

**VERSUCH:
ATOM-ABSORPTION-SPEKTROMETRIE**

1.1 Einführung in die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Die Atomabsorptionsspektrometrie ist eine hochselektive Methode zur Elementanalytik bis in den Spurenbereich. Sie beruht auf der Tatsache, daß Atome im Grundzustand bestimmte Wellenlängen des elektromagnetischen Spektrums zwischen 190 und 850 nm absorbieren können.

Diese Wellenlängen sind für jedes Element spezifisch. Vergleicht man die Emissionsspektren der Elemente mit deren Absorptionsspektren so stellt man fest, daß die Atome genau bei den Wellenlängen absorbieren, bei denen sie auch Licht emittieren können. Verwendet man daher Lichtquellen, die die charakteristische Strahlung des gesuchten Elements abstrahlen, so kann man den Effekt der Atomabsorption als selektive, elementspezifische, hochempfindliche Analysenmethode verwenden.

Seit ihrer Einführung als Analysetechnik in den fünfziger Jahren hat sich die AAS schnell zu einer allgemein anerkannten Methode in Forschung und Routine entwickelt, die heute in vielen Bereichen Anwendung findet. Mit ihr lassen sich heute etwa 70 Elemente vom mg/l - Bereich bis in den ng/l - Bereich bestimmen.

Die AAS wird heute unter anderem angewendet in der

Umweltüberwachung

Lebensmittelüberwachung

Materialwissenschaften

Geologie

Gerichtsmedizin

Klinischen Chemie und Medizin

Metallurgie

Atomabsorptionsspektren

Freie Atome (in der Gasphase) können durch Energiezufuhr in Zustände höherer Energie überführt werden. Hierbei werden Elektronen der äußeren Schale auf höhere Energieniveaus gehoben und das Atom befindet sich im sogenannten angeregten Zustand. Die Energiezufuhr kann entweder durch Stoßprozesse mit anderen Teilchen oder durch elektromagnetische Strahlung erfolgen. Da nur ganz bestimmte Energiebeträge vom Atom (im Grundzustand) aufgenommen werden können, kann auch nur Strahlung bestimmter Wellenlängen absorbiert werden.

Absorptions- und Emissionsspektrum eines Elements unterscheiden sich durch die Anzahl der beobachteten Linien. Da in der AAS niedrigere Atomisierungstemperaturen angewendet werden, befinden sich die meisten Atome im Grundzustand und es werden fast nur Übergänge, die vom Grundzustand (sogenannte Resonanzübergänge) ausgehen beobachtet. Bei der Atomemissions-Spektrometrie werden Temperaturen von bis zu 8000K verwendet, so daß die verschiedensten Anregungszustände einschließlich der Bildung von angeregten Ionen erreicht werden können. Daher sind Atomemissionsspektren deutlich linienreicher als Atomabsorptionsspektren.

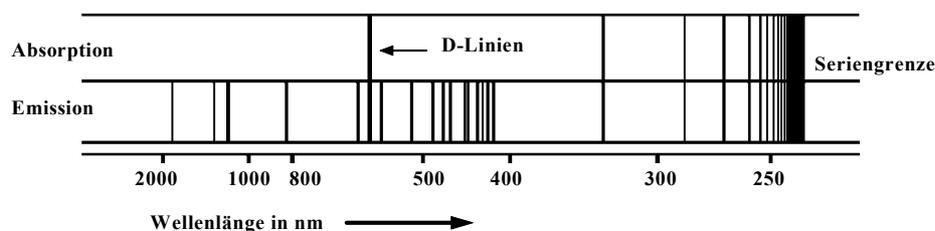


Abbildung 1: Absorptions- und Emissionsspektren des Natriums (schematisch)

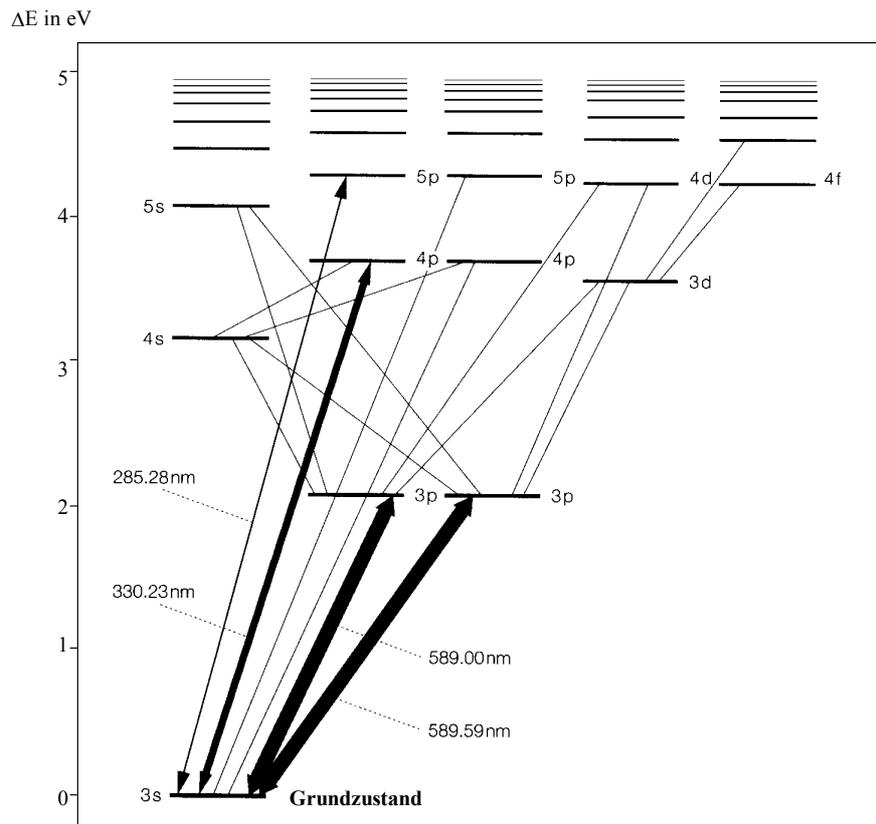


Abbildung 2: Energiediagramm des Natriums. Die vom Grundniveau ausgehenden Übergänge heißen **Resonanzübergänge**

1.1.1 Der Aufbau und die Funktionsweise von Atomabsorptionsspektrometern

1.1.1.1 Übersicht

Ein Atomabsorptionsspektrometer besteht aus folgenden funktionellen Einheiten:

1. Primärstrahlungsquelle
2. Atomisierungseinrichtung
3. Monochromator
4. Detektor
5. Auswerte- und Steuerelektronik
6. Untergrundkompensator

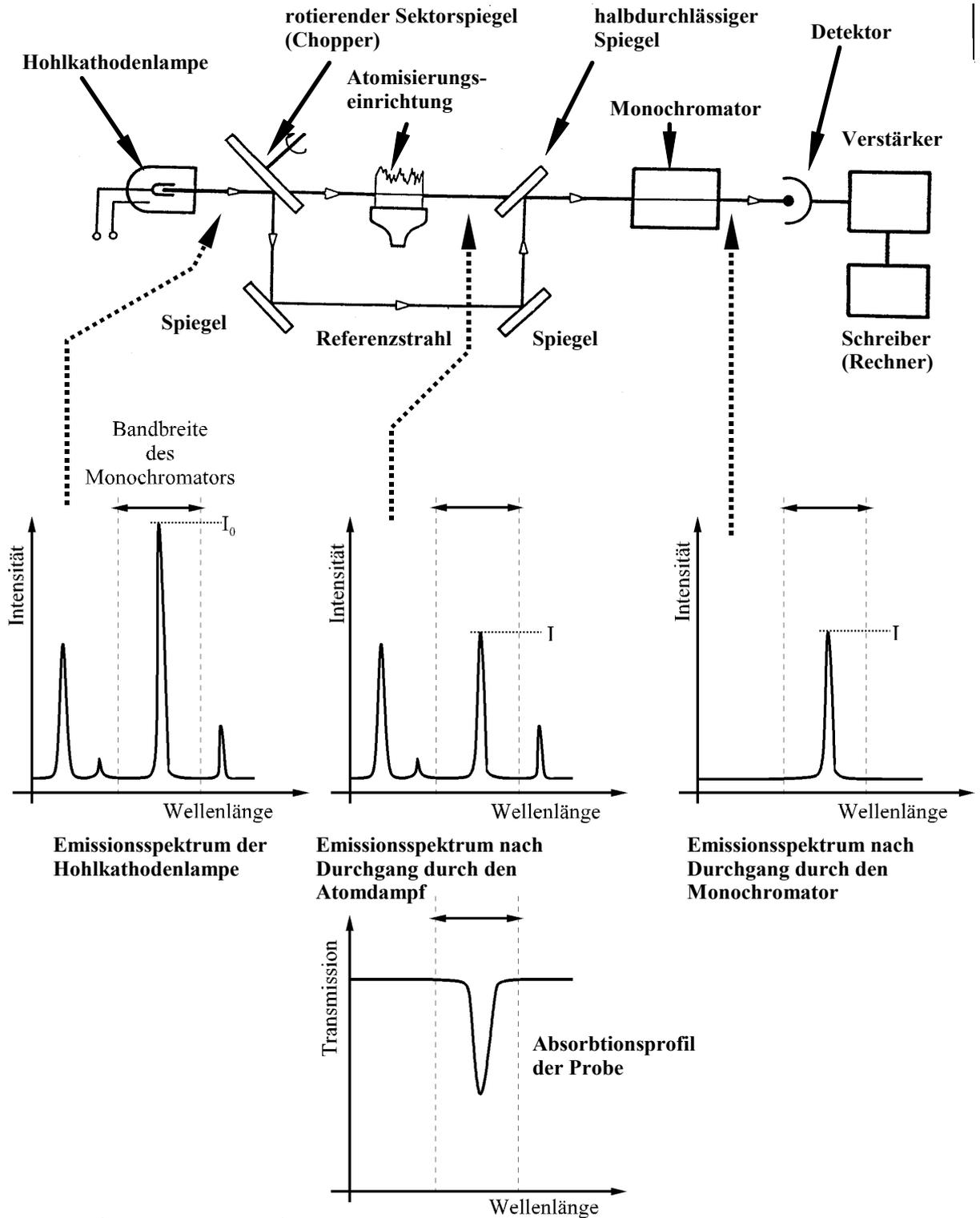


Abbildung 3: Schema und Funktionsprinzip eines Atomabsorptionsspektrometers

1.1.1.2 Primärstrahlungsquellen

Als Strahlungsquellen werden bei kommerziellen Geräten Hohlkathodenlampen (HKL) und elektrodenlose (EDL) Entladungslampen eingesetzt.

Da die Halbwertsbreite der Absorptionslinien mit einigen pm sehr schmal ist, werden bei der Verwendung von Monochromatoren mittlerer und niedriger spektraler Auflösung an die Strahlungsquellen besonders hohe Anforderungen gestellt. Würde man z.B. einen Kontinuumstrahler und einen der üblichen Monochromatoren mit einer spektralen Spaltbreite von 0,2-0,7nm für die Messungen verwenden, so würde die Strahlung im wesentlichen durch unspezifische Untergrundeffekte geschwächt werden. Außerdem würden intensivere Linien von anderen Elementen als dem gesuchten, die nahe bei der verwendeten Linie des gesuchten Elements liegen, dieses vortäuschen. Man müßte daher, um mit einem Kontinuumstrahler AAS betreiben zu können, sehr teure hochauflösende Spektrometer und hoch intensive Strahlungsquellen verwenden.

Die kostengünstigere Alternative ist die Verwendung von Hohlkathoden- oder elektrodenlosen Entladungslampen.

1.1.1.2.1 Aufbau von Hohlkathodenlampen

Hohlkathodenlampen bestehen im wesentlichen aus einem Glaszylinder, in dem die Kathode und Anode eingeschmolzen sind. Der Glaszylinder selbst ist mit Neon oder Argon unter vermindertem Druck von wenigen Hektopascal gefüllt. Die Kathode besitzt die Form eines Hohlzylinders und besteht aus dem zu bestimmenden Element oder ist mit ihm gefüllt. Beim Anlegen einer Spannung von einigen hundert Volt wird zwischen den Elektroden eine Glimmentladung gezündet. Es entsteht ein Strom positiver Gasionen (Neon oder Argon), der aus der Kathode Atome herausschlägt und zur Emission anregt. Die Lampe sendet die charakteristische Strahlung des Elements (und des Füllgases aus), wobei die Linienbreite der einzelnen Linien nur wenige pm beträgt und damit schmaler ist als die Breite des Absorptionsprofils in der Atomisierungseinrichtung. Je nach Wellenlänge der Hauptresonanzlinien besteht das Austrittsfenster für die Strahlung aus Quarz oder Pyrexglas. Das Füllgas wird so ausgewählt, daß keine spektralen Interferenzen zwischen dem Emissionsspektrum des Füllgases und den Hauptresonanzlinien des Elements auftreten und daß das Elementspektrum eine möglichst hohe Strahlungsintensität zeigt. Hohlkathodenlampen haben eine begrenzte Lebensdauer. Zum einen schlagen sich während des Betriebs Metallatome an den kälteren Teilen der Lampe (z.B. am Glaszylinder) nieder, zum anderen wird das Füllgas langsam vom niedergeschlagenen Metall und dem Glas absorbiert. Hohlkathodenlampen lassen sich für über 60 Elemente herstellen.

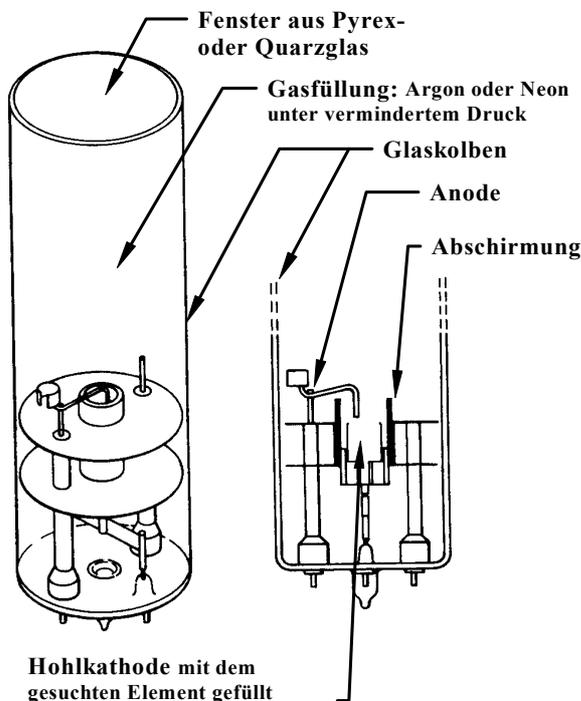


Abbildung 4: Aufbau einer Hohlkathodenlampe

Für eine Reihe von Elementkombinationen gibt es auch sogenannte Mehrelementlampen, die eine Legierung oder Mischung verschiedener Elemente enthalten. Derartige Lampen haben den Vorteil, daß sie kostengünstiger sind, falls mehrere Elemente bestimmt werden sollen, da sie nicht wesentlich mehr kosten als Eielementlampen. Außerdem verkürzen sich die Umrüstzeiten da beim Elementwechsel die Lampen nicht mehr justiert werden müssen. Nachteilig sind jedoch die niedrigeren Intensitäten der Linien für jedes Element und die damit verbundene Verschlechterung des Signal - Rausch - Verhältnisses.

1.1.1.2.2 Aufbau von elektrodenlosen Entladungslampen

Elektrodenlose Entladungslampen bestehen aus einem Quarzkolben, der mit einigen Milligramm des gesuchten Element und Argon unter einem Druck von wenigen Hectopascal gefüllt ist. Der Kolben ist von der Spule eines Hochfrequenzgenerators umgeben und wird mit einigen Watt angeregt. Wird an der Spule das Hochfrequenzfeld angelegt, wird das Füllgas ionisiert und die Metallatome im Kolben angeregt. Der Vorteil dieser Lampen gegenüber von HKL liegt in der höheren Stabilität, der 2-3 mal höheren Strahlungsflußdichte und der längeren Lebensdauer. Jedoch sind diese Lampen nur für 17 leichter verdampfbare Elemente herstellbar.

HF-Spule auf
Keramikhalter

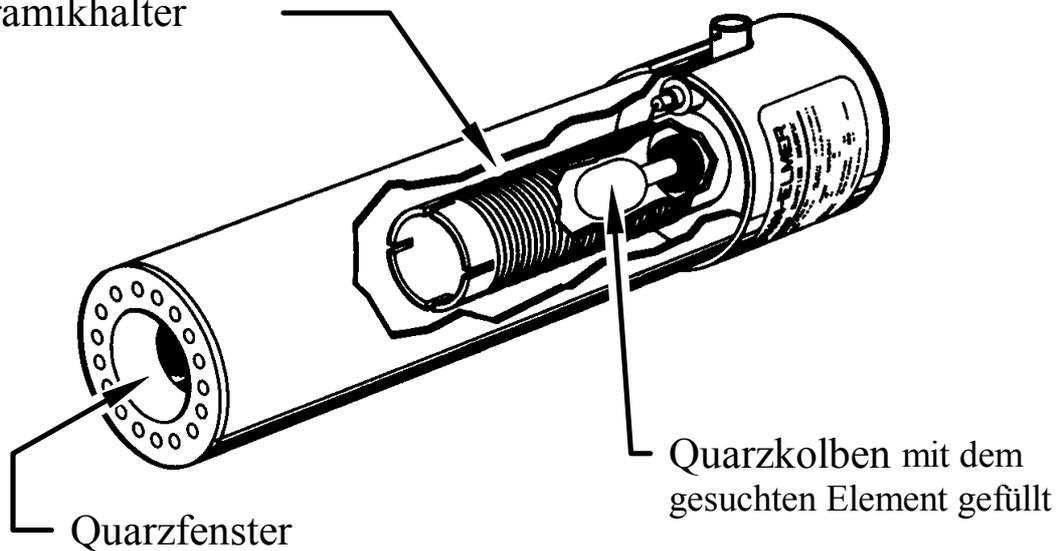


Abbildung 5: Schema einer elektrodenlosen Entladungslampe

1.1.1.3 *Atomisierungstechniken*

In der AAS werden heute folgende bei kommerziellen Geräten folgende Atomisierungstechniken verwendet:

1. Flammentechnik
2. Graphitrohrtechnik
3. Hydridtechnik
4. Kaltdampftechnik

1.1.1.3.1 Flammentechnik

Bei der Flammentechnik wird die Probe, die als Lösung oder Flüssigkeit vorliegen muß, mit einem pneumatischen Zerstäuber in ein Aerosol überführt. Etwa 5% der Lösung werden so fein zerstäubt, daß sie in die Flamme gelangen. Alle größeren Tröpfchen werden an der Wandung des Zerstäubers abgeschieden und gelangen in den Ablauf.

In der Flamme wird zuerst das Lösungsmittel verdampft. Die entstehenden Feststoffpartikel werden anschließend geschmolzen, verdampft und die dabei entstehenden Moleküle werden schließlich in Atome gespalten. Wegen der relativ geringen Verweilzeit der Atome im Strahlengang des AA-Spektrometers ist die Empfindlichkeit der Flammentechnik nicht sehr groß. Die Nachweisgrenzen liegen - je nach Element - bei der Flammentechnik im Bereich von einigen mg/l bis zu einigen µg/l.

Als Brenner werden sogenannte Schlitzbrenner verwendet, die eine laminar brennende Flamme erzeugen. Die Länge der Schlitz beträgt 5-10 cm bei einer Breite von 0,5-1,5 mm. Als Flammentypen werden in der Praxis meistens Acetylen/Luft- oder Acetylen/Lachgas-Flammen verwendet.

Für die Atomisierung vieler Elemente genügen Acetylen/Luft - Flammen mit einer Temperatur von etwa 2500K.

Für Elemente, die sich schwer atomisieren lassen, da sie z.B. sehr stabile Oxide bilden, werden Acetylen/Lachgas-Flammen mit Temperaturen zwischen 3000K und 3500K verwendet.

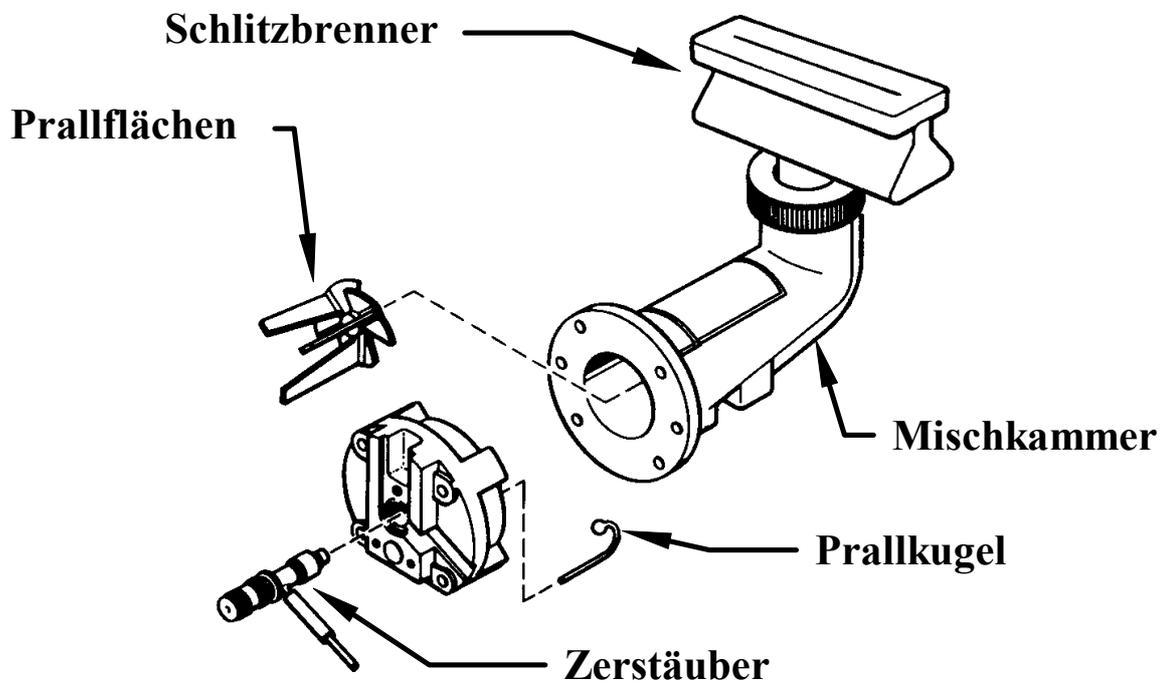


Abbildung 6: Schlitzbrenner mit Mischkammer



1.1.1.3.2 Graphitrohrtechnik

Bei der Graphitrohrtechnik wird die Probe in einem kleinen elektrisch beheizten Graphitrohr von ca. 18 mm Länge und 6 mm Innendurchmesser atomisiert. Das Graphitrohr wird in der sogenannten Graphitrohrküvette zwischen zwei Graphitkontakten eingespannt und kann durch Anlegen einer Spannung von einigen Volt bei Stromstärken von bis zu 500A auf Temperaturen von maximal 3000°C aufgeheizt werden. Damit das Rohr bei den hohen Temperaturen nicht verbrennt wird in einer Schutzgasatmosphäre (Argon) gearbeitet.

Das Verdampfen des Lösungsmittels, Schmelzen, Verdampfen, Atomisieren erfolgt nicht wie bei der Flammentechnik nahezu gleichzeitig sondern in einzelnen getrennten Schritten. Hierzu können am Gerät Temperatur - Zeit - Programme mit mehreren Einzelschritten programmiert werden. Üblicherweise besteht ein Programm aus 3-4 Einzelschritten:

1. Trocknen zum Entfernen des Lösungsmittels
2. Thermische Vorbehandlung, um die Matrix soweit wie möglich abzutrennen
3. Atomisieren
4. Ausheizen, um schwer verdampfbare Matrixreste zu entfernen und Memoryeffekt (Verschleppung) zu vermeiden

Viele Analysen und orientierende Bestimmungen können mit den vom Hersteller für jedes Element angegebenen Programmen (Standardbedingungen) durchgeführt werden. Soll jedoch die Leistungsfähigkeit der Technik voll ausgeschöpft werden, ist für jeden Matrixtyp und jedes Element das Programm zu optimieren.

Die Probendosierung erfolgt mit automatischen Probengebern, wobei typischerweise 20-100 µl in das Rohr gebracht werden. Neben Flüssigkeiten können auch feinstteilige Suspensionen, Emulsionen und Feststoffe direkt untersucht werden.

Da die Verweilzeit der Atome im Strahlengang bei der Graphitrohrtechnik wesentlich länger ist als bei der Flammentechnik, ist die Graphitrohrtechnik deutlich empfindlicher. Es ergeben sich Nachweisgrenzen von einigen µg/l bis zu einigen ng/l. Neben der hohen Nachweisempfindlichkeit ist die Graphitrohrtechnik von Vorteil, wenn nur minimale Probenmengen zur Verfügung stehen. Allerdings ist die Graphitrohrtechnik im Vergleich mit der Flamme störungsanfälliger und schwieriger zu bedienen.

1.1.1.3.3 Hydridtechnik

Mit der Hydridtechnik können die Elemente As, Se, Te, Sn, Bi, Ge bestimmt werden. Diese Elemente bilden mit naszierendem Wasserstoff leichtflüchtige Hydride. In einer geeigneten Apparatur wird die Probenlösung mit Natriumborhydridlösung versetzt. Die entstehenden Hydride werden mit einem Trägergas aus der Lösung ausgetrieben und in ein beheiztes, offenes Quarzrohr (Quarzküvette) überführt und atomisiert. Auf diese Weise können diese Elemente nahezu vollständig von der Matrix abgetrennt werden. Je nach verwendeter Apparatur können große Probenvolumina von bis zu 100ml eingesetzt werden, was die Hydridtechnik für diese Elemente zu einer außerordentlich nachweisstarken Methode macht.

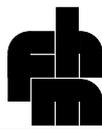
1.1.1.3.4 Kaltdampftechnik

Quecksilber besitzt als einziges metallische Element bei Raumtemperatur einen merklichen Dampfdruck. Es kann daher zum Metall reduziert aus der Probenlösung ausgetrieben werden und mittels AAS bestimmt werden.

1.1.1.4 Detektion und Meßwerterfassung

Aus der Strahlung wird nach der Atomisierungseinrichtung mit dem Monochromator der gewünschte Wellenlängenbereich ausgeblendet. Als Monochromatoren werden Gittermonochromatoren in Czerny-Turner oder Ebert - Bauweise verwendet. Die eigentliche Detektion erfolgt mit einem Photomultiplier (Vakuumphotodiode mit nachgeschaltetem Sekundärelektronenvervielfacher) oder strahlungssensitive Halbleiterbauelementen wie Photodioden, die die Strahlung in ein elektrisches Signal umwandeln.

Um das eigentliche Meßsignal von Fremdstrahlung (z.B. aus der Atomisierungseinrichtung) zu trennen, werden Strahlungsquellen und Detektoren mit einer Frequenz von 30-50 Hz mechanisch oder elektronisch moduliert ("gechoppt").



1.1.2 Störungen

Bei der AAS handelt es sich um ein relatives Verfahren. Bei relativen Verfahren wird das Signal, das die Probe mit unbekanntem Analytgehalt erzeugt, mit dem Signal einer Probe mit bekanntem Analytgehalt, dem Standard, verglichen und auf den Analytgehalt der Probe geschlossen. Da in der Probe in den allermeisten Fällen noch eine Reihe von Substanzen enthalten sind, die zum Teil das Signal beeinflussen können, kann es zu Störungen kommen, die systematisch Fehler erzeugen. Viele dieser Störungen kann man durch geeignete Maßnahmen beseitigen.

Mögliche Störungen bei der AAS sind:

1. spektrale Störungen
2. physikalische Störungen
3. chemische Störungen

1.1.2.1 Spektrale Störungen

1.1.2.1.1 Untergrundabsorption und Untergrundkompensation

Die in der AAS häufigste spektrale Störung ist die Untergrundabsorption. Sie wird verursacht durch Streuung an in der Atomisierungseinrichtung entstehenden Partikeln oder durch Molekülabsorption. Während die Atomabsorption in einem schmalen Wellenlängenbereich von wenigen pm stattfindet, ist die Untergrundabsorption breitbandig. Hieraus ergibt sich eine apparative Korrekturmöglichkeit.

Verwendet man zur Messung abwechselnd (in kurzer Folge) einen Kontinuumstrahler (je nach Messwellenlänge eine Deuterium- oder Wolframlampe) und den Linienstrahler, so wird die Strahlung aus dem Linienstrahler sowohl durch den Untergrund als auch durch Atomabsorption geschwächt, während die Kontinuumstrahlung fast nur durch die Untergrundabsorption geschwächt wird. Subtrahiert man beide Signale in geeigneter Weise voneinander so erhält man das reine Signal der gesuchten Atomabsorption. Diese Art der Untergrundkorrektur funktioniert bis zu einer Extinktion von 1.

1.1.2.1.2 Spektrale Überlagerung

Spektrale Überlagerungen spielen in der AAS eine untergeordnete Rolle, da die Linien sehr schmal sind und die Intensität der Störlinien im Verhältnis sehr klein ist. Die störenden Elemente sind meist seltenere Elemente, die in den meisten Proben in sehr geringen Gehalten enthalten sind. Bei der Graphitrohr-AAS kommt noch hinzu, daß sich Analytelement und Störelement in den Atomisierungstemperaturen unterscheiden.

Linie des Elements	Linie des Störelements	Signalverhältnis
Ca 422,673 nm	Ge 422,657 nm	-
Cd 228,802 nm	As 228,812 nm	-
Cu 324,754 nm	Eu 324,753 nm	500:1
Hg 253,652 nm	Co 253,649 nm	8:1
Sb 217,023 nm	Pb 216,999 nm	10:1
Zn 213,856 nm	Fe 213,859 nm	-

1.1.2.2 Physikalische Störungen

1.1.2.2.1 Transportstörungen

Transportstörungen sind Störungen bei der Überführung der Probe in die Atomisierungseinrichtung und treten bei der Flammentechnik auf. Bei der Verwendung von Zerstäubern ist zu beachten, daß die Ansaugrate, die Wirksamkeit des Zerstäubers und die Tröpfchengrößenverteilung und damit das Messignal von der Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung des Lösungsmittels abhängen. Bei Lösungen mit bis zu 1% Salzgehalt genügt es meist, für Probe und Standard das gleiche Lösungsmittel(gemisch) zu verwenden. Eine weitere Möglichkeit, Transportstörungen zu kompensieren, ist die Anwendung der Standardadditionsmethode.

1.1.2.3 Chemische Störungen

Unter chemischen Störungen versteht man Störungen, die durch unerwünschte Reaktionen in der Flamme oder dem Graphitrohr die Atomisierung und so das Signal beeinflussen.

1.1.2.3.1 Ionisationsstörung

Diese Störung tritt nur bei der Flammentechnik auf und betrifft hauptsächlich die leicht ionisierbaren Alkali- und Erdalkalielemente. Bei der Ionisationsstörung bilden sich in der Flamme nicht Atome, sondern zu einem hohem Prozentsatz Ionen, so daß das Signal niedriger wird. Durch Zusatz von Ionisationspuffern wie K oder Cs, die sehr niedrige Ionisierungsenergien besitzen, kann diese Störung behoben werden. Das Kalium oder Cäsium im Ionisationspuffer wird in der Flamme selbst ionisiert und setzt dabei Elektronen frei. Die Elektronen verschieben das Analyt-ionisationsgleichgewicht in die gewünschte Richtung.

Beispiel:

Ionisation von Ba in einer Lachgas/Acetylen-Flamme beträgt etwa 88%



Der Zusatz von 0,2% Kalium setzt Elektronen frei und verringert so den Ionisationsgrad des Bariums

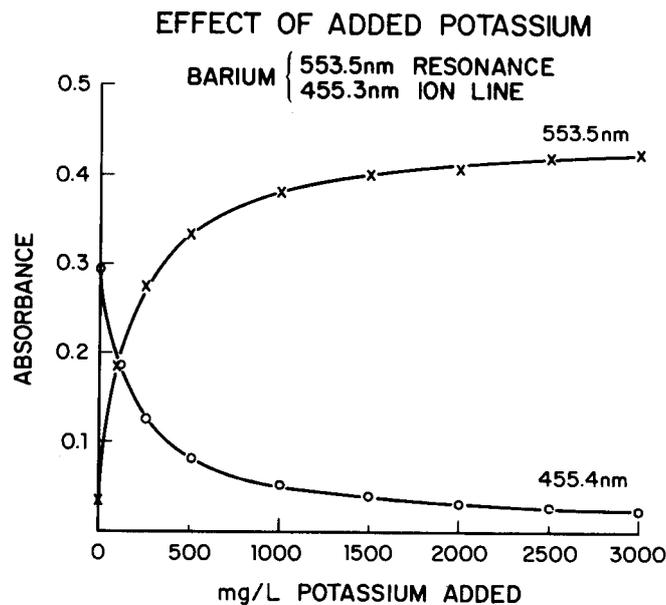
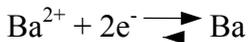


Abbildung 7: Effekt von Kalium auf die Extinktionssignale von einer Ba-Resonanzlinie und einer Ba-Ionenlinie

1.1.2.3.2 Verdampfungsstörungen

Durch in der Probe vorhandene Anionen, Kationen oder andere Substanzen kann es zur Bildung von thermisch stabilen Verbindungen kommen die sich nur schwer atomisieren lassen und so zu scheinbar niedrigeren, gemessenen Gehalten führen. So bildet Ca mit Phosphaten in der Flamme schwer schmelzbares und verdampfbares Calciumpyrophosphat. Mg bildet bei Anwesenheit von Aluminium in der Flamme Magnesium-Aluminium-Oxide. Durch die Zugabe geeigneter Reagenzien wie Lanthan- oder Strontiumsalzen oder Komplexbildnern im Überschuß sind diese Störungen meist zu beseitigen. Diese sogenannten Freisetzungsreagenzien (wie La, Sr) bilden mit der störenden Verbindung eine stabilere Verbindung und verhindern so die Verbindungsbildung zwischen Analyt und Störkomponente. Oft können aber auch durch die Verwendung heißerer Flammen diese Störungen umgangen werden.

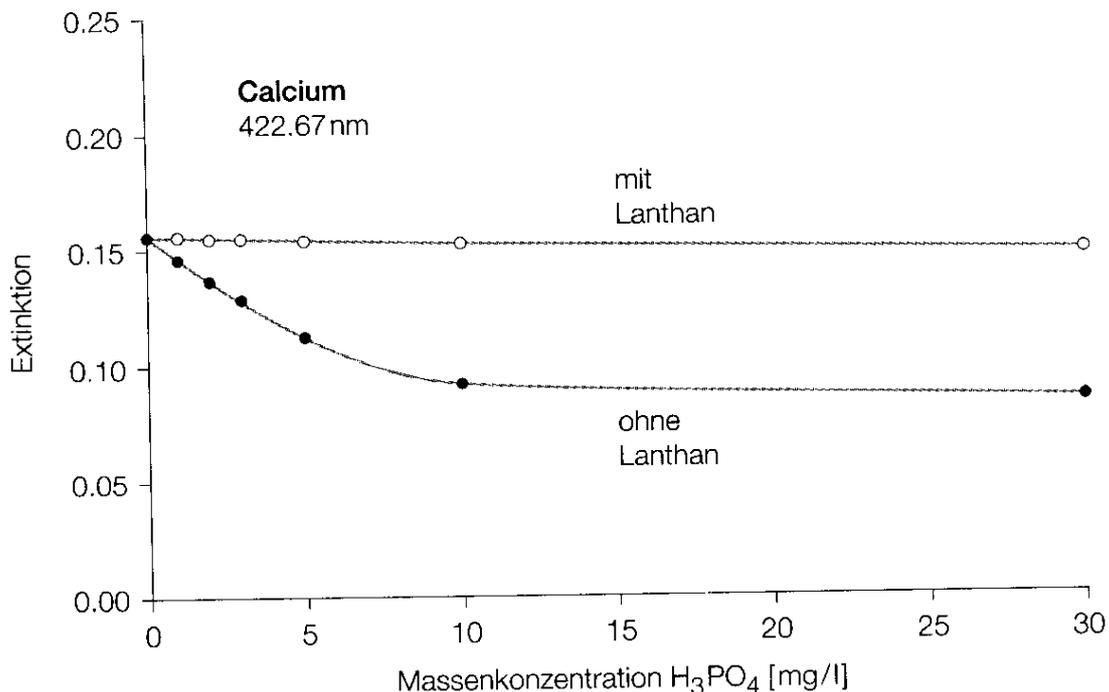


Abbildung 8: Einfluß von Phosphat auf das Extinktionssignal (Flammentechnik) von Calcium (2,5mg/l) mit und ohne Lanthanzugabe

1.1.3 Kalibrierverfahren

Der lineare Zusammenhang zwischen Konzentration des gesuchten Elements und der Extinktion ergibt sich wie bei allen Verfahren, die mit der Absorption elektromagnetischer Strahlung arbeiten, aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz (siehe Versuch UV/VIS-Spektrometrie). Bei der AAS gilt dieses Gesetz streng nur bis zu einer Extinktion von 0,2 - 0,4 (je nach Element und Messwellenlänge). Bei höheren Extinktionen und damit Konzentrationen ist die Kalibrierkurve gekrümmt und strebt asymptotisch einer Extinktion von 1-1,5 zu. Die sich ergebenden Kurven lassen sich mit einer Funktion zweiten Grades beschreiben. Die Abweichung vom Lambert-Beer'schen Gesetz ergibt sich, da die Strahlung nicht streng monochromatisch ist. Dies hat folgende Gründe:

1. Die verwendete Linie besteht nicht aus einer einzigen Linie, sondern es handelt sich um ein nicht aufgelöstes Multiplett. So handelt es sich bei der Cd-Linie, die in der AAS - Methodensammlung mit einer Wellenlänge von 228,8 nm angegeben wird, um ein Dublett mit Wellenlängen von 228,8018 nm und 228,802 nm.
2. Die Emissionslinien und Absorptionsprofile haben eine Halbwertsbreite von einigen pm und sind damit nicht streng monochromatisch
3. Die Monochromatoren lassen nicht nur Strahlung der eingestellten Wellenlänge durch, sondern auch zu einem geringen Anteil Strahlung anderer Wellenlängen (Streulichtanteil).

Da man bestrebt ist, möglichst im linearen Bereich des Verfahrens zu arbeiten, ist dieser für jedes zu bestimmende Element und die jeweilige Wellenlänge in Vorversuchen bei der Methodenentwicklung zu ermitteln.

Moderne Geräte haben die Option, mittels einer sogenannten Kurvenkorrektur auch im nichtlinearen Bereich der Kalibrierkurve zu arbeiten. Diese Option ist jedoch mit entsprechender Umsicht zu verwenden und sollte nicht für Präzisionsbestimmungen verwendet werden.

1.1.3.1 Kalibrierung mit dem einfachen Standard

Bei diesem Verfahren werden die Signale von Lösungen bekannten Gehalts mit den Signalen der Probenlösungen verglichen und so auf die Konzentrationen geschlossen. Üblicherweise arbeitet man mit 1-3 Standardlösungen und einem Blindwert. In vielen Fällen genügt es, die Standardlösungen jeweils im selben Lösungsmittel anzusetzen in dem die Probe gelöst wurde. Um bei Präzisionsanalysen (z.B. bei Schiedsanalysen) richtige Werte zu erzielen, müssen die Zusammensetzung der Standardlösungen und der Probenlösungen möglichst angeglichen werden. Die Auswertung kann graphisch anhand der Kalibriergerade(-kurve) oder rechnerisch erfolgen.

1.1.3.2 Kalibrierung mit dem Standardadditionsverfahren

Das Standardadditionsverfahren wird vor allem bei physikalischen, aber auch schwachen chemischen Störungen eingesetzt. Bei dem Verfahren werden 3-5 gleiche Probenlösungen angesetzt. Zur ersten Teilprobe wird kein Standard zugesetzt. Zur Teilprobe 2 wird eine geeignete Menge Standard zugesetzt. Zur Teilprobe 3 wird das 2-fache wie zu Teilprobe 2 zugesetzt. Zu Teilprobe 4 wird das 3-fache wie zu Teilprobe 2 zugesetzt usw.

Es entsteht eine (möglichst äquidistante) Konzentrationsreihe in Bezug auf den zugesetzten Standard. Für jede Lösung wird die Extinktion bestimmt. Die Auswertung erfolgt graphisch oder rechnerisch mit Hilfe der aus den Meßwerten ermittelten Ausgleichsgeraden. Für genaue Bestimmungen darf keiner der Punkte außerhalb des linearen Bereichs liegen.

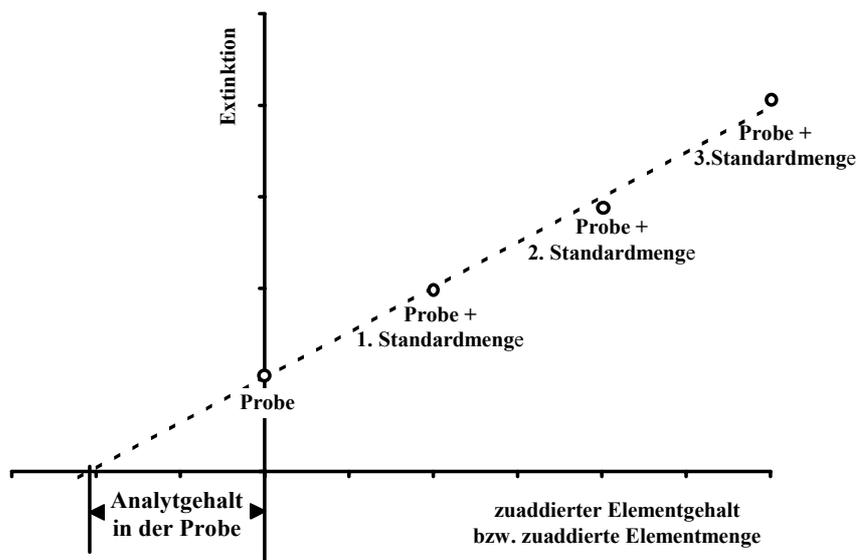
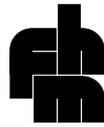


Abbildung 9: Standardadditionsverfahren (graphische Ermittlung des Analytgehaltes)

Literatur:

- 1.)H. Naumer, W.Heller: Untersuchungsmethoden in der Chemie; 3. Auflage 1997; Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, 1986
- 2.)N. Kläntzchi, P. Lienemann, P. Richner, H. Vonmont; Elementanalytik; Spektrum Akademischer Verlag GmbH; 1996
- 3.)Perkin Elmer; Analytische Methoden für die AAS mit der Graphitrohrtechnik
- 4.)Perkin Elmer; Analytische Methoden der AAS



**VERSUCH:
BLEI- UND CADMIUMBESTIMMUNG
MITTELS
AAS-GRAPHITROHRTECHNIK**



1.2 Grundlagen und Anwendungsbereich der Graphitrohrtechnik

1.2.1.1 Grundlagen

In der HGA Graphitrohrtechnik wird die Probe in ein kleines Graphitrohr eingebracht, das elektrisch beheizt werden kann. Durch stufenweise Steigerung der Temperatur können die Prozesse Trocknung, thermische Zersetzung der Matrix und thermische Dissoziation in freie Atome (Atomisierung) durchgeführt werden. Während den Trocknungs- und thermischen Zersetzungsschritten strömt Inertgas durch das Graphitrohr, um Lösemittel- und Matrixdämpfe zu entfernen. Ein Hauptunterschied zur Flammen-Atom-Absorption besteht in der Tatsache, daß Matrixbestandteile vor der Atomisierung abgetrennt werden und daß die Atomisierung in einer weitgehend inerten Umgebung stattfindet.

Während der Atomisierung wird die Gasströmung, die durch das Graphitrohr strömt, unterbrochen. Dadurch verbleiben die freien Atome für mehrere Zehntelsekunden im Lichtstrahl. Dies ist bis zu 1000 mal länger als in der Flamme, in der die Atome wegen der schnellen Gasströmung den Lichtstrahl in einigen Millisekunden passieren. Daraus folgt, daß eine beträchtliche Anzahl von Atomen zur Lichtabsorption zur Verfügung steht. Somit wird der Einsatz sehr kleiner Probenmengen oder die Bestimmung von Spurenkonzentrationen ermöglicht.

Da die Graphitrohrtechnik ohne pneumatische Zerstäuber auskommt, haben physikalische Eigenschaften der Probe, wie Viskosität, Dichte oder Oberflächenspannung, geringeren Einfluß auf das Signal als in der Flamme. Die Eingabe der Proben in das Graphitrohr erfolgt mit automatischen Probengebern. Überdies ist die Analyse nicht auf flüssige Proben limitiert. Mit speziellen Zubehören können auch feste Proben in das Graphitrohr eingebracht werden. Darüber hinaus können auch homogene Emulsionen und Suspensionen untersucht werden.

1.2.1.2 Anwendungsbereich

Die Technik der flammenlosen Atomabsorption mit der Graphitrohrküvette ermöglicht die Bestimmung von Elementen bis in den Bereich von 10^{-12} g.

Die Graphitrohrtechnik stellt eine atomspektrometrische Methode dar, mit der sich viele Elemente bis in den ppt (ng/l) - Bereich nachweisen lassen. Es gibt jedoch eine Reihe von Elementen, die sich empfindlicher oder überhaupt nur mittels ICP-AES (Atomemission mit einem induktiv gekoppeltem Plasma als Anregungsquelle) bestimmen lassen. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die Nachweisgrenzen einiger Elemente bei verschiedenen atomspektrometrischen Verfahren. (Bei der Tabelle ist zu beachten, daß die angegebenen Nachweisgrenzen nur Richtgrößen sind und in Abhängigkeit von Hersteller, Gerätetyp, Matrix usw. variieren können.)

Element	ICP-Nachweisgrenze in µg/l	Flammen-AAS-Nachweisgrenze in µg/l	Graphitrohrföfen-Nachweisgrenze in µg/l
Blei	14	10	0,28
Cadmium	1,5	2	0,01
Quecksilber	8,5	200	7,5
Aluminium	1,5	30	0,25
Barium	0,07	20	0,85
Bor	1,5	500	43
Phosphor	18	40000	110
Titan	0,6	100	2,5
Wolfram	17	1000	-
Zirkonium	1,5	1000	-
Thorium	17	-	-

Die Graphitrohrtechnik sollte man aus folgenden Gründen einsetzen:

1. Die Graphitrohrtechnik bietet gegenüber der Flamme für die meisten Elemente 100- bis 1000-fach bessere Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen. Dies erlaubt z.B. die Bestimmung von vielen Elementen in natürlichen Wässern oder Abwässern in Konzentrationen kleiner als 10 µg/l ohne Anreicherungsverfahren.
2. Die Graphitrohrtechnik bietet gegenüber dem Plasma für einige Elemente 50- bis 200-fach bessere Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen.
3. Es werden nur sehr kleine Probenvolumina von 5-100 µl benötigt. Diese Möglichkeit hat sich als sehr nützlich z.B. in der klinischen Chemie gezeigt, wo man den Probenbedarf so klein wie möglich halten möchte.
4. Flüssige Proben müssen nicht unbedingt vollständig gelöst sein. Die Graphitrohrtechnik wurde bereits zur Analyse von homogenen Suspensionen und Emulsionen eingesetzt, die ein konventionelles Brenner/Zerstäuber-System oder ein ICP-System verkrusten würden.

Es gibt jedoch auch Fälle, in denen die Graphitrohrtechnik nicht anstelle des Plasmas oder der Flammentechnik verwendet werden soll. Wenn die Probe gelöst vorliegt und die Konzentration des zu bestimmenden Elements ausreicht, um mit dem Plasma oder der Flammentechnik eine genaue Bestimmung zu ermöglichen, würde die Graphitrohrtechnik wenig Vorteile bieten. Feste Proben, in denen das interessierende Element als Hauptbestandteil vorliegt, z. B. die Bestimmung von Silizium in Gesteinsproben, würden für die hohe Empfindlichkeit der Graphitrohrtechnik keine geeignete Anwendung darstellen. Einige der stärksten refraktären Elemente, wie Tantal und Wolfram, konnten bis jetzt nicht bestimmt werden, da die extreme thermische Stabilität ihrer Verbindungen (hier speziell die im Graphitrohr entstehenden Karbide dieser Elemente) eine Atomisierung verhindert. In diesen Fällen ist das Plasma (ICP-OES/ICP-MS) oft die einzige Möglichkeit, diese Elemente im Spurenbereich mit ausreichender Empfindlichkeit zu bestimmen.

1.2.1.3 Graphitrohre

Das Standardrohr ist für wässrige und organische Lösungen geeignet. Die innere Oberfläche besitzt am Rohrende eine Anzahl kleiner Rillen, die die Probenlösung am Auslaufen hindern. Dadurch können Probenvolumina bis zu 125 µl für wässrige Lösungen und bis zu 50 µl für organische Lösemittel verwendet werden.

Es können auch pyrolytisch mit Kohlenstoff beschichtete Graphitrohre verwendet werden. Diese mit Pyrokohlenstoff beschichteten Graphitrohre bieten eine Reihe von Vorteilen, besonders hinsichtlich der Rohrlebensdauer und der analytischen Empfindlichkeit für refraktäre Elemente (z. B. B, U, V, Ti, Mo etc.). Da die Rohroberfläche bei beschichteten Rohren kompakter ist, können die Lösungen nicht so tief in die Rohroberfläche eindringen. Die Empfindlichkeit wird gesteigert und Verschleppungseffekte (Memoryeffekte) werden verringert.

Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Graphitrohren mit eingesetzter L'vov-Plattform. Bei dieser Art von Rohren findet die Atomisierung nicht von der Rohrwandung statt, sondern von einer im Rohr eingesetzten Kohlenstoffplattform. Dies hat zur Folge, daß die Atomisierung verzögert wird bis sich der Rohrrinnenraum im thermischen Gleichgewicht mit der Rohrwandung befindet. Eine zum Teil beträchtliche Empfindlichkeitssteigerung ist die Folge.

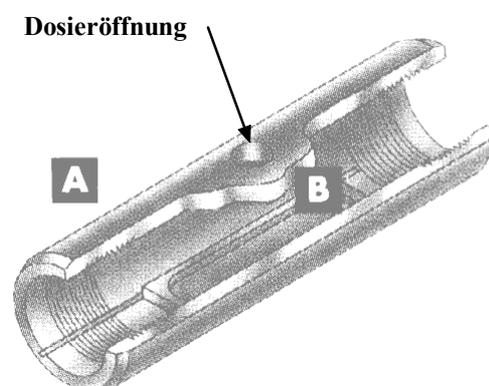
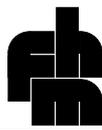


Abbildung 10: Graphitrohr mit eingesetzter L'vov-Plattform A: Graphitrohr B: Plattform



Die Graphitrohre haben eine typische Lebensdauer von ca. 100-200 Heizzyklen, abhängig von Atomisierungstemperatur, -zeit, Schutzgasströmung und Probenart. Atomisierungstemperaturen über 2700 °C verkürzen die Lebensdauer beträchtlich, während tiefere Atomisierungstemperaturen eine längere Lebensdauer bewirken. Ebenso können oxidierende Substanzen (z. B. HNO₃, H₂O₂) die Lebensdauer verkürzen.

Ein verbrauchtes Graphitrohr wird erniedrigte Empfindlichkeit zeigen und sollte ausgetauscht werden, wenn die Empfindlichkeit unter 20 bis 25% des Originalwertes fällt.

Neue Graphitrohre sollten vor dem analytischen Gebrauch konditioniert werden. Der Konditionierungsprozeß entfernt Verunreinigungen von Rohroberfläche und Rohrmaterial. Es wird empfohlen, für die erste Aufheizung einen gleitenden Temperaturanstieg von ca. 100 Sekunden von Raumtemperatur auf 2700 ° C zu verwenden. Anschließend sollten vier Aufheizungen mit normaler Aufheizrate für fünf Sekunden bei 2700 °C vorgenommen werden.

1.3 Störungen und Interferenzen, die die Analytik mittels Graphitrohr-AAS beeinflussen.

1.3.1 Verunreinigungen als Störungsquelle bei der Graphitrohrtechnik

Eine der Hauptstörungsquellen bei der Graphitrohr-AAS ist eine Verunreinigung durch das zu bestimmende Element selbst. Diese Störquelle macht sich vor allem bei Elementen, die in der „normalen“ Laborumgebung (aus technischen Quellen, wie verzinkten oder cadmierten Metallteilen, oder aus „natürlichen“ Quellen, wie Natrium aus Hautschweiß) häufiger vorkommen, stärker bemerkbar. In den meisten Fällen lassen sich derartige Kontaminationen durch entsprechend sorgfältiges Arbeiten vermeiden. In der Ultrapurenanalytik kann es jedoch notwendig sein, einen Teil oder alle Arbeiten in Reinräumen durchzuführen.

1.3.1.1 Wasser als Kontaminationsquelle

In der Graphitrohr-AAS eingesetztes Wasser für Verdünnungs-, Spül- und andere Zwecke sollte grundsätzlich deionisiert sein. Kontakt mit jeglicher Art metallischer Oberfläche muß vermieden werden.

Die am häufigsten verbreiteten Kontaminatoren sind Natrium, Calcium, Zink, Magnesium, Silizium und Eisen. Es ist daher wesentlich, daß die Wasserqualität (wie auch die Reinheit der verwendeten Chemikalien) durch entsprechende Vorversuche geprüft wird.

Es sollte jedoch darauf geachtet werden, daß alle Materialien, die mit Wasser in Kontakt kommen, aus inerten Kunststoffen bestehen. Reines Wasser kann, auch wenn es in PTFE aufbewahrt wird, in kurzer Zeit Verunreinigungen aus dem Behälter herauslösen. Deswegen sollte das verwendete Wasser täglich frisch erzeugt werden.

1.3.1.2 Reagenzien als Kontaminationsquelle

Chemikalien, die für Lösemittelextraktion, Säureaufschluß, Schmelztechniken u.a. verwendet werden, sind potentielle Kontaminationsquellen. Aus diesem Grund sollten hochreine Reagenzien mindestens der Reinheitsstufe „pro analysi“ verwendet werden. Flüssige Chemikalien entnimmt man daher nie direkt mit Pipetten oder ähnlichem aus der Originalpackung, sondern man füllt etwas mehr als benötigt in ein sauberes Gefäß um und pipettiert die Einzelportionen dann aus diesem Gefäß. Die nicht benötigten Reste werden nicht wieder in den Originalbehälter zurückgeschüttet, sondern verworfen oder besser für technische Zwecke in einem anderen Gebinde aufbewahrt. Feste Chemikalien werden mit einem sauberen vorher gereinigtem Spatel oder Löffel entnommen

1.3.1.3 Laborhilfsmittel als Kontaminationsquelle

Becher, Pipetten, Meßkolben, etc. sind alles Hauptquellen für metallische Kontamination. Sollen Elemente bestimmt werden die in Laborgläsern enthalten sind (wie Natrium oder Silizium), sind ausschließlich Kunststoffgeräte zu verwenden. So besitzt z.B. Pyrex-Glas eine ausreichende Löslichkeit in Wasser, um Kontaminationsprobleme mit Natrium und Silizium hervorzurufen.

1.3.1.4 Pipetten als Kontaminationsquelle

Die abnehmbaren Kunststoffspitzen, die bei Kolbenhubpipetten verwendet werden, sind nicht immer kontaminationsfrei. Von Eisen-, Zink- und Cadmiumkontamination wurde berichtet. Ein Waschen der Spitzen mit Säure ist meistens nicht notwendig, da eine Spülung der Spitze mit der Probe gewöhnlich ausreicht, um die Spurenverunreinigungen zu entfernen. Es ist empfehlenswert, die Pipettenspitzen bis sie benötigt werden in ihrer Originalverpackung aufzubewahren, um sie vor Kontamination zu schützen.

1.3.1.5 Umgebungsluft als Kontaminationsquelle

Atmosphärische Kontamination durch Stäube kann zum Hauptproblem für Laboratorien werden, die sich mit der Spurenanalytik der Elemente befassen. Die Proben werden am vorteilhaftesten in abgedeckten Kunststoffbehältern aufbewahrt, die nur kurzzeitig zur Probeentnahme geöffnet werden.

Elemente, die häufig im Staub zu finden sind, sind Mg, Na, Si, Al, Zn und Fe. Der Grad der Kontamination kann mit der örtlichen Lage variieren. Spezifische Kontaminationen können durch besondere lokale Bedingungen, wie z.B. metallverarbeitende Betriebe, die sich in der Nähe des Labors befinden entstehen.

1.3.2 Interferenzen, die die Analytik mittels Graphitrohr-AAS beeinflussen.

1.3.2.1 Untergrundabsorption

Wenn während der Atomisierung gleichzeitig mit dem Element auch Komponenten der Probenmatrix atomisiert oder verdampft werden, kann dadurch Strahlung von der Lichtquelle absorbiert oder gestreut werden. Die verdampfte Probenmatrix kann hierbei als gasförmige, molekulare Spezies, Salzpartikel, Rauch oder in anderen Zuständen existieren. Dieser Effekt wird als Untergrundabsorption bezeichnet.

Das analytische Resultat ist ein Absorptionssignal, das von der verdampften Matrix überdeckt oder verstärkt wird und das analytische Signal verfälschen kann. Im allgemeinen, aber nicht immer, nimmt die Bedeutung der Untergrundinterferenz im kurzwelligen Spektralbereich zu.

Die meisten Untergrundabsorptionen lassen sich vom analytischen Elementsignal unterscheiden, weil das Element nur auf bestimmten, engen, von der spezifischen Lichtquelle emittierten Spektrallinien absorbieren kann, während die Untergrundabsorption sehr unspezifisch über einen beträchtlich breiteren Spektralbereich existiert. Eine instrumentelle Methode für die Korrektur der Untergrundabsorption ist die Verwendung Untergrundkompensators.

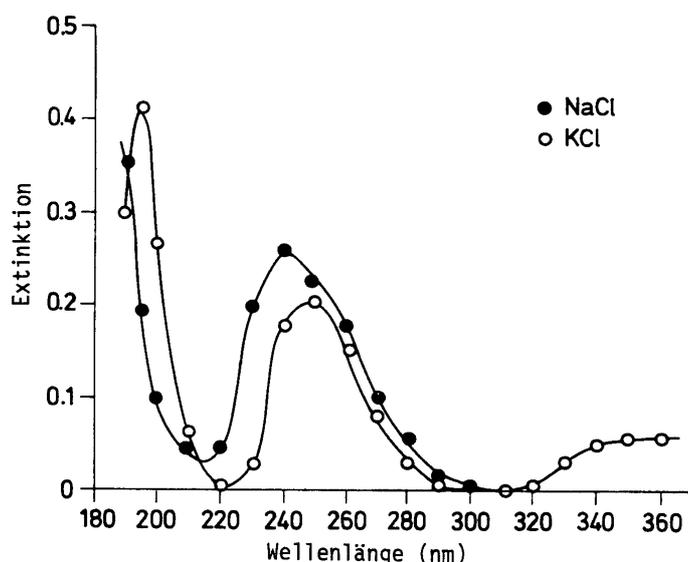
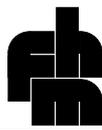


Abbildung 11: Absorptionsspektren für NaCl- und KCl-Dampf (Konzentration der Lösungen je 200mg/l)



1.3.2.2 Weitere Verfahren zur Verringerung von Untergrundeffekten

1. Eine Verkleinerung der in das Graphitrohr dosierten Probenmenge reduziert die Untergrundabsorption häufig stärker als das Elementsignal. Diese Reduzierung beobachtet man häufig bei Proben mit flüchtigen, organischen Komponenten. Bei Proben mit schwerflüchtigen, anorganischen Bestandteilen erfolgt die Reduzierung der Untergrundabsorption und des Elementsignals proportional.
2. Eine Erhöhung von thermischer Vorbehandlungstemperatur und/oder -zeit bewirkt oft eine Verkleinerung der Untergrundabsorption, besonders wenn die Untergrundabsorption von flüchtigen Komponenten stammt. Die Verwendung eines langsamen Temperaturanstiegs während der thermischen Vorbehandlungsphase ermöglicht eine kontrollierte Probenbehandlung und führt zu einer Reduzierung der Untergrundabsorption.
3. Die Anwendung der Atomisierung mit Aufheizrate oder der Atomisierung mit superschneller Aufheizung kann häufig zur Trennung der Element- und Untergrundsignale eingesetzt werden. Ist das Element flüchtiger als die Matrix, erscheint das Elementsignal zeitlich vor dem Untergrundsignal. Bei geringerer Flüchtigkeit des Elements gegenüber der Matrix erscheint das Elementsignal nach dem Untergrundsignal.
4. Die Verwendung einer alternativen analytischen Resonanzlinie im längeren Wellenlängenbereich bewirkt für gewöhnlich eine Reduzierung der Untergrundeffekte. Das liegt an der Tatsache, daß sich die Untergrundeffekte bei kürzeren Wellenlängen (UV-Bereich) verstärken und im höheren Wellenlängenbereich erniedrigen. Es muß beachtet werden, daß sich die analytische Empfindlichkeit mit dem Wechsel der Wellenlänge ebenfalls verändert (meist verringert).
5. Eine Modifikation der Probe auf chemischem Wege kann die Größe der Untergrundabsorption häufig erniedrigen. Dieses Verfahren wird weiter unten im Abschnitt „Matrixmodifikation“ ausführlich beschrieben.

1.3.2.3 Die Matrixmodifikation

Bei der Analyse von schwierigen Proben, besonders bei solchen mit hoher Untergrundabsorption, wird manchmal die Situation erreicht, bei der weder die Parameter des Spektrometers noch die der HGA so optimiert werden können, daß sie ein befriedigendes analytisches Resultat ermöglichen. In diesen Fällen kann es notwendig sein, zu untersuchen, ob eine Modifikation der Probenmatrix oder des Elements die Analyse verbessert.

Eine chemische Modifikation der Probe kann häufig direkt in der HGA vorgenommen werden. Das Ziel der meisten Modifikationen ist die Reduzierung der Untergrundabsorption. Die Modifikationen, die angewendet werden können, fallen in zwei Kategorien: in solche, die die Flüchtigkeit des Elements reduzieren, und in solche, die die Flüchtigkeit der Matrix erhöhen. Beide Modifikationen erleichtern ein effektiveres Entfernen der Matrix im Vorbehandlungsschritt.

1. Modifikation zur Reduzierung der Flüchtigkeit des Elements

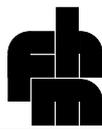
Falls das zu bestimmende Element als flüchtige Verbindung vorliegt, wie z. B. manche Chloride oder viele metallorganische Verbindungen, kann z.B. durch die Zugabe von Ammoniumhydroxid direkt in die HGA die Probe häufig so modifiziert werden, daß die Flüchtigkeit des Elements erniedrigt wird. Für bestimmte Elemente werden jedoch spezielle Techniken oder Modifikationen benötigt. Diese Modifikationen werden besonders angewandt, wenn das Element eine höhere Flüchtigkeit als die Probenmatrix besitzt oder wenn das Element von der Probenmatrix beeinflusst wird.

Solche Elemente sind z. B. Arsen, Selen, Tellur, Cadmium, Quecksilber, Germanium, Gallium und Phosphor. Der allgemeine Zweck der Modifikation ist die Umformung des Elements in eine Verbindung, die stabiler ist als die Probenmatrix.

Ein Beispiel für die Modifikation der Flüchtigkeit eines Elements ist die Zugabe von Nickel als Nickelnitrat zu Probenlösungen, in denen Selen bestimmt werden soll. Die Addition von Nickel führt zur Bildung von Nickelselenid, das eine thermische Vorbehandlungstemperatur von 1200 °C erlaubt im Vergleich zu 350 °C ohne Nickelzugabe.

2. Modifikation zur Erhöhung der Flüchtigkeit der Matrix

Wenn eine Probe analysiert wird, die Natriumchlorid enthält, können Untergrundeffekte bei nahezu allen Elementbestimmungen erwartet werden. Diese große Wahrscheinlichkeit der Untergrundabsorption ist auf die relativ hohe thermische Vorbehandlungstemperatur (ca. 800 °C) zurückzuführen, die benötigt wird, um das Natriumchlorid zu verflüchtigen. In diesem Falle kann eine Matrixmodifikation in der HGA durchgeführt werden, um das Natriumchlorid flüchtiger zu machen und seine Entfernung aus der Probe zu erleichtern. Durch die Zugabe von Ammoniumnitrat wird eine Veränderung der Temperatur erreicht, bei der sich die Matrix verflüchtigt. Vermutlich führt die Zugabe von Ammoniumnitrat im Graphitrohr zur Bildung von Natriumnitrat und Ammoniumchlorid. Alle drei Verbindungen, Natriumnitrat, Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat werden bei einer Temperatur von kleiner als 500 °C vollständig aus dem Graphitrohr verflüchtigt.



1.3.2.4 Chemische Interferenzen

In der HGA-Analyse ist es für den Analytiker schwierig, zwischen chemischen- und Matrixinterferenzen zu unterscheiden, da sich die resultierenden Effekte ähnlich sind.

Bei einer chemischen Interferenz wird die Anzahl der produzierten Atome im Grundzustand reduziert. Eine Matrixinterferenz verändert die Atomisierungsrate des zu bestimmenden Elements. Obwohl jede Interferenzart einen unterschiedlichen Einfluß auf das Element bewirkt, ist der sichtbare Effekt jeder Interferenz gleichartig. Da sich beide Interferenzarten in einer Veränderung der Peakhöhe relativ zur reinen Standardmessung äußern, wird eine Identifizierung der Interferenzart erschwert. Während chemische Interferenzen immer eine Erniedrigung der Peakhöhe bewirken, können Matrixinterferenzen sowohl zu einer Erniedrigung als auch zu einer Erhöhung des Meßsignals führen.

Chemische Interferenzen, die auch als Interferenzen in der kondensierten Phase bezeichnet werden, treten dann auf, wenn das interessierende Element mit einem anderen Kation oder Anion aus der Lösung eine Verbindung bildet, die den Grad der Dissoziation des interessierenden Elements in neutrale Atome im Graphitrohr beeinflusst. Eine Beeinflussung der Anzahl Atome im Grundzustand ist gleichbedeutend einer Beeinflussung der absorbierten Lichtmenge und damit der Empfindlichkeit. Da das Störion meist in der Kalibrierlösung nicht zugegen ist, sind die erhaltenen Ergebnisse falsch.

Störungen durch Carbidbildung

Die chemische Umgebung des Graphitrohrs bringt aufgrund der Möglichkeit von Carbidbildung einen Interferenztyp, der in der Flamme weniger ausgeprägt ist. Elemente, die bei hohen Temperaturen zur Carbidbildung neigen, wie Molybdän, Vanadium und Titan, zeigen ein Atomisierungssignal, das verhältnismäßig rasch ein Maximum erreicht, aber danach langsam zur Basislinie zurückkehrt. Diese Charakteristik wurde interpretiert als Carbidbildung während der Atomisierung und nachfolgender langsamer Dissoziation mit fortschreitender Atomisierung.

Die Verwendung von pyrokohlenstoffbeschichteten Graphitrohren bietet für diese carbidbildenden Elemente analytische Vorteile. Diese Vorteile bestehen zur Hauptsache in höherer Empfindlichkeit und kleinerer Tendenz zum Tailing des Peaks.

1.3.2.5 Matrixinterferenzen

Matrixinterferenzen sind häufig Ursache für Fehler bei Atomabsorptionsanalysen mit Flammen- und Graphitrohr - Technik. Sie treten auf, wenn die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Proben- und Eichlösungen erhebliche Unterschiede aufweisen und sich dadurch während der Atomisierung unterschiedliche Verdampfungsraten des Elements ergeben. So ist es möglich, daß für eine bestimmte Konzentration eines Elements in einer Probe und in einer komplexen Matrix zwei unterschiedliche Atomisierungssignale erhalten werden. Matrixinterferenzen treten leicht in Probenlösungen mit hohen Gesamtsalz- und Säurekonzentrationen auf.

Matrixeffekte können häufig durch die Verwendung von voranalysierten Kalibrierproben mit gleichem Probenmaterial oder durch Angleichung der Probenhauptbestandteile zur Kalibrierlösung kompensiert werden.

Oft besteht die Möglichkeit zum Angleichen der Kalibrierlösungen nicht, daher empfiehlt es sich, die Additionsmethode zu verwenden, die hier die sicherste Abhilfe darstellt. Die Additionsmethode basiert auf der Annahme, daß sich das addierte Element gleich verhält, wie das ursprünglich vorhandene.

1.3.2.6 Ionisationsinterferenzen

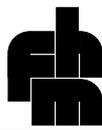
In der Flammentechnik ist der Einfluß von Ionisationsinterferenzen auf die Analyse gut bekannt. In der Graphitrohr-Technik hat sich der Einfluß von Ionisationsinterferenzen als praktisch nicht demonstrierbar erwiesen und ein Effekt auf die Analyse wurde nicht beobachtet.

1.3.3 Die Reproduzierbarkeit der Graphitrohranalytik

Die Reproduzierbarkeit der Graphitrohr-Analyse wird von einer Anzahl von Faktoren beeinflusst. Nachstehend sind einige Faktoren aufgeführt, die trotz homogener Proben und Beseitigung externer Kontaminationsquellen die Reproduzierbarkeit der Messungen beeinträchtigen können.

1.3.3.1 Einflüsse der Graphitrohrküvette

1. Die analytische Reproduzierbarkeit verschlechtert sich mit der Benützungsdauer des Graphitrohrs aufgrund von Veränderungen der physikalischen Rohrcharakteristik. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Reproduzierbarkeit verschlechtert, hängt ab von der Art der Probe und der Atomisierungstemperatur und -dauer.
2. Ungeeignete Programmeinstellungen der Trocknungs-, thermischen Vorbehandlungs- und Atomisierungsstufen können zum Zerspritzen der Probe oder zu Memory (Restsignal) im Graphitrohr führen.



3. Das Spülgas kann zu chemischen Interferenzen führen. Falls das Gas unzulässige Konzentrationen an Sauerstoff oder anderen korrosiven Gasen enthält, kann ebenfalls eine schnelle Alterung des Graphitrohrs auftreten. Unzulässig hohe interne Gasströmungen können aufgrund von starken Verwirbelungen ebenfalls verminderte Reproduzierbarkeit bewirken.
4. Die Probe sollte möglichst reproduzierbar an die gleiche Position im Graphitrohr plaziert werden. Mit Hilfe eines automatischen Probengebers wird eine reproduzierbare Dosierung in der Routine ermöglicht.

1.3.3.2 Einfluß des Lösemittels

1. Ideal sind reine wäßrige Lösungen, in der Praxis ist jedoch ein Ansäuern auf ca. 0.1 bis 0.2% Säurekonzentration erforderlich, um die Stabilität der Lösungen zu verbessern.
2. Häufig werden starke Säurelösungen analysiert, aber mit einem deutlichen Nachlassen der Reproduzierbarkeit muß gerechnet werden. Oxidierende Säuren, z. B. Salpetersäure und Perchlorsäure, können in höheren Konzentrationen die Zerstörung des Graphitrohrs erheblich beschleunigen.
3. Organische Lösemittel benetzen das Graphitrohr sehr stark und führen deshalb zu unterschiedlicher Verteilung im Graphitrohr. Eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit bei organischen Lösungen bringt die Verwendung von Dosierolumina von 20 µl oder kleiner.

1.3.3.3 Einfluß der chemischen Eigenschaften der Probe

Grundsätzlich spielt die chemische Natur der Probe keine bedeutende Rolle für die analytische Reproduzierbarkeit, wenn Element und Probenmatrix in anorganischer Form vorliegen. Voraussetzung ist jedoch, daß das gewählte Graphitrohrprogramm den Eigenschaften der chemischen Verbindung angepaßt ist. Grundsätzlich ist es von Vorteil, das Element als Nitrat oder Sulfat zu analysieren, da in diesem Fall höhere thermische Vorbehandlungstemperaturen angewendet werden können. Bei vielen Elementen besitzen die Chloride größere Flüchtigkeit als andere Salze und erfordern häufig niedrigere thermische Vorbehandlungstemperaturen. (Aus diesem Grund sind bei Aufschlüssen für die Graphitrohrtechnik reine HNO₃-Aufschlüsse den Königswasseraufschlüssen vorzuziehen.) Besondere Sorgfalt erfordern alle Temperatureinstellungen, wenn die Probe metallorganische Verbindungen enthält.

1.4 Die Erstellung von Temperatur-Zeit-Programmen für die Graphitrohrtechnik

1.4.1 Allgemeines

Die Erstellung von Temperatur-Zeit-Programmen für die Graphitrohrtechnik stellt einen komplexen und mehrstufigen Optimierungsprozeß dar. Diese Optimierung muß, um optimale Ergebnisse zu erzielen, für jeden Matrixtyp und jedes zu bestimmende Element durchgeführt werden. In manchen Fällen wird man jedoch mit den im, vom Gerätehersteller mit dem Gerät gelieferten Kochbuch angegebenen Standardbedingungen gute Ergebnisse erzielen. Bei komplexen Proben mit unbekanntem Matrizen soll das folgende Optimierungsverfahren eine erfolgreiche Analyse gewährleisten. Grundsätzlich gilt, je komplexer die Probe, um so sorgfältiger soll die Auswahl der optimalen Parameter erfolgen. Bei komplexen Matrizes empfiehlt sich, falls es die vorhandene Probenmenge und die geforderte Nachweisempfindlichkeit erlauben, ein Aufschluß mit reiner Salpetersäure, um die organische Matrix einer Probe so gut wie möglich zu zersetzen.

Die Zahl der Programmstufen, die für die Analyse benötigt wird, hängt von der Natur der Probe ab. Trocknungs- und thermische Vorbehandlungsschritte sind für die Analyse entscheidend, da eine befriedigende Atomisierung des interessierenden Elements nur unter der Voraussetzung einer weitgehenden Matrixfreiheit stattfindet.

Bei vielen Analysen, besonders wenn das interessierende Element flüchtiger als die Matrix ist, muß das Graphitrohr nach dem Atomisierungsschritt mit hoher Temperatur (aber nicht über 2700 °C) ausgeheizt werden, um Probenrückstände zu entfernen.

Andere Proben benötigen eine sorgfältige thermische Vorbehandlung einschließlich kontrolliertem Temperaturanstieg (gleitende Aufheizung), um die Matrix vor der Atomisierung erfolgreich zu zersetzen.

Ein Temperatur-Zeit-Programm für die Graphitrohrtechnik besteht im allgemeinen aus folgenden Einzelschritten:

1. Dem Trockenschritt zur Entfernung des Lösungsmittels
2. Der thermischen Vorbehandlung zur Entfernung von Matrixkomponenten
3. Dem Atomisierungsschritt
4. Der Ausheizphase zur Unterdrückung von „Memoryeffekten“ und Matrixresten



1.4.2 Optimierung der Trocknungstemperatur und -zeit

Die Aufgabe der Trocknungsstufe ist, das Lösungsmittel der Probe zu verdampfen. Die typische Trocknungstemperatur sollte etwas über dem Siedepunkt des Lösemittels liegen. Für verdünnte wäßrige Lösungen wären Temperaturen von 100 °C bis 120 °C geeignet. Für Methylisobutylketon (Siedepunkt 117 °C) sollte eine Temperatur zwischen 120 °C und 150 °C gewählt werden.

Es sollte sichergestellt werden, daß zwar eine rasche Verdampfung, aber kein Sieden aufgrund zu hoch eingestellter Trocknungstemperatur, stattfindet. (Durch heftiges Sieden kann die Probe zerspritzen woraus eine schlechte analytische Reproduzierbarkeit resultiert.) Sieden läßt sich durch ein hörbares, zischendes Geräusch aus der Graphitrohrküvette feststellen. Meistens ist es vorteilhaft einen langsamen Anstieg der Temperatur, von etwa 10-15s Dauer zu wählen.

Die Trocknungszeit ist vom Probenvolumen und vom Feststoffgehalt abhängig. Lösungen mit hohem gelösten Feststoffgehalt können längere Trocknungszeiten erfordern als angegeben.

Die Ermittlung der erforderlichen Parameter für den Trocknungsschritt erfolgen wie folgt:

1. Wähle eine Temperatur etwas über dem Siedepunkt des Lösemittels.
2. Wähle eine Anstiegszeit von etwa 10s bis zum Erreichen der Maximaltemperatur.
3. Wähle entsprechend dem in die Graphitrohrküvette pipettierten Gesamtvolumen eine Zeit im Bereich folgender Angaben (Faustregel: Für je 1µl Probenvolumen 1s Trocknungszeit):

Probenvolumen:	Trocknungszeit:
10µl	15 Sekunden
20µl	20-30 Sekunden
50µl	40-60 Sekunden
100µl	60-100 Sekunden

1.4.3 Die Optimierung der Atomisierungstemperatur und -zeit

Die zu wählende Atomisierungstemperatur ist eine Funktion der chemischen Form oder Matrix des interessierenden Elements.. Soll bei der Methode ein Matrixmodifier eingesetzt werden so ist dieser den Lösungen zuzusetzen.

1.4.3.1 Die Optimierung der Atomisierungstemperatur

Die optimale Atomisierungstemperatur des interessierenden Elements kann experimentell ermittelt werden. Diese Optimierung besteht aus einer Serie von Messungen des Atomisierungssignals gegen die Atomisierungstemperatur. Die vorläufigen Parameter können wie folgt eingestellt werden:

1. **Trocknung:** wie oben beschrieben
2. **Thermische Vorbehandlung:** 20 Sekunden bei den in den Standardbedingungen Temperaturen
3. **Atomisierung:** 10 Sekunden bei 500 °C über den in den Standardbedingungen angegebenen Temperaturen. Als häufig optimal hat sich die schnelle Aufheizrate (Ramp 0s) erwiesen. Um maximale Meßempfindlichkeit zu erreichen, wird während der Atomisierungsphase der Inertgasstrom gestoppt (Gasstop)

Die Probenlösung wird atomisiert und die Höhe des Atomisierungssignals gemessen. Die Messungen werden dann bei schrittweise erniedrigten Atomisierungstemperaturen (in 100 °C - Intervallen) wiederholt.

Danach wird eine graphische Darstellung Atomisierungssignal gegen Atomisierungstemperatur angefertigt. Bei vielen Elementen wird die daraus resultierende Kurve ein Plateau erreichen, ab welchem eine weitere Erhöhung der Atomisierungstemperatur keine weitere Erhöhung des Atomisierungssignals bewirkt. Die optimale Atomisierungstemperatur ist dann definiert als die niedrigste Temperatur, die noch ein maximales Atomisierungssignal ermöglicht. Für schwer atomisierbare Elemente wird mit steigenden Atomisierungstemperaturen allerdings kein Atomisierungsplateau mehr erreicht.

Um maximale Lebensdauer zu erreichen, sollten die Atomisierungstemperaturen für Standardrohre und pyrobeschichtete Graphitrohre so tief und kurz wie möglich gehalten werden. Höhere Atomisierungstemperaturen als 2700 °C und längere Atomisierungszeiten als 10 Sekunden sind analytisch selten gerechtfertigt. Anstelle höherer Temperaturen sollte die Betriebsart „Superschnelle Aufheizung“ (Ramp 0) verwendet werden.

Man sollte beachten, daß sich die optimale Atomisierungstemperatur bei Pyrokohlenstoff beschichteten Röhren von der des Standardrohres unterscheidet. Höhere Temperaturen als das Optimum, können die analytische Reproduzierbarkeit häufig verschlechtern.

1.4.3.2 Die Optimierung der Atomisierungszeit

Die Atomisierungszeit wird grundsätzlich so kurz als möglich, bei gleichzeitiger vollständiger Atomisierung, eingestellt. Schreiberaufzeichnungen der Atomisierungspeaks bei optimaler Atomisierungstemperatur sind eine Indikation für die Zeit, die benötigt wird, damit das Signal zur Nulllinie zurückkehrt.

Bei zu kurzer Atomisierungszeit bleibt ein Teil des Elementes in der HGA zurück und führt bei den nachfolgenden Messungen zu falschen Ergebnissen. Aus diesem Grund ist nach dem Atomisierungsschritt ein Ausheizschritt bei eingeschalteter Inertgasströmung zu empfehlen.

Typische Atomisierungszeiten liegen bei ca. 8-10 Sekunden, die sich für Karbidbildner, wie Mo, Ti, V, auf ungefähr 15 Sekunden erhöhen können. Längere Zeiten werden kaum benötigt und führen zu einer Reduzierung der Rohrlebensdauer

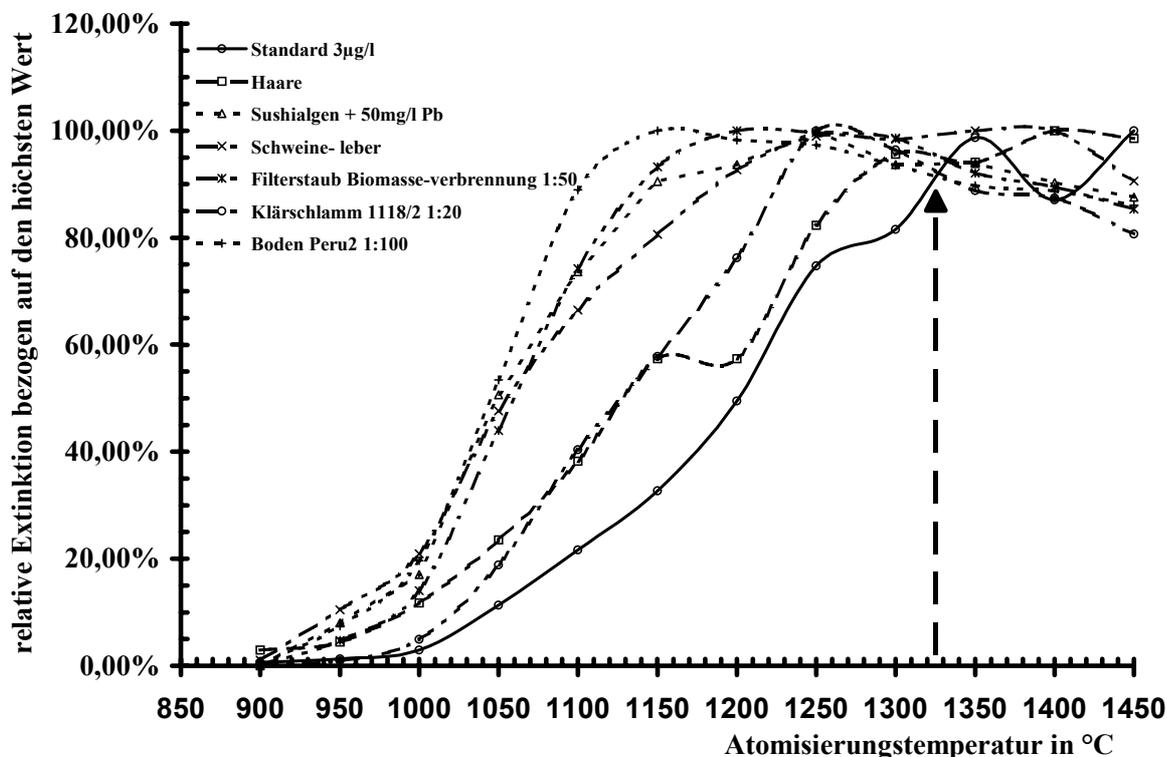


Abbildung 12: Bestimmung der Atomisierungstemperatur für die Pb-Bestimmung in verschiedenen Matrices mit normalem Graphitrohr unter Verwendung von Ammoniumdihydrogenphosphat als Matrixmodifizier

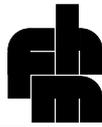
1.4.3.3 Die Atomisierung mit Maximalleistung des Geräts (schnelle Aufheizung)

Im Gegensatz zur Trocknungs- und Vorbehandlungsphase, wählt man beim Atomisierungsschritt häufig die maximal möglich Heizrate. Für den Atomisierungsvorgang wird eine schnelle Aufheizrate benötigt, um eine maximale Dichte der Atome im Grundzustand so schnell als möglich zu erreichen. Um maximale Empfindlichkeit zu erreichen, ist es entscheidend, daß der Atomisierungsvorgang deutlich kürzer ist als die Verweilzeit der Atome im Lichtweg.

Die superschnelle Aufheizung ermöglicht es, das Graphitrohr mit maximal verfügbarer Leistung auf die eingestellte Temperatur aufzuheizen. Um ein Überschwingen der Temperatur zu verhindern, wird die Temperatur des Graphitrohres von einem optischen Sensor kontrolliert.

Die temperaturgeregelt Atomisierung mit superschneller Aufheizung bietet folgende Vorteile:

1. Tiefere optimale Atomisierungstemperaturen



2. Längere Lebensdauer des Graphitrohres
3. Höhere Empfindlichkeit für refraktäre oder schwerflüchtige Elemente

1.4.3.4 Charakteristik des Atomisierungssignals

Bei der Methodenentwicklung ist es nützlich, die Atomisierungssignale auf einem Schreiber zu beobachten. Unter optimalen Bedingungen sollte das erzeugte Meßsignal klare, scharfe Peaks ergeben. Unter bestimmten Bedingungen werden nichtideale Peaks produziert. Unter diesen nichtidealen Peaks können folgende Charakteristiken auftreten:

1. Breite Peaks:
Breite Peaks können von Elementen erzeugt werden, die eine Tendenz zur Karbidbildung besitzen, z: B. Ti und V. Durch geringe Schutzgasströme und niedere Atomisierungstemperatur wird die Peakbreite ebenfalls vergrößert, desgleichen durch unspezifische Absorption. Für karbidbildende Elemente ist die Verwendung von pyrokohlenstoffbeschichteten Graphitrohren und die Atomisierung mit maximaler Aufheizleistung von beträchtlichem Vorteil.
2. Peaks während Blindmessung:
Wird während einer Blindmessung (HGA-Programmablauf ohne Dosierung) ein Peak signal registriert, besonders nach der Analyse von Probe oder Standard, so gibt es folgende möglichen Ursachen: zu niedere Atomisierungstemperatur, zu kurze Atomisierungszeit, zu kleine interne Gasströmung. Falls sich die Peaks selbst nach Erhöhung von Atomisierungstemperatur und -zeit sowie Gasströmung nicht verändern, sollte das Graphitrohr ausgetauscht werden. Falls die Entstehung des Peaks extrem langsam stattfindet, sollten die Graphitkontaktzylinder auf eine eventuelle Kontamination hin untersucht werden.
3. Mehrfachpeaks:
Mehrfachpeaks können vom Element, der Matrix oder vom "Memory" (Restsignal) aus vorhergehenden Messungen stammen. Zerspritzen der Probe während des Trocknungs- oder thermischen Vorbehandlungsschrittes kann ebenfalls Mehrfachpeaks auslösen.

Wenn die Mehrfachpeaks trotz Untergrundkompensation weiterhin auftreten, sollte die Möglichkeit einer unvollständigen Untergrundkompensation geprüft werden. Die Größe des Untergrundsignals sollte ermittelt werden. Ist das Untergrundsignal größer als ungefähr Extinktion 1.0, kann es möglich sein, daß der Untergrundkompensator unvollständig kompensiert.

Manchmal stammen diese zusätzlichen Peaks vom Element und sind in diesem Fall auch mit dem Untergrundkompensator nicht zu beseitigen. Solche Mehrfachpeaks sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Element in der Probe in unterschiedlicher Form, z. B. als metallorganische Verbindung und als anorganische Verbindung, vorliegt. Unterschiedliche Atomisierungsgeschwindigkeiten dieser Verbindungsformen können zu Mehrfachpeaks führen.

Elementspezifische Mehrfachpeaks können manchmal durch eine Modifikation des Elements in eine einheitliche Form gebracht werden. Eine solche Modifikation kann z. B. leicht durch die Zugabe von konzentrierter Salpetersäure oder Ammoniaklösung zur Probe erreicht werden. Eine Modifikation des thermischen Vorbehandlungs- und Atomisierungsprogramms kann ebenfalls zur Lösung dieses Problems beitragen. Wenn die Messung der gesamten Elementkonzentration in der Probe beabsichtigt ist, sollte besondere Sorgfalt auf die Einstellung des thermischen Vorbehandlungsschrittes verwendet werden. Es sollte sichergestellt werden, daß die einzelnen Verbindungsformen nicht selektiv verdampfen.



1.4.4 Optimierung der thermische Vorbehandlungstemperatur und -zeit

Die thermische Vorbehandlungsstufe dient zur Entfernung von Matrixkomponenten, die flüchtiger sind als die chemischen Bindungsformen des interessierenden Elements. Dies vermindert die Möglichkeit von unspezifischen Absorptionen. Bei komplexeren Proben sollten die thermischen Vorbehandlungsparameter für jeden Probentyp optimiert werden. Die Verwendung einer verlängerten Temperaturanstiegszeit kann sehr nützlich sein.

Bei der Bestimmung der optimalen thermischen Vorbehandlungstemperatur und -zeit müssen manchmal zwei widersprüchliche Ziele verfolgt werden:

1. Eine ausreichend hohe Temperatur und eine ausreichend lange Zeit müssen angewendet werden, um störende oder "rauchproduzierende" Probenmatrix so vollständig als möglich zu entfernen.
2. Die Temperatur muß so tief als möglich und die Zeit so kurz als möglich sein, um sicherzustellen, daß während der thermischen Vorbehandlungsphase kein Verlust des interessierenden Elements auftritt.

Beide Ziele können häufig, jedoch nicht immer erreicht werden. So sind z. B. die Parameter für die thermische Vorbehandlung bei der Bestimmung von Eisen in Serum relativ leicht zu optimieren. Die organische Matrix des Serums verdampft vollständig bei Temperaturen, die noch keine Verdampfung des Eisens bewirken. Im Gegensatz dazu wird man bei der Analyse von Cadmium in Vollblut feststellen, daß selbst bei der niedrigsten Temperatur, die noch eine vollständige Verdampfung der Blutmatrix bewirkt, ein beträchtlicher Teil der Cadmiummenge ebenfalls verloren geht.

Anhand dieser Beispiele kann man erkennen, daß der Analytiker für gewöhnlich einer dieser zwei Situationen gegenüber steht. Entweder ist die Probenmatrix flüchtiger als das interessierende Element oder das Element verdampft bei gleicher oder tieferer Temperatur als die Matrix. In der letzteren Situation haben Element und Matrix problematische Flüchtigkeit. Der Analytiker muß in diesem Fall einige hilfreiche Techniken anwenden:

1. Einsatz eines Untergrundkompensators
2. Matrixmodifikation

Es gibt viele Beispiele, in denen sich die optimalen thermischen Vorbehandlungsparameter für Elemente in komplexer Matrix von den Parametern in reinen wäßrigen Lösungen deutlich unterscheiden. Blei in Form als Nitrat in einem wäßrigen Standard verdampft nicht unterhalb einer Temperatur von 700 °C. Bei der Anwesenheit verschiedener anorganischer Salze kann die Flüchtigkeit jedoch zwischen 400 °C und 900 °C variieren.

Dies erhöht die Notwendigkeit, die optimalen thermischen Vorbehandlungsparameter für die einzelnen Probentypen zu optimieren. Die Dauer dieser Stufe sollte ebenfalls beachtet werden. Ein Element, das z. B. bei 800 °C und 10 Sekunden keine signifikante Verdampfung zeigt, kann jedoch bei gleicher Temperatur und 60 Sekunden Dauer beträchtlichen Verdampfungsverlust aufweisen. Aus diesem Grunde ist es wichtig, bei der Optimierung der Parameter Element und Matrix zu berücksichtigen.

Die Auswahl der maximalen thermischen Vorbehandlungstemperatur für verdünnte wäßrige Proben erfolgt ähnlich wie bei der Atomisierungstemperatur. Die Trocknungs- und Atomisierungsparameter werden, wie zuvor bestimmt, eingestellt. Die thermische Vorbehandlungszeit wird auf 30 Sekunden gesetzt. Mit derselben Probenlösung wie vorher wird eine Meßreihe mit steigenden thermischen Vorbehandlungstemperaturen in 50 - 100 °C - Schritten durchgeführt. Anschließend wird die Funktion thermische Vorbehandlungstemperatur gegen das Atomisierungssignal graphisch dargestellt. Bei den niederen Temperaturen bleibt die Extinktion für gewöhnlich konstant, bis die maximale thermische Vorbehandlungstemperatur erreicht ist.

Bei Proben mit signifikantem Gehalt an "rauchproduzierenden" Komponenten ist die Optimierung der Parameter für die thermische Vorbehandlung etwas kritischer als bei verdünnten wäßrigen Lösungen. Die Parameter müssen so ausgewählt werden, daß der größte Teil der Probenmatrix ohne Verlust des interessierenden Elements verdampft wird.

1.4.4.1 Die Optimierung der Vorbehandlungstemperatur

1. Trockentemperatur und -zeit, wie oben ermittelt, einstellen
2. Atomisierungstemperatur und -zeit, wie oben ermittelt, einstellen
3. Die Vorbehandlungstemperatur schrittweise um 50-100°C steigern. Der Temperaturanstieg beträgt 10s. Die Dauer der isothermen Phase beträgt im allgemeinen 30 - 40s und muß bei komplexen Proben eventuell auch optimiert werden.

Die optimale Vorbehandlungstemperatur ist die höchste Temperatur, bei der noch keine Signalerniedrigung auftritt.

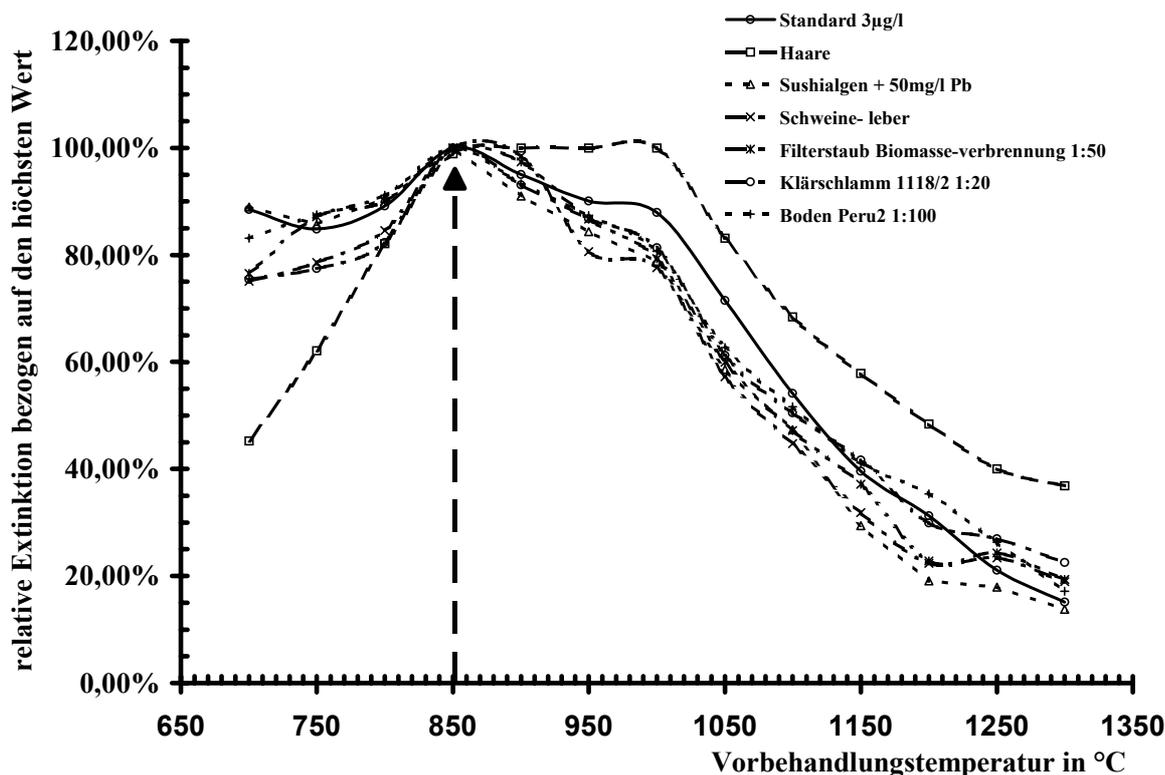


Abbildung 13: Bestimmung der Vorbehandlungstemperaturen für die Pb-Bestimmung in verschiedenen Matrizes mit normalem Graphitrohr unter Verwendung von Ammoniumdihydrogenphosphat als Matrixmodifiers

1.4.5 Zur Verwendung der gleitenden Aufheizung bei den einzelnen Temperatur - Zeit - Schritten

Die **gleitende Aufheizung** (Ramp) erlaubt dem Analytiker, die Temperatur des Graphitrohres mit einer vorgewählten Anstiegszeit kontinuierlich bis zur isothermen Phase des Programmschrittes zu steigern. Dadurch wird eine bessere Behandlung komplexer Probenmatrizes erreicht.

Manchmal ergibt die Analyse komplexer Proben (besonders mit organischer Matrix) bei Verwendung der üblichen isothermen Temperaturprogrammierung unbefriedigende analytische Reproduzierbarkeit. Dies kann an einer unvollständigen oder ungeeigneten thermischen Behandlung der Probe in einer Programmstufe liegen und dadurch zum Zerspritzen der Probe führen. Durch die Verwendung eines Temperaturprogramms mit gleitender Aufheizung kann jede einzelne Komponente einer komplexen Probe unter den geeigneten thermischen Bedingungen behandelt werden.

Die gleitende Aufheizung ist auch bei der chemischen Vorbehandlung der Probe im Graphitrohr von Vorteil. Häufig erfordert der Zusatz von verschiedenen Reagenzien zur Probe einen stufenweisen Temperaturanstieg, um die chemische Reaktion unter Kontrolle zu halten.



1.4.5.1 Trocknen mit gleitender Aufheizung

Viele Proben enthalten Lösemittelgemische und können deshalb mit einer einzelnen fest eingestellten Trocknungstemperatur nicht zufriedenstellend verdampft werden. Zu hohe Trocknungstemperatur führt zu einer Überhitzung der niedrigsiedenden Komponenten und somit zu einem Zerspritzen der Probe im Graphitrohr. Zu niedrige Trocknungstemperatur bewirkt die gleichen Probleme während der thermischen Vorbehandlungsphase.

Folgende Parameter sollten bei der Aufstellung des Trocknungsprogramms optimiert werden :

- a) Die Trocknungszeit (Sie hängt von Probenvolumen und Temperaturbereich ab.)
- b) Die erforderliche Endtemperatur.
- c) Die Anwendung zusätzlicher Trocknungszeit bei der maximalen Trocknungstemperatur.

Aufgrund von Variationen und typischen Zusammensetzungen der Proben können keine allgemein gültigen Regeln für die Aufstellung des Trocknungsprogramms gegeben werden.

Grundsätzlich sollte die gewählte Trocknungsendtemperatur während mindestens 20% der gesamten Trocknungszeit verwendet werden, um eine vollständige Entfernung der hochsiedenden Komponenten sicherzustellen.

1.4.5.2 Thermische Vorbehandlung mit gleitender Aufheizung

Die Verwendung einer gleitenden Aufheizung bei der thermischen Vorbehandlung erfolgt aus ähnlichen Gründen wie bei der Trocknung. Die Probe kann eine Reihe von Komponenten enthalten, die sehr unterschiedliche thermische Vorbehandlungstemperaturen benötigen. Wenn zu Beginn eine zu hohe thermische Vorbehandlungstemperatur verwendet wird, können sich die leichtflüchtigen Bestandteile der Probenmatrix so schnell zersetzen, schmelzen oder siedern, daß dies zum Zerspritzen der Probe im Graphitrohr führen kann. Das Ergebnis wäre eine unbefriedigende Reproduzierbarkeit.

Allgemeine Richtlinien für eine Anfangseinstellung können sich an den folgenden Kriterien orientieren:

1. Die Gesamtzeit der thermischen Vorbehandlung (Sie richtet sich nach der Matrixmenge, die entfernt werden soll.)
2. Die Anfangs- und Endtemperatur der thermischen Vorbehandlung.
3. Die Einstellung der gleitenden Aufheizung (Sie kann von chemischen Reaktionen im Graphitrohr abhängen.)

Um eine vollständige thermische Matrixzersetzung zu erreichen, ist eine ausreichend lange isotherme Zeit bei der vorgewählten Endtemperatur von Vorteil. Die maximale thermische Vorbehandlungstemperatur wird von der thermischen Stabilität des analysierten Elements bestimmt.

1.4.5.3 Atomisierung mit gleitender Aufheizung

Die Atomisierung mit gleitender Aufheizung schafft die Möglichkeit, das Element vor der Probenmatrix zu verdampfen, falls das interessierende Element flüchtiger ist als die Matrix.

Bei größerer oder gleicher Flüchtigkeit der Matrix gegenüber dem Element erfolgt mit normaler Aufheizrate eine gleichzeitige Verdampfung von Matrix und Element. Der Einsatz des Untergrundkompensators wird dadurch unbedingt notwendig.

Durch die Atomisierung mit gleitender Aufheizung ist es für den Analytiker manchmal möglich, Unterschiede in der Flüchtigkeit zwischen Matrix und Element nutzbar zu machen und somit eine zufriedenstellende Analyse zu erreichen.

Bei der Einstellung der Atomisierung mit gleitender Aufheizung sollten folgende Punkte beachtet werden:

1. Die Verwendung von Gasstop (Unterbrechung der internen Schutzgasströmung) kann aufgrund der gleichzeitigen Anwesenheit von Element- und Matrixdämpfen das Problem der unspezifischen Absorption bei sehr problematischen Proben vergrößern. Falls möglich, sollte anstelle von Gasstop eine geringe interne Gasströmung (ca. 10-20 ml/min) eingestellt werden.
2. Die optimale Atomisierungstemperatur kann höher oder tiefer sein als für wäßrige Standardlösungen.
3. Die gleitende Aufheizung soll die bestmögliche Auflösung zwischen Element- und Matrixsignal ermöglichen.

Gleitende Atomisierung 400 - 2500 °C

>1.5 E

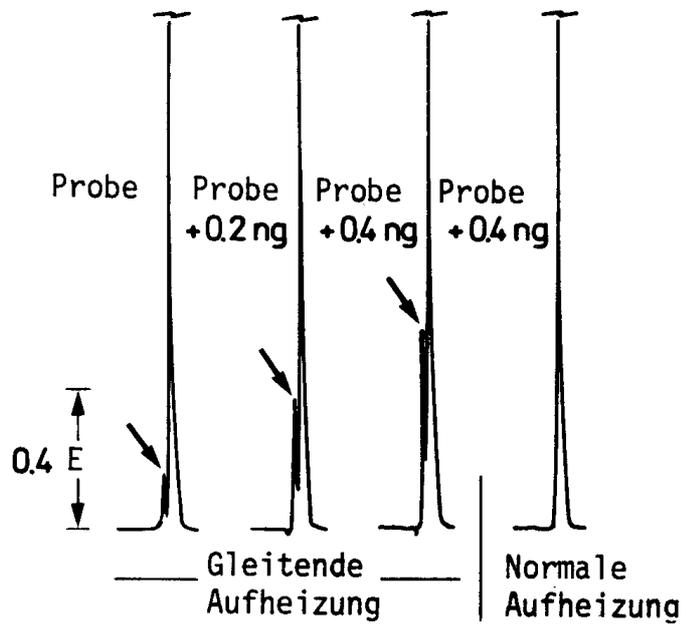


Abbildung 14: Abtrennung der Cadmiumsignale vom Cu-Signal durch gleitende Aufheizung. Cadmium in 2%iger Kupferlösung. Vorbehandlung bei 400°C Atomisieren bei 2500 °C (5s) Aufheizzeit 9s



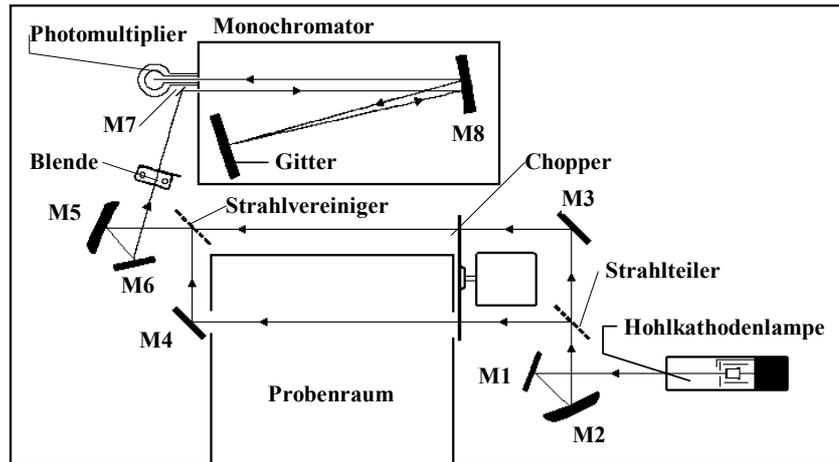
1.5 Technische Daten und Aufbau des Meßplatzes AAS/Graphitrohrtechnik

1.5.1 Technische Daten und Aufbau der AAS 2380

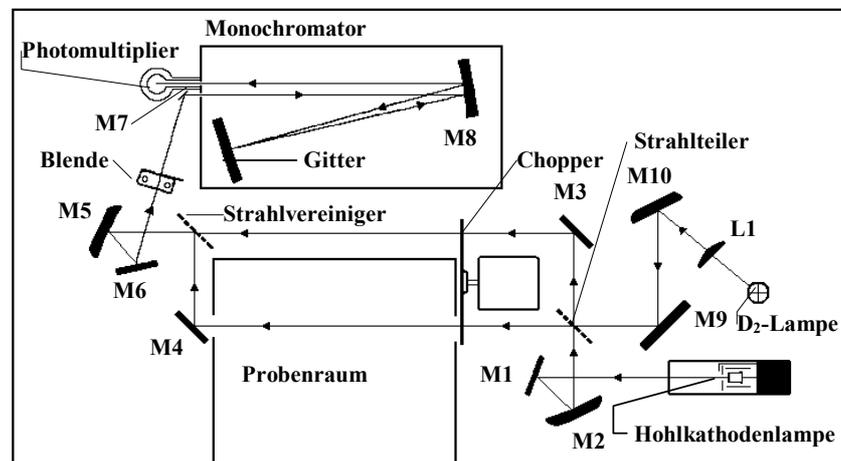
1.5.1.1 Technisch Daten des Atom-Absorptions-Spektralphotometers 2380

Photometer:	Zweistrahl-Spektrophotometer mit Wechsellichtverfahren. "AC"-System (Licht der Primärlichtquelle wird durch einen rotierenden Chopper mechanisch moduliert, während das von der Flamme oder dem Graphitrohr emittierte Licht unmoduliert bleibt). Gasdichte Photometerhaube mit UV-durchlässigen Quarzfenstern. Automatische Verstärkungseinstellung (AGC).
Monochromator:	Gitter-Monochromator in Littrow-Anordnung Reflexionsfläche: 64 x 71 mm mit 1800 Linien/mm Blaze-Wellenlänge: 236 und 597 nm Reziproke Lineardispersion: 1, 6 nm/mm (nominell) Brennweite: 267 mm Wellenlängenbereich: 190 bis 870 nm
Spektrale Spaltbreite:	Manuell einstellbar für 0,2 ; 0,7 und 2 nm.
Wellenlängeneinstellung:	Manuell. Ablesung auf dreistelligem Digitalzählwerk. Feinablesung über Skala in Einheiten von 0,2 nm.
Detektor:	Weitbereichs-Photomultiplier mit UV-durchlässigem Fenster.
Untergrundkompensator:	Lichtquelle: Deuterium - Bogenentladungslampe Arbeitsbereich: UV ($\leq 390\text{nm}$) Arbeitet ebenfalls im Zweistrahlprinzip und mit Wechsellichtverfahren. Automatischer Intensitätsabgleich (AIC) von Primärlichtquelle und Kompensatorlichtquelle.
Lichtquellen:	Hohlkathodenlampen (HKL's) und elektrodenlose Entladungslampen (EDL's) als Primärlichtquellen. Lampenstrom einstellbar bis 70 mA.
Meßwertanzeige:	Mikrocomputergesteuertes digitales LED-Display. Anzeigebereich: 4 Zähldekaden von 0000... 9999 Anzeige des Dezimalpunkts und des Minuszeichens. Anzeigemodus: Linear in Extinktion, Konzentration, rel. Emissionsintensität.
Meßdatenverarbeitung:	Mikrocomputergesteuert. Integrationszeit wählbar von 0,2... 60 s in Schritten von 0,1 s. Integrationsintervalle (fest vorgegeben): 0,1 s. Maximalwertspeicherung zeitabhängiger Signale (Auswertung nach Peak-Höhe). Flächenintegration zeitabhängiger Signale über die vorgewählte Integrationszeit (Auswertung nach Peak-Fläche). Variable Meßwertdehnung mit Dehnungsfaktor 0,01... 100. Automatische Nullstellung (Auto Zero). Automatische Eichkurvenberechnung und -linearisierung aus bis zu 3 Standards. Automatische Korrektur der Eichkurvensteigung mit einem Eichwert (Reslope). Mittelwertbildung aus 2... 99 Einzelmessungen. Automatische Errechnung der Standardabweichung und des Variationskoeffizienten.
Funktionstest:	Automatische Kontrolle aller elektronischen Meßwert- und Funktionsanzeigen durch SET UP und LAMP. Automatischer Funktionstest eines Großteils der Elektronik.
Fehleranzeige:	Durch Error Codes über LED-Display. Meldung der Arbeitsbereichsüberschreitung von Verstärkung, Konzentrationseichung, Extinktion und LED-Anzeige.

Meßwertregistrierung:	Analog über 10-mV-Ausgang beim Anschluß eines Kompensationsschreibers mit Meßbereich 10 mV. Aufzeichnung des Meßwerts kontinuierlich als Funktion der Zeit oder des integrierten Meßwerts als Balkensignal. Digital über Drucker PRS-10, wenn die erforderliche Interface-Leiterplatte samt Anschlußbuchse (wahlweises Zubehör) eingebaut ist.
Netzversorgung:	200... 240 V; 50 Hz
Leistungsaufnahme:	150 W



Optisches Schema der AAS 2380 / Betriebsart (AA)
(Untergrundkompensator nicht zugeschaltet)



Optisches Schema der AAS 2380 / Betriebsart (AA-BG)
(Untergrundkompensator zugeschaltet)

Abbildung 15: Optisches Schema der AAS 2380

1.5.1.2 Optisches System des Atom-Absorptions-Spektrophotometers 2380

Die Anordnung der optischen Bauelemente des Spektrophotometers 2380 kann den schematischen Darstellungen in Abbildung 15 entnommen werden.



Abbildung 15 (oben) zeigt den Weg des Meß- und Referenzstrahls bei der Betriebsart Atomabsorption mit einer HKL oder EDL. Die Lampenstrahlung wird mechanisch/optisch gechoppt und alternierend durch den Probenraum und um diesen herum geleitet. Danach werden Meß- und Referenzstrahl in einen gemeinsamen Strahlengang gelenkt, passieren den Monochromator und gelangen zum Detektor, einem Photomultiplier.

Abbildung 15 (unten) zeigt den Strahlengang bei Betriebsart Atomabsorption mit zugeschaltetem Untergrundkompensator (BGC). Durch das Doppel-Chopper-System bleibt auch beim Arbeiten mit BGC das Zwei-Strahl-Prinzip voll erhalten.

1.5.1.3 Zum Betrieb der AAS 2380 mit zugeschaltetem Untergrundkompensator (BGC)

Der BGC dient zur Kompensation unspezifischer Lichtverluste, welche durch folgende Störfaktoren verursacht werden können:

1. Eigenabsorption der Flamme
2. Absorption durch Lösemittelmoleküle
3. Lichtstreuung durch Feststoffanteile in der Probe
4. Lichtstreuung und Absorption durch Rauchbildung in der Graphitrohrküvette

Der Streulichte effekt ist wellenlängenabhängig (Rayleigh'sches Streulichtgesetz; $S \sim \frac{1}{\lambda^4}$) und macht sich im kurzwelligen Bereich unter 250 nm und bei Gesamtsalzkonzentrationen >5% besonders stark bemerkbar.

Mit dem BGC des Spektrophotometers 2380 lassen sich sowohl untergrundkorrigierte Absorptionsmessungen (Betriebsart AA-BG) als auch die Untergrundabsorption selbst (Betriebsart BG-ONLY) messen.

WICHTIG: Der Deuterium-Untergrundkompensator sollte nur für Meßwellenlängen kleiner als 390 nm eingesetzt werden.

Oberhalb 390 nm emittiert die Deuterium-Lampe nicht mehr.

Der automatische Intensitätsabgleich (AIC) des Geräts übernimmt für die meisten Primärlichtquellen bei Wellenlängen < 350 nm den Abgleich der Strahlungsenergie der BGC-Lichtquelle (D₂-Lampe) zur Strahlungsenergie der Primärlichtquelle.

Bei einigen HKL's mit Wellenlängen ≥ 300 nm kann die Strahlungsenergie der D₂-Lampe geringer als die der Elementlampe sein; dennoch kann ausreichende Untergrundkompensation stattfinden. Der erforderliche Abgleich kann durch geringfügige Reduzierung der HKL-Stromstärke erreicht werden.

Dabei kann als Folge ein gewisser Empfindlichkeitsverlust auftreten.

Ist eine Hohlkathodenlampe in Gebrauch, wechselt die Betriebsart für die Primärlichtquelle automatisch von kontinuierlicher zu pulsierender Strahlungsintensität; dies ermöglicht zu gegebener Zeit die Unterscheidung der Signale von HKL und D₂-Lampe. Weiterhin wird der Spitzenstrom für die HKL auf etwa das 1,5 fache des Wertes eingestellt, der bei kontinuierlicher Betriebsart erforderlich ist; dadurch wird die optimale Leistungsfähigkeit der HKL bei zugeschaltetem Untergrundkompensator gewährleistet.

Der Lampenstrom für die eingesetzte HKL wird automatisch erhöht und dem Pulsbetrieb angepaßt, sobald im AA-BG Bereich gearbeitet wird.

Daher kann beim Betrieb mit BGC ('AA-BG') derselbe Lampenstrom wie bei normaler Absorptionsmessung ('AA') eingestellt werden.

Durch diese speziellen Betriebsarten kann bei zugeschaltetem Untergrundkompensator eine leichte Reduzierung der Empfindlichkeit zu beobachten sein. Dies gilt besonders für die flüchtigeren Elemente wie Pb, Cd, usw.

Falls die Funktionsanzeige BG CORR blinkt, wird dadurch signalisiert; daß durch die AIC die Leistung der D₂-Lampe derart reduziert wurde, daß die D₂-Lampe nur noch instabil brennt. In diesem Fall den Bedienelement des Optischen Abschwächers (Bild 7-4 bzw. 7-5, Pos. 10 bzw. 1) im Lampenraum bis zum Anschlag auf 'IN' schieben. Anschließend etwa eine Minute abwarten, damit die automatische Intensitätsregelung die Leistung der D₂-Lampe auf einen optimalen Wert stellen kann.

Durch den jetzt zugeschalteten optischen Abschwächer erscheint für die AIC die Strahlungsenergie der D₂-Lampe geringer als die der Primärlichtquelle. Um den erforderlichen Abgleich zu erreichen, wird daher die Stromstärke der D₂-Lampe erhöht und daraus resultierend wird eine stabile Betriebsweise der D₂-Lampe erreicht.



WICHTIG: Den optischen Abschwächer nur zuschalten, wenn es unbedingt erforderlich ist; die Leistungsfähigkeit des Systems könnte unnötig verringert und die Lebensdauer der D₂-Lampe verkürzt werden.

Falls die Funktionsanzeige bei zugeschaltetem optischen Abschwächer weiterhin blinkt, wird dadurch signalisiert, daß die Strahlungsenergie der benutzten Elementlampe zu gering ist und daß die simultane Untergrundkompensation nicht durchgeführt werden kann.

1.5.2 Technische Daten und Funktionsweise der HGA-400 (Graphitrohrküvette)

1.5.2.1 Technische Daten der HGA-400

Spannungsversorgung:	200/220/240 V ±10% (intern umschaltbar); 50/60 Hz.
Leistungsaufnahme:	etwa 3,6 kW für eine Rohrtemperatur von 2700 °C an 220V Primärspannung. Sicherung 16 A träge für Normalbetrieb.
Temperaturbereich:	kontinuierlich programmierbar von Raumtemperatur (+ 20 °C) bis zu + 3000 °C.
Zeitbereich:	kontinuierlich programmierbar von 0 bis 999 s für Aufheiz- plus Haltezeit.
Programmflexibilität:	analytische Programme mit bis zu 8 unabhängig programmierbaren Stufen sind anwendbar.
Inertgasversorgung:	Argon oder Stickstoff. Eingangsdruck min. 350kPa (3,5bar).Max. Gasverbrauch 1500ml/min.(Die Strömungsraten des Geräts sind mit Argon geeicht).
Kühlwasserversorgung:	Leitungswasser oder gefiltertes Industrierwasser. Wasserverbrauch max. 2,5 l/min.
Steuerausgänge:	für Basislinienkorrektur und READ-Auslösung am Spektrophotometer, Schreibersteuerung, sowie pneumatisches Schließen der Ofeneinheit. Automatischer Betrieb mit dem Probenautomaten AS-1 bzw. AS-40 (wahlweise).

1.5.2.2 Aufbau und Funktion der Ofeneinheit und der Steuereinheit der HGA-400

Die Ofeneinheit der Graphitrohrküvette ist auf einer Justierhalterung angebracht und wird mit dieser im Probenraum des AA-Spektrophotometers befestigt. Die Halterung erlaubt die horizontale und vertikale Justage der Ofeneinheit im Strahlengang.

Das Graphitrohr wird durch zwei Graphitkontaktzylinder in den Kühlkammern der Ofeneinheit gehalten. Die Enden des Rohres und die Innenflächen der Kontaktzylinder sind sehr genau auf Passung gearbeitet, wodurch guter mechanischer und elektrischer Kontakt gewährleistet ist. Das Graphitrohr ist über die Kontaktzylinder und zwei flexible Kupferhochstromkabel mit dem Programmer elektrisch verbunden.

Während eines Programms kann durch Anlegen eines hohen Stromes bei etwa 10 V das Graphitrohr bis zur Weißglut aufgeheizt werden. Die Temperatur des Graphitrohres kann kontinuierlich bis maximal 3000 °C gewählt werden. Die Temperaturbestimmung erfolgt im "Normalbetrieb" durch eine Effektivwert-Spannungsmessung am Graphitrohr.

Bei Temperaturen oberhalb 2700 °C tritt bei einem normalen Graphitrohr trotz Schutzgasspülung relativ schnell Temperaturschaden auf, so daß diese Temperaturen nicht verwendet werden sollten.

Eine wichtige Einrichtung der HGA-400 ist die temperaturgeregelte "superschnelle" Aufheizrate. Sie erlaubt eine superschnelle Aufheizung des Graphitrohres auf die vorgewählte Atomisierungstemperatur. Die erreichte Atomisierungstemperatur wird durch einen optischen Sensor gemessen und für die Isothermphase der Atomisierung auf normale Spannungsregelung umgeschaltet. Die maximale Aufheizgeschwindigkeit kann für Atomisierungen zwischen 800 und 3000 °C in jeder Programmstufe durch Eingabe von " 0 " " Ramp Time " gewählt werden.

Die Temperatur - Regeleinheit ist links an der Ofeneinheit montiert. Der Meßkopf dieser Einheit enthält eine Siliziumphotodiode, mit welcher über eine Abbildungsoptik die Temperatur der Außenwand des Graphitrohres ermittelt werden kann. Diese optische Temperaturmessung erfolgt durch eine Bohrung im rechten Kontaktzylinder.

Durch einen Umschalter an der Temperatur-Regleinheit können die Meßbereiche 800 - 1000 °C, 1000 - 1500 °C und 1500 - 3000 °C vorgewählt werden. Die Feineinstellung der Atomisierungstemperatur erfolgt durch ein Präzisionspotentiometer und zwei Kontrolllampen.

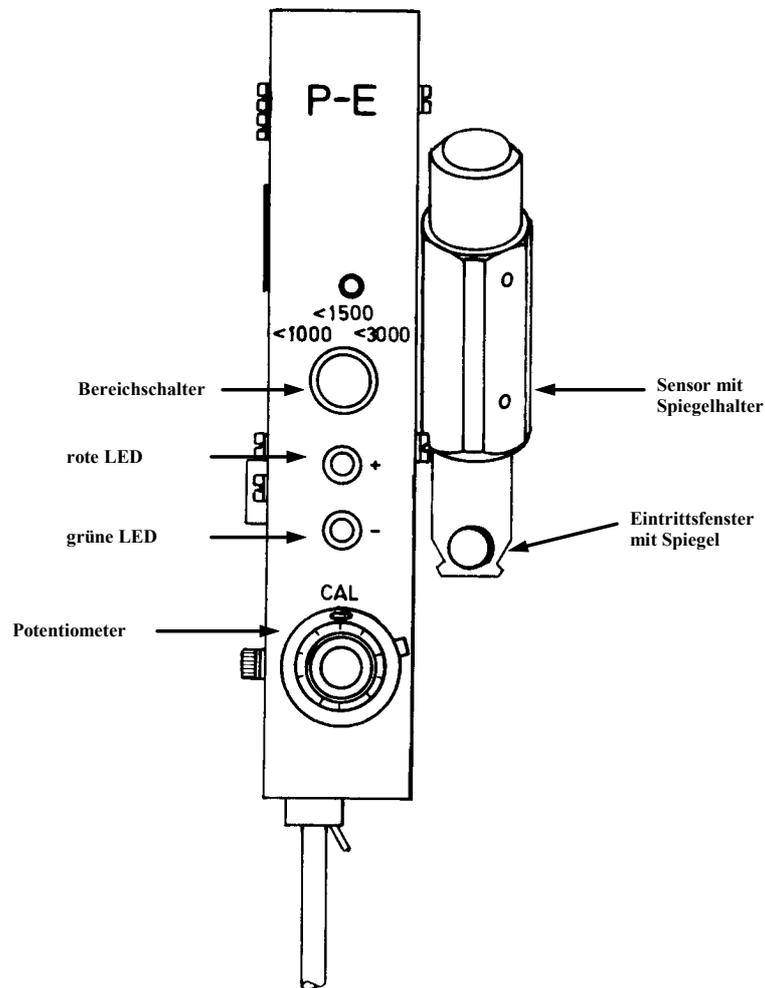


Abbildung 16: Optische Temperaturregeleinheit

Um das Verbrennen des Graphitrohres durch Luftsauerstoff bei höheren Temperaturen zu vermeiden, wird dieses innen und außen von einem Schutzgas (Argon oder Stickstoff) umspült. Bei der Verwendung von Stickstoff bildet sich bei Temperaturen oberhalb 2300 °C Dizyan (CN_2). Da Dizyan ein toxisches Gas ist, ist bei Stickstoffspülung eine kontinuierliche Absaugung des aus der Küvette austretenden Gases erforderlich. Die Strömungsraten des Gerätes sind mit Argon geeicht.

Der Inertgasstrom ist in zwei separate Gasströme aufgeteilt. Einen inneren Spülgasstrom durch das Graphitrohr und einen äußeren Strom, welcher die Außenseite des Rohres schützt. Der interne Spülgasstrom wird von beiden Seiten in das Graphitrohr eingeleitet und verläßt dasselbe durch die Dosieröffnung. Dieser Spülgasstrom sorgt für den raschen Abtransport von Matrixdämpfen und flüchtigen Zersetzungsprodukten während der thermischen Vorbehandlungsphase. Die Strömung ist werkseitig auf 310 ml/min. (2 x 155 ml/min.) eingestellt und strömt nur während des Programmablaufs. Eine reduzierte oder unterbrochene Strömung kann in jeder Programmstufe gewählt werden.

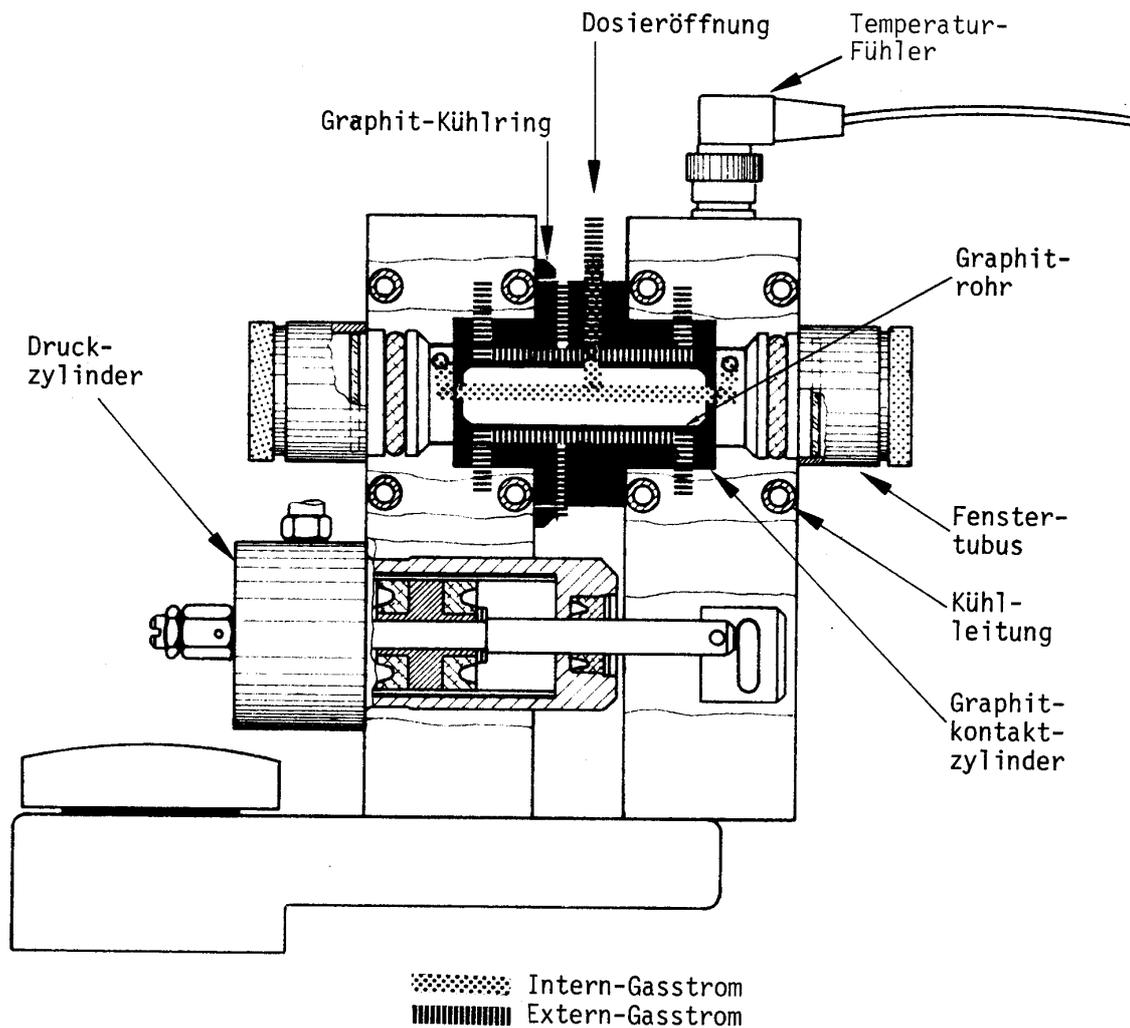


Abbildung 17: Längsschnitt durch die Graphitrohrküvette

Der externe Schutzgasstrom wird durch die Bohrungen in den Kontaktzylindern von beiden Seiten in den Raum zwischen Graphitrohräußenwand und den Kontaktzylindern eingeleitet. Er verläßt die Küvette durch die Bohrungen im rechten Kontaktzylinder und den Spalt zwischen den Kontakten. Der externe Gasfluß erfolgt ständig, wenn der Schalter GAS in der Position ON steht. Die externe Durchflußmenge beträgt total 900 ml/min.

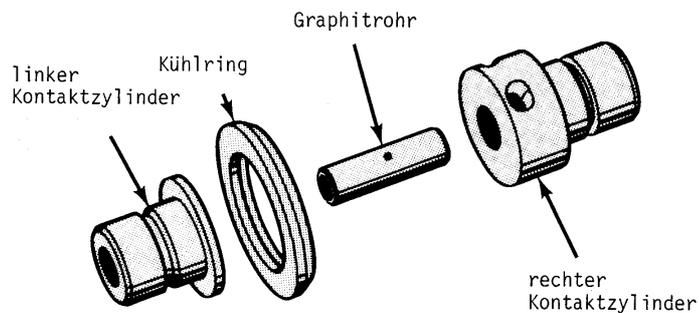


Abbildung 18: Graphitrohr mit Kontaktzylindern



Die beiden Kühlblöcke der Ofeneinheit umschließen die Graphitkontaktzylinder. Durch die in diesen Blöcken integrierten Kühlschlangen strömt während des Betriebes Wasser. Dadurch kühlt sich das Graphitrohr in etwa 20s von Maximaltemperatur auf Raumtemperatur ab. Übersteigt die Temperatur des Kühlblocks 120 °C, schaltet der Programmierer den Heizkreis automatisch ab.

Die Dosierung flüssiger Proben erfolgt mit dem Probenautomaten AS-40. Für die Eingabe sind je eine Bohrung im rechten Kontaktzylinder und im Graphitrohr vorgesehen. Die Graphitrohre der HGA-400 eignen sich für alle flüssigen und gelösten Substanzen. So können außer wäßrigen Lösungen auch Öle und organische Lösungen dosiert werden. Um ein Verlaufen der Proben in Richtung der Rohrenden zu vermeiden, sind die Graphitrohre innen mit Querrillen versehen.

Die Steuereinheit (Programmer) der HGA-400 ist eine programmierbare, mikrocomputer-gesteuerte Versorgungseinheit. Sie bietet Drucktastenbedienung über ein numerisches Tastenfeld und Funktionstasten, digitale Anzeigen der Temperatur und Programmschritte, und Anzeige von falscher Bedienung durch Fehlerzeichen (Error Codes).

Programmiermöglichkeiten:

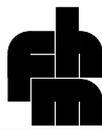
Im Programmer der HGA-400 können Analysenprogramme (Temperatur-Zeit-Programme) mit bis zu 8 Stufen erstellt werden. Nachfolgend sind die wichtigsten Parameter eines Programmschrittes kurz beschrieben:

Temperatur	Maximaltemperatur des Programmschrittes (Isothermphase): Programmierbar von Kühlwassertemperatur (+20°C) bis +3000°C. (Taste TEMP)
Aufheizzeit (Rampe):	Aufheizzeit des Graphitrohrs bis zur vorgewählten Maximaltemperatur des Programmschrittes. Variabel zwischen 0 und 999s. (Taste RAMP)
Haltezeit:	Zeit der Isothermphase. Variabel von 0 bis 999 s. (Taste HOLD)
Recorder:	Zur Ansteuerung der Schreiberregistrierung (Taste REC). Sinnvoll nur während der Atomisierungsphase
Read:	Ansteuerung der READ-Funktion (Start des Meßwertaufnahme des Spektrophotometers). Sinnvoll nur während der Atomisierungsphase. (Taste READ)
Stop flow:	Führt zur Unterbrechung der Inertgasströmung. Sinnvoll nur während der Atomisierungsphase.(Taste STOP FLOW)

1.5.3 Technisch Daten und Aufbau des Automatischen Probengebers AS-40

1.5.3.1 Technische Daten des AS-40

Probenteller:	abnehmbar für schnellen Probenwechsel; Positionen für 40 Probengefäße.
Probengefäßvolumen	ca. 2 ml.
Minimaler Probenbedarf	0,1 ml.
Maximales Probenvolumen	ca. 1 ml.
Reagenzbehältervolumen	ca. 25 ml.
Pipettierbares Probenvolumen	5 ... 99 µl, vorwählbar in Schritten von 1 µl.
Pipettierbares Reagenzvolumen	5 ... 99 µl, vorwählbar in Schritten von 1 µl.
Max. pipettierbares Volumen	125 µl (Probe und Reagenz).
Spülvolumen	1,4 ml (fest eingestellt).
Verschleppung	$< 10^{-7}$ für Cu in wässriger Lösung bezogen auf die zuvor dosierte Konzentration.
Mehrfachbestimmung aus einem Gefäß	1 ... 99mal, vorwählbar.
Programmstart	durch Tastendruck.
Programmstop	automatisch bei beliebiger, vorwählbarer Position des Probentellers oder manuell auf Tastendruck.
Stromversorgung	100 bis 240 V (einstellbar), 50/60 Hz, 80 W.



Abmessungen	Programmer: 390 x 130 x 500 mm (B x H x T). Probentisch: 280 x 200 x 450 mm (B x H x T).
Gewicht	Programmer: ca. 10 kg. Probentisch: ca. 6 kg.

1.5.3.2 Aufbau und Funktionsweise des Probengebers AS-40

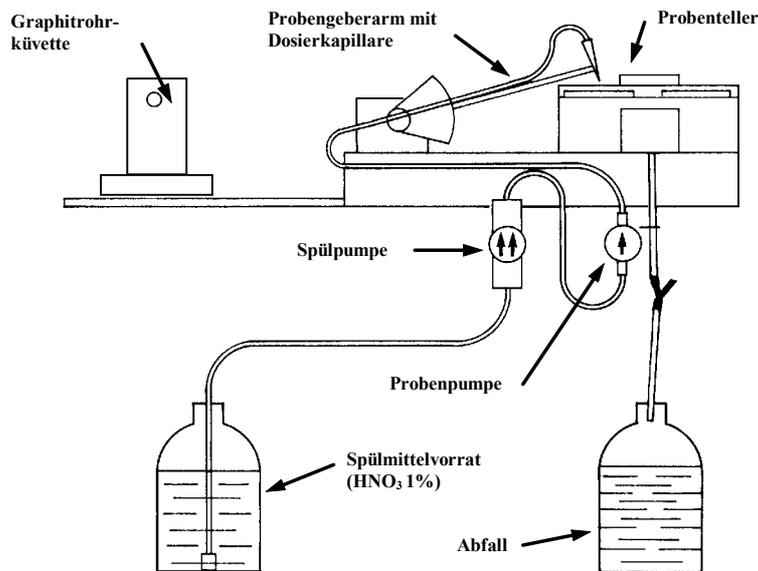


Abbildung 19: Schema des Probengeber AS-40

Der Probenautomat AS-40 besteht aus einem Probentisch und einem Programmer.

Der Probentisch wird von vorn an die Ofeneinheit der Graphitrohrküvette montiert. Er enthält die mechanischen und elektrischen Komponenten, die zum Dosieren und Pipettieren der vorgewählten Proben- und Alternativvolumina sowie zum Spülen des Pipettiersystems erforderlich sind. Die im Probentisch eingebauten, von Schrittmotoren angetriebenen Dosierpumpen garantieren präzise Einhaltung der vorgewählten Volumina.

Mit dem Probentisch werden drei verschiedene Probenteller mit je 40 Positionen für Probenbecher von je 2 ml Volumen geliefert. Jeder dieser Teller trägt einen speziellen Aufdruck zur Verwendung für eine der drei mit dem AS-40 möglichen Arbeitsmethoden. Während der Analysen befindet sich der mit Probenbechern bestückte Probenteller in einer kreisrunden Plastikwanne und ist mit einem klaren Plastikdeckel zugedeckt. Dadurch werden die Proben vor Kontamination geschützt.

Die Probenpumpe und die Spülpumpe sind in horizontaler Lage unter den Probentisch montiert. Das gewünschte Probenvolumen wird am AS-40 Programmer vorgewählt. Die Spülpumpe hat ein fest eingestelltes Fördervolumen von 1,4 ml.

Beide Pumpen sind in Reihe geschaltet und das gesamte Pipettiersystem ist mit Spülflüssigkeit gefüllt. Dadurch hat das System praktisch kein Totvolumen.

Die Probenwanne mit dem Probenteller, dem Überlaufgefäß und dem Reagenzgefäß ist auf einer dreh- und schwenkbaren Platte auf der Basis des Probentisches befestigt, während die Probenarmeinheit fest auf der Probentischbasis montiert ist. Alle Bewegungen des Probentellers und des Pipettierarms werden vom AS-40 Programmer gesteuert.

Der AS-40 Programmer ist mit einer Mikrocomputer-Elektronik ausgestattet. Die Bedienung erfolgt ausschließlich über Drucktasten. Die verschiedenen Betriebsparameter werden an Leuchtziffern angezeigt. Die hier beschriebene Version des Programmers ist für die Verwendung mit einem mikrocomputersteuerten Atom-Absorptions-Spektrometer und einem mikrocomputer-gesteuerten Graphitofensystem vorgesehen.

Der AS-40 Programmer hat die Funktion einer übergeordneten Steuereinheit. Er gibt Befehle sowohl an den HGA-Programmer wie auch an das Spektrometer. So aktiviert der Programmer AS-40 z.B. die Funktionen AUTO ZERO sowie S1, S2 und S3 am Spektrometer und den Programmstart am HGA-Programmer. Der HGA-Programmer wiederum erteilt den



READ - Befehl an das Spektrometer und signalisiert dem AS-40 Programmierer das Ende eines Analysenprogramms. Ein neuer Analysenzyklus kann nicht gestartet werden, bevor nicht das READY - Signal vom HGA Programmierer erteilt wurde.

Der AS-40 Programmierer hat drei Betriebsarten: OPERATING, CHECK und STANDBY.

In der Betriebsart CHECK können die in den Speicher eingegebenen Werte wieder abgerufen und an den Digitalanzeigen geprüft werden. In dieser Betriebsart ist der Programmierer für alle Neueingaben sowie den Programmstart gesperrt.

In der Betriebsart STANDBY sind alle Tasten wirkungslos und die Digitalanzeigen abgeschaltet. Alle im Mikrocomputer gespeicherten Werte bleiben in dieser Betriebsart jedoch erhalten. Zur mechanischen Justage kann der Probenarm in dieser Betriebsart manuell bewegt werden.



1.6 Einschalten und Vorbereiten des Meßplatzes AAS/Graphitrohrtechnik - Durchführung der Analysen

1.6.1 AAS 2380

1.6.1.1 Einschalten

Achtung: Vor jedem Lampenwechsel bzw. vor Ausschalten des Geräts zuerst den Lampenstrom auf Null stellen. Hierdurch werden Lampenschäden durch zu hohe Stromstärken vermieden.

1. Überprüfen ob der Lampenstromregler **LAMP** auf Null gestellt ist (Im Gegenuhrzeigersinn bis zum Anschlag drehen)
2. Überprüfen ob der Regler **GAIN** (Photomultiplierspannung) auf Null gestellt ist (Im Gegenuhrzeigersinn bis zum Anschlag drehen)
3. Netzschalter einschalten
4. Überprüfen ob die benötigte HKL eingesetzt ist (eventuell die Lampe einsetzen und justieren siehe Abschnitt 1122)
5. Schalter **SIGNAL** auf Position **LAMP**
6. Schalter **MODE** auf Position **CONT**
7. Schalter **RECORDER** auf Position **ABS**
8. Schalter **BG CORRECTOR** auf Position **AA** (Nur die Hohlkathodenlampe brennt)
9. Den Lampenstromregler drehen bis der auf der Lampe aufgedruckte Lampenstrom (Cd 4-8mA/Pb 10-12 mA) an der Anzeige **LAMP/ENERGY** angezeigt wird.
10. Schalter **SIGNAL** auf **SETUP**
11. **SLIT** (Spaltbreite) auf 0,2nm **ALT** stellen
12. Die gewünschte Wellenlänge grob mit **COARSE ADJUST** einstellen
13. Den Regler **GAIN** so lange hochregeln bis die Anzeige **GAIN** einen Wert von 50 bis 70 anzeigt.
14. Mit **FINE ADJUST** die Wellenlänge so lange justieren bis die Anzeige **LAMP/ENERGY** ein Maximum erreicht (evt muß die **GAIN** mehrmals zurückreguliert werden (falls die Anzeige über 99 hinausgeht))
15. Regler **GAIN** auf Null drehen
16. **SLIT** auf 0,7nm **ALT** stellen
17. Den Regler **GAIN** so lange hochregeln bis die Anzeige **GAIN** einen Wert von 50 bis 70 anzeigt.
18. Schalter **SIGNAL** auf Position **ABS**
19. Schalter **BG CORRECTOR** auf Position **AA-BG** (Beide Lampen brennen die Energie der HKL wird angezeigt)
20. **AZ** drücken (Nullpunkt wird eingestellt)
21. Schalter **MODE** auf Position **PK-HT** (die Peakhöhe wird angezeigt)
22. Die Taste **PRNT** drücken (Der Drucker wird eingeschaltet)
23. Einstellen der Registrierzeit auf 10 Sekunden Numerische Eingabe von 10 und anschließend die Taste **t** drücken.

Nach einer Wartezeit von 20-30 Minuten zur thermischen Stabilisierung ist die AAS-2380 betriebsbereit



1.6.1.2 Einbau und Justieren der HKL

1. Drucker ausschalten (falls **LED** neben Taste **PRNT** brennt)
 2. Schalter **SIGNAL** auf **LAMP**
 3. Lampenstrom mit Regler **LAMP** auf 0 stellen
 4. Die Lampe mit Halterung ausbauen (Stecker abziehen und anschließend die Feststellschrauben lösen)
 5. Die neue Lampe einbauen
 6. Den Lampenstromregler drehen bis der auf der Lampe aufgedruckte Lampenstrom (Cd 4-8mA/Pb 10-12 mA) an der Anzeige **LAMP/ENERGY** angezeigt wird.
 7. Den Regler **GAIN** auf 0 drehen
 8. **SLIT** (Spaltbreite) auf 0,2nm **ALT** stellen
 9. Die gewünschte Wellenlänge grob mit **COARSE ADJUST** einstellen
 10. Den Regler **GAIN** so lange hochregeln bis die Anzeige **GAIN** einen Wert von 50 bis 70 anzeigt.
 11. Mit **FINE ADJUST** die Wellenlänge so lange Justieren bis die Anzeige **LAMP/Energie** ein Maximum erreicht (evt muß die **GAIN** mehrmals zurückreguliert werden (falls die Anzeige über 99 hinausgeht))
 12. Die Lampe durch drehen an den Stellschrauben nachjustieren bis die Anzeige **LAMP/Energie** ein Maximum erreicht (evt muß die **GAIN** mehrmals zurückreguliert werden (falls die Anzeige über 99 hinausgeht))
 13. Den Fokus der Lampe durch vorsichtiges herausziehen oder hineindrücken bis die Anzeige **LAMP/ENERGY** ein Maximum erreicht (evt muß die **GAIN** mehrmals zurückreguliert werden (falls die Anzeige über 99 hinausgeht))
 14. Die Punkte 11. -13. 2-3 mal wiederholen bis ein Optimum erreicht ist.
 15. Den Regler **GAIN** auf 0 drehen
 16. **SLIT** (Spaltbreite) auf 0,7nm **ALT** stellen
 17. Den Regler **GAIN** so lange hochregeln bis die Anzeige **GAIN** einen Wert von 50 bis 70 anzeigt.
 18. Schalter **SIGNAL** auf Position **ABS**
 19. Schalter **BG CORRECTOR** auf Position **AA-BG** (Beide Lampen brennen die Energie der HKL wird angezeigt)
 20. **AZ** drücken (Nullpunkt wird eingestellt)
 21. Schalter **MODE** auf Position **PK-HT** (die Peakhöhe wird gemessen)
 22. Die Taste **PRNT** drücken (Der Drucker wird wieder eingeschaltet)
 23. Einstellen der Registrierzeit auf 10 Sekunden Numerische Eingabe von 10 und anschließend die Taste **t** drücken.
- Die AAS ist jetzt wieder betriebsbereit.

1.6.2 HGA 400

1. Umlaufkühler einschalten
2. Argon (Schutzgas) im Gasschrank aufdrehen und einen Druck von 4 - 5 Bar einstellen und alle notwendigen Ventile öffnen. Am Programmgeber den Schalter **GAS** auf **ON** stellen.
3. Netzschalter einschalten
4. Das notwendige Programm einprogrammieren. Zuerst wird eine Zahl eingegeben und anschließend die entsprechende Taste gedrückt. Soll z.B. in Schritt 3 eine Temperatur von 1400°C programmiert werden so gibt man zuerst 1400 ein und drückt anschließend **TEMP**. Die Programme für die Elemente Pb und Cd sind den Analysenparametern im Anhang zu entnehmen.
 - ⇒ Nummer und anschließend Taste **STEP** springt zum entsprechenden Programmschritt
 - ⇒ **TEMP**: Temperatur des Programmschritts
 - ⇒ **RAMP**: Aufheizzeit in der die Endtemperatur erreicht wird



- ⇒ **HOLD**: Haltezeit für die Temperatur
- ⇒ **CLEAR ENTRY**: Löschen von falschen Eingaben/Quittieren von Fehlermeldungen
- ⇒ **CHK**: Aktiviert Kontrollmodus durch drücken der entsprechenden Tasten können die Werte kontrolliert werden.
- ⇒ **STOP FLOW**: Stoppt den Argonfluß im Atomisierungsschritt
- ⇒ **READ**: Aktiviert die Messwerterfassung (im Atomisierungsschritt)
- ⇒ **REC**: Aktiviert die Schreiberaufzeichnung (im Atomisierungsschritt)

5. Kalibrieren des optischen Temperaturreglers

1.6.2.1 Kalibrieren des optischen Temperaturreglers

1. Den ersten Programmschritt folgendermaßen umprogrammieren:
 - ⇒ **TEMP**: = Atomisierungstemperatur
 - ⇒ **RAMP**: =1s
 - ⇒ **HOLD**: =100s
2. Den Bereichsschalter entsprechend der gewählten Temperatur einstellen
3. HGA manuell starten (Drücken der Taste **START/STOP**)
4. 10s warten bis das Graphitrohr seine Temperatur erreicht hat.
5. Das Potentiometer Cal so lange verstellen bis beide LED's (rot und grün) leuchten.
6. Stoppen des Programms durch drücken von **START/STOP**
7. Den ersten Programmschritt wieder auf die ursprünglichen Werte programmieren

1.6.2.2 Graphitrohrwechsel

1. Schalter **GAS** auf **OPEN** stellen
2. Rechten Kuvettenteil nach außen klappen
3. Altes Graphitrohr entfernen
4. Neues Graphitrohr einsetzen und mit dem Zentrierwerkzeug zentrieren. Die flache Seite des Zentrierwerkzeugs muß nach links zeigen.
5. Rechten Kuvettenteil vorsichtig nach innen klappen Zentrierung überprüfen
6. Schalter **GAS** auf **ON** schalten
7. Zentrierwerkzeug vorsichtig herausziehen
8. Graphitrohr wie folgt konditionieren:
 - ⇒ In Schritt 1 folgendes Programm eingeben: **TEMP 2700°C / RAMP 100s / HOLD 1s**
 - ⇒ Überprüfen ob der Umlaufkühler eingeschaltet ist und Schutzgas eingeschaltet sind
 - ⇒ Programm mit der Taste **START/STOP** starten
 - ⇒ nach Ablauf des ersten Schrittes Programm stoppen
 - ⇒ 3 mal mit der Taste **MANUAL TEMP** das Graphitrohr auf 2700°C aufheizen
 - ⇒ Im ersten Programmschritt die ursprünglichen Werte programmieren (Trocknungsschritt)
9. Justage des Dosierarms des Probengebers wie weiter unten beschrieben überprüfen

1.6.3 AS-40 und Schreiber

Achtung: Schwenkarm nur im ausgeschalteten Zustand oder im Standby-Betrieb bewegen.



1. Überprüfen, ob genügend Spülflüssigkeit (1%-ige Salpetersäure) im Vorratsgefäß ist und der Abfallbehälter voll ist.
2. Gerät (Programmgeber) einschalten. Es läuft jetzt eine Einschalt routine ab. Das Gerät spült die Dosierkapillare 5 mal mit 1,4 ml Spüllösung und zählt dabei von -4 bis 0 rückwärts
3. Den Probenteller wie folgt bestücken:
 - ⇒ In Position **AZ** die Nulllösung mit reinem deionisiertem Wasser
 - ⇒ In Position 1-3 die Standardlösungen 1-3
 - ⇒ In Position 4 und 5 die Blindprobe und den Kontrollstandard (aus der Mikrowelle)
 - ⇒ In den folgenden 4 Positionen die Proben

(Um Kontaminationen vorzubeugen die Behälter mit je 1ml der entsprechenden Lösung 3x Vorspülen. Die Behälter werden vorteilhaft mit einer 1ml Eppendorfpipette gespült und befüllt:)
4. Den Reagenzbehälter mit Matrixmodifier füllen. (Um Kontaminationen vorzubeugen, den Behälter mit wenig Lösung 3mal Vorspülen.)
5. Auf folgende Weise **vorsichtig** überprüfen, ob die Dosierkapillare das Graphitrohr trifft.
 - ⇒ Gerät mit der Taste **STANDBY** in den Standby-Betrieb schalten. (Die Kapillare taucht nicht in die Spülposition ein und die Anzeigen des Programmgebers sind erloschen)
 - ⇒ Am linken Fenster der AAS in den Filterhalter einen weißen Karton einstecken
 - ⇒ Durch **vorsichtiges** Herunterdrücken des Dosierarms die Eintauchtiefe in die Spülposition überprüfen und bei Bedarf mit dem Stellknopf **T** nachregulieren. Die Kapillare sollte bis etwa 1 mm unterhalb des Metallstückes eintauchen.
 - ⇒ Durch vorsichtiges Schwenken des Dosierarms bis etwa 1mm über die Dosieröffnung des Graphitrohrs überprüfen ob die Kapillare die Dosieröffnung trifft. Falls nötig die Arretierschraube **LOCK** lösen und mit den Stellschrauben (X- / Y-) den Probengebertisch entsprechend justieren. Die Arretierschraube wieder anziehen
 - ⇒ Durch **vorsichtiges** Herunterdrücken die Eintauchtiefe der Kapillare in das Graphitrohr überprüfen. Die Spitze der Kapillare sollte sich beim Anschlag etwa 1-2 mm über der Graphitrohroberfläche befinden. Keinesfalls darf die Spitze die gegenüberliegende Wand berühren. (Mit einem Spiegel kann das Innere des Graphitrohrs gegen den hellen Karton eingesehen werden.) Bei Bedarf kann mit der Stellschraube **K** die Eintauchtiefe nachreguliert werden.
 - ⇒ Probelauf um zu testen ob die Kapillare korrekt trifft. Hierzu wird das Programm gestartet und der Dosiervorgang beobachtet. Sollte der Dosierarm nicht treffen oder Flüssigkeit aus der Rohröffnung austreten kann das Programm gestoppt (Taste **START/STOP**) werden. Der Justiervorgang wird wiederholt und der Probengeber mit der Taste **RESET** zurückgesetzt.
6. Den Probengeber durch die Taste **STANDBY** in den Betriebszustand bringen (Der Dosierarm taucht in die Spülposition und die Anzeigen des Programmgebers leuchten.)
7. Folgende Einstellungen vornehmen: (Die Eingaben erfolgen wie bei der HGA-400: Zuerst eine numerische Eingabe und dann drücken der entsprechenden Funktionstaste.)
 - ⇒ Dosiervolumen für den Modifier 20µl; Taste **ALT VOLUME**
 - ⇒ Letzte besetzte Probenposition; Taste **LAST SAMPLE**

Folgende Funktionen werden unter Umständen im Praktikum noch benötigt

- ⇒ **START/STOP** zum Starten und vorzeitigem Abbruch des Analysendurchlaufs
- ⇒ **MANUAL** zum Anfahren einzelner Proben
- ⇒ **RESET** um den Probenautomaten wieder in die Ausgangsposition (**AZ**) zu bringen
- ⇒ **CHECK** zum Überprüfen der Eingaben

1.6.4 Schreiber BD-40 (Kipp und Zohnen)

In der Graphitrohr-AAS sollte - wenn möglich immer - der zeitliche Verlauf des Atomisierungssignals aufgezeichnet werden, da durch die Signalform auf die „Güte“ der Analyse geschlossen werden kann. (siehe Abschnitt: Charakteristik des Atomisierungssignals)

1. Schreiber einschalten (Druckschalter **POWER** betätigen)
2. Schreibnadel einsetzen und auf das Papier aufsetzen
3. Schreibervorschub 1mm/s
4. Meßbereich 5 mV



5. Taste **off** gedrückt/Taste **ext.** gelöst. (der Schreibervorschub wird durch die AAS während der Atomisierung gestartet)

Das System ist jetzt betriebsbereit

1.6.5 Durchführung der Analysen

Die Durchführung der Analyse geschieht nach drücken der Taste **START/STOP** automatisch. Üblicherweise werden die Proben im Praktikum auf die Elemente Blei und Cadmium untersucht, wobei für jedes Element zwei Durchläufe erfolgen um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

1.7 Ausschalten des Systems

1.7.1 AAS 2380

1. Taste **PRNT** lösen (**LED** erlischt)
2. Schalter **BG CORRECTOR** auf **AA** schalten
3. Regler **GAIN** auf Null drehen
4. Schalter **SIGNAL** auf **LAMP** schalten
5. Lampenstrom mit Regler **LAMP** auf 0mA drehen
6. AAS ausschalten

1.7.2 HGA-400, AS-40 und Schreiber

1. Schalter **GAS** auf **OFF** schalten
2. Gasventile zudrehen (Entnahmeventil und Flaschenventil im Gasflaschenschrank) / Reduzierventil im Flaschenschrank entlasten.
3. Umlaufkühler ausschalten
4. HGA-400 ausschalten
5. AS-40 ausschalten
6. Schreiber ausschalten und Schreiberfeder entfernen. Schutzkappe auf Schreiberfeder aufsetzen.



1.8 Anhang: Daten für die Graphitrohrtechnik der Elemente Pb und Cd

1.8.1.1 Bedingungen für Bleibestimmung mit normalem Graphitrohr

Einstellungen AAS 2380

<u>Wellenlänge:</u>	217,0nm
<u>Spalt:</u>	0,7nm
<u>Untergrundkompensator:</u>	D ₂ -Lampe
<u>Lampe:</u>	Pb-HKL betrieben mit 11mA

Einstellungen HGA 400

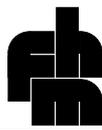
<u>Trocknen:</u>	120°C	RAMP: 10s	HOLD: 30s			
<u>Vorbehandlung:</u>	850°C	RAMP: 10s	HOLD: 30s			
<u>Atomisieren:</u>	1320°C	RAMP: 0s	HOLD: 10s	Gasstop	REC	READ
<u>Ausheizen:</u>	2700°C	RAMP 1s	HOLD: 5s			

Einstellungen AS40

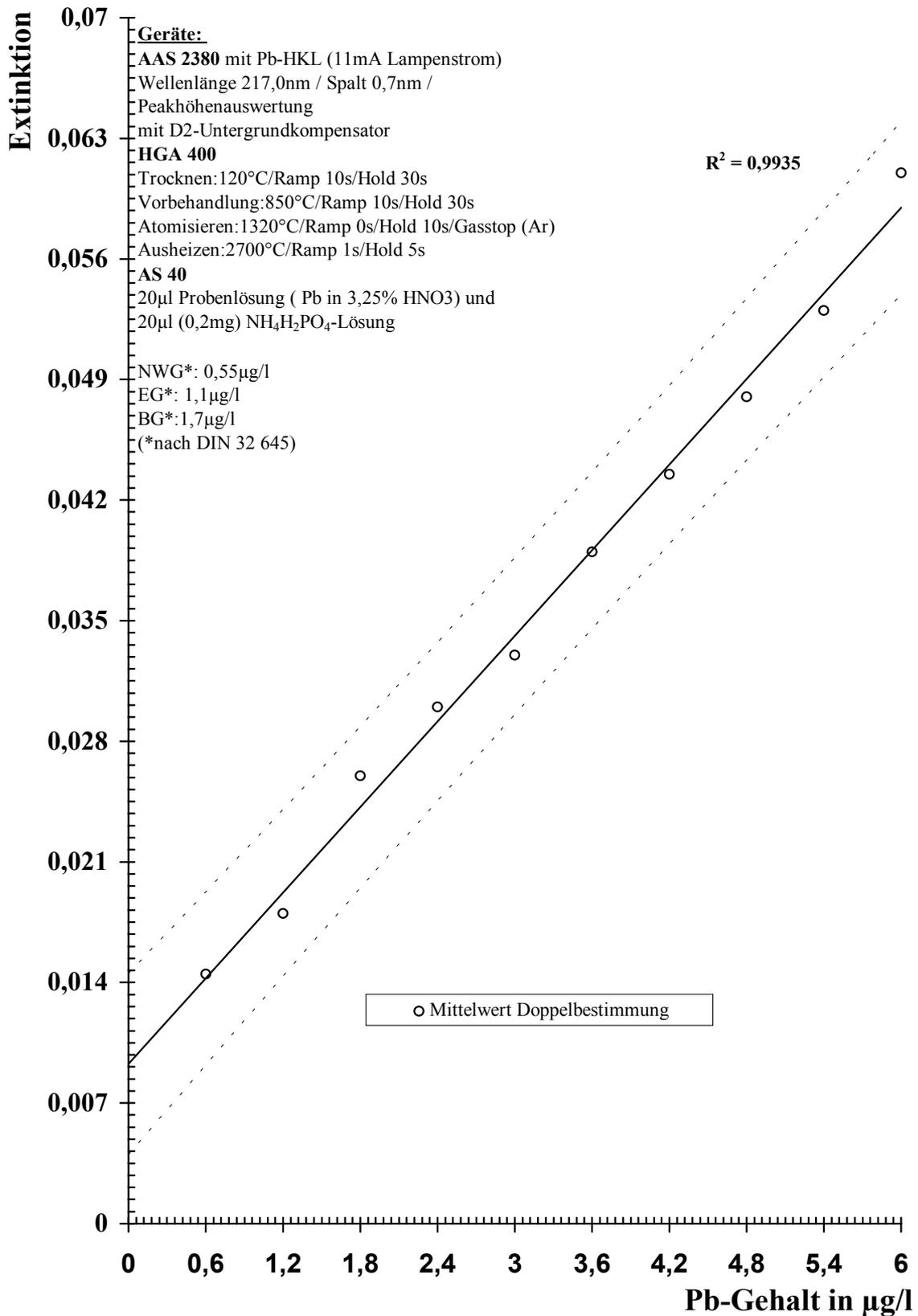
<u>Dosierolumina:</u>	20µl Probenlösung
	20µl Modifierlösung
<u>Modifier:</u>	Ammoniumdihydrogenphosphat 0,2mg (2% ige Lösung)

<u>Nachweisgrenze:*</u>	in Lösung:	0,55µg/l
	für Aufschlüsse (250mg/100ml)	0,2mg/kg
<u>Erfassungsgrenze:*</u>	in Lösung:	1,1µg/l
	für Aufschlüsse (250mg/100ml)	0,4mg/kg
<u>Bestimmungsgrenze:*</u>	in Lösung:	1,7µg/l
	für Aufschlüsse (250mg/100ml)	0,7mg/kg
<u>Linearer Bereich:</u>	Bis	30µg/l

*Diese Werte sind nach DIN 32645 mit reinen Standardlösungen in salpetersaurer Lösung ermittelt worden. Die Werte können nur als Richtwerte gelten da eventuell auftretende Matrixeinflüsse nicht berücksichtigt sind

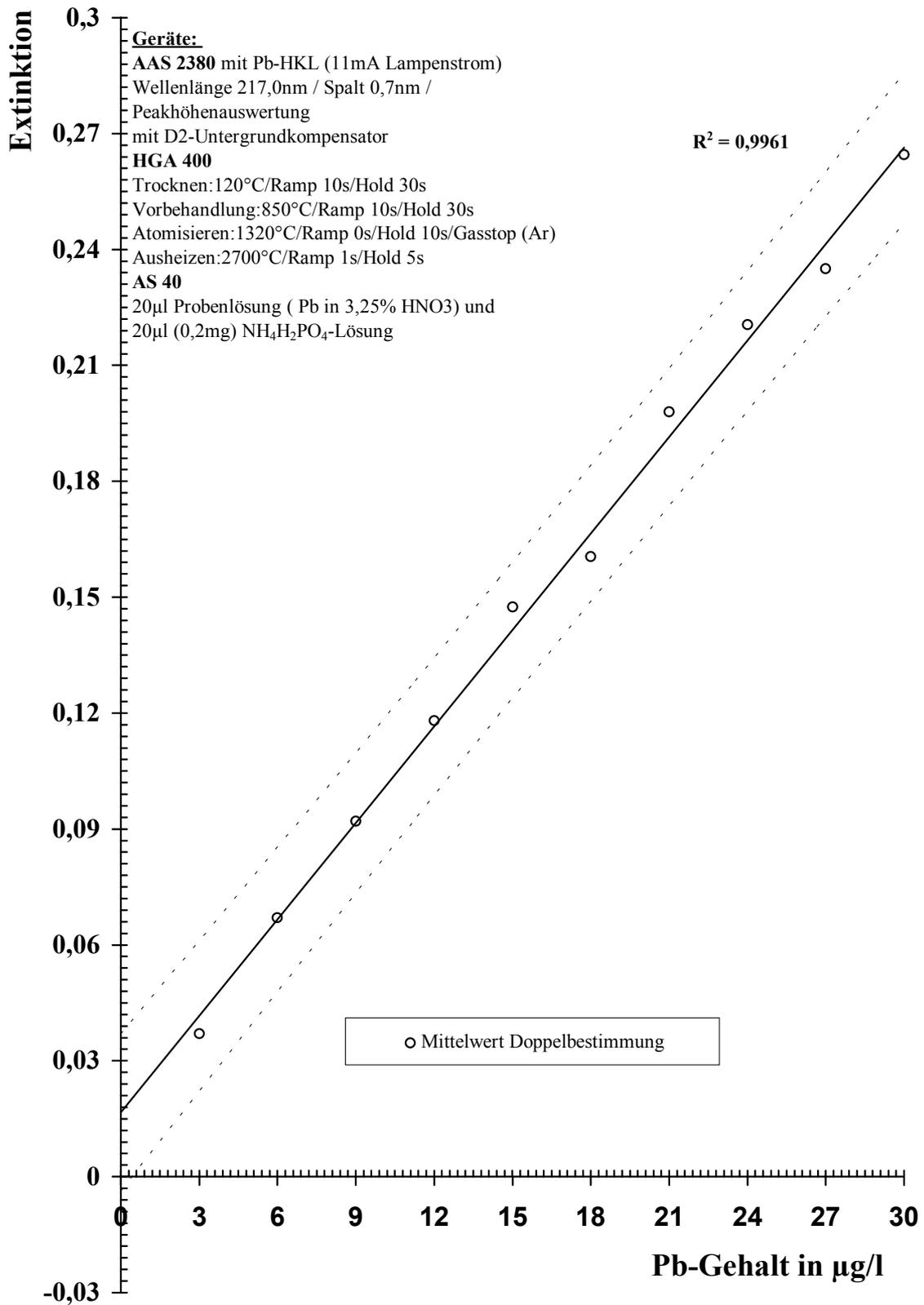


Pb-Bestimmung mit AAS-Graphitrohrtechnik mit normalem Rohr 0,6-6,0 µg/l





Pb-Bestimmung mit AAS-Graphitrohrtechnik mit normalem Rohr 3-30 µg/l





1.8.1.2 Bedingungen für Cadmiumbestimmung mit normalem Graphitrohr

Einstellungen AAS 2380

<u>Wellenlänge:</u>	228,8 nm
<u>Spalt:</u>	0,7nm
<u>Untergrundkompensator:</u>	D ₂ -Lampe
<u>Lampe:</u>	Cd-HKL betrieben mit 6 mA

Einstellungen HGA 400

<u>Trocknen:</u>	120°C	RAMP: 10s	HOLD: 30s			
<u>Vorbehandlung:</u>	800°C	RAMP: 10s	HOLD: 30s			
<u>Atomisieren:</u>	1230°C	RAMP: 0s	HOLD: 10s	Gasstop	REC	READ
<u>Ausheizen:</u>	2700°C	RAMP 1s	HOLD: 5s			

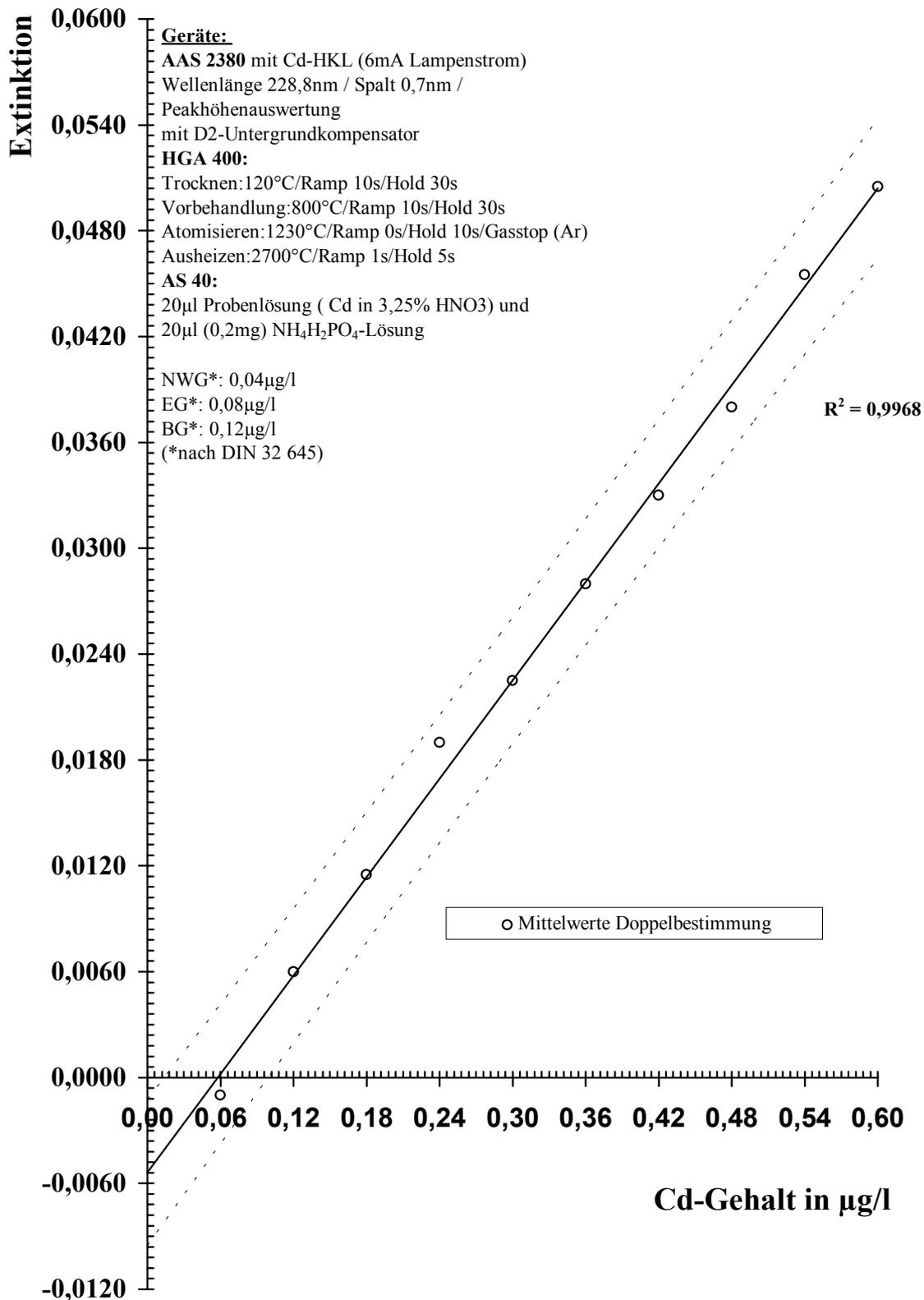
Einstellungen AS40

<u>Dosier volumina:</u>	20µl Probenlösung
	20µl Modifierlösung
<u>Modifier:</u>	Ammoniumdihydrogenphosphat 0,2mg (2% ige Lösung)

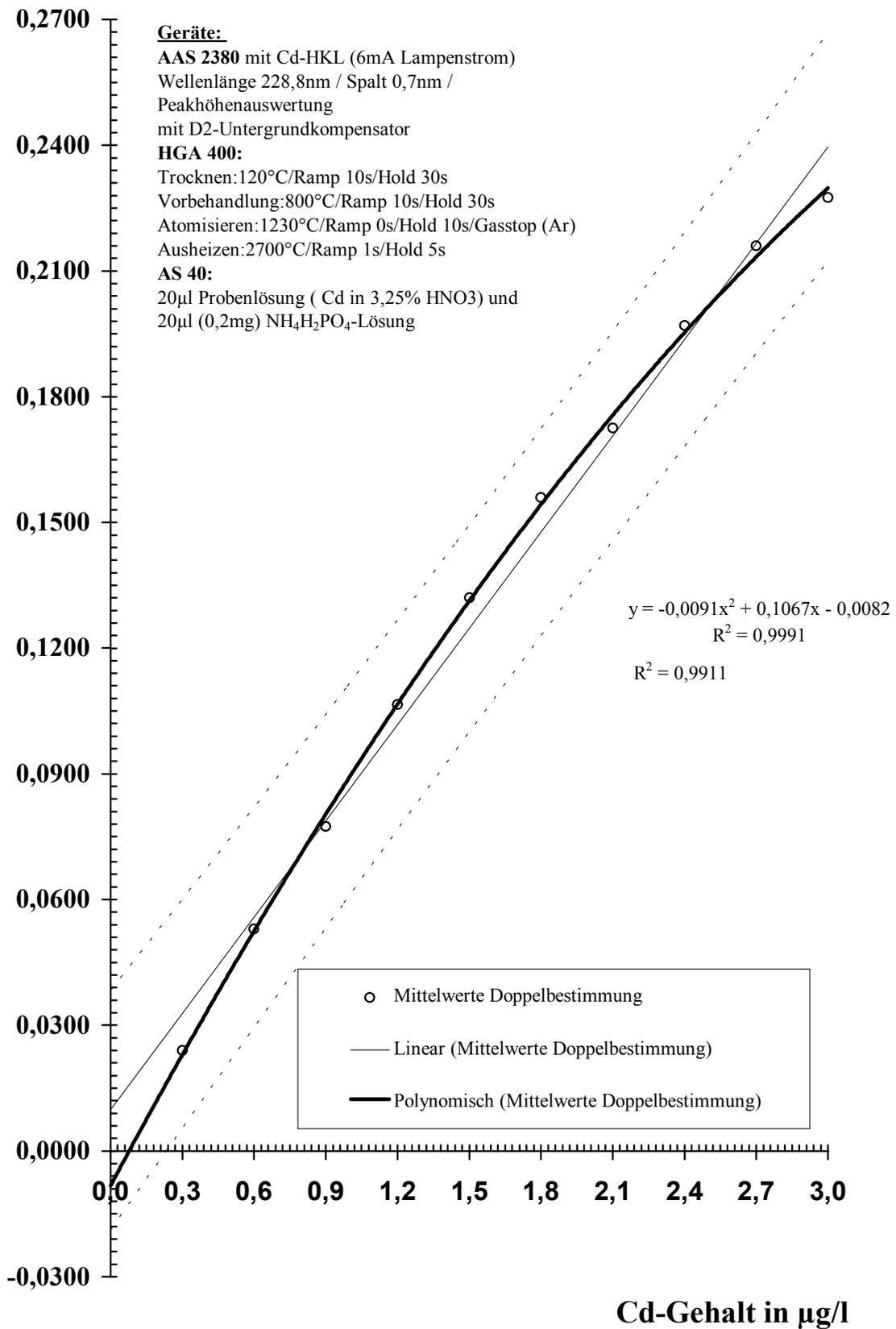
<u>Nachweisgrenze:*</u>	in Lösung:	0,04µg/l
	für Aufschlüsse (250mg/100ml)	0,02mg/kg
<u>Erfassungsgrenze:*</u>	in Lösung:	0,08µg/l
	für Aufschlüsse (250mg/100ml)	0,03mg/kg
<u>Bestimmungsgrenze:*</u>	in Lösung:	0,12µg/l
	für Aufschlüsse (250mg/100ml)	0,05mg/kg
<u>Linearer Bereich:</u>	bis	1µg/l
	Für orientierende Bestimmungen bis	3,0µg/l

*Diese Werte sind nach DIN 32645 mit reinen Standardlösungen in salpetersaurer Lösung ermittelt worden. Die Werte können nur als Richtwerte gelten da eventuell auftretende Matrixeinflüsse nicht berücksichtigt sind

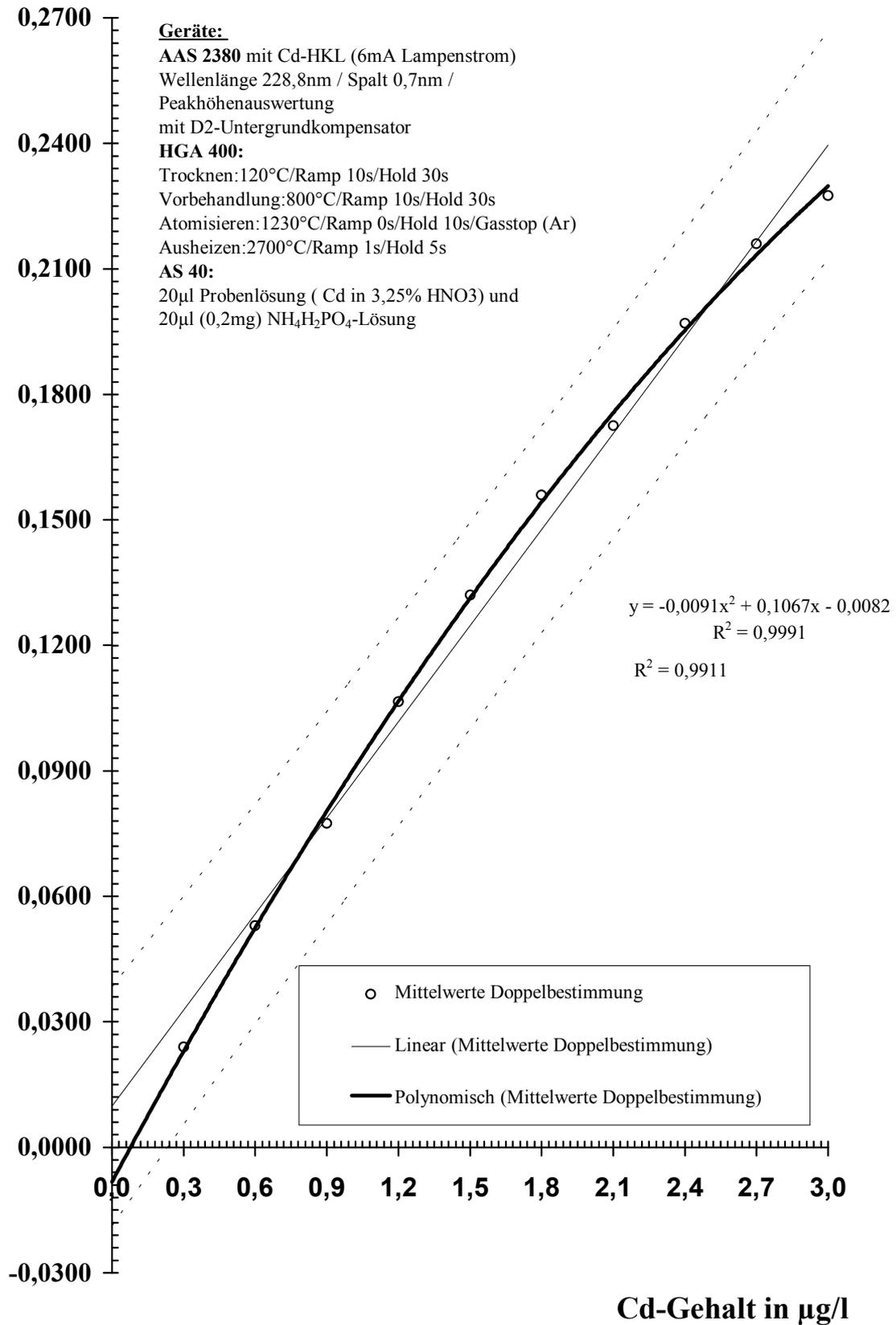
Cd-Bestimmung mit AAS-Graphitrohrtechnik mit normalem Rohr 0,06-0,6µg/l

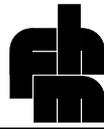


Cd-Bestimmung mit AAS-Graphitrohrtechnik mit normalem Rohr 0,3-3µg/l

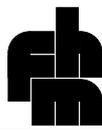


Cd-Bestimmung mit AAS-Graphitrohrtechnik mit normalem Rohr 0,3-3µg/l





**VERSUCH:
QUECKSILBERBESTIMMUNG MITTELS
AAS/KALTDAMPFTECHNIK**

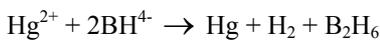


1.9 Quecksilberbestimmung mittels AAS/Kaltdampftechnik

1.9.1 Grundlagen des Verfahrens

Bei der Kaltdampftechnik handelt es sich um eine hochempfindliche AAS-Spezialmethode, mit der Quecksilberspuren quantitativ erfaßt werden können. Bei dieser Methode werden Hg-Verbindungen, die sich in Lösung befinden mit Natriumborhydrid (NaBH_4) zu elementarem Hg reduziert und durch einen Trägergasstrom (Luft oder Argon) in eine Quarzküvette überführt. Der ausgetriebene Hg-Dampf liegt dann schon bei Raumtemperatur in atomarer Form vor und kann atomabsorptions-spektrometrisch bestimmt werden. Eine Besonderheit ist besonders hervorzuheben: Quecksilber ist das einzige Element, welches (bei der Bestimmung mit AAS/Kaltdampftechnik) nicht thermisch atomisiert werden muß.

Das Quecksilber muß in ionogener Form in saurer Lösung vorliegen. (Die Proben werden vor der Bestimmung entsprechend vorbehandelt bzw. aufgeschlossen.) Die Lösung wird dann mit NaBH_4 -Lösung versetzt, wobei die Hg^{2+} -Ionen über eine komplizierte Reaktionsfolge zu elementarem Hg reduziert wird. Der Reduktionsprozeß kann vereinfacht folgendermaßen formuliert werden.



Als alternatives Reduktionsmittel kann SnCl_2 eingesetzt werden.

Da Hg bei Raumtemperatur einen merklichen Dampfdruck besitzt, kann elementares Hg durch einen Trägergasstrom aus der Lösung ausgetrieben werden.

1.9.1.1 Störungen des Verfahrens

1. Da organische Hg-Verbindungen und einige anorganische Quecksilberverbindungen nicht bzw. nicht vollständig reduziert werden, müssen alle Proben vor der Messung oxidativ aufgeschlossen werden und mit Kaliumdichromat stabilisiert werden.
2. Da bei Hg die Gefahr von Austauschreaktionen besonders groß ist, müssen Proben- und Standardlösungen ausreichend sauer sein ($\text{pH} < 1$) und mit Kaliumdichromat stabilisiert werden.
3. Flüchtige organische Stoffe absorbieren im UV-Bereich und täuschen Quecksilber vor. Wassertröpfchen erzeugen ebenfalls eine unspezifische Absorption. Beide Störungen können meistens durch den Einsatz des UV-Untergrundkompensators verhindert werden.
4. Da die Reduktion mit NaBH_4 durch Zinn und seine Verbindungen, gestört wird sind für beide Reduktionsverfahren getrennte Apparaturen zu verwenden.
5. Eine Reihe von Ionen kann die Bestimmung stören und zu Minderbefunden führen. Durch geeignete Maßnahmen können die Störungen jedoch verringert werden. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Störionen.

Tolerierbare Massenkonzentrationen einiger Störionen in mg/l

Störion	Reduktionsmittel: NaBH_4 in 0,5mol/l HCL	Reduktionsmittel: NaBH_4 in 5mol/l HCL + 200mg/l Fe^{3+}	Reduktionsmittel: SnCl_2 in 0,5mol/l HCL
Cu^{2+}	10	10	500
Ni^{2+}	1	500	500
Ag^+	0,1	10	1
I	100	10	0,1
As(V)	0,5	0,5	0,5
Bi(III)	0,05	0,5	0,5
Sb(III)	0,5	0,5	0,5
Se(IV)	0,005	0,05	0,05

1.9.2 Aufbau der Quecksilberapparatur und der AAS 400

1.9.2.1 Bedienelemente der AAS 400

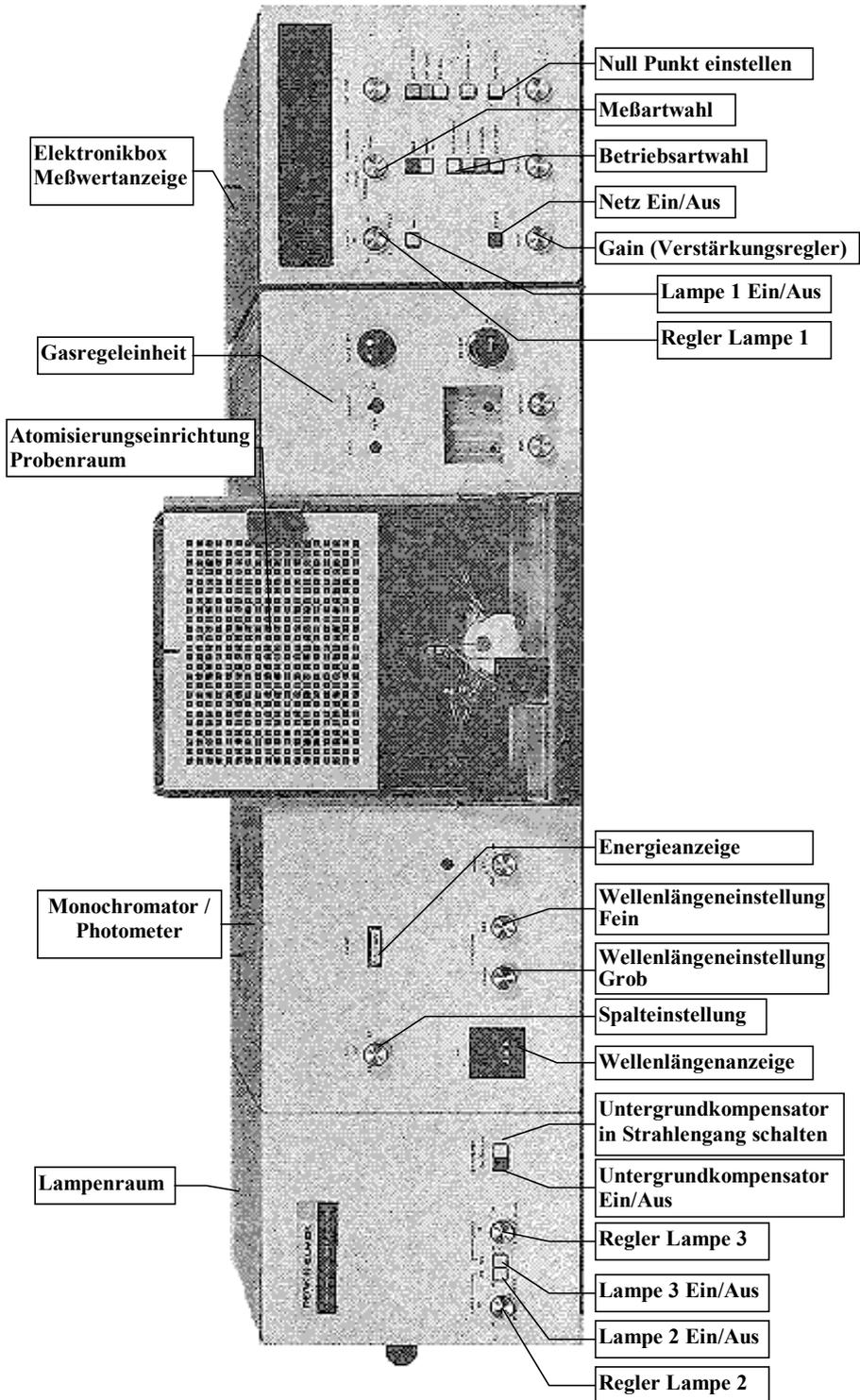
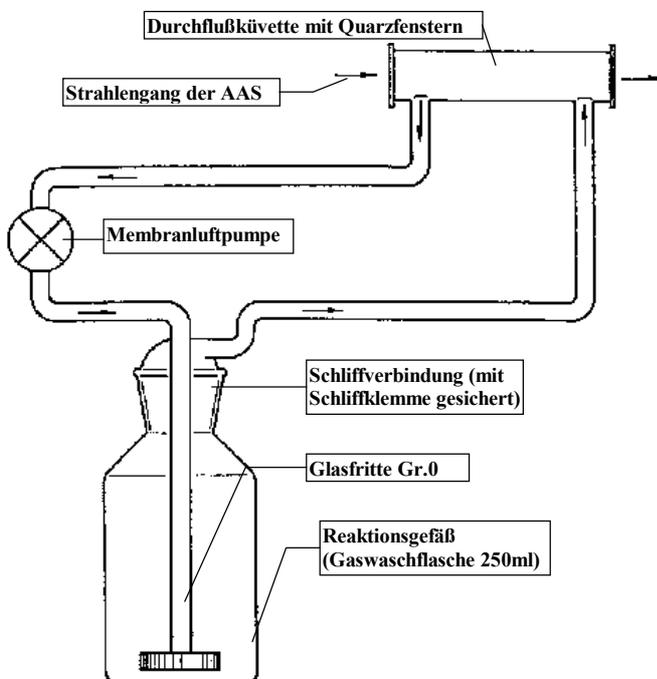


Abb. 20 Bedienelemente der AAS 400

1.9.2.2 Technische Daten der AAS 400

Monochromator:	Czerny-Turner-Anordnung mit einem Gitter 64 x 64 mm, 1800 L/mm. Drei wählbare feste Spaltbreiten, 0,2, 0,7 und 2 nm spektrale Spaltbreite, Wellenlängenbereich 190 nm bis 855 nm, Ablesung digital am linearen Wellenlängenzählwerk.
Detektor:	Photomultiplier EMI 9783 R, leicht auswechselbar gegen verschiedene andere Typen für spezielle Anwendungen.
Meßwertanzeige:	Digitalanzeige mit 4 Leuchtziffern, Komma (verschiebbar) und Vorzeichen. Anzeige umschaltbar in Extinktion, Konzentration und Emissionsintensität von -1999 bis +1999. Linearität besser als 1 % von 0, 1 bis 1,0 E und besser als 0,3 % von 0,35 bis 0,55 E
Meßwertbildung:	„Echte“ Integration über 0,5, 2,0 und 10,0 Sekunden wählbar, Peakhöhen - (Maximalwert-) Speicherung, ansteuerbar von außen durch Graphitrohrküvette. Für Schreiberanschluß wahlweise Zeitkonstanten von 0,5, 2 und 10 s sowie 0, 1 s für die Verarbeitung schneller Signale. Automatische Nullstellung (AUTO ZERO) des integrierten Wertes. Bei Geräten mit Digitalanzeige: Automatische Eichung (AUTO CONC) des integrierten Wertes oder des Maximalwertes auf eine vorgewählte Größe. Zweipunkt-Krümmungskorrektur.
Netzteil für Hohlkathodenlampen:	Stromstabilisierte, gepulste Stromversorgung mit automatischer Stromregelung auf vorgewählten Wert 0... 40 mA.
Zwei-Lampen-Untergrundkompensator:	Zweistrahl -Untergrundkompensator mit Deuteriumlampe für UV/VIS (wahlweise) für UV- und Halogenlampe für VIS-Bereich sowie automatische Verstärkungsregelung.
Stromversorgung:	115/206/220/230 V ± 10 %, 50/60 Hz, 160 VA

1.9.2.3 Geschlossene Hg-Bestimmungsapparatur



Mit nebenstehender Apparatur wird die Hg-Bestimmung durchgeführt. Hierbei wird die Probe vorgelegt und anschließend das Reduktionsmittel zupipettiert. Nach der Reduktionsmittelzugabe wird die Waschflasche schnell verschlossen und mit einer Schlißklemme gesichert.

Geschlossene Hg-Bestimmungsapparatur (Abb. 21)



1.9.3 Durchführung der Analyse

Da die Kaltdampftechnik eine äußerst empfindliche Analysetechnik darstellt, sind alle Geräte und verwendeten Chemikalien mit äußerster Sorgfalt zu handhaben. (Zur Veranschaulichung: Mit der Kaltdampftechnik lassen sich noch 80ng/l bzw. 80ppt nachweisen. Dies entspricht einer Menge von 3mg Quecksilber verteilt in einem großen Tanklastzug mit 36000l Inhalt! Der häufigste Grund für Fehlmessungen ist bei dieser Technik der Einsatz von mit Quecksilber kontaminierten Geräten oder Chemikalien.

1.9.3.1 Linearer Bereich und Grenzen des Verfahrens

Unter Verwendung der im Labor Instrumentelle Analytik verwendeten Apparaturen und Geräte und Reagenzien kann die Kaltdampftechnik in einem Bereich von etwa 20ng Hg bis 900ng Hg (linearer Bereich) angewendet werden.

Aus einer Kalibrierung 10-90 ng Hg wurde nach DIN 32 645 wurden (für die Wahrscheinlichkeit $\beta = 0,05$) folgende Grenzen ermittelt ¹⁾. Siehe Kalibrierkurve im Anhang

1. Nachweisgrenze: 7ng Hg
2. Erfassungsgrenze: 15ng Hg
3. Bestimmungsgrenze 21ng Hg

1.9.3.2 Einschalten des Gerätes

1. Überprüfen ob alle Hohlkathodenlampen ausgeschaltet sind und die Stromregler auf Null stehen.
2. **Hauptschalter (Power)** auf der rechten Seite des Gerätes drücken.
3. Entsprechende Hohlkathodenlampe (**Lamp 2**) und die Untergrundkompensatorlampe (**Compensator/Lamp**) einschalten.
4. Mit dem Potentiometer (**Lamp 2**) einen **Lampenstrom von 6-8mA** entsprechend dem Aufdruck auf der Hohlkathodenlampe einstellen.
5. Mit dem Potentiometer (**Gain**) die Energieanzeige (**Energy**) auf einen Wert von **20-30** einregeln.
6. Mit dem Schalter (**Compensator/Operate**) den Untergrundkompensator zuschalten.
7. Mit dem Potentiometer (**Gain**) die Energieanzeige (**Energy**) bis in den grünen Bereich auf einen Wert von etwa 80 einregeln.
8. Wechseln des Spülwassers in dem Erlenmeyerkolben der Hg-Bestimmungsapparatur
9. Einstecken der Membranpumpe (Die Pumpe läuft während des gesamten Versuchs)
10. Sonstige Einstellungen: Taste **Absorbance** (Gerät mißt in Extinktion) gedrückt; Wahlschalter Messmodus auf Stellung **Peak Height** (In dieser Stellung wird der Maximalwert der Anzeige registriert).
11. Die am Monochromator einzustellende Wellenlänge beträgt 253,65 nm, die Spaltbreite (**Slit**) 0,7 nm.

1) Die hier angegebenen Grenzen wurden mit reinen Standardlösungen ermittelt. In Proben können je nach Matrix etwas andere Grenzwerte gelten.

1.9.3.3 Bereitstellen der nötigen Lösungen

Alle Lösungen werden mit normalem Leitungswasser hergestellt!

Bei der Verwendung von destilliertem Wasser kann es zu einer bisher nicht geklärten Erhöhung der Blindwerte kommen. Als Ursachen kommen Spuren flüchtiger organischer Substanzen in Frage, welche im UV-Bereich bei 253,56nm Licht absorbieren. Es können sich auch im Ionentauscherharz Quecksilberspuren anreichern, die später langsam wieder abgegeben werden und auf diese Weise hohe Blindwerte erzeugen.

Folgende Lösungen werden benötigt

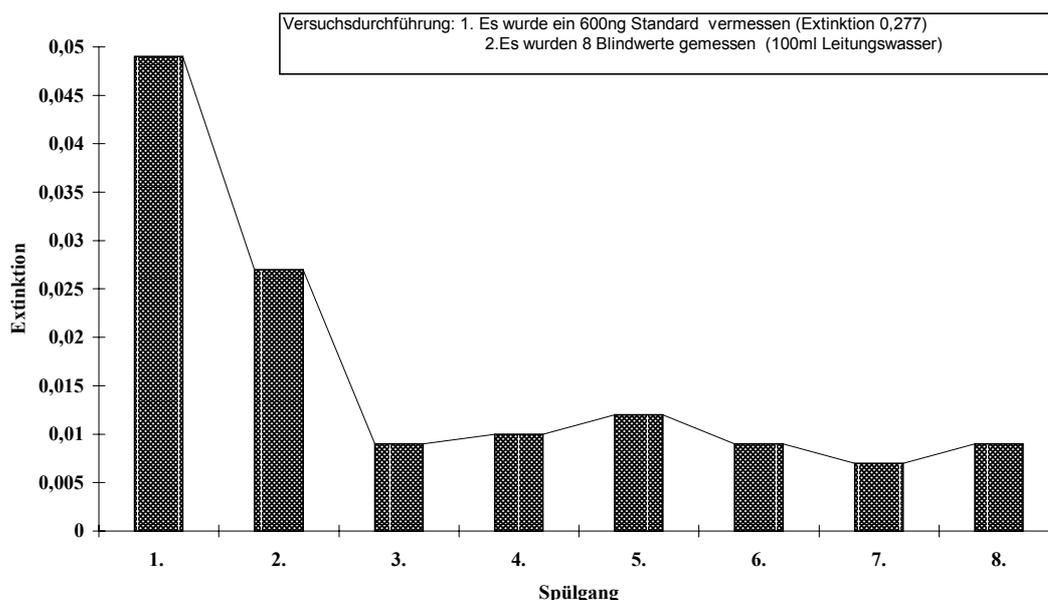
1. 100ml **Natriumborhydridlösung 3%ig in 1%iger Natronlauge**. Da Leitungswasser Ca-Ionen enthält die schwerlösliches Ca-Hydroxid bilden ist die Lösung trübe. Diese Trübung stört die Bestimmung jedoch nicht. Die Lösung ist nur begrenzt (etwa 2-3 Wochen) haltbar
2. Kaliumdichromatlösung 5%ig
3. 100ml **Quecksilberstammlösung mit einem Gehalt von 0,1mg/l**. Der Lösung wird zur Stabilisierung 1ml Salpetersäure 65% und 0,2ml Kaliumdichromatlösung 5% zugesetzt. Die Stammlösung ist mindestens 7 Wochen stabil und sollte einmal pro Semester hergestellt werden (siehe Anhang zur Stabilität von Standardlösungen).
4. Außerdem wird zum Ansäuern der Lösungen 65%ige Salpetersäure benötigt.
5. Ihre in der Mikrowelle aufgeschlossenen Probenlösungen (stabilisiert mit Kaliumdichromat).

1.9.3.4 Durchführung der Messung

1.9.3.4.1 Dekontaminieren des Systems

Wie das Diagramm zeigt, ist die Kaltdampftechnik sehr anfällig für Kontaminationen. Daher ist das System zu Beginn einer Meßreihe sorgfältig zu reinigen. Eine Reinigung ist ebenfalls notwendig, wenn nach stark Hg-haltigen Lösungen (Extinktion über 0,05) solche mit geringeren Gehalten vermessen werden sollen.

Quecksilbersverschleppung in der Waschflasche der Hg-Bestimmungsapparatur





Die Reinigung der Waschflasche und der Hg-Apparatur geschieht folgendermaßen:

1. 0,2ml Kaliumdichromat und 1ml Salpetersäure in die Waschflasche pipettieren und mit Leitungswasser auf etwa 200ml auffüllen.
2. 3-4ml der Reduktionslösung hinzufügen und 1-2 Minuten mit Luft ausblasen. Die Gaswaschflasche nicht verschließen, sondern die Fritte nur in die Lösung eintauchen. (In diesem Schritt werden Spuren von Quecksilberverbindungen zu Quecksilber reduziert und aus der Flasche ausgeblasen.)
3. Den Schritt 1. und 2. wiederholen.
4. Zur Bestimmung des Blindwertes, wie unten in Abschnitt 1.1.3.4.2. "Durchführung einer Einzelmessung" beschrieben, vorgehen. Der Blindwert mit reinem Leitungswasser sollte nach der Reinigung dann $0,009 \pm 0,002$ (Extinktion) betragen..

1.9.3.4.2 Durchführung einer Einzelmessung

1. 1ml Salpetersäure und 0,2ml Kaliumdichromatlösung in die Gaswaschflasche pipettieren
2. Die gewünschte Menge an Proben- oder Standardlösung in die Flasche pipettieren
3. Auffüllen der Flasche bis zur 100ml-Marke mit Leitungswasser
4. Meßwertregistrierung starten (Schalter bzw. Timer auf dem Gerät).
5. Waschflaschen-Aufsatz mit Glasfritte in die Waschflasche stecken aber Glasfritte noch nicht in die Meßlösung eintauchen.
6. 3-4 ml der Reduktionslösung in die Flasche pipettieren und die Schliffverbindung zügig schließen.
Da sich durch die Entwicklung von Wasserstoff im System ein leichter Überdruck aufbaut sollte der Waschflaschen-Aufsatz mit einer Klammer gesichert werden. Ist die gelb - orange Färbung des Dichromats nach einigen Sekunden nicht verschwunden so wurde zu wenig Reduktionslösung zugesetzt.
7. Nach Ablauf von 3 Minuten Meßwertregistrierung stoppen.(Timer stoppt automatisch)
8. Ablesen des Extinktionsmaximums an der Extinktionsanzeige.
Der freigesetzte Hg-Dampf verteilt sich relativ schnell im Meßsystem, so daß zuerst ein relativ schneller Anstieg der Extinktion beobachtet werden kann. Nach einigen Minuten jedoch fällt die Extinktion langsam wieder, da durch die Gummimembran der Pumpe Quecksilber diffundieren kann. Der Maximalwert der Extinktion wird als gültiger Meßwert verwendet.

1.9.3.4.3 Blindwertbestimmung, Funktionsprüfung (Validierung) und Kalibrierung des Geräts

1. Ein Probe die nur Salpetersäure, Kaliumdichromat und Leitungswasser enthält wird wie oben beschrieben vermessen. **Der Blindwert sollte bei der Verwendung von Leitungswasser eine Extinktion von $0,009 \pm 0,002$ aufweisen.**
2. Nun wird der 100ng Standard vermessen. Der **Extinktions-Sollwert für den 100ng - Standard beträgt $0,039 \pm 0,011$.** Weicht der Istwert vom Sollwert ab, so ist das Gerät durch einen Praktikumsbetreuer nachzuzustieren (Durchflußküvette, Wellenlängeneinstellung und Lampe nachjustieren). Außerdem ist die Funktion der Hohlkathodenlampe und der D₂-Lampe zu überprüfen. Nun wird erneut ein 100ng -Standard vermessen.
3. Vermessen des 200ng, 300ng, und 400ng Standards (Sollwerte: $0,081 \pm 0,011$; $0,129 \pm 0,011$; $0,170 \pm 0,011$). Wurden alle Sollwerte erreicht, so funktioniert das Gerät ordnungsgemäß und die Meßwerte der Proben können (ohne Berücksichtigung systematischer Fehler und chemischer Störungen) als zuverlässig betrachtet werden.
4. Reinigen Sie die Waschflasche bevor Sie mit den eigentlichen Messungen beginnen, wie oben (unter Dekontaminieren des Systems) beschrieben.
5. Tragen sie ihre gemessenen Extinktionswerte für die Standards in die Gerätekontrollkarte ein.

Anmerkung: Bei der Quecksilberbestimmung wird nicht wie meistens in der Analytik in Konzentrationseinheiten wie $\mu\text{g/l}$ kalibriert, sondern in absoluten Masseneinheiten (ng). Dies hat den Vorteil, daß die eingesetzten Probenvolumina leichter verändert werden können und die Messungen von Proben mit hohem und niedrigem Quecksilbergehalt problemlos nacheinander durchgeführt werden können (entsprechende Säuberung der Waschflaschen vorausgesetzt). Die erhaltenen Werte können, da das verwendete Probenvolumen bekannt ist, einfach in Konzentrationseinheiten umgerechnet werden.



1.9.3.4.4 Messung der Proben

1. Messung der Blindwertprobe aus Mikrowelle (Einsatzvolumen: 10ml)
2. Messung der Standardprobe aus Mikrowelle (Einsatzvolumen: 10ml)
3. Messung aller Proben mit einem Einsatzvolumen von 10ml.
4. Messung aller Proben deren Gehalte, bei einem Einsatzvolumen von 10ml nahe bzw. unter der Bestimmungsgrenze liegen mit einem Einsatzvolumen von 50ml.

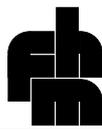
1.9.3.5 Auswertung

Bei der Auswertung sind folgende Aufgaben zu bearbeiten.

- a) Beschreiben Sie das von Ihnen hier angewendete Analysenverfahren
- b) Dokumentieren Sie die von ihnen verwendete Probenvorbereitung, insbesondere alle Abweichungen von der Versuchsvorschrift, evtl. auftretende Schwierigkeiten usw.
- c) Berechnen Sie die Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze und Bestimmungsgrenze (in mg/kg) des Verfahrens unter Berücksichtigung ihrer Einwaage (Hier kann ein Durchschnittswert verwendet werden, z.B. 250mg) und ihrer verwendeten Einsatzvolumina. Zur Berechnung werden die oben aufgeführten Werte verwendet.
- d) Berechnen Sie die Meßunsicherheit aus Ihren Kalibrierdaten.
- e) Berechnen Sie die Quecksilbergehalte Ihrer Proben.

Literatur:

- Din 32 645
- Bedienungsanleitung AAS400 von Perkin-Elmer
- Bedienungsanleitung MHS-10 von Perkin-Elmer



Anhang AAS-Kaltdampftechnik

Hg-Bestimmung mit Kaltdampftechnik Standard 90-900ng

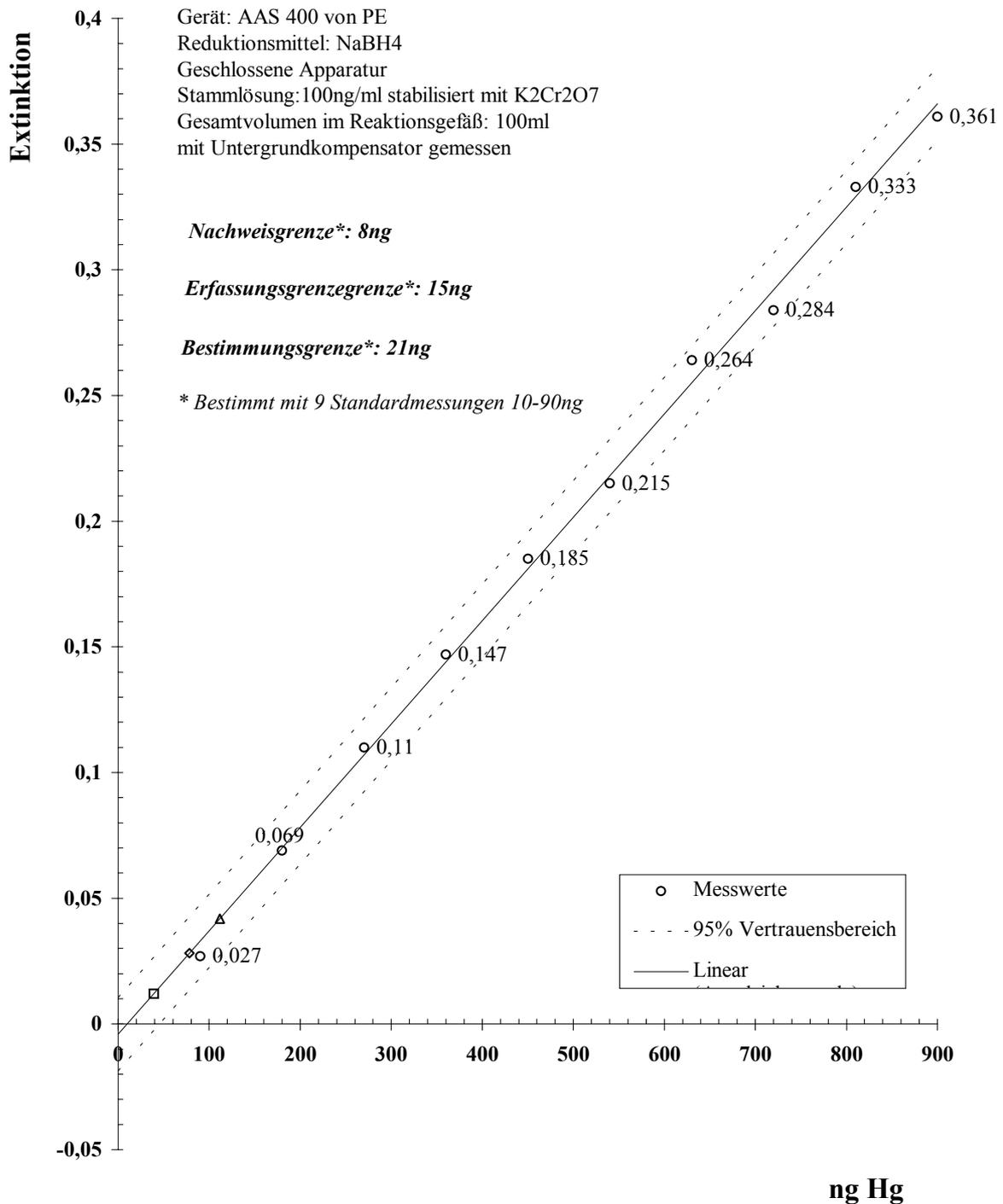


Diagramm 1: Kalibrierung 90-900ng Hg

Hg-Bestimmung mit Kalddampftechnik Standard 10-90ng

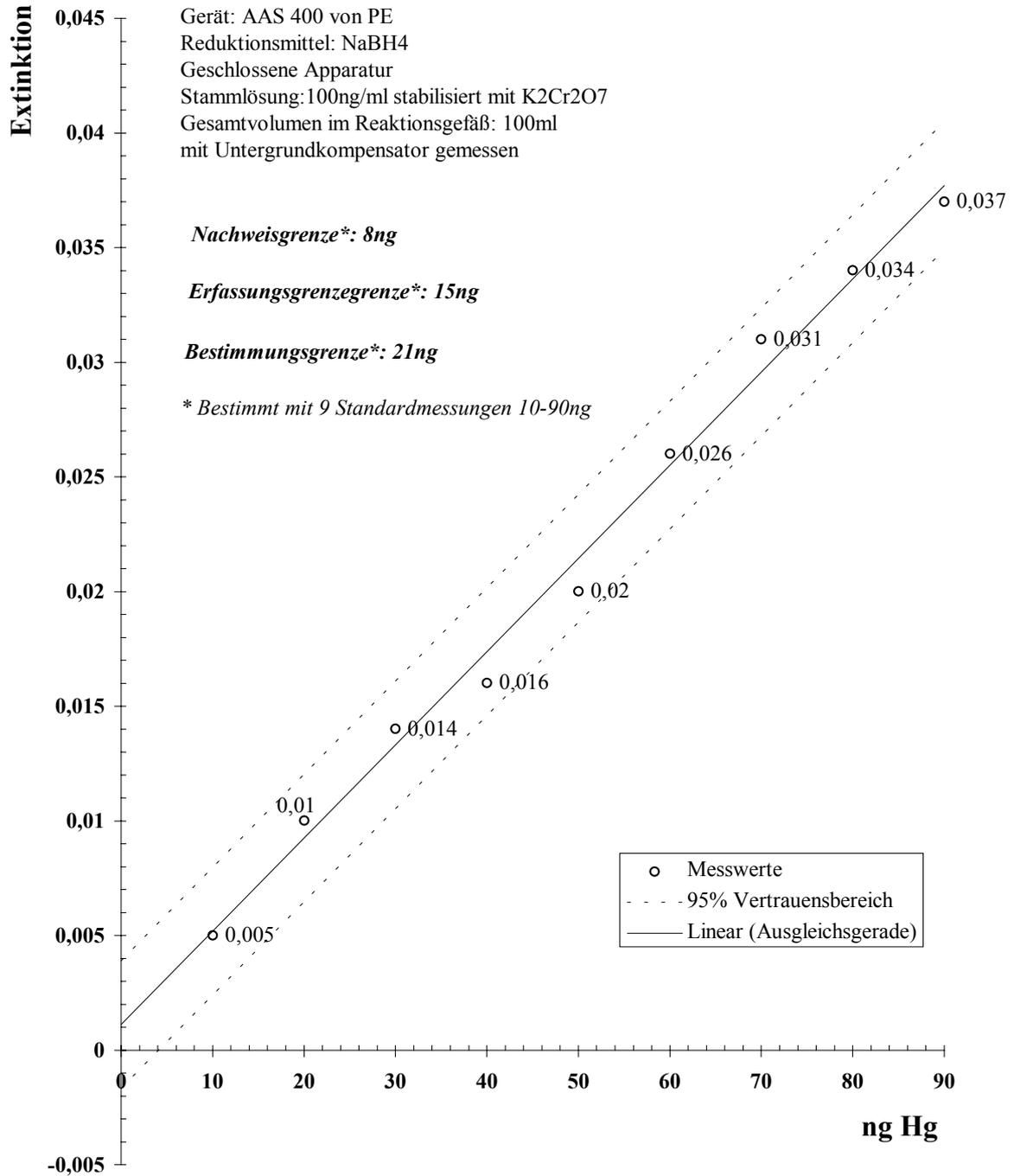


Diagramm 2: Kalibrierung 10-90ng

Lagerbeständigkeit von Hg-Standardlösungen

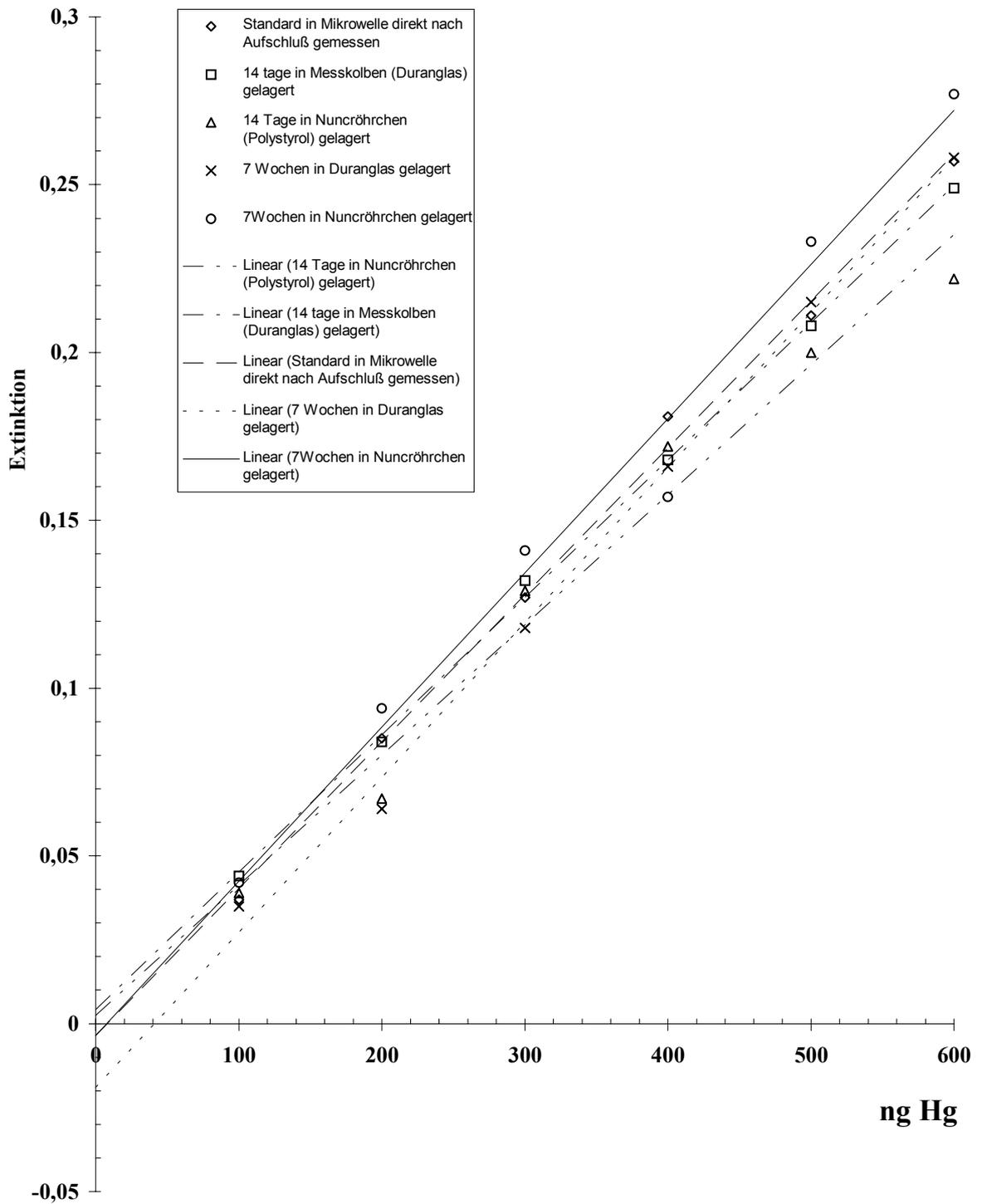


Diagramm 3: Zur Lagerbeständigkeit von Hg-Standardlösungen

Hg-Bestimmung (Kaltdampftechnik) Wiederfindungsrate für reinen Standard

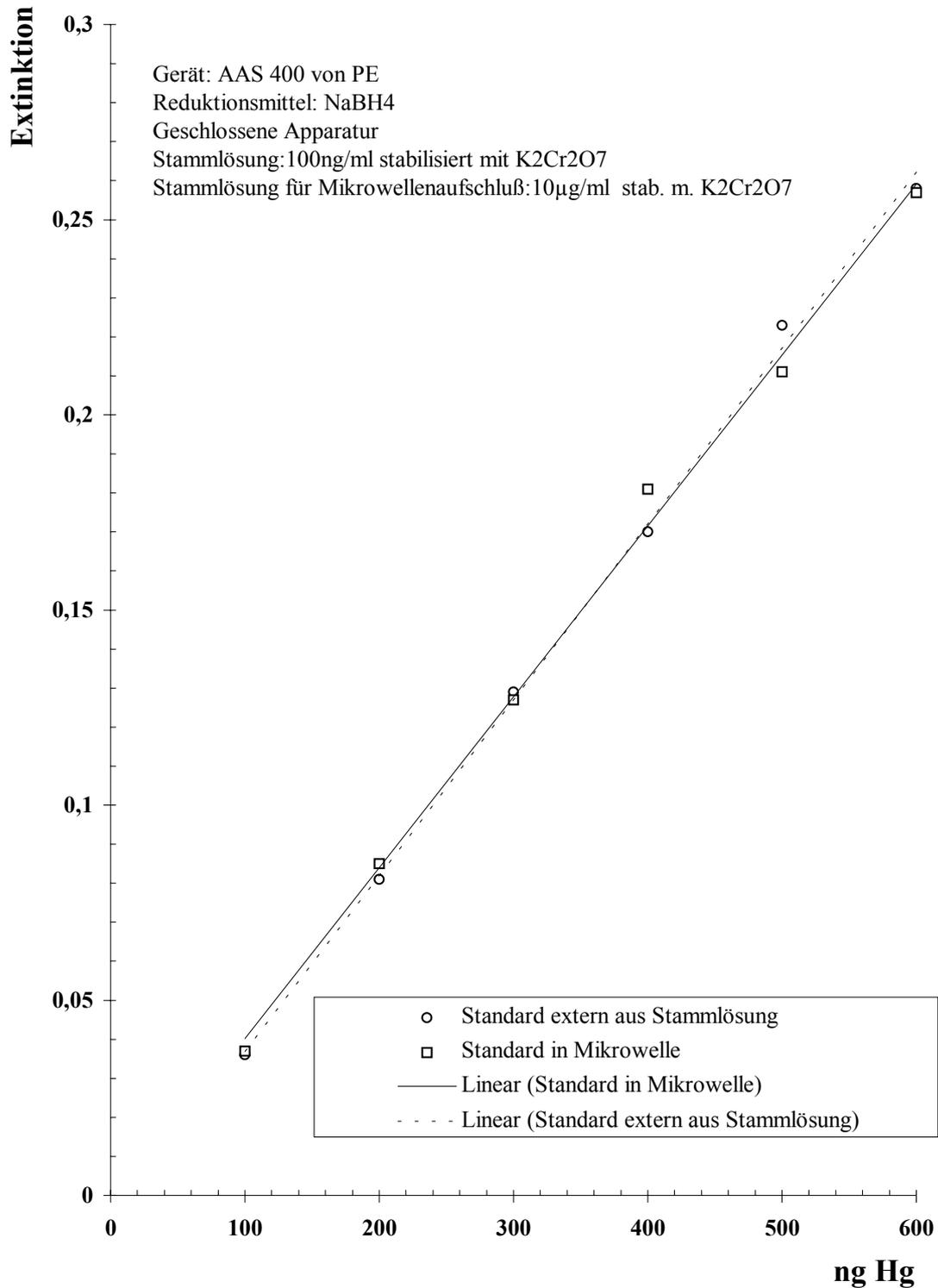


Diagramm 4: Zur Wiederfindungsrate der Quecksilberbestimmung