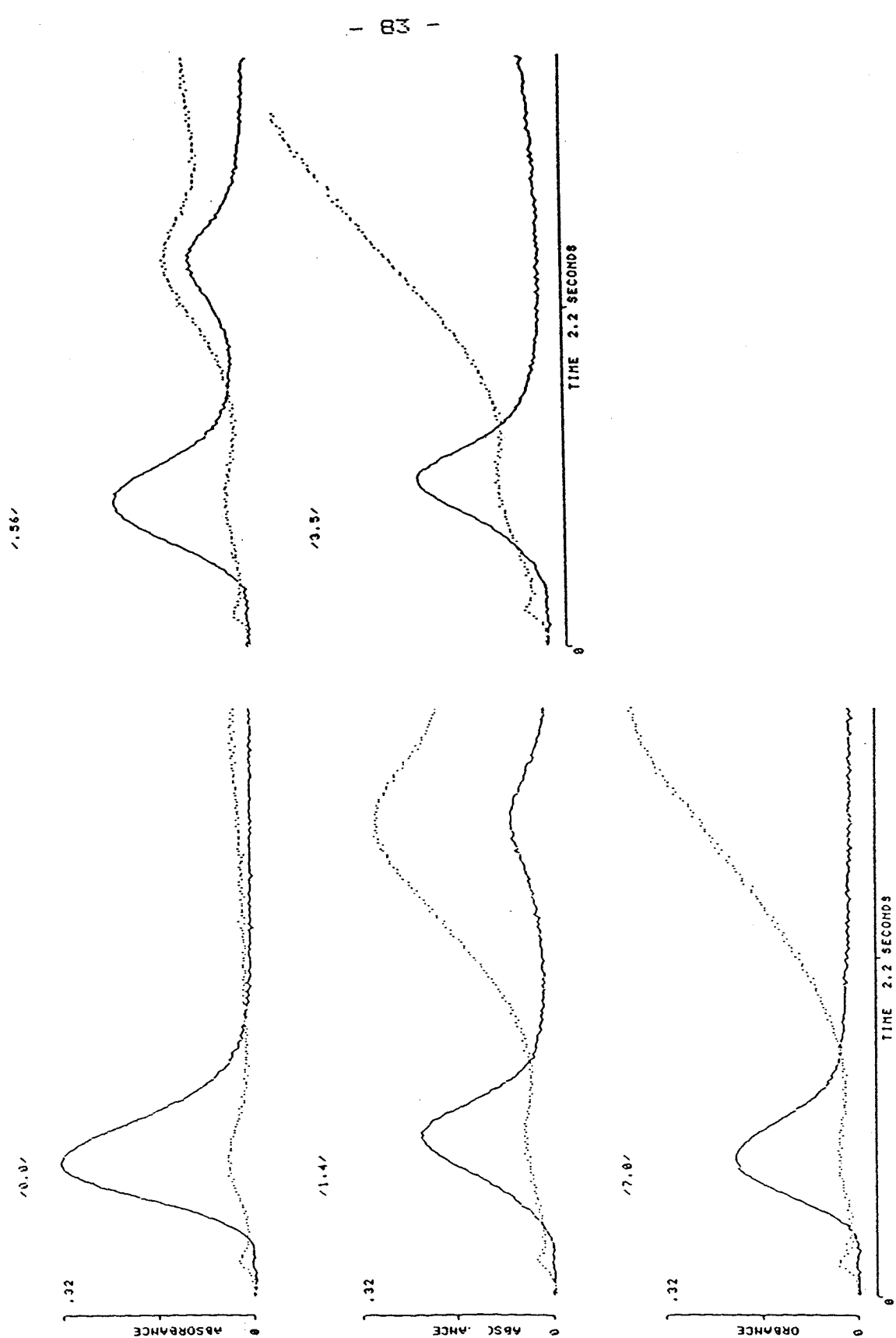


Abbildung 25 : Beeinflussung des Bleisignals von Na_2SO_4

Doppelplattform im unbeschichteten Rohr

200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Modifier, 1 μg SO_4^{2-} /

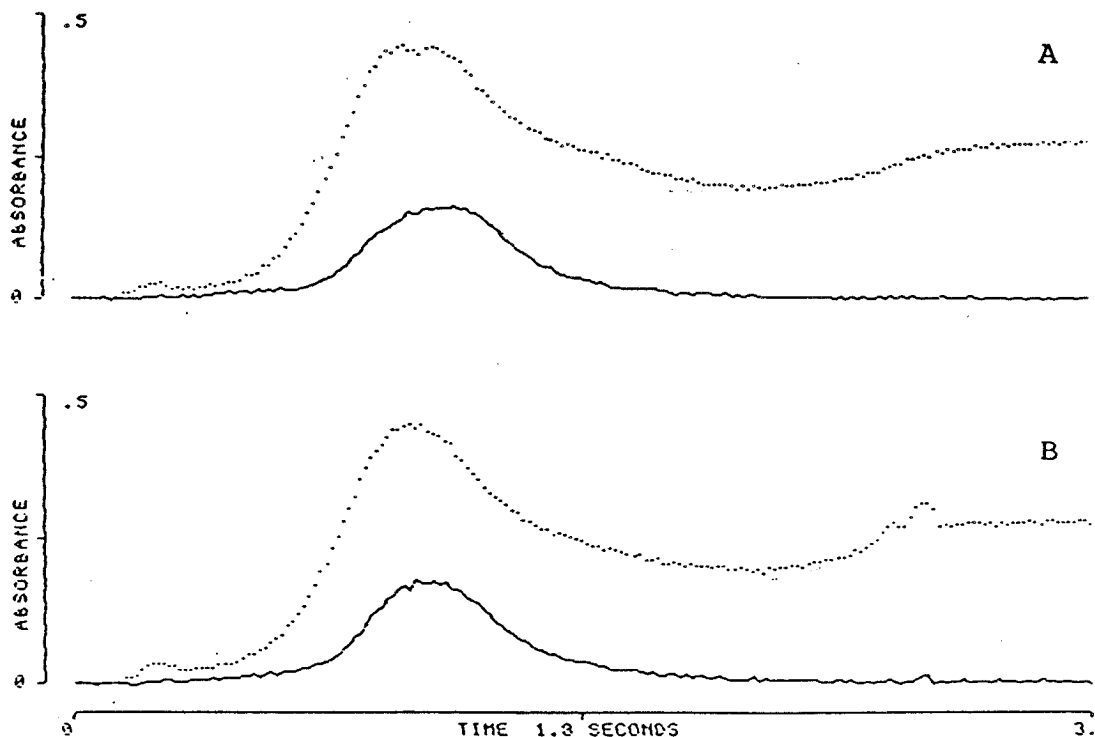


Abbildung 26 : Das hochaufgelöste Absorptionssignal bei der Atomisierung von der L'vov-Plattform mit 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Modifizier

A - 0.5 ng Blei mit 2.6 μg Na als Nitrat
B - 0.5 ng Blei mit 2.6 μg Na als Sulfat
volle Linie: das spezifische Signal
punktiert : das Untergrundsignal

Bei der Atomisierung von der Doppelpattform bei getrennter Zugabe von Na_2SO_4 ergab sich ein wichtiger Hinweis auf den Atomisierungsmechanismus von Blei unter solchen Bedingungen. Sowohl bei der ausschließlichen Anwendung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Abb. 25) als auch im Gemisch mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Abb. 27) erschien ein zweiter Peak, der je nach der zugegebenen Menge von Natriumsulfat in den Bereich höherer Atomisierungstemperaturen verschoben war. Der erste Peak ist von der Sulfatmenge zeitlich unabhängig. Beide Peaks müssen jedoch, um die Gesamtfläche für Blei zu bekommen, addiert werden.

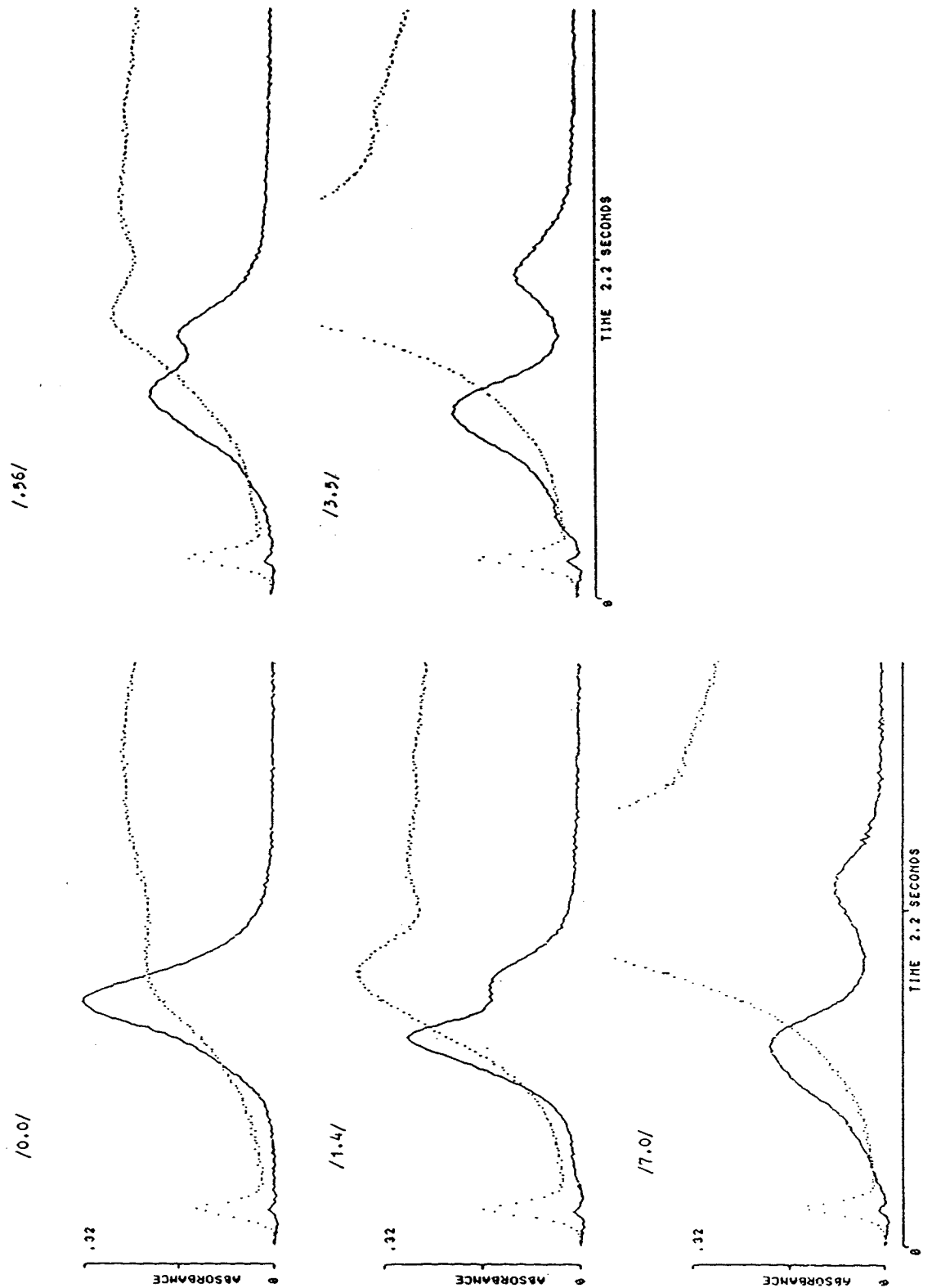


Abbildung 27 : Beeinflussung des Bleisignals durch Na_2SO_4

Doppelplattform im unbeschichteten Rohr

400 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mit 55 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als Modifizier

/ μg SO_4^{2-} /

Bei Verwendung von sekundärem Ammoniumphosphat als Modifier ist die Trennung und die Verschiebung des zweiten Peaks vom ersten viel größer als bei Verwendung des Phosphat-Magnesiumnitrat-Mischmodifiers.

Bei Zugabe von mehr als 0.68 µg Natrium (mehr als 1.4 µg $[SO_4^{2-}]$) reichte die unter normalen Bedingungen gewählte Integrationszeit von 4.4 Sekunden nicht mehr aus, beide Peaks ganz zu erfassen - (Abb. 25).

Es entstehen daher Verluste in der Fläche des bleispezifischen Signals, wie bei der Atomisierung von der Doppelplattform festgestellt wurde (siehe Tabelle 12).

Diese Doppelpeaks zeigen, daß Natrium durch Gasphasenreaktionen einen Teil des Bleis hindert in freie Atome im Grundzustand überzugehen. Es unterbindet entweder die Verdampfung oder die Dissoziation von durch Wechselwirkung entstehenden Bleiverbindungen. Erst mit dem weiteren Temperaturanstieg kommt es anschließend zur verspäteten Freisetzung der Bleiatome von solchen Verbindungen.

Diese Doppelpeaks können bei der Atomisierung von der normalen Plattform (Blei und Na_2SO_4 vermischt) auch bei kleinen Natriummengen nicht beobachtet werden.

Auch der Phosphat-Magnesium-Mischmodifier kann die Entstehung der Doppelpeaks nicht verhindern. Er erlaubt im Vergleich zum sekundären Ammoniumphosphat auch keine wesentlich höhere Temperatur der thermischen Stufe vor der Atomisierung.

Die Anwesenheit von Magnesium während der Atomisierung im Graphitrohr führt jedoch zur früheren Freisetzung und Atomisierung des durch die Natriumwechselwirkung sonst später erzeugten Anteils an freien Atomen im Grundzustand. Daher wurden in diesem Falle mit gleicher Integrationszeit von 4.4 s auch keine Bleiverluste bei der Atomisierung von der Doppelplattform beobachtet.

Die Verteilung der freien Bleiatome zwischen dem ersten und dem später auftretenden zweiten Peak als Folge der im Rohr ablaufenden Wechselwirkungsreaktionen zeigt Abbildung 28 . Auf diese Verteilung wird später (in 3.2.2.4.) nochmals eingegangen.

Es handelt sich um einen Vergleich der Meßergebnisse, die jeweils nur bei einer Doppelplattform-Rohr-Kombination und Integrationszeit von 4.4 s erhalten wurden . Der Meßfehler der Einzelmessungen lag bei $RSD < 5\%$. Die Variationen, die durch die jeweilige Doppelplattform-Rohr-Kombination zustande kamen, sind der Tabelle 13 zu entnehmen.

Die Unterschiede zwischen den Kurven 3, 4 und 5 (Abb. 28) liegen im Fehlerbereich. Die erwähnte Verteilung der Atome ist von der Anwendung beider Modifier unabhängig, d.h. der Modifier selbst trägt zur Verhinderung der störenden Reaktionen nicht bei.

Es ist plausibel, daß bei den im Graphitrohr ablaufenden Gasphasenreaktionen auch der Charakter und die Qualität der inneren Graphitoberfläche des Rohres eine Rolle spielen muß. Dieser Überlegung entsprechend wurden verschiedene Rohr-Plattform-Kombinationen zur Atomisierung von der Doppelplattform untersucht.

Es wurden jeweils drei Kombinationen Doppelplattform-Graphitrohr sowie Doppelplattform-pyrolytisch beschichtetes Rohr für jede Art der untersuchten Gasphasenreaktionen herangezogen. Je drei Einzelmessungen erst ohne Zugabe von Na_2SO_4 , dann mit Natriumsulfat getrennt von der Bleilösung und dem entsprechenden Modifier wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

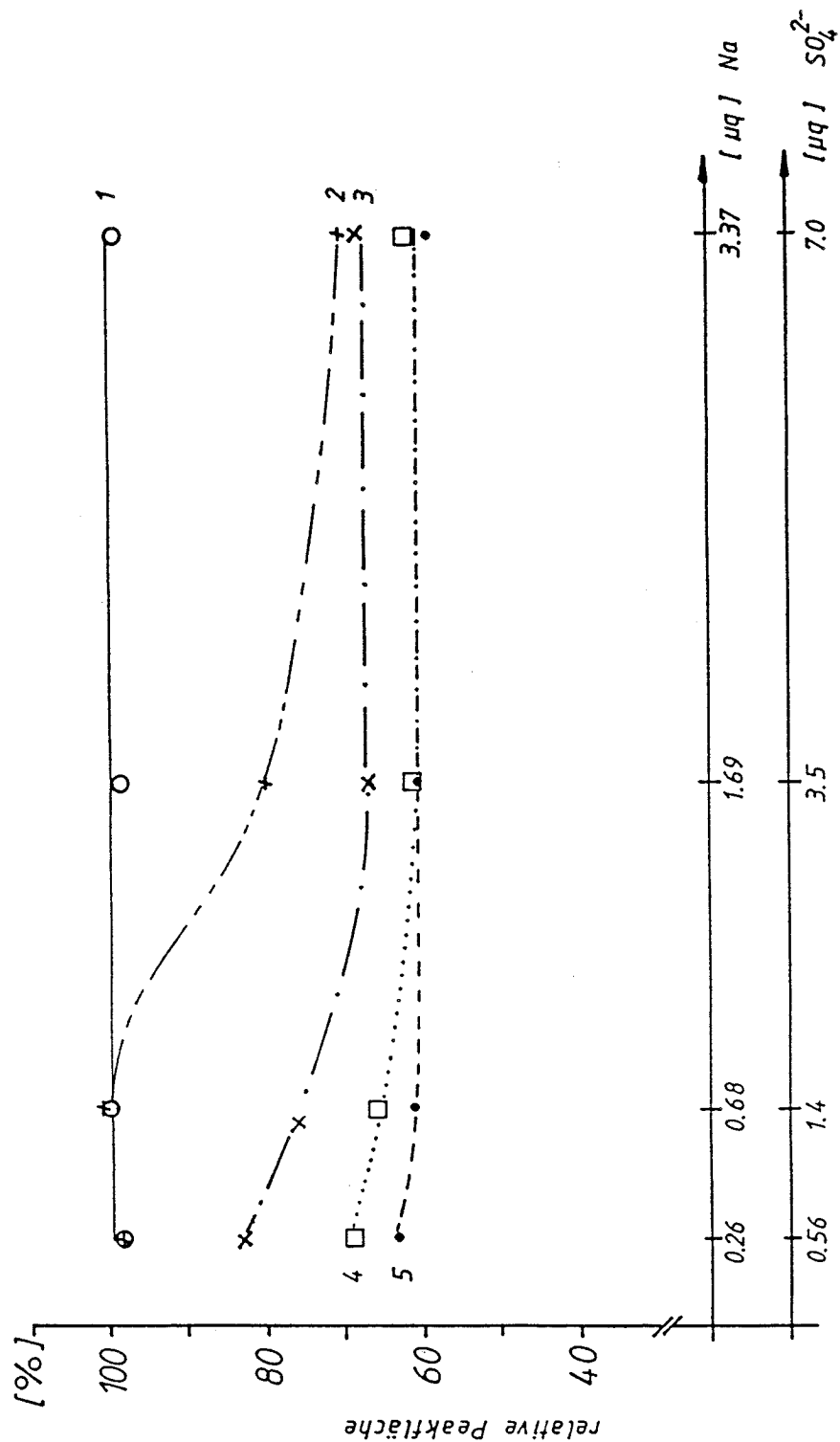


Abbildung 28 : Beeinflussung des integrierten blei-spezifischen Signals durch Natriumsulfat bei der Atomisierung von der Doppelplattform

- 1 - Mischmodifizier, beide Peaks
- 2 - Phosphat-Modifizier, beide Peaks
- 3 - Mischmodifizier, nur der erste Peak
- 4 - Phosphat-Modifizier, der erste Peak
- 5 - ohne Modifizierzugabe

Tabelle 13 : Einfluß des Graphitrohres bei der Atomisierung
von Blei und Na_2SO_4 von der Doppelplattform

	Signal (relativ in %)				RSD	
	1	2	3	Durchschn.	(%)	
A	59.1	43.8	54.8	52.6 + 7.9	15.0	N
B	73.8	73.4	74.4	73.9 + 0.5	0.7	N
C	99.0	96.7	99.1	98.3 + 1.4	1.4	N
A	68.9	76.0	73.8	72.9 + 3.6	5.0	P
B	74.3	66.2	74.7	71.7 + 4.8	6.7	P
C	94.1	91.5	99.3	95.0 + 4.0	4.2	P

7.0 μg SO_4^{2-} sowie 3.37 μg Na getrennt von 1.0 ng Blei dosiert

1, 2 und 3 - unterschiedliche Rohr/Plattform-Kombinationen und Meßtage

A - ohne Modifier

B - 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

C - 400 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mit 55 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

N - unbeschichtetes Graphitrohr

P - pyrolytisch beschichtetes Graphitrohr

Magnesiumnitrat wurde ursprünglich bei Bleimessungen mit sekundärem Ammoniumphosphat als Modifier zugegeben, weil damit eine erwünschte zeitliche Verzögerung der Bildung der freien Atome im Graphitrohratomisator erreicht werden konnte.

Bei der Algenprobe 83 wurde im Vergleich mit anderen Proben ein sehr viel späteres Auftreten des Signals beobachtet - Abbildung 29. Dies beruht auf dem vergleichsweise hohen Natrium- und Magnesiumanteil in dieser Probe.

Trotz der durch den Phosphat-Modifier möglichen höheren Vorbehandlungstemperatur werden die im Überschuß vorhandenen Komponenten der jeweiligen Matrix vor der Atomisierung nicht entfernt. Ihre Wechselwirkung mit dem Blei während der Atomisierung ist sehr unterschiedlich. Daraus resultiert das je nach der Probenzusammensetzung signifikant veränderte Atomisierungsverhalten von Blei.

Daher schien es plausibel, daß die Zugabe eines definierten Überschusses bestimmter Komponenten eine mögliche Lösung dieses Problems sein könnte. In Betracht kam Magnesium. Nur die Wirkung des Magnesiums sollte der Wechselwirkung der anderen Probenbestandteilen überlegen sein.

Ein Mischmodifier aus sekundärem Ammoniumphosphat und Magnesiumnitrat wurde untersucht. Zur Probenlösung wurde 400 µg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und 55 µg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ pro Einzelmessung zugegeben. Das Ergebnis zeigt Abbildung 30.

Bis auf eine kleine Verzögerung bei der Algenprobe 83 erschien das bleispezifische Absorptionssignal zur gleichen Zeit. Das Atomisierungsverhalten schien durch die Zugabe von Magnesium ausreichend bestimmt zu sein.

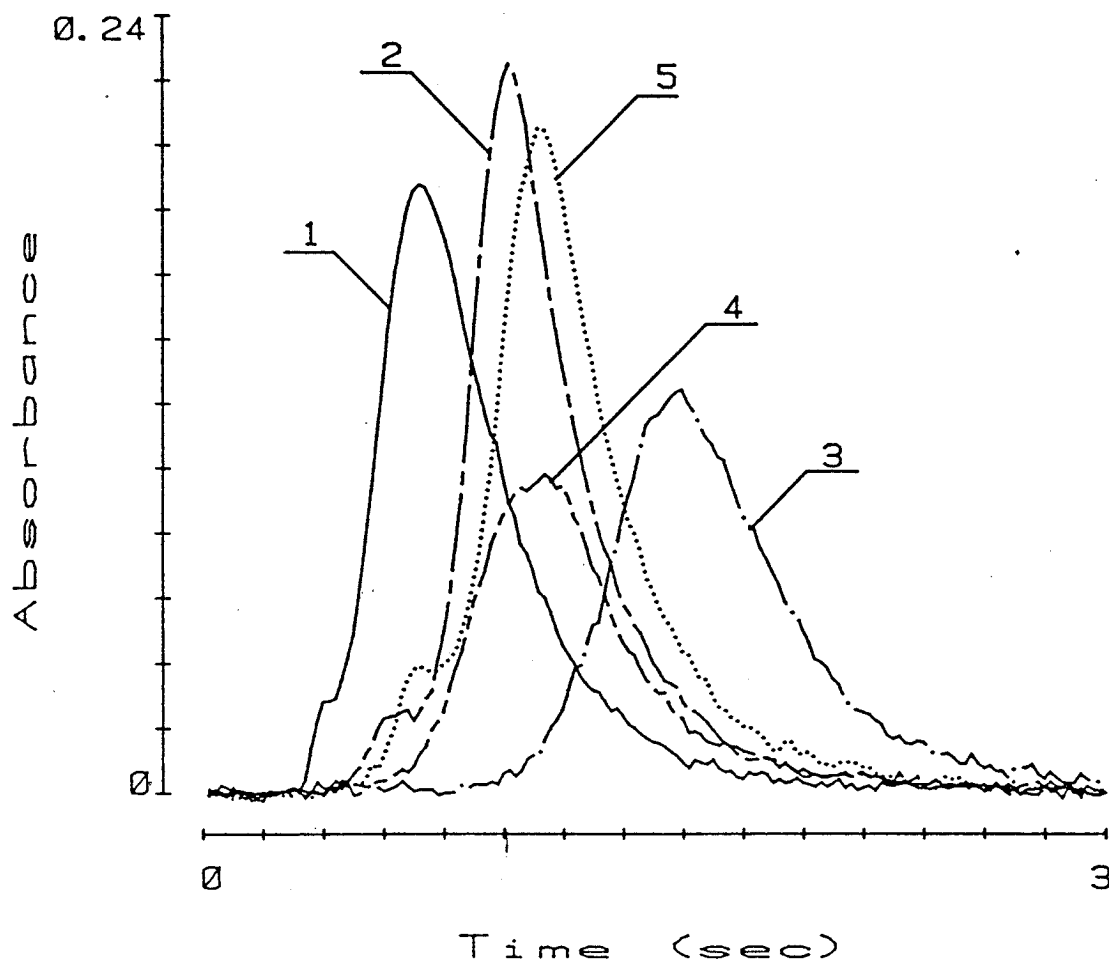


Abbildung 29 : Matrixabhängigkeit des spezifischen Absorptionssignals bei der Atomisierung unter STPF-Bedingungen mit 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Modifier

- 1 - Bleieichlösung
- 2 - Fichtennadeln
- 3 - Algen 93
- 4 - Schweineniere
- 5 - Gras

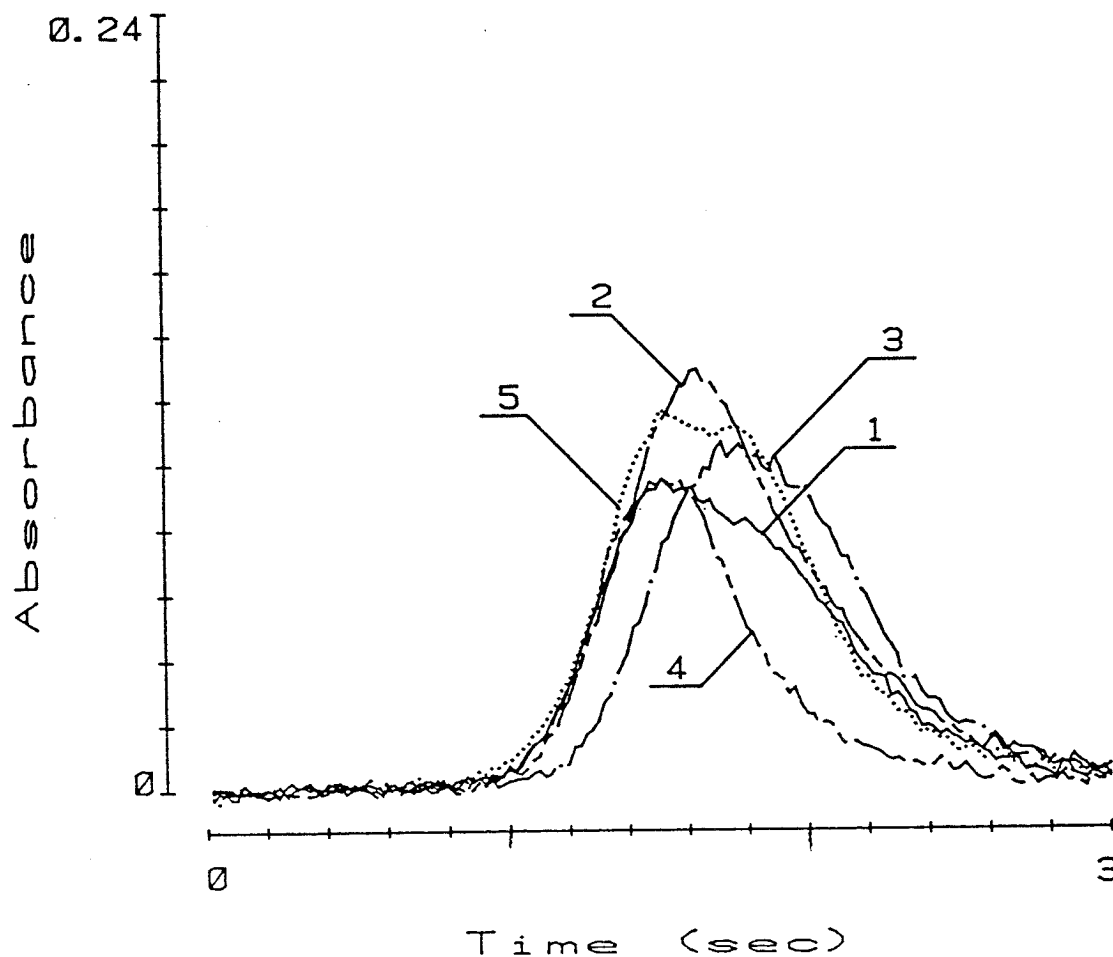


Abbildung 30 : Matrixabhängigkeit des spezifischen Absorptionssignals bei der Atomisierung unter STPF-Bedingungen mit 400 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und 55 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als Modifizierer

- 1 - Bleieichlösung
- 2 - Fichtennadeln
- 3 - Algen 83
- 4 - Schweineniere
- 5 - Gras

Ein unerfreulicher Effekt ist, daß die Zugabe von Magnesium zu einer deutlichen Erhöhung des Untergrundsignals führt (vergleiche Abb. 25 und 27). Im Verein mit Probenbestandteilen wie Natrium (siehe Abb. 27) erhöht sich das Untergrundsignal weiter, so daß bei der Deuteriumkompensation Zweifel an der Richtigkeit der Kompensation auftraten. Hier schien das Zeeman-System zur Kompensation des Untergrundsignals günstiger zu sein.

Vergleicht man bei der Atomisierung ohne Phosphatmodifizier das magnesiumspezifische Absorptionssignal mit dem Bleisignal, so sieht man, daß Magnesium wahrscheinlich gleichzeitig mit dem Blei von der Plattformoberfläche verdampft, aber schneller als Blei atomisiert (Abbildung 31A). Nur nach Zugabe von 55 µg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ wurde rasch der Rollover-Schwellenwert (45) erreicht, so daß das Magnesiumsignal nach kurzem Anstieg wieder zur Grundlinie zurückkehrte.

Bei der Atomisierung mit sekundärem Ammoniumphosphat wird auch das Magnesium durch das Phosphat auf der Plattform zurückgehalten. Es verdampft und atomisiert gleichzeitig mit Blei (Abbildung 31B).

Abb. 31: A - mit 55 µg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
B - mit 400 µg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und 55 µg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
1 - Bleisignal ohne Magnesiumzugabe
2 - Bleisignal mit Magnesiumzugabe
3 - Magnesiumsignal bei 285.2 nm
4 - Gesamtsignal bei 285.2 nm
Absorbance 2.0 - für 285.2 nm
0.3 - für 283.3 nm

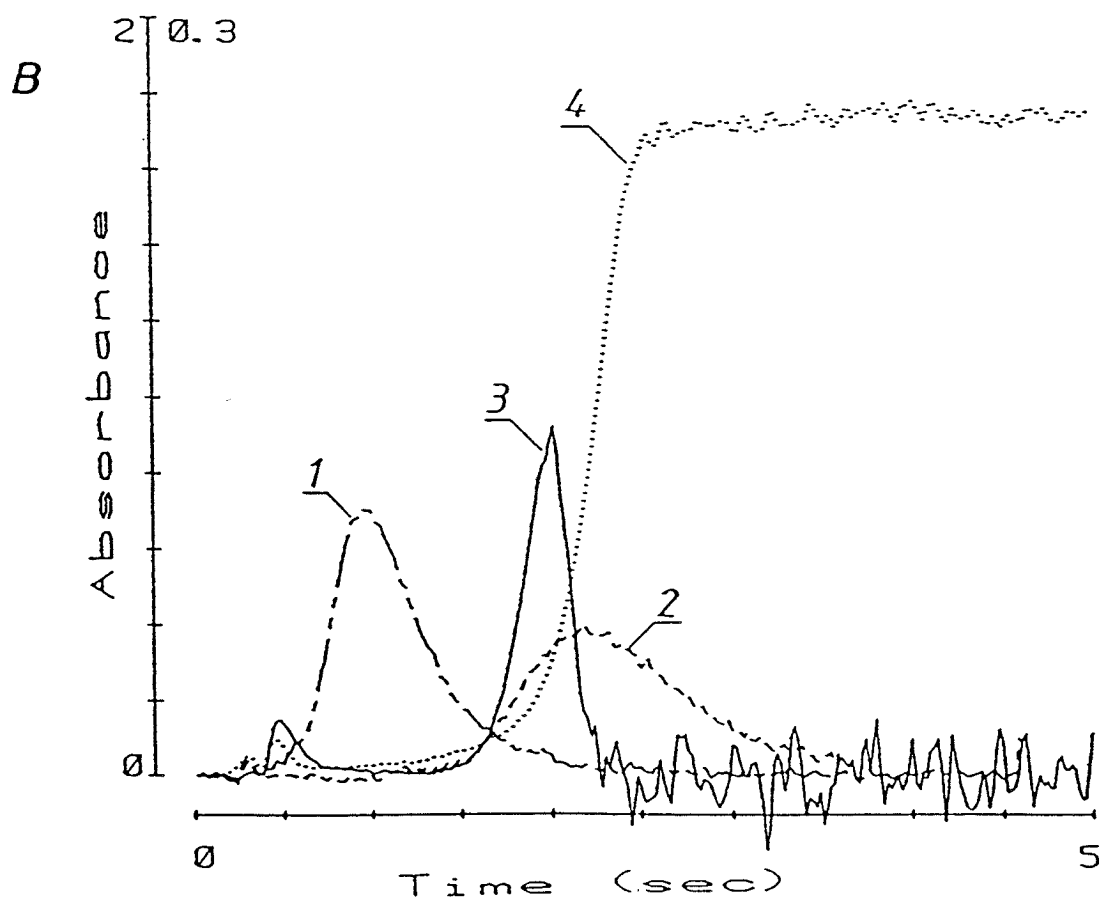
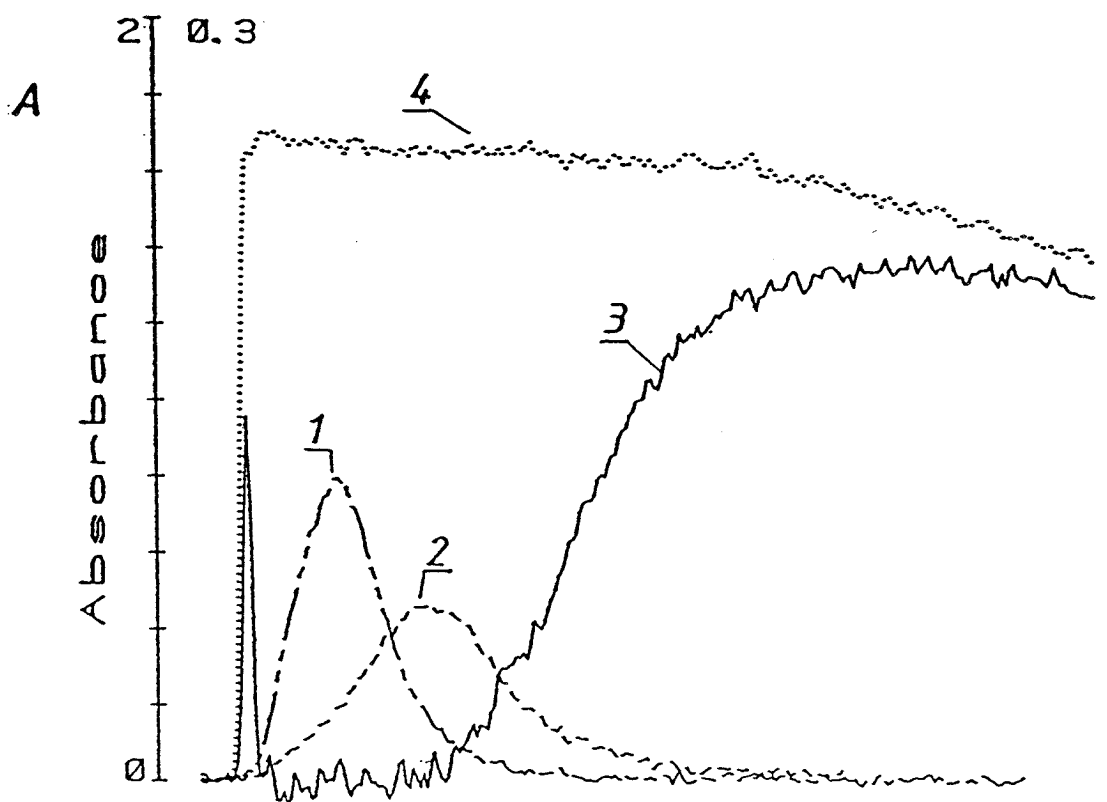


Abbildung 31

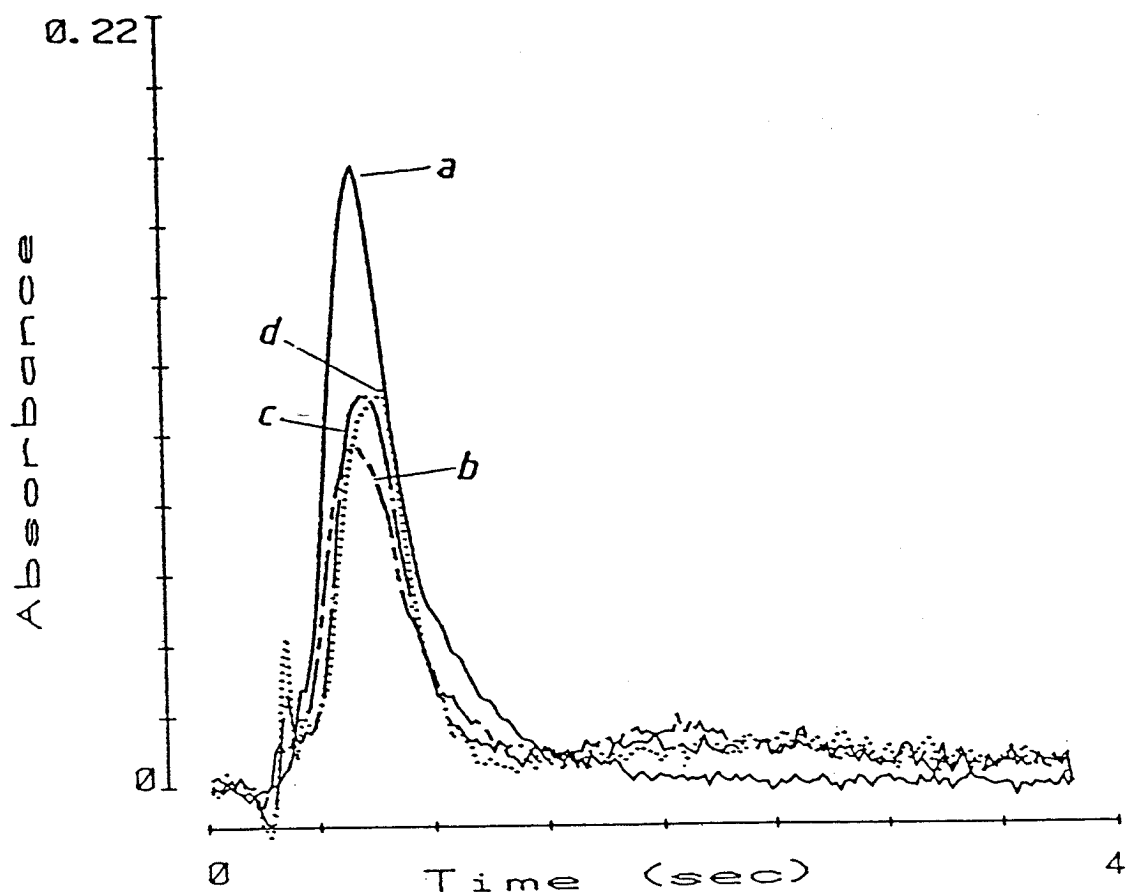


Abbildung 32: Beeinflussung des Bleisignals bei der Atomisierung von der Doppelplattform mit 400 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Modifier durch Magnesiumnitrat

- a - 0.3 ng Blei
- b - 0.3 ng Blei mit 9.5 μg Mg (als Nitrat)
- c - 0.3 ng Blei mit 18.0 μg Mg (als Nitrat)
- d - 0.3 ng Blei mit 28.5 μg Mg (als Nitrat)

Bei der Atomisierung von Blei mit getrennter Dosierung von Phosphatmodifier und Magnesiumnitrat wurde ein Einfluß auf das Bleisignal beobachtet - Abbildung 32.

Es entstand ein "Doppelsignal". Der erste Peak hatte gegenüber dem Signal ohne $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ eine um ca 35 % kleinere Fläche. Diese Erniedrigung zeigte keine Abhängigkeit von der Menge des Magnesiums. Die Reproduzierbarkeit der Wiederholungsmessungen war mäßig - RSD > 5% .

Diese magnesiumbedingte Veränderung des Bleisignals kann nicht auf Reaktionen in der Gasphase zurückgeführt werden. Der Grund zu dieser Annahme beruht auf der Tatsache, daß das sekundäre Ammoniumphosphat Magnesium länger auf der Plattform zurückhält als Blei (siehe Abb. 31B, Kurven 1 und 3). Dadurch können Blei und Magnesium nicht gleichzeitig in die Gasphase übergehen.

Dies deutet aber darauf hin, daß Reaktionen des gasförmigen Bleis mit dem sich noch auf der Plattform befindenden Magnesium dafür verantwortlich sind. Das Resultat ist, daß während der Atomisierung von der Doppelplattform unter den genannten Bedingungen ein gewisser Anteil der Bleiatome später freigesetzt und damit eine schlechtere Reproduzierbarkeit erreicht wird. Die Fläche des ersten der dabei erhaltenen Peaks war von der Magnesiummenge unabhängig.

Die Reaktionsabläufe und deren Ausmaß werden durch das Verhalten und wahrscheinlich auch durch die Bindungsform des Bleis im Graphitrohr nach der Verdampfung von der Plattformoberfläche bestimmt, nicht jedoch von dem getrennt dosierten Magnesium. Die Wahrscheinlichkeit, daß stets die gleiche Anzahl Bleiteilchen, die mit Magnesium reagieren können, die andere Plattformhälfte erreicht ist gering. Daraus resultiert auch die nur mäßige Reproduzierbarkeit.

Bei der Atomisierung von der normalen L'vov-Plattform bestimmt das Magnesium das Verhalten des Bleis. Nicht nur die Zeit t_{PEAK} des Peakmaximums zeigt eine direkte Abhängigkeit von der zugemischten Magnesiummenge, auch die Peakhöhe ist davon abhängig, die Peakfläche dagegen nicht - Abbildung 33A. Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen nimmt für die Signalthöhe mit steigender Magnesiumzugabe ab. Die Fläche und die Reproduzierbarkeit des integrierten Signals bleibt aber unbeeinflusst - Abbildung 33B.

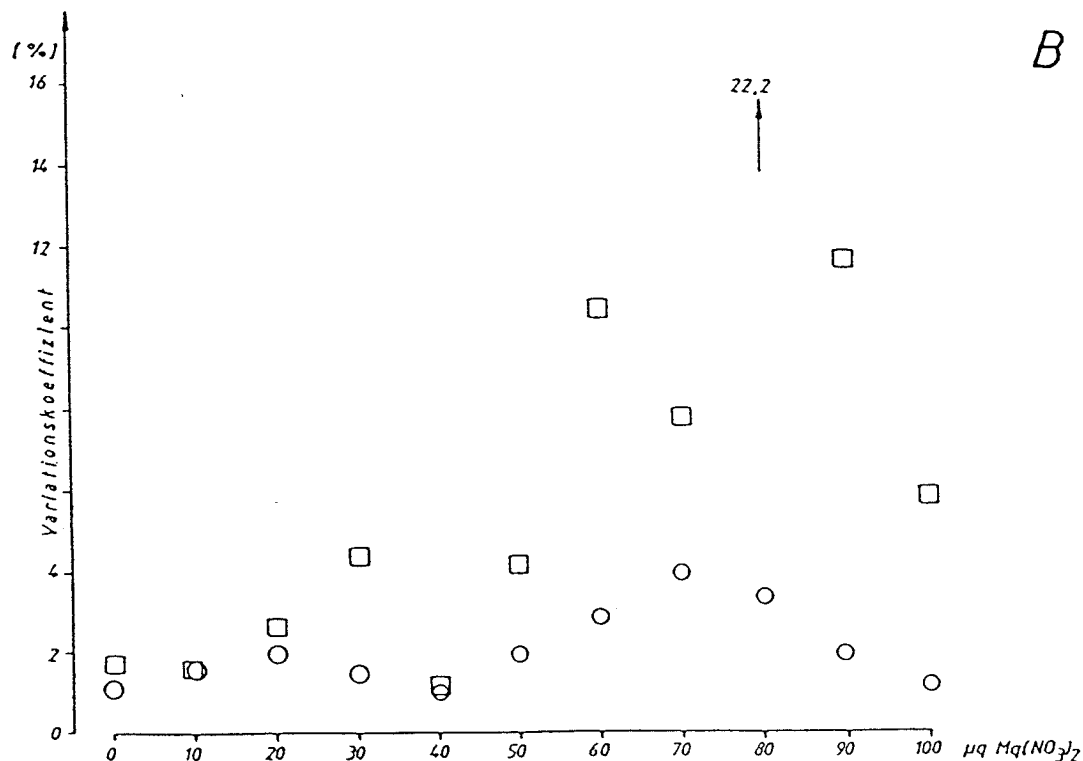
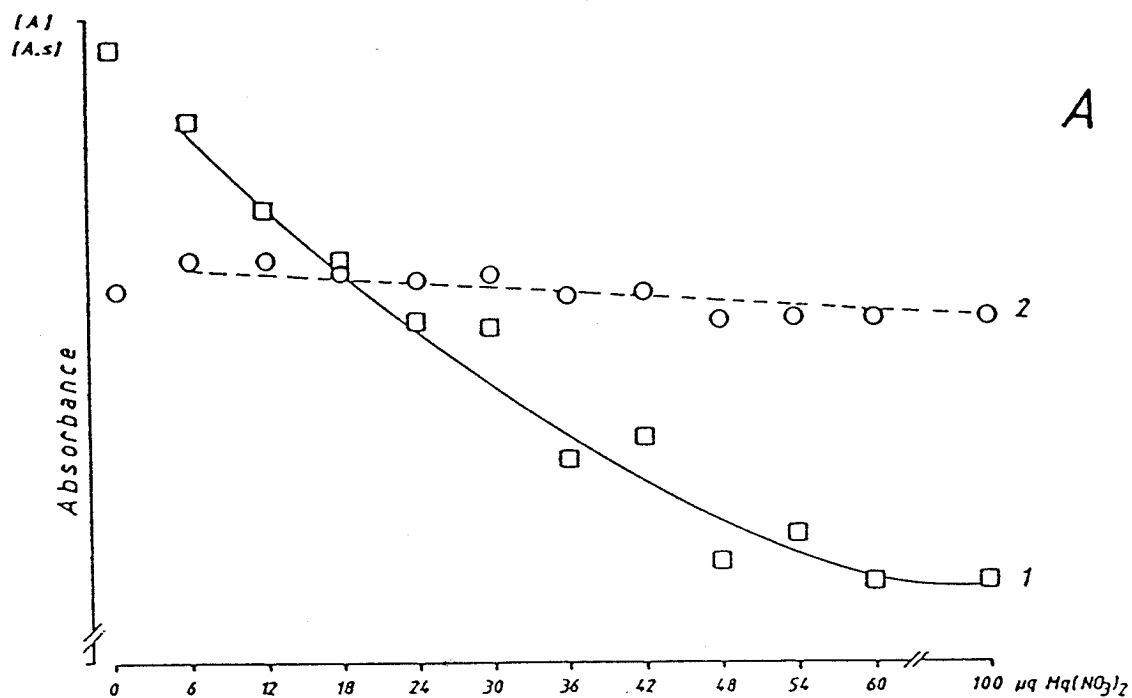


Abbildung 33: Einfluß der Magnesiummenge auf Größe und Reproduzierbarkeit des Bleisignals bei Atomisierung mit Phosphatmodifizier

$\square$ - Peakhöhe
 $\circ$ - Peakfläche

Auf Grund der hohen sowie variablen Magnesiumgehalte, wie sie bei den Algenproben vorkommen, wurde die Menge von Magnesiumnitrat für den Mischmodifier erhöht und auf 55 µg festgelegt. Daraus ergab sich auch eine Erhöhung der Menge des sekundären Ammoniumphosphats auf 400 µg.

Als Nachteil dieser Maßnahme mußte das dadurch verursachte und teilweise sehr rasch auftretende Beschlagen der Quarzfenster des Graphitrohrofens und die Verunreinigung der Graphitkonden in Kauf genommen werden. Die Gegenmaßnahmen hielten sich jedoch in Grenzen. Mit etwas mehr Aufmerksamkeit beim Betrieb des Gerätes und durch eine rechtzeitige Säuberung der Quarzfenster konnten Störungen vermieden werden. Eine Verringerung der Lebensdauer des Rohres sowie der Plattform wurde dabei nicht beobachtet.

Demgegenüber zeigte der Einsatz von Palladium als Matrixmodifier für die Bleibestimmung mit GFAAS (62) einen neuen Weg in der Matrixmodifikation. Palladium wird zusammen mit Magnesium, beide als Nitrate, zugesetzt. Es wirkt nicht nur für Blei, sondern kann auch für weitere Metalle eingesetzt werden.

Die Wirkungsweise des Palladiums besteht nicht in der Bildung stabiler Salze, sondern in der Bildung von metallischen Bindungen Pb-Pd (90).

Bereits die Zugabe von 25 µg $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ohne Magnesium erlaubt eine Temperaturerhöhung auf ca. 1100 °C in der Vorbehandlungsphase, ohne daß ein Bleiverlust auftritt. Eine Menge von 27 µg Magnesiumnitrat hat jedoch keinen Einfluß auf die Vorbehandlungstemperatur.

Das Magnesium beeinflusst, wie bereits beschrieben, die Freisetzung von Bleiatomen während der Atomisierung (siehe Abb. 16 und 23).

Tabelle 14 : Einfluß von Magnesium auf die Wirksamkeit der Atomisierung von Blei mit Palladium als Matrixmodifizier

	PA (A.s)	PA*	RSD (%)	PH (A)	PH*	RSD (%)
	.1248			.1372		
	.1254			.1408		
A	.1278			.1408		
	.1266			.1417		
	.1280	.1265	1.1	.1289	.1379	3.8
	.2368			.1626		
	.1844			.1619		
B	.1710			.1573		
	.1714			.1572		
	.1689	.1865	15.4	.1581	.1594	1.6
	.1279			.1481		
	.1290			.1486		
A	.1279			.1449		
	.1290			.1454		
	.1350	.1298	2.3	.1375	.1450	3.1
	.2125			.1708		
	.1787			.1637		
C	.1645			.1591		
	.1640			.1615		
	.1617	.1763	12.1	.1610	.1632	2.8

A - 0.5 ng Blei mit 25 µg Palladium als Nitrat

B - mit Zugabe von 9.6 µg Magnesium als Sulfat

C - mit Zugabe von 9.6 µg Magnesium als Nitrat

*- Mittelwert von jeweils 5 Einzelmessungen

In Tabelle 14 ist das Messprotokoll einer Bleibestimmung mit der GFAAS wiedergegeben. Es handelte sich um eine Bleibestimmung mit der L'vov-Plattform im normalen Graphitrohr mit Palladiumnitrat als Matrixmodifizier, Schnellheizrate und Argon als Schutzgas. Die Kombination Plattform/Rohr war neu, d.h. vorher wurde nur ausgeheizt. Für die Vorbehandlungstemperatur wurde 950 °C eingestellt. Die Atomisierung erfolgte bei 1 900 °C. Nach der Atomisierungsphase wurde das Rohr bei 2 300 °C drei Sekunden lang ausgeheizt und mit Hilfe der internen Argonströmung gereinigt.

Zunächst wurde nur eine reine Bleilösung gemessen. Die Messung war sehr gut reproduzierbar, es ergab sich ein Variationskoeffizient von 1.1 % . Ein anderes Ergebnis brachte jedoch die nachfolgende Messung, die mit Zugabe von Magnesiumsulfat erfolgte. Es zeigte sich eine sehr schlechte Reproduzierbarkeit von 15.4 % . Die Ursache war, daß bei der ersten und zweiten Einzelmessung ein zu großes integriertes Signal auftrat.

Die dritte Messung, jetzt wieder ohne Magnesium, ergab die gleichen gut reproduzierbaren Ergebnisse wie die erste Messung ohne Magnesium.

Die vierte Messung, diesmal mit Zugabe von Magnesiumnitrat, zeigte wieder höhere integrierte Signale für die ersten zwei Einzelmessungen; dies ergab wieder einen höheren Variationskoeffizienten von 12.1 % .

Ganz anders verhielt sich die Peakhöhe bei den Messungen nur mit Magnesium. Bei dieser trat keine Verschlechterung des Variationskoeffizienten auf, lediglich eine leichte Erhöhung der Peakhöhe. Die Beeinflussung des Flächenwertes bei den ersten zwei Einzelmessungen mit Magnesium ist dadurch entstanden, daß nach dem Erreichen des Peakmaximums das Signal nicht ganz zur Grundlinie zurückkehrte.

Das Ganze ähnelt sehr dem durch vorausgegangene Ablagerungen von Bleiverbindungen im Rohr verursachten Memory-Effekt (siehe Abb. 23). Tatsächlich beeinflusste die Zahl der vorausgegangenen Meßvorgänge ohne Magnesium die Größe des integrierten Signals der unmittelbar nachfolgenden Messung mit Magnesium. Es dürfte sich auch hier um einen Memory-Effekt handeln, der auf Bleiablagerungen beruht.

Wenn diese Hypothese stimmt, so sollte das Entfernen der Bleireste aus dem Rohr den Memory-Effekt eliminieren können. Mit einer Erhöhung der Temperatur der nach der Atomisierung nachfolgenden Ausheizphase von 2 300 °C auf 2 700 °C und einer Verlängerung von deren Dauer auf 4 Sekunden konnte dieser Memory-Effekt auch tatsächlich völlig beseitigt werden.

Allerdings zerstörte diese hohe Ausheiztemperatur, die die während der Atomisierung im Rohr deponierten Bleianteile komplett eliminierte, rasch das Rohr wie auch die Plattform. Unter diesen Bedingungen ergab sich eine drastisch reduzierte Lebensdauer. Sie ging von den sonst weit über 300 möglichen Messvorgängen auf nur ca 30 Einzelmessungen zurück.

Magnesium beschleunigt die Dissoziation der Pb-Pd Bindung (siehe Abbildung 34). An Hand der Vorbehandlungskurven und Atomisierungskurven für Blei wurde angenommen, daß die Dissoziation der Blei-Palladium Bindung erst nach der Verdampfung von der Plattform in der Gasphase stattfindet. Es muß dann die Pb-Pd Dissoziation bzw. deren Geschwindigkeit sein, die die Bildung der freien in den Grundzustand übergehenden Atome N_1 der Gleichung $\langle 3.5 \rangle$ nach bestimmen dürfte.

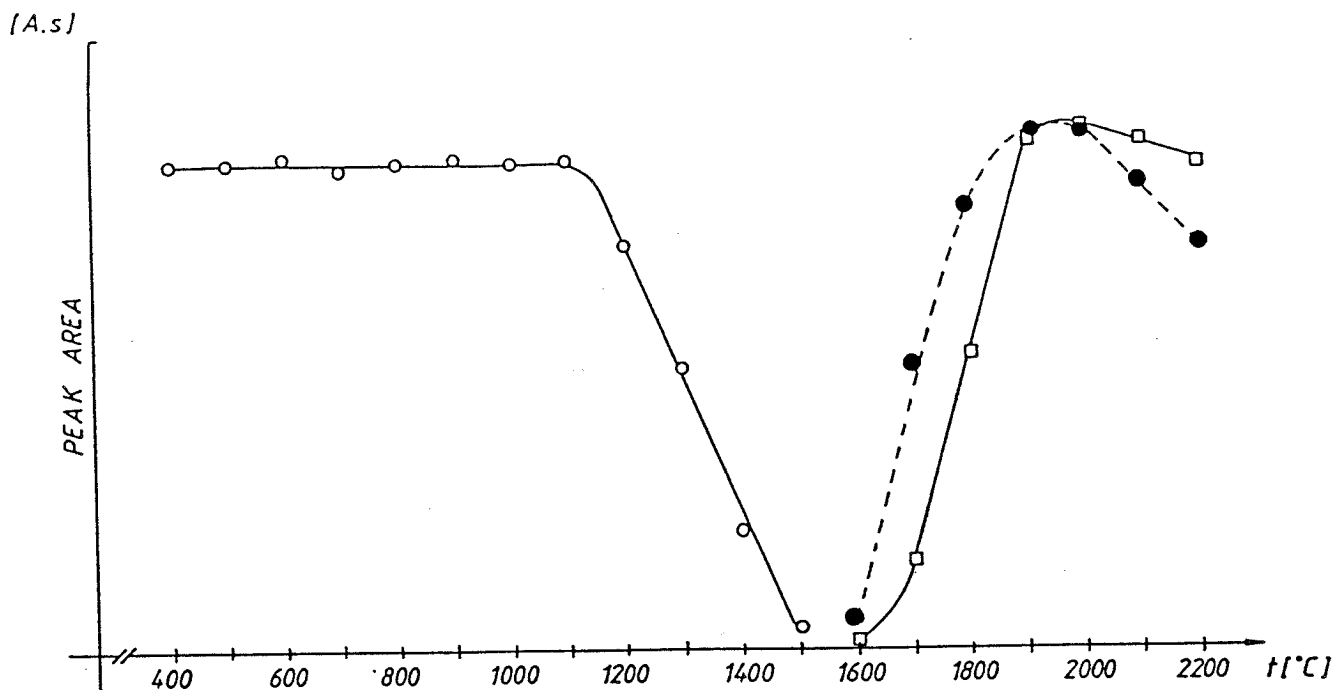


Abbildung 34 : Vorbehandlungs-Atomisierungskurve für Blei mit Palladiumnitrat als Matrixmodifizier

- - Blei allein sowie auch mit Magnesiumzugabe
- - Blei allein
- - Blei mit Magnesiumzugabe

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurden Aufnahmen von der inneren Oberfläche des Graphitrohres nach der Durchführung einer Meßreihe von 50 Atomisierungszyklen erhalten.

Die Abbildung 35 zeigt das innere Ende des Rohres nach der Atomisierung von jeweils 0.5 ng Blei mit 25 µg Palladium als Modifizier von der L'vov-Plattform.

Die Vorbehandlungstemperatur betrug 1 000 °C, atomisiert wurde bei 2 000 °C, und es folgte ein Ausheizen von drei Sekunden bei 2 300 °C.

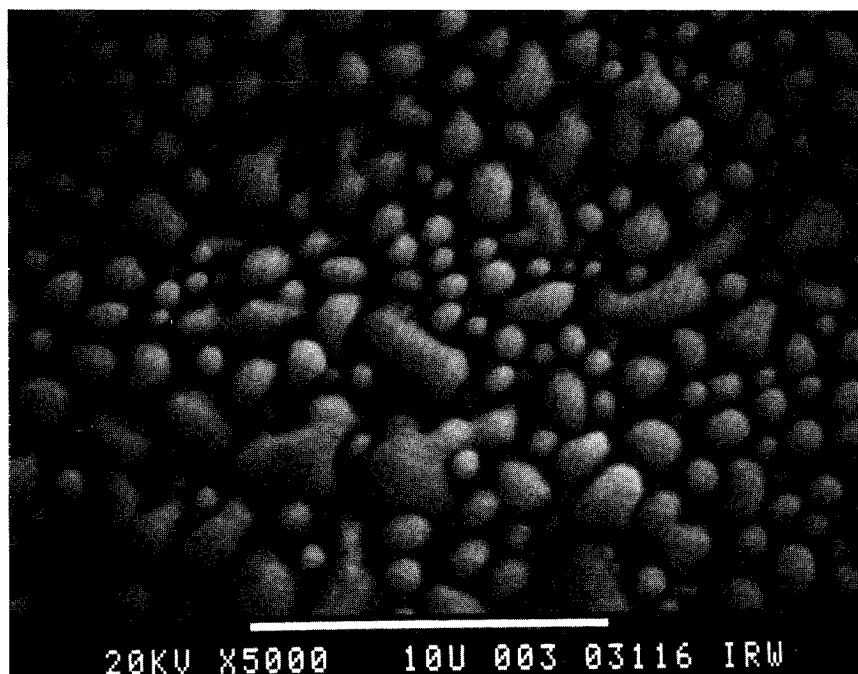
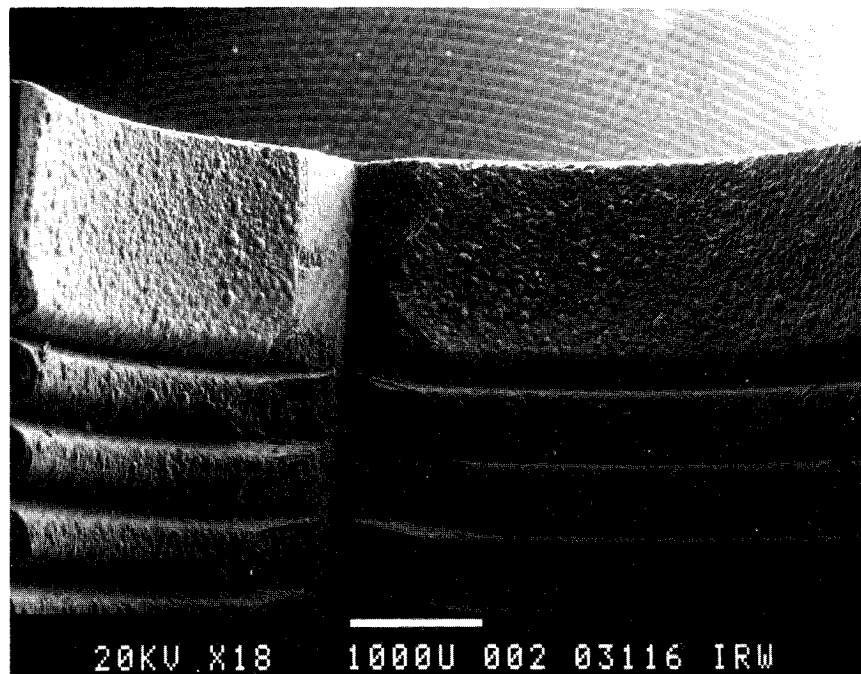


Abbildung 35 : Die Oberfläche des Graphitrohres nach der Atomisierung von Blei mit Palladium

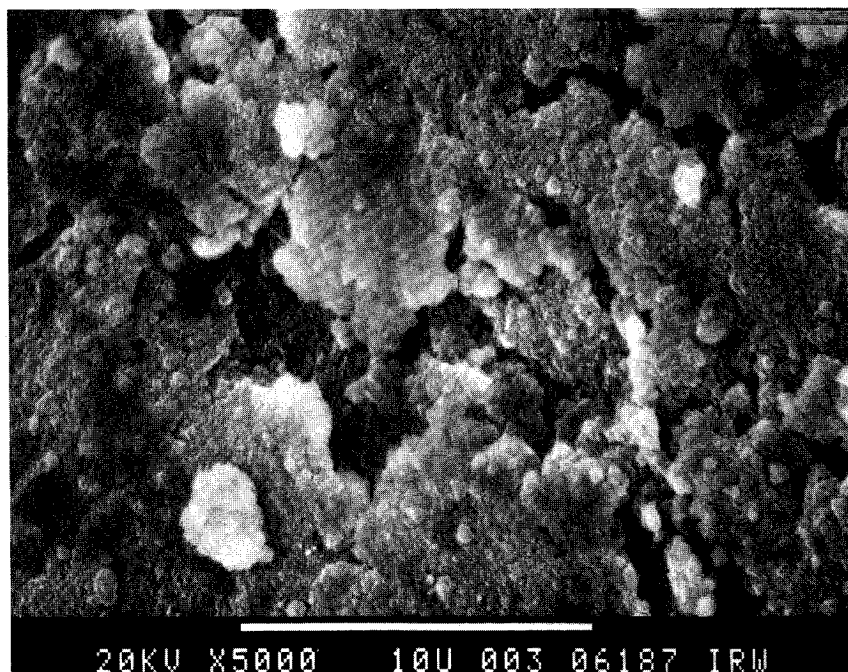
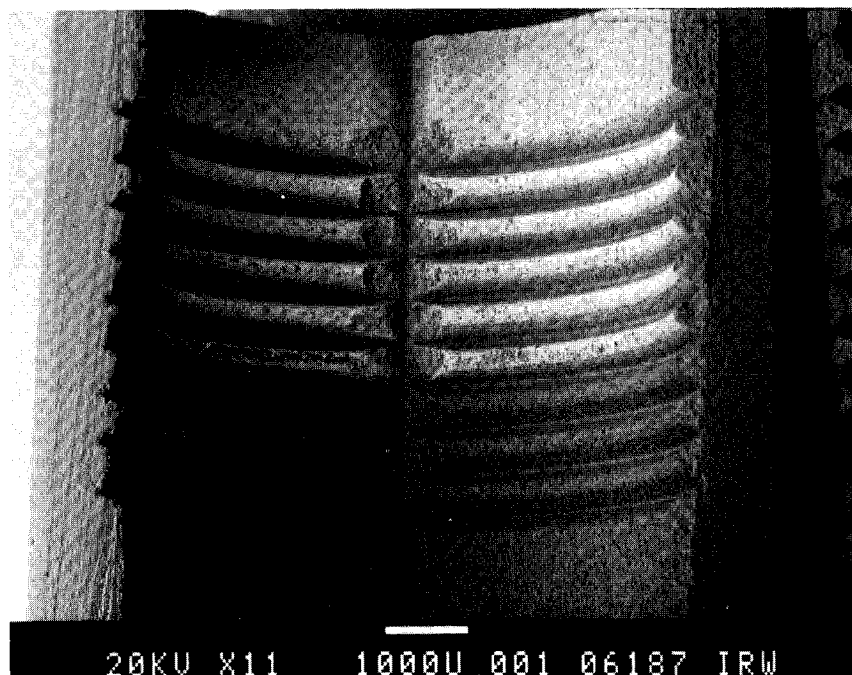


Abbildung 36 : Die Oberfläche des Graphitrohres nach der Atomisierung von Blei unter Zusatz von Palladium und Magnesium als Matrixmodifizier

In einer Länge von ca 5 mm vom äußeren Rohrrand war an den radialen Rillen eine dichte graue sekundäre, durch die physikalische Abscheidung aus der Gasphase entstandene, Beschichtung zu beobachten. Es handelte sich, wie die Bestimmung mittels der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDXRS) zeigte, um abgeschiedenes Palladium. Blei konnte mit der EDXRS mangels der Empfindlichkeit der Methode nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 36 zeigt den Zustand des Rohres nach einer Atomisierung, die sich von den oben beschriebenen Bedingungen (Abb. 35) nur durch Zugabe von 24 µg $Mg(NO_3)_2$ unterscheidet.

Die Beschichtung war weiß und nicht sehr dicht. Sie bestand lediglich aus Anhäufungen von Magnesium ohne Palladium. Dies führte zur Vermutung, daß die Anwesenheit von Magnesium das Abscheiden anderer Elemente aus der Gasphase entweder verhindern kann, oder zum nachträglichen Abtragen bereits vorhandener Ablagerungen anderer Elemente führt. Damit konnte der durch vorher gebildete Bleiablagerungen im Rohr verursachte Memory-Effekt geklärt werden.

In Anwesenheit von Natrium als Matrix, wenn dieses als Nitrat zugegeben wurde, zeigte Palladium eine starke positive Wirkung - Abbildung 37.

Die Zugabe zu 0.5 ng Blei betrug ca 26 µg Natrium. Die Temperatur der 40 Sekunden dauernden thermischen Vorbehandlung wurde variiert. Die Atomisierung erfolgte jeweils mit der schnellen Heizrate bei 2 200 °C. Es wurde ein pyrolytisch beschichtetes Rohr mit L'vov-Plattform verwendet.

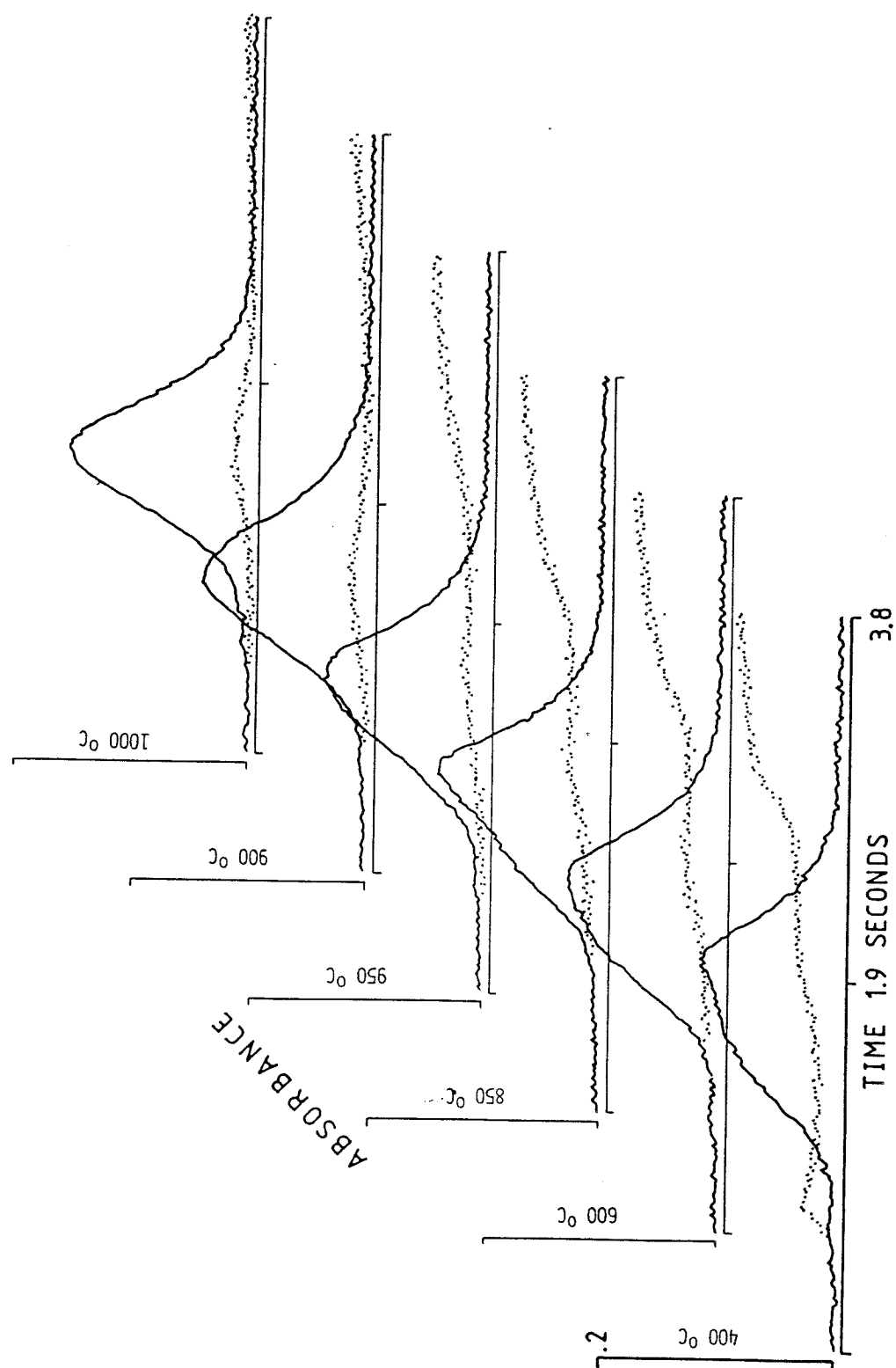


Abbildung 37 : Einfluß der thermischen Vorbehandlung bei der Atomisierung von Blei mit Palladium und Zugabe von NaNO_3

Es wurde keine Unterdrückung des integrierten Bleisignals durch Natrium beobachtet.

Lag die Vorbehandlungstemperatur unter 950 °C, zeigte das Untergrundsignal, daß Natrium während der Atomisierung noch vorhanden war. Es gab auch keine zeitliche Beeinflussung des Bleisignals, nur eine leichte Unterdrückung in der Peakhöhe bei niedrigeren Temperaturen der thermischen Vorbehandlung. Das Erscheinen des Untergrundes zeitlich nach dem spezifischen Bleisignal bei einer Atomisierungstemperatur von 2 200 °C erlaubt die Vermutung, daß Natrium durch Palladium zurückgehalten wird.

Eine signifikante Störung konnte aber beobachtet werden, wenn das Natrium vorher als Natriumsulfat zu 0.5 ng Blei zugegeben wurde - Abbildung 38.

Erst bei Temperaturen der Vorbehandlungsphase über 1 050 °C verschwand das durch Natrium verursachte Untergrundsignal, das das Bleisignal auch zeitlich beeinflusste, d.h. in den Bereich von niedrigeren Atomisierungstemperaturen verschob. Hier schien das Natrium, wie sich dem Verlauf des durch Natrium selbst verursachten Untergrundsignals entnehmen läßt, von Palladium nicht zurückgehalten zu werden. Palladium konnte eine Verminderung der Peakfläche um ca 35% durch das Natriumsulfat nicht verhindern.

Der Einfluß der thermischen Vorbehandlung auf das bleispezifische Absorptionssignal kann der Vorbehandlungstemperaturkurve entnommen werden - siehe Abbildung 39.

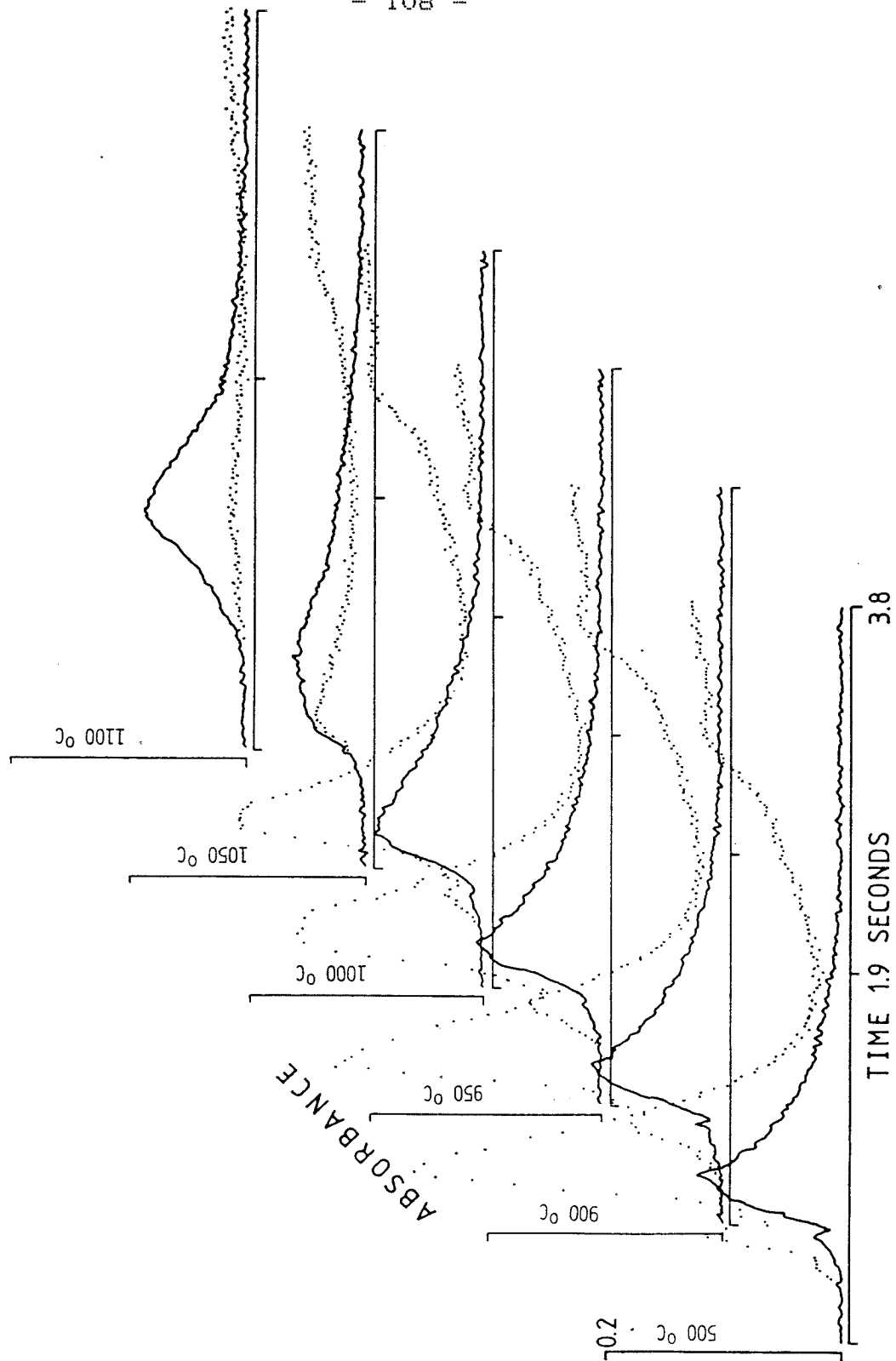


Abbildung 38 : Einfluß der thermischen Vorbehandlung bei der Atomisierung von Blei mit Palladium und Zugabe von Na_2SO_4

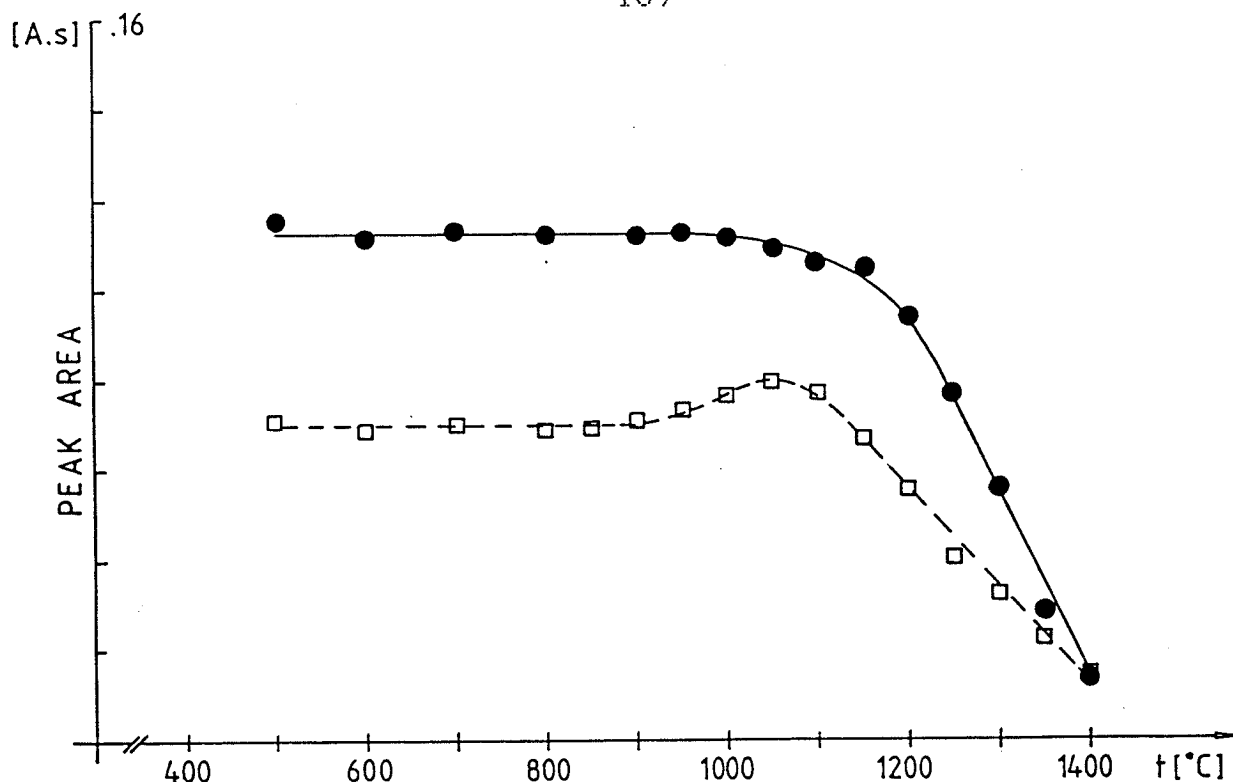


Abbildung 39 : Vorbehandlungskurve für Blei mit Palladium als Matrixmodifizier

Dauer der Vorbehandlung 40 sec

● - 0.5 ng Blei

□ - mit 26 µg Natrium (Na_2SO_4)

Die leichte Tendenz der mit ansteigender Vorbehandlungstemperatur beobachteten Eliminierung der depressiven Wirkung von Na_2SO_4 auf das Bleisignal, führte zur Annahme, daß hier eine erwünschte Reaktion abläuft, die aber nur sehr langsam ist. Sollte diese Hypothese richtig sein, müßte eine entsprechend verlängerte Phase der thermischen Vorbehandlung bei Temperaturen zwischen 950 °C bis 1 100 °C zur vollständigen Beseitigung der Interferenz führen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 40. Nach 880 Sekunden thermischer Vorbehandlung konnten statt 65% der Fläche, die bei 40 Sekunden erhalten wurden, schon 90% des Sollwertes erreicht werden.

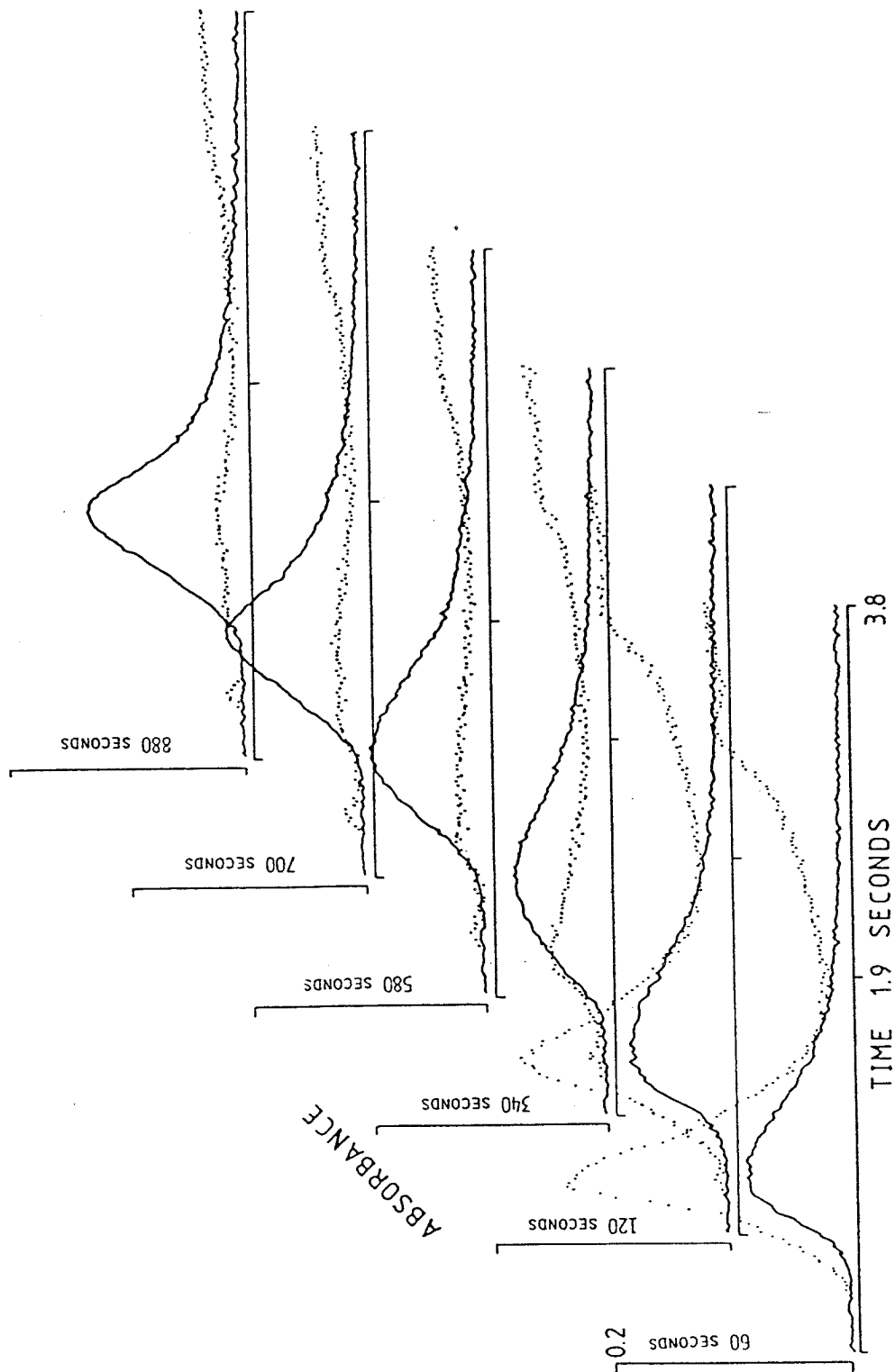


Abbildung 40 : Einfluß der Zeitdauer der thermischen Vorbehandlung bei der Atomisierung von Blei mit Palladium und Zugabe von Na_2SO_4

Die Temperatur dieser Vorbehandlungsstufe betrug 950 °C. Nach der Abschätzung wären unter diesen Bedingungen für eine 100%-ige Beseitigung der Natriuminterferenz ca 45 Minuten nötig gewesen. Wenn auch durch Erhöhung der Temperatur auf 1 100 °C die thermische Vorbehandlung verkürzt werden kann, so ist dies jedoch für einen Einsatz in der Routine nicht denkbar.

Der Palladium-Magnesium-Misch-Modifizier verhindert auch die durch das Natriumsulfat entstandenen Interferenzen nicht. Auch hier sind Minderbefunde beim integrierten Bleisignal von ca 30% zu beobachten.

Demgegenüber konnten keine Verluste bei dem bleispezifischen Signal beobachtet werden, wenn eine entsprechende Menge von Sulfatanionen, als MgSO_4 oder H_2SO_4 , zugegeben wurde.

Sind jedoch Phosphate in der Matrix vorhanden [100 µg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$], so kann die Zugabe von 26 µg Natrium auch als Nitrat trotz Palladiummodifizier zu Schwierigkeiten führen, und die gleiche Erniedrigung des integrierten Bleisignals wie Natriumsulfat - bis zu 35% - verursachen, vgl. Abbildung 41.

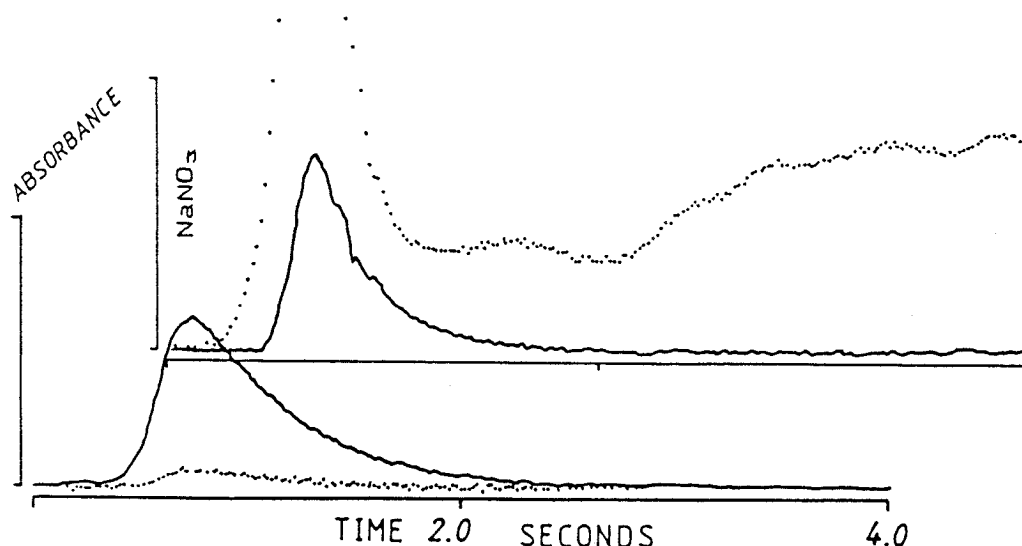


Abbildung 41 : Einfluß von NaNO_3 auf das Bleisignal bei der Atomisierung mit Palladium und Phosphat

3.2.2.3. Anwendung von Wasserstoff als alternatives Gas während der thermischen Vorbehandlung und dessen Beitrag zur störungsfreien Atomisierung von Blei

Der Einsatz von Wasserstoff in der AAS mit Atomisierung im Graphitrohrföfen zwecks Minderung oder Beseitigung matrixbedingter Interferenzen ist nicht neu. Als klassisches Beispiel könnte hier die Anwendung des Wasserstoffs bei der Bestimmung von Blei in chloridhaltigen Proben (91) dienen.

In Gegenwart einer ausreichend großen Menge Wasserstoff können, mittels geeigneter Reaktionen des Wasserstoffs während der thermischen Vorbehandlung, Bedingungen geschaffen werden, um Matrixstörungen wirkungsvoll zu reduzieren.

Das Atomisierungsverhalten von Blei hängt in erheblichem Maße vom Sauerstoff-Partialdruck im Rohr ab (92). Da in Gegenwart von Salpetersäure gearbeitet wird, kann dieser, bei einer nicht ausreichenden Temperatur der thermischen Vorbehandlungsstufe, relativ hohe Werte erreichen. Hier trägt der Wasserstoff aktiv zur weitgehenden Reduzierung des Sauerstoff-Partialdrucks im Rohr vor der Atomisierung bei.

Die Wasserstoffatmosphäre beeinflusst auf keinen Fall die thermische Stabilität von den auf der Plattform vorliegenden Bleiverbindungen. Die in der thermischen Vorbehandlungsstufe anwendbaren, für Blei verlustfreien Temperaturen, waren identisch mit denen, die auch für die Argonatmosphäre ermittelt wurden.

Das Steuergerät des Graphitrohrföfens verfügte über eine elektronische Ausstattung, die eine freie Wahl zwischen der "normalen" und der "alternativen" Gasart in jeder Stufe des Atomisierungsprogrammes ermöglichte. Dadurch wurde die

Verwendung des Wasserstoffs entscheidend vereinfacht. Es verlangte lediglich an den mit "alternativ Gas" bezeichneten Anschluß 99.999%-igen Wasserstoff anzulegen, und dann das Atomisierungsprogramm entsprechend durchzuführen - Tabelle 15.

Tabelle 15 : Atomisierungsprogramm unter Einsatz von Wasserstoff in der Vorbehandlungsphase

Stufe	Temp. (°C)	Anlauf (sec)	Dauer (sec)	Gas	Menge (ml/min)
Trocknen	90	3	12	H ₂	300
Trocknen	120	8	12	H ₂	300
Vorbeh.	260	12	5	H ₂	300
Vorbeh.	850	12	13	H ₂	300
Vorbeh.	850	1	39	---	0
Atomis.	1 800	0	5	---	0
Ausheiz.	1 600	1	5	Ar	300
Ausheiz.	2 400	2	2	Ar	300

Das als Beispiel angeführte Temperaturprogramm wurde für Algenproben ausgearbeitet, konnte aber auch für andere Probenarten (wie z.B. Urinproben) nach kleineren Korrekturen angewandt werden.

Das Dosiervolumen auf der Plattform im normalen Graphitrohr betrug 10 µl der Probenlösung und 5 µl des Magnesium-Phosphat-Misch-Modifiers.

Die erste Stufe (bei 260 °C) der thermischen Vorbehandlung wurde eingeführt, um eine besser kontrollierbare Verdampfung des Kristallwassers zu gewährleisten.

Die unüblich lange Stufe mit Gasstop vor der Atomisierung war als Kompromißlösung eingeführt worden. Das direkte Ausspülen des Wasserstoffes vor der Atomisierung mit Argon benötigte zwar eine kürzere Zeit, wurde aber durch eine schlechtere Reproduzierbarkeit der Wiederholungsmessungen erkauft. Die 40 Sekunden der Unterbrechung der Gasströmung reichten für eine Stabilisierung des Bleis und brachten eine gute Reproduzierbarkeit und die höchste Empfindlichkeit - vgl. Abbildung 42.

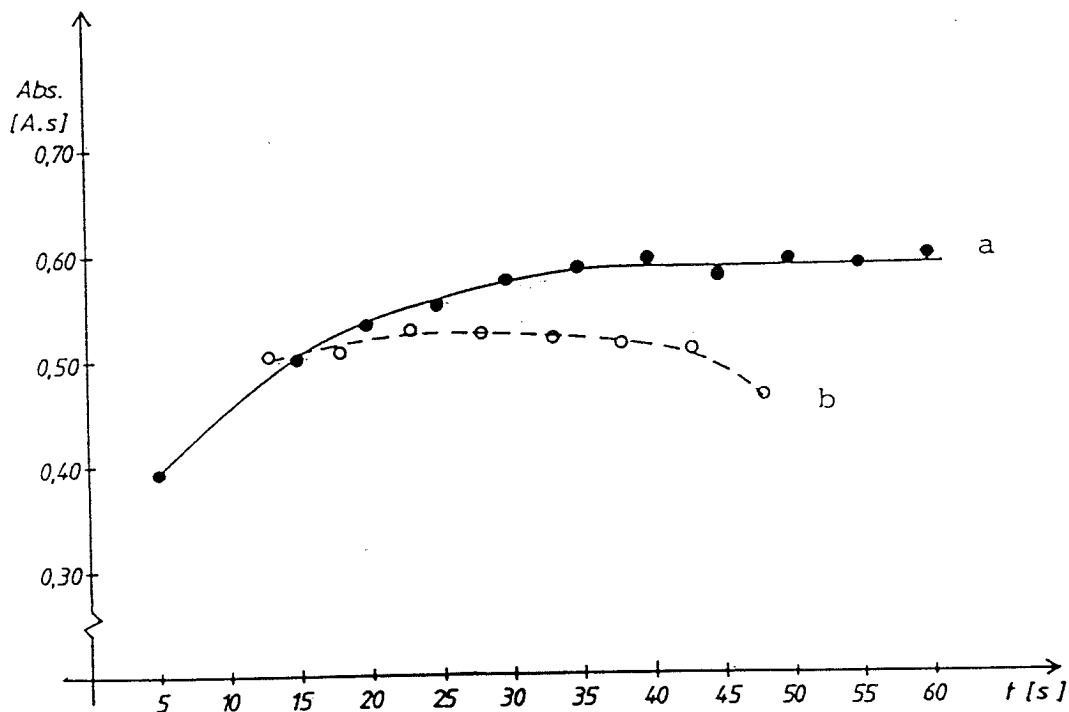


Abbildung 42 : Einfluß der thermischen Vorbehandlung in der Wasserstoffatmosphäre auf das integrierte Bleisignal

- a - variable Zeit der Stufe vor der Atomisierung mit Gasstop
- b - 15 Sekunden Gasstop, die Dauer der Vorstufe mit Wasserstoff wurde variiert

Auch das Ausheizen nach der Atomisierung wurde, wegen des restlichen Wasserstoffgehalts im Rohr, mit einer zusätzlichen Stufe bei niedrigerer Temperatur (nur 1600 °C) einprogrammiert.

Dies erwies sich als sehr wirksam, da gegenüber der Vorbehandlung in Argonatmosphäre keine Änderungen in der Lebensdauer der Plattform/Rohr-Kombination festgestellt werden konnten.

Die Verwendung von Wasserstoff in der Vorbehandlungsphase konnte zwar nachweislich die Bildung von Bleiatomen verbessern (z.B. bei Algenproben - Abbildung 43), aber im Verein mit sekundärem Ammoniumphosphat als Modifier die Einflüsse einer unterschiedlichen Matrixzusammensetzung verschiedener Probenarten nicht völlig ausschalten - Abbildung 44.

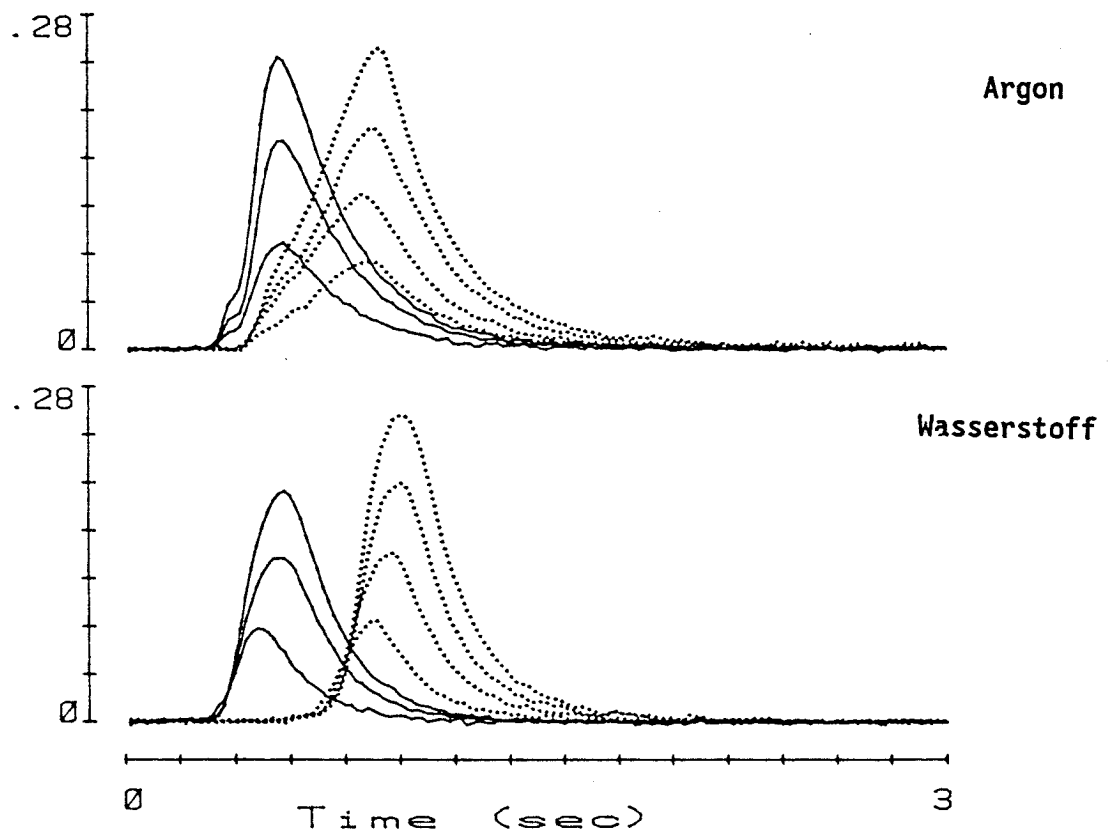


Abbildung 43 : Das bleispezifische Absorptionssignal mit 200 µg (NH₄)₂HPO₄ als Matrixmodifier

volle Linie : Signale der Bezugskurve
gepunktet : Signale der Matrixbezugskurve
Matrix : Algenprobe - 83

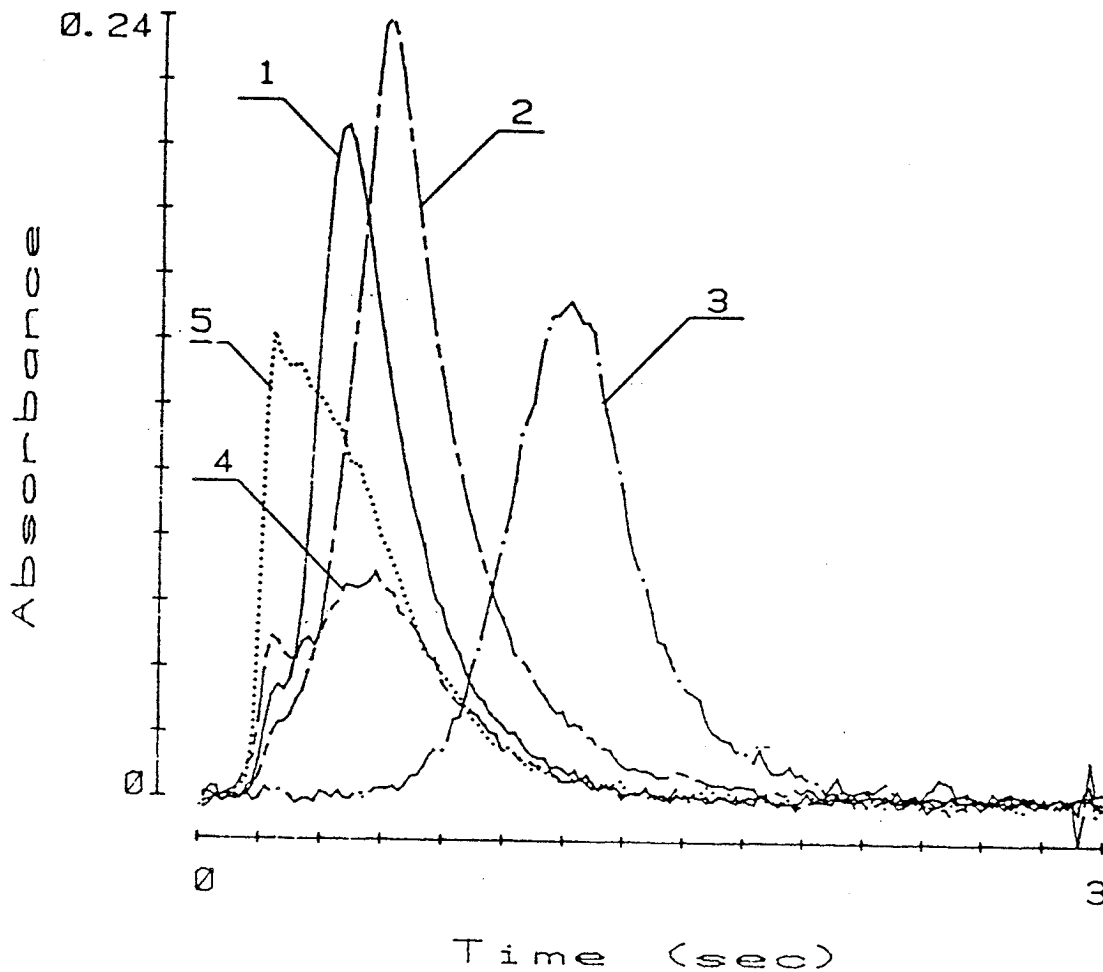


Abbildung 44 : Matrixabhängigkeit des spezifischen Absorptionssignals bei der Atomisierung mit $200 \mu\text{g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Modifier und mit Wasserstoff in der Vorbehandlungsphase

- 1 - Bleibezugslösung
- 2 - Fichtennadeln
- 3 - Algen 83
- 4 - Schweineniere
- 5 - Gras

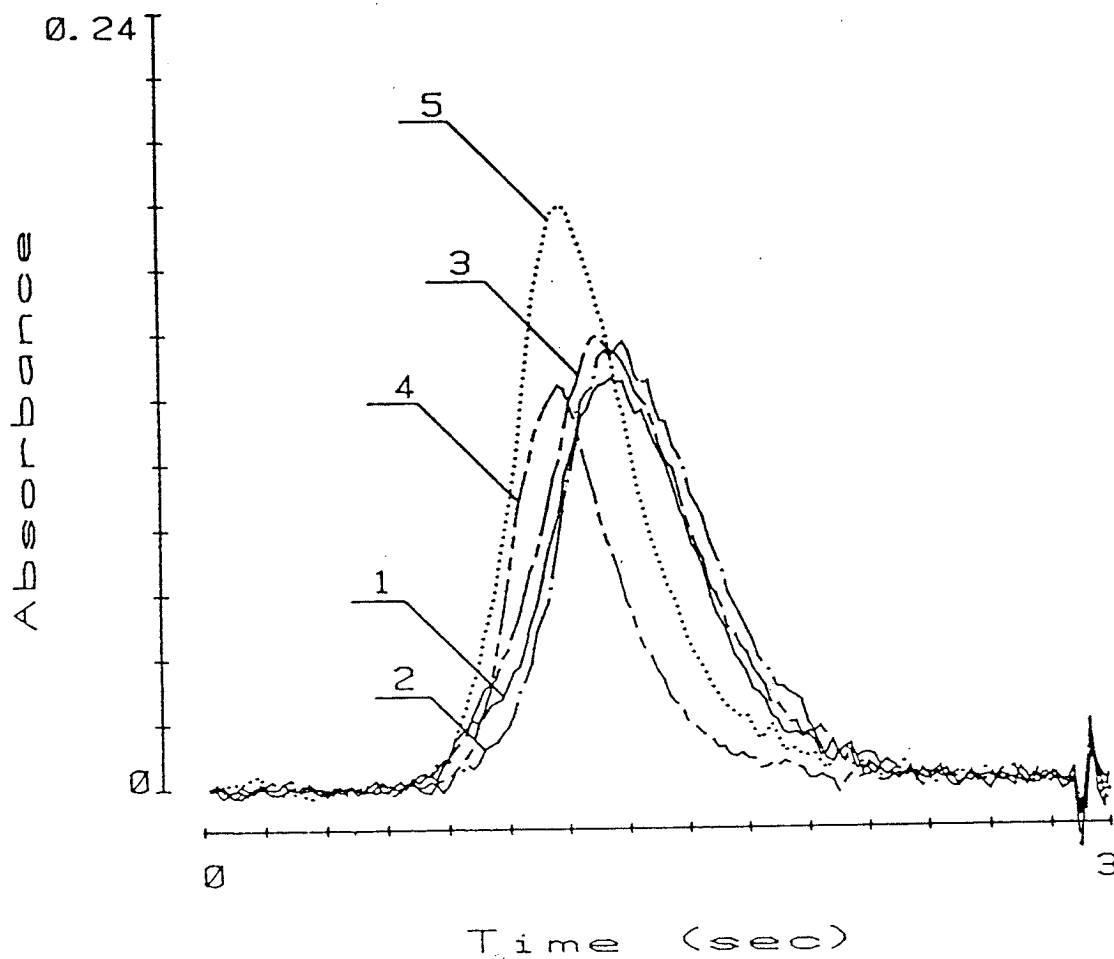


Abbildung 45 : Matrixabhängigkeit des spezifischen Absorptionssignals bei der Atomisierung mit $400 \mu\text{g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und $55 \mu\text{g } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ sowie mit Wasserstoff in der Vorbehandlungsphase

- 1 - Bleibezugslösung
- 2 - Fichtennadeln
- 3 - Algen 83
- 4 - Schweineniere
- 5 - Gras

Hier unterscheidet sich das spezifische Bleisignal, das der Probe Algen 83 entspricht, eindeutig von den Bleisignalen der anderen Probenarten, sowie der Bleibezugslösung. Es erschien zeitlich viel später.

Unter Verwendung des Magnesium-Phosphat-Misch-Modifiers konnte der Zeitpunkt des Auftretens des Signals und der Zeitpunkt, zu dem das Maximum erreicht wird, für alle gemessenen Lösungen auf einen gemeinsamen Nenner gebracht werden - Abbildung 45. Dies bedeutet, daß unter diesen Meßbedingungen die t_{app} und t_{peak} von der Matrix unabhängig sein können.

Dieser Effekt wurde schon vorher unter Verwendung des Magnesium-Phosphat-Misch-Modifiers und von Argon als Schutzgas in der Vorbehandlungsstufe beobachtet (vgl. Abb. 29 und 30). Nach der thermischen Vorbehandlung in der Wasserstoffatmosphäre erreichte, auch unter gleichen Parametern des Atomisierungsprogramms, das Bleisignal schneller die Punkte t_{peak} und t_{end} . Damit wurde der Peak schmaler und höher.

Der entscheidende Vorteil der Anwendung von Wasserstoff anstelle von Argon für die thermische Vorbehandlung ist die Beseitigung matrixbedingter Interferenzen der Bleibestimmung mit der GFAAS. Dies kann am Beispiel der Bleibestimmung in Algen mittels der GFAAS der Tabelle 16 entnommen werden.

Während die Auswertung gegen eine wässrige Bezugskurve bei der STPF-Ar Methode (mit Argonatmosphäre in der Vorbehandlungsstufe) im Vergleich zur Additionsmethode niedrigere Ergebnisse liefert, ist die direkte Auswertung nach Einsatz von Wasserstoff anstelle von Argon (STPF-H₂ Methode) gut durchführbar.

Tabelle 16 : Vergleich von analytischen Ergebnissen bei Verwendung von Wasserstoff als alternativem Gas in der Vorbehandlungsphase

Probe	Methode	Pb-Gehalt (mg/kg)	RSD (%)	Wieder- findug (%)
Algen A	Addit.	7.76 +0.26	3.31	**
	STPF-Ar	6.83 +0.30	4.42	88
	STPF-H ₂	7.72 +2.61	2.61	99
Algen B	Addit.	4.81 +0.08	1.83	**
	STPF-Ar	4.25 +0.18	4.28	88
	STPF-H ₂	4.79 +0.10	2.04	99
Algen C	Addit.	1.025+0.02	2.12	**
	STPF-Ar	0.780+0.08	9.70	76
	STPF-H ₂	1.078+0.02	2.14	105

Atomisiert von der Plattform im unbeschichteten Graphitrohr mit 400 µg (NH₄)₂HPO₄ mit 55 µg Mg(NO₃)₂ als Modifier

STPF - Doppelbestimmung mit jeweils zwei Ansätzen und je drei Wiederholungsmessungen

Addit. - Doppelbestimmung mit jeweils drei Zusätzen der Bezugslösung und je drei Wiederholungsmessungen

** - das Ergebnis wurde zu 100 % angenommen

Die Probe Algen C weist die größte Unterdrückung des integrierten Bleisignals auf. Verständlich wird dies bei Betrachtung der Endverdünnung der Probenmatrix. Steigt nämlich die "mitdosierte Natriummenge" über 3.0 µg (siehe Tab. 3), so erniedrigt sie das integrierte Bleisignal zwangsläufig um mehr als 20% (vgl. Abb. 28).

Die Beeinflussung des spezifischen Bleisignals durch Natrium - auch bei Zugabe von Palladium - wurde bereit gezeigt. Sie ist, analog mit den anderen Modifiern, auf Gasphasenreaktionen von Natrium mit Blei in der Atomisierungsphase zurückzuführen.

Dies zeigten deutlich die mit der Doppelplattform durchgeführten Messungen - Abbildung 46 A.

Eine deutliche Signalerniedrigung sowie ein hohes durch Natriumzugabe verursachtes Untergrundsignal treten auf.

Weiter deutet die zeitliche Verschiebung des Peaks auf einen veränderten Atomisierungsmechanismus des Bleis hin. Das Signal trat in Anwesenheit von Natrium früher auf. Die Zeit des Auftretens des bleispezifischen Absorptionssignals t_{app} sank von 2 085 ms auf 1 300 ms. Dies konnte auch bei der "nicht getrennten " Atomisierung des Bleis mit Natrium von der normalen Plattform beobachtet werden (vgl. Abb. 38).

Die, statt der thermischen Vorbehandlung in konventioneller Argonatmosphäre, durchgeführte Vorbehandlung in Wasserstoffatmosphäre führte zu einer völligen Eliminierung der natriumbedingten Störungen des Bleisignals - Abbildung 46 B.

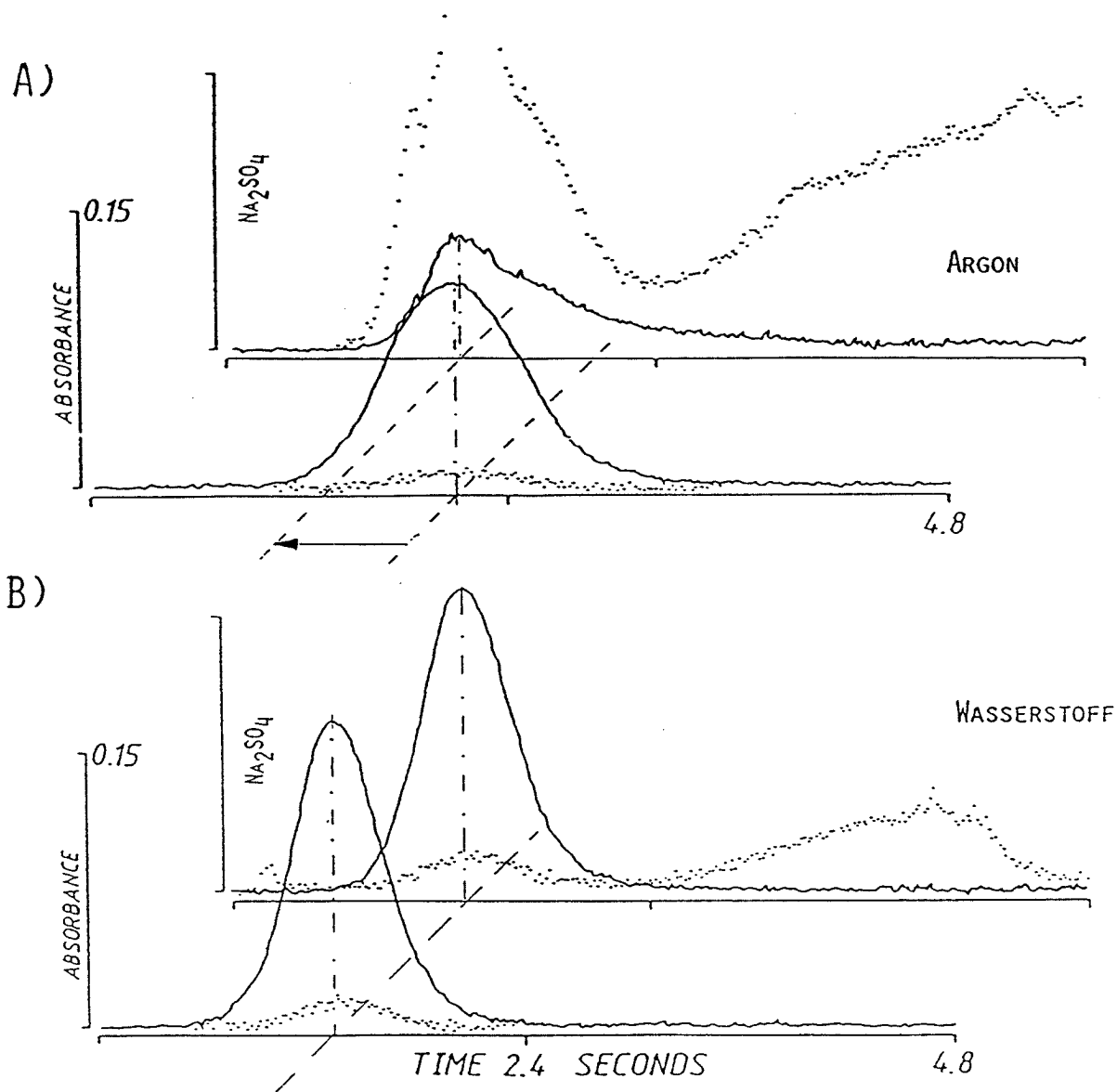


Abbildung 46 : Beeinflussung des Bleisignals bei der Atomisierung von der Doppelplattform mit Palladium als Modifier

0.5 ng Blei mit 25 μg Palladium

26 μg Na (als Na_2SO_4)

Vorbehandlungsstufe 1 000°C, atomisiert wurde bei 2 200°C

Das Atomisierungsprogramm unterscheidet sich in diesem Falle von dem Programm, das für die Verwendung des Magnesium-Phosphat-Misch-Modifiers ausgearbeitet wurde. Der Wasserstoff konnte, ohne Nachteile für die Reproduzierbarkeit von Wiederholungsmessungen, vor der Atomisierung mit Argon aus dem Graphitrohrföfen ausgespült werden - Tabelle 17.

Tabelle 17 : Atomisierungsprogramm unter Einsatz von Wasserstoff in der Vorbehandlungsphase

Stufe	Temp. (°C)	Anlauf (sec)	Dauer (sec)	Gas	Menge (ml/min)
Trocknen	90	3	12	H ₂	300
Trocknen	120	8	12	H ₂	300
Vorbeh.	1 000	15	50	H ₂	300
Vorbeh.	1 000	1	9	Ar	300
Vorbeh.	1 000	1	2	---	0
Atomis.	2 200	0	5	---	0
Ausheiz.	2 500	2	2	Ar	300

Nach der thermischen Behandlung unter Wasserstoffzufuhr (exakt 40 sec bei 1 000 °C) erschien das natriumbedingte Untergrundsignal erst nachdem das spezifische Signal zur Grundlinie zurückkehrte. Zusätzlich war es stark abgeschwächt. Die Zeit t_{off} des Bleisignals sank auf 1 300 ms - Abb. 46B. Sie entspricht der t_{off} , die bei Zugabe von Na₂SO₄ und nach Vorbehandlung unter Argon beobachtet wurde.

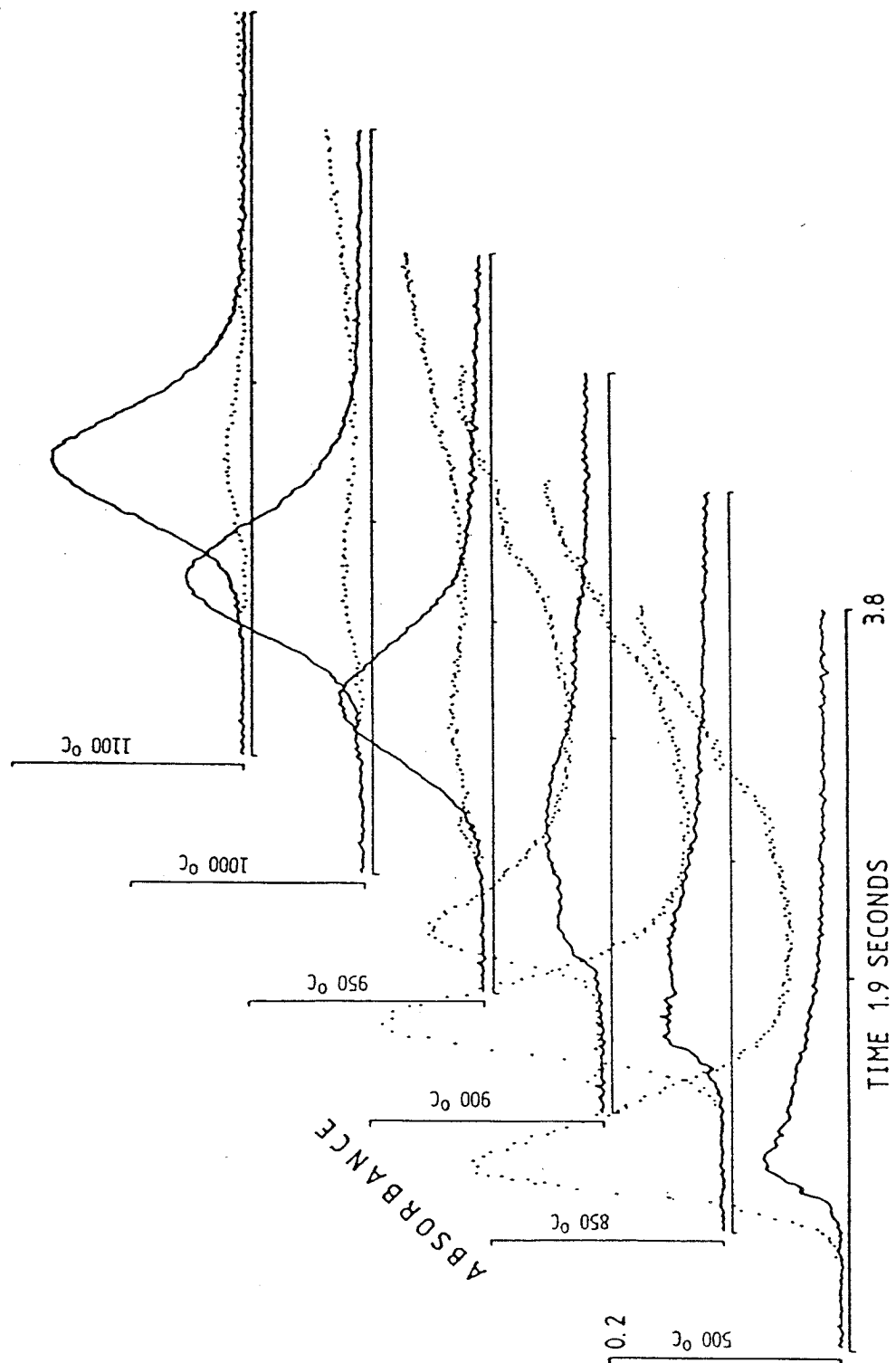


Abbildung 47 : Einfluß der thermischen Vorbehandlung in Wasserstoffatmosphäre bei der Atomisierung von Blei mit Palladium und Zugabe von Na_2SO_4

Auch bei direkter Zugabe von Na_2SO_4 zur Bleilösung konnte durch den Einsatz von Wasserstoff und Palladium die sonst beobachtete Störung eliminiert werden - siehe Abbildung 47.

Da sich eine Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur zeigte, wurde die Vorbehandlungskurve ermittelt - Abbildung 48.

Der Abbildung 49 ist dagegen die Abhängigkeit des spezifischen und unspezifischen Signals für Blei von der Dauer der Vorbehandlungsstufe (bei 950°C) in der Wasserstoffatmosphäre zu entnehmen.

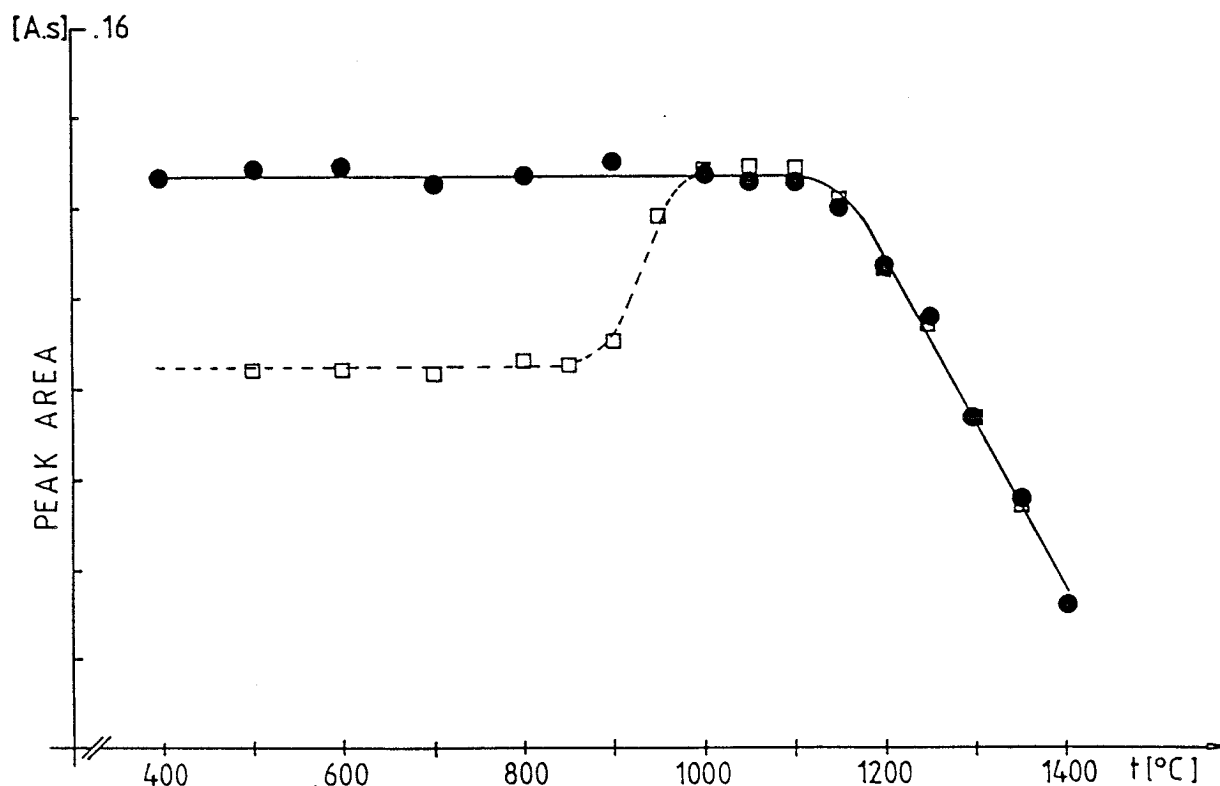


Abbildung 48 : Vorbehandlungskurve für Blei mit Palladium und Wasserstoff

Dauer der Vorbehandlung 40 sec

● - 0.5 ng Blei

□ - mit 26,ug Natrium (Na_2SO_4)

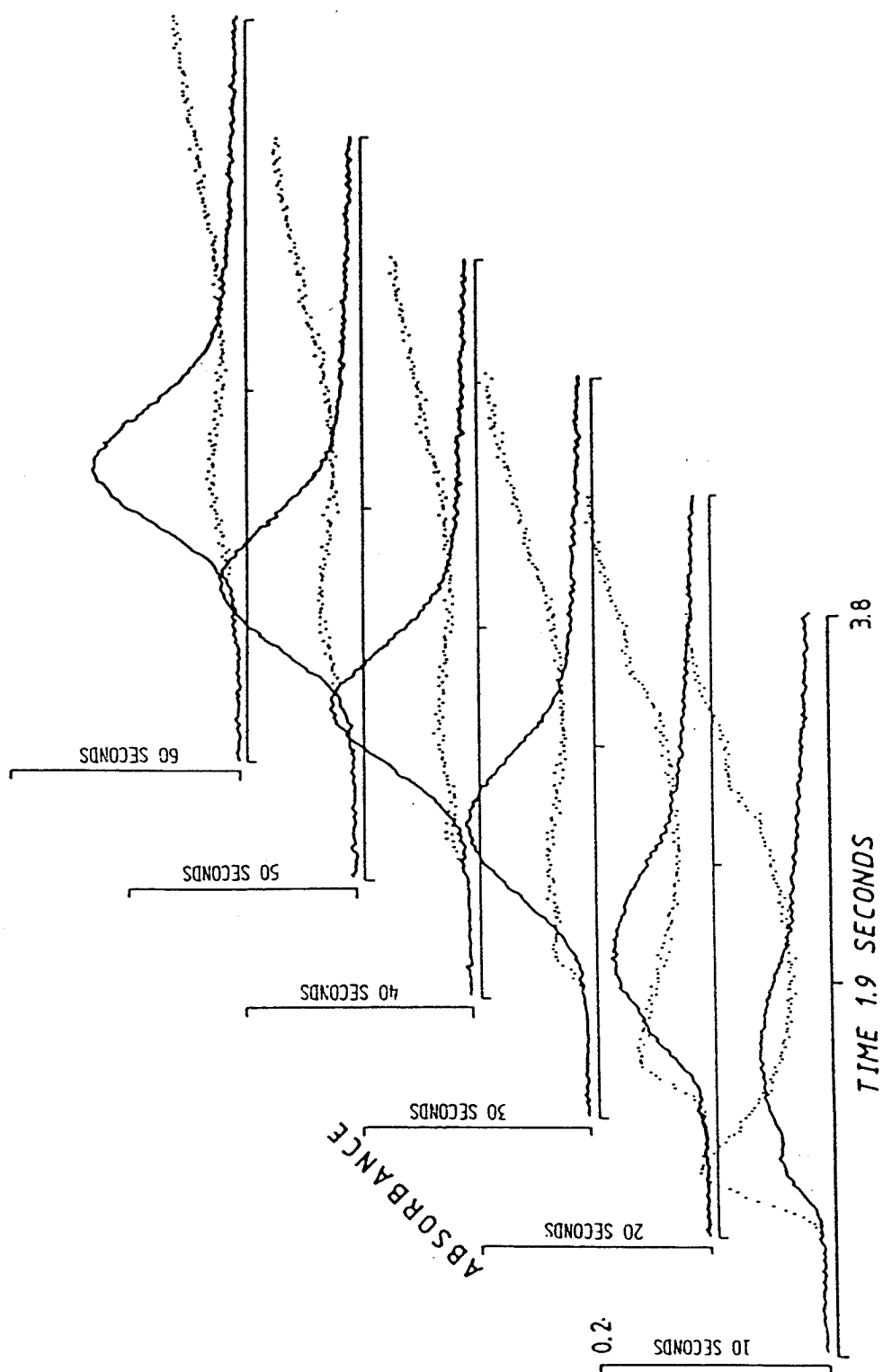


Abbildung 49 : Einfluß der Zeitdauer der thermischen Vorbehandlung in der Wasserstoffatmosphäre bei der Atomisierung von Blei mit Palladium und Zugabe von Na_2SO_4

Das Beispiel der Verwendung von Wasserstoff, als geeignetem zusätzlichen Reagens zur üblicherweise mit Palladium durchgeführten Matrix-Modifikation, zeigte deutlich, daß es, mit einer sorgfältigen thermischen Vorbehandlung, sowie der Atomisierung von der L'vov-Plattform in einem Graphitofen im thermischen Gleichgewicht, möglich zu sein scheint, Interferenzen weitgehend zu beseitigen - Abbildung 50.

Der Vergleich der Abhängigkeit der Verminderung der Na_2SO_4 -Interferenz des Bleisignals [A.s] von der Dauer der thermischen Vorbehandlung [log t] zeigt eindeutig, daß die Verwendung von Wasserstoff der von Argon in diesem Fall überlegen ist.

Bei der Zugabe von 26 µg Natrium (Na_2SO_4) reicht für die 100%-ige Eliminierung der Störung bei einer Temperatur von 950 °C und Wasserstoffzufuhr eine, auch unter Routinebedingungen recht gut akzeptable, Länge der Vorbehandlungsphase von nur 90 Sekunden aus.

Die Vorbehandlung in inerter Argonatmosphäre dürfte dagegen - geschätzt- fast 40 Minuten dauern, um eine völlige Beseitigung dieser Störung zu bewirken.

Hier ist anzumerken, daß die Angaben der Temperatur in Tab. 15 und 17 nur die Vorgabe im Atomisierungsprogramm wiedergeben. Auch die Angabe der Wasserstoffmenge entspricht nicht der Realität, da vom Hersteller nur für Argon geeicht und eingestellt wurde. Die reale Durchflußmenge betrug fast das Doppelte der Angabe. Da Wasserstoff dazu noch eine höhere thermische Leitfähigkeit als Argon besitzt, waren die realen Temperaturen im Graphitrohr beim Einsatz von Wasserstoff im Vergleich zum Argon minimal um ca 50 °C niedriger.

Weiter bietet die z.B. in Tabelle 17 gegebene Anlaufzeit von 15 sec keine Garantie dafür, daß die vorgegebene Temperatur tatsächlich erreicht wird. In Wirklichkeit werden dazu 25 sec benötigt und die Vorbehandlungszeit verkürzt sich dadurch um 10 Sekunden.

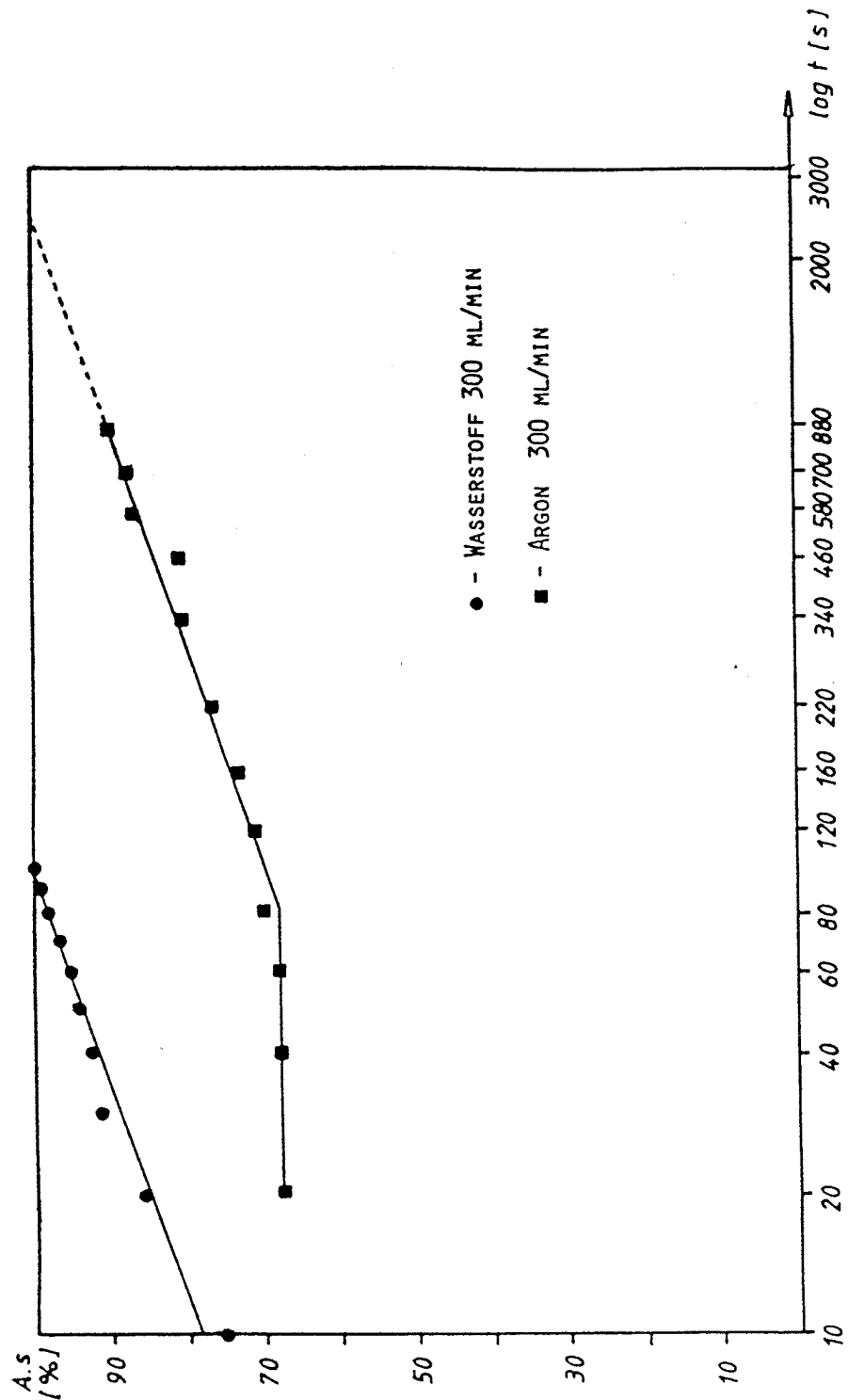


Abbildung 50 : Abhängigkeit des integrierten Bleisignals von der Dauer der thermischen Vorbehandlung

0.5 ng Blei mit 25 µg Palladium und 26 µg Natrium (Na_2SO_4), Vorbehandlung bei 950 °C , atomisiert bei 2 000 °C

3.2.3. Zusammenfassende Betrachtung der Erzeugung von Bleiatomen im Hinblick auf den durch die Matrix veränderten Verlauf der Atomisierung im Graphitrohratomisator

Bei der Betrachtung des Atomisierungsprozesses selbst gehen wir davon aus, daß er ausschließlich in der Gasphase erfolgt und von vorhandenen gasförmigen Molekülen des zu bestimmenden Elements oder seinen chemischen Verbindungen ausgeht.

Die Atomisierung kann vereinfacht entweder als einfache thermische Zersetzung (z.B. Dissoziation der zweiatomigen Moleküle des zu bestimmenden Elements) oder als Reduktion des entsprechenden Oxids beschrieben werden.

Da die analytischen zeitabhängigen Absorptionssignale von der Geometrie und der Konstruktion des Ofens, von der Qualität des Graphitmaterials , der Gasströmung im Ofeninneren, von der Heizrate und nicht zuletzt auch von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Matrix beeinflußt werden, lassen sie sich auf thermodynamischer Basis (Gleichungen <3.13> ; <3.14>) nicht exakt beschreiben.

Alle wesentlichen Faktoren, die das Signalprofil beeinflussen, lassen sich aber unter dem kinetischen Ansatz mit einer allgemein gültigen Gleichung (92) erfassen :

$$\text{Extinktion} = pM_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(\exp[-k_1 t] - \exp[-k_2 t] \right) \quad < 3.26 >$$

Die vor der Atomisierung eingebrachte Menge des zu bestimmenden Elements M_0 muß mit dem Proportionalitätsfaktor p , einer Funktion der Oszillatorstärke für das

Element und der Wirksamkeit der betreffenden Atomproduktion, multipliziert werden.

Die Effizienz der Atomisierung eines konkreten Elements wird zu einem Teil durch die vor der Verdampfung vorliegende chemische Form des Elements (z.B. Oxid, Chlorid) beeinflußt. Aber auch technischen Parameter der Atomisierungseinrichtung sind zu einem gewissen Grade hier maßgebend.

Daher kann der Proportionalitätsfaktor p nur unter den gleichen und unveränderlichen Meßbedingungen als eine elementspezifische Konstante angesehen werden.

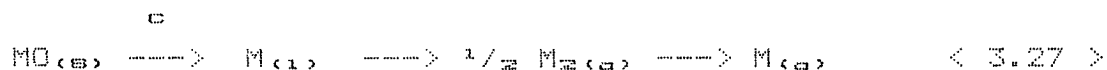
Mit den Konstanten erster Ordnung k_1 und k_2 lassen sich physikalische Effekte, beispielsweise Altern der Graphitoberfläche, gut erfassen. Aber auch chemische Einflüsse der, bei realen Proben immer vorhandenen, Matrix auf das betreffende Element gehen hier ein.

Die Bildungskonstante k_1 stellt die Abhängigkeit der Extinktion von der Bildungsgeschwindigkeit der Atome des zu bestimmenden Elements im Atomisator dar. Bei einer Integration über die Peakfläche ist das analytische Signal im Gegensatz zur Peakhöhenauswertung von k_1 unabhängig.

Die Konstante k_2 stellt die Abhängigkeit des Signals vom Austrag der Atome aus der Atomisierungseinrichtung dar.

Unter der Voraussetzung, daß das zu bestimmende Element vor der Atomisierungsphase als Oxid vorliegt, wurden drei Modelle der Atomisierungsmechanismen in einem Graphitrohrfornenatomisator vorgeschlagen (92) :

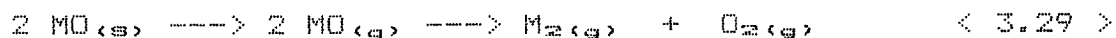
A. Der Verdampfung vorausgehende Reduktion fester Oxide an der Graphitoberfläche:



B. Thermische Zersetzung und Verdampfung von festen Oxiden von der Graphitoberfläche:



C. Verdampfen des Oxids von der Graphitoberfläche und folgende Dissoziation von Oxidmolekülen in der Gasphase:



Wie schwierig es sein kann, gerade das Blei einer dieser Gruppen zuzuordnen, spiegelt sich in der Literatur wider. STURGEON (93) und CHAKRABARTI (94) reihen das Blei nach dem Atomisierungsprinzip in das Modell A ein. Die Reduktion des Bleioxids zum metallischen Blei durch Graphit < 3.22 > erfordert jedoch einen sehr guten und engen Kontakt mit der Graphitoberfläche. In Anwesenheit einer anorganischen Matrix ist damit zu rechnen, daß dies aber nicht immer gewährleistet ist.

Zweitens ist eine solche Reduktion bei Anwendung der höchsten Heizraten für die Atomisierung zu langsam (86).

Die ersten Bleiatome sollten durch eine thermische Dissoziation entstehen (95, 96), was dem Modell B entsprechen würde:



Die Verdampfung des festen $PbO_{(s)}$ und die anschließende thermische Dissoziation des Bleioxids $PbO_{(g)}$ hält GENC (86) dagegen für wahrscheinlicher. Trotz der Anwendung der höchsten Heizrate und der Verwendung einer L'vov-Plattform kommt es schon während des Anstiegs der Atomisierungstemperatur zur Produktion von freien Atomen. Somit sollten freie Bleiatome im Graphitrohratomisator überwiegend durch die thermische Dissoziation des $PbO_{(g)}$ < 3.20 > produziert werden - Modellprinzip C .

Mittels Kopplung eines Massenspektrometers (MS) an einen elektrothermischen Atomisator hat STURGEON (97) die Koexistenz von $Pb_{(g)}$ und $PbO_{(g)}$ in der Gasphase während der Atomisierung nachgewiesen.

Weitere massenspektrometrische Studien (88, 98) haben gezeigt, daß in Abwesenheit von Reduktionsmitteln eine Sublimation von $PbO_{(s)}$ stattfindet. Es wurde keine thermische Zersetzung von festem $PbO_{(s)}$ gemäß der Reaktion < 3.28 > festgestellt. In der Gasphase wurden vorwiegend $PbO_{(g)}$ und höhere Polymere $PbO_n_{(g)}$ gefunden.

Die mittels der AAS-MS-Kopplung simultan erhaltenen Daten (99) zeigten, daß von der als $Pb(NO_3)_2$ auf die Graphitoberfläche deponierten Probelösung schon bei 280 °C eine Verdampfung zu $PbO_{(g)}$ stattfindet. Die Verdampfung zu $Pb_{(g)}$ wurde dagegen erst bei ca 530 °C beobachtet.

Demnach sollten bei Anwendung von Matrixmodifiern (z.B. $(NH_4)_2HPO_4$), die für die thermische Vorbehandlung der Probe den Einsatz von höheren Temperaturen erlauben (mit $(NH_4)_2HPO_4$ bis ca 900 °C), freie Bleiatome nach dem Modellprinzip B produziert werden.

FRECH (87) zeigte eine Verteilung $PbO_{(g)}$ / $Pb_{(g)}$ in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Partialdruck von Sauerstoff in einem Graphitrohratomisator.

Bei Verwendung von Argon als Inertgas kann der Anteil des gasförmigen Bleioxids $PbO_{(g)}$ neben $Pb_{(g)}$ über 40% betragen. Erst bei Temperaturen über 1100 °C ist $Pb_{(g)}$ als einzige Form des Bleis in der Gasphase im Atomisator während der Atomisierung vorzufinden.

Frech zeigte weiter, daß die Verwendung von Kohlenmonoxid statt Argon zu einem ganz anderen Atomisierungsverhalten führt. Vor der eigentlichen Atomisierung erfolgt < 3.23 > eine vollständige Reduktion mit CO_2 zu metallischem $Pb_{(l)}$. In diesem Falle atomisiert Blei nach dem Atomisierungsprinzip A.

3.2.3.1. Zum Natrium

Im Vergleich zum Informationsangebot beim Blei sind Hinweise zur Atomisierung von Natrium im Graphitrohratomisator spärlich. In der gängigen AAS-Literatur sind keine Angaben zu finden. Die Ursache dafür ist, daß die Bestimmung von Natrium mit der GFAAS, wegen der vorwiegend vorkommenden höheren Konzentrationsbereiche, mit der Flammen-AAS erfolgt.

Liegt Natrium nur als Nitrat auf der Graphitoberfläche der Plattform vor, so stört es die Durchführung der Bleibestimmung überhaupt nicht, obwohl während der Atomisierungsphase das atomare Natrium im Atomisator gleichzeitig mit dem Blei vorkommt.

In der Argonatmosphäre zersetzt sich Natriumnitrat in zwei Phasen (85). Zunächst unterliegt es einer Dissoziation zum Sauerstoff und Natriumnitrit.

Oberhalb von ca 540°C pyrolysiert Natriumnitrit wieder weiter bis zum Na_2O .

Das Natriumoxid ist dann noch bis ca 1 000°C thermisch stabil (85).

Bei Verwendung von Ammoniumhydrogenphosphat (allein oder im Gemisch mit Magnesiumnitrat) liegt das Natrium vor der Verdampfung als Pyrophosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ auf der Plattform vor. Hier spielt keine Rolle, ob am Anfang Na_2SO_4 oder NaNO_3 im Atomisator vorhanden war.

Das $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ zersetzt sich dann schon unterhalb 900°C . Bei einer Plattformtemperatur von exakt 900°C ist die Pyrolyse recht langsam (siehe Abbildung 51 A). Da ist eine thermische Vorbehandlung von 40 s zu kurz. Das natriumspezifische Signal ist wahrscheinlich durch die Zersetzungsprodukte des noch vorhandenen Natriumpyrophosphats in der Atomisierungsphase sehr stark gestört. Diese Interferenz konnte auch durch Zeeman-Kompensation nicht einwandfrei eliminiert werden.

Erst bei einer Verlängerung der Vorbehandlungsphase auf 360 s bei 900°C ist die Pyrolyse des Natriumpyrophosphats vollständig. Auf der Plattform lag beim Atomisierungsschritt nur Na_2O vor - Abb. 51 B . Dabei ist das integrierte Natriumsignal in seiner Größe mit den beiden anderen Signalen des Natriums identisch - Abbildungen 52 A und 52 C .

Erscheint das natriumspezifische Signal bei Temperaturbedingungen, die zur Bleibestimmung benutzt werden, und in Anwesenheit von Phosphat kurz vor dem Bleisignal (vergleiche Abb. 51 A,B und C), so tritt es bei Verwendung des Magnesium-Phosphat-Misch-Modifiers etwas hinter dem Bleisignal (vergleiche 52 A mit 52 B) auf.

Abbildung 51 : Natrium- und bleispezifisches Signal bei der Atomisierung von der L'vov-Plattform im unbeschichteten Rohr, mit 950 °C / 1800 °C Vorbehandlungs- und Atomisierungstemperatur
Matrixmodifer: 200 µg (NH₄)₂HPO₄

- A 589.0 nm, 800 ng Natrium als NaNO₃ zugegeben, Dauer der thermischen Vorbehandlung 40 s
- B 589.0 nm, 800 ng Natrium als NaNO₃ zugegeben, Dauer der thermischen Vorbehandlung 360 s
- C 283.3 nm, 2.0 ng Blei, Dauer der thermischen Vorbehandlung 40 s

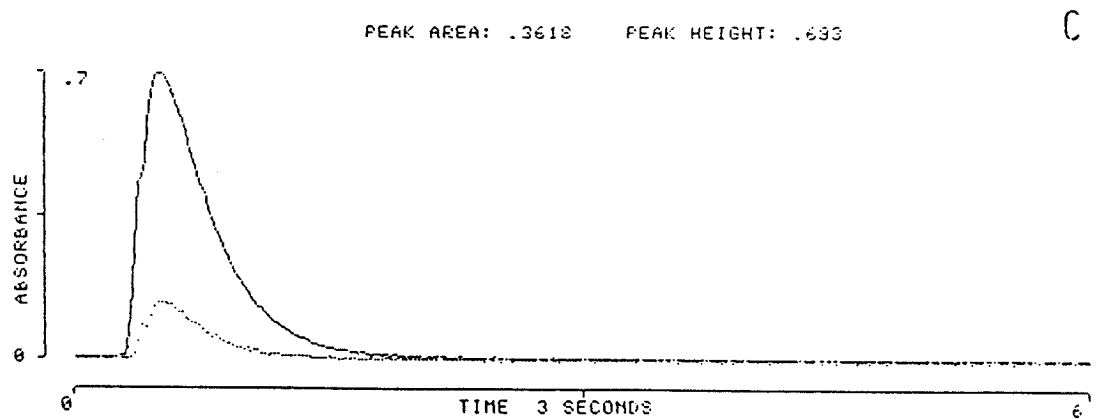
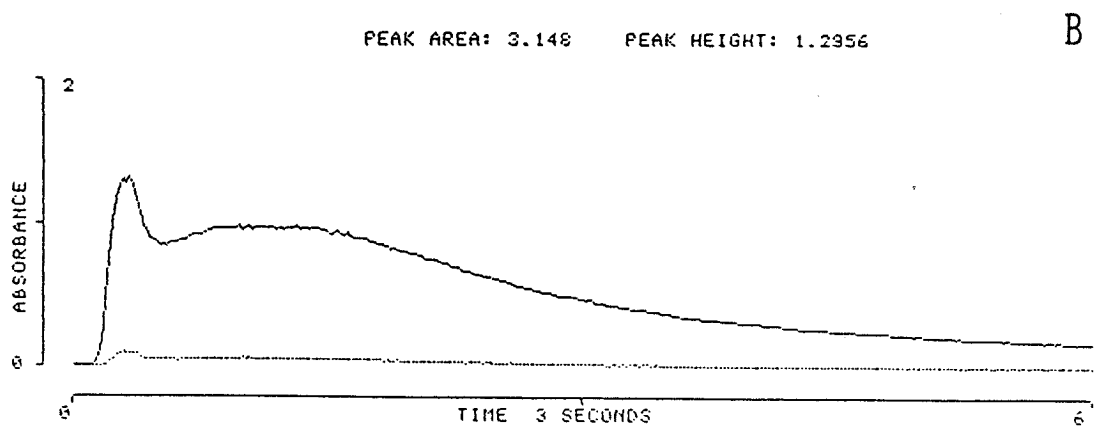
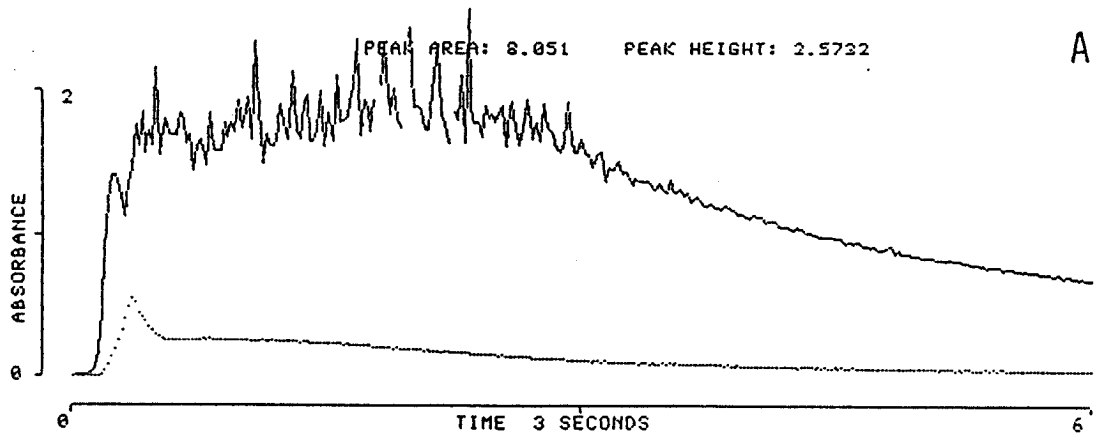


Abbildung 51

Abbildung 52 : Natrium- und bleispezifisches Signal bei der Atomisierung von der L'vov-Plattform im unbeschichteten Rohr, mit 950 °C / 1800 °C Vorbehandlungs- und Atomisierungstemperatur
Matrixmodifizier: 400 µg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und
55 µg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

- A 589.0 nm, 800 ng Natrium als NaNO_3 zugegeben, Dauer der thermischen Vorbehandlung 40 s
- B 283.3 nm, 2.0 ng Blei, Dauer der thermischen Vorbehandlung 40 s
- C 589.0 nm, 800 ng Natrium als NaNO_3 zugegeben, Dauer der thermischen Vorbehandlung 40 s, ohne Matrixmodifizier

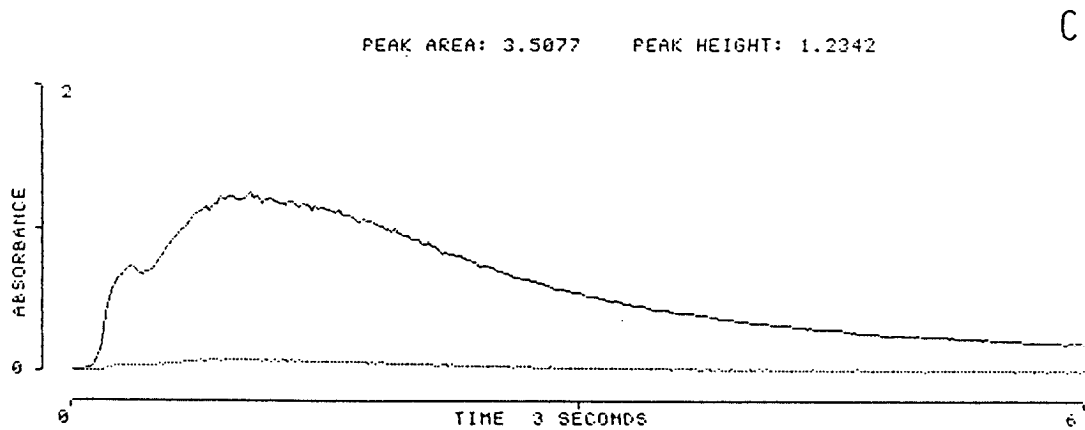
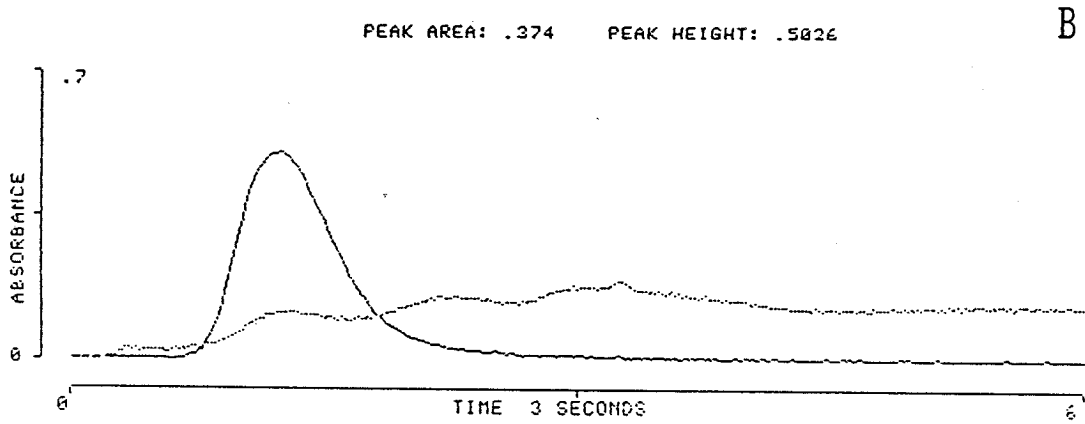
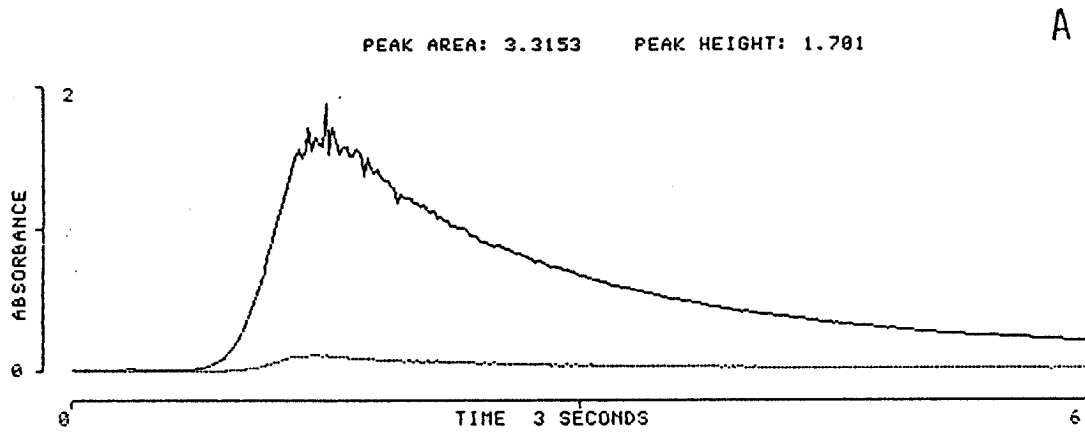


Abbildung 52

3.2.3.2. Zur Teilung des bleispezifischen Signals

Recht interessant ist die Atomisierung mittels der Doppelplattform, wobei sich Blei und Natrium bis zum Atomisieren getrennt auf der Graphitoberfläche befinden. Dabei wurde eine Zweiteilung des bleispezifischen Bleisignals beobachtet. Sie zeigte deutlich die Wechselwirkung des Natriums mit einem Anteil der mit der Probe eingegebenen Bleimenge. Sie findet in Anwesenheit von Phosphat statt und verändert maßgebend die Produktion von freien Bleiatomen.

Wie sich bei Wiederholungen des Experiments zeigte, ist das erste bleispezifische Signal in seiner Größe (Fläche) eindeutig von der zugegebenen Natriummenge unabhängig - Tabelle 18 .

Die Wiederholungsrate Z zeigte sich von den verschiedenen Doppelplattform/Rohr-Kombination und Meßtagen nicht beeinflusst, deren Mittelwert betrug 61.3 % mit einer Standardabweichung von 3.3 % .

Der zweite Peak ist in der Signalform dann verschieden. Seine Verzögerung ist von der Natriumzugabe direkt abhängig (siehe Abb. 25). Sie hängt aber auch von der jeweiligen Doppelplattform/Rohr-Kombination ab. Ebenso kann auch die Form des zweiten Signals unterschiedlich sein - Abbildung 53.

Eine direkte Zugabe von Magnesium mit dem Modifier beschleunigt die Zersetzung der vermuteten Blei-Natriumverbindung (siehe Abb. 27). Aber auch die Verwendung einer Plattform/Rohr-Kombination unmittelbar nach einer Meßreihe mit dem Misch-Modifier bringt andere Ergebnisse - Tabelle 18 . So erhaltene Werte (mit * gekennzeichnete Messungen) weisen bei gleicher Integrationszeit höhere Wiederfindungsraten Y auf.

Die im Graphitmaterial der Plattform und des Rohrs (wahrscheinlich auch in den Kontaktkonen des Ofens) zurückgehaltenen Reste von Magnesium reichen aus, das Erscheinen des zweiten Peaks zu beschleunigen.

Tabelle 18 : Atomisierung von 1.0 ng Blei von der Doppelplattform im unbeschichteten Graphitrohr mit 200 µg (NH₄)₂HPO₄ in Anwesenheit von Natrium als Sulfat / 7.0 µg SO₄²⁻/

Exp Nr.	Y (%)	SD (%)	Z (%)	SD (%)	X (%)	SD (%)
1	73.8	1.9	65.0	2.0	70.5	5.0
2	73.4	1.1	63.2	0.4	75.4	1.0
3	74.4	1.8	**	**	69.5	5.4
4*	85.3	1.0	59.1	1.5	73.2	13.1
5*	96.7	1.6	56.7	5.2	83.9	1.4
6*	96.1	1.1	62.4	0.6	84.4	1.8

$$Y = \frac{PA_{SUL}}{PA_0} \cdot 100$$
 Wiederfindungsrate bei addierten Peaks

$$Z = \frac{PA^1}{PA_0} \cdot 100$$
 Wiederfindungsrate für den ersten Peak

$$X = \frac{PH_{SUL}}{PH_0} \cdot 100$$
 Wiederfindungsrate bei Peakhöhenauswertung
(vom ersten Peak)

Nr.* vorher mit Magnesiumzugabe gemessen

** keine Bilder vorhanden, eine Ermittlung
 der Fläche PA¹ nicht durchführbar

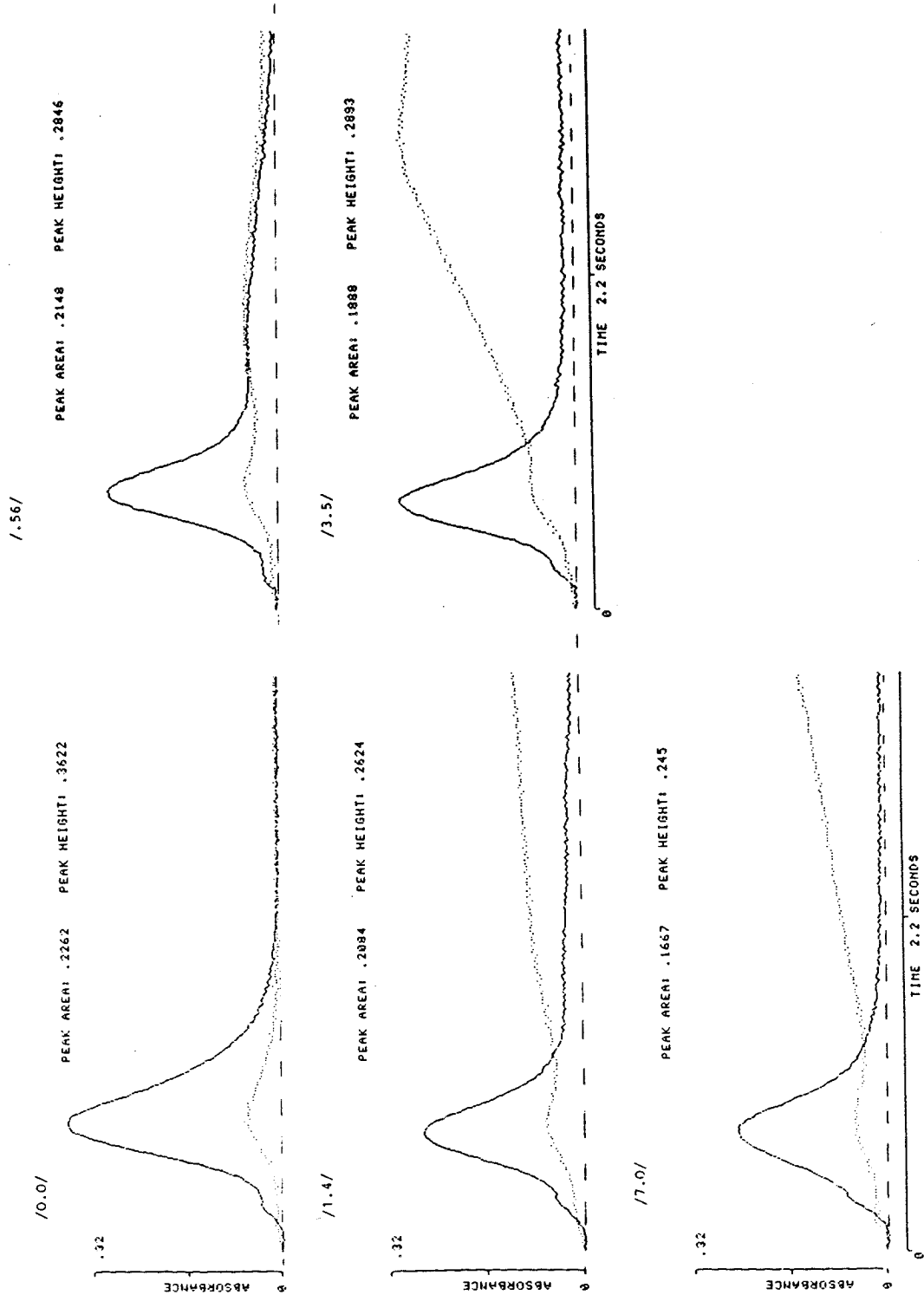


Abbildung 53 : Natriumeinfluß auf das bleispezifische Absorptionssignal bei der Atomisierung von der Doppelplattform im unbeschichteten Rohr mit 200 µg (NH₄)₂HPO₄, / µg SO₄²⁻ /

Fazit: Die mit der Doppelplattform durchgeführten Untersuchungen der Bleiatomisierung im Graphitrohrföfen zeigten unter konkreten Bedingungen eine Teilung des bleispezifischen Absorptionssignals.

Diese Spaltung des Absorptionssignals in zwei voneinander getrennte Meßsignale wird durch das Natrium hervorgerufen. Sie tritt bei Anwesenheit von Phosphaten auf; sie ist eindeutig und auch sehr gut reproduzierbar.

Das integrierte, zuerst erscheinende Bleisignal $[PA_1]$, weist dabei ein recht stabiles Verhältnis von 60 zu 40 zur Flächengröße des zweiten, zeitlich verschobenen Bleisignals $[PA_0 - PA_1]$, auf.

Eine Erhöhung der Natriumzugabe (0.26 μg , 0.68 μg , 1.69 μg , bis zu 3.37 μg Natrium) hat keinen Einfluß auf diese konkrete Signalgrößen-Verteilung zwischen den beiden integrierten Bleisignalen.

Lediglich das Erscheinen des zeitlich später auftretenden Peaks wird direkt von der Natriummenge beeinflusst. Die höheren Zugaben bewirken eine stärkere Verzögerung des zweiten Bleiabsorptionssignals. Die Zeitabstände $t_2 - t_1$ zwischen den beiden Signalmaxima $PH_{1-\text{max}}$ und $PH_{2-\text{max}}$ können je nach der Natriumzugabe bis zu 2 Sekunden anwachsen.

Zur Klärung des Mechanismus der Störung des Bleiabsorptionssignals durch Natrium in Anwesenheit von Phosphaten kann folgendes bemerkt werden:

- a - Nur eine Wechselwirkung, die unter Gleichgewichtsbedingungen stattfindet, kann zu der nachgewiesenen regelmäßigen Bleiverteilung der am Anfang der Messung eingebrachten Menge M_0 des zu bestimmenden Bleis in zwei unterschiedlichen Formen im Laufe des gesamten Meßdurchgangs führen.

- b - Die Doppelplattform garantiert bei getrennter Dosierung von Blei und Natrium, daß im Verlauf des Programms keine direkte Vermischung der beiden Reaktanden erfolgen kann. Daher muß dann mindestens eine der beiden Komponenten vor der Reaktion in die Gasphase übergehen, um mit der anderen reagieren zu können.
- c - Die " offene Form " des Graphitatomisators zusammen mit der internen Gasströmung schaffen keine Bedingungen, die während der thermischen Vorbehandlung der Probe einen Gleichgewichtszustand für eine Gas-Gasphasen- oder Gas-Festphasenreaktion garantieren.
- d - Selbst die nachfolgende Atomisierungsphase, die stets mit einem Gasstop verbunden ist, sichert infolge der rasch ansteigenden Temperaturen und der existierenden räumlichen Temperaturdifferenzen keine Bedingungen für eine Gleichgewichtswechselwirkung.
Weiter schließt die Kurzlebigkeit der gasförmigen Spezies im Graphitrohratomisator während der Atomisierung eine solche Reaktion zusätzlich aus.
- e - Die großen Zeitabstände zwischen PH_{1-max} und PH_{2-max} erlauben den Schluß, daß das entstehende Reaktionsprodukt, durch dessen nachfolgende Dissoziation das zweite Bleiabsorptionssignal entsteht, mit Sicherheit nicht gasförmig sein kann.

All dies deutet darauf hin, daß ein festes Reaktionsprodukt entsteht. Es wurde vorausgesetzt, daß es bis zur Dissoziation auf der Plattform deponiert wird. Daher müßte logischerweise die zwischen Blei und Natrium im Phosphatüberschuß angenommene Wechselwirkung schon während der thermischen Vorbehandlung der Probe stattfinden, was allerdings im Widerspruch zu den oben aufgeführten Annahmen steht.

Sollte dies trotz Anwendung der internen Gasströmung geschehen, so wird die Gasströmung es auch beeinflussen können - siehe Tabelle 19.

Tabelle 19 : Einfluß der internen Argonströmung in der Vorbehandlungsphase auf die Atomisierung von 1.0 ng Blei von der Doppelplattform im unbeschichteten Rohr in Anwesenheit von Natrium als Sulfat / 7.0 µg SO_4^{2-} /
Modifier: 200 µg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Argon (ml/min)	X (%)	Y (%)	Z (%)	t_2-t_1 (ms)	$\text{PH}_1\text{-Max}$ (ms)	$\text{PH}_2\text{-Max}$ (ms)
300	83.9	96.7	56.7	1718	730	2448
250	79.9	99.1	53.1	1854	779	2633
200	79.6	97.7	56.2	2007	775	2782

$\text{PH}_1\text{-Max}$ Peakmaximum des ersten Peaks

$\text{PH}_2\text{-Max}$ Peakmaximum des zweiten Peaks

t_2-t_1 zeitliche Differenz $\text{PH}_1\text{-Max}$ und $\text{PH}_2\text{-Max}$

X Wiederfindungsrate des $\text{PH}_1\text{-Signals}$

Y Wiederfindungsrate des $\text{PA}_{1+2}\text{-Signals}$

Z Wiederfindungsrate des $\text{PA}_1\text{-Signals}$

Es zeigte sich tatsächlich, daß die Durchflußmenge der internen Argonströmung im Graphitrohratomisator vor der Atomisierungsphase einen deutlichen Einfluß auf das spezifische Bleiabsorptionssignal hatte.

Dabei beschränkte sich diese Einwirkung nur auf das, durch die Anwesenheit des Natriums geteilte, abgespaltene und auf der Zeitachse verschobene zweite peakförmige Bleisignal. Das erste Absorptionssignal wurde weder qualitativ noch quantitativ verändert.

Bei diesem zweiten Bleisignal führt eine Verminderung der Argondurchflußmenge während der thermischen Vorbehandlung der Probe auf der Doppelplattform zu einem größeren zeitlichen Abstand vom ersten Bleiabsorptionssignal. Diese Verschiebung weist eine indirekte und im untersuchten Bereich lineare Abhängigkeit auf. Der Einfluß der Veränderung der Durchflußmenge ist signifikant, er ist analog der Erhöhung der Natriumzugabe bei unveränderter interner Gasströmung.

Die Größe dieses zweiten integrierten Signals wird durch die zeitliche Verschiebung jedoch nicht berührt.

Es ist anzunehmen, daß das Natrium dann teilweise schon während der thermischen Vorbehandlung verdampft (vgl. Abb. 51).

Fazit: das Natrium kann anschließend an einer Gasphasen-Festphasen-Wechselwirkung mit Blei, das sich auf der anderen Hälfte der Doppelplattform befindet, teilnehmen.

Der benötigte Phosphatüberschuß ist dabei auf beiden Plattformhälften vorhanden, da er anfangs als Modifizier zugegeben wurde. Aber nur ein, zu diesem Zeitpunkt vorliegender, bestimmter Anteil des zu bestimmenden Bleis beteiligt sich an der Reaktion mit dem Natrium.

Die Verteilung in die verschiedenen Formen des Bleis erfolgt vor diesem Zeitpunkt, während der thermischen Vorbehandlung. Sie entspricht dem thermischen Gleichgewicht

in der Salzschmelze auf der heißen Graphitoberfläche der jeweiligen Plattform/Rohr-Kombination.

Eine Mitwirkung des heißen Graphits sowie der inneren Gasatmosphäre im Rohr selbst muß ebenfalls in Betracht gezogen werden. Diese, hier unter konstanten Bedingungen entstandene Verteilung, bestimmt dann weiterhin direkt die Bildung der freien Bleiatome in der Atomisierungsphase. Dann muß logischerweise die Verteilung dem gleichen Verhältnis der Signalf Flächen von 60 : 40 entsprechen, da sonst das Natrium, wie sich deutlich zeigte, hier keinen Einfluß ausüben kann.

Die Verteilung der in Betracht gezogenen unterschiedlichen Bleiformen in der Festphase (Schmelze) ist im Einklang mit der Feststellung der Verteilung von $Pb_{(g)}$ / $PbO_{(g)}$ im Verhältnis von 60 : 40 in der Gasphase (87).

Die hier in Frage kommende Koexistenz von Pb und PbO nach dem Ablauf der thermischen Behandlung der Probe wurde letztlich mittels der Röntgenbeugungsanalyse bestätigt (100). Wegen des geringen Nachweisvermögens der Methode waren aber 10.000-mal höhere Bleiquanten als die, die in der GFAAS sonst üblich sind, erforderlich.

Dabei stellten WENDL und MÜLLER-VOGT fest, daß nach der Verwendung eines $NH_4H_2PO_4$ -Modifiers und einer Temperatur von ca 830 °C eine Mischung der folgenden Zusammensetzung auf der Graphitoberfläche vorliegt: $Pb_3(PO_4)_2 + PbO + Pb$.

Es sollte nicht übersehen werden, daß im Temperaturbereich der thermischen Vorbehandlung (bis 950 °C) und bei Phosphatüberschuß eine Vielzahl von Reaktionen zumindest wahrscheinlich sind.

Allerdings muß man sich zusätzlich vergegenwärtigen, daß die normalerweise sehr geringen Mengen, etwa 10^{-9} bis 10^{-12} g, kaum mit anderen Methoden behandelt werden können.

Dadurch sind die Prozesse, die vor der Atomisierung im Graphitrohratomisator auf der Plattformoberfläche ablaufen, nicht direkt zugänglich.

Weiter können physikalische Prozesse wie z.B. Diffusion der Teilchen in den Kohlenstoff der Oberfläche sowie Adsorption während der thermischen Vorbehandlung entscheidend sein und auch auf völlig unübersehbare Weise die Atombildung später beeinflussen.

3.2.3.3. Zum Phosphat

Durch Schmelzen von Mischungen aus PbO und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ entsteht ein $\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -System, das in Abhängigkeit vom Molverhältnis $\text{PbO}:\text{P}_2\text{O}_5$ unterschiedliche Schmelztemperaturen aufweisen kann.

Die Schmelzpunkte im $\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -System reichen von ca 700 bis 1014 °C (101). Das P_2O_5 -reiche Gebiet, in dem Ultraphosphate vorkommen, weist niedrigere Schmelzpunkte auf, so z.B. das $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nur 820 °C .

Daher ist die Existenz einer Bleiphosphatschmelze auf der Plattformoberfläche vor der Reaktion mit dem gasförmigen Natrium sehr wahrscheinlich.

Das System $\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ist trotz der schützenden Argonatmosphäre im Graphitrohratomisator während der thermischen Vorbehandlung verschiedenen Einflüssen ausgesetzt:

- der direkten reduzierenden Wirkung des heißen Graphits
- der Oxidreduktion durch Kohlenmonoxid < 3.23 >, dessen Bildung durch das Natrium und die aktive Graphitoberfläche unterstützt wird
- der Reduktion durch den in einem unbeschichteten Graphitrohr stets relativ hohen Partialdruck von Wasserstoff (102), der sich nach folgendem Schema bilden kann:



Das thermisch stabilste $Pb_3(PO_4)_2$ wird von Wasserstoff oberhalb 650 °C unter Bildung von metallischem Blei reduziert (101). Die Reaktion beginnt bei einem aus wäßriger Lösung entstandenen Pb-Phosphat schon bei 575 °C. Andererseits nimmt man an, daß der Partialdruck des Sauerstoffs im unbeschichteten Graphitrohr, mit einer höherer Aktivität ausgestatteten Oberfläche, im Gegensatz zum pyrolytisch beschichteten Rohr deutlich niedriger ist. Da es sich hier um eine Reduktion des in einer Schmelze vorliegenden $PbO \cdot P_2O_5$ -Systems handelt, führt das zu einem Endprodukt, in dem Blei entsprechend den thermodynamischen Bedingungen in Form eines $Pb \cdot PbO \cdot P_2O_5$ -Systems mit dem konkreten Verhältnis von 60 : 40 der beiden Blei-Spezies vorliegen kann.

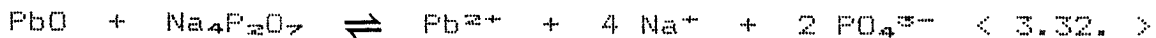
Aus der Sicht einer Reduktion treten beim Ablauf eines optimierten Temperaturprogramms des Graphitrohratomisators in der Vorbehandlungsphase der Probe stets reproduzierbar die gleichen Reaktionsbedingungen auf.

Ist eine komplexe anorganische Matrix vorhanden, die nicht wie bei der Doppelplattform abgetrennt vorliegt, so sind viele Reaktionen denkbar, die die angedeutete Reduktion von PbO dann nachfolgend verlangsamen oder ganz verhindern können.

Weiter zeichnen sich Salzschnmelzen durch eine hohe Geschwindigkeit beim Stofftransport sowie durch hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit aus. Die stark polarisierende Wirkung der Ionen bzw. Ionenaggregate in der Schmelze bewirkt schlecht einschätzbare Löseeigenschaften und damit auch Reaktionsmöglichkeiten, die sonst nicht gegeben sind. Es können Gitter hoher Koordinationszahlen gebildet werden, oder es kann, ähnlich wie bei der Solvatation in einem Lösungsmittel, zur Komplexbildung kommen.

In Natriumphosphat- und Natriumpyrophosphat-Schnmelzen können sich bei einer Temperatur von 720 °C mehr als 30 Mol-% PbO lösen (101).

Bei höheren Temperaturen (um 1000 °C) kann in der Schmelze eine Umsetzung:



stattfinden, wobei sich Produkte vom Typ $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{PO}_4)_2$ bilden können (101). Das Me steht für Mg^{2+} , Zn^{2+} oder Mn^{2+} .

Weiter sollte sich in den Natriumphosphat- und Natrium-pyrophosphat-Blei-Schmelzen kein Monophosphat, sondern eine Verbindung des Typs $(m \text{ PbO} . n \text{ NaPO}_3)$ bilden.

Im binären $\text{PbO}.\text{NaPO}_3$ -System selbst treten z.B. zwei Verbindungen auf, die sich in ihrer thermischen Stabilität entscheidend unterscheiden (101):

- NaPbPO_4 , mit einem Schmelzpunkt von ca 950 °C
- $\text{Na}_2\text{PbP}_2\text{O}_7$, mit einem Schmelzpunkt von ca 640 °C

3.2.3.4. Zum Wasserstoff

Der Einsatz von Wasserstoff statt Argon für die interne Gasströmung im Graphitrohratomisator (siehe Tab. 15) bei der Atomisierung von der Doppelplattform führte im Vergleich mit dem sonst üblichen Argon zu einem unterschiedlichen Resultat. Die in Argonatmosphäre durch das Natrium im Phosphatüberschuß auftretende Spaltung des bleispezifischen Absorptionssignals in zwei einzelne und zeitlich getrennte Absorptionssignale wurde, in Anwesenheit von Magnesium, eliminiert - Abbildung 54.

Die modifizierende Wirkung des Wasserstoffs blieb auch bei der auf die gleiche Art wie vorher durchgeführten Erhöhung der anfangs getrennt eingebrachten Natriummenge voll wirksam. Weder eine qualitative noch eine quantitative Veränderung des integrierten Bleisignals wurde beobachtet. Die Wiederfindungsrate γ (für die Flächenauswertung) erreichte auch bei der höchsten Natriumzugabe bei gleich bleibender Integrationszeit von 4.4 s nahezu 100 % - Tabelle 20.

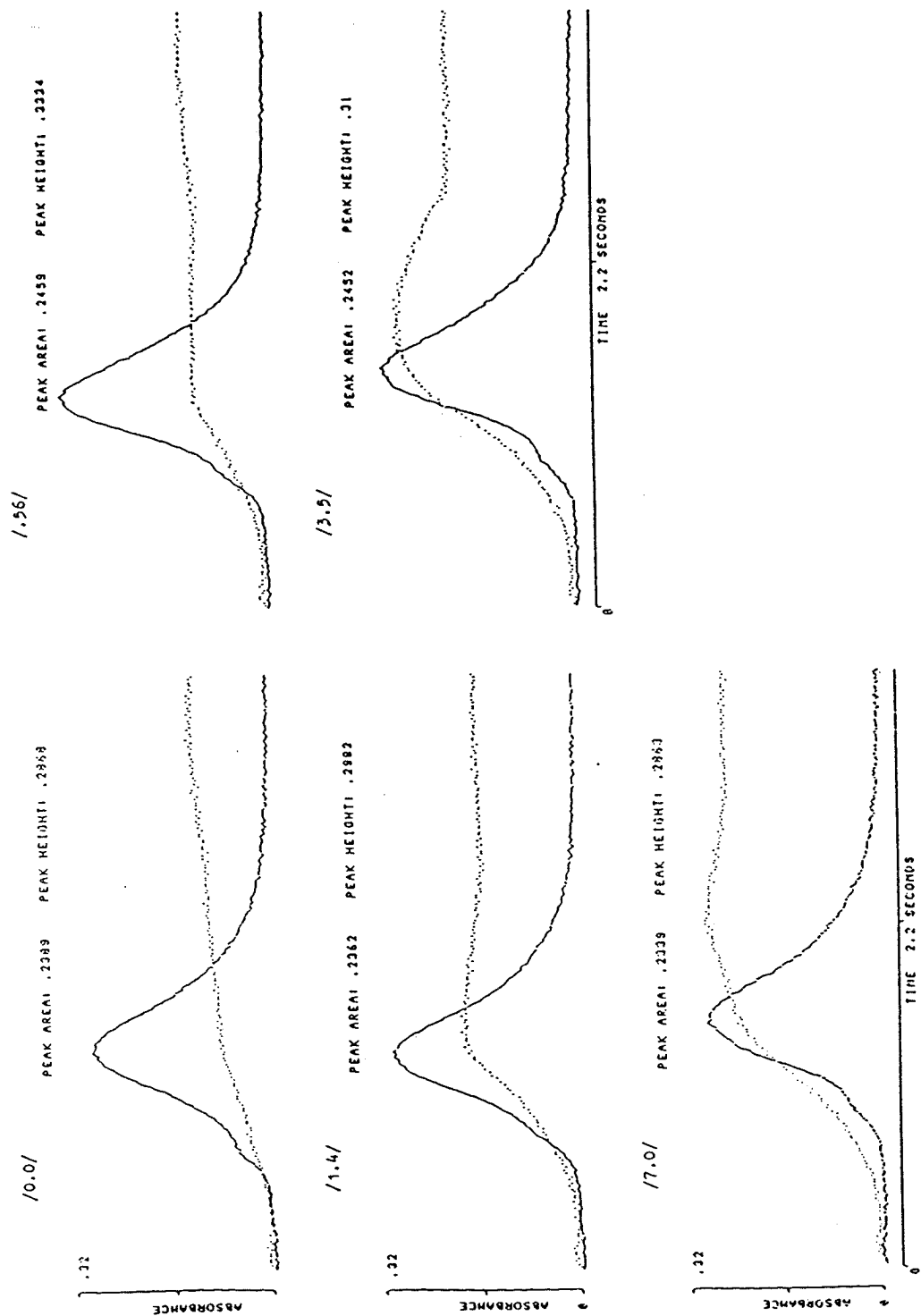


Abbildung 54 : Beseitigung des störenden Einflusses von Natrium auf das Bleiabsorptionssignal bei der Atomisierung von der Doppelplattform im unbeschichteten Graphitrohr durch Verwendung von Wasserstoff als Alternativgas, Modifier: 400 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mit 55 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ Natrium als Sulfat zugegeben / μg SO_4^{2-} /

Tabelle 20 : Beitrag des Wasserstoffs in der Vorbehandlungsphase bei der Atomisierung von der Doppelplattform im unbeschichteten Rohr: Beseitigung der störenden Wirkung von Natriumsulfat im Phosphatüberschuß auf das bleispezifische Absorptionssignal, Modifier: 400 µg (NH₄)₂HPO₄ mit 55 µg Mg(NO₃)₂

SO ₄ ²⁻ (µg)	PA (A.E)	SD (%)	Y (%)	PH (A)	SD (%)	X (%)
---	0.2393	1.5	**	0.2961	2.9	**
0.56	0.2443	1.5	102.1	0.3235	3.3	109.3
1.4	0.2351	1.5	98.2	0.3024	9.7	102.1
3.5	0.2453	1.0	102.5	0.3048	9.0	102.9
7.0	0.2347	1.2	98.1	0.3062	8.1	103.4

X Wiederfindungsrate bei Signalhöhenauswertung

Y Wiederfindungsrate bei Flächenauswertung

SD Standardabweichung aus drei Einzelmessungen

Die relative Standardabweichung von 2.4 % zeigte, daß sich durch die Verwendung von Wasserstoff eine vollständige Elimination der störenden Wirkung auch bis zu relativ hohen Natriummengen im Phosphatüberschuß erzielen läßt.

Aber auch die Höhe des Bleiabsorptionssignals zeigte bei Verwendung von Wasserstoff eine geringere Störanfälligkeit. Sie wird durch das Natrium im Phosphatüberschuß sonst sehr stark unterdrückt, hier ist jedoch eher eine Erhöhung des Signals zu beobachten.

Verwendet man aber für die thermische Vorbehandlung der Probe Wasserstoff ohne $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Zusatz, so wird die störende Wirkung des Natriums nicht wie vorher völlig kompensiert.

Aber auch hier gilt wie vorher, daß das erste Bleisignal nur in seiner Größe beeinflusst wird.

Beim Zudosieren von kleineren Natriummengen (0.26 μg und 0.68 μg Na) kehrt das bleispezifische Signal nach dem Erreichen des Maximums des ersten Peaks nicht ganz zur Grundlinie zurück.

Bei größeren Natriumzugaben (1.69 und 3.37 μg Na) kehrt das Signal auf die Grundlinie zurück und verläßt sie nicht mehr in der Beobachtungszeit (4.4 s) . Aus dem Untergrundsignalverlauf und dem Verlauf des spezifischen Absorptionssignals läßt sich auf eine Verzögerung der Verdampfung der Natrium-Phosphat-Matrix zusammen mit dem fehlenden Anteil des Bleis schließen .

Die Wiederfindungsrate Z für Blei bei einer getrennten Zugabe von 3.37 μg Natrium als Sulfat erreichte einen Mittelwert von 81.1 % . Weil bei einer Integrationszeit von 4.4 s nur ein Peak vorkam, ist in diesem Fall die Wiederfindungsrate Z mit der Wiederfindungsrate Y identisch.

Die Werte in der Tabelle 21 wurden aus drei unabhängigen Meßreihen erhalten.

Tabelle 21 : Atomisierung von 1.0 ng Blei von der Doppelplattform im unbeschichteten Graphitrohr mit 200 µg (NH₄)₂HPO₄ in Anwesenheit von Natrium als Sulfat / 7.0 µg SO₄²⁻ / nach vorheriger thermischer Vorbehandlung unter Wasserstoffzufuhr

Exp Nr.	Z (%)	SD (%)	X (%)	SD (%)
1	83.8	1.2	88.1	5.2
2	79.2	2.1	77.9	0.2
3	80.4	1.6	84.4	8.6

Z - Wiederfindungsrate des PA₁-Signals

X - Wiederfindungsrate des PH₁-Signals

Der direkte Vergleich mit dem Wert der Wiederfindungsrate Z von nur 61.3 %, der bei Argon erhalten wurde (vgl. Tab. 18), zeigt, daß nur mit Wasserstoff lediglich eine partielle Veränderung des Verhältnisses Pb:PbO auf der Plattform erreicht werden kann.

Dadurch wird auch hier ein gewisser Anteil des Bleis durch die Einwirkung der Natrium-Phosphat-Matrix an der Verdampfung sowie an der Dissoziation gehindert. Dieser Anteil der zu bestimmenden Menge M₀ kann natürlich später im normalen Meßvorgang der GFAAS als Absorptionssignal nur teilweise oder überhaupt nicht erfaßt werden.

3.2.3.5. Zum Magnesium

Da das Magnesium als Makroelement in vielen Proben sehr häufig vorkommt, nimmt es auch an den im Graphitrohratomisator ablaufenden Reaktionsprozessen aktiv teil. Deshalb wird Magnesium zur Modifikation in der GFAAS eingesetzt (siehe Abbildung 55).

Das Magnesium verändert eindeutig den Atomisierungsmechanismus des Bleis. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß Magnesium auf die Bildung von freien Bleiatomen einen differenzierten Einfluß hat:

erstens - auf der Plattformoberfläche schon während der thermischen Vorbehandlung der Probe

zweitens - bei höheren Temperaturen, in der Gasphase sofort nach der Verdampfung von der Graphitoberfläche der Plattform

Abbildung 55 : Schema 1 der Bleiatomisierungsprozesse in der GFAAS

-
- A_N - Anion
 Ph - Phosphat
 t_i - Integrationszeit
 T_{VM} - Verdampfungstemperatur der Metallform
 T_{VMO} - Verdampfungstemperatur der Oxidform
 Pb^A - Anzahl der freien Bleiatome $N_{(t)}$
 $[Pb^A]$ - Anzahl $N_{(t)}$, die von der vorhandenen Natriummenge abhängig ist

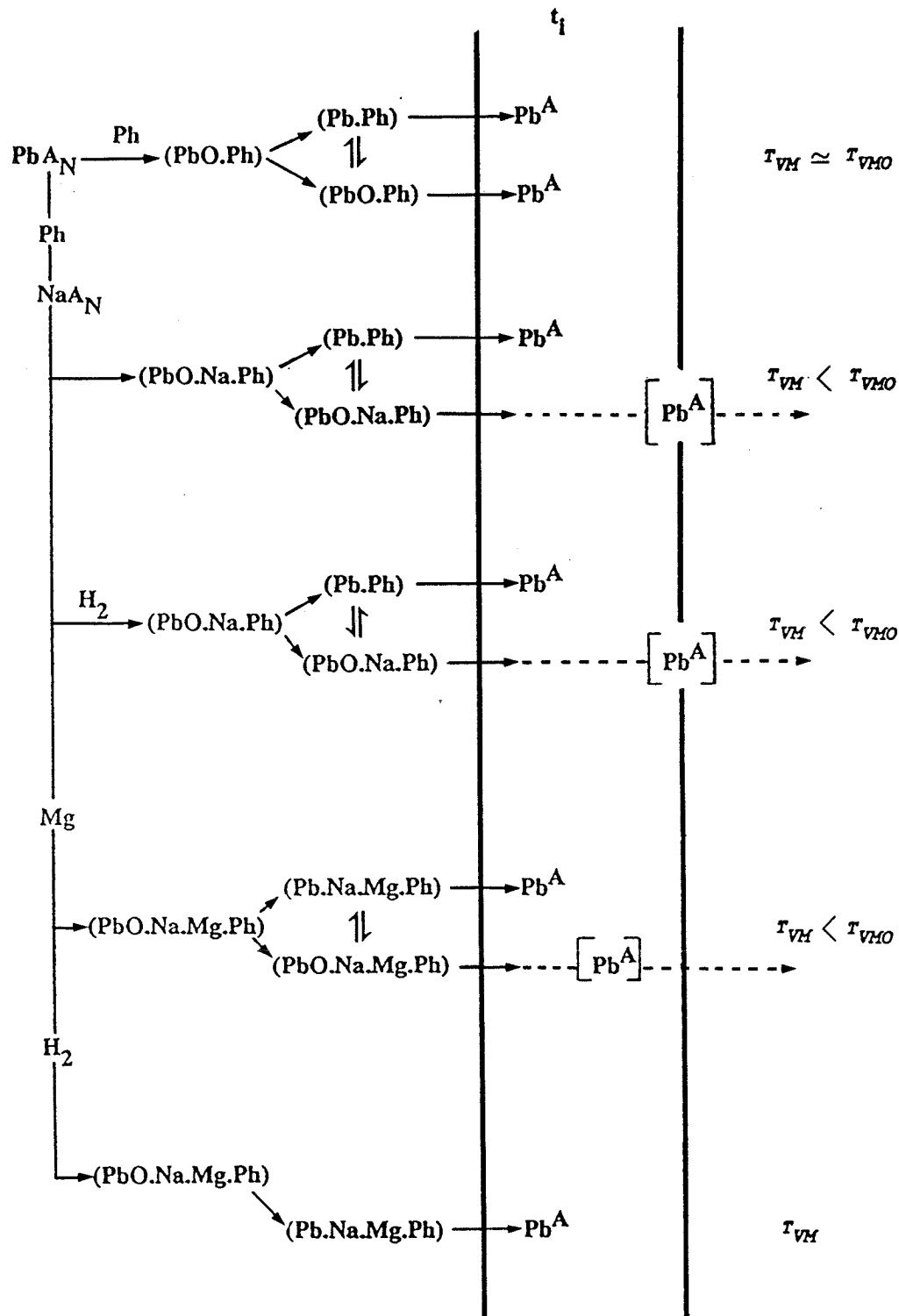


Abbildung 55

Reaktionen zwischen Magnesium und Blei in der Schmelze auf der Plattform führen zur gewünschten Verschiebung zu höheren Atomisierungstemperaturen. Die Größe der Verschiebung des Absorptionssignals auf der Zeitachse nach rechts ist der zugegebenen Magnesiummenge direkt proportional.

Das integrierte Absorptionssignal wird dadurch in seiner Größe und seiner Reproduzierbarkeit nicht beeinflusst (vgl. Abb. 33A und 33B) .

Entsprechend den höheren Magnesiumzugaben verlangsamt sich der Verdampfungsprozess von der Plattformoberfläche. Zusätzlich wird der Übergang in die Gasphase durch größere Magnesiummengen beträchtlich gestört (vgl. Abb. 33A und 33B) .

Im Gemisch mit Phosphat zugegeben zeigt Magnesium optimale Wirkung auf die Bestimmung von Blei mit GFAAS. Dadurch kann man die sonst beobachtete Abhängigkeit von der angewandten Atomisierungstemperatur auch beim integrierten Bleiabsorptionssignal erheblich verringern (vgl. 3.2.1) .

Für eine solche Wirkung gibt es eine plausible Erklärung. Da die Verdampfung von der Plattformoberfläche später einsetzt und dazu noch durch die Gegenwart des Magnesiums langsamer geworden ist, wird die Produktion von freien Bleiatomen im Graphitrohr durch die Geschwindigkeit des Überganges in die Gasphase bestimmt. Die nachfolgende Dissoziation ist wahrscheinlich durch das Magnesium noch beschleunigt worden.

Wird die Geschwindigkeit der Atombildung nicht durch die Dissoziation bestimmt, können durch Ausdehnung sowie Diffusion aus dem Atomisator keine Verluste am nicht atomisierenden Anteil des Elements - M_t - auftreten.

Bei langsamerer Dissoziation treten Verluste an Bleiatomen - M_t auf. Die Anzahl der für die Atomisierung vorhandenen Bleiatome N im Atomisator reduziert sich dadurch. Die Größe der Verluste hängt von der jeweiligen Atomisierungstemperatur ab:

$$M_t \text{ -----} > N ; \quad - M_t = f(T_A) ; \quad M_0 > N$$

Die schnelle Dissoziation garantiert, daß die Verdampfung in die Gasphase für die Geschwindigkeit der Atombildung der maßgebende Prozess ist.

Für den Bereich von $T_1 < T_A < T_2$ resultiert ein temperaturunabhängiges integriertes Absorptionssignal - $N = \text{konst.}$

Einen deutlichen Einfluss auf den Atomisierungsmechanismus von Blei zeigte Magnesium auch in Kombination mit Palladium als Matrixmodifizier - Abbildungen 56 und 57 .

Durch die Magnesiumzugabe erniedrigt sich die Atomisierungstemperatur von den sonst beim Palladium allein benötigten 2 100 °C auf nur 1 800 °C .

Abbildung 56 : Schema 2 der Bleiatomisierungsprozesse in der GFAAS

A_N	- Anion
t_i	- Integrationszeit
Y_x	- Sulfat- oder Phosphatanion
T_{Pd}	- Verdampfungstemperatur der Pb-Pd-Bindungsform
T_{Mg}	- durch Mg veränderte Verdampfungstemperatur
T_{Na}	- durch Na veränderte Verdampfungstemperatur
Pb^A	- Anzahl der freien Bleiatome $N(t)$

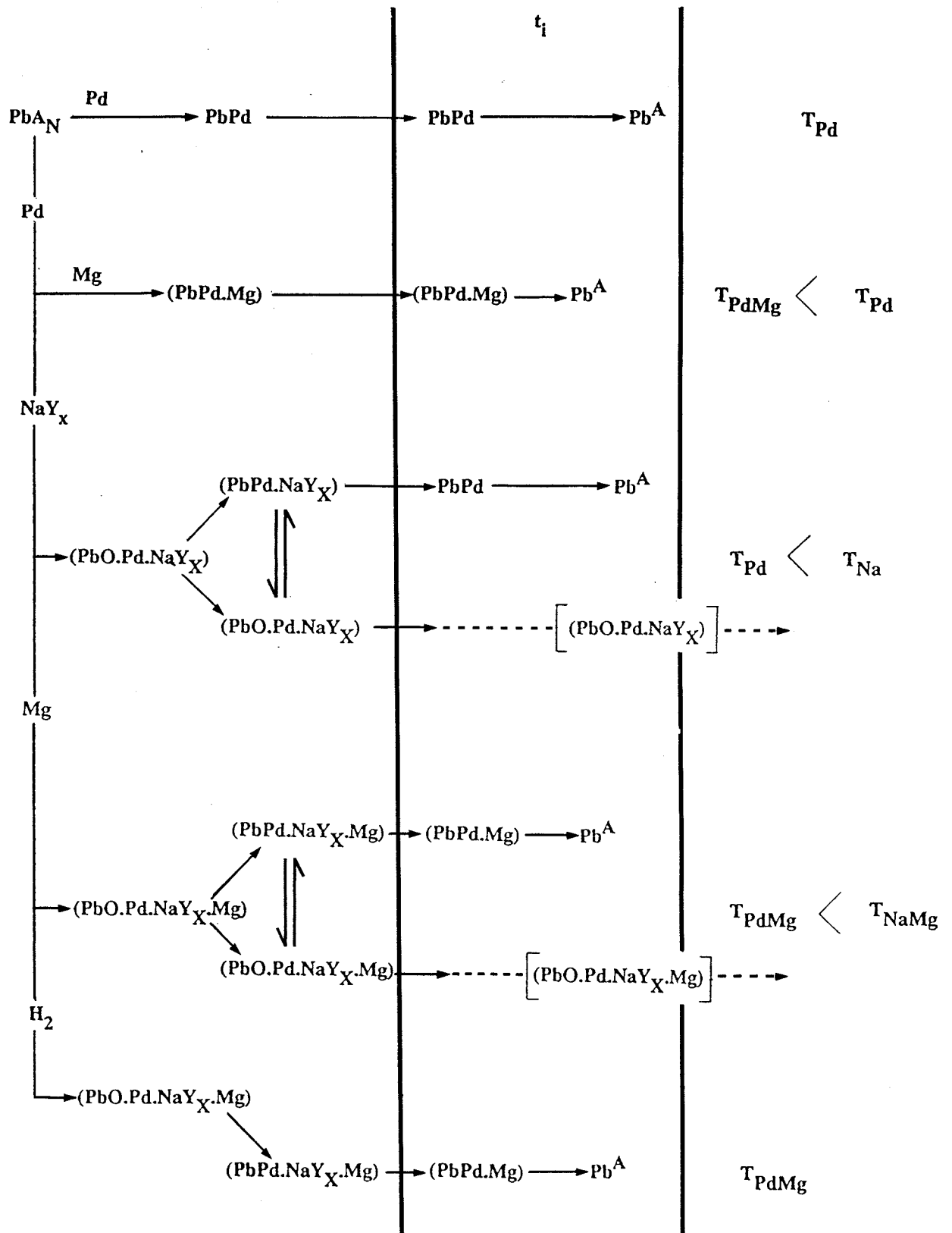


Abbildung 56

Bezüglich der Eliminierung von durch Natriumsulfat verursachten Bleiverlusten resultiert bei einer solchen Zugabe keine Änderung. Es ist das Palladium, das zur Bildung thermisch sehr stabiler Bleiverbindungen beiträgt. Das Magnesium kann weder solche Wechselwirkungen des Palladiums verhindern noch die thermische Stabilität der entstandenen Verbindungen beeinflussen.

Die Dissoziation dieser Verbindungen ist schon während der Phase der thermischen Vorbereitung der Probe sehr langsam (vgl. Abb. 50). Durch die Einleitung von Wasserstoff im Vorbehandlungsschritt der Probe wird sie aber erheblich beschleunigt. Dabei wird Natriumsulfat abgetrennt und vor der Atomisierung völlig aus dem Atomisator entfernt. Die durch das Natriumsulfat hervorgerufene chemische Interferenz wird völlig eliminiert.

Die Ausschaltung der Na_2SO_4 -Interferenz erfolgt durch die starke reduzierende Wirkung des Wasserstoffs. Daher nimmt man an, daß auch hier der in der Oxidform vorhandene Bleianteil in schwerflüchtigen und langsam dissoziierenden Verbindungen (im Schema 3 als $\text{PbO} \cdot \text{Pd} \cdot \text{NaY}_x$) zurückgehalten wird. Dieser Bleianteil verläßt, analytisch nicht erfaßbar, später den Atomisator.

Abbildung 57 : Schema 3 der Bleiatomisierungsprozesse in der GFAAS

-
- A_N - Anion
 t_i - Integrationszeit
 MY_x - anorganische Matrixkomponente
 C_{surf} - Identifizierung der Wechselwirkung mit der Oberfläche des Graphitrohrs
 Pb^A - Anzahl der freien Bleiatome $N_{(t)}$,
Index 1 - Bleiatome der Atomisierung von PbA_N ,
Index 2 - Bleiatome des beobachteten Memory-Signals, (siehe Tab. 7 und 14)
 - Oberfläche des Graphitrohrs

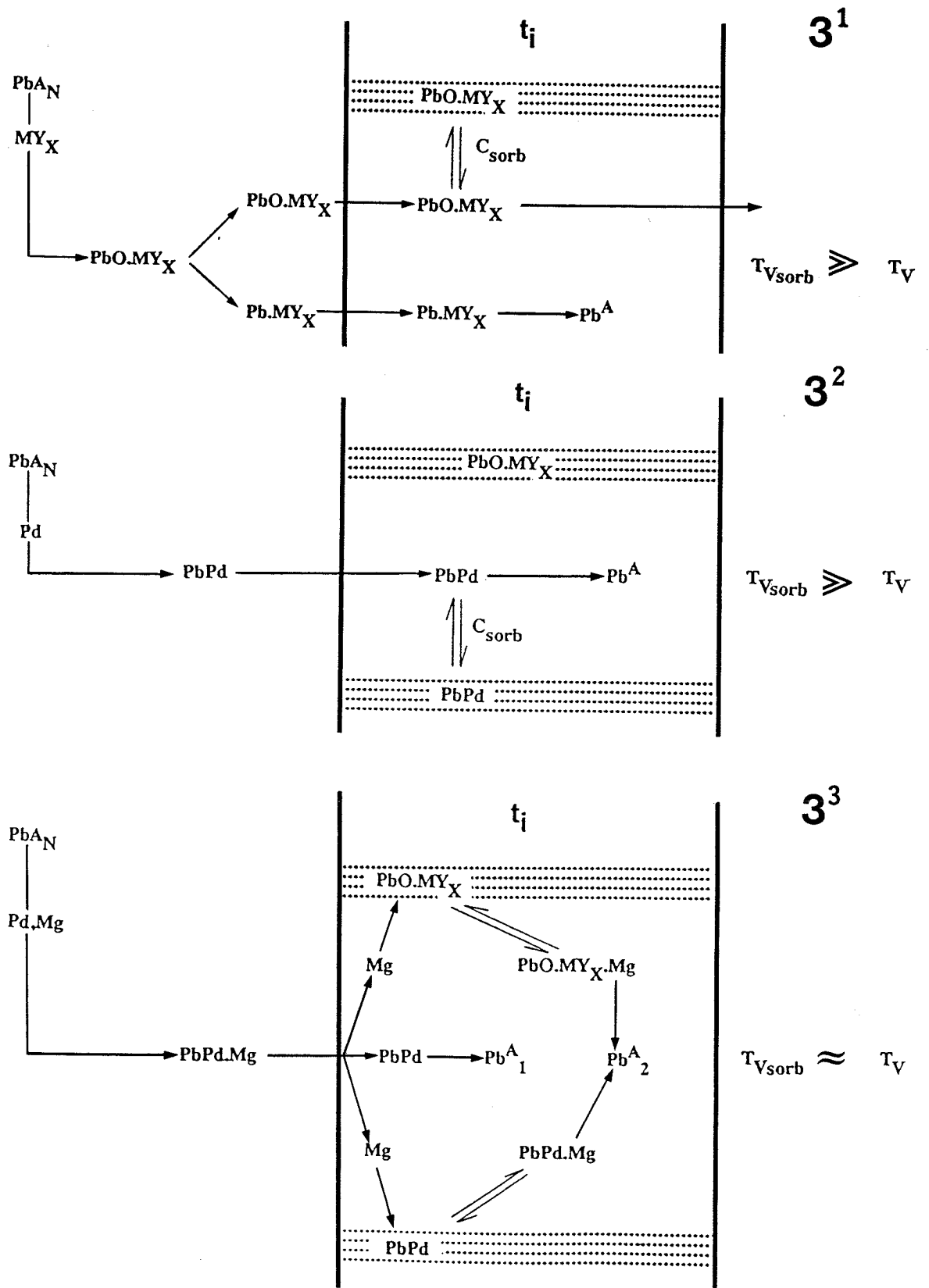


Abbildung 57

Magnesium trägt im Gemisch mit Palladium als Matrixmodifizier bedeutend zur störungsfreien Bestimmung von niedrigen Bleigehalten bei. Der Zusatz von Magnesium bewirkt eine bessere Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen der GFAAS. Neben der Herabsetzung der Atomisierungstemperatur und einer leichten Erhöhung der Empfindlichkeit führt die Magnesiumzugabe hauptsächlich zur Verhinderung des Auftretens von Memory-Effekten. Die Abbildung 57 zeigt schematisch diese Wirkung von Magnesium.

Die Magnesiumzugabe ist sehr leicht durchführbar. Das Magnesium beugt dem Memory-Effekt vor, weil seine Anwesenheit im Atomisator garantiert, daß sich keine schwerflüchtigen Bleirückstände der zuletzt durchgeführten Messungen im Graphitrohr ansammeln können. Damit wird der mögliche Einfluss durch unterschiedliche Matrixzusammensetzung von nacheinander gemessenen Einzelproben eliminiert.

Die wirksame Entfernung solcher Rückstände auch bei nicht zu hohen Ausheiztemperaturen garantiert zusätzlich eine lange Lebensdauer der Plattform-Graphitrohr-Kombination.

Effekte, wie ein verzögert auftretendes Signal (Memory-Effekt), beruhen auf der Veränderung der Aktivierungsenergie des Umsatzes von den auf der Graphitfläche zurückgehaltenen Bleirückständen zum atomaren Zustand des Bleis $N_{(t)}$ (vgl. 3^o in Abb. 57) .

Die Anzahl der gebildeten freien Atome $N_{(t)}$ ist für eine Atomisierungstemperatur $T_A = \text{konst}$ der Anzahl N annähernd proportional:

$$\frac{dN_{(t)}}{dt} = k \cdot N \quad < 3.33 >$$

Setzt man voraus, daß die Konstante k eine Funktion der Atomisierungstemperatur darstellt, $k = f(T_A)$, kann nach den Gesetzmäßigkeiten der kinetischen Theorie für diese chemische Reaktionen im Graphitrohratomisator gelten :

$$k \approx \exp \left[- \frac{\Delta G + \Delta G_A}{RT} \right] \quad < 3.34 >$$

wo G die freie Energie der durch die Atomisierung bewirkten Umsetzung und G_A die Aktivierungsenergie einer solchen Reaktion darstellt.

Reaktionen auf der Plattform vor der Atomisierung führen zu thermisch stabileren "Ausgangsprodukten" der Atomisierung. Diese chemische Umwandlung bewirkt auch eine Veränderung der freien Energie G durch den Modifier.

Der Einfluß des Magnesiums in der Gasphase entspricht, wie in Schema 3 gezeigt, der Wirkung eines Katalysators. Es ändert sich dabei die Aktivierungsenergie G_A des Übergangs von am Graphitrohr zurückgehaltenen Bleirückständen zum atomaren Blei in die Gasphase.

4. ZUSAMMENFASSUNG

4.1. Verdeutlichung des Zusammenhanges zwischen Matrixkomponenten als Verursacher und deren Wirkung auf das spezifische analytische Bleisignal in der GFAAS

Für die vorliegende Arbeit wurden als Modell einer "schwierigen" Probenmatrix die Braunalgen ausgewählt. Bei dieser Umweltprobe wird noch bei einer sehr großen Verdünnung (1:25000) eine Erniedrigung des Bleisignals registriert.

Zur Mineralisierung des biologischen Anteils ist der angewandte Druckaufschluß für die GFAAS ausreichend leistungsfähig. Der Restkohlenstoffgehalt nach dem Aufschluß betrug 2,6 % C.

An Hand von Modelllösungen wurde gezeigt, daß der starke negative Einfluß auf das Bleisignal durch anorganische Substanzen verursacht wird. Untersucht wurden die Matrixelemente, der als Algen-83 bezeichneten Probe, die in Tabelle 2 aufgeführt sind.

Die Spurenelemente (siehe Tab. 22 im Anhang) wurden nicht berücksichtigt, da deren Gehalte für eine chemische Interferenz nicht ausreichen.

Die Interferenz von Sulfat kann durch die Anwendung von Phosphat als Matrixmodifizier weitgehend eliminiert werden. Diese Zugabe bewirkt eine Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur der Probe ohne Elementverluste. Es resultiert eine Abtrennung des Sulfats und dessen Entfernung noch vor dem Atomisierungsschritt aus dem Atomisator.

Zugleich führt aber der Phosphatüberschuß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natrium zur Erniedrigung des integrierten Bleisignals. Diese Interferenz kann eine Verminderung des integrierten Signals von bis zu 40 % verursachen. Dies schwankt in Abhängigkeit von der mit der Probe dosierten Natriummenge sowie der kompletten Zusammensetzung der Matrix und dem aktuellen Zustand der Plattform-Rohr-Kombination.

Eine Zugabe von Magnesium reduziert diese Natriuminterferenz teilweise.

Eine zusätzlich zur Phosphat-Magnesium-Zugabe erfolgende Einleitung von Wasserstoff in das Rohrrinnere während der thermischen Vorbehandlung der Probe führt zur kompletten Eliminierung dieser Natriuminterferenz.

Führt man die thermische Behandlung der Probe mit Wasserstoff ohne Magnesiumzugabe durch, so wird nur eine partielle Beseitigung der Bleiverluste erreicht.

Analog stören Natriumsulfat und Natriumphosphat auch die Bestimmung von Blei unter Zusatz vom Palladiumnitrat als Matrixmodifizier. In diesem Falle zeigte die Beimischung von Magnesium keine störungsmindernde Wirkung.

Dagegen reicht die Verwendung vom Wasserstoff auch ohne Magnesiumzusatz zur Eliminierung der Natriuminterferenz aus.

4.2. Zum Mechanismus der Natriuminterferenz

Der Überführung in Phosphate folgt im Laufe der thermischen Behandlung zunächst die thermische Zersetzung zum Oxid, das weiter zum Metall reduziert werden kann.

Der reduzierenden Wirkung von Graphit, Kohlenmonoxid und Wasserstoff steht im Graphitrohratomisator die oxidierende Wirkung von Sauerstoff gegenüber.

Das Blei "disproportioniert", es liegt als metallisches Blei und Bleioxid in einem Verhältnis von 60 : 40 als Resultat des jeweiligen Gleichgewichtszustandes eines solchen Redoxsystems auf der Plattformoberfläche vor.

In der Schmelze reagiert dann die Oxidform mit dem vorhandenen Natrium und dem Phosphatüberschuß unter Bildung von schwerflüchtigen Verbindungen weiter. Wie nachgewiesen wurde, verbleiben diese bei der Atomisierung länger auf der Plattform. Das dabei zurückgehaltene Blei wird durch die Messung nicht erfaßt.

Mit Magnesium wird jedoch die thermische Zersetzung von auf der Plattform entstandenen Verbindungen sowie von im Graphitrohr zurückgehaltenen bleihaltigen Rückständen deutlich beschleunigt. Damit werden auch Memory-Effekte präventiv ausgeschaltet.

Erst nach vollständiger Reduktion des Bleioxids zum metallischen Blei durch Wasserstoff in Anwesenheit von Magnesium werden auf der Plattform keine schwerflüchtigen Stoffe mit Natrium und Phosphat produziert. Daher können keine Natriuminterferenzen mehr auftreten.

In analoger Weise entstehen auch anteilige Verluste an freien Bleiatomen durch Natriumsulfat und Natriumphosphat, weil diese durch Palladium thermisch stabilisiert werden. Erst nach der Reduktion durch Wasserstoff bei Temperaturen von 900 bis 1050 °C können diese dann von der Pb-Pd-Verbindung noch vor der Atomisierung abgetrennt und sehr rasch entfernt werden.

4.3. Möglichkeiten der störungsfreien Bleibestimmung mit der GFAAS

Bei der analytischen Routine-Bestimmung niedriger Gehalte stehen zunehmend Direktmethoden oder solche Verfahren im Vordergrund, die nur ein Minimum an Arbeitsschritten und

Reagentien benötigen, um ein Kontaminationsrisiko weitgehend auszuschließen. Die Bleibestimmung mit der GFAAS im niedrigen Spurenbereich war bei Proben mit einem hohen Anteil an anorganischen Substanzen sowie mit einer stark variierenden Zusammensetzung der Matrix dann aber trotz Additionsmethode und Matrixmodifikation mit einer schlechten Langzeit-Reproduzierbarkeit der GFAAS-Messungen verbunden.

Im einzelnen sollte die Wahl der Art der Matrixmodifikation stets sorgfältig überdacht werden.

Das in der vorliegenden Arbeit ausgearbeitete Verfahren unter Verwendung von Wasserstoff als zusätzlichem Modifizier im Pyrolyseschritt ist eine neue Alternative zur chemischen Modifikation der Bleibestimmung mit der GFAAS.

Ihre Leistungsfähigkeit und Verlässlichkeit wurde auch an realen Proben getestet und in der Routine bestätigt (103).

Die Programme zur thermischen Vorbereitung der Probe unter Wasserstoffzufuhr sind relativ zeitaufwendig (vgl. Tab. 15 und 17). Die Gerätezeiten verdoppeln sich. Durch das Wegfallen der vorher unentbehrlichen individuellen Addition der Bezugslösung kann jedoch wieder Zeit eingespart werden.

4.3.1. Bleibestimmung in Braunalgen

Aufgeschlossen werden die Proben mit Hilfe des HNO_3 -Druckaufschlusses. Bei einer Dosierung von 10 μl der Probelösung wird das in Tabelle 15 aufgelistete Temperaturprogramm angewandt und der Magnesium-Phosphat-Mischmodifizier benutzt. Die Auswertung erfolgt über die Peakfläche und eine Matrixbezugskurve. Gemessen wird im unbeschichteten Graphitrohr mit Plattform.

Zur Richtigkeitskontrolle wurde die differentielle Puls-inversvoltammetrie herangezogen. Es wurden 10 verschiedene Algenproben verglichen - vgl. Tabelle 23 im Anhang.

Die Nachweisgrenze dieser Bestimmungsmethode für Blei in Algen liegt bei $c_L \leq 0.6 \mu\text{g/kg}$.

Die charakteristische Masse m_0 ($\text{pg}/0.0044 \text{ A.s}$) beträgt unter diesen Arbeitsbedingungen im Mittel 18.0 pg. Der optimale Wert der charakteristischen Masse m_0 für eine interferenzfreie Messung liegt bei 10.0 pg Blei (104).

Eine mittlere Steigung der Funktion $A = f(c)$ von $2.45 + 0.105$ wurde aus 10 Matrixbezugskurven (jeder Algenprobe einzeln) für eine Plattform-Rohr-Kombination ermittelt. Die relative Standardabweichung von 4.3 % gibt die Information über die mittlere Unrichtigkeit der Auswertung aus einer Matrixbezugskurve.

4.3.2. Direktbestimmung von Blei in Harn

Harn stellt eine Matrix mit hohem Anteil an anorganischen Substanzen und gleichzeitig mit deren sehr variablen Konzentrationen dar. Dazu liegen die "Normalwerte" bei nicht belasteten Personen sehr niedrig (meist unter $10 \mu\text{g Pb/l}$) .

Zur Bestimmung wurde von jeder Harnprobe 900 μl mit 20 μl konzentrierter hochreiner Salpetersäure versetzt und mit 80 μl Wasser, bzw. Bezugslösung bei der Addition, auf 1000 μl aufgefüllt.

Die Additionsschritte waren unter $10 \mu\text{g Pb/l}$ 10 ppb, bzw. über $10 \mu\text{g Pb/l}$ 20 ppb Blei. Bei niedrigeren Gehalten wurden 30 μl und bei höheren nur 20 μl Probelösung dosiert.

Bei der 30 μl -Dosierung ergab sich $m_0 = 53 \text{ pg}$ Blei und eine mittlere Unrichtigkeit der Auswertung aus einer Matrixbezugskurve von 6.0 % (aus 4 Additionskurven) .

Bei 20 µl-Dosierung war $m_0 = 55$ pg Blei und die mittlere Unrichtigkeit der Auswertung (von 4 Additionskurven) betrug 4.8 % .

Die Nachweisgrenze für die Bestimmung niedrigeren Gehalte betrug $c_L \leq 0.6$ µg Pb/l, bzw. $c_L \leq 0.9$ µg Pb/l bei höheren Gehalten.

Als Modifier wurde Palladium verwendet (5 µl einer 1%-igen Pd-Lösung). Die Vorbehandlungstemperatur lag bei 1050 °C, atomisiert wurde bei 1900 °C. Es kam nur sehr selten vor, daß diese Atomisierungstemperatur zu niedrig war. Es wurde angenommen, daß diese Harnproben zu wenig Magnesium enthalten. Durch Magnesiumzugabe konnte das behoben werden und auch diese Harnproben konnten unter den gleichen Temperaturbedingungen gemessen werden.

Die Richtigkeitskontrolle wurde mit der Voltammetrie durchgeführt. Den Vergleich zeigt Tabelle 24 im Anhang.

4.3.3. Bestimmung von Blei in Rattenknochen

Die Bestimmung von Blei in Rattenknochen nach HNO_3 -Aufschluß (kommerzieller Hochdruckverascher - bis 300 °C) führte trotz der Modifikation zu sehr unreproduzierbaren Werten. Mit Wasserstoff und Palladium-Magnesium-Modifeier war die Unpräzision $\text{RSD} < 5$ % .

Die Nachweisgrenze war $c_L \leq 0.7$ µg/kg und die charakteristische Masse $m_0 = 17$ pg Blei.

Die Tabelle 25 im Anhang zeigt die Ergebnisse im Methodenvergleich (DPASV).

Gemessen wurde im Graphitrohr mit Plattform, das Temperaturprogramm war analog dem Programm aus Tabelle 17.

5. LITERATURHINWEISE

1. Matousek, J.P., Amer. Lab., 3, 45 (1971)
2. Aggett, J., West, T.S., Anal. Chim. Acta, 55, 349 (1971)
3. Segar, D.A., Gonzales, J.G., Anal. Chim. Acta, 58, 7 (1972)
4. Brodie, K.G., Matousek, J.P., Anal. Chim. Acta, 69, 200 (1974)
5. Behne, D., Brätter, P., Wolters, W., Fresenius Z. Analyt. Chem., 277, 355 (1975)
6. Czobik, E.J., Matousek, J.P., Anal. Chem., 50, 2 (1978)
7. Callio, S., At. Spectrosc., 1, 80 (1980)
8. Hinderberger, E.J., Kaiser, M.L., Koirtychann, S.R., At. Spectrosc., 2, 1 (1981)
9. Chakrabarti, C.L., Wan, C.C., Hamed, H.A., Bertels, P.C., Anal. Chem., 53, 444 (1981)
10. Suzuki, M., Ohta, K., Anal. Chem., 54, 1686 (1982)
11. Havezov, I., Ivanova, E., Fresenius Z. Analyt. Chem., 315, 26 (1983)
12. Slavin, W., Carnrick, G.R., Manning, D.C., Anal. Chem., 56, 163 (1984)
13. Suzuki, M., Ohta, K., Isobe, K., Anal. Chim. Acta, 173 321 (1985)
14. Stoeppler, M., Spektrochim. Acta, 38B, 1159 (1983)

15. Nürnberg, H. W., Pure Appl. Chem., 54, 853 (1982)
16. Waidmann, E., Hilpert, K., Schladot, J.D., Stoeppler, M., Fresenius Z. Anal. Chem., 317, 273 (1984)
17. Stoeppler, M., Fresenius Z. Anal. Chem., 317, 228 (1984)
18. L'vov, B., Spectrochim. Acta, 33B, 153 (1978)
19. Slavin, W., Manning, D.C., Carnrick, G.R., Atom. Spectrosc., 2, 137 (1981)
20. Kirchhof, G., Pogg. Annalen, 109, 275 (1860)
21. Walsh, A., Spectrochim. Acta, 7, 108 (1955)
22. Alkemade, C.T.J., Milatz, J.M.W., Appl. Sci. Res. Sect., 4B, 289 (1955)
23. Russell, J.B., Shelton, J.P., Walsh, A., Spectrochim. Acta, 8, 317 (1957)
24. L'vov, B.V., Ing. Fiz. Zhur., 11, 44 (1959)
25. King, A.S., Astrophys. J., 21, 236 (1905)
26. L'vov, B.V., Spectrochim. Acta, 24B, 53 (1969)
27. King, A.S., Astrophys. J., 27, 353 (1908)
28. Massmann, H., Fresenius Z. Analyt. Chem., 225, 203 (1967)
29. Bratzel, M.P., Dagnall, R.M., Winefordner, J.D., Anal. Chim. Acta, 48, 197 (1969)
30. Donega, H.M., Burgess, T.E., Anal. Chem., 42, 1521 (1970)
31. Aggett, J., Sprott, A.J., Anal. Chim. Acta, 72, 49 (1974)

32. Chauvin, J.V., Newton, M.P., Davis, D.G., Anal. Chim. Acta, 65, 291 (1973)
33. Ohta, K., Suzuki, M., Talanta, 22, 465 (1975)
34. Ortner, H.M., Kantuscher, E., Talanta, 22, 581 (1975)
35. Zatka, V. J., Anal. Chem., 50, 538 (1978)
36. L'vov, B.V., Lebedev, G.G., Zh. Prikl. Spektrosk., 7, 264 (1967)
37. Siemer, D.D., Woodriff, R., Watne, B., Appl. Spectrosc., 28, 582 (1974)
38. L'vov, B. V., "Atomic Absorption Spectrochemical Analysis", Hilger: London, 1970
39. Littlejohn, D., Duncan, I. S., Marshall, J., Ottaway, J.M., Anal. Chim. Acta, 157, 291 (1984)
40. Littlejohn, D., Duncan, I.S., Hendry, J.B.M., Marshall, J., Ottaway, J.M., Spectrochim. Acta, 40B, 1677 (1985)
41. De Loos-Vollebregt, M.T.C., De Galan, L., Spectrochim. Acta, 38B, 799 (1983)
42. Manning, D.C., Fernandez, F., At. Absorpt. Newsl., 9, 65 (1970)
43. Langmyhr, F. J., Talanta 24, 27 7 (1977)
44. International Union of Pure and Applied Chemistry, Spectrochim. Acta, 33B, 247 (1978)
45. Welz, B., "Atomabsorptionsspektrometrie", dritte Auflage, Verlag Chemie: Weinheim, 1983
46. Slavin, W., Manning, D.C., Carnrick, G.R., Anal. Chem., 53, 1504 (1981)

47. Chakrabarti, C.L., Chang, S.B., Roy, S.E., Spectrochim. Acta, 38B, 447 (1983)
48. Schlemmer, G., Welz, B., Fresenius Z. Anal. Chem., 323, 703 (1986)
49. Holcombe, J.A., Droessler, M.S., Fresenius Z. Anal. Chem., 323, 689 (1986)
50. Slavin, W., Meyers, S.A., Manning, D.C., Anal. Chim. Acta, 117, 267 (1980)
51. Falk, H., Glismann, A., Bergann, L., Minkwitz, G., Schubert, M., Skole, J., Spectrochim. Acta, 40B, 533 (1985)
52. Sturgeon, R.E., Chakrabarti, C.L., Anal. Chem., 49, 1100 (1977)
53. Hageman, L.R., Nichols, J.A., Viswanadham, P., Woodriff, R., Anal. Chem., 51, 1406 (1979)
54. Frech, W., Jonsson, S., Spectrochim. Acta, 37B, 1021 (1982)
55. Slavin, W., Manning, D.C., Spectrochim. Acta, 37B, 955 (1982)
56. Siemer, D. D., Anal. Chem., 55, 692 (1983)
57. Lundberg, E., Frech, W., Lindberg, I., Anal. Chim. Acta, 160, 205 (1984)
58. Ediger, R.D., Peterson, G.E., Kerber, J.D., At. Absorption Newslett., 12, 60 (1973)
59. Ediger, R.D., At. Absorption Newslett., 14, 127 (1975)
60. Dolinsek, F., Stupar, J., Analyst, 98, 841 (1973)
61. Gladney, E.S., At. Absorption Newslett., 16, 111 (1977)

62. Schlemmer, G., Welz, B., Spectrochim. Acta, 41B, 1157 (1986)
63. Kundu, M., Prevot, A., Anal. Chem., 46, 1591 (1974)
64. Delves, H.T., Woodward, J., At. Spectrosc., 2, 65 (1981)
65. Mohl, C., Narres, H.D., Stoeppler, M., in : Welz, B. (Herausg.) "Fortschritte in der atomspektrometrischen Spurenanalytik", Band 2, S. 439-446, Verlag Chemie, Weinheim, 1986
66. Amos, M.D., Bennett, P.A., Brodie, K.G., Lung, P.W.Y., Matousek, J.P., Anal. Chem., 43, 211 (1971)
67. Beaty, R.D., Cooksey, M.M., At. Absorption Newslett., 17, 53 (1978)
68. Novak, L., Stoeppler, M., Fresenius Z. Anal. Chem., 323, 737 (1986)
69. Stoeppler, M., Kappel, M., Fresenius Z. Anal. Chem., 282, 369 (1976)
70. Prugger, M., Torge, R., Ger. 1, 964, 469 (1969)
71. Welz, B., Schlemmer, G., "Pyrometric Temperature Measurement in a Graphite Furnace", presented at the Symposium on Atomic Spectroscopy, LPI, June 14-15, Leningrad, 1983
72. Falk, H., Spectrochim. Acta, 39B, 387 (1984)
73. Falk, H., Glismann, A., Fresenius Z. Anal. Chem., 323, 748 (1986)
74. Doidge, P. S., Spectrochim. Acta, 40B, 569 (1985)
75. Herber, R.F.M., Pieters, H.J., Roelofsen, A.M., van Deijk, W., Spectrochim. Acta, 39B, 397 (1984)

76. Welz, B., Akman, S., Schlemmer, G., Analyst, 110, 459 (1985)
77. Stoeppler, M., Dürbeck, H.W., Schladot, J.D., Nürnberg, H.W., "Aufbau einer Pilot-Umweltprobenbank und laufende Kontrolle der Konzentration ausgewählter Umweltchemikalien", in: Bundesministerium für Forschung und Technologie (Herausg.), "Umweltprobenbank-Bericht und Bewertung der Pilotphase, S. 59-76, Springer, Berlin, Heidelberg, 1988
78. Roßbach, M., Diss., Köln 1985
79. Stoeppler, M., Backhaus, F., Fresenius Z. Anal. Chem., 291, 116 (1978)
80. Paveri-Fontana, S.L., Tessari, G., Torsi, G., Anal. Chem., 46, 1032 (1974)
81. Van Den Broek, W.M.G.T., De Galan, L., Anal. Chem., 49, 2176 (1977)
82. Anderson, A., At. Absorption Newslett., 15, 71 (1976)
83. Johansson, K., Frech, W., Cedergrén, A., Anal. Chim. Acta, 94, 245 (1977)
84. Adams, M.J., Kirkbright, G.F., Can. J. Spektrosc., 21, 127 (1976)
85. Duval, C., "Inorganic Thermogravimetric Analysis ", Elsevier Publishing Company: Amsterdam, 1963
86. Genc, O., Akman, S., Özduval, A.R., Ates, S., Balkis, T., Spectrochim. Acta, 36B, 163 (1981)
87. Frech, W., Lindberg, A.O., Lundberg, E., Cedergrén, A., Fresenius Z. Anal. Chem., 323, 716 (1986)
88. Drowart, J., Colin, R., Exsteen, G., Trans. Faraday Soc., 61, 1376 (1965)

89. Altman, R. L., J. Phys. Chem., 67, 366 (1963)
90. Shan, X., Wang, D., Anal. Chim. Acta, 173, (1985)
91. Frech, W., Cedergrén, A., Anal. Chim. Acta, 82, 83 (1976)
92. Fuller, C. W., Analyst, 101, 79 B (1976)
93. Sturgeon, R.E., Chakrabarti, C.L., Prog. analyt. atom. Spectrosc., 1, 5 (1978)
94. Chakrabarti, C.L., Hamed, H.A., Wan, C.C., Li, W.C., Bertels, P.C., Gregoire, D.C., Lee, S., Anal. Chem., 52, 167 (1980)
95. Byrne, J. P., Aust. J. Chem., 32, 249 (1979)
96. L'vov, B.V., Ryabchuk, G.N., Spectrochim. Acta, 37B, 673 (1982)
97. Sturgeon, R.E., Mitchell, D.F., Berman, S.S., Anal. Chem., 55, 1059 (1983)
98. Brewer, L., Mastic, D.F., J. Chem. Phys., 19, 834 (1951)
99. Bass, D.A., Holcombe, J.A., Anal. Chem., 59, 974 (1987)
100. Wendl, W., Müller-Vogt, G., J. Anal. Atom. Spectrom., 3 63 (1988)
101. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Blei, Teil C 3, Verlag Chemie GmbH Weinheim (1970)
102. Frech, W., Persson, J.A., Cedergrén, A., Prog. analyt. atom. Spectrosc., 3, 279 (1980)
103. Mohl, C., Novak, L., Ostapczuk, P., Stoeppler, M., in: Welz, B. (Herausg.) "Fortschritte in der atomspektrometrischen Spurenanalytik, Band 3, S. 453-460, Verlag Chemie, Weinheim, 1988

104. Gerätehanbuch, Graphitrohröfen HGA-600, Perkin-Elmer & Co
GmbH Überlingen, Publikation B3203, 1986

6. ANHANG

Tabellen 22 bis 25 .

STRONTIUM	(MG/KG)		(MG/KG)
BROM	553.6	EISEN	440.5
ZINK	303.6	MANGAN	193.
ARSEN	110.6	BARIUM	50.5
ZIRCONIUM	22.	RUBIDIUM	11.4
KUPFER	9.61	NICKEL	6.72
COBALT	3.8	CHROM	2.59
URAN	1.81	LANTHAN	.73
HAFNIUM	.664	CADMIUM	.511
THORIUM	.174	SILBER	.183
SCANDIUM	.115	SELEN	.101
YTTERBIUM	.088	CAESIUM	.074
QUECKSILBER	.046	ANTIMON	.035
TERBIUM	.070	EUROPIUM	.0186
	.0121	GOLD	.0053

Tabelle 22 : Spurenelementgehalte der Probe Algen-83

Tabelle 23 : Bestimmung von Blei in Algen,
Methodenvergleich

Probe Nr.	GFAAS mg/kg	SD mg/kg	DPASV mg/kg	SD mg/kg
St.1	1.13	0.05	1.07	0.03
St.2	2.94	0.14	2.98	0.11
St.3	2.29	0.07	2.14	0.09
St.4	1.06	0.05	1.1	0.04
3410	0.93	0.04	0.87	0.03
3411	0.91	0.04	0.95	0.05
2710	4.38	0.18	4.47	0.15
3710	4.79	0.15	4.63	0.12
3711	7.35	0.16	7.27	0.26
Algen-83	1.83	0.08	1.75	0.02

Tabelle 24 : Bestimmung von Blei in Harn, Methodenvergleich
(nach 103)

Probe Nr.	GFAAS µg/l	SD µg/l	DPASV µg/l	SD µg/l
1	68	3.7	63	1.7
2	10	0.6	10	0.2
3	5.0	0.3	4.3	0.2
4	5.2	0.5	5.4	0.3
5	4.9	0.5	5.0	0.1
6	59	0.0	57	1.6
7	12	0.2	12	0.6
8	29	0.2	29	0.4
9	21	0.9	20	0.4
10	5.2	0.2	5.0	0.3

Tabelle 25 : Bestimmung von Blei in Rattenknochen,
Methodenvergleich

Probe Nr.	GFAAS mg/kg	SD mg/kg	DPASV mg/kg	SD mg/kg
1	12.4	0.58	12.7	0.28
2	57.5	2.07	55.9	3.9
3	5.71	0.15	5.05	0.01
4	82.7	3.47	70.0	1.56
5	5.47	0.17	5.3	0.23
6	4.74	0.18	3.79	0.12
7	2.18	0.09	1.91	xxx
8	2.33	0.05	1.84	xxx
9	4.74	0.2	4.4	0.32
10	1.68	0.09	1.47	0.01

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.W. Nürnberg und Dr. H.W. Dürbeck für die Gewährung eines Arbeitsplatzes und ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Für die Inizierung dieser Arbeit sowie für die Betreuung und Unterstützung bei ihrer Durchführung und für den Gedankenaustausch bedanke ich mich bei Herrn Dr. M. Stoeppler.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. H. Puff für die Begutachtung und Übernahme des Erstreferates, sowie Herrn Prof. Dr. D. Hänssgen für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei Frau C. Mohl für die ständige Unterstützung im Labor.

