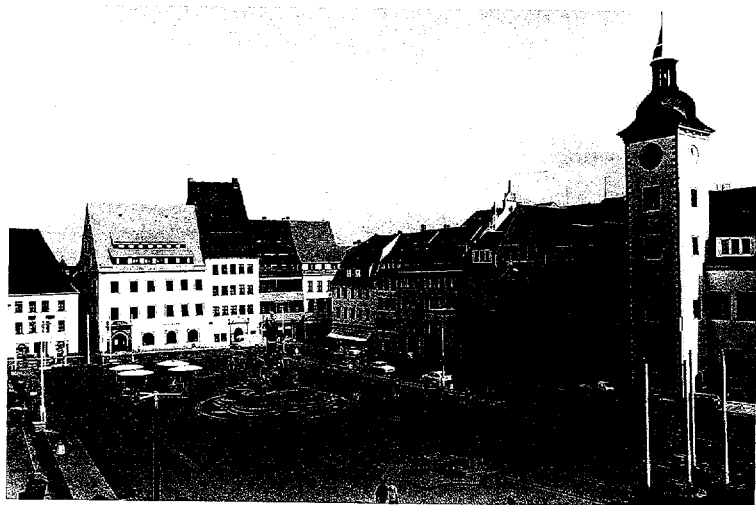


Programm  
Kurzfassungen  
der Vorträge und Poster

# CANAS '01

Colloquium  
Analytische  
Atomspektroskopie

Freiberg/Sachsen  
11. – 15. März 2001



## **DISCLAIMER**

**Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.**

**jena**

analytical solutions

# DAS VARIABLE FELD KEINE CHANCE FÜR DEN UNTERGRUND



Die einzigartige Kombination  
von quergeheiztem Ofenkonzept  
und einer neuen Zeeman-Generation  
garantiert Höchst-  
leistungen in der  
Spurenanalytik



## AAS ZEEnit® 60

Ein variables Feld für beste Nachweisgrenzen  
Systemorientiertes Design für minimalen Platzbedarf  
Vollautomatisierte Spurenanalytik für flüssige und feste Proben  
Modernste Messwertverarbeitung  
Fast Furnace Concept für kürzeste Analysezeiten  
Bessere Richtigkeit durch Intelligente Verdünnung

**Analytik Jena AG**

Konrad-Zuse-Str.1 • 07745 JENA • Tel.: (03641) 201-0 • Fax: 201-160 • E-Mail: [info@analytik-jena.de](mailto:info@analytik-jena.de) • Internet: <http://www.analytik-jena.de>



**aus einer Hand**

## **ICP-OES**

**IRIS Intrepid** – jetzt mit einzigartiger TEVA™ Software

**Atomscan Advantage** – schnelles, kompaktes Sequenzspektrometer mit Multiquant

---

## **AAS**

**Solaar M-Series** – Flammen- und Graphitrohr-AAS in einem System ohne Umbau wählbar

**Solaar M6** – Flammen-AAS und bewährte QZ-Technologie in einem Gerät

**ID 90** – erhöhte Produktivität in der Flammen-AAS durch „Inline-Dilution“

---

## **ICP-MS**

**PQ ExCell** – bestes Signal-Rausch-Verhältnis in der Quadrupol-ICP-MS durch Infinity-Linsensystem und Collision Cell Technologie

**VG MicroProbe II** – die vierte Generation der Laser-Ablation

**VG AXIOM plus** – das einzigartige doppelfokussierende ICP-MS mit Multikollektor-Option und Collision Cell Technologie

---

# **Thermo Elemental**

A Thermo Electron business

Senefelderstr. 162 · D-63069 Offenbach am Main · [info@thermoelemental.de](mailto:info@thermoelemental.de)  
Telefon 0 69/9 84 08-160 · Telefax 0 69/9 84 08-111 · [www.thermoelemental.de](http://www.thermoelemental.de)

# Neu Vista MPX Simultane ICP-OES.

H As Be B Ca Cd Co Cr

Na Ni V Zn

Al As Ba Be

Fe Ni V Zn Cu Fe Mg Mn

G A C Cr Ca Cd Ba Bo

Analytisches Zubehör

Fluoreszenz

UV-Vis

HPLC

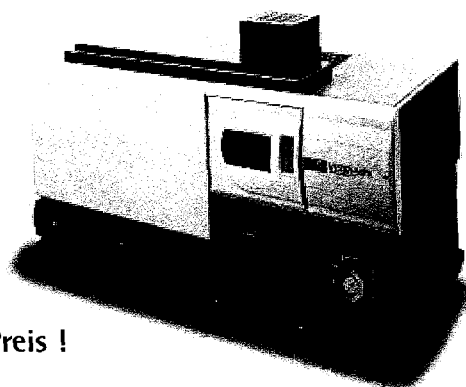
NMR

ICP

AAS

MS

GC



## Produktivität – zu einem erschwinglichen Preis !

Varian's neue schnelle UND erschwingliche  
simultane ICP-OES bietet Ihnen :

- Echte simultane Analyse aller Elemente Ihrer Proben vom  $\mu\text{g/L}$  bis in den %-Bereich
- Abdeckung des gesamten Wellenlängenbereichs und damit Flexibilität bei der Linienauswahl zur Vermeidung spektraler Interferenzen
- Überdurchschnittliche Plasmaleistung durch einzigartigen, luftgekühlten 40-MHz Generator
- Die ICP Expert Software ist anwenderfreundlich, leicht zu bedienen und von bestechender Funktionalität

Haben wir Ihr Interesse geweckt ? Dann kontaktieren Sie  
uns noch heute oder besuchen Sie unsere Internetseite.



# VARIAN

[www.varianinc.com](http://www.varianinc.com) [www.varian-deutschland.de](http://www.varian-deutschland.de)

Deutschland 06151/7030 Schweiz 061 295 8000 Österreich 01 695 5450



**KLEIN sind**

- Platzbedarf
- Betriebskosten
- Installationsanforderungen
- Aufwand bei Inbetriebnahme und Kalibrierung
- Schulungsbedarf

**RIESIG sind die analytischen Leistungsmerkmale:**

- alle Elemente von Beryllium bis Uran
- Flüssigkeiten, Pulver und Feststoffe
- Konzentrationen von sub ppm bis 100%
- vorkalibriert für die standardlose Analyse

**Karlsruhe:**

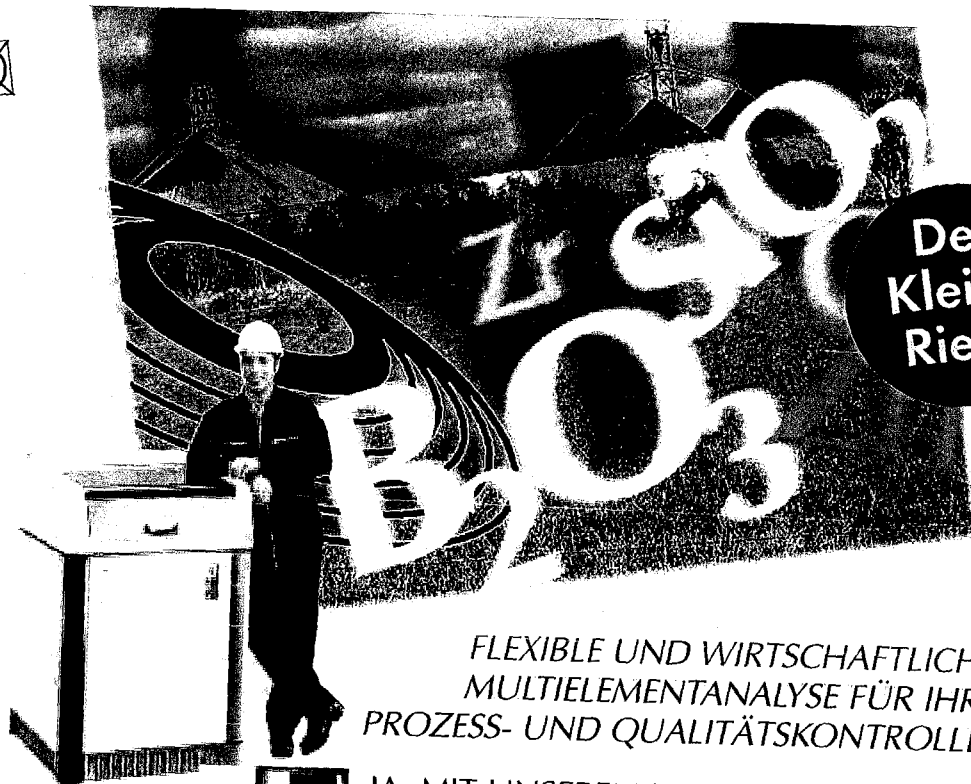
Tel. 07 21/5 95-28 88

Fax 07 21/5 95-45 87

<http://www.bruker-axs.de>

E-mail: [info@bruker-axs.de](mailto:info@bruker-axs.de)

**find out  
what's inside**



**Der  
Kleine  
Riese**

**FLEXIBLE UND WIRTSCHAFTLICHE  
MULTIELEMENTANALYSE FÜR IHRE  
PROZESS- UND QUALITÄTSKONTROLLE?**



**JA, MIT UNSEREM NEUEN  
S4 EXPLORER –  
PLUG 'N ANALYSE  
IM LABOR ODER VOR ORT**

**BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS**



DE01GEO79



DE01GEO79

**CANAS'01**

**Colloquium Analytische Atomspektroskopie**

# **CANAS '01**

**Colloquium Analytische Atomspektroskopie  
Freiberg/Sachsen  
11. – 15. März 2001**

## **Veranstalter**

TU Bergakademie Freiberg  
Institut für Analytische Chemie

In Zusammenarbeit mit der  
Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Institut für Analytische Chemie

dem  
Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Analytik

und dem  
DASp, Deutscher Arbeitskreis für Angewandte Spektroskopie

## **Wissenschaftliches Komitee**

|                           |                         |
|---------------------------|-------------------------|
| Prof. Dr. M. Otto         | Freiberg (Vorsitzender) |
| Prof. Dr. A. C. Broekaert | Leipzig                 |
| Prof. Dr. Ewa Bulska      | Warschau                |
| Prof. Dr. W. Klemm        | Freiberg (Ausstellung)  |
| Dr. G. Schlemmer          | Überlingen              |
| Prof. Dr. B. Welz         | Florianópolis           |
| Dr. R. Wennrich           | Leipzig                 |

## **Tagungsbüro**

TU Bergakademie Freiberg  
Institut für Analytische Chemie  
Leipziger Str. 29  
Telefon: (03731) 392300  
Fax: (03731) 393673  
Email: Sandra.Krenzel@server.compch.tu-freiberg.de

Das Tagungsbüro befindet sich im Clemens-Winkler-Bau.

Öffnungszeiten:

|                               |                   |
|-------------------------------|-------------------|
| Sonntag, 11.03.2001           | 17.00 – 19.00 Uhr |
| Montag, Dienstag und Mittwoch | 08.30 – 16.00 Uhr |
| Donnerstag, 15.03.2001        | 08.30 – 12.00 Uhr |

## Mittagessen

Das Mittagessen kann von Montag bis Donnerstag in der Mensa der Universität eingenommen werde.

## Veröffentlichung der Beiträge

Die Beiträge werden nach wissenschaftlicher Begutachtung in der Zeitschrift *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* (Springer) in einem Sonderband veröffentlicht.

## Rahmenprogramm

### Sonntag, 11. März 2001

Ab 18.00 Uhr Mixer im Foyer des Clemens-Winkler-Baus

### Montag, 12. März 2001

19.30 Uhr Konzert in der Petri-Kirche: J. D. Heinichen, Missa Nr. 9 in D (Musik in Dresden zur Zeit Augusts des Starken); A-cappella Kammerchor und Sächsische Kleinkunstphilharmonie (Karten im Tagungsbüro)

### Dienstag, 13. März 2001

19.00 Uhr Geselliger Abend mit Tanz im BrauhoF Freiberg, Körnerstr. 2 (Karten im Tagungsbüro)

### Mittwoch, 14. März 2001

18.00 Uhr Nachsitzung in der Mineralogischen Sammlung, Werner-Bau, Brennhausgasse 14, mit Unterstützung der Analytik-Jena AG

## Aussteller

Agilent Technologies, Waldbronn  
AHF Analysentechnik AG, Tübingen  
Analytik Jena AG, Jena  
Bruker AXS GmbH, Karlsruhe  
IVA Analysentechnik, Meerbusch  
LECO, Mönchengladbach  
L.O.T.-Oriol GmbH, Darmstadt  
Maassen GmbH, Eningen  
MERCK Eurolab GmbH, Darmstadt  
Micromass GmbH, Augsburg  
Perkin Elmer, Rodigau-Jügsheim  
Promochem GmbH, Wesel  
Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg  
SPECTEC GmbH, Erding  
SPECTRO Analytical Instruments, Kleve  
TJA Solutions, Offenbach  
Varian Deutschland GmbH, Darmstadt

**Wir danken unseren Sponsoren:**

Analytik Jena AG, Jena

AHF Analysentechnik AG, Tübingen

Bruker AXS GmbH, Karlsruhe

Freiberger Brauhaus AG

IVA Analysentechnik, Meerbusch

LECO, Mönchengladbach

L.O.T.-Oriel GmbH, Darmstadt

Maassen GmbH, Eningen

Perkin Elmer Instruments, Überlingen

Sächsisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst, Dresden

SPECTRO Analytical Instruments, Kleve

TJA Solutions, Offenbach

TU Bergakademie Freiberg, Der Rektor

Varian Deutschland GmbH, Darmstadt

## **CANAS'01**

### **Colloquium Analytische Atomspektroskopie**

#### Wissenschaftliches Programm

## **Montag, 12. März 2001, vormittags**

- 9.00 Eröffnung des Colloquiums  
9.20 (HV 1) Atomspektrometrie und Archäologie – eine lange Tradition  
wechselseitiger Anregung  
E. Pernicka, Freiberg

10.00 Pause

### *Optische Atomspektrometrie*

Vorsitzender: B. Welz, Florianópolis

- 10.20 (HV 2) Aspects of the Design of Instrument Systems for Optical  
Atomic Spectrometry  
B. Radziuk, Überlingen
- 11.00 (DV 1) Kalibrierung in der direkten Feststoff-AAS: Referenzmaterialien durch den  
Sol-Gel-Prozess  
H. Müller, W. Mörke, E. Sorkau, Merseburg
- 11.20 (DV 2) Die Glimmlampe und ihre Vorteile in der Atomspektroskopie  
H. Lehmkämpfer, Mönchengladbach
- 11.40 (DV 3) Einfluss der Auflösung eines ICP Emissionsspektrometers auf die  
Linienauswahl  
J. Nölte, S. Mann, Owingen /Niederkassel
- 12.00 (DV 4) Was leistet die ICP-OES im Wellenlängenbereich 120-190 nm?  
O. Schulz, H. Visser, P. Heitland, Kleve
- 12.20 Mittagspause

## **Montag, 12. März 2001, nachmittags**

Vorsitzender: G. Schlemmer, Überlingen

- 13.40 (HV 3) Trends in Analytical Laser Spectroscopy  
U. Panne, München
- 14.20 (DV 5) Continuum Source AAS - Effektive Untergrundkorrektur auch in der  
Flamme?!  
U. Heitmann, H. Becker-Roß, S. Florek, M. D. Huang, Berlin
- 14.40 (DV 6) Analytische Probleme bei der Bestimmung von Metallsuren in  
Feinstaubfraktionen aus dem Kaskadenimpaktor  
H.-J. Stärk, R. Wennrich, U. Winkler, Leipzig

Vorsitzender: H. Becker-Ross, Berlin

- 15.00 Einführung in die Postergruppe I  
15.20 Posterbesichtigung
- 16.20 (DV 7) In situ trapping of hydride forming elements within a tungsten atomizer  
B. Docekal, P. Marek, Brno
- 16.40 (DV 8) Determination of trace metals in environmental samples by slurry sampling  
graphite furnace atomic absorption spectrometry  
Dobrowolsky, Lublin

**Dienstag, 13. März 2001, vormittags**

*Optische Atomspektrometrie*

Vorsitzender: R. Wennrich, Leipzig

- 9.00 (HV 4) The search for trace element species – a task for the 21st century  
R. Cornelis, Gent
- 9.40 (DV 9) Electrothermal Atomic Absorption Determination of Inorganic Antimony  
Species in Water  
E. Russeva, I. Havezov, Sofia
- 10.00 Einführung in die Postergruppe II  
10.20 Posterbesichtigung

Vorsitzende: E. Bulska, Warschau

- 11.20 (DV 10) Die dielektrisch behinderte Entladung – ein Mikrochip-Plasma für die  
Diodenlaser Atomabsorptionsspektrometrie  
J. Franzke, M. Miclea, K. Kunze, K. Niemax, Dortmund
- 11.40 (DV 11) Flammenofen-AAS: Neue Wege in einer alten Technik zur Verbesserung des  
Nachweisvermögens (Thermospray- und Probenstrahleintrag in einem  
Rohröfen  
H. Berndt, A. Gáspár, J. Davies, A. Ratka, Dortmund
- 12.00 (DV 12) Comparative efficiency of Pd, Rh and Ru modifiers in ETAAS towards  
simultaneous determination of As, Se and In  
A. Volynsky, R. Wennrich, Moskau/Leipzig
- 12.20 Mittagspause

**Dienstag, 13. März 2001, nachmittags**

*RFA*

Vorsitzender: M. Otto, Freiberg

- 13.40 (HV 5) Microscopic X-ray analysis by means of conventional and synchrotron radiation  
K. Janssens, Antwerpen
- 14.20 (DV 13) Niedrigleistungs- versus Hochleistungsanregung in der wellenlängen-dispersiven RFA - ein Vergleich  
S. Uhlig, K. Mauser, R. Golenhofen, Karlsruhe
- 14.40 (DV 14) Röntgenmikrofluoreszenzanalyse - ein neues Werkzeug zur orts aufgelösten Untersuchung von inhomogenen Proben  
M. Haschke, Taunusstein

15.00 Pause

*Qualitätssicherung, Probenvorbereitung, Anreicherung*

Vorsitzender: G. Knapp, Graz

- 15.20 (DV 15) Das Primärkalibriersystem der BAM für die Elementanalytik – Entwicklungsstand und analytische Herausforderung  
R. Matschat, M. Czerwensky, S. Pattberg, H.-J. Heinrich, H. Kipphardt, Berlin
- 15.40 (DV 16) Probenvorbereitung im dritten Jahrtausend – Neue Wege beim mikrowellenunterstützten Aufschluss  
P. Kainrath, Überlingen
- 16.00 (DV 17) Prüfung einer optimierten DC-ARC-OES Methode unter modernen Validierungskriterien  
K. Florian, J. Hassler, Kosice
- 16.20 (DV 18) Empfindlichkeits- und Selektivitätsverbesserung mittels Sorbensanreicherung bei der Elementbestimmung mit atomspektroskopischen Methoden  
W. Frenzel, Berlin
- 16.40 (DV 19) Studying the Evaporation Behavior of Heavy Metals by Thermodesorption Spectrometry  
Chr. Ludwig, H. Lutz, J. Wochele, A. J. Schuler, S. Stucki, Villigen PSI
- 17.00 (DV 20) Fließinjektionstechniken für die schnelle Speziesanalytik - Möglichkeiten und Grenzen  
M. Sperling, Überlingen

**Mittwoch, 14. März 2001, vormittags**

Vorsitzender: W. Klemm, Freiberg

9.00 (HV 6) Analytik Anforderungen aus Sicht der Geoökologie  
J. Matschullat, A. Pleßkow, F. Zimmermann, Freiberg

9.40 Einführung in die Postergruppe III

10.00 Posterbesichtigung

*Anwendungen*

Vorsitzender: H. Müller, Merseburg

11.00 (DV 21) Sauerstoffbestimmung in Reinstsilizium mittels LDS  
C. Schnürer-Patschan, Oberschleißheim

11.20 (DV 22) Bestimmung von Quecksilber in Feststoffen durch direkte Probenpyrolyse und AAS, Anwendungsgebiete und Grenzen der Methode  
R. Falter, Mönchengladbach

11.40 (DV 23) Quecksilberbestimmung mit der Kaltdampftechnik: Methoden, Analytische Leistungsfähigkeit, Vorschriften, Anwendungsbeispiele  
G. Schlemmer, M. Leyrer, Überlingen

12.00 (DV 24) Tiefenprofilanalytik mit Glimmentladungsanregung und Laserablation  
V. Hoffmann, Dresden

12.20 Mittagspause

**Mittwoch, 14. März 2001, nachmittags**

*Bunsen-Kirchhoff-Symposium*

Vorsitzende: J. S. Becker, Jülich

14.00 Eröffnung des Bunsen-Kirchhoff-Symposiums

14.10 (SV 1) Gustav Kirchhoff und Robert Bunsen- Der historische Rahmen ihrer spektroskopischen Arbeiten und ihre gemeinsamen Tätigkeiten (Demonstration eines Nachbaus ihres ersten Spektralapparates)  
J. Hennig, München

14.40 (SV 2) Verleihung des BK-Preises an J.A. McLean, George Washington University, Washington.  
Vortrag des BK-Preisträgers: „New Avenues in Plasma Source Mass Spectrometry: Looking Towards the Future“

- 15.40 (SV 3) Die Bestimmung von anorganischen Haupt-, Neben- und Spurenbestandteilen in Neu- und Gebrauchtölen mittels der Laser Ablation-ICP-Flugzeitmassenspektrometrie  
N.H. Bings, Leipzig
- 16.10 (SV 4) Ultraspurenanalytik von Prozesschemikalien für die Halbleiterindustrie unter Verwendung von ICP-MS mit Stoßzelle  
K. Klemm, Darmstadt
- 16.40 (SV 5) Möglichkeiten zur Bestimmung von Quecksilber in Kohle und Umweltproben ohne Aufschluss  
B. Welz, Florianópolis

**Donnerstag, 15. März 2001, vormittags**

*ICP-MS*

Vorsitzender: J. Broekaert, Leipzig

- 9.00 (HV 7) New Instrumentation and Capabilities for Plasma-Source Mass Spectrometry  
G. M. Hieftje, Bloomington
- 9.40 (DV 25) ICP-MS analysis of selected trace elements in shell aragonite. A biogeochemical record  
H. U. Kasper, H. Freitag, M. Hirschfeld, W. Ricken, T. Steuber, Köln
- 10.00(DV 26) Fortschritte zur Festkörperanalytik mittels LA-ICP-MS  
J. S. Becker, Jülich
- 10.20 Pause
- 10.40 (DV 27) Direktanalyse von Eisproben mit der LA-ICP-MS: Eine neue Methode für die Paläoklimaforschung  
H. Reinhardt, M. Kriews, O. Schrems, E. Hoffmann, C. Lüdke, J. Skole, Bremerhaven
- 11.00 (DV 28) Ultra-trace analysis of spent reactor uranium in soils contaminated as a result of Chernobyl nuclear power plant accident  
S.F. Boulyga, J. S. Becker, Jülich
- 11.20 (DV 29) On the use of ICP-MS for the investigation of ancient manuscripts  
E. Bulska, B. Wagner, Warschau
- 11.40 (DV 30) Untersuchung der Strahlungsmöglichkeiten der Plasmafackel von Doppellaserimpulslichtquelle  
A. Schirokanow, V. A. Rosantsev, M. L., Petuch, A. A. Yankowsky, Minsk
- 12.00 Abschluss der Tagung

**CANAS'01**

**Colloquium Analytische Atomspektroskopie**

Poster

## Poster-Gruppe I: Montag, 12. März 2001, 15.00 Uhr

### Atomabsorptions- und Atomemissionsspektrometrie

- MO-01 Beam Injection Flame Furnace AAS (BIFF-AAS)  
H. Berndt, A. Gáspár, A. Ratka, Dortmund
- MO-02 Design Optimization of ICP Spray Chambers by Computational Fluid Dynamics (CFD)  
G. Schaldach, L. Berger, I. Razilov, H. Berndt, Dortmund
- MO-03 GF AAS determination of As, Se and Sb in the presence of proteins for speciation study  
H. Blad, M. Wojciechowski, E. Bulska, Warschau
- MO-04 Einsatz eines NIR-Echelle-Spektrometers für die elementselektive Detektion in der Gaschromatographie  
K. Czesla, B. Platzer, M. Okruss, S. Florek, M. Otto, Freiberg/Berlin
- MO-05 NIRES - Ein NIR-Echelle-Spektrometer mit Flächen-CCD-Sensor für die simultane, hochauflösende Spektrenregistrierung zwischen 640 und 990 nm  
M. Okruss, H. Becker-Roß, S. Florek, J. Franzke, J. Koch, Berlin/Dortmund
- MO-06 Die Elementanalytik im Rahmen der neuen Trinkwasserverordnung - Einsatz des ICP-OE-Spektrometers Optima 4300 DV - Möglichkeiten und Grenzen des Systems  
K.-H. Ebert, B. Raue, F. Sacher, H.-J. Brauch, Duisburg
- MO-07 Elementbestimmung in Reinst-Kupfer mit Hilfe der Flammen-Kontinuumsstrahler-AAS  
M. D. Huang, H. Becker-Roß, S. Florek, U. Heitmann, Berlin
- MO-08 Q-switch and free-running laser mode for laser ablation on SiC crystal  
R. Jaworski, Berlin
- MO-09 Nichtmetalle im Argon-ICP I. Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel  
B. Knauthe, M. Otto, Freiberg
- MO-10 Thermospray Flame Furnace AAS (TS-FF-AAS)  
H. Berndt, A. Gáspár, J. Davies, Dortmund
- MO-11 Analytische Leistungsfähigkeit und Nachweisgrenzen der simultanen Graphitrohrföfen-AS in der Wasseranalytik unter Berücksichtigung internationaler Richtlinien  
M. Portala, G. Schlemmer, Überlingen
- MO-12 ICP-OES-Messungen an biologischen Proben und die Korrektur von Matrixeinflüssen unter Berücksichtigung der Kationenkonzentration  
M.-L. Martin, H. Bergmann, Jena

- MO-13 Low Level Heavy Metal Analysis with a Digitally Controlled Graphite Furnace  
U. Oppermann, E. Canu and R. Gill, Duisburg
- MO-14 Stability of permanent performance of noble metals modifiers in the presence of corrosive matrix in GFAAS  
M. Piascik, E. Bulska, Warschau
- MO-15 Die simultane Bestimmung von Spurenelementen in Molybdän und Wolfram-Proben mittels Zeeman-Graphitrohröfen-AAS  
M. Portala, G. Schlemmer, Überlingen
- MO-16 Funkenspektrometrie von Stahlproben kleiner Abmessungen unter Verwendung verschiedener Nichtoxidkeramiken  
B. Luft, B. Wanke, E. Schulz, Freiberg
- MO-17 Inductively coupled Plasma Atomic Fluorescence Spectrometry and AC ARC Discharge Atomic Emission Spectrometry Potentials for Environmental Samples Analysis  
N. S. Safronova, G. N. Mazo, T. V. Avgul, Moskau
- MO-18 Grundlagenforschung und Neuentwicklungen für die Flammen-AAS: noch zeitgemäss?  
G. Schlemmer, Überlingen
- MO-19 Coupling of a high-temperature / high-pressure flow digestion system to different atomic spectrometry methods  
P. Jacob, H. Berndt, Dortmund
- MO-20 Analytische Leistungsmerkmale der Ultraschallzerstäubung in Verbindung mit einem modernen ICP Emissionsspektrometer mit axialer Plasmabeobachtung  
F. G. Smith, S. Mann, Omaha/Owining
- MO-21 Determination of gallium, indium, tin and lead by ICP-OES – effects of acids and potassium compounds  
J. Borkowska-Burnecka, K. Hordynska, Wroclaw
- MO-22 Determination of Cd, Cu and Pb in Coal by Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry  
M. G. R. Vale, M. M. Silva, B. Welz, Porto Alegre/Florianopolis
- MO-23 Determination of Mercury in Mineral Coal Slurries Using Cold Vapor Generation, Collection in a Graphite Tube and Determination by ETAAS  
E. M.M. Flores, B. Welz, A. J. Curtius, Santa Maria/Florianopolis

## Poster-Gruppe II: Dienstag, 13. März 2001, 10.00 Uhr

### Anwendungen

- DI-01     Atmogeochemical Exploration of Gold by its Trace in Air -Synthesis of Analytical Spectroscopy and Geochemistry  
E. L. Altmann, St. Petersburg
- DI-02     Determination of Size, Concentration and Elemental Composition of Colloids with Laser-induced Breakdown Detection/Spectroscopy  
T. Bundschuh, J.-I. Yun, R. Knopp, V. Neck, J. I. Kim, Karlsruhe/Berkeley
- DI-03     Trace element concentrations in recent and sub-recent mollusc shells (*Unio crassus namus*) - A tool for environmental monitoring of the Lower Rhine river in the last 200 years  
H. Freitag, M. Hirschfeld, H. U. Kasper, W. Ricken, T. Steuber, Köln
- DI-04     Neue Dimension in der Selenanalytik hochsalinärer Lösungen  
H. Gleisner, W. Sandner, Jena
- DI-05     Separation of rare earth elements (REE) in mineralogical Xenotime and Monazite samples, by using microwave digestion and preconcentration on anion-exchange resins prior to spectrometric detection  
I. Hastiawan, N. H. Bings, J. A. C. Broekaert, Leipzig
- DI-06     ET AAS-Analyse hochreiner Eisenmaterialien  
H.-J. Heinrich, A. Dette, M. Czerwensky, R. Matschat, Berlin
- DI-07     Analytik mit elektrostatisch abgeschiedenen Aerosolen  
G. Hermann, T. Dippel, W. Krüger, G. Lasnitschka, R. Matz, A. Trenin, Gießen
- DI-08     Trace element variability of Total Dissolved Solids in the Lower Rhine river as a result of annual runoff fluctuations  
M. Hirschfeld, H. Freitag, H. U. Kasper, W. Ricken, T. Steuber, Köln
- DI-09     Multielementanalytik von Meerwasserproben unter Verwendung eines automatischen Matrixabtrennungs- und Anreicherungs-systems  
M. Kriews, M. Kühn, I. Stölting, H. Hölzten, Bremerhaven
- DI-10     Untersuchungen zur Spurenelementverteilung zwischen gelöster und partikulärer Phase in Schneeproben aus der Arktis  
M. Kriews, I. Stölting, O. Schrems, Bremerhaven
- DI-11     Einsatz der AAS-Analytik bei Verschleißuntersuchungen in kältetechnischen Systemen  
J. Krusche, Dresden
- DI-12     Trace Element Contents of a Meteorite from Poznan, NW-Poland  
W. Lücke, A. Muszynski, Z. Berner, Karlsruhe/ Posen

- DI-13 Bestimmung zinnorganischer Verbindungen in umweltrelevanten Materialien  
S. Mothes, R. Wennrich, Leipzig
- DI-14 Analysis of Mineral Material and Organic Extracts in Solvometallurgy of Rare and Non-Ferrous Metals by RFA and ICP AES Techniques  
V. Panov, S. V. Chizhevskaya, N. I. Gulko, V. Vashkevich, Moskau
- DI-15 Universal Theory of Analytical Methods  
E. D. Prudnikov, E. E. Prudnikov, St. Petersburg
- DI-16 Charakterisierung von Staubhorizonten in arktischen Eisproben mit Cryo-Laserablations-ICP-MS und Cryo-REM/EDXA  
H. Reinhardt, M. Kriews, O. Schrems, E. Hoffmann, C. Lüdke und J. Skole, Bremerhaven
- DI-17 Remediation of Urban soil. Some Approaches allowing to enhance uptake of heavy metals  
I. Shtangeeva, A. Vuorinen, T. Lissitskaya, St. Petersburg
- DI-18 Methodische Untersuchungen zum Leachingverhalten ausgewählter Analyte in Umweltproben mittels WDXRF und ICP-AES  
P. Morgenstern, R. Wennrich, Leipzig
- DI-19 The Use of Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Iron in Rice Plants  
M. M. Silva, M. G. R. Vale, E. C. Lima, B. Welz

### Qualitätssicherung

- DI-20 Analytical results quality (determination of Fe in waste water)  
M. Bockova, D. Bezdekova and J. Doffkova, Bohumin
- DI-21 Arsen und Selen in Lebensmittel - Ergebnisse eines Ringversuches  
G. Ruhnke, L. Matter, P. Fecher, Erlangen
- DI-22 Elementfingerprinting in Biota mit Hilfe spektrometrischer Methoden und deren Qualitätssicherung  
C. Mohl, H. Emons, M. Burow, K. May, H. Schüßeler, B. Süßenbach, E. Waidman, Jülich
- DI-23 Reference Materials for Geochemical samples analysis using AD-AES  
E. S. Shepeleva, N. S. Safronova, N. A. Titaeva, Moskau
- DI-24 Investigation of the Sources of Uncertainty for the Determination of lead in a Biological Reference Material by Flame and Graphite Furnace AAS  
A. Törvenyi, Seibersdorf

## **Poster-Gruppe III: Mittwoch, 14. März 2001, 9.40 Uhr**

### **Probenvorbereitung**

- MI-01      Kreuzkontamination bei der Trockenem Veraschung - Ergebnisse zu Blei und Cadmium in Lebensmitteln  
P. Fecher, G. Ruhnke, Erlangen
- MI-02      Atomic Absorption Analysis with Preconcentration of Volatile Chelates of Trace Elements  
I. Gorev, Sosnovy Bor
- MI-03      Proben transfer und -dosierung mit elektrothermischer Verdampfung und elektrostatischer Abscheidung auf Graphit-Plattformen zur Analytischen Spektroskopie  
G. Hermann, Gießen
- MI-04      Preconcentration of some metal ions on porphyrine-modified sorbents as pre-treatment step in AAS determination  
K. Kilian, K. Pyrynska, K. Pietrzak, Warschau
- MI-05      High Performance Wet Digestion in Open Vessels  
B. Maichin, M. Zischka und G. Knapp, Graz
- MI-06      Laser Ablation of Solid Samples for Laser Atomic Absorption Spectrometry  
V. S. Burakov, S. Raikov, Minsk
- MI-07      Mikrowellendruckaufschluss für die Arsenbestimmung in Lebensmitteln  
C. Schuffenhauer, Überlingen
- MI-08      Application of sequential extraction and ICP-AES method for partitioning of metals in fly ashes  
A. Smeda and W. Zyrnicki, Wroclaw

### **ICP-MS**

- MI-09      Bestimmung von Arsenspezies mittels IC/ICP-MS in Fließgewässern  
A. Becker, J. A. C. Broekaert, Leipzig
- MI-10      Application of ICP-QMS with pneumatic nebulization and hydride generation for multielement analysis of biological samples  
S. F. Boulyga, J. S. Becker, Jülich
- MI-11      Application of ICP-MS with hexapole collision cell for ultratrace and isotopic analysis  
S. F. Boulyga, J. S. Becker, H.-J. Dietze, Jülich

- MI-12 Study of Sample Evaporation in LA-ICP-MS  
E. D. Prudnikov, E. E. Prudnikov, C. W. McLeod, St. Petersburg
- MI-13 Speziationsanalyse durch Kopplung von Flüssigchromatographie mit ICP-TOFMS  
Detektion  
J. Mattusch, R. Wennrich, Leipzig
- MI-14 Acid mine drainage in a former uranium mining site, Eastern Thuringia, Germany:  
Determination of rare earth elements by ICP-MS  
D. Merten, J. Geletneky and G. Büchel, Jena
- MI-15 LA-ICP-MS with Hexapole Collision Cell for Trace Analysis on Graphite  
C. Pickhardt, J. S. Becker, K. G. Heumann and H.-J. Dietze, Jülich/Mainz
- MI-16 Determination of trace elements in papyrus by laser ablation ICP-MS  
N. F. Zahran, M. A. Amr, A.I. Helal, C. Pickhardt, J. S. Becker, H.-J. Dietze,  
Cairo/Jülich
- MI-17 Absolute Analysis by ICP Mass Spectrometry  
E. D. Prudnikov, E. E. Prudnikov, St. Petersburg
- MI-18 Ion Processing in ICP Mass Spectrometry  
E. D. Prudnikov, E. E. Prudnikov, C. W. McLeod, St. Petersburg
- MI-19 Spectrometry (SS-ET AAS) and Slurry Sampling Isotope Dilution ETV-ICP-MS  
for the Determination of Thallium in Sediment  
M. G. R. Vale, S. M. Maia, B. Welz, A. J. Curtius, Porto Alegre/Florianópolis

**Röntgenfluoreszenzanalyse u. a.**

- MI-20 Total-reflection X-ray fluorescence analysis: analytical signal formation on  
heterogenous solid surfaces  
N. Alov, K. V. Oskolok, Moskau
- MI-21 Automatische Spurenelementbestimmung in Feststoffen mittels Graphitroh-AAS und  
„slurry-sampling“  
H.-D. Projahn, Darmstadt
- MI-22 Extensive Chemical Analysis of Y-Ni-B-C Superconducting Material  
R. Kucharkowski, A. Plotnikov, C. Vogt, K. Wetzig



## **CANAS'01**

### **Colloquium Analytische Atomspektroskopie**

#### Kurfassung der Vorträge

## Atomspektrometrie und Archäologie - eine lange Tradition wechselseitiger Anregung

E. Pernicka

TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, BRD

Viele der ersten quantitativen Analysen überhaupt wurden ab dem Ende des 18. Jahrhunderts an archäologischen Objekten ausgeführt. Neben dem Ziel der Materialbestimmung war mit solchen Analysen die Hoffnung verbunden, über die chemische Zusammensetzung Erkenntnisse über deren Alter und Herkunft zu gewinnen. Schon bald wurde aber erkannt, daß die Analyse der Hauptbestandteile nicht ausreichte. Vor allem für die Ermittlung der Herkunft wurde das Konzept eines charakteristischen "Fingerabdruckes" auf der Basis von Spurenelementkonzentrationen entwickelt, das nachweisstarke Analysemethoden erforderte. Eine zusätzliche Herausforderung für die Analytik stellt bis heute die Notwendigkeit einer möglichst geringen Beschädigung des untersuchten Objektes dar. Dementsprechend langsam war der Fortschritt in der archäologischen Analytik bis zur Einführung der quantitativen Atomemissionsspektrometrie um 1930. Dann wurde dieses Konzept sogleich wieder aufgegriffen und es begannen in ganz Europa umfangreiche Programme zur Serienanalyse vorgeschichtlicher Legierungen. Allerdings schienen sich die großen Hoffnungen, die mit diesen Untersuchungen verbundenen waren, nicht zu erfüllen und das Interesse an angewandter Analytik in der Archäologie erlahmte vorübergehend. Ein Grund schien die mangelnde Vergleichbarkeit (Richtigkeit) der mit verschiedenen Methoden erzielten Ergebnisse zu sein. Dieses Problem ist mittlerweile durch Ringversuche und die Einführung von Referenzmaterialien weitgehend behoben. Als Ursache kann man aus heutiger Sicht neben den damals vorherrschenden allgemeinen Problemen der Chronologie in Europa die unterentwickelte Auswertemethodik erkennen, die nicht mit der großen Anzahl an produzierten Daten Schritt halten konnte, so daß manche Erkenntnisse in der "Datenflut" untergingen.

In dieser Phase setzte die Entwicklung einer Vielzahl neuer Analysemethoden ein, die nunmehr verstärkt auf Keramik und Gesteinsartefakte angewandt wurden. Auf diesem Gebiet haben sich die Röntgenfluoreszenz- und die Neutronenaktivierungsanalyse zu Standardmethoden für die Herkunftsbestimmung entwickelt. Dagegen ist bei Metallen ein entscheidender Durchbruch erst durch den Einsatz der Massenspektrometrie zur Isotopenanalyse, vorwiegend von Blei, gelungen. Zusammen mit leistungsfähigen Methoden zur Messung von Spurenelementkonzentrationen ist man dem seit mehr als hundert Jahren verfolgten Ziel der Herkunftsbestimmung von Metallen einen großen Schritt näher gekommen. Dadurch ist auch das Interesse der Archäologie an transdisziplinärer Zusammenarbeit deutlich gestiegen. Heute gehören naturwissenschaftliche Untersuchungen zum Standard der archäologischen Fundbearbeitung. Durch den Einsatz von Laserablation gekoppelt mit einem hochauflösenden Multikollektor ICP-Massenspektrometer könnte in naher Zukunft die noch vor kurzem utopisch erscheinende Forderung der Archäologie nach einer (fast) zerstörungsfreien Spurenelement- und Isotopenanalyse, bei Bedarf auch ortsauflösend, erfüllt werden.

Bezüglich der Datierung von Metallartefakten erwies sich die chemische Zusammensetzung schon bald nach Beginn der Analysentätigkeit als wenig aussichtsreich. Da aber für diese Fundgruppe keine physikalische Datierungsmethode zur Verfügung steht und archäologische Metallobjekte auf dem Kunst- und Antiquitätenmarkt eine herausragende Rolle spielen, ist die Echtheitsuntersuchung ein wichtiges Thema in der Archäometallurgie. Auch hier könnte eine spektroskopische Methode, nämlich die Alphaspektrometrie, einen wichtigen Beitrag liefern.

## Aspects of the Design of Instrument Systems for Optical Atomic Spectrometry

Bernard Radziuk<sup>a</sup>, Helmut Becker-Roß<sup>b</sup>, Stefan Florek<sup>b</sup>

<sup>a</sup>PerkinElmer Bodenseewerk, Überlingen, Germany

<sup>b</sup>Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Institutsteil Berlin, Berlin, Germany

The first quantitative atomic spectrometric measurements were made well over a hundred years ago using photographic plates for intensity registration. Since then, the design of spectrometers and detection systems has gone through several stages of evolution. Forty years ago, photomultipliers had largely replaced photographic emulsions because of the convenience of direct electronic registration and the advantages of high sensitivity.

The two dominant techniques, line source atomic absorption (AAS) and inductively coupled plasma atomic emission, differ fundamentally in the intensities at which detection limits are measured, in the dynamic range and in spectral bandpass requirements. Since the „resolution is in the source“ for the line source atomic absorption technique, spectrometers for AAS which is traditionally considered to be a single-element technique are more compact, use larger slits and have correspondingly less stringent requirements for image quality. In atomic emission complex spectra must be resolved and the concentrations of many elements may be measured sequentially or simultaneously. However, the spectrometer designs used for both techniques were for many years based on gratings ruled at high density and on photomultiplier detection.

The development of spectrometers based on the use of echelle gratings and of scientific grade solid state detectors has had a profound influence on all aspects of atomic spectrometric measurement. Spectrometer systems have become more compact in general and less expensive. Simultaneous measurement of spectral regions or entire spectral ranges has become possible while maintaining the convenience and quality of electronic registration which is provided by photomultipliers. High performance simultaneous measurement using line source AAS has been demonstrated and AAS based on the use of a continuum source has become practicable.

Examples which illustrate the power of modern optical and spectrometer design are presented. An overview is given of the principles and characteristics of a variety of solid state detection devices. Key parameters influencing the design of measurement systems based on echelle grating and solid state detector technologies for both absorption and emission spectrometry are discussed. The benefits of such designs to analytical performance are elucidated in terms not only of basic power of detection but also of the ability to obtain detailed spectral information simultaneously.

## Kalibrierung in der direkten Feststoff-AAS: Referenzmaterialien durch den Sol-Gel-Prozeß

Helmut Müller, Wolfgang Mörke, Eduard Sorkau

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Fachbereich Chemie, Institut für Analytik und Umweltchemie  
Halle/Merseburg, Deutschland

Methoden für die direkte atomspektroskopische Feststoffanalyse von Spurenelementen in Umweltproben, biologischen Materialien und Werkstoffen haben eine hohe praktische Bedeutung. Solche Methoden sind charakterisiert durch einige Vorteile: Hohes Nachweisvermögen (ppb bis ppm-Bereich), Mikroprobemenge ( $\mu\text{g}$  bis mg-Bereich), geringe Kontamination, hohe Analysengeschwindigkeit.

Eine stürmische Entwicklung hat die direkte Feststoff-AAS mit elektrothermischer Atomisierung (SS-GF-AAS) genommen [1].

Eine korrekte Kalibrierung ist ganz allgemein der Schlüssel für richtige Analysendaten. Dies trifft im hohen Maße speziell für die SS-GF-AAS zu.

Eine Kalibrierung ist möglich durch Kalibrierkurvenverfahren oder Standardadditionstechniken unter Einbeziehung von

- wäßrigen Kalibrierlösungen
- zertifizierten Referenzmaterialien (CRMs)
- synthetischen Referenzsubstanzen

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse vorgestellt, die die Herstellung und analytische Charakterisierung von synthetischen Kalibriersubstanzen auf  $\text{MO} \times \text{SiO}_2$ -Basis beinhalten.

Für die Präparation wurde ein mehrstufiger Sol-Gel-Prozeß eingesetzt:

- (1)  $\text{MX}_2 + \text{H}_2\text{NCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3 + \text{Si}(\text{OEt})_4 \longrightarrow$  metallkomplexhaltige Lösung  
(M: Cu, Co, Cd, Fe, Ni, Pb, Zn ...)
- (2) Ethanol/Base/ $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$  metallkomplexhaltiges Gel  
Ethanol/Säure/ $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$  metallkomplexhaltiges Gel
- (3) mehrstufiger Trocknungs- bzw. Glühprozeß im Luftstrom  $\longrightarrow \text{MO} \times \text{SiO}_2$  (Nanokomposite)

Optimale Präparationsbedingungen werden vorgestellt.

Die Materialien wurden analytisch charakterisiert mittels SS-GF-AAS, ETV-ICP-OES und zu Vergleichszwecken mit Zeeman-AAS nach Aufschluß sowie mit hochauflösender Elektronenmikroskopie und Teilchengrößenbestimmung mit einer light-scattering-Methode.

Es wurden sowohl Einelement (Cu, Ni, Co)-Standards als auch Multielement (Co, Cd, Cu, Ni, Fe, Zn)-Standards im ppb-ppm-Bereich präpariert und analytisch charakterisiert. Die Homogenität der Referenzmaterialien wurde systematisch untersucht und über die relative Homogenitätsgröße  $H_{\text{rel}}$  [1] ausgewiesen. Sie ist besser als die kommerzieller CRMs.

Die Bewertung der analytischen Relevanz der präparierten Materialien erfolgte anhand von Metallspurenanalysen in Böden und Sedimenten.

Alle SS-GF-AAS-Messungen wurden mit dem Analysensystem AAS 5 SOLID mit Solid Sampler SSA 5 (Analytik Jena AG, Deutschland) durchgeführt.

[1] Ulrich Kurfürst (Ed.); Solid Sample Analysis, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1998



## **Einfluss der Auflösung eines ICP Emissionsspektrometers auf die Linienauswahl**

Joachim Nölte, Sabine Mann\*

AnalytikSupport, Simonshofweg 16, D-88696 Owingen;

\*AnalytikSupport, Langgasse 137, D-53859 Niederkassel

Bei der Methodenentwicklung in der ICP OES wird vielfach die Erfahrung aus Methoden früherer Anwendungen übernommen. Dies ist auch insofern sinnvoll, da nicht jedes Mal „das Rad neu erfinden“ werden muss. Zweifelsohne gilt dies auch für die Wellenlängenauswahl als zentralen Punkt der Methodenentwicklung. Allerdings ist hier zu beachten, dass sich bedingt durch Fortschritte der apparativen Ausstattung, insbesondere durch eine verbesserte Auflösung durch optimierte optische Bauteile und optische Aufbauten, aber auch durch die Möglichkeit, das Plasma axial zu beobachten, eine veränderte Ausgangsposition ergibt.

So stehen mit einem Spektrometer besserer Auflösung mehr Wellenlängen als potentielle Analysenlinien zur Verfügung als dies mit Geräten der späten 70er und 80er Jahre der Fall war. Damit sind einige Wellenlängen, die lange Zeit als nicht nutzbar klassifiziert wurden, nunmehr gut analytisch verwendbar. Diese Wellenlängen werden jedoch anscheinend noch immer aufgrund früherer Erfahrungen gemieden. Es scheint, als würden sie auf einer Art „Index von schlechten Linien“ stehen, denn sie werden in der Praxis nur selten in Anwendungen benutzt, obwohl es eine Reihe Vorteile für ihre Verwendung gibt.

Als Beispiele seien die Wellenlängen von P bei 213 nm (Störung durch Cu) und Ni bei 221 nm (Störung durch Si) genannt. Die Linie bei 213 nm von P ist deutlich empfindlicher als die üblicherweise genutzten Wellenlängen bei 178 nm zumal dann auch auf eine Spülung mit einem inerten Gas verzichtet werden kann. Die Störung der P-Linie durch Cu bei 213 nm bzw. auch bei 214 nm macht sich mit guter Auflösung in vielen Anwendungen nicht bemerkbar. Dies gilt in vielen Fällen auch für die Si-Störung bei der 221er Ni-Linie. Diese Beispiele zeigen, dass es sinnvolle Alternativen gibt.

Hinzu kommt, dass beim Wechsel der Beobachtungsrichtung des Plasmas von radial zu axial, neben der dokumentierten Steigerung der Empfindlichkeit auch eine Zunahme an Störungen aus dem Plasma-Untergrund in einigen Wellenlängenbereichen beobachtet wird. So ist der Untergrund um die Ni-Linie bei 231 nm stark strukturiert, was eine klassische Auswertung sehr kleiner Signale deutlich beeinträchtigt. Diese Strukturen werden bei der Wellenlänge bei 221 nm nicht beobachtet, so dass ein Wechsel vorteilhaft ist.

Multivariate Auswertetechniken können auch als mathematische Fortführung der optischen Auflösung angesehen werden. Sie ermöglichen die Nutzung von Wellenlängen, die nach klassischen Kriterien ungeeignet sind. Es ist erwiesen, dass für diese Art der Signal-Auswertung die Empfindlichkeit der Analyselinie entscheidend ist. Natürlich spielt auch das Intensitätsverhältnis zwischen Analyt und Interferent eine Rolle, doch ist deren Bedeutung deutlich weniger wichtig.

Der kritische Anwender eines modernen Spektrometers sollte daher neben dem Studium der bislang erfolgreichen Anwendungen immer auch eine experimentelle Überprüfung all der Wellenlängen vornehmen, die aus "historischen" Zeiten auf dem "Index" standen, um so eine für die analytische Aufgabenstellung optimale Linie nutzen zu können.

## Was leistet die ICP-OES im Wellenlängenbereich 120-190 nm ?

O. Schulz, H. Visser und P. Heitland

Spectro Analytical Instruments, Boschstr. 10, D-47533 Kleve

### Zusammenfassung

Der bei ICP-Spektrometern häufig vernachlässigte Wellenlängenbereich von 120-190 nm ist aus drei wesentlichen Gründen äußerst nützlich. Erstens haben viele Elemente wie Al, As, Br, Cl, C, Ga, Ge, Hg, I, In, N, P, Pb, Pt, S, Sn und Tl in diesem Wellenlängenbereich intensive Spektrallinien, die ein höheres Signal/Untergrund-Verhältnis besitzen als Linien dieser Elemente mit Wellenlängen über 190 nm. Einige dieser Elemente besitzen sogar nur unterhalb von 160 nm intensive Spektrallinien, z. B. Cl I 134,724 nm oder Br I 154,065 nm (siehe Abb.1). Zweitens kann auf intensive Spektrallinien unterhalb von 190 nm ausgewichen werden (z. B. Sn II 140,052 nm oder B II 136,246 nm), falls Linien im höherwelligen Bereich spektral gestört sind. Drittens sind auch weitere weniger intensive Linien unter 190 nm verfügbar (z. B. S I 129,565 nm), die für die Elementbestimmung in höheren Konzentrationen sinnvoll sind, um innerhalb der linearen Meßbereiche der Kalibrierkurven zu arbeiten, ohne zusätzlich verdünnen zu müssen.

Um eine Nutzung des Wellenlängenbereiches 120-190 nm zu realisieren, bestehen die Möglichkeiten die Optik des Spektrometers zu evakuieren, mit einem Inertgas zu spülen oder zu füllen. Vakuumpoptische Systeme haben jedoch den Nachteil, daß sich zurückströmende Kohlenwasserstoffe aus der Vakuumpumpe auf den optischen Bauteilen niederschlagen können. Mit einem Inertgas (Argon oder Stickstoff) gespülte Optiken dagegen verursachen höhere Betriebskosten.

In diesem Beitrag werden Applikationen über den Einsatz des Wellenlängenbereiches von 120-190 nm mittels eines neuen ICP-Spektrometers mit einer argongefüllter Optik beschrieben. Erst durch die Erfassung des gesamten Wellenlängenbereiches 120-766 nm ist eine simultane Bestimmung von Metallen und der meisten Nichtmetalle möglich.

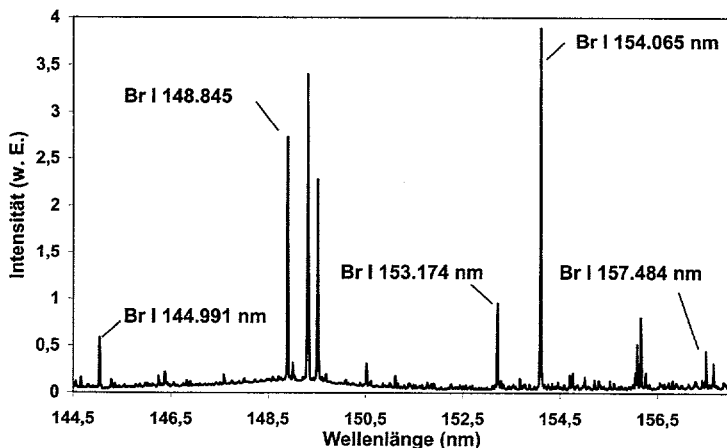


Abb.1: Spektrum der Br-Linien zwischen 144-158 nm (SPECTRO CIROS<sup>CCD</sup> ICP-Spektrometer)

## Trends in Analytical Atomic Laser Spectroscopy

Ulrich Panne

Institut für Wasserchemie, Technische Universität München

Since the early days of laser spectroscopy, analysts have been attracted to lasers for atomic spectroscopy as these light sources promised huge gains in selectivity and sensitivity. Laser technology has matured over the years and reliability and efficiency are improving in industrial and scientific lasers systems in a steady pace. Despite all the advantages of diode lasers and all-solid-state systems, lasers, for the most parts, are still complex to operate and expensive to acquire. Consequently, laser methods are not expected to become routine atomic spectrometric tools.

This talk will present an overview on the typical and unique applications in which lasers can be employed for elemental analysis. The technology and operational features of current laser sources will be discussed shortly. The analytical techniques involving lasers to be considered are laser induced plasma spectroscopy (LIPS), laser excited atomic fluorescence (LEAF), laser enhanced ionisation and resonance ionisation, and diode laser atomic absorption spectrometry. Besides the general principles of these techniques, the instrumentation and the analytical figures compared to other common techniques such as AAS, ICP-OES, and ICP-MS, will be covered. The diagnostic possibilities with these techniques will be mentioned briefly, although their impact on the general field of laser spectroscopy in atomic and molecular physics can not be underestimated. The talk will be focused mainly on the detection of trace elements in various solid, liquid and gaseous sample matrices with the emphasis on advantages lasers can provide here. Further, indications for potential future trends and applications will be given to demonstrate that in some fields, especially process analysis and remote sensing, laser-based techniques present the only solution to the analytical task at hand. Finally, the conclusion will face the fact that by now, no single laser technique has been capable to provide a real breakthrough in analytical spectroscopy: So what could be the path for future innovation in this field and is analytical atomic laser spectroscopy an academic dinosaur or does it have a real industrial and scientific future?

## Continuum Source AAS – Effektive Untergrundkorrektur auch in der Flamme ?!

U. Heitmann<sup>a</sup>, H. Becker-Roß<sup>b</sup>, S. Florek<sup>b</sup> und M.D. Huang<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Gesellschaft zur Förderung angewandter Optik, Optoelektronik, Quantenelektronik und Spektroskopie (GOS) e.V., Rudower Chaussee 29, 12489 Berlin, Deutschland  
email: heitmann@isas-berlin.de

<sup>b</sup> Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS), Institutsteil Berlin, Albert-Einstein-Strasse 9, 12489 Berlin, Deutschland

In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, daß die Kontinuumsstrahler-Atomabsorptions-Spektrometrie (CS-AAS) mit hoher spektraler Auflösung eine leistungsfähige analytische Technik ist. Besonders in Situationen, wo die Elementlinie durch feinstrukturierte Untergrundsignale gestört wird, werden die Vorteile der CS-AAS gegenüber den konventionellen Analysemethoden, wie zum Beispiel der Zeeman-AAS, besonders deutlich [1].

Durch die simultane Messung des Profils der Absorptionslinie und ihrer spektralen Umgebung lassen sich atomare und molekulare Untergrundstrukturen mit hoher Sicherheit identifizieren und mittels eines mathematischen Korrekturverfahrens, das auf einem „least-squares fitting“-Algorithmus basiert, eliminieren. Diese Vorgehensweise wurde bereits auf der letzten CANAS im Falle der Selen-Bestimmung in unverdünnten menschlichen Urinproben mit Hilfe der Graphitrohr-AAS (GF-AAS) demonstriert.

Ähnliche Probleme existieren auch in der Flammen-AAS (F-AAS). Hierbei sind Untergrundeffekte oftmals von noch größerer Bedeutung, da wesentlich höhere Probenkonzentrationen verwendet werden. Zusätzlich produziert die Flamme selbst Untergrundstrukturen, die bei der Signalauswertung berücksichtigt werden müssen.

Für die aktuellen Untersuchungen wurde am ISAS in Berlin ein Flammen-CSAAS-Spektrometer neu aufgebaut. Es besteht im wesentlichen aus einer Kurzbogen-Xenonlampe mit hohem Innendruck (XBO 301, GLE Berlin), dem Flammenmodul eines AAnalyst 800 Spektrometers (Perkin-Elmer) und einem selbstentwickelten hochauflösenden Echelle-Monochromator ( / 140000). Für einen direkten Empfindlichkeitsvergleich zwischen CS-AAS und Linien-AAS kann der Kontinuumsstrahler gegen klassische Hohlkathodenlampen ausgetauscht werden.

Meßbeispiele für unterschiedliche molekulare Untergrundstrukturen, die sowohl von der Flamme selbst als auch von der Probe herrühren, werden vorgestellt und die Effektivität der Untergrundkorrektur gezeigt. Ferner werden entsprechende Vergleichsmessungen, die mit einem kommerziellen Flammen-AAS-Gerät mit D<sub>2</sub>-Untergrundkorrektur durchgeführt wurden, präsentiert.

[1] H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 137

## Analytische Probleme bei der Bestimmung von Metallsuren in Feinstaubfraktionen aus dem Kaskadenimpaktor

Hans-Joachim Stärk, Rainer Wennrich, Ursula Winkler

UFZ – Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Leipzig, Sachsen, Deutschland

Zur Beurteilung der Belastung durch luftgetragene Schadstoffe hat die lungengängige Staubfraktion mit Partikeldurchmessern kleiner  $10\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) und insbesondere kleiner  $2,5\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) das Interesse auf sich gezogen (PM, für: Particulate Matter mit Durchmesser kleiner  $n\mu\text{m}$ ).

Zur Charakterisierung dieser Feinstaubanteile des Aerosols hinsichtlich Quelle, Genese und Historie sowie zur Risikoabschätzung ist die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung in einzelnen Größenklassen des Feinstaubes notwendig. Eine Möglichkeit der großklassierten Probenahme von Staubfraktionen ist die Anwendung eines Kaskadenimpaktors. Für die Analyse der Metallkonzentrationen bietet sich als empfindliche multielementfähige Methode die ICP-Massenspektrometrie an, wobei vorbereitend ein entsprechender Aufschluß der Staubproben erfolgen muß.

Die besondere Schwierigkeit der Analyse der Impaktionsproben liegt in der Erzielung ausreichend niedriger Nachweisgrenzen im gesamten analytischen Verfahren, insbesondere verschärft durch die geringen verfügbaren Probenmengen von ca.  $100\mu\text{g}$  (Spannweite:  $10\mu\text{g}$  bis  $1000\mu\text{g}$ ). Einerseits bedingen diese geringen Probenmengen eine große Anfälligkeit der Analyse gegen Kontaminationen. Andererseits erfordern die Mikroproben ein sehr gutes absolutes Nachweisvermögen (insbesondere im Zeitalter zunehmend besserer Lufthygiene und dadurch sinkender Schwermetallkonzentrationen im Schwebestaub;-).

Für unsere Untersuchungen standen Proben zur Verfügung, die mit einem fünfstufigen Berner-Niederdruck-Kaskaden-Impaktor auf TEDLAR-Folien gesammelt wurden. Nach einem Druckaufschluß mit Salpetersäure (MLS Ethos mit Mikroinsätzen QS-3) erfolgte die quantitative Analyse der Elemente: V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ti und Pb durch ICP-MS (ELAN 5000, Perkin-Elmer) mit einem Glas-Mikrozerstäuber (MicroMist  $250\mu\text{l}/\text{min}$ , Glass Expansion) in einer Mikro-Zyklonsprühkammer (AHF analysentechnik).

Ausreichendes Nachweisvermögen des Gesamtverfahrens konnten durch die folgenden Maßnahmen erzielt werden:

- Verwendung von Abstandsringen aus Plastmaterial im Berner-Impaktor
- Probenvorbereitung ausschließlich in der Reinraumbank
- Verwendung von in der Subboilingapparatur aus PFA (AHF analysentechnik) nachgereinigter Salpetersäure und in einer Subboilingapparatur aus Quarzglas (Berghoff-Massen) nachgereinigten entionisierten Wassers (MilliQ, Waters)
- Mechanisches Ablösen des impaktierten Materials von den TEDLAR-Trägerfolien in eine Suspension zum Überführen des Probenmaterials in die Aufschlußgefäße
- Säuredruckaufschluß des abgelösten Materials in Mikrogefäßen QS-3 ( $V=3\text{mL}$ )
- Analyse durch ICP-MS mit interner Standardisierung (Rh, Re) bei  $250\mu\text{L}/\text{min}$  Probenflußrate. Die Elemente V, Cr, Co, Ni, Cd wurden hinsichtlich Interferenzen korrigiert, Blei zur Vermeidung von Störungen durch Isotopenvariationen als Summe der Isotopen  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Pb}$  gemessen.

Die Arbeiten wurden durch das Sächsische Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft gefördert und entstanden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Troposphärenforschung e.V.

## IN SITU TRAPPING OF HYDRIDE FORMING ELEMENTS WITHIN A TUNGSTEN TUBE ATOMIZER

B.Dočekal, P.Marek

Institute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences,  
Veverí 97, CZ-61142 Brno, Czech Republic, e-mail: docekal@iach.cz

Commercial graphite furnaces are employed as cells for *in situ* trapping of hydrides and, subsequently, as atomizers for atomic absorption spectrometry. Obviously, *in situ* trapping in graphite furnaces significantly enhances sensitivity of determination of hydride forming elements, eliminates the effect of the generation kinetics, and eliminates atomization interference effects. As summarized recently in [1, 2, 3], detailed investigation of influence of various experimental parameters on trapping of hydride forming elements in graphite furnaces was carried-out. On the other hand, sequestration of hydride forming elements in other than graphite furnaces has not yet been studied.

The principal objective of the presented paper is to report on trapping behavior of arsenic and selenium hydrides, as model hydride forming analytes, within a conventional transversally heated tungsten tube-like atomizer WETA 82 (Laboratory Instruments, Prague, Czech Republic). Influence of the temperature of untreated and surface-treated tubes on trapping efficiency was investigated. Because untreated surface of the tungsten atomizer was not capable to sequester hydrides (less than 5 % of introduced analyte was found in subsequent determination by ET AAS), modification of the surface by microgram-amounts of noble metals was performed. Thus significant enhancement of trapping efficiency was achieved. Estimating trapping efficiency from atomic absorption spectrometric signals obtained by hydride generation/trapping procedure and by conventional liquid sampling procedure, values of 50 – 70 % were found depending on surface treatment. In order to shed a little bit light on trapping processes, pyrolytic, vaporization and atomization curves were measured. Scanning electron micrographs and complementary EDAX images of surface of untreated and treated tubes were obtained, and correlated with binary phase diagrams, with preceding surface treatment and with trapping behavior. Influence of various additional experimental parameters, e.g. gas flow rates, position of the introduction capillary, was also investigated. Finally, employing radiotracer technique ( $^{75}\text{Se}$  - radionuclide), trapping efficiency was determined. Spatial distribution of the trapped radionuclide within the tungsten atomizer was obtained by autoradiography.

### References

- [1] H.Matusiewicz and R.E.Sturgeon, *Spectrochim.Acta Part B*, **51** (1996) 377.
- [2] R.E.Sturgeon, S.N.Willie, G.I.Sproule, P.T.Robinson and S.S.Berman, *Spectrochim.Acta Part B*, **44** (1989) 667.
- [3] B.Dočekal, J.Dědina and V.Krivan, *Spectrochim.Acta Part B*, **52** (1997) 787.

**Keywords:** electrothermal atomic absorption spectrometry; hydride generation; *in situ* trapping within a tungsten tube atomizer; surface modification.

*The Grant Agency of the Czech Republic (Prague, Czech Republic) is acknowledged for financial support of this study (project No. 203/98/0754).*

## Determination of trace metals in environmental samples by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry.

Ryszard Dobrowolski

Maria Curie Skłodowska University, Faculty of Chemistry, Analytical Laboratory,  
Maria Curie Skłodowska sq. 3, 20 – 031 Lublin, Poland

Determination of trace metals by the direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) is carried out by direct introduction of solid or injection of slurries into the graphite furnace. Slurry sampling GFAAS technique is the most convenient technique for solid sample analysis because combine some significant advantages of direct solid and conventional solution sampling without a compromising analytical performance. This methodology can provide good analytical results with saving of time and reagents as well as minimizing the risk of contamination. The limiting factors are, e.g. homogeneity and / or high density of slurried sample, problems with the adequate calibration and the limited range of slurry concentration to be analyzed. This problem can be partly solved by grinding of samples, using stabilization agents, application of vigorously mixing methods (ultrasonic or mechanical) or pretreatment digestion of slurry. Optimization of ultrasonic slurry preparation has been widely studied by Miller-Ihli [1,2]. Slurry sampling GF AAS has been successfully applied for various types of environmental samples [3-5]. Essential problem with solid samples analysis is elimination of strong background being a consequence of matrix introduction to graphite furnace in unchangeable form. Selection of liquid medium used for slurry preparation and matrix modifier are very often decided about possibilities of use this technique to ultra-trace metals analysis.

In this paper the slurry sampling GF AAS technique for selected trace metals analysis in environmental samples will be presented. Particular interference effects for studied trace metals in different samples will be discussed with respect to liquid medium used for slurry preparation and applied matrix modifier. The analytical conditions for studied traces in environmental samples will be presented. The application of the new modifier for slurry sampling GF AAS will be discussed.

### References:

1. N.J. Miller-Ihli, *Spectrochimica Acta*, Part B, 52 (1997), 431.
2. N.J. Miller-Ihli, *J. Anal. At. Spectrom.*, 9 (1994) 1129.
3. J. Mierzwa, R. Dobrowolski, *Spectrochimica Acta*, Part B, 53 (1998), 117.
4. R. Dobrowolski, J. Mierzwa, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346 (1993), 1058.
5. R. Dobrowolski, *Spectrochimica Acta*, Part B, 51 (1996) 221.

## THE SEARCH FOR TRACE ELEMENT SPECIES - A TASK FOR THE 21<sup>ST</sup> CENTURY

Rita Cornelis

Laboratory for Analytical Chemistry, University of Gent, Proeftuinststraat 86, B-9000 Gent, Belgium, e-mail: rita.cornelis@rug.ac.be

The growing awareness of speciation is reflected by the increasing number of analyses performed in research and routine laboratories in various fields (food, agriculture, environment, medical sector, other industries)[1]. The determination of the chemical forms of elements forms the basis for understanding the bio-chemical cycle of contaminants in terrestrial and aquatic ecosystems and for detecting substances which might be toxic to biota and humans. Besides the importance of this tool for risk assessment studies, speciation is also highly relevant for testing the quality of products, impurities in pharmaceutical products or chemical substances, corrosion products, etc., and is therefore of potential interest to industry. It is also a most pertinent issue in occupational health and hygiene.

Recently the IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) issued guidelines and definitions for terms related to chemical speciation and fractionation of elements (IUPAC Recommendations 2000) [2]. They are meant to clarify the use of the terms speciation and fractionation in the different chemical disciplines.

The heart of the problem remains, however, the need to develop specific sensitive and accurate analytical methods to identify and quantify the different chemical species of an element in the medium of interest. Whereas reliable equipment for total element measurement is readily available on the market, there are few instrumentations and validated methods available to separate and measure species in an on-line procedure. The problems are also very different depending upon whether the speciation of the trace element involves solids, liquids or gases. Developments in analytical methodologies especially chromatography, are struggling to fill this void, but special drive in speciation research is needed to catalyse a major breakthrough in both sample preparation and instrumentation.

Quality assurance of the analytical procedures is of prime importance in this endeavour. This can only be done with representative reference materials, certified for the relevant species.

The EC has funded a thematic network "Speciation 21" linking scientists in analytical chemistry working in method development for the chemical speciation of trace elements, and potential users from industry and legislative agencies. Their conclusions are written up in the book "Trace Element Speciation for Environment, Food and Health" [3].

- [1] Cornelis R, Càmarà C, Ebdon L. et al., Trends in Analytical Chemistry, 19 (2000) 210 - 214.
- [2] Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., et al., Pure Applied Chemistry, 72(2000) 1453 - 1470.
- [3] Ebdon L, Pitts L., Crews H., Cornelis R., Donard O., Quevauviller Ph, Trace Element Speciation for Environment, Food and Health, Royal Society for Chemistry, Cambridge, 2001, in press.

## Electrothermal Atomic Absorption Determination of Inorganic Antimony Species in Water

E. Russeva, I. Havezov

Institute of General and Inorganic Chemistry of BAS, 1113 Sofia, Bulgaria

Antimony exists in two oxidation states – III and V in environmental samples, Sb(III) being of much higher toxicity than Sb(V). The predominant species in most environmental waters are those of Sb(V). Determination of different inorganic antimony species in waters causes troubles since the total antimony content ( $< 1$  ng/ml) and hence Sb(III) content are very low.

Sb(III) and Sb(V) are separated through selective sorption of Sb(III) dithiocarbamate complexes on chromatographic support.

Sb(III) is quantitatively sorbed under the following conditions: pH 5 (buffer ammonium citrate + HCl), ammonium pyrrolidinedithiocarbamate, plastic conic microcolumn containing 10 mg Porapak Q, flow-rate 4-5 ml/min. The high flow rate prevents the slow reduction of Sb(III) to Sb(V) causing by dithiocarbamate. Sorbed Sb(III) is quantitatively eluted with 5 ml dried ethanol at a flow rate of 0.40 ml/min and a counter flow.

Sb(V) present in the effluate is first reduced to Sb(III) at pH 1.5, reducing agent cysteine. Then pH is adjusted to 5-6 (ammonia), additional pyrrolidine dithiocarbamate is added and the resulting Sb(III) dithiocarbamate complex retained and eluted as described above.

The eluates are additionally concentrated through evaporation under IR lamp. The wet residue is treated with concentrated nitric acid to ensure complete destruction of organic compounds and finally evaporated to near dryness. The residue is dissolved with minimum volume (100 – 200  $\mu$ l) of 0.1 mol/l citric acid.

Aliquots of this final solutions are introduced into the graphite furnace with integrated platform followed by an aliquot of modifier solution (5  $\mu$ g Pd + 10  $\mu$ g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ). With a concentration factor of 250 the limit of detection of this chromatographic separation – ETAAS procedure is 8 ng/l for both antimony species in water samples.

# Die dielektrisch behinderte Entladung – ein Mikrochip-Plasma für die Diodenlaser Atomabsorptionsspektrometrie

J. Franzke, M. Miclea, K. Kunze, K. Niemax

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Bunsen-Kirchhoff-St. 11  
44139 Dortmund

Im Rahmen der Miniaturisierung analytischer Instrumente und Methoden besteht ein steigendes Interesse an Plasmaquellen, die in einem Mikrochip implementiert werden können. Ein vielversprechender Ansatz dazu ist die dielektrisch behinderte Entladung (Dielectric Barrier Discharge), die 1857 von Siemens im Hinblick auf die Ozonproduktion entdeckt wurde. Derartige Entladungen wurden bisher z.B. in Plasma Displays für Farbbildschirme, in UV-Strahlungsquellen und CO<sub>2</sub> Lasern, zur Abgasreinigung, zur Plasmakatalyse von Methanol und, wie schon erwähnt, zur Produktion von Ozon, verwendet [1].

Bei einer dielektrisch behinderten Entladung befindet sich im Gasraum zwischen den Elektroden mindestens ein Dielektrikum. Die Entladung wird mit Wechselspannung (Sinus oder Rechteck zwischen Hz und kHz) betrieben. Das Dielektrikum übernimmt im wesentlichen die Funktion, den Entladungsaufbau in einem sehr frühen Entladungsstadium abubrechen. Dabei fällt durch Aufbau eines Gegenfeldes infolge der auf dem Dielektrikum angesammelten Ladungen die Feldstärke innerhalb eines Zeitraums von ns bis  $\mu$ s unter den für die Ionisierung kritischen Wert. Die Entladung weist bei atmosphärischen Bedingungen entweder eine Reihe von Mikroentladungen auf, die räumlich (100  $\mu$ m) und zeitlich (ns) begrenzt sind, oder sie zeigt ein homogenes Verhalten mit einem  $\mu$ s langen Strompuls wobei sich die Entladung über die ganze Elektrodenfläche verteilt.

Es wird die Messung von halogenhaltigen Molekülen in Edelgasplasmen einer für die Diodenlaser Atomabsorptionsspektroskopie (DLAAS) konstruierten dielektrisch behinderten Entladung bei vermindertem Druck (10 – 150 mbar) im Durchflußbetrieb (50 – 500 ml/min) vorgestellt. Die Analyten gelangen in das Niederdruckplasma, welches die molekularen Spezies dissoziiert und einen Anteil der freien Atome (Cl und F) in metastabile Zustände anregt, die durch DLAAS-Messungen nachgewiesen werden [2]. Hierbei wird phasensensitiv auf der doppelten Frequenz der angelegten Spannung gemessen. Die Lebensdauer der metastabilen Niveaus bestimmt dabei die optimalen Parameter für die Frequenz der angelegten Wechselspannung, den Druck und die Flußrate.

Es konnte nachgewiesen werden, daß die eingeleiteten Gase (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CClF<sub>3</sub> und CHClF<sub>2</sub>) vollständig in Argon und Helium dissoziiert werden. Die Nachweisgrenzen liegen bei 400 ppt für Cl und 2 ppb für F in Helium. Die Nachweisgrenzen sind vergleichbar mit denen, die unter Verwendung einer Mikrowellenentladung mit wesentlich höherer Leistungsaufnahme erhalten wurden. Die aufgenommene elektrische Leistung betrug im Fall der DBD weniger als 0,1 Watt. Die Gastemperatur erreicht maximal 600 K. Da die gemessene Gastemperatur noch unter denen in Mikrowellenplasmen erreichbaren Temperaturen liegt, ist anzunehmen, daß die vollständige Dissoziation der Analyten auf die kurzfristig sehr hohen Elektronendichten zurückzuführen ist.

Aufgrund der niedrigen Gastemperatur wird ein derartiger Mikrochip thermisch wenig beansprucht. Auch ist das Sputtern der Elektroden, welches bei Gleichstromentladungen zu Problemen führen könnte, vernachlässigbar. Daher sind lange Lebensdauern des Mikrochip-Plasmas zu erwarten.

- [1] Kogelschatz, U; Eliasson, B.; Die Renaissance der stillen elektrischen Entladung, Physikalische Bl.52 (1996) 360.
- [2] Niemax, K.; Schnürer-Patschan, C; Zybin, A; Groll, A; Anal. Chem. 68 (1996) 351.

## Flammenofen-AAS: Neue Wege in einer alten Technik zur Verbesserung des Nachweisvermögens Thermospray -und Probenstrahleintrag in einen Rohrofen

Harald Berndt, Attila GÁSPÁR, Joanne DAVIES und Annelen RATKA

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS), Bunsen-Kirchhoff-Str. 11,  
D-44139 Dortmund, E-mail: [berndt@isas-dortmund.de](mailto:berndt@isas-dortmund.de)

Flammengeheizte Meßzellen sind seit langer Zeit in der Atomabsorptionsspektrometrie eingeführt. Die klassischen Beispiele sind dafür das „Delves-Cup System“ und die einfachen Hydridsysteme. Beim Delves System befindet sich in der Flamme eines AAS-Dreischlitzbrenners ein Nickelrohr mit einer zur Flamme hin gerichteten Bohrung von einigen Millimetern Durchmesser. Unter dieses Rohr wird ein kleines Nickeltiegelchen geschoben, aus dem die zu analysierende Substanz in das Rohr hinein verdampft. Bei den Hydridsystemen heizt ein Standard-AAS-Brennerkopf eine Quarzzone in welche die gasförmigen Hydride (As, Se, Sb...) eingeleitet werden.

Bedingt durch die große Wärmeabstrahlung der Rohre und durch die Flamme selbst, bestand bisher offensichtlich eine gedankliche Barriere, daß man in ein glühendes Rohr direkt flüssiges Probenmaterial eintragen könne, ohne durch die große Hitze gefährdet zu sein. So wurden bisher ausschließlich Gase (gasförmige Verbindungen) in „Flammenöfen“ eingeleitet. Nun ist es gelungen, auch flüssige Proben direkt in ein in der normalen AAS-Flamme befindliches Metallrohr einzubringen. Der erste Weg ist der Eintrag der Probe in Form eines feinen Flüssigkeitsstrahls (Beam-Injection Flame Furnace AAS, BIFF-AAS). Der zweite Weg ist die Probenzufuhr über einen ganz einfachen, in den Flammenofen „integrierten“ Thermospray (Thermospray Flame Furnace AAS, TS-FF-AAS). Bei beiden Methoden wird die gesamte Probe verlustfrei direkt an den Ort der Atomisierung gebracht, wobei zusätzlich durch die Rohrtechnik eine relativ lange Aufenthaltsdauer der Probe im Strahlengang (Absorptionsvolumen) erreicht wird.

Bei der Beam-Injection FF-AAS wird mit Hilfe einer sogenannten Glatzstrahldüse ein feiner, gerichteter Flüssigkeitsstrahl von nur 30 bis 50 µm Durchmesser erzeugt. Zur Strahlerzeugung reicht eine Niederdruckpumpe mit einem Druck von wenigen bar (deutlich < 1 MPa) aus, es kann aber auch mit einer Hochdruckpumpe, z.B. einer HPLC-Pumpe, gearbeitet werden. Im Innern des glühenden Rohres bildet sich durch eine Prallkörperzerstäubung eine Aerosolwolke deren Tröpfchen sofort verdampfen. Durch das Leidenfrost'sche Phänomen können dabei die Tröpfchen nicht die Rohrwandung berühren, so daß Memoryeffekte im Rohr vernachlässigbar sind.

Bei der Thermospray-Flammenofen-AAS wird die Probenflüssigkeit dem in der Flamme befindlichen Rohr über eine Kapillare zugeführt. Als besonders geeignet haben sich Keramikkapillaren gezeigt. Im einfachsten Fall kann mit gutem Erfolg ein Isolierröhrchen benutzt werden, wie es beispielsweise bei Thermoelementen eingesetzt wird. Versuche zeigten, daß auch die weit verbreiteten Kapillaren mit zwei Bohrungen zu zufriedenstellenden Ergebnissen führen. Die typischen Innendurchmesser solcher Kapillaren liegen bei 0,5mm bis 0,8mm. Die Länge der Kapillare beträgt 10cm bis 15cm. Die Kapillare wird mit lockeren Sitz in das flammenbeheizte Rohr eingeführt. Die Flüssigkeit wird in dem von der AAS-Flamme mitgeheizten Ende der Kapillare teilweise verdampft und strömt dann als Aerosol in den Rohrofen. Durch die relativ große Innenweite ist der Fließwiderstand so gering, daß bereits eine peristaltische Pumpe zur Flüssigkeitsförderung ausreicht. Wie bei der BIFF-AAS kann jedoch auch eine HPLC-Pumpe eingesetzt werden.

Ein generelles Problem beider Techniken ist die niedrige Temperatur im Rohrinern. Sie kann durch Zusatzbohrungen auf der zur Flamme ausgerichteten Seite des Rohres wesentlich erhöht werden. Insgesamt lassen sich mit jeder der beiden Techniken 17 leicht- und mittelflüchtige Elemente gegenüber der normalen Flammen-AAS mit einem 6 bis 200 fach verbesserten Nachweisvermögen bestimmen. Beide Techniken lassen sich leicht mit herkömmlichen Niederdruck- oder Hochdruckfließsystemen automatisieren (z.B. FIAS, HPLC).

## Comparative efficiency of Pd, Rh and Ru modifiers in ETAAS towards simultaneous determination of As, Se and In

Anatoly B. Volynsky<sup>1</sup> and Rainer Wennrich<sup>2</sup>

<sup>1</sup>V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>UFZ Centre for Environmental Research, Dept. Analytical Chemistry, D-04318 Leipzig, Germany

The choice of the best chemical modifier for a specific sample is one of the most difficult problems of modern electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) and inductively coupled plasma mass spectrometry with electrothermal vaporization. The corresponding recommendations are often quite controversial. Numerous research works that have focused on the investigation of the mechanisms of action of modifiers cannot be applied directly to the solution of analytical tasks in most cases.

Platinum group metal (PGM) modifiers are more effective and universal compared with modifiers of other types (such as low-volatility carbides, organic compounds, etc.). Due to the similarity in their chemical and catalytic properties, various PGM modifiers often behave comparably when applied to the analysis of the same samples. However, sometimes the differences in their effect can be quite pronounced. Although the number of studies devoted to the comparison of PGM modifiers is rather large, frequently the data obtained are of limited practical applicability.

The effect of pre-reduced Pd, Rh and Ru modifiers for the simultaneous determination of As, Se and In in pure solutions and in a sodium sulfate matrix was investigated. In spite of the application of an isothermal transverse heated graphite atomizer (THGA), the negative influence of the matrix was quite pronounced.

The efficiencies of the platinum group metal (PGM) modifiers in this medium differ significantly. For Rh and Ru modifiers, some suppression of the analytical signals for Se and In is observed in the presence of as little as 0.1  $\mu\text{g}$  and 1  $\mu\text{g}$  of sulfate ion (as  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), respectively. Moreover, in the presence of Ru modifier, the maximum pyrolysis temperatures for As and In in the sulfate matrix decrease from 1200–1400  $^{\circ}\text{C}$  to 600  $^{\circ}\text{C}$ . In general, Rh and Ru modifiers are ineffective for the determination of As and In in a sodium sulfate matrix. The application of a pre-reduced palladium modifier allows As and In to be determined almost interference free in the presence of up to 40  $\mu\text{g}$  of sulfate ion (the corresponding value for Se is 20  $\mu\text{g}$ ). The differences in the effectiveness of the PGM modifiers seem to be caused mainly by the peculiarities of their interaction with the sulfate matrix. Therefore we suppose that the effects found in this work will also be important for the determination of other analytes in sulfate medium in the presence of PGM modifiers.

Financial support of the Alexander-von-Humboldt-Foundation (Germany) is gratefully acknowledged.

## Microscopic X-ray analysis by means of conventional and synchrotron radiation

K. Janssens

Department of Chemistry, University of Antwerp, Belgium

In the last 3-4 four years, the field of X-ray fluorescence is subject to an important technological evolution in the sense that more powerful X-ray sources (synchrotrons and micro-focus tubes), X-ray optics (lenses and concentrators of various nature) and X-ray detectors (compact energy-dispersive devices with good energy resolution) have become available. This evolution has benefitted more specifically the field of microscopic X-ray fluorescence analysis (micro-XRF) where next to highly performant trace-level microanalytical instruments which are installed at synchrotron source beamlines, also easily transportable, compact analysis devices are now being developed.

As micro-XRF is a non-destructive, fast, quantitative and multi-elemental method that can be employed for analysing a variety of materials on a local scale, it is very suitable for characterising materials in a complete non-destructive manner. In a number of specific cases, particularly in cases where the material being analysed cannot be altered or consumed during the analysis, the non-destructive character of this method of analysis provides a distinct advantage. Next to materials of culturo-historical value, also a number of other materials of environmental nature can be more readily analysed when no or insignificant changes are induced during the analysis.

Some of these instrumental evolutions will be highlighted, e.g.,

- the analytical possibilities for microscopic elemental analysis and solid-state chemical speciation at micro-XRF and micro-XANES (X-ray absorption near-edge spectroscopy) beamlines of second and third generation synchrotrons
- the possibilities for in-situ elemental analysis by means of portable micro and sub-mm XRF instrumentation.

To illustrate these recent developments, a number of cases studies will be discussed, in particular:

- the detailed measurement of the micro-homogeneity of certified reference materials (CRMs)
- provenance analysis of glass vessels from the Renaissance and Baroque periods from various cities in Western Europe by means of a combination of electron probe X-ray microanalysis and synchrotron based micro-XRF and
- highly accurate quantitative microanalysis analysis of corroded objects in Ag/Cu alloys by means of laboratory micro-XRF.

## Niedrigleistungs- versus Hochleistungsanregung in der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse - ein Vergleich

Stefan Uhlig, Karl Mauser & Rainer Golenhofen

Bruker AXS GmbH, D-76181 Karlsruhe

Die Multielementanalyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gewährleistet eine zerstörungsfreie und umweltschonende Analysenmethode, ohne Auflösen von Festproben und ohne Entsorgen von Lösungsrückständen, wie sie bei naßchemischen Aufschlußmethoden anfallen. D.h. bei der RFA beginnt die Rationalisierung durch Zeiteinsparung bereits bei der Probenaufbereitung. Dazu kam in den 90er Jahren die Forderung nach geringeren Unterhaltskosten, einfacheren Installationsvorgaben und kleineren Spektrometern. Die Spektrometergröße beeinflusst einerseits die Kosten für die Laborfläche als auch den Ort des RFA-Einsatzes, z.B. in Produktionsnähe.

Dies führte zu verschiedenen Ansätzen, eine höhere analytische Leistungsfähigkeit wellenlängendispersiver Röntgenspektrometer (WD-RFA), wie hohe Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit für die Leichtelementanalyse, mit den Vorzügen von Platz- und Betriebskosteneinsparung, wie man sie typischerweise von energiedispersiven Röntgenspektrometern (ED-RFA) kennt, zu vereinen. Zu den Installationsvoraussetzungen konventioneller Spektrometer für die WD-RFA gehört neben dem Stromanschluß, der Installation von Druckluft, der Versorgung mit Detektorgas (P10) normalerweise auch der externe Kühlwasseranschluß bei Röntgenspektrometern mit 3 bis 4 kW Anregungsleistung.

Die Analyse der ultraleichten Elemente setzt ein extrem dünnes Detektorfenster voraus. Zur Wahl standen bisher abgeschlossene Proportionalzähler mit einem Berylliumfenster geringer Strahlungsdurchlässigkeit oder Durchflußzähler sehr hoher Transparenz, aber mit der Notwendigkeit eines konstanten Detektorgasflusses. Erstmalig bietet nun ein abgeschlossener Proportionalzähler mit einer innovativen Fenstertechnologie für sehr hohe Transmission die Möglichkeit zur Analyse der ultraleichten Elemente mit einem geschlossenen Detektor ohne konstanten Detektorgasfluß.

Um bei der Kühlung des internen Kühlwassers, das die Röhrenanode und den Röhrenkopf kühlt, nicht mehr auf externes Kühlwasser angewiesen zu sein, sondern dieses mit Luft zu kühlen, kann nur mit einer deutlichen Reduzierung der Anregungsleistung erreicht werden. Erfahrungen mit Anregungen von 200 bis 600 W haben gezeigt, dass dabei die Empfindlichkeit der RFA sehr verringert wird, was zu deutlich längeren Meßzeiten und einem geringeren Probendurchsatz führen kann.

Mit einem völlig neuen Konzept zur Optimierung der gesamten röntgenspektrometrischen Geometrie von Anode über Probe bis hin zum Detektor, gelang es bei einer dazu passenden optimalen Anregung von 1000 W ein wirkungsvolles Gleichgewicht zwischen optimaler Röhrentemperaturstabilisierung durch Luftkühlung und einer die analytische Leitungsfähigkeit möglichst wenig beeinträchtigenden Intensitätsveringerung zu erreichen.

Dieses neue "plug 'n analyse" Konzept eines WD-Röntgenspektrometers, das weder eine externe Kühlwasser- noch eine Detektorgasversorgung benötigt, wird vorgestellt und dessen analytische Leistungsmerkmale im Vergleich zu konventionellen Röntgenspektrometern mit höherer Anregungsleistung anhand von analytischen Applikationsdaten belegt.



## Das Primärkalibriersystem der BAM für die Elementanalytik - Entwicklungsstand und analytische Herausforderungen

R. Matschat, M. Czerwensky, S. Pattberg, H.-J. Heinrich, H. Kipphardt

BAM, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Deutschland

Die Mehrzahl der für die quantitative Elementbestimmung eingesetzten Analysenmethoden bedarf einer Kalibrierung. Reinstoffe mit definierten Massenanteilen der Hauptkomponente oder mit genau bestimmten Massenanteilen der Elementspuren haben in diesem Zusammenhang eine außerordentlich große Bedeutung. Sie werden zur Herstellung von Kalibrierproben mit bekannten Analytgehalten, zumeist auch mit einer an die zu analysierenden Proben angepaßten Matrixzusammensetzung, verwendet. Hierzu werden sie überwiegend in gelöster Form eingesetzt. Unrichtigkeiten und Unsicherheiten in den Gehaltsangaben der Reinstoffe wirken sich direkt auf die Genauigkeit der Analysenergebnisse aus und können deren Qualität erheblich beeinträchtigen. Dies ist wegen der Weitergabe an einen großen Kreis von Anwendern für der Zertifizierung von kommerziell gefertigten Kalibrierlösungen sowie von Matrix-Referenzmaterialien von besonderer Bedeutung.

Um für diese Aufgaben eine qualitativ hochwertige Basis der metrologischen Rückführung (traceability) bereitzustellen, wird in der BAM ein System primärer Kalibriersubstanzen entwickelt, das in dieser Form bisher international nicht existiert. Für die chemischen Elemente des Periodensystems, ausgenommen sind gasförmige und radioaktive, werden jeweils zwei unterschiedliche Materialien bereitgestellt. Die für die Rückführung der Analytkalibrierung benutzten Materialien werden für den Massenanteil der Hauptkomponente mit einer geringen Ergebnisunsicherheit (maximal 0,01%) zertifiziert, wobei alle relevanten Spurengehalte (etwa 75 Elemente) summarisch von 100% subtrahiert werden. Die für die Rückführung bei der Matrixanpassung verwendeten Materialien werden hinsichtlich der z.T. extrem niedrigen einzelnen Massenanteile der relevanten "metallischen" Elementspuren zertifiziert. Als wichtigste Methode für die Bestimmung der "metallischen" Spurengehalte in beiden Materialtypen wird die ICP Massenspektrometrie mit einem doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer eingesetzt. Die sehr hohe Nachweisstärke bei niedriger Massenauflösung (300) bietet Vorteile, ebenso die bessere Selektivität bei höherer Massenauflösung (3000 und 8000). Ergänzend und z.T. auch vergleichend kommen daneben weitere leistungsfähige Methoden zur Bestimmung der "metallischen" Analyten, wie die ET AAS, die ICP OES und die INAA, zum Einsatz, wobei sehr gute Übereinstimmungen erzielt werden. Für die Bestimmung wichtiger nichtmetallischer Analyten, wie O, N, S und C, wird die Trägergas-Heissextraktions- bzw. Verbrennungsmethode mit "klassischer" Detektion und mit der Photonen-Aktivierungsanalyse als Endbestimmungsverfahren eingesetzt.

Am Beispiel der Elemente Kupfer, Eisen und Blei werden die Ergebnisse der Zertifizierung von Primärkalibriersubstanzen, überwiegend der für die Analytkalibrierung einzusetzenden Materialien, erläutert. Die Ergebnisunsicherheit für den Massenanteil der Hauptkomponente liegt zwischen 0,0005 und 0,001 %.

Neben der Verwendung im eigenen Hause hat das primäre Kalibriersystem weiterreichende Bedeutung. Entsprechend einer Vereinbarung mit der PTB sind die Materialien des Systems die deutschen "Nationalen Normale im Bereich der Elementanalytik", durch deren Verwendung Kalibrierlösungen kommerzieller Hersteller an die SI-Einheit angeschlossen werden können. Weiterhin werden im "Joint European Project for Primary Isotope Measurement" (JEPPIM, koordiniert durch das IRMM) aus diesen Materialien primäre Bezugslösungen für zentrale metrologische Probleme der Isotopenverdünnungs-Massenspektrometrie (IDMS) gefertigt. Ein wesentliches Ziel besteht in der Mitarbeit weiterer Staatsinstitute und letztlich in der Harmonisierung der von ihnen genutzten metrologischen Basis im internationalen Maßstab.



## Prüfung einer optimierten spektrochemischen DC-ARC-OES Methode unter modernen Validierungscharakteristika

Karol FLÓRIÁN, Jürgen HASSLER

Lehrstuhl für Chemie, Fakultät für Hüttenwesen, Technische Universität in Košice, Slowakei  
Elektroschmelzwerk GmbH, Kempten, Deutschland

Die Bogenspektrometrie - eine vor fast 100 Jahren erstmals angewandte Methode zur direkten Bestimmung von Spurenelementen in Feststoffen musste in der 70er Jahren des 20. Jahrhunderts der rasanten Entwicklung des induktiv gekoppelten Plasmas ( ICP ) weichen. Das mit dem verstärkten Aufkommen der instrumentellen Analytik von Lösungen scheinbar verlorengegangene Interesse an direkten Verfahren zur Analyse von festen Proben hat in der letzten Jahren aus verschiedenen Gründen wieder deutlich an Bedeutung gewonnen.

Eine vollkommene Überarbeitung und Modernisierung der Anregung selbst ( moderne Rechnersteuerung, wählbare Bogenprogramme, - ähnlich üblicher Temperaturprogramme von ETV-ICP-OES oder GFAAS ), sowie der optischen Verbindung mittels Lichtleitern und ein modernes Mehrkanalspektrometer auf der Signalerfassungs- und Verarbeitungsseite bieten in fast allen Verfahrensschritten total neue Wege. Speziell auf dem Gebiete der direkten Feststoffanalyse von Proben, deren Aufschlussmethoden schwer oder zeitlich sehr ungünstig sind, bietet die modernisierte Bogenanalyse gegenüber der Lösungsanalyse wieder vermehrt Vorteile.

Anhand der beschriebenen Bogentechnologie und der mehrjährigen systematischen Optimierung einiger ausgewählter bogenspektrochemischen Verfahren, wie der Analyse von keramischen Pulvern z.B. SiC, B<sub>4</sub>C, BN, aber auch heute immer mehr in Frage kommender umweltrelevanter Proben, wie z.B. Sedimente, wurde eine Matrizie von Ergebnissen erhalten, die der Verfolgung der wichtigsten Validierungscharakteristika dieser Verfahren diene. Ausser der üblichen Parameter wie Präzision, Arbeitsbereich und Nachweisvermögen, wurden auch weitere gewichtige Kenngrößen wie Langzeitstabilität und Wiederholpräzision verfolgt.

Um die Qualität der modernisierten Bogenspektrometrie zu verdeutlichen, werden diese Charakteristika mit denjenigen einer auch über längere Zeit verfolgten ETV-ICP-OES-Methode auf der Basis derselben analytischen Proben verglichen. So gelingt es gleichzeitig mit dem Vergleich der beiden Methoden ein Bild zum Stand der modernen spektrochemischen Feststoffanalytik zu entwerfen.

## Empfindlichkeits- und Selektivitätsverbesserung mittels Sorbensanreicherung bei der Elementbestimmung mit atomspektroskopischen Methoden

Wolfgang Frenzel

Institut für Technischen Umweltschutz, Fachgebiet Luftreinhaltung  
Technische Universität Berlin  
Str. d. 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Die Spurenelementanreicherung an Sorbentien in Verbindung mit atomspektroskopischen Bestimmungsmethoden (AAS, ICP-OES/MS) hat eine lange Tradition, und es sind eine große Anzahl unterschiedlicher Materialien für diesen Zweck eingesetzt worden [1-3]. In Hinblick auf die Auswahl geeigneter Sorbensmaterialien spielen Aspekte der Selektivität, der Kapazität, der Verfügbarkeit und der chemischen sowie der mechanischen Stabilität die entscheidende Rolle. Bezüglich der Arbeitsweise kann grundsätzlich zwischen Batch- und Säulentechnik unterschieden werden, wobei letztere insbesondere in Verbindung mit Fließ(injektions)verfahren eingesetzt wird [4,5].

Ziel des Vortrages ist es, einen kurzen Überblick der verfügbaren Sorbentien und deren charakteristischer Eigenschaften zu geben sowie eine kritische Betrachtung der Vorzüge und Einschränkungen der unterschiedlichen Arbeitsweisen (Batch- und Fließbetrieb; Off- und On-line) anzustellen. In jüngster Vergangenheit veröffentlichte Arbeiten zur Sorbensanreicherung in Verbindung mit atomspektroskopischer Detektion werden vorgestellt und kritisch diskutiert.

Die Möglichkeiten und Vorzüge der (auch speziesspezifischen) Anreicherung an chemisch-modifizierten Sorbentien (gepackte Mikrosäulen und Extraktionsmembranen) werden anhand konkreter Applikationen aus unserem Labor erörtert und die Ergebnisse eingehende Untersuchungen zur Bestimmung von Cu, Pb, Cd, Ni, Cr und Fe in diversen Umweltmatrizes präsentiert.

### Literatur:

1. K.H. Lieser, *Spurenanalyse der Elemente: Anreicherung durch Austauscher und Sorbentien*, Analytiker-Taschenbuch, Band 6, Springer Verlag, Heidelberg, 1986, S. 125-168.
2. G. Schwedt, *Methoden der Spurenanreicherung anorganischer und organischer Stoffe aus Wässern*, Literaturdokumentation zur chemischen Analytik, Sonderpublikation Laborpraxis, Vogel-Verlag, Würzburg, 1983.
3. Y.A. Zolotov, N.M. Kuzmin, *Preconcentration of Trace Elements*, In: Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. XXV, Elsevier, Amsterdam, 1990.
4. Z. Fang, *Flow-injection On-line Preconcentration in Atomic Spectroscopy*, Spectrochim. Acta. Rev., 14 (1991) 235-259.
5. M. Michaelis, G. Knapp, *State-of-Art, Möglichkeiten und Grenzen von Spuren/Matrix-Trennungen für die Atomspektroskopie*, In: CANAS 93, Colloquium Analytische Atomspektroskopie, K. Dittrich, B. Welz (Hrsg.) Gersönne-Druck, Leipzig, 1993, S. 255.

## Studying the Evaporation Behavior of Heavy Metals by Thermo-Desorption Spectrometry

Chr. Ludwig, H. Lutz, J. Wochele, A.J. Schuler, S. Stucki

Paul Scherrer Institut, General Energy Research Department,  
Laboratory for Energy and Materials Cycles, Group of Chemical Processes and Materials  
CH-5232 Villigen PSI, Switzerland

We examine the physicochemical behavior of a number of complex and heterogeneous materials regarding their release of heavy metals during thermal treatment. The materials range from those of anthropogenic origin like filter ash of waste incinerators and scrap batteries to environmental materials like lake sediments and fallen leaves. Under consideration are heavy metals that pose a risk to our environment. Prominent examples are Cd, Cu, Pb, and Zn. Thermal treatment typically is performed in a temperature range of 400 to 1000°C.

The focus of our laboratory research is on "thermal desorption experiments" during which the heavy metal evaporation is studied by on-line monitoring. This can be achieved by the use of a tubular furnace connected to a heavy metal detector, an ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer), by a specially designed and PSI-patented interface, the so-called "Condensation Interface (CI)". The spectrograms typically have a time resolution of four different elements per minute using a conventional (sequentially operating) ICP-OES.

Besides continuously detecting the evaporation of heavy metals, we also monitor other substances that participate in the thermally induced chemistry, such as alkali metals, Cl, and C. The spectrograms give valuable insight into the reaction mechanisms. It has been shown that the volatility of the heavy metals is strongly influenced by red-ox conditions or the presence of chlorine compounds. Moreover, an understanding of the thermal behavior of alkali salts is imperative to minimize fouling and corrosion in large scale facilities.

Just recently, we have coupled a thermo-gravimeter (TG) with the CI and the ICP. The Mettler-Toledo TG (TGA/SDTA851e) was adapted to fit the CI. This new and unique tool (TG-ICP-OES) allows us to synchronously monitor both mass changes of the sample and metal evaporation. It is our vision to develop this tool further to capacitate research and industry to run fast and quantitative elemental analyses of a variety of materials. They might stem from diverse areas ranging from metallurgy, agriculture, and biology to medicine.

**Keywords:** heavy metals, salts, evaporation

## Fließinjektionstechniken für die schnelle Speziesanalytik - Möglichkeiten und Grenzen

Michael Sperling

PerkinElmer Bodenseewerk, Science & Technology, Postfach 101761, D-88647 Überlingen, Germany

Es ist heute unbestritten daß die Bestimmung von Gesamtkonzentrationen der Elemente als Nebenbestandteil oder gar Spurenanteil von Umwelt- und biologischen Materialien nicht genügend Informationsgehalt liefert, um wichtige Fragen nach Wirkungen und Gefahren der Elemente für den Menschen und seine Umwelt zu beantworten. Eine um viele Größenordnungen unterschiedliche Toxizität zwischen dem Inbegriff des Giftes „Arsenik“ und einer seiner organischen Verbindungen, wie z.B. Arsenobetain, das auch in höheren Konzentrationen keinen Schaden anrichtet, macht deutlich, daß für die Beantwortung von wirkungsbezogenen Fragestellungen nur die Konzentration von real vorliegenden „Spezies“ von Bedeutung sein kann. Die Bestimmung der vorliegenden Elementspezies und ihrer Konzentrationen, welche die Aufgabe der Speziesanalytik ist, hat daher in der neueren Zeit rapide an Bedeutung gewonnen. Da es bei der Bestimmung von Elementspezies im Spurenbereich immer um einen Teil der Elementspurenkonzentration geht, kommen für deren Bestimmung nur die nachweisstärksten atomspektrometrischen Techniken in Frage, die aber mit Ausnahme der Massenspektrometrie keinerlei Aussage über die Form der Spezies selbst machen können. Vielmehr muß die Information zur Charakterisierung der Spezies über die Kopplung der Elementdetektionsmethode mit einer Trennmethode erhalten werden. Aufgrund Ihrer hohen Trennleistung kommen dazu im wesentlichen die chromatographischen Techniken sowie die Elektrophorese zum Einsatz. Die Kopplung solcher Trenntechniken mit den atomspektrometrischen Detektionstechniken führt allerdings zu hochkomplexen und kostspieligen Systemen mit relativ niedrigem Probendurchsatz. Eine kurze Übersichtsrechnung zeigt daher schnell, daß allein aufgrund des Geräteeinsatzes, Speziesanalysen um den Faktor 200-400 teurer als die entsprechenden Gesamtelementanalysen sind.

Weit höheren Probendurchsatz als die chromatographischen Trennmethode n erlauben die nichtchromatographischen Trennmethode n, besonders wenn sie durch Fließinjektionsmethoden realisiert werden können. Zwar erlaubt die weit geringere Trennleistung solcher Methoden keine vollständige Speziesanalytik, aber eine realisierbare „Binäre Speziesanalytik“ reicht häufig zur Beantwortung der Fragestellung aus oder eignet sich zumindest für eine schnelle „Screeninganalyse“. Eine solche Vorgehensweise ist immer dann möglich, wenn die zu untersuchende Fragestellung auf zwei Spezies oder Spezies-Typen reduziert werden kann. Dies ist im Fall der Redoxspezies (Cr(III)/Cr(VI), As(III)/As(V), Fe(II)/Fe(III), Se(IV)/Se(VI)) aber auch in vielen anderen Fällen möglich, wo Spezies in zwei Gruppen, wie z.B. anorganisch/organisch, gelöst/partikulär, inert/reaktiv, toxisch/nichttoxisch etc. eingeteilt werden können. Die Fließinjektionsanalyse (FIA) eignet sich dabei für die Automatisierung der meisten nichtchromatographischen Trennmethode n wie z.B. Flüssig-Flüssig Extraktion, Festphasenextraktion (SPE), Fällung und Mitfällung, Ionenaustausch, Filtration und Ultrafiltration, Dialyse und Pervaporation, Verdampfung und Verflüchtigung, um nur einige zu nennen. In einer kurzen Übersicht sollen solche Fließinjektionsmethoden der Atomspektrometrie für die Speziesanalytik vorgestellt und ihre Leistungsfähigkeit und Grenzen diskutiert werden.

## Analytikanforderungen in der Geoökologie

Jörg Matschullat, Alexander Pleßow und Frank Zimmermann

Interdisziplinäres Ökologisches Zentrum (IÖZ) der TU Bergakademie Freiberg;  
Brennhausgasse 14, D-09599 Freiberg, Sachsen, Germany

Die Geoökologie ist eine relativ junge, an Umweltfragen orientierte, interdisziplinäre und querschnittsorientierte Naturwissenschaft. Sie zielt auf das Verständnis der Funktions- und Wirkungsweise der Umwelt in Zusammenhang mit menschlicher Nutzung und der Erarbeitung konkreter Problemlösungen. In erster Näherung kann die Geoökologie auch schlicht als Umweltwissenschaft im Sinne des angelsächsischen „*Environmental Science*“ gesehen werden. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Geoökologie ein sehr breites Spektrum analytischer Arbeitsmethoden nutzt, bzw. daran Bedarf hat. In der studentischen Ausbildung werden dominant die Methoden der anorganischen Analytik von den Haupt- und Nebenkomponten bis zur den Ultraspurenkonzentrationen in Praktika Übungen und Vorlesungen behandelt. Auch wenn Geoökologen nicht notwendig zu Analytikern ausgebildet werden, so muss doch ein zuverlässiges Verständnis für die Analytik, deren Qualitätskontrolle und eine gewisse Handfertigkeit im Umgang mit Methoden entwickelt werden.

Von den zu bearbeitenden Fragestellungen ausgehend, umfasst die Praxis einerseits die klassischen Methoden anorganischer Analytik zur Element und Ionenbestimmung (WD und ED-RFA, INAA, AAS- und ICP-Techniken, IC) und organischer Analytik (GC-MS, HPLC, UV/Vis, und IR-Spektrometrie) und erstreckt sich andererseits tief in den Bereich gekoppelter Techniken z.B. zur Speziesidentifikation, der massenspektrometrischen Bestimmung von Isotopenverhältnissen, der NMR-Spektrometrie, den Biosensoren und Immunoassays und der Oberflächenanalytik (REM, TEM, Mikrosonde). Im Wesentlichen bedarf die Geoökologie des Verständnisses für die Wahl geeigneter analytischer Methoden zur Lösung komplexer Probleme. Dies beginnt bereits mit der Probenahme. Die Komplexität natürlicher Systeme erfordert eine geschärftes Bewusstsein und höchste Ansprüche an eine Probenahme, aus der repräsentative Stichprobenkollektive gewonnen werden. Darüber hinaus gilt der Proben- und Analytstabilisierung intensive Aufmerksamkeit, da die Proben meist im natürlichen Umfeld genommen werden und teilweise über große Entfernungen bis in eine geeignete Laborinfrastruktur transportiert werden müssen.

Der Aufgabenbereich geht z.T. deutlich über bisherige umweltgeochemische und umweltchemische Fragestellungen hinaus und integriert v.a. biologische Materialien und ökotoxikologische Fragestellungen. Ein Beispiel mag dies verdeutlichen: in einem historisch hoch Arsen-belasteten Gebiet gilt es, Quellen, Transportpfade und Senken u.a. für das Element As zu erfassen und dabei die Schutzgüter Luft, Wasser und Boden sowie die menschliche Gesundheit mit einzubeziehen. Ziel ist neben dem quantifizierten Verständnis des untersuchten Problemfeldes die Entwicklung von Lösungsstrategien zur Minderung der Belastung. Ausgehend von Wasser-, Schwebstoff-, Sediment-, Pflanzen- und Bodenproben sowie Material epilithischer Flechten zur Ermittlung der Luftgüte sind Probenpräparations- und -stabilisierungstechniken nötig, die der späteren analytischen Arbeit einwandfreies Probenmaterial zur Verfügung stellen. Im ersten Durchgang geht es allein um die Quantifizierung der gesuchten Elemente in den beschriebenen Matrices. Es schließen sich speziesanalytische Arbeiten an, mit denen die Migration von Arsen z.B. in Bergehalden, im aquatischen Milieu und in den Böden geklärt werden sollen. Parallel dazu werden humantoxikologische Untersuchungen durchgeführt, in der Analyspezies in Urin und im Haar aufgeklärt werden. Isotopenuntersuchungen tragen zur Klärung der Grundwasserpassage z.B. in Haldenkörpern und der Verweilzeit von Grundwasser im Untersuchungsgebiet bei.

Daraus lassen sich Anforderungen z.B. für die anorganische Analytik ableiten: Multielementfähigkeit, Analyse kleinster bis großer Probenmengen, aber auch schnelle und möglichst robuste und zuverlässige Vor-Ort-Analytik. Dafür gibt es bekanntlich keine einzelne Methode, sondern es muss auf ein größeres Methodeninventar bedarfsgerecht zugegriffen werden.



# Bestimmung von Quecksilber in Feststoffen durch direkte Probenpyrolyse und AAS, Anwendungsgebiete und Grenzen der Methode

Ralf Falter

Leco Instrumente GmbH, 41199 Mönchengladbach, Marie-Bernays-Ring 31

Es wird ein Direktbestimmungsgerät AMA-254 zur Spurenanalytik von Gesamtquecksilber in Feststoffen und Flüssigkeiten vorgestellt. Dieses System ist ein alternatives Verfahren zur herkömmlichen und aufwendigen Hydridtechnologie dar. Das System misst das Quecksilber in der Probe in einem direkten 4-5 min dauernden Analysenschritt, welcher den Probenaufschluss und die Quecksilberdetektion beinhaltet. Das Bestimmungsprinzip des AMA-254 beruht auf einem thermischen Aufschluss der Probe bei 750°C in reinem Sauerstoff. Es erfolgt dabei eine Freisetzung des Quecksilbers aus der Matrix. Dieses wird nach einer Transformation in den elementaren Zustand auf einer Goldfalle amalgamiert. Nach einer anschließenden thermischen Desorption von der Goldfalle, erfolgt eine Bestimmung der Quecksilberkonzentration in einer 2-stufigen Atom-Absorptions-Küvette. Der dynamische Konzentrationsbereich für die Konzentrationsbestimmung des Quecksilbers liegt zwischen 0,05 ppb und 100 ppm. Unterstützt wird die Analyse durch eine Windows-Software welche alle Anforderungen der aktuellen Qualitätssicherung gerecht wird. An ausgewählten Anwendungen wird die Vielfältigkeit der Applikationen mit dem Quecksilbersystem vorgestellt.

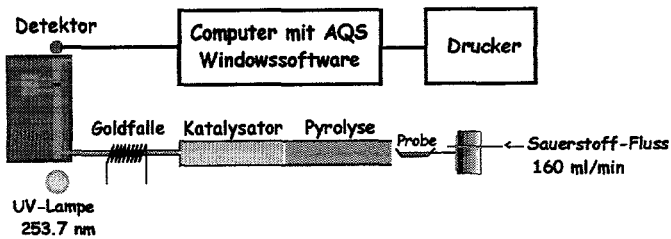


Bild 1: Schematischer Aufbau des AMA-254 Analysensystems

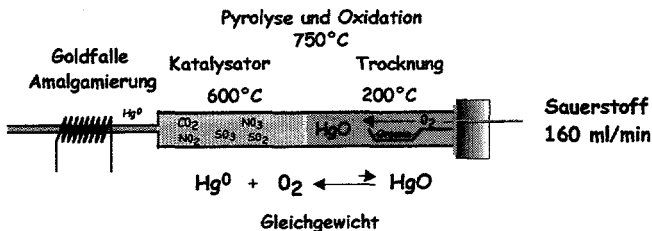


Bild 2: Vorgänge während der Analyse im AMA-254 System

**Quecksilberbestimmung mit der Kaltdampftechnik:  
Methoden, Analytische Leistungsfähigkeit, Vorschriften,  
Anwendungsbeispiele**

Gerhard Schlemmer and Manfred Leyrer

Bodenseewerk Perkin-Elmer, Postfach 101761, D-88647 Überlingen

Quecksilber ist das Element, das in Umweltproben wie Trinkwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser, Abwasser, sowie in Sedimenten, Böden und Schlämmen bei den niedrigsten Grenzwertkonzentrationen bestimmt werden muss. Die methodischen Nachweisgrenzen, die in international angewandten Methoden gefordert werden, sind im Bereich weniger ng/L oder sogar im sub- ng/L Bereich. Die bei weitem meistverwendete Bestimmungsmethode ist die Kaltdampftechnik. Sie erlaubt es, Quecksilber als gasförmige Verbindung von der flüssigen Matrix abzutrennen, und auf diese Weise höchste Selektivität und niedrigste Nachweisgrenzen zu erreichen. Empfindlichkeit und Selektivität können weiter gesteigert werden, wenn Quecksilber als Amalgam z.B. auf einem Goldnetz angereichert wird. Hierbei verlängert sich jedoch die Analysenzeit und die Kontrolle der Blindwerte wird zunehmend schwieriger.

Der erzeugte Quecksilberdampf wird mit Atomabsorption oder Atomfluoreszenz mit elementspezifischen Detektoren bestimmt. In dieser Arbeit werden die wichtigsten Daten zur analytischen Qualität der meistverwendeten Techniken verglichen: dies sind Nachweisgrenze, Präzision, erforderliche Messzeit, mögliche Interferenzen und Langzeitstabilität. Erfahrungen, die an Umweltproben wie Trinkwasser, Abwasser und Extrakten von Böden, Sedimenten und Schlämmen mit der Fliessinjektionstechnik und der kontinuierlichen Fliesstechnik gewonnen wurden erlauben es, die Vorteile und Grenzen der elementspezifischen Quecksilberdetektoren mit und ohne Amalgamierung zu beschreiben.



# Gustav Kirchhoff und Robert Bunsen - Der historische Rahmen ihrer spektroskopischen Arbeiten und ihre gemeinsamen Tätigkeiten (Demonstration eines Nachbaus ihres ersten Spektralapparates)

Jochen Hennig

Deutsches Museum, München

Die Ergebnisse der gemeinsamen spektroskopischen Arbeiten Gustav Kirchhoffs und Robert Bunsens, die sie 1859 in Heidelberg durchgeführt haben, sind heutzutage naturwissenschaftliches Allgemeinwissen: Die chemische Spektralanalyse, die Deutung der Fraunhoferschen Linien mit der Möglichkeit der Aussage über die chemische Zusammensetzung astronomischer Objekte und das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz erscheinen nahezu selbstverständlich.

Doch was waren im Jahre 1859 die entscheidenden Faktoren für den Erfolg dieser Experimente und was befähigte Kirchhoff und Bunsen, so grundlegenden Forschungsbereichen wie der chemischen Analyse, der Astro- und Strahlungsphysik eine völlig neue Basis zu geben und die Spektroskopie als Forschungsdisziplin zu etablieren?

Zuerst einmal war es die Zusammenarbeit dieser beiden unterschiedlichen Menschen sowohl von ihrem wissenschaftlichen Ideal - der Bastler Bunsen und der mathematisch geschulte Kirchhoff - als auch von der Persönlichkeit - der schroffe Bunsen und der formelle, zurückhaltende Kirchhoff -, die sich als sehr fruchtbar erwies. Die historische Analyse zeigt, dass ihr Zusammenkommen in Heidelberg keinesfalls zufällig war, sondern bewusst lanciert worden war. Der historische Rahmen und die politische Situation in Baden in den 50er Jahren des 19. Jahrhunderts ermöglichten einen Aufschwung der Naturwissenschaften in Heidelberg, der in der gemeinsame Schaffenszeit von Kirchhoff, Bunsen und natürlich auch Hermann Helmholtz als „Dreigestirn“ gipfelte.

Die Zusammenarbeit innerhalb der spektroskopischen Arbeiten war geprägt von den unterschiedlichen Erfahrungen, die der Chemiker Bunsen und der Physiker Kirchhoff einbringen konnten.

Anhand der Präsentation eines weitgehend originalgetreuen Nachbaus ihres ersten, selbst zusammengebauten Spektralapparates kann anschaulich gemacht werden, dass die meisten der auftauchenden Komponenten von Kirchhoff bzw. Bunsen schon in vorhergehenden Arbeiten Verwendung gefunden hatten.

Seien es die photochemischen Arbeiten und die Löhrohrversuche Bunsens oder aber frühere optische Arbeiten Kirchhoffs, in mehreren Experimenten dieser beiden Forscher waren alle zentralen Bestandteile des Spektralapparates bereits aufgetaucht und die Kniffe ihrer Handhabung eingeübt worden.

Nur durch diese hier aufgespürten, freigelegten und verfolgten Spuren zu Forschungsarbeiten vor 1859 lässt sich verstehen, dass Kirchhoff und Bunsen innerhalb weniger Monate zu ihren aussagestarken Ergebnissen kommen konnten. Sobald sie ihre Fragestellung formuliert hatten, welche Spektrallinien welchem Element zuzuordnen seien, konnten sie zurückgreifen auf Routinen, die sie als Chemiker und Physiker bereits entwickelt hatten.



## Die Bestimmung von anorganischen Haupt-, Neben- und Spurenbestandteilen von Neu- und Gebrauchttölen mittels der Laser Ablation - ICP-Flugzeitmassenspektrometrie

Nicolas H. Bings

Institut für Analytische Chemie, Universität Leipzig, Leipzig, Deutschland

Die routinemäßige Bestimmung von Metallen und Nichtmetallen in Rohölen und petrochemischen Folgeprodukten erfolgt heutzutage zum größten Teil mit der OES und der MS in Verbindung mit dem ICP aufgrund der Multielementkapazität dieser Methoden. Dabei werden die zu untersuchenden Proben entweder nach Verdünnung mit einem geeigneten Lösungsmittel zerstäubt und die gebildeten Aerosole meistens nach Desolvatisierung in das Plasma geleitet, oder zuvor mit einem geeigneten Aufschlußverfahren in eine wasserlösliche Form gebracht. Erstgenannter Weg bietet zwar den Vorteil einer enormen Zeitersparnis, beinhaltet meist aber auch, aufgrund einer unvollständigen Verbrennung der organischen Probenbestandteile im Inertgasplasma, die Gefahr der Kohlenstoffablagerung am ICP-Brenner oder am Spektrometerinterface, was zu einer Destabilisierung des Plasmas, bzw. zu einer starken Drift der zu messenden Intensitäten führen kann. Diese Effekte können vermieden werden, indem dem Arbeitgas ein gewisser Prozentsatz an Sauerstoff zugegeben wird, wobei jedoch meist ein ICP mit höherer Leistung verwendet werden muß. Wird hingegen der Bestimmung der Elementspuren ein Aufschluß der Ölproben vorgeschaltet, so kann dieses Problem vermieden werden und darüber hinaus können einfache wäßrige Standardlösungen zur Kalibration herangezogen werden.

Vergleicht man diese zwei Ansätze, so ist allerdings prinzipiell das schnellere Verfahren ohne Aufschluß zur Bestimmung von Metallen in Ölproben von Vorteil. Denn auf diese Weise ist es ohne zeitintensive Probenvorbereitung möglich, zum einen qualitätssichernde Untersuchungen an petrochemischen Roh- und Syntheseprodukten vorzunehmen und zum anderen durch die Überwachung des metallischen Abriebes in Schmierstoffen einen beginnenden Verschleiß und somit Schäden an sich bewegenden Motoren- oder Maschinenteilen frühzeitig zu erkennen.

In der modernen analytischen Chemie stellt die Laserablation eine interessante Probenzuführungstechnik dar, die es erlaubt, Proben direkt und ohne Aufschluß der OES und der MS zugänglich zu machen. Dies wurde an vielen Beispielen, u.a. aus den Bereichen der Keramik- und Werkstoffanalytik, dokumentiert. Allerdings ist der Anwendungsbereich für flüssige Proben hoher Viskosität, deren direkte Zerstäubung nicht ohne Probleme möglich ist, bisher kaum erschlossen worden.

In dieser Präsentation sollen die Möglichkeiten und Grenzen der Laserablation in Verbindung mit der Flugzeitmassenspektrometrie zur schnellen und direkten Bestimmung von anorganischen Haupt-, Neben- und Spurenbestandteilen von Neu- und Gebrauchttölen aufgezeigt werden. Dabei werden die Optimierung eines solchen System erläutert und die analytischen Kenngrößen für einige Elemente dokumentiert werden. Unterschiedliche Verfahrensweisen zur Kalibration werden diskutiert und abschließend die Richtigkeit dieses Verfahrens anhand der Analysen eines Standardreferenzöles sowie eines Gebrauchttöles überprüft.

# "ULTRASPURENANALYTIK VON PROZESSCHEMIKALIEN FÜR DIE HALBLEITERINDUSTRIE UNTER VERWENDUNG VON ICP-MS MIT STOBZELLE"

Klaus Klemm

MERCK KGaA, Darmstadt, Deutschland

Hohes Nachweisvermögen und Schnelligkeit als Multielementmethode hat in der letzten Dekade zu dem enormen Erfolg der ICP-Massenspektrometrie in vielen Anwendungen der Element-Analytik geführt. Vor allem für die Spuren- und Ultrapurenanalytik gibt es nur wenige Alternativen zur ICP-MS.

Bedarf nach wirtschaftlicher instrumenteller Ultrapurenanalytik haben aus verständlichen Gründen immer schon die Halbleiterindustrie und viele ihrer Zulieferer. So führt der Trend, Halbleiter mit immer höheren Integrationsdichten herzustellen, zur Forderung nach Prozesschemikalien mit stetig verbesserten Reinheiten.

Diese Forderungen sind verständlich, weil auch geringste Verunreinigungen beim Kontakt mit den Wafern aus den Prozesschemikalien in die Schichten eines Wafers eindiffundieren könnten, dort zu Störungen führen und damit die elektrischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Solche Effekte beeinträchtigen die Funktion des fertigen Chips und reduzieren dadurch die Ausbeute.

Bereits heute liegt das Konzentrationsniveau für gerade noch akzeptable kationische Verunreinigungen bei Prozesschemikalien im unteren pg/g (ppt)-Bereich und wird in den kommenden Jahren noch weiter reduziert werden müssen.

Es sind zum großen Teil ubiquitäre Elemente, die in den Produktionsprozessen zu Störungen führen können und daher in den Prozesschemikalien spezifiziert werden müssen<sup>1)</sup>.

Bisher war die AAS zur Ergänzung der ICP-MS Analytik erforderlich, weil Kationen wie Calcium, Eisen, Kalium, Chrom und Mangan durch das zur ICP-Messung erforderliche Argon ( $^{40}\text{Ar} \leftrightarrow ^{40}\text{Ca}$ ) und im Plasma gebildeter Argon-Molekülonen ( $^{38}\text{Ar}^1\text{H} \leftrightarrow ^{39}\text{K}$ ;  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O} \leftrightarrow ^{56}\text{Fe}$ ;  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C} \leftrightarrow ^{52}\text{Cr}$ ,  $^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H} \leftrightarrow ^{55}\text{Mn}$ ) in ihrer Bestimmung gestört sind.

In neueren ICP-MS-Geräten mit Stoß- oder Reaktionszellen werden solche Interferenzen unter normalen, d.h. heißen Plasmabedingungen eliminiert. Bei einem Perkin Elmer ELAN DRC 6100 wird in einer unmittelbar vor dem Quadrupol angebrachten Reaktionszelle Argon- und Argonmolekülonen mittels eines Reaktionsgases (z.B.  $\text{NH}_3$ ) durch Ladungs- oder Protonentransfer entladen. Es entstehen aus störenden Molekülonen ungeladene Verbindungen, welche mit dem zu messenden Isotop nicht mehr interferieren.

Für die Optimierung des Systems spielt der Gasfluss des Reaktionsgases eine wesentliche Rolle, da sowohl störende Argonmolekülonen wie auch die zu messenden Elemente mit dem Reaktionsgas reagieren. Der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit (Analyt-Elemente reagieren langsamer als Argonmolekülonen) macht eine sinnvolle Messung erst möglich.

Neben interferierenden Argonmolekülonen lassen sich auch solche, die aus Matrixbestandteilen wie Chlor aus Salzsäure oder Kohlenstoff aus 2-Propanol entstehen können, eliminieren. Die Vorteile dieser Technik erlauben es, viele Prozesschemikalien für die Halbleiterindustrie ohne aufwendige Probenvorbereitung, also direkt<sup>2)</sup> oder nach Verdünnung<sup>3)</sup>, auf den gesamten Spezifikationsumfang bei Elementen zu untersuchen.

- 1) SEMI (Semiconductor Equipment and Materials International)  
Book of Standards, Process Chemicals Volume, Draft of section C1, 2.21
- 2) U. Völlkopf, K. Klemm, M. Pfluger; Atomic Spectroscopy, Mar-Apr 1999; 20(2), 53-59
- 3) D.S. Bollinger, A.J. Schleisman; Atomic Spectroscopy, Mar-Apr 1999; 20(2), 53-59

## **Möglichkeiten zur Bestimmung von Quecksilber in Kohle und Umweltproben ohne Aufschluss.**

Bernhard Welz

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC,  
Brasilien, e-mail welz@gmc.ufsc.br

Kohlekraftwerke stellen neben Wasserkraftwerken die wichtigste Energiequelle in Brasilien dar, und aus wirtschaftlichen Gründen wird vorwiegend heimische Kohle verfeuert, die in Süden Brasiliens in den Staaten Rio Grande do Sul und Santa Catarina gewonnen wird. Im Gegensatz zu anderen Kohlevorkommen, etwa in Nordamerika, Europa oder Australien, die sehr genau analysiert wurden, ist über den Spurenelement-Gehalt der brasilianischen Kohle, und damit über die aus ihrer Verbrennung potentiell resultierenden Umweltprobleme, so gut wie nichts bekannt. Quecksilber ist dabei von besonderem Interesse, da es in elektrostatischen Abscheidern praktisch nicht zurückgehalten, und nahezu quantitativ, vorwiegend in der hoch toxischen elementaren Form, mit den Rauchgasen in die Umwelt gelangt. Die aus der Verbrennung von Kohle herrührende Emission von Quecksilber wird weltweit auf 8.000 t/Jahr geschätzt.

Die Bestimmung von Quecksilber in Kohle ist aus mehreren Gründen als besonders schwierig einzustufen. Erstens ist es generell schwierig und zeitaufwendig Kohle in Lösung zu bringen, es sei denn, es werden teure Hochdruck-Aufschussgeräte eingesetzt, die jedoch nur einen geringen Probendurchsatz erlauben. Zweitens wird dieser Prozess im Falle von Quecksilber durch die hohe Flüchtigkeit dieses Elements und seiner Verbindungen, und das damit verbundene Risiko von Verlusten während der Probenvorbehandlung, weiter erschwert. Drittens ist die Quecksilber-Bestimmung in hohem Masse kontaminationsanfällig, und dieses Risiko erhöht sich natürlich mit der Menge an Reagenzien, die für den Aufschluss benötigt werden und mit der Anzahl der verwendeten Gefäße und deren Oberfläche. Aus diesen Gründen haben wir ausschliesslich Verfahren untersucht, die mit Festproben oder Aufschlämmungen arbeiten, da diese eine weitaus bessere Richtigkeit im Routinebetrieb versprechen und zudem ein viel rascheres Arbeiten und damit einen deutlich höheren Probendurchsatz ermöglichen.

Die Bestimmung von Quecksilber in Aufschlämmungen von Kohle und Flugasche mit ICP-MS und elektrothermischer Verdampfung lieferte richtige Werte nur, wenn die Isotopen-Verdünnungs-Technik zum Kalibrieren verwendet wurde, so dass sich dieses Verfahren für den Routineeinsatz nicht eignete. Die direkte Feststoff-Analyse mit Graphitrohrföfen-AAS lieferte für Flugasche und ähnliche Umweltproben sehr gute Ergebnisse, auch wenn die Kalibrierung mit wässrigen Bezugslösungen einige Schwierigkeiten bereitete. Kohleproben liessen sich jedoch wegen des extrem hohen Untergrundsignals mit dieser Technik nicht analysieren. Dieses Problem konnte durch eine Zwei-Stufen-Atomisierung beseitigt werden, bei der das Quecksilber zunächst von der Plattform an die mit einem Modifier behandelte Rohrwand transferiert wurde. Als für den Routineeinsatz am besten geeignet hat sich jedoch die Kalddampf-AAS herausgestellt. Quecksilber wird innerhalb 24-48 Stunden bei Raumtemperatur aus einer Aufschlämmung von Kohle in verdünnter Salpetersäure quantitativ extrahiert und kann ohne vorheriges Filtrieren mit Natrium-tetrahydroborat reduziert, ausgetrieben und in einem Graphitrohr gesammelt werden. Die Kalibrierung erfolgt gegen wässrige Bezugslösungen.

## New Instrumentation and Capabilities for Plasma-Source Mass Spectrometry

Gary M. Hieftje

Indiana University, Department of Chemistry, Bloomington, IN 47405 USA

Plasma-source mass spectrometry, usually implemented as ICP-MS, has proven itself to be an extraordinarily useful tool in elemental analysis. It offers detection limits at the part-per-trillion level or below, can be used with solid, liquid, and gaseous samples, suffers fewer spectral interferences than ICP emission spectrometry, delivers useful precision for many applications, is less troubled by matrix interferences than is atomic absorption spectrometry, provides isotope information, and can be used to determine most of the elements in the periodic table. Furthermore, with advances such as collision cells, high-resolution spectrometers and the like, many earlier shortcomings of the method have been addressed. Indeed, conventional ICP-MS has become a routine workhorse, much as was the case for atomic absorption at the end of the 1970s.

However, just as with atomic absorption spectrometry (AAS), conventional ICP-MS is not a truly simultaneous multielement method; that is, only a single element or isotope can be monitored at a given time. Because of that limitation, ICP emission spectrometry took over many of the early tasks of AAS. And for much the same reason, researchers in ICP-MS are seeking alternatives to conventional scanned mass analyzers. One such alternative is a time-of-flight mass spectrometer (TOFMS). Unlike ICP-MS performed with a quadrupole mass filter or a scanned sector-field instrument, ICP-TOFMS records a spectrum from a collection of ions extracted from the source at one instant in time. As a result, problems due to spectral skew disappear, and it becomes possible to greatly improve isotope ratio precision. Furthermore, a TOFMS can generate complete elemental mass spectra at an unprecedented rate, exceeding 20,000 full spectra per second. Thus, it is far more attractive when coupled with transient sampling sources, such as laser ablation, flow injection, electrothermal vaporization, and chromatographic separations. It also permits time to be used as a new variable, to improve the information content of an analysis, to eliminate spectral interferences, and to provide details about chemical speciation.

A second alternative is a sector-field mass analyzer coupled with a detector array. When suitably designed, such an instrument can monitor the entire atomic mass range at once, while retaining unit-mass resolution. Like ICP-TOFMS, it therefore is free of spectral skew and can deliver higher precision in a ratioing mode. Recent and ongoing advances in detector-array technology makes this arrangement highly attractive and likely to become more so in the future. The capabilities of these new instruments and others will be detailed in this presentation.

## Tiefenprofilanalytik mit Glimmentladungsanregung und Laserablation

V. Hoffmann, A. Plotnikov, C. Vogt  
IFW Dresden, Postfach 27 01 16, D-01171 Dresden

Glimmentladungsanregung und Laserablation stellen gegenüber anderen elementanalytischen Analysenverfahren relativ neue Methoden zur Tiefenprofilanalyse dar. Ihre hohe Analysengeschwindigkeit sichert Ihnen darunter jedoch schon jetzt einen besonderen Platz. Die Laserablation ist zusätzlich noch ein Bindeglied zu den Verfahren mit hoher lateraler Auflösung.

Beide Methoden werden sowohl mit optischer (GD-OES und LA-ICP-OES) als auch massenspektrometrischer Detektion (GD-MS und LA-ICP-MS) betrieben. Die Massenspektrometrie muß vor allem für niedrige Elementgehalte und Probenmengen verwendet werden und hat sich daher in der Kombination mit Laserablation weitgehend durchgesetzt.

Eigene umfangreiche Forschungen und Applikationen auf dem Gebiet der GD-OES zeigen, daß die GD-OES trotz ihrer großen Analysenfläche von mehreren mm<sup>2</sup> eine beachtliche Tiefenauflösung bis in den Nanometerbereich erzielt. Die hierfür notwendige Optimierung wird vorgestellt und auf spezielle Probleme der GD-OES mit Hochfrequenzanregung und der GD-MS wird eingegangen.

Erste Ergebnisse beim Einsatz der LA-ICP-MS für die Tiefenprofilanalyse zeigen, daß vor allem Strahlprofil, Pulsenergie, erzeugte Aspektverhältnisse, Materialzusammensetzung und die verwendeten Detektorsysteme einen wesentlichen Einfluß auf die erzielbare Tiefenauflösung haben.

In Abhängigkeit von der zu untersuchenden Schichtdicke werden Einzelschuß oder kontinuierliche Ablation eingesetzt. Beispiele für beide Verfahren werden mit den wesentlichsten Optimierungskriterien vorgestellt.

## ICP-MS Analyse ausgewählter Spurenelemente in Schalen-Aragonit. Eine biogeochemische Bestandsaufnahme

Kasper<sup>1</sup>, H. U., Freitag<sup>1</sup>, H., Hirschfeld<sup>1</sup>, M., Ricken<sup>1</sup>, W. & Steuber<sup>2</sup>, T.

<sup>1</sup> Geologisches Institut der Universität zu Köln, Zulpicher Str. 49a, 50674 Köln, Deutschland

<sup>2</sup> Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150  
44801 Bochum, Deutschland

Der Niederrhein (Rhein-Ruhr-Einzugsgebiet, 21.700 km<sup>2</sup>) gilt als ein im Verlaufe der letzten 200 Jahre anthropogen sehr stark belastetes Areal in Europa (Salzbergbau, Eisen- und Stahlindustrie).

Molluskenschalen können als Archiv des Entstehungsmilieus angesehen werden. Während des Wachstums und damit der Bildung des Schalenmaterials, das aus anorganischem und organischem Material besteht, werden sensible Änderungen des Lebensraumes insbesondere der Zusammensetzung des Wassers wahrgenommen und archiviert.

24 Spurenelemente wurden mit der ICP-MS (ELAN 6000 Perkin-Elmer/Sciex) analysiert. Bei der Analyse der Spurenelemente aus Molluskenschalen stößt man auf zwei grundsätzliche Probleme:

- a. Die Komplexität der Karbonat-Mineraie, von denen die beiden isotypen Reihen Aragonit und untergeordnet Calcit von Bedeutung sind. Der organische Anteil (Periostracum) ist mit diesem Material engstens verbunden. Der Einbau zahlreicher Spurenelemente wird einerseits vom Bio-rhythmus der lebenden Muschel (hier *Unio crassus nanus* Lamarck, 1819) bestimmt, andererseits wird er von den kristallo-chemischen Parametern der Schalen-Mineraie bzw. den Eigenschaften der eingebauten Ionen (z. B. Koordination, Ionenradius und -potential) kontrolliert.
- b. Die zur Verfügung stehende Probenmenge, die, einschließlich des organischen Anteils, in der Regel zwischen 1-5 mg beträgt.

Aufgrund dieser Tatsachen, aber auch wegen der beachtlichen Konzentrationsunterschiede einzelner Elemente, müssen hohe Ansprüche an Probenaufschluß und vor allem an das Handling der Lösungen gestellt werden. Das auf 105°C vorgetrocknete Probenmaterial (dry basis) wurde direkt in fest verschließbare 7 ml PFA-Savilex Gefäße eingewogen (Sartorius Mikrowaage MC21S) und mit HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aufgeschlossen und anschließend mit 0,3 M HNO<sub>3</sub> auf 1 ml Endvolumen gebracht. Diese Lösung wurde mit 10 ng/ml Rh als internen Standard versetzt und vor der Messung 1:20 verdünnt, so daß in der finalen Lösung ein Verdünnungsfaktor für die Probe von 4000 – 20.000 vorliegt. Diese Lösung wurde gegen eine, der Konzentration der Proben angepaßte externe Kalibration gemessen. In allen Fällen wurden Merck suprapur<sup>®</sup> Reagenzien und ultrareinst Wasser (ELGA UHQ-II) mit einer Leitfähigkeit von 0,055µS.cm<sup>-1</sup> verwendet.

Alternativ wird vorgeschlagen, das Spektrum umweltrelevanter und weniger erforschter Elemente in Molluskenschalen um jene zu erweitern (z. B.: die Seltenen Erden, In, Sn, Se, Sb, Te), die mit der zur Zeit eingesetzten Methode aufgrund der extrem hohen Verdünnung nicht erfaßt werden können. Hierfür ist beabsichtigt, durch die elektrothermale Verdampfung (ETV) der Probe im Graphitrohr die Analyten von der karbonatisch-organischen Matrix zu trennen. Für diese Vorgehensweise soll die ETV-ICP-MS (ELAN 6000 in Kombination mit der HGA-600MS und dem Autosampler AS 60) oder zusätzlich die Feststoff-Analyse, unter Einsatz der Ultraschall-Sonde (USS-100), mit der die automatische Suspensionsaufgabe möglich ist, verwendet werden.



## Fortschritte zur Festkörperanalytik mittels LA-ICP-MS

J.S. Becker

Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

Die LA-ICP-MS (laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry) hat in den vergangenen Jahren eine beispielhafte Entwicklung in der Festkörperanalytik erfahren, und somit sich zu einer universellen und leistungsfähigen Methode der Spuren-, Ultraspuren- und Isotopenanalytik für die Analyse von leitenden, halbleitenden und insbesondere nichtleitenden Festkörperproben etabliert. Als schnelle Multielement-Analysenmethode mit hohem Nachweisvermögen ist die LA-ICP-MS geeignet für die Spurenelementbestimmung in hochreinen Materialien (z.B. Metalle, Legierungen, Halbleiter, hochreine keramische Werkstoffe) [1]. Dagegen erschweren langwierige Aufschlussverfahren die Bestimmung der Spurenelemente und stellen ein erhöhtes Kontaminationsrisiko dar. Außerdem wird die Ultraspurenanalyse von Festkörperproben mittels Laserablations-ICP-MS infolge auftretender Interferenzen von Analytionen mit Molekülonen (z.B.  $\text{ArAr}^+$ ,  $\text{ArO}^+$  und insbesondere Molekülonen der Matrixelemente) erschwert. Interferenzen von Molekül- und Analytionen können durch Anwendung doppelfokussierender Trennsysteme aufgelöst werden. Interessant sind experimentelle Bedingungen – wie z.B. der Einsatz von gasgefüllten Stosszellen – unter denen die Molekülonenbildungsraten signifikant reduziert werden können. In gasgefüllten Stosszellen werden störende Molekülonen durch die Wahl geeigneter Reaktionsgase wie z.B.  $\text{H}_2$  entfernt, bevor diese in das Quadrupol-Massenspektrometer gelangen können.

Im Vortrag wird die instrumentelle und verfahrensanalytische Entwicklung der LA-ICP-MS anhand ausgewählter Beispiele diskutiert.

[1] J.S. Becker und H.-J. Dietze, *Int. J. Mass Spectrom.* 197 (2000) 1-35

## Direktanalyse von Eisproben mit der LA-ICP-MS: Eine neue Methode für die Paläoklimaforschung

H. Reinhardt, M. Kriews, O. Schrems, E. Hoffmann\*, C. Lüdke\* und J. Skole\*

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung  
Am Handelshafen 12, D-27570 Bremerhaven

\*Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie  
Albert-Einstein-Str. 9, D-12489 Berlin-Adlershof

Die Laserablation eignet sich für die Einführung von festen Proben in das ICP. In unserem Beitrag geht es um die Ergebnisse und Erfahrungen, die wir mit der Untersuchung von einer bisher etwas ungewöhnlichen Probenmatrix für die Laserablations-ICP-MS gemacht haben, nämlich Eis. Eis aus den Polarregionen der Erde enthält konservierte Informationen über das Paläoklima. Die Untersuchung der räumlichen und zeitlichen Verteilung von Spurenelementen in Eisbohrkernen liefert Hinweise über vergangene Kalt- und Warmzeiten (erhöhter Mineralstaub- oder Seesalzanteil) oder besondere erdgeschichtliche Ereignisse (z.B. Vulkanausbrüche oder Meteoriteneinschläge). Ferner können so Liefergebiete von Mineralstäuben oder anthropogenen Emissionen in die sensiblen "Reinraumgebiete" der Polarregionen gefunden werden.

Bisher wurden Untersuchungen der Elementzusammensetzung von Schnee- und Eisproben nur mit flüssigen, d.h. aufgeschmolzenen Proben durchgeführt. Dadurch ist aber die Information der räumlichen Verteilung zum größten Teil verlorengegangen, denn der für die Analyse verwertbare Teil eines Eisbohrkerns kann technisch nur bis zu einer Dicke von ca. 1 cm (Tiefeneis) geschnitten werden, das entspricht einem für die Lösungsanalytik notwendigen Volumen von ca. 5 ml. Im Bereich des Tiefeneises sind aber aufgrund des vorherrschenden Druckes die interessierenden Jahresschichtungen z.T. kleiner als 1 mm dick, so daß diese nicht mehr erfaßt werden können.

Mit dem Einsatz der Laserablation für feste Eiskernproben kann auf eine zeitaufwendige Probenvorbereitung, wie sie bei der Arbeit mit Lösungen nötig ist, weitestgehend verzichtet werden. Die Vorteile dieser Methode sind geringes Kontaminationrisiko und eine hohe räumliche Auflösung in der Größenordnung von 300 µm. Mit der erreichten hohen räumlichen Auflösung können dann die extrem dünnen Jahresschichten auch in den tieferen Lagen der Eisbohrkerne noch erkannt und in Hinblick auf die Elementverteilung analysiert werden.

Voraussetzung für die Laserablation von Eisproben ist eine auf mind. -30° kühlbare Ablationskammer. Eine entsprechende Probenkammer wurde von uns entwickelt. Zur Kalibration des Systems werden Multielementlösungen in verschiedenen Konzentrationen nach einer speziellen Prozedur eingefroren. Mit den hergestellten Eis-Standards konnten erfolgreich Kalibriergeraden für 8 relevante Elemente erhalten werden. Die erreichten Nachweisgrenzen liegen im ppt- (Na, Mg, Al, Zn, Cd, Pb) und ppb- Bereich (Ca, Fe). Die erreichten Signalintensitäten (ELAN 6000) für <sup>208</sup>Pb liegen bei 200.000 counts per second und für <sup>103</sup>Rh bei 100.000 counts per second (10 ppb Eis-Standard) mit optimierten Bedingungen.

Wir verwenden einen Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Aufnahmen mit einem Kryo-Elektronenrastermikroskop zeigen die Struktur und Ausdehnung von Lasereinschußkratern auf der Eisoberfläche. Ferner konnten Aufnahmen von Proben aus Grönland und Spitzbergen die Größe und Struktur im Eis eingeschlossener Aerosolpartikel aufzeigen. Die Untersuchung der Elementsignaturen in 8000 Jahre alten (1000 m Tiefe) Proben aus dem GRIP-Eisbohrkern (Grönland) zeigen Variationen in der Elementkonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe des Eiskerns.

## Ultra-trace analysis of spent reactor uranium in soils contaminated as a result of Chernobyl nuclear power plant accident

S.F. Boulyga<sup>1,2</sup> and J.S. Becker<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Central Department for Analytical Chemistry, Research Centre Jülich, D-52425 Jülich, Germany

<sup>2</sup> Radiation Physics and Chemistry Problems Institute, 220109 Sosny, Minsk, Belarus

Environmental contamination with spent nuclear fuel is probable during reprocessing of spent fuel elements of nuclear reactors or during accidents involving nuclear devices and nuclear power plants (NPP). The  $^{236}\text{U}$  isotope was used in this study to monitor the spent uranium from nuclear fallout in soil samples collected in the vicinity of the Chernobyl NPP. Nuclear track radiography was applied for the identification and extraction of hot radioactive particles from soil samples. A rapid and sensitive analytical procedure was developed for uranium isotopic ratio measurement in environmental samples based on double-focusing inductively coupled plasma mass spectrometry (DF-ICP-MS) with a MicroMist nebulizer and a direct injection high efficiency nebulizer (DIHEN). The performance of the DF-ICP-MS with a quartz DIHEN and plasma shielded torch was studied. An overall detection efficiency of  $4 \cdot 10^{-4}$  and  $10^{-3}$  counts per atom was achieved for  $^{238}\text{U}$  in DF-ICP-QMS with a MicroMist nebulizer and DIHEN, respectively. The formation rate of uranium hydride ions  $\text{UH}^+/\text{U}^+$  was  $1.2 \cdot 10^{-4}$  and  $1.4 \cdot 10^{-4}$ , respectively. The precision of short-term measurements of uranium isotopic ratios ( $n=5$ ) in  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  NBS U-020 standard solution was 0.11% ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) and 1.4% ( $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) using a MicroMist nebulizer and 0.25% ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) and 1.9% ( $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) using a DIHEN. The isotopic ratio of uranium was measured soil samples and radioactive particles extracted from soil. The isotopic composition of investigated soil samples collected in Chernobyl vicinity differed from those of natural uranium; i.e. in these samples the  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratio ranged from  $10^{-5}$  to  $10^{-3}$ .

## On the use of ICP-MS for the investigation on ancient manuscript

Ewa Bulska and Barbara Wagner

*Warsaw University, Department of Chemistry, Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Poland*

Works of art on paper were the subject of many investigations concerning conservation problems. Some drawings and ancient manuscripts were written with *iron-gall inks* that had been made by mixing aqueous solutions of iron sulphate with extracts of gallnuts. It is known that the complex of iron(III) ions with gallic acid is responsible for the colour of the ink. It was found that after many years *iron-gall ink* influenced the structure of the cellulose fibres causing the deterioration of the paper.

This presentation will focus on the use of spectroscopic methods for the analytical investigation of ancient manuscripts for purposes of diagnosis and conservation. The detailed examination of the elemental composition of a chosen ancient manuscript by ICP-MS will be discussed. The ICP-MS was chosen because of its multielemental performance and excellent detection limits. Thanks to such advantages, it was possible to analyse minute amounts of real samples ( $\approx 0.7$  mg) collected by conservators and given for the studies described in this presentation. It was found that in the area covered by ink  $\approx 13.4$  mg g<sup>-1</sup> of Fe,  $\approx 6.9$  mg g<sup>-1</sup> of Cu and  $\approx 7.1$  mg g<sup>-1</sup> of Pb was determined and in the non-written area only  $\approx 0.9$  mg g<sup>-1</sup> of Fe,  $\approx 0.1$  mg g<sup>-1</sup> of Cu and  $\approx 0.1$  mg g<sup>-1</sup> of Cu was found.

As it is not possible to use real ancient manuscripts for detailed investigation a set of model samples of the real manuscript in respect to elemental composition were used for the investigation of the possibility diminishing the *iron-gall ink* corrosion. For this purpose, the efficiency of iron extraction by different complexing agent solutions (as well as other elements in the paper samples) was determined. The main purpose of this experiment was to evaluate the behaviour of iron, deposited as FeCl<sub>3</sub> solution or in the solution of prepared *iron-gall ink*, in the presence of the chosen complexing agents. For this purposes 5  $\mu$ l of the respective solutions was deposited onto the chromatography paper (Whatman No 1) circle of  $\phi = 6$  mm. All paper dots were digested in microwave (HNO<sub>3</sub> 1:1) before ICP-MS measurements.

**Key words:** ICP-MS; micro-samples; ancient manuscripts; iron-gall ink corrosion.

## Untersuchung der Strahlungsmöglichkeiten der Plasmafackel von Doppellaserimpulslichtquelle

A.D.Schirokanow, V.A.Rosantsev, M.L.Petuch, A.A.Yankowsky

Institut für Molekular- und Atomphysik, Nationalakademie der Wissenschaften, Minsk, BELARUS

In der vorliegenden Arbeit sind die Forschungen des Plasmas der Doppellaserimpulse in der Spektralanalyse fortgesetzt. Die Laseranlage ist in der Arbeit [1] beschrieben. Es ist das vergleichende Studium der Intensität der spektralen Linien der Plasmafackeln, die mit Hilfe von den einzelnen und Doppellaserimpulsen bekommen sind, durchgeführt. Es klärte sich die Raum- und zeitweilige Veränderung der Intensität der spektralen Linien nach der Höhe der Fackel bei verschiedenen Drucken der Luft und anderer Gase, sowie die Integralintensität der spektralen Linien. Es wurde der Einfluß auf die Intensität der spektralen Linien des Abstandes der Zeit zwischen den Impulsen, des Abstandes zwischen den Zonen der Einwirkung der 1. und 2. Laserimpulse, die in den Bestand des Doppelimpulses eintreten, sowie die Veränderung der Energie dieser Impulse auf die Intensität der spektralen Linien mit verschiedenen Energien der Anregung studiert.

Es wurden auch die Forschungen nach der Teilung der Spektren des Plasmas der 1. und 2. Impulse, die in den Bestand des Doppelimpulses eintreten, bei der Einwirkung des Doppelimpulses gleichzeitig auf verschiedene zwei Materialien (Cu und Al) durchgeführt.

Es ist die Analogie der Veränderung der Intensität der spektralen Linien im Falle des Doppel-Laserimpulses und des einzelnen Laserimpulses bei dem herabgesetzten Druck der Luft bestimmt. In unseren Bedingungen wirkt der zweite Laserimpuls bei der herabgesetzten Dichte der Luft, die vom ersten Impuls daraufhin Erhitzung des Gases in der Zone der Einwirkung des Laserimpulses geschaffen ist, entsprechend dem Druck der Luft bei etwa 200 mm Hg. Es trägt zur Steigerung des benutzten Teils der Lichtenergie des zweiten Impulses (bei der Gleichheit der Energien der 1. und 2. Impulse) bei seiner Einwirkung auf die untersuchte Probe in mehrmals bei. Die Energie des ersten Impulses wird bei der Laserlichtstromdichte  $10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> stark vom "Laserfunke", der bei der Oberfläche der Probe bei dem atmosphärischen Druck entsteht und bei der Senkung der Dichte des Gases verschwindet, absorbiert.

Man bemerkt die Erhöhung der Plasmafackel ungefähr in 2-mal und die Vergrößerung der Intensität der spektralen Linien von 2-mal bis zu 15-mal und die Verengung ihrer Breite, sowie die Verminderung der Intensität des Untergrundes, d.h. die Verbesserung der Qualität des Emissionsspektrums. In der grösseren Stufe nimmt die Intensität der Linien mit erhöhten Anregungsenergien zu. Der Hauptbeitrag in die Intensität des Spektrums ist vom zweiten Impuls geleistet.

Ist bestätigt, daß die Bedingungen, die der Veränderung des Druckes des Gases ähnlich sind, mit Hilfe von den Gasen verschiedener Dichte (H<sub>2</sub>, He, Xe) modellieren sein können. Die optimalen Bedingungen der Anregung der Spektren der Doppel-Laserimpulse konnten mittels einer Linienintensitätsänderung der zweifachgeladenen Ione Al III kontrolliert werden.

1. A.D.Schirokanow, M.L.Petuch und A.A.Yankowsky. CANAS '97, S.361-365.



## **CANAS'01**

### **Colloquium Analytische Atomspektroskopie**

#### Kurzfassung der Poster

## Beam Injection Flame Furnace AAS (BIFF-AAS)

Harald BERNDT, Attila GÁSPÁR and Annelen RATKA

Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy (ISAS), Bunsen-Kirchhoff Str.11,  
D-44139 Dortmund, Germany, e-mail: berndt@isas-dortmund.de

Flame AAS is still the most widely used method for trace elemental determination. Therefore, it is also one of the best investigated methods in atomic spectrometry. Nevertheless, it could be shown, that the power of detection of this well-known technique can be considerably improved, if the whole sample to be analyzed can be introduced into the flame without any losses.

In BIFF-AAS the sample is transported as a free liquid jet into a AAS flame-heated metal furnace (Beam Injection Flame Furnace AAS, BIFF-AAS). After a free-flying distance of 10 cm the liquid jet passes through a small sample introduction hole and is then impacted onto the opposite inner wall of the tube furnace, creating an aerosol cloud that vaporizes immediately (jet-impact vaporization, JIV).

The procedure of the beam generation can be subdivided into 5 variations.

- Variant 1: Beam generation by high-pressure (HPLC-pump), high-turbulent nozzle (HHPN nozzle), pressure drop approx. 170 bar (17 MPa).
- Variant 2: Beam generation by high-pressure (HPLC-pump), smooth jet nozzle (e.g. a simple piece of GC capillary as nozzle), pressure drop approx. 25 bar.
- Variant 3: Beam generation by low-pressure: Single-shot technique. A sample of only a few microliters is shot with an air pressure of some bar (< 10 bar) as a small sample package into the tube furnace.
- Variant 4: Beam generation by low-pressure (gas pressure pump, 1 - 10 bar). Tested with smooth jet nozzles with a pressure drop < 0.5 bar and with turbulent nozzles (HHPN nozzle), but operated at low-pressure.
- Variant 5: Beam generation by low-pressure (peristaltic pump, < 2 bar). Tested with smooth jet nozzles with a pressure drop < 0.5 bar and with turbulent nozzles, but operated at low-pressure.
- Variant 6: Beam generation by a newly developed (low cost) damped membrane pump system (6 bar). Tested with different low pressure smooth jet nozzles.

The beam injection flame furnace technique makes it possible to determine about 17 elements of high and medium volatility with a 6 to 200 fold increase in sensitivity, which opens up a number of new applications for flame-AAS. Since the liquid transport to the nozzle (BIFF-AAS) is carried out with the aid of a pump, coupling with different flow techniques for online separation and online sample pretreatment is also possible.

### Literature

- A. Gáspár and H. Berndt "Beam Injection Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry: A New Flame Method." *Anal. Chem.* 72, 240 - 246
- J. Neira and H. Berndt "Determination of Cd and Pb at µg/L levels by HHPN-beam injection flame furnace-AAS." *Fresenius J. Anal. Chem.* (2000) 368, 649 - 655

## Design Optimization of ICP Spray Chambers by Computational Fluid Dynamics (CFD)

Gerhard SCHALDACH, Ludwig BERGER, Ilja RAZILOV and Harald BERNDT

Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy (ISAS), Bunsen-Kirchhoff-Str. 11,  
D-44139 Dortmund, Germany, E-mail: [berndt@isas-dortmund.de](mailto:berndt@isas-dortmund.de)

The design of the sample introduction system has an important influence on the performance of an ICP spectrometer. Optimization of the spray chamber is normally carried out empirically. A new method for the prediction of the performance of spray chambers and of the optimization of the design based on Computational Fluid Dynamics (CFD) is presented. Some typical areas of application of CFD are the automotive industry (investigation of the flow distributions along external curved surfaces together with lift and drag calculations), or the chemical industry (flow systems with heat and mass transfer, spray drying or mixing processes). The operation of CFD can be simply represented in three steps. In the first step, the physical space of an object to be investigated has to be transformed into the computational space, and the geometry is divided into control volumes. In the second step, the partial differential equations which describe the fluid flow and the equations from the mathematical models, e.g. turbulence models or particle transport, are solved numerically for each control volume. After a converged solution has been obtained, detailed information on all physical variables throughout the geometry is available and can be visualized in the third step.

An application of this technique is represented by the simulation of the aerosol flow in three different spray chambers for ICP spectrometry. Virtual spray chambers based on the real chamber geometry are created, and the geometry of each chamber is divided into a large number of control volumes. This step leads to the so-called numerical grid, finally consisting of approximately 130,000 of volumes. All these physical models which describe the turbulent two-phase flow by sets of equations which are solved numerically for each control volume using super computers.

The prediction of the deposition rate at any wall inside the chamber and, moreover, the droplet size distribution of the impacted droplets are shown. These results can be helpful in describing the function of a spray chamber. The comparison of simulated values with experimental data presents the potential of the new technique and shows that CFD can be a useful tool for the prediction of performance indicators of spray chambers.

The realistic simulation of the aerosol flow inside the spray chamber and the prediction of the performance of a spray chamber opens up the possibility to perform an optimization of spray chambers with the help of CFD. In order to take a further step toward this goal, for the first time an evolution strategy in combination with CFD for the optimization of the design of a Scott-type spray chamber was applied. After creating several generations of virtual spray chambers, a glass blower was able to construct a spray chamber with the geometrical parameters calculated by the computer. The comparison of the two spray chambers at the same instrument shows that the detection limits for some elements investigated with continuous sample introduction are improved by a factor between two and five. The long-term precision is comparable for both spray chambers and the sample washin and washout times are reduced for the new design.

## GF AAS determination of As, Se and Sb in the present of proteins for speciation study

H. Błąd, M. Wojciechowski, E. Bulska

*University of Warsaw, Department of Chemistry, Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Poland*

Atomic absorption spectrometry with atomization in graphite furnace is commonly used method for the determination of the total amount of trace elements in environmental and biological materials. In connection with separation techniques, for example: selective solid sorbents or liquid and gas chromatography could be also used speciation study.

Antimony, arsenic and selenium are toxic elements, which toxicity and biological effect is dependent on their chemical form, element concentration and/or oxidation state. To the best of our knowledge not much work has been published on the speciation of those elements in blood and serum. In this work the HPLC was used for the separation of serum proteins and GFAAS of-line measurements were used for the determination of Sb, As and Se in eluent fractions. On the base of the results it was possible to conclude whether the investigated elements in serum are bound to globulin, albumin or transverin.

The eluent solutions are rich of proteins as well as NaCl and Tris buffer. Therefore it was necessary to choose appropriate modifiers, which allow to separate analyte from the complex matrix. The influence of the temperature of pyrolysis and atomization in the presence of noble metals (Pd, Ir or Rh) in various concentration was tested. Two methods of modification of the graphite surface were compare: thermal reduction and electrochemical deposition. The optimal conditions for the determination of Sb, As and Se were investigated for both standard aqueous solution and blood proteins solution.

In the final part of presented study the compromise conditions for simultaneously determination antimony, arsenic and selenium in aqueous and organic solution were chosen. Those conditions were used for the speciation study of Sb, As and Se in serum samples.

**Key words:** antimony, arsenic and selenium speciation; blood proteins; GFAAS; noble metals modifier

## Einsatz eines NIR-Echelle-Spektrometers für die elements selektive Detektion in der Gaschromatographie

Katrin Czesla<sup>1</sup>, Bernhard Platzer<sup>2</sup>, Michael Okruss<sup>3</sup>, Stefan Florek<sup>4</sup> und Matthias Otto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> TU Bergakademie Freiberg, Institut für Analytische Chemie, Leipziger Straße 29, D-09596 Freiberg

<sup>2</sup> TU Graz, Institut für Analytische, Mikro- und Radiochemie, Technikerstr. 4, A-8010 Graz

<sup>3</sup> Gesellschaft zur Förderung angewandter Optik, Optoelektronik, Quantenelektronik und Spektroskopie (GOS) e.V., Rudower Chaussee 29, D-12489 Berlin

<sup>4</sup> Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Institutsteil Berlin, Albert-Einstein-Str. 9, D-12489 Berlin-Adlershof

Elements selektive Detektoren in der Gaschromatographie, sofern sie auf dem Prinzip der Atomemission beruhen, haben häufig den Nachteil, nur wenige Linien und damit Elemente simultan bestimmen zu können. Eine Möglichkeit, diesen Nachteil zu beseitigen, besteht in der Kopplung von Simultanspektrometern an diese Detektoren. Die Spektrometerentwicklung der letzten Jahre ermöglichte die Herstellung immer kleinerer Geräte, so daß Kopplungen relativ problemlos und platzsparend möglich sind. Die Kopplung mit einem Echelle-Spektrometer [1] stellt den Versuch dar, diese Art der Spektrometer einer neuen Verwendungsmöglichkeit zuzuführen.

Mit dem an der TU Graz entwickelten  $\mu$ -Plasma-Atomemissionsdetektor ( $\mu$ -ESD) [2,3] steht eine kleine, kompakte Plasmaemissionsquelle zur Verfügung, die über eine 400  $\mu$ m-Glasfaser mit einem vom ISAS Berlin entwickelten Echelle-Spektrometer verbunden wurde. Untersucht wurde die prinzipielle Eignung eines solchen Spektrometers als Detektorbestandteil für die Aufzeichnung transients Signale in der Gaschromatographie.

Der Wellenlängenbereich des Spektrometers liegt zwischen 640 nm und 990 nm. Bei der Eintrittspaltbreite von 130  $\mu$ m werden die Spektrallinien mit einer Auflösung von 0,11 nm bei 640 nm und 0,16 nm bei 990 nm simultan registriert. Aus diesem Bereich konnten zunächst bis zu 50 Linien, später bis zu 200 Linien ausgewertet werden. Weiterhin war es möglich, die kompletten Echellebilder zu speichern, um so auch nachträglich Linien auswerten zu können, die zunächst nicht mit erfaßt wurden.

Da bei diesem Echelle-Spektrometer bewußt auf eine Thermostatierung verzichtet worden war, verursachten Raumtemperaturschwankungen von einigen °C eine merkliche Wellenlängendrift, die eine Wellenlängenkaliibration erforderlich machte. Hierzu wurden zwei Argon-Linien bei 738,398 nm und 750,368 nm benutzt. Die Wellenlängenkaliibration wurde zweimal täglich durchgeführt.

Für die Aufzeichnung transients Signale bei ausgewählten Wellenlängen wurde die Belichtungszeit des CCD-Detektors auf 200 ms gesetzt. Die erreichten Datentransferraten lagen dabei mit ca. 2 Hz an der unteren Grenze der für chromatographische Anwendungen notwendigen Aufzeichnungsgeschwindigkeit. Dies läßt sich durch die Darstellung der Signalhöhen in Abhängigkeit vom Splitverhältnis veranschaulichen.

- [1] H. Becker-Ross, S.V. Florek, Echelle spectrometers and charge-coupled devices, *Spectrochim. Acta B* 52 (1997), 1367-1375
- [2] F. Martin, E. Kahr, B. Platzer, M. Otto, G. Knapp, Ein neuer Mikroplasma-Atomemissions-detektor für die Gaschromatographie: Charakterisierung transients Signale mit einem Diodenarrayspektrometer, *CANAS'97 Tagungsband* (1998), 315-323
- [3] B. Platzer, Device for analysing gaseous samples, WO 98/39637

## NIRES - Ein NIR-Echelle-Spektrometer mit Flächen-CCD-Sensor für die simultane, hochauflösende Spektrenregistrierung zwischen 640 und 990 nm

M. Okruss<sup>a</sup>, H. Becker-Roß<sup>b</sup>, S. Florek<sup>b</sup>, J. Franzke<sup>c</sup> und J. Koch<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Gesellschaft zur Förderung angewandter Optik, Optoelektronik, Quantenelektronik und Spektroskopie (GOS) e.V., Rudower Chaussee 29, 12489 Berlin, Deutschland  
email: okruss@isas-berlin.de

<sup>b</sup> Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS), Institutsteil Berlin, Albert-Einstein-Strasse 9, 12489 Berlin, Deutschland

<sup>c</sup> Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS), Institutsteil Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, 44139 Dortmund, Deutschland

Es wird ein neuartiges Echelle-Spektrometer vorgestellt, daß für den roten und nahen IR-Spektralbereich von 640 bis 990 nm ausgelegt ist. Das eingesetzte Echelle-Gitter mit 25 Linien/mm und einem Blazewinkel von 74° zerlegt den Bereich in insgesamt 43 Ordnungen, von der 120. Ordnung bei 640 nm bis zur 78. Ordnung bei 990 nm. Durch interne Ordnungstrennung mit einem 58°-Prisma aus hochbrechendem Schwerflint SF 6 in Verbindung mit einem kommerziellen Flächen-CCD-Detektor in der Bildebene ist der gesamte Spektralbereich simultan registrierbar. Speziell zeichnet sich das Gerät durch eine hohe Lineardispersion von  $\Delta\lambda \approx \lambda/60000$  pro Pixel aus. Aufgrund der geringen Aberrationen innerhalb der gesamten Bildebene können bei der Eintrittspaltbreite von 30 µm und der Pixelbreite des Detektors von 14 µm Spektrallinien mit einer Auflösung von 0,03 nm bei 640 nm und 0,05 nm bei 1000 nm gemessen werden. Die kurzen Brennweiten für Kollimator und Kamera von jeweils 150 mm ermöglichen eine kompakte und stabile Bauform.

Zur Kompensierung des Einflusses unvermeidlicher Drifteffekte auf das Echelle-Spektrum ist das Spektrometer mit Piezo-Stellelementen an Kameraspiegel, Gitter und Detektor ausgestattet. Dadurch ist eine aktive und softwaregesteuerte Korrektur von Position, Dispersion und Winkel des Spektrenbildes mit einer pixelbezogenen Genauigkeit von 1/100 realisierbar. Durch wiederholte Messung der Positionen selektierter Referenzlinien sorgen die Korrekturen dafür, daß driftunabhängig jedes Bildelement des Detektors stets ein und dasselbe Wellenlängenintervall registriert.

Als Anwendungsbeispiel für das NIR-Echelle-Spektrometer NIRES wird ein Einsatz in der Gas-Chromatographie mit nachgeschalteter Mikrowellenplasma-Anregung der Eluate vorgestellt. Die Zusammensetzung der Plasmaemission über den gesamten Spektralbereich des Spektrometers kann dabei über die Dauer eines Chromatogrammlaufs von mehreren Minuten mit einer Zeitauflösung von deutlich unter einer Sekunde registriert werden. Daraus resultieren simultan gewonnene Chromatogramme der durch die Dissoziation im Plasma erzeugten Atome, wobei die Signalqualität durch gleichzeitiges Messen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen ein und desselben Elements weiter erhöht werden kann. Die Zeitverläufe der Intensitäten von Spektrallinien ausgewählter Elemente werden beispielhaft gezeigt.

**Die Elementanalytik im Rahmen der neuen Trinkwasserverordnung –  
Einsatz des ICP – OE – Spektrometers Optima 4300 DV  
– Möglichkeiten und Grenzen des Systems –**

K.-H. Ebert\*, Brigitte Raue\*\*, Frank Sacher\*\* u. H.-J. Brauch\*\*

ATSConsult, D-47229 Duisburg und DVGW Technologiezentrum Wasser (TZW), D-76139 Karlsruhe

Der Einsatz der optischen Emissionsspektrometrie (OES) mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung (ICP) hat sich in den letzten Jahren als schnelles Analysenverfahren zur Bestimmung von Elementen bewährt. Der Einsatz von ICP-OES Geräten mit radialer und axialer Betrachtung ermöglicht es, in Verbindung mit leistungsstarken Zerstäubungssystemen wie dem Ultraschallzerstäuber bis in den geforderten Bereich der Mindestanforderung der Trinkwasserverordnung zu messen.

Während die Elemente Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Eisen, Mangan und Aluminium routinemässig schon seit einigen Jahren in unserem Labor mittels ICP-OES bestimmt werden, wurde nun der Einsatz auch für die restlichen Elemente geprüft.

Die neue „Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch“ (Trinkwasserverordnung, TrinkwV), die in Deutschland seit 25. Dezember 2000 Gültigkeit besitzt, regelt nicht nur die Parameter und ihre Grenzwerte, die für ein einwandfreies Trinkwasser einzuhalten sind, sondern macht erstmals auch Vorgaben für Verfahrenskennwerte, durch welche die Eignung der zur Überwachung eingesetzten Analysenverfahren nachgewiesen werden kann. Im folgenden soll gezeigt werden, inwieweit die Anforderungen der TrinkwV bei der Multielementbestimmung mittels ICP-OES bei Verwendung eines Optima 4300 DV eingehalten werden können. Dabei soll das ICP-OES-System mit zwei verschiedenen Zerstäubersystemen dem ICP-MS ELAN 6000 gegenübergestellt werden.

Das Poster zeigt in der Gegenüberstellung der verschiedenen Messanordnungen, das die Leistung des Optima 4300 DV in Kombination mit dem Ultraschall – Zerstäuber die sich aus der neuen TrinkwV ergebenden Anforderungen sicher erfüllt.

## Elementbestimmung in Reinst-Kupfer mit Hilfe der Flammen-Kontinuumsstrahler-AAS

M.D. Huang<sup>a</sup>, H. Becker-Roß<sup>a</sup>, S. Florek<sup>a</sup> und U. Heitmann<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS), Institutsteil Berlin,  
Albert-Einstein-Strasse 9, 12489 Berlin, Deutschland

<sup>b</sup> Gesellschaft zur Förderung angewandter Optik, Optoelektronik, Quantenelektronik und  
Spektroskopie (GOS) e.V., Rudower Chaussee 29, 12489 Berlin, Deutschland  
email: heitmann@isas-berlin.de

Eine Methode zur schnellen Bestimmung von 15 Elementverunreinigungen (Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn und Te) in hochreinem Kupfer wird vorgestellt. Sie basiert auf einem Flammen-Kontinuumsstrahler-Atomabsorptions-Spektrometer (CS-AAS), das mit einer Xenon-Kurzbogen-Lampe, einem hochauflösenden Echelle-Monochromator und einem „charge-coupled device“ (CCD)-Zeilendetektor ausgestattet ist.

Die Probenlösungen (mit Konzentrationen von bis zu 20 g/l Kupfer) wurden mittels eines konventionellen Zerstäubers direkt in die Flamme eingebracht. Mögliche spektrale Interferenzen, die durch die Matrix und/oder Flamme hervorgerufen werden, wurden untersucht.

Durch die Verwendung des Kontinuumsstrahlers und des CCD-Zeilendetektors erlaubt das System eine sehr flexible und effektive Untergrundkorrektur, da die Absorptionen simultan auch in der näheren Umgebung (typischerweise einige pm) der Elementlinie registriert werden können. Die Kalibration des Systems erfolgte für jedes Element mit dem Standard-Additions-Verfahren. Die Zuverlässigkeit der entwickelten Methode wurde mit Hilfe zweier zertifizierter Standardmaterialien überprüft. Desweiteren wurden die Ergebnisse in Hinblick auf ihre Richtigkeit und Genauigkeit mit denen an ICP-MS und ICP-OES-Systemen ermittelten Werten verglichen, wobei eine gute Übereinstimmung festgestellt werden konnte. Die Nachweisgrenzen der CS-AAS-Anordnung liegen im Bereich zwischen 22 µg/l für Silber und 11 mg/l für Selen, meist jedoch im sub-mg/l-Bereich. Damit ist die Methode im Vergleich zur konventionellen Flammen-AAS um bis zu 50-fach nachweisstärker und folglich sehr gut für die Elementbestimmung in Reinst-Kupfer mit einem Reinheitsgrad von bis zu 4N geeignet.

Insgesamt gesehen offeriert die Flammen-CS-AAS neue Möglichkeiten bei der Analyse von hochreinen Metallen.

**Q-switch and free-running laser mode for laser ablation on SiC crystal.**

Robert Jaworski

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Berlin, Deutschland

Inductively coupled plasma mass spectroscopy has been used for the analysis of particles from laser ablated material. A Nd:YAG laser operating in the Q-switch and free-running mode with a wavelength of 1064 nm was used to produce particles from a silicon carbide crystal (SiC). Laser pulse energy of 350 mJ was used in the both laser mode and the ablated material transferred from the ablation cell into the plasma torch by 1 l min<sup>-1</sup> of the plasma injector gas flow. The 1000 laser shots was made with 10 Hz frequency on one spot. The mass spectrometer was used to measurements of intensity following isotopes <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al, <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si, <sup>30</sup>Si, <sup>56</sup>Fe, <sup>57</sup>Fe, <sup>60</sup>Ni, <sup>62</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>65</sup>Cu.

# Nichtmetalle im Argon-ICP

## I. Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel

Björn Knauthe und Matthias Otto

Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Analytische Chemie,  
09599 Freiberg, Deutschland

Das Verhalten von Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel in der Argon-ICP-OES wurde für einen großen Bereich verschiedener Zerstäubergasflußraten ( $0.2 \dots 2.0 \frac{1}{\text{min}}$ ) sowie verschiedener Beobachtungshöhen ( $0 \dots 20 \text{ mm ALC}$ ) ermittelt. Von Kohlenstoff und Schwefel wurden für jeweils 4 Linien und von Phosphor für 5 Linien die Signal-Rausch-Verhältnisse unter den verschiedenen Parametern bestimmt.

Die Signal-Rausch-Verhältnisse wurden für jede Linie in einem Graphen zusammengefaßt. Anhand dieser Graphen wurde versucht, ein gemeinsames Optimum mit akzeptabler Nachweisgrenze für jedes der Elemente zu bestimmen. Die verwendete Rechenmethode war dabei gleich der, welche bereits bei der Optimierung für verschiedene Metalle [1, 2] verwendet wurde.

Zu beobachten war, daß die optimalen Nachweisbedingungen sich drastisch von denen für Metalle in [1] bestimmten unterscheiden, insbesondere bei der Beobachtungshöhe. Bei Kohlenstoff war ein starker Untergrund, vermutlich von eindiffundiertem Kohlendioxid, zu beobachten.

## Literatur

- [1] B. Knauthe, M. Otto, F. Martin: A systematic approach to optimum working conditions with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Volume 367, Issue 8, pp. 679-685
- [2] Matthieu Chausseau, Emmanuelle Poussel, Jean-Michel Mermet: Signal and signal-to-background ratio response surface using axially viewed inductively coupled plasma multichannel detection-based emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Volume 15, Issue 10, pp. 1293-1301

## Thermospray Flame Furnace AAS (TS-FF-AAS)

Harald BERNDT, Attila GÁSPÁR and Joanne DAVIES

Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy, Bunsen-Kirchhoff Str.11,  
D-44139 Dortmund, Germany, e-mail: berndt@isas-dortmund.de

The flame furnace arrangement, i.e. the metal tube placed in an AAS flame, the sample introduction unit and also the pump is the same as in BIFF-AAS. However, the liquid to be analysed is transported into the flame furnace tube through a very hot, simple capillary tip acting as a flame heated thermospray nozzle. The thermospray capillary is a simple, inexpensive ceramic capillary which is fixed in an adjustable holder just in front of the flame furnace and its end is pushed into a 2 mm hole drilled in the flame furnace tube. Due to heat transfer between the capillary and the tube furnace by heat conductivity and by the additional heating of the capillary by the AAS flame, about 5mm of the capillary glows red-orange and the vapor /aerosol streams into the the furnace tube. This means that our system fulfils all the conditions of a thermospray sample introduction.

In contrast to classical thermospray arrangements, in TS-FF-AAS the liquid flow can be transported with a low pressure pump, for example a peristaltic pump. This is due to the fact that the inner diameter of the capillary is larger and the flow resistance lower ( e.g. 2.0 mm a.d ; 0.5 mm i.d.). Therefore an expensive HPLC pump is not required. We have also developed a new damped membrane pump system (6 bar, pulsation free), which permits an online sample pretreatment. With this simple technique an increase in the power of detection of approx. 5-200 for about 15 elements can be achieved.

Due to the very small sample volume needed for the determination (5  $\mu\text{L}$  - 50  $\mu\text{L}$ ) it is not only a sensitive method, it is a microtechnique, too, which is particularly important for the trace element determination of biological samples. A further beneficial characteristic of TS-FF-AAS is a sampling frequency of 3 / minute important for an application of TS-FF-AAS in routinous analysis. All in all the whole equipment of TS-FF-AAS is very simple and cheap, even if a Pt/Ir capillary would used instead of the stainless steel capillary. Finally, the whole system only consists of a tube arranged in the AAS flame, a metal capillary vaporizer and a peristaltic pump. The automation of sampling is desirable, but not a requirement. The TS-FF-AAS can be also considered as an interface and sensitive detector for different flow systems, like HPLC (LC), FIA or CE, but also gases can be led into the flame furnace (e.g. coupling with GC). In these hyphenated techniques, earlier works on on-line preconcentration and separation done with the different flow techniques should easily be connected with TS-FF-AAS.

### Literature

A. Gáspár and H.Berndt "Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS)- a simple method for trace element determination with microsamples in the  $\mu\text{g/L}$  concentration range." *Spectrochimica Acta Part B* 55 (2000) 587 - 597

## **Analytische Leistungsfähigkeit und Nachweisgrenzen der simultanen Graphitrohrföfen-AAS in der Wasseranalytik unter Berücksichtigung internationaler Richtlinien**

Michaela Portala und Gerhard Schlemmer

PerkinElmer Bodenseewerk, D-88662 Überlingen

In dieser Arbeit wird eine Methode der simultanen Graphitrohrföfen-AAS vorgestellt, die es ermöglicht fünf in der Routineanalytik von Wasserproben zu untersuchenden Elemente gleichzeitig zu bestimmen. Es wird gezeigt, daß trotz sogenannter 'Kompromißbedingungen' bei Temperaturprogramm und Matrixmodifikation Nachweis und Bestimmungsgrenzen erreicht werden, die den besten publizierten Daten des klassischen Einzelelementbetriebs entsprechen.

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen wurden dabei nach DIN 32645 aus den Vertrauensbändern einer 10-Punkt-Kalibrierung ermittelt und den Nachweisgrenzen gegenübergestellt, die sich nach IUPAC aus der 3-fachen Standardabweichung des Blindwerts ergeben. Für die 5 simultan bestimmten Elemente Pb, Cd, Cu, Cr und Ni wurden somit Nachweisgrenzen ermittelt, die jeweils 2 Zehnerpotenzen unterhalb der augenblicklich gültigen europäischen Grenzwerte für Trinkwasser liegen. Die Messungen konnten mit Wiederfindungsraten zwischen 90 und 110% direkt gegen Kalibrierung mit wässrigen Bezugslösungen durchgeführt werden.

# ICP-OES-Messungen an biologischen Proben und die Korrektur von Matrixeinflüssen unter Berücksichtigung der Kationenkonzentration

Marie-Luise Martin und Hans Bergmann

Institut für Ernährungswissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena, D-07743 JENA

Naturgemäß ist die Zusammensetzung von biologischem Probenmaterial qualitativ und quantitativ außerordentlich variabel. Gerade deswegen wird die ICP-OES-Methode für die quantitative Bestimmung der Haupt- und Spurenkomponenten in den chemischen Aufschlüssen bevorzugt – denn: es können prinzipiell viele chemische Elemente gleichzeitig in einem Analysengang und diese auch in weiten Konzentrationsbereichen bestimmt werden.

Die Variabilität der nach einheitlicher Probenvorbereitung (auch standardisierten bzw. genormten Verfahren) in der Probenlösung vorhandenen Mineralstoffkonzentrationen beeinflusst die Emissionsintensität der Elementlinien und wirkt sich im jeweiligen ICP-OES-Meßwert aus. Bei der Spurenelementbestimmung können die durch unterschiedliche und sich überlagernde Effekte verursachten Störungen insgesamt mit Hilfe der Standardaddition umgangen werden. Diese Möglichkeit versagt für die Hauptkomponentenbestimmung, denn die dabei erforderliche Addition von entsprechend hohen Elementkonzentrationen führt zu einer zusätzlich wirksamen Matrixveränderung.

Zertifizierte bzw. interne Referenzmaterialien zeigen ähnliche Vielfalt in ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung wie das Probenmaterial. Werden sie zur Qualitätskontrolle der ICP-OES-Messungen verwendet, müssen vorher die durch die Matrixeinflüsse möglichen Veränderungen der Emissionsintensität geklärt werden.

Am Beispiel der Analyse verschiedener international zertifizierter Referenzmaterialien (biologisches Material) wird die Variabilität der Probenmatrix illustriert und gezeigt, wie das Konzept der Kationenanpassung\* für die Routineanalytik geeignet ist.

Das Konzept der Kationenanpassung zeigt, dass für die Hauptkomponenten- und die Spurenelementbestimmung in biologischem Probenmaterial

- die qualitative Anpassung (molare Konzentration) der Kationenkonzentrationen von Kalibrierstandards an die Probenmatrixkonzentrationen in bestimmten Grenzen gesichert sein muß
- die qualitative Anpassung innerhalb der Mengenelemente (K, Ca, Na, Mg) zweitrangig ist
- aus den beiden genannten Bedingungen ein breiter Spielraum der Matrixanpassung für Bestimmungen in biologischem Material möglich ist.

\* Poster CANAS '99

Marie-Luise Martin und Hans Bergmann: Matrixanpassung bei ICP-OES-Messungen unter Berücksichtigung der Kationenkonzentration

## Low Level Heavy Metal Analysis with a Digitally Controlled Graphite Furnace

Uwe Oppermann, Emanuele Canu and Russ Gill

Shimadzu Deutschland GmbH, European Operations, 47269 Duisburg, FRG

Shimadzu Italia S.r.l., 20139 Milano, Italy

Shimadzu UK Branch, Milton Keynes MK 12 5RE, UK

A new graphite furnace has been developed for the determination of low element concentration levels. The concept was to maximise the sensitivity, whilst maintaining a long graphite tube life (tested using 2000 injections of a 5ppb Chromium solution at 2800°C). The GFA-EX7 digitally controls the temperature and gas flows, and automatically optimises the instrument parameters for each target element. This digital control of the heating rates and the actual temperatures are important for each drying, ashing and atomisation stages.

A fast heating rate causes a high absorbance signal but during this heating rate the target temperature may be over shot resulting in poor repeatability, especially if we consider that these so called transient signals are generated and calculated within a fraction of a second. Conversely a slow heating rate results in good repeatability but with a lower absorption signals.

The digital temperature control optimises the characteristics of the system, producing high absorbance values with very good repeatability. Furthermore, the system is intelligent enough to differentiate the heating rates for each pre-set temperature; for example, a slow heating to approximately 1000°C and then a fast heating to 2500°C, in order to achieve the pre-set atomisation temperature in a fraction of a second.

Data will be presented on determination of Arsenic in different matrices from environmental material such as sewage slurries, as well as clinical samples which all showing significant different levels of Background.

## Stability of permanent performance of noble metals modifiers in the presence of corrosive matrix in GFAAS

Marek Piaścik and Ewa Bulska

*Warsaw University, Department of Chemistry, Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Poland*

Permanent modifiers used in graphite furnace for atomic absorption measurements are important because of several advantageous. They can be *in-situ* purified, often they extend the tube lifetime and what is also very importance they are much more economical in routine analysis. Several works were done to present the long-term performance of reduced noble metals for the stabilisation of the volatile elements (Hg, Se, Cd) as well as for the increased sensitivity for carbide forming elements (Al, Si).

The important challenge for permanent modifiers, however are their use for real samples especially with corrosive matrix. GFAAS is often used for trace element determination in pure acids or in acid-containing solution after appropriate sample decomposition. Therefore it was interesting to evaluate the influence of the solutions containing HCl, HNO<sub>3</sub> or aqua regia on the permanent performance of chosen modifiers. For this purpose Pd, Ir, Rh or mixed modifier (Pd+Ir; Pd+Rh) either thermally or electrochemically reduced on the graphite surface were used. For example in the case of iridium contain modifiers one could be aware that in the presence of chloride, the iridium chloride could potentially results in the loss of modifiers from the graphite surface, resulting in decrease of permanent performance of stabilisation. The results for stabilisation of selenium and cadmium will be presented.

**Key words:** GFAAS; noble metals modifiers: permanent modifiers; corrosive matrix.

## Die simultane Bestimmung von Spurenelementen in Molybdän und Wolfram-Proben mittels Zeeman-Graphitrohrofen-AAS

Michaela Portala und Gerhard Schlemmer

PerkinElmer Bodenseewerk, D-88662 Überlingen

Bei der Herstellung von Reinstmetallen und hochreinen Legierungen ist eine ständige Überwachung der verwendeten Rohmaterialien und Endprodukte auf Verunreinigungen durch Fremdmetalle notwendig. Aufgrund der großen Anzahl der täglich in der Routine zu untersuchenden Metallproben, werden für diese Anwendung überwiegend ICP-OES und ICP-MS-Techniken eingesetzt, die durch die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elemente bei verhältnismäßig geringer Meßzeit einen hohen Probendurchsatz ermöglichen.

Allerdings kann bei einigen Metallproben, wie beispielsweise reinem Molybdän oder Wolfram aufgrund spektraler Interferenzen, sowie Problemen bei der Probenezuführung nur bedingt auf diese Techniken zurückgegriffen werden. Für solche Anwendungen bietet die Graphitrohrofen-AAS, als zwar langsamere, aber sehr robuste Technik eine sinnvolle Alternative.

Durch den Einsatz eines simultanen Graphitrohrofensystems, dem SIMAA 6000, das bis zu 6 Elemente gleichzeitig bestimmen kann, lassen sich die Analysenzeiten deutlich vermindern.

In dieser Arbeit wird nun eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht die Elemente As, Bi, Pb und Sn sowie Al und Si simultan zu bestimmen. Auch in schwierigen Probenmatrices wie Molybdän oder Wolfram können sehr gute Nachweisgrenzen erreicht werden, die nur unwesentlich von denen der wässrigen Bezugslösungen abweichen. Die Präzision im optimalen Arbeitsbereich liegt bei 1-2% bei Wiederfindungsraten addierter Bezugslösungen von 90-108%.

## **Funkenspektrometrie von Stahlproben kleiner Abmessungen unter Verwenden verschiedener Nichtoxidkeramiken.**

Luft, Bertold; Wanke, Brigitte; Schulz, Eike

Institut für Eisen- und Stahltechnologie, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, Sachsen

### **1. Problem**

Der Einsatz der Funkenspektrometrie zur Kontrolle des Schmelzbetriebes und als wesentlicher Bestandteil der Qualitätssicherung eines Stahlwerkes hat sich in den letzten Jahrzehnten zweifellos bestätigt. Im Einsatz sind vollautomatisierte Spektrometersysteme, die lediglich eine planmäßige Wartung benötigen. Die Probenahme erfolgt in der Regel mit entsprechenden Lanzen direkt aus dem Konverter oder Tiegel, mit der Schöpfkelle aus dem Gießstrahl oder durch mechanische Bearbeitung aus dem Halbzeug. Die Abmessungen der Proben entsprechen den Anforderungen der Funkenspektrometer.

Ist der Einsatz eines Funkenspektrometers jedoch für unterschiedlichste Anforderungen vorgesehen, dann werden oft Proben mit nur sehr geringer Abmessungen zu untersuchen sein. Es kann sich hierbei u. a. um die Untersuchung von Drähten, kleinen Blechen, diversen Kleinteilen aus der metallverarbeitenden Industrie, Kleinstproben aus historischen Fundstücken oder auch um die Untersuchung abgegrenzter Bereiche größerer Probenstücke handeln. Soweit die Proben zerstörend gelöst werden, erfolgt eine Untersuchung der Probenlösung z. B. mit der ICP- oder AA-Spektrometrie bzw. auf „klassische“ Art. Der Zeitaufwand dieser Arbeitstechniken ist erheblich höher als bei der Funkenspektrometrie. Es bietet sich daher an, Möglichkeiten der funkenspektrometrischen Untersuchung für diese Proben zu nutzen.

### **2. Zielstellung**

Funkenspektrometrische Arbeitstechniken in Betriebslaboratorien und Forschungseinrichtungen sind üblicherweise an Proben ausreichender Größe gebunden. Die einzelne Probe dichtet die Abfunkammer des Spektrometers gegen das Eindringen von Luft ab.

Die im Abfunktisch eingebrachte Öffnung besitzt je nach Spektrometertyp einen Durchmesser von etwa 10 - 15 mm. Die Analyse von Proben kleinerer Abmessungen ist möglich, wenn die Öffnung des Abfunktisches verringert wird. Dies wird bekanntlich durch die Verwendung keramischer Einsätze realisiert [1], [2].

Die Kalibration der Funkenspektrometer erfolgt im allgemeinen mit dem Abfunktisch ohne keramische Einsätze. Man verwendet sowohl zertifiziertes Referenzmaterial als auch betriebsspezifische Proben, die die notwendigen Abmessungen besitzen. Im Ergebnis der Kalibration wird für jedes zu bestimmende Element eine Analysenfunktion ermittelt.

Die Verwendung keramischer Einsätze beeinflusst die Abfunkbedingungen, so daß mit einer Änderung der Analysenfunktionen gerechnet werden muß.

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, mögliche Änderungen der Analysenfunktionen wesentlicher Elemente bei der Abfunkung verschiedener Stähle ohne und mit verschiedenen Keramikeinsätzen zu untersuchen und die Möglichkeiten der Übertragbarkeit der Analysenfunktionen auf das Arbeiten mit keramischen Einsätzen zu prüfen.

### **3. Gerätetechnik**

Für die Messungen stand ein Funken-Emissions-Spektrometer JY 132 F zur Verfügung. Das Gerät läßt sich wahlweise mit einem Standardarbeitstisch oder mit einem Abfunktisch für kleine Proben betreiben. Als keramisches Einsatzmaterial wurde Bornitrid und Zirkoniumnitrid verwendet. Die erforderlichen scheibenförmigen Einsätze mit 2, 4 und 6 mm Innenbohrung wurden aus Kompaktmaterial angefertigt.

Die Messungen erfolgten jeweils an einem niedriglegierten und einem hochlegierten Stahl ohne Einsatz und unter Verwendung der angegebenen Keramiken. Die Rekalibration des Spektrometers wurde mit dem Standardarbeitstisch durchgeführt.

#### 4. Auswertung

Die Auswertung wurde für die Elemente C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo, Ti, Cu, Al und Fe vorgenommen. Anhand der folgenden Parameter wird eine Aussage zum möglichen praktischen Einsatz der Keramikeinsätze gemacht:

- a) Vergleich Soll/Ist
- b) Standardabweichung
- c) Intensität
- d) Intensitätsverhältnis
- e) BEC

#### 5. Ergebnisse

- Führt man die Rekalibrierung ohne keramische Einsätze, d. h. mit voller Öffnung des Abfunktisches, durch, so erhält man bei Verwendung keramischer Einsätze  $\geq 4$  mm die gleichen Konzentrationswerte wie beim Abfunktieren mit voller Öffnung. Bei Verwendung von keramischen Einsätzen mit kleineren Öffnungen (2 mm) werden dagegen stark verringerte Konzentrationswerte gefunden. Diese Aussage läßt sich ohne Unterschied zwischen niedrig- und hochlegierten Stählen formulieren.
- BN-Einsätze weisen einen geringeren Abrieb gegenüber ZrN-Einsätzen auf. Diese Aussage gilt jedoch nur in Verbindung mit dem Ausgangsmaterial, insbesondere dessen thermischer und mechanischer Vorbehandlung.
- Die Standzeit der Einsätze beträgt mehr als 100 Abfunktungen. Es muß jedoch beachtet werden, daß die Standardabweichung der Konzentrationswerte sowie der Intensitäten und Intensitätsverhältnisse mit steigender Zahl der Abfunktungen größer wird. Das hat zur Folge, daß auch die BEC-Werte erhöht werden und somit die Bestimmung sehr kleiner Konzentrationen zunehmend in Frage gestellt wird.
- Einzelheiten werden in Tabellen und Bildern dargestellt.
- Das Anschleifen sehr kleiner Proben ist nur unter Verwendung spezieller Halterungen durchführbar.

#### 6. Literatur

- /1/ Slickers, K.: Die automatische Atom-Emissions-Spektalanalyse, Zweite Ausgabe, 1992  
Buchvertrieb K. A. Slickers, Postfach 5506, 6300 Gießen
- /2/ Quantitative analysis of small samples with the ARL 4460, ARL NEWS, Juni 2000, S.2

# INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC FLUORESCENCE SPECTROMETRY AND AC ARC DISCHARGE ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY POTENTIALS FOR ENVIRONMENTAL SAMPLES ANALYSIS

Natalia S. Safronova<sup>1</sup>, Galina N. Mazo<sup>2</sup>, Taiana V. Avgul<sup>3</sup>

1 - Geochemistry Division, Department of Geology, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119899, Russia

2 - Inorganic Chemistry Division, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119899, Russia

3 - Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Kosygin str. 19, Moscow 117975, Russia

The objective of the work was to investigate capabilities of the method of atomic-emission spectrometry with AC arc discharge (ACAD-AES) in combination with the technique of sample injection into arc discharge in air flow and also the method of atomic-fluorescent spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AFS) for the direct and simultaneous determination of the microcomponent series As, Be, Cd, Cu, Cr, Co, Fe, Pb, Ni, Mn, Mo, Sn, Zn and V in such environmental samples as soils, freshwater bottom sediments, natural surface waters as well as terrestrial and aquatic vegetation. The specimens investigated were sampled in the region of Ivankovskoe Reservoir, River Volga.

Solid samples were analyzed using an AI-3K-Resonance spectral analytical setup (developed in IGEM RAS, Moscow, Russia). The "Resonance" current generator, included in the spectral setup, is based on the voltage ferroresonance and supports a given value of the current strength in a low-resistance load independently of resistance variations. The current strength is controlled only by the generator and does not depend on the sample composition, resulting in high sample atomization and excitation stability.

The spectra obtained were logged with a FEK5/3648 photoelectric cartridge (Institute of Spectroscopy, RAS, Moscow, Russia) designed for the replacement of plates in high-resolution spectrographs. In the FEK5/3648 cartridge there are five linear charge-coupled devices (CCD), Toshiba, Japan. Each CCD strip contains 3648 pixels and permits to log an optical band of 21 nm. The dead zone band between CCD strips is 9 nm. Thus, the AI-3K-Resonance setup simultaneously logs a spectral band of 105 nm.

Liquid samples were analyzed using a Baird ICP-AFS instrument (USA). The fluorescence was excited by a pulsed hollow cathode lamp. at corresponding wavelengths and measured at the same wavelengths. The desired section of the spectrum was cut out with an optical interference filter. The operating parameters were optimized for achieving the lowest limit of detection for elements under study. Each measurement included 10 hollow cathode lamp pulses, 0.5 s each. The standard mode two-point calibration was used for the calibration of the detector.

A procedure has been developed for the determination of heavy metals in bottom sediments extracts obtained by selective reagent elution. The recoveries were verified by ICP-AFS in liquid phase, and ACAD-AES in the solid phase. We have demonstrated equal possibilities for detecting the degree of microcomponent extraction in liquid and solid phases.

The ICP-AFS and ACAD-AES detection limits are 5 - 200 µg/L and 0.005 - 5 mg/kg, respectively, depending on the element and the sample type. The use of ICP-AFS and ACAD -AES in tandem allowed us to develop procedures for direct determination of total content of toxic elements as well as the speciation of these elements in the environmental samples.

## Grundlagenforschung und Neuentwicklungen für die Flammen-AAS: noch zeitgemäss?

Gerhard Schlemmer

PerkinElmer Bodenseewerk, Postfach 101761, D-88647 Überlingen

Die Flammen AAS ist weltweit die am weitesten verbreitete Routinetechnik für Spurenbestimmungen der Elemente. Die meisten Atomspektrometer die jährlich neu in den Markt gelangen, basieren immer noch auf dem Prinzip der Atomabsorption. Die Flammen-AAS wird als reife Technik betrachtet, die keiner weiteren Forschung bedarf. Dennoch wurden 1998 noch mehr als 220 Veröffentlichungen zum Thema Flammen-AAS publiziert. Die meisten Arbeiten befassen sich mit speziellen Anwendungen, neuen Arten der Probeneinführung, und Methoden, die Selektivität und Spezifität der Bestimmungen zu erhöhen. Nur wenige Veröffentlichungen beschreiben Verbesserungen hinsichtlich Spektrometer, Zerstäuber- oder Brenneinheit. Obgleich die Weiterentwicklungen in diesen Bereichen eher kontinuierlich als sprunghaft waren, so haben sie die analytische Leistungsfähigkeit der Flammen-AAS und die einfache Bedienbarkeit doch erheblich verändert:

- neue Entwicklungen in den Bereichen Optik/ Detektortechnik haben das Signal zu Rauschverhältnis moderner AAS erheblich verbessert.
- der dynamische Arbeitsbereich der Flammen-AAS konnte durch automatische on-line Verdünnung und präzise, digital kontrollierte Einstellungen von Gasflüssen und Brennerposition erweitert werden.
- bekannte und in der Literatur beschriebene Interferenzen können vermindert werden, indem die Flammenstöchiometrie und die Brennerposition hinsichtlich minimaler Störungen und nicht hinsichtlich maximaler Empfindlichkeiten optimiert wird.
- neue Wege des Probeneintrags helfen dabei, Proben mit hohen Konzentrationen an gelösten Feststoffen handzuhaben.

In dieser Arbeit werden anhand von Beispielen die oben genannten Punkte diskutiert. Neue Erkenntnisse im Bereich Empfindlichkeit, Präzision und Langzeitstabilität zeigen, dass das publizierte Wissen im Bereich der Flammen AAS nicht selten veraltet ist und zu falschen Schlüssen hinsichtlich der verschiedenen Einflussparametern führt. Diese Daten zeigen, dass auch heute grundlegende Untersuchungen zum Thema Flammen-AAS zu einer deutlichen Verbesserung der Qualität analytischer Daten führen können. Dabei ist sowohl die experimentelle Arbeit im Labor, wie auch der Einsatz mathematischer Modelle angesprochen.

## Coupling of a high-temperature / high-pressure flow digestion system to different atomic spectrometry methods

Peter JACOB and Harald BERNDT

Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy (ISAS),  
Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, D-44139 Dortmund, Germany e-mail: jacob@isas-dortmund.de

Sample digestion of organic/biological material or of insoluble inorganic matrices is still a great challenge in analytical chemistry. As a rule sample digestion is time consuming and often a source of systematic errors (losses and contamination). Therefore, time saving and precision are important reasons for the application of flow digestion systems combined with online detection. In any case digestion efficiency depends on duration, temperature and applied reagents. Commercial flow systems for sample digestion make use of microwave heated TFA or PTFE reaction capillaries with a material-dependent temperature limit of about 200°C. Additionally, bubble formation can lead to an inhomogeneously heating of the reaction coil.

The presented flow system offers a working range up to 350°C and 240 bar and therefore an real alternative to the common systems. Heart of the novel flow digestion system is a Pt/Ir (80/20) HPLC-capillary (i.d.: 1 mm; o.d.: 1/16"; l:150 cm), which is coiled around an electrically heated aluminum cylinder, provide with a half-rounded nut in the surface. Directly behind the heated area the capillary is cooled down to nearly room temperature using of a high-performance cooler with a length of only a few centimeters (rip cooler with fan).

Sample flow through the system is adjusted by means of a standard HPLC-pump in a range of 0.5 mL/min and 1.5 mL/min. This flow in combination with an appropriate restrictor capillary at the end of the flow system results in a back pressure higher than the saturated vapor pressure corresponding to the given temperature. These conditions avoid a vapor (bubble) formation in the reaction area. For this purpose PEEK capillaries with an i.d. of 64 µm or 130 µm and a length between 30 and 500 cm were applied.

Samples to be digested were introduced into the carrier stream through a HPLC sample introduction valve. In case of suspensions 1/8" valves were used to avoid clogging. A loop-into-loop-technique, which delivers an additional reagent volume (for instance nitric acid) in front of and behind the sample guarantees always a high concentration of digestion acid and therefore an optimal digestion efficiency and minimal memory effects. By coupling the presented flow system directly to the nebulizer of a flame-AAS instrument, a sample throughput of about 20/h could be achieved. The sensitivity of the on-line elemental determination by AAS can be improved, for some elements up to a factor of 100, when the end of the restrictor capillary is not coupled to the nebulizer, but prolonged by a ceramic capillary (a.d. 2.0 mm; i.d.:0.5 mm), which ends in a flame heated metal tube. The liquid is partly vaporized in the capillary tip and streams as an aerosol into the flame heated absorption cell (Thermospray- Flame Furnace -AAS, TS-FF-AAS).

In combination with common low pressure flow systems such as cold vapor or hydride generation devices, sensitive online-determinations of Hg as well as As and other hydride forming elements is easily possible.

The coupling to an ICP-OES spectrometer requires an interface consisting of an ultrasonic nebulizer and a membrane desolvator to remove plasma-interfering gaseous digestion products like CO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>.

Applying the digestion flow system combined with ICP-OES, flame-AAS and TS-FF-AAS a number of trace elements in different liquid samples (sewage sludge, urine, juice, vine, milk) and solid samples (flour, leaves, bovine liver etc.) had been determined. Under consideration of the statistical data, the measured element concentrations in the named standard materials agree with certified values.

## **Analytische Leistungsmerkmale der Ultraschallzerstäubung in Verbindung mit einem modernen ICP Emissionsspektrometer mit axialer Plasma-beobachtung**

Fred G. Smith, Joachim Nölte\*

CETAC Technologies, 5600 South 42<sup>nd</sup> Street, Omaha, NE 68107 USA

\*AnalytikSupport, Simonshofweg 16, D-88696 Owingen

Ein Ultraschallzerstäuber kann bei einem ICP Emissionsspektrometer eine Empfindlichkeitssteigerung um ca. den Faktor 10 für die meisten Elemente bewirken. Dies führt zu entsprechend niedrigeren Nachweisgrenzen. Darüber hinaus hat ein Ultraschallzerstäuber einen ähnlichen Analysendurchsatz wie ein konventioneller pneumatischer Zerstäuber, so dass er für die Routineanalyse einer großen Anzahl von Proben geeignet ist.

Viele moderne ICP Emissionsspektrometer nutzen die axiale Plasmabeobachtung um die Nachweisempfindlichkeit im Vergleich zu radialer Plasmabeobachtung zu verbessern, da die Anforderungen in Bezug auf niedrige Konzentrationen, die zu messen sind, von Seiten der Gesetzgeber und Normgebenden Gremien steigen. Ein Ultraschallzerstäuber kann mit einem Gerät zur axialen Plasmabeobachtung kombiniert werden, um die Empfindlichkeit nochmals zu erhöhen. Damit sind auch Elemente, die sonst schwer mit der ICP OES zugänglich sind, wie z. B: As, Cd, Sb, Se, Tl und Pb, in Umweltproben und anderen Matrices bestimmbar.

In diesem Poster werden verschiedene analytische Leistungsmerkmale wie Nachweisgrenzen, Kurz- und Langzeitstabilität, Stabilisierungszeit und Auswaschzeiten, sowie Kalibrierbereich gezeigt.

## Determination of gallium, indium, tin and lead by ICP-OES – effects of acids and potassium compounds

Jolanta Borkowska-Burnecka, Karolina Hordynska

Analytical Chemistry Division, Chemistry Department, Wrocław University of Technology  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

Determination of metals in a complex matrix by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) runs into some limitations connected with matrix effects. Presence of easily ionized elements or acids may influence (usually depress) the intensity of the analyte signal and can result in erroneous analytical results.

In this study effects of various matrices on the emission intensity of Ga, In Sn and Pb lines are presented and discussed. The JY 38S ICP sequential spectrometer with pneumatic cross-flow nebulizer was employed. Ionic and atomic lines with different excitation energies were investigated. Potassium compounds and sulphuric, hydrochloric and acetic acids were used as concomitant species. The study of influence of the matrix compound concentration on Ga, In, Sn and Pb emission intensities was performed at robust and non-robust conditions (12 and 19 mm ALC, sheath gas flow rate of 0.2 and 0.8 l/min). The vertical and radial intensity profiles of gallium, indium, tin and lead were measured for solutions without and with matrix compounds. In order to study the plasma excitation conditions, the Mg II (280.27 nm) / Mg I (285.22 nm) line intensity ratio and excitation temperatures (Ga I, In I, Sn I and Pb I) were measured.

Different changes of line intensities with the increase of potassium compound concentrations were observed for the III and IV group elements. Variations in the emission intensities were found to be dependent on the excitation energy of line and the potassium compound. At robust conditions the increase of the potassium chloride concentration led to depression of intensities of all lines investigated while potassium nitrate caused intensity enhancement but only for Sn and Pb.

At non-robust conditions (19 mm ALC, 0.8 l/min) a remarkable increase of the line intensities with the growth of the potassium compound concentration was observed. For gallium and indium the intensity increase was found up to 30% for  $\text{KNO}_3$  and up to 60% for  $\text{KCl}$ , while for tin and lead the enhancement reached to 65% and 80%, respectively. Sulphuric acid showed the depressive effect on the Ga, In and Sn intensities both for robust and non-robust plasma conditions. Addition of acetic acid to the solution led to increase in emission intensities up to 10% for tin and 20% for lead at robust conditions and up to two-fold decrease of signals at non-robust conditions for both elements.

The Mg II/Mg I line intensity ratio and excitation temperatures were presented for various solution compositions and radial and vertical plasma positions. The results obtained were discussed from analytical point of view.

## Determination of Cd, Cu and Pb in Coal by Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Maria Goreti R. Vale<sup>a</sup>, Marcia M. Silva<sup>a</sup>, Bernhard Welz<sup>b</sup>

- a) Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil
- b) Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil. E-mail: [welz@qmc.ufsc.br](mailto:welz@qmc.ufsc.br)

In Brazil, mineral coal reserves represent about 60% of the total non-renewable energy sources. Because of the importance of this energy source for the Brazilian economy, the potential hazardous effects of trace elements that are mobilized during coal mining, beneficiation and combustion on the environment are of great concern. However there are only a very few studies on that subject, which means that there is an urgent need for further investigations on the trace element content of Brazilian coal. The natural inhomogeneity of this material, even within a seam, and even more within an area, means that the reliability of the results will depend critically on the number of samples analyzed. The established method in order to bring coal into solution, using a calcination at 450 – 700 °C, followed by an acid digestion, is slow, subject to contamination as well as to losses of trace elements, and is hence not suitable for routine analysis. Direct solid sample analysis is less time consuming and less subject to losses and contamination, but more prone to inferior precision and to calibration problems. However, the slight deterioration of precision, in comparison to solution analysis, due to sample inhomogeneity is immaterial in coal analysis, as the sample-to-sample variation is much greater than the within-sample variation.

In this work we report an accurate and fast method for the determination of Cd, Cu and Pb in coal samples by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (SS-GF AAS), using palladium and magnesium nitrates in solution (pipetted on top of the solid sample) as a conventional modifier, and ruthenium (in the form of a platform coating) as a permanent modifier. The determination of copper in coal could be carried out directly against aqueous standards without the use of a modifier.

The measurements were carried out on an AAS 5EA Solid atomic absorption spectrometer (Analytik Jena AG, Germany) with a transversely heated graphite tube atomizer, continuum source background correction, a manual solid sample system SSA 5, and a M2P ultra-micro balance (Satorius, Germany). The samples were weighed into special solid sampling platforms and transferred into the atomizer tube using a special pre-adjusted pair of tweezers.

Certified reference materials were used to establish the instrumental parameters for the heating programs and the calibration curves. Optimization of the instrumental parameters and the use of deuterium background correction resulted in efficient separation of the analyte and background signals for all three elements. The use of aqueous standards for calibration was only possible in the case of copper, whereas solid standards had to be used for the determination of cadmium and lead. The use of ruthenium as a permanent modifier gave essentially the same results as the use of palladium and magnesium together with each sample, with the advantage of a great simplification of the entire procedure.

## Determination of Mercury in Mineral Coal Slurries Using Cold Vapor Generation, Collection in a Graphite Tube and Determination by ETAAS

Erico M.M. Flores<sup>a</sup>, Bernhard Welz<sup>b</sup>, Adilson J. Curtius<sup>b</sup>

- a) Departamento de Quimica, Universidade Federal de Santa Maria, 97105 Santa Maria, RS, Brasil
- b) Departamento de Quimica, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianopolis, SC, Brasil – e-mail: welz@qmc.ufsc.br

Mercury is considered a global pollutant, as the element and many of its compounds are highly toxic and easily released into the environment because of their high volatility and mobility. The content of mercury in mineral coal is of particular interest as, after combustion, most of the mercury is not, as most of the other trace elements, associated with the particulate matter (fly ash), and hence not retained by electrostatic precipitators and other filter systems. Up to 90% of the mercury liberated during coal combustion is typically released into the atmosphere, predominantly in the form of the highly toxic metal vapor.

The determination of mercury in coal is particularly difficult because of the risk of losses during conventional digestion, which includes a calcination step at 450 – 700 °C, and the results may be further falsified by contamination from the highly concentrated acids and the vessels required for digestion. Considering both, the trueness of the results and the ease and speed of operation, the determination of mercury using solid or slurry sampling techniques appears to be very attractive.

The feasibility of using cold vapor generation of mercury directly from coal slurries, and in-situ collection in a graphite tube treated with a permanent modifier, followed by electrothermal atomic absorption spectrometric determination was investigated. A number of certified coal reference materials from Europe, North America and South Africa were analyzed after additional grinding to different maximum particle sizes. Coal slurries of 0.05 – 0.3% (w/v) in 1 mol/L nitric acid were allowed to stand for 12 – 96 h with occasional manual shaking. No slurry stabilizers or ultrasonic mixing devices were used. Mercury vapor was generated directly from the 1-mL aliquots of the coal slurries by the addition of a 3% (w/v) sodium tetrahydroborate solution in a batch chemical vapor generation system, and collected in the graphite tube of a HydrEA system (Analytik Jena AG, Jena, Germany). Gold, iridium, platinum and rhodium were investigated as permanent modifiers to trap mercury, and gold was found to be most efficient. A characteristic mass of 110 pg was obtained for mercury with this modifier, which is very close to that for an aqueous solution, suggesting a close to 100% trapping efficiency. From coal slurries that were ground to a particle size of <30 µm, mercury was extracted quantitatively within 24 – 48 h, depending on the type of coal, resulting in a quantitative recovery of mercury with the proposed technique. The procedure is considered to be well suited for routine application as it is extremely simple requiring only a minimum of sample preparation and reagents.

## Atmogeochemical Exploration of Gold by its Traces in Air -- Synthesis of Analytical Spectroscopy and Geochemistry

Altman E.L.

Geological Department, St.-Petersburg State University, St.-Petersburg, Russia  
(E-mail: altman@FA4603.spb.edu)

The information on availability of an ore body (for example, gold) can arrive on a day surface by two ways. First, it can be obtained through any electromagnetic, magnetic, and gravitational fields. Supplying an information from a significant depth, this method does not give full data on the elemental composition of an ore body. Second method represents a direct extraction of the substance of an indicator, whose chemical composition allows one to obtain information both about the form of chemical species and on the elemental composition of the ore body. The latter method is, in main, geochemical exploration on secondary haloes of scattering.

Therefore, of significant interest are those investigations that combine the possibility to unambiguously detect and determine the elemental composition of an ore body lying at large depth.

In 80-s' years for detection of deeply seated targets, which are located under an overburden of a large thickness, it was proposed a lot of new methods such as the method of a partial extraction of metals -- a collection of compounds of mobile metals under the action of electric field (CHIM), AAS or AES (Y.Ryss), the method of diffusion extraction -- collection of a substance on sorbents -- (MDI), AAS or AES (I.Goldberg), the method of artificial sorbents -- collection of substance on sorbents -- and AAS or AES (V.Lykashev), the method of "geogas-rmnigeochem"-collection of substance on a polystyrene membrane and the use of PIXE (K.Kristiansson). In 90-s' years, collection of organometallic compounds and LT Gas Chromato-Massspectrometry for exploration of an ore body (A.Hirner) was used.

**The indication of elements genetically connected with an ore body, transfer of the substance from the ore body to a day surface as "jets" and a good detectability from large depths is inherent in all these methods.**

The development of modern analytical spectroscopy with a significant increase in the sensitivity of analyses and improvement of sampling methods has allowed one to pass to attempts of tracing these "jets" in air. For this purpose, the equipment "Surtrace" and "Airtrace" (A.Barringer) was constructed. In the beginning of 80-s' years, the atmogeochemical methods of search of traces of metals in air was developed at the enterprise "Geophysics" in Prague and the Geological Department of St.-Petersburg State University. Due to the results of field works (Czechia, Slovakia, Russia, Finland, Algeria), a connection of elements-indicators presenting in the near-surface atmosphere with an ore body was proved (B.Krcmar).

Later on, mainly in Czechia, the bubbling of air through solutions of acids or alkalis with the final analysis on AAS with ETA was applied for sampling of the traces of metals from air.

We have proposed (E. Altman) to use a method of Electrostatic Precipitation (EP) of elements-indicators from air directly on Graphite Furnace (GF), for that a portable device for work in field conditions was developed. Thus, all the wet chemical operations were eliminated and the method became merely instrumental, and, in this case, the GF became a carrier of information about traces of metals in air.

# Determination of Size, Concentration and Elemental Composition of Colloids with Laser-induced Breakdown Detection / Spectroscopy (LIBD/LIBS)

T. Bundschuh<sup>1</sup>, J.-I. Yun<sup>2</sup>, R. Knopp<sup>3</sup>, V. Neck<sup>2</sup>, J.I. Kim<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, P.O. Box 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany

<sup>1</sup> Institute for Technical Chemistry, Water Technology and Geotechnology

<sup>2</sup> Institute for Nuclear Waste Disposal

<sup>3</sup> Lawrence Berkeley National Laboratory, The Glenn T. Seaborg Center, Chemical Sciences Division, MS 70A-1150, 1 Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720, USA

## Abstract

The effect of colloids on the migration of pollutants is of major concern in environmental research. Colloids are present in all aquatic systems [1], they have a high specific surface to mass ratio. Therefore colloids have a high capacity for sorption of pollutants. By sorption on colloids pollutants can be stabilized in aqueous systems in amounts that significantly exceed their thermodynamic solubility in solution [2], enhancing their migration capability. Within the context of quality assessment of aquatic systems it is necessary to quantify the included colloids, to determine their size, to assess their stability and to investigate their elemental composition.

The laser-induced breakdown detection (LIBD) is a very sensitive method for the direct detection of colloids based on the plasma generation on single particles by a focused, pulsed laser beam and the detection of the produced plasma light emission [3-5]. The evaluation of the number of breakdown events per number of laser shots results in a breakdown probability, dependent on particle concentration and size. For the determination of colloid sizes the light emission of single plasmas are detected by a microscope CCD-camera system. The optical spatially resolved detection of the plasma light emissions results in a spatial distribution of breakdown events within the focal volume, dependent on particle size and not dependent on concentration [6]. With known mean particle diameter and breakdown probability the particle concentration can be calculated [7]. The laser-induced breakdown effect and the principal of LIBD are described in detail in [3,8-9].

The application of the LIBD to monitor the formation of metal oxide/hydroxide colloids in dependence on metal concentration and pH value is investigated. The LIBD is capable for determination of solubility data by monitoring the initial colloid generation when the metal ion concentration just exceeds the solubility at given pH [10]. The application is made to determine the solubility of Th(IV) in acidic solutions at  $I = 0.5$  mol/L (NaCl) and  $25^\circ\text{C}$ . The initial colloid formation is determined as a function of the  $\text{H}^+$  concentration in a series of  $2.8 \cdot 10^{-2}$  -  $8.9 \cdot 10^{-5}$  mol/L thorium solutions. The conditional solubility product ( $\log K'_{\text{sp}} = -49.54 \pm 0.22$ ) obtained in this study corresponds to an equilibrium between solution and colloidal thorium dioxide particles. The solubility product at  $I = 0$  ( $\log K^\circ_{\text{sp}} = -52.8 \pm 0.3$ ) is calculated with the SIT coefficients of the NEA-TDB [11]. It corresponds to the known value for crystalline  $\text{ThO}_2(\text{cr})$ , in particular if the small particle size of about 20 nm [10] is taken into account.

The second part of the present work is directed toward the selective analytical application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for colloidal particles in aqueous solution. LIBS is based on atomic emission from a plasma spark which is produced by focussing a laser pulse. The light emission was collected into a Czerny-Turner spectrograph combined with an intensified CCD camera by which emission spectra are recorded. The basic principles of LIBS are described in detail in several reviews [12-14].

Laser-induced breakdown spectroscopy is applied to selectively analyze the aqueous suspension of  $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$  particles in the presence of the  $\text{Eu}^{3+}$  aquo ion. The limits of detection (LOD) for  $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$  were determined to be  $3.3 \cdot 10^{-5}$  mol/L and  $2.0 \cdot 10^{-7}$  mol/L, respectively. Based on different LOD, the capability of LIBS was used to study the formation of  $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$  colloids in aqueous  $\text{Eu}^{3+}$  solution by varying pH until the solubility limit was exceeded. The appraisal of the threshold pH for the solubility limit led to the determination of solubility product of colloidal  $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ , which is then calculated to be  $\log K^\circ_{\text{sp}} = -25.5 \pm 0.4$  [15]. Even though the detection limit is poor by today's standards or LIBD above mentioned this analytical tool allows the qualitative and quantitative onset of particle formation without artifact by other contaminants.

## Literature

- [1] Yariv, S., Cross, H.: *Geochemistry of Colloid Systems for Earth Scientists*. Springer, Berlin, 1979.
- [2] McCarthy, J. F., Zachara, J. M.: Surface Transport of Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 496 (1989).
- [3] Scherbaum, F. J., Knopp, R., Kim, J. I.: Counting of Particles in Aqueous Solutions by Laser Induced Breakdown Photoacoustic Detection. *Applied Physics B* **63**, 299 (1996).
- [4] Knopp, R., Scherbaum, F. J., Kim, J. I.: Laserinduzierte Breakdowndetektion zur Charakterisierung und Quantifizierung aquatischer Kolloide. Institut für Radiochemie, TU München, Report RCM 00696 (1996).
- [5] Bundschuh, T., Knopp, R., Kim, J. I.: Laser-Induced Breakdown Detection (LIBD) of aquatic colloids with different laser systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **177**, 47 (2001).
- [6] Hauser, W., Bundschuh, T.: Verfahren zur Bestimmung der Größe von Partikeln in einer Lösung. Patent DE 198 33 339 C1 (2000).
- [7] Bundschuh, T., Hauser, W., Kim, J. I., Knopp, R., Scherbaum, F. J.: Determination of Colloid Size by 2-D Optical Detection of Laser Induced Plasma, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **180**, 285 (2001).
- [8] Bettis, J. R.: Correlation among the Laser-Induced Breakdown Thresholds in Solids, Liquids and Gases. *Appl. Opt.* **31**, No.18, 3448 (1992).
- [9] Fujimori, H., Matsui, T., Ajiro, T., Yokose, K., Hsueh, Y., Izumi, S.: Detection of Fine Particles in Liquids by Laser Breakdown Method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1514 (1992).
- [10] Bundschuh, T., Knopp, R., Müller, R., Kim, J. I., Neck, V., Fanghänel, T.: Application of LIBD to the Determination of the Solubility Product of Thorium(IV)-Colloids. *Radiochim. Acta* **88**, No.9/11, 625 (2000).
- [11] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H. (OECD, NEA-TDB): *Chemical Thermodynamics Vol. 1 Chemical Thermodynamics of Uranium*, Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1992.
- [12] Cremers, D. A., Radziemski, L. J.: Laser Plasmas for Chemical Analysis, in: Radziemski, L. J., Solarz, R. W., Paisner, J. A. (Eds.): *Laser-Induced Plasmas and Applications*. Marcel Dekker, New York (1987).
- [13] Majidi, V., Joseph, M. R.: Spectroscopic Applications of Laser-Induced Plasmas. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **23**, 143 (1992).
- [14] Song, K., Lee, Y. I., Sneddon, J.: Applications of Laser-Induced Breakdown Spectrometry. *Appl. Spectrosc. Rev.* **32**, 183 (1998).
- [15] Yun, J.-I., Bundschuh, T., Neck, V., Kim, J. I.: Selective Determination of Europium(III) Oxide and Hydroxide Colloids in Aqueous Solution by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Appl. Spectrosc.*, in press (2001).

**Trace element concentrations in recent and sub-recent mollusc shells  
(*Unio crassus nanus*) –  
A tool for environmental monitoring of the Lower Rhine river in the  
last 200 years**

H. Freitag\*, M. Hirschfeld\*, H. U. Kasper\*, W. Ricken\*, T. Steuber\*\*

\*Department of Geology, University of Cologne, 50674 Cologne, Germany.

\*\*Department of Geology, Mineralogy and Geophysics, Ruhr-University of Bochum,  
44801 Bochum, Germany.

The river Rhine represents one of the largest river systems in central Europe and is capable of recording the different environmental changes occurring in the densely populated industrial area of Nordrhein Westfalia (NRW) and the Netherlands. At Lobith, a Dutch city close to the estuary, the annual average discharge is more than 2200 m<sup>3</sup>/s. This study aims at the documentation of the historical development of the river Rhine discharge, the environmental pollution and their effects on the Rhine system of the last 200 years.

Since direct historical records of precipitation, river discharge, and environmental pollution are insufficient and discontinuous, we developed several palaeo-hydrologic and –geochemical proxies. We use discharge-related variations in stable isotopes and trace elements in the carbonate shells of fresh-water bivalves. Each bivalve allows high-resolution sampling and documents an individual record of a few years. To better understand the relationship between river Rhine discharge, environmental pollution and stable isotopic composition we analyse the trace element composition of recent and sub-recent mollusc shells of *Unio crassus nanus* Lamarck, 1819 from the lower Rhine (Germany).

These bivalves live in diverse fresh-water habitats. They live a few years in a low fluvial dynamic system and filtrate a large volume of water. By recording the aquatic environment in their successively developed calcium carbonate shell layers they provide a detailed archive of environmental trace element composition.

This part of the study is focused upon the accumulation of pollutant elements in carbonate and has shown that trace metal concentrations in shell layers can be effectively used as a biomonitor of pollution. We have investigated the trace element composition of shell carbonates with a sensitive microanalysis techniques of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) (Elan 6000 Perkin-Elmer/Sciex). So it is possible to perform a high resolution analyses of these shell chemical archives.

A further part of this work is the analysis of stable oxygen isotopes in the shell carbonate. These analyses has provided information relating to the environmental conditions of shell growth of molluscs and to the hydrographic (river discharge of the Rhine system).

This study is part of the Collaborative Research Center 419 (SFB 419) project at the University of Cologne-Germany.

## Neue Dimensionen in der Selenanalytik hochsalinärer Lösungen

Heike Gleisner, Wolfgang Sander

Analytik Jena AG, Jena, Deutschland

Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH, Braunschweig, Deutschland

Bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle, z. B. in Salzformationen, kann im Falle eines Störfalls mit Salzlösungszufluss unter anderem  $^{79}\text{Se}$  (als  $\text{SeO}_3^{2-}$  oder  $\text{SeO}_4^{2-}$ ) freigesetzt werden. Im Bereich Endlagersicherheitsforschung der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH wird in einem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten F+E - Vorhaben "Entwicklung einer Methode zur verbesserten Rückhaltung von Iod und Selen im Nahbereich eines Endlagers" untersucht, wie Selen durch Sorption an Versatzmaterialien und Gesteinen gebunden und damit an der Migration gehindert werden kann. Für die Modellierung der dabei stattfindenden Prozesse wird an Hand von Versuchsergebnissen die dazu notwendige thermodynamische Datenbasis ergänzt und erweitert. In den Laborversuchen mit inaktivem Se wird für verschiedene Selenspezies die Konzentrationsabnahme bei Kontakt zu ausgewählten Sorbenzien gemessen.

Dafür ist es erforderlich, in hochsalinären Lösungen (160 g/L NaCl, 240 g/L  $\text{MgCl}_2$ ) unterschiedliche Selengehalte mit einem Analysenverfahren möglichst niedriger Nachweisgrenze und eines hohen Automatisierungsgrades zu bestimmen.

Vergleichend wird dabei die GF AAS, die HS AAS und die HydrEA AAS (Hydridtechnik und elektrothermische Atomisierung nach Anreicherung im Graphitrohr) bezüglich Nachweisvermögen der Methode und Toleranz des Analysenverfahrens bezüglich der Probenmatrix gegenübergestellt.

Die GF AAS erwies sich wegen der hohen Salzmatrix der zu untersuchenden Proben als ungeeignet. Erst eine verhältnismäßig hohe Probenvorverdünnung ließen eine Quantifizierung zu. Dadurch verschlechterte sich die NWG in dieser Matrix deutlich.

Die HS AAS ist ebenso wie HydrEA AAS zur Messung von Selen in derartiger Matrix geeignet. Ein Matrixeinfluss durch den hohen Salzgehalt der Proben konnte nicht festgestellt werden. Es wurde deshalb mit wässrigen Standards kalibriert. Durch die Verwendung des Autosamplers AS 52s (Fa. Analytik Jena) war es möglich, den Automatisierungsgrad der Methode sehr hoch zu gestalten. Die Kalibrierstandards wurden automatisch aus einem Stockstandard hergestellt und Proben, welche den kalibrierten Messbereich überschritten, konnten mit dem Sampler „intelligent“ in den auswertbaren Messbereich verdünnt werden. Beim Vergleich der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wird deutlich, dass die HydrEA AAS eine um den Faktor 8 verbesserte Nachweisgrenze zur HS AAS liefert. Diese Tatsache lässt sich auf Grund der Anreicherungs-möglichkeit des gebildeten Selenhydrids im mit Ir beschichteten Graphitrohr erklären. Durch das sich anschließende, auf den Analyten abgestimmte Temperatur-Zeit-Programm (TZP) wird zusätzlich die Robustheit der Methode in Bezug auf Querempfindlichkeiten der hydridbildenden Elemente untereinander erhöht.

Die mit der HydrEA AAS erreichte Nachweisgrenze von 12 ng/l Se kann für die untersuchte Fragestellung als ausreichend angesehen werden. Durch die Möglichkeit, am verwendeten Hydridsystem die Methodenempfindlichkeit stufenlos durch Verlängerung der effektiven Reaktionszeit (Probevolumen) zu erhöhen, kann bei Bedarf auch eine weitere Steigerung der Nachweisgrenze realisiert werden.

## **Separation of rare earth elements (REE) in mineralogical Xenotime and Monazite samples, by using microwave digestion and preconcentration on anion-exchange resins prior to spectrometric detection**

Iwan Hastiawan, Nicolas H. Bings and J.A.C. Broekaert

Department of Analytical Chemistry, University of Leipzig (Germany)

Nowadays, rare earth elements play an important role in modern material sciences, e.g. in the field of superconductors, lasers, rechargeable hydride batteries, opto-electronics, artificial diamonds, glass and ceramic. Therefore, REE are increasingly produced by industry and consequently also released into the environment where those elemental traces are bio-accumulated by organisms.

The term REE derives from the initial view that they could only be isolated from very rare mineral. Geological surveys have since shown, however, that these elements are quite abundant in Earth's crust. But because they have very similar physical and chemical properties, rare earth elements tend to occur together in Earth's crust, making their separation extremely difficult. Monazite with general formula  $(\text{Ce, La, Nd, Th})\text{PO}_4$  containing mostly light REE up to 70 %  $\text{REE}_2\text{O}_3$  and Xenotime of the general formula  $\text{YPO}_4$  containing chiefly heavy REE; RE-rich fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F, OH, Cl})$ ; and (Ce, Nd)-bearing zirconolite of the formula  $\text{Ca ZrTi}_2\text{O}_7$ .

The determination of the rare earth elements by conventional methods has been plagued by at least one of the following problems: matrix effects, line interferences, expense and/or lengthy analysis time. In the conventional separation process, a cation-exchange resin and an aqueous solution of chelating reagent are employed as a stationary phase and a selective mobile phase, respectively. During elution, the column was kept at 65 °C by circulating thermostated water inside the jacket. The resulting band ratio of ion-exchange zone to the metal loaded zone in the column is approximately 3 to 4 (0.75).

Since the concentration of REE in minerals are fairly low, analytical procedures for the determination of REE at trace levels are necessary. To eliminate the above problems of interferences the determination of REE in minerals is commonly preceded by on-line anion-exchange preconcentration and matrix separation prior to spectrometric detection.

The microwave digestion techniques for samples preparation has been applied to most mineralogical materials for the preliminary breakdown of rare earth elements samples. Rare earth elements samples are often rich in compounds which are impervious to acid attack. Microwave digestion, using an aggressive mixture of acids, can be utilized to decompose these samples. For the decomposition by microwave heating, a small amount of sample was accurately weighed into Teflon vessels and appropriate amounts of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  and  $\text{HF}$  were added. After the heating procedure the samples were taken to dryness on a hot plate and the residue was dissolved in 10 ml of 5 M  $\text{HCl}$  to remove fluoride. This solution was loaded onto 6 cm (1 cm dia.) column of 100 – 200 mesh AG1Wx8 anion resin (Cl form) and washed with 5 M  $\text{HCl}$ . The solution containing the REE was taken to dryness on a hot plate and the residue was again dissolved in  $\text{HNO}_3$ . The removal of accompanying elements is achieved by mixed solvent anion exchange (OH form) with acetic acid/nitric acid (90 + 10, v/v) media. The rare earth ions are retained on anion exchange columns. The columns were washed with  $\text{HNO}_3$  / propanol 2 (10 + 90, v/v) to remove residual alkaline earth elements and after that the REEs were eluted with  $\text{HCl}$ . The solution was then heated to remove alcohol prior to spectrometric determination of the REEs.

## ET AAS-Analyse hochreiner Eisenmaterialien

H.-J. Heinrich, A. Dette, M. Czerwensky, R. Matschat

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Richard-Willstätter-Str. 11,  
D-12489 Berlin, Deutschland

Im Rahmen der Zertifizierungsanalytik für das Primärkalibriersystem der BAM [1] und des Ringversuchs "UHP-Fe Analysis" der International Conference on "Ultra-High Purity Metallic Base Materials" wurde eine umfangreiche Charakterisierung der Elementspurengehalte von Fe-Materialien mit Hilfe der ET AAS durchgeführt.

Die Bestimmung der Analyten Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te, Zn erfolgte direkt nach Lösen der Proben mit verdünnter  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ . Durch Matrixanpassung (Standardadditionskalibrierung) gelang eine weitgehende Eliminierung störender Matrixeinflüsse. Für die Bestimmung von "Gesamt"-Al wurden die Proben im Hochdruckverascher (HPA) bei 200 °C mit Hilfe einer Säuremischung aus  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aufgeschlossen.

Die Messungen erfolgten an den Gerätesystemen Perkin-Elmer Zeeman 5100 PC/HGA-600 und SIMAA-6000 mit THGA. In der HGA-600 wurden hauptsächlich unfixierte Glaskohlenstoff-plattformen in pyrobeschichteten Graphitrohren verwendet, die eine gute Langzeitstabilität bei der Analyse der stark korrosiven Matrixlösung (bis zu 10 g/L Fe, 2 M  $\text{HNO}_3$ ) gewährleisteten. Die Lebensdauer der Plattformen betrug je nach Belastung 500 bis 700 Analysenzyklen. Als Spülgas während der Trocknung und Pyrolyse diente durchweg eine  $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Mischung. Außerdem wurden folgende Modifier eingesetzt: Pd (bei der Bestimmung von As, Ga, Pb, Sb, Si, Sn, Zn); Cs (bei der Bestimmung von K, Na) und Ba (bei der Bestimmung von Ca). Spektrale Störungen (fehlerhafte Untergrundkorrektur durch Überkompensation bei den Wellenlängen Al 309,3 nm, Ga 287,4 nm, Zn 213,9 bzw. Unterkompensation bei Co 240,7 nm) konnten durch Ausweichen auf die Linien Al 396,2 nm, Ga 417,2 nm und Co 242,5 nm sowie durch Erniedrigung der Atomisierungstemperatur für Zn auf 1200 °C vermieden werden.

Die hydridbildenden Elemente As und Sb sowie Se und Te wurden jeweils simultan in zwei Gruppen entsprechend der erforderlichen unterschiedlichen Vorreduktionsbedingungen (As, Sb: KI/Ascorbinsäure; Se, Te:  $\text{HCl}$ , 90 °C) mit Hilfe der HG-GF AAS bestimmt.

Die erreichten Bestimmungsgrenzen liegen zwischen 0,002 (Cd) und 0,5 µg/g (Ge).

Die ET AAS-Analysenergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen der ICP-MS und anderer Methoden.

[1] R. Matschat, M. Czerwensky, S. Pattberg, H.-J. Heinrich, phys. stat. sol. (a), im Druck

## Analytik mit elektrostatisch abgeschiedenen Aerosolen<sup>\*)</sup>

G. Hermann, T. Dippel, W. Krüger, G. Lasnitschka, R. Matz, A. Trenin

I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 16,  
D-35392 Giessen, Germany, Email: gerd.hermann@exp1.physik.uni-giessen.de

Atmosphärische Aerosole sowie Aerosole an Arbeitsplätzen und in Innenräumen, aber ebenso analytische Aerosole, die durch elektrothermische Verdampfung (ETV) oder Laser Ablation (LA) [1] gewonnen werden, können sehr effizient elektrostatisch abgeschieden werden. Hohe, d.h. quantitative Abscheideeffizienz ist sowohl für große ( $> \mu\text{m}$ ) als auch für kleine aerodynamische Durchmesser ( $< \text{nm}$ ) erzielbar. Die Elektrostatische Abscheidung (EP) auf der inneren Wand von Graphitrohren wurde bereits frühzeitig untersucht [2,3] und erfolgreich angewendet [4]. In dieser Arbeit werden die Partikel auf Graphitplattformen abgeschieden. Eine Korona-artige Entladung wird von einer auf Hochspannungspotential liegenden Elektrode in der Dosier-Kapillare, die auf die Plattform gerichtet ist, angeregt.

Die beladene Plattform kann sodann mit der Boot-Technik in die ETA-Einheit eines Feststoff-Atomabsorptionsgerätes (SSAAS) oder einer elektrothermischen Verdampfungseinrichtung (ETV) zur anschließenden Analyse eingeführt werden. Für die SSAAS ist das Trägerboot kompatibel mit dem "STPF-Konzept" [5,6].

Es werden elektrostatische Abscheider als Einfach- wie als Mehrfach-Aerosolprobensammler vorgestellt. Beispiele mit atmosphärischen Aerosolproben sowie mit Modellaerosolen unterschiedlicher Partikelgrößen, demonstrieren die Anwendungsmöglichkeiten.

Die Proben wurden mit SSAAS, ETV-ICP-MS, und ETV-Multielement-CFS analysiert. Zur Bestimmung des elementaren (TEC) und organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC) kann das atmosphärische Aerosol mit unterschiedlichen Volumen- und Massenströmungen auf Metallplattformen oder in Metallröhrchen abgeschieden werden. Im Hinblick auf die breitbandige Abscheideeffizienz ist die elektrostatische Abscheidung auch besonders für die Raster-Elektronen-Mikroskopie (SEM) sowie für die Analyse mit Hilfe der Elektronen-Mikrosonde (EMP) geeignet. Hierzu wurden Aerosole auf Oberflächen von Si-Einkristallen sowie auf Glaskohlenstoff abgeschieden.

<sup>\*)</sup> Die Autoren sind für die Projektförderung durch die 'Deutsche Bundesstiftung Umwelt' dankbar.

### References

- [1] T. Buchkamp, A. Garbrecht, G. Hermann, B. Kling, Spectrochim. Acta B52, 1525 (1995)
- [2] R. Torge, Forschungsbericht und private Mitteilung (1980)
- [3] G. Torsi, F. Palisano, Spectrochim. Acta B41, 257 (1986)
- [4] E. Altmann, N. Panichev, CANAS '99, DV32
- [5] J. Bernhardt, T. Buchkamp, G. Hermann, G. Lasnitschka, Spectrochim. Acta B54, 1821 (1999)
- [6] J. Bernhardt, T. Buchkamp, G. Hermann, G. Lasnitschka, Spectrochim. Acta B55, 449 (2000)

## Trace element variability of Total Dissolved Solids in the Lower Rhine river as a result of annual runoff fluctuations.

HIRSCHFELD, M.\*, FREITAG, H.\*, KASPER, H.U.\*, RICKEN, W.\* & STEUBER, T\*\*

\*Geologisches Institut, Universität zu Köln, Zùlpicher Str. 49a, 50674 Köln, Deutschland.

\*\*Geologisches Institut, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr. 150, 44801 Bochum, Deutschland.

The river Rhine, one of the largest river systems of central Europe, drains an area of about 185.000 km<sup>2</sup>. The length extends over 1.320 km. At Lobith, a Dutch city close to the estuary, the annual average discharge is more than 2200 m<sup>3</sup>/s (1901-1999). The mean annual TDS-content (Total Dissolved Solid) of the Lower Rhine river amounts to more than 500 mg/l, considerably more than the global average of 100 mg/l. The water of the Lower Rhine river mainly contains bicarbonate, calcium and magnesium as a product of weathering in the upper catchment area. Anthropogenic pollution (for example salt mining) leads to high concentrations of sodium and chlorine in the river water. The sources of other ions are less known considering the dimension and dense population of the catchment area.

This study documents the interactions between discharge fluctuations and the TDS content of the river water. Water samples were taken at the upper Lower Rhine (Cologne) at intervals of two to three days. Within 1 hour after collection, water-samples were filtered through a 0.45 µm pore size membranefilter and acidified with HNO<sub>3</sub>. 24 trace and ultratrace metals were determined by ICP-MS (ELAN 6000, Perkin-Elmer/Sciex) using the Total Quant method. A 30 element standard solution (Merck), spiked with several elements (from single element standard solutions) to match sample concentration, was used for external calibration. Additionally we employed Rhodium as an internal standard. All used reagents were suprapur grade (Merck). To check for accuracy and reproducibility we measured periodically three water CRM's.

The chemical character of Rhine water is mainly controlled by the petrological composition of the catchment area. Chemical weathering of rocks and soils is thus the dominant mechanism which controls the release of dissolved elements in the Rhine water composition. The data set shows that discharge fluctuation is a primary cause for variability in element concentration. A typical geochemical pattern applies to most elements (Li, B, Ti, Co, As, Rb, Sr, Mo, Sb, U) with maximum concentrations during low flow conditions and decreasing contents with increasing discharge. The high flow signature is in agreement with rock weathering and rainwater input. The low flow signature can be related to groundwater and anthropogenic inputs such as urban sewage and farming waters. A further pattern was observed for Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zr and Pb, which tend to increase with increasing discharge. The increasing discharge during winter season indicates greater leaching of the watershed soils. As dissolved organic materials, such as humic and fulvic acids, pass through soils, various metals, such as iron, aluminum, manganese and copper may be mobilized by formation of organometallic complexes. For other elements (Si, V, Ni, Zn, Se, Cd, Ba), discharge dependent signatures are not evident.

## **Multielementanalytik von Meerwasserproben unter Verwendung eines automatischen Matrixabtrennungs und Anreicherungs Systems**

M. Kriews, M.Kühn, I. Stöltzing und H. Hölzten

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung

Am Handelshafen 12, D-27570 Bremerhaven

email: mkriews@awi-bremerhaven.de

Für die Untersuchungen biogeochemischer Stoffkreisläufe sowie zum Studium von Prozessen an der Grenzfläche Wasser-Sediment werden Elementanalysen im Ultraspurenbereich durchgeführt. Hierzu ist eine ausreichend nachweisstarke Analysenmethode erforderlich. Solch ein Instrument steht in Form der ICP-MS zur Verfügung. Allerdings kann auf Grund des hohen Salzgehaltes von Meerwasser keine direkte Analyse unverdünnter Proben durchgeführt werden. Darüber hinaus sind für einige wichtige Elemente die Konzentrationen im Meerwasser so gering, daß sie ohne Anreicherung nicht bestimmt werden können.

Somit gilt es ein Verfahren einzusetzen, mit dem eine Anreicherung der zu untersuchenden Elemente bei gleichzeitiger Abtrennung der Salzmatrix erfolgt. Das bisher im Institut eingesetzte Verfahren basiert auf der Komplexierung der Elemente mittels Carbamaten und der Extraktion in eine organische Phase zur Abtrennung von der Salzmatrix mit anschließender Reextraktion. Diese Verfahren sind sehr arbeits- und zeitaufwendig und haben den Nachteil, daß nur eine geringe Anzahl der für die Untersuchungen relevanten Elemente zu erfassen sind.

In diesem Beitrag wird ein Verfahren vorgestellt, wobei unter Verwendung des automatischen Matrixabtrennungs- und Anreicherungssystems DSX 100 (Fa. Cetac) systematische Untersuchungen über Elementkonzentrationen in zertifizierten Standardreferenzmaterialien (NASS 4 und CASS 3) mittels ICP-MS durchgeführt wurden.

Als Anwendung dieses Verfahrens auf reale Proben werden beispielhaft erste Analysenergebnisse dargestellt, die von vertikal Profilen aus dem Gebiet der Laptev- und Karasee in der russischen Arktis stammen.

## Untersuchungen zur Spurenelementverteilung zwischen gelöster und partikulärer Phase in Schneeproben aus der Arktis

M. Kriews, I. Stöling und O. Schrems

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung

Am Handelshafen 12, D-27570 Bremerhaven

email: [mkriews@awi-bremerhaven.de](mailto:mkriews@awi-bremerhaven.de)

Im Rahmen einer bilanzierenden Untersuchung werden Messungen von Schwermetallen in Luft-, Schnee-, Regen-, Eis- und Meerwasserproben an der deutschen Arktisstation auf Spitzbergen und auf dem Forschungsschiff FS-Polarstern durchgeführt. Diese im Sinne einer Bestandsaufnahme gewonnenen Daten sollen das bisher relativ geringe Datenmaterial zum Eintrag von Metallen in das arktische Ökosystem ergänzen.

In diesem Beitrag soll ein Analysenverfahren vorgestellt werden, nach dem unter Berücksichtigung der Kontaminationsgefahren und der zu erwartenden sehr geringen Konzentrationen Schneeproben von Spitzbergen untersucht werden. Ein wesentlicher Aspekt bei den durchgeführten Untersuchungen, war dabei die Bestimmung der Elementgehalte in filtrierten und unfiltrierten aufgetauten Schneeproben unter Verwendung atomspektrometrischer Methoden (GF-AAS und ICP-MS). Es hat sich gezeigt, daß ein wesentlicher Teil der Elemente partikulär gebunden in den Proben vorliegt und der Gesamtgehalt erst nach einem naßchemischen oxidativen Aufschluß zugänglich ist. Dies hat besondere Bedeutung beim Vergleich von Meßergebnissen aus der Literatur und zeigt, daß es unbedingt erforderlich ist, daß die Autoren die Art der Probenaufarbeitung deutlich machen.

Es werden Ergebnisse von Elementanalysen in Totaldepositionsproben (Neuschnee), wie seit Anfang 1994 kontinuierlich in Ny Ålesund (Spitzbergen) gesammelt werden dargestellt. Der Konzentrationsbereich für einige Elemente, die überwiegend anthropogenen Ursprungs sind sowie die Seltenen Erden liegen im ng/kg Bereich, während einige Elemente natürlicher Herkunft (Seesalz und Mineralstaub) im µg/kg Bereich gemessen wurden.

## Einsatz der AAS-Analytik bei Verschleißuntersuchungen in kältetechnischen Systemen

Jürgen Krusche

Institut für Luft- und Kältetechnik gemeinnützige Gesellschaft mbH, Dresden, Deutschland

Auch in der Kältetechnik entscheidet die richtige Materialauswahl oft über den Erfolg einer technischen Lösung. Bei der Entwicklung neuer kältetechnischer Systeme können Verschleißuntersuchungen an realen Kältemaschinen, mit Kleinmaschinentests oder an Versuchsständen mit Modell-Lagern durchgeführt werden. Wägungen der Lagerteile vor und nach ihrem Einsatz sind allein meist nicht aussagefähig für die Beurteilung einer Schädigung. Mikroskopische Auswertungen bringen nur qualitative Aussagen. Mit der Analyse der Kältemaschinenöle auf Abriebmetalle durch die Flammen- und Grafitrohr-AAS ist eine quantitative Beurteilung der aufgetretenen Veränderungen möglich.

In den letzten Jahren stand bei der Suche nach umweltfreundlichen Kältemitteln das Ziel, Ammoniak verstärkt auch in kleinen, gewerblichen Kälteanlagen einzusetzen. Als Lagerwerkstoffe werden Kupfer-Legierungen schon jahrelang ohne Probleme in Ammoniakverdichtern eingesetzt. Ammoniak ruft in trockener Atmosphäre und ohne Sauerstoffzutritt keine Korrosion hervor. Da diese Forderungen für Kälteanlagen insbesondere im Gewerbebereich im allgemeinen zutreffen, könnte die Anwendung von Kupfer und seinen Legierungen auf Bauteile in Ammoniak-Kreisläufen erweitert werden.

In dem Forschungsthema "Ammoniakanlagen mit neuen Werkstoffen", welches durch das BMWi gefordert wurde, war die Kupferkorrosionsrate in  $\text{NH}_3$ -Kälteanlagen in Abhängigkeit vom Öltyp und Feuchtegehalt zu bestimmen. Die konkreten Aufgaben bestanden in der repräsentativen Probenahme des Öles aus dem Kältekreislauf und der AAS-Bestimmung von Cu in chemisch unterschiedlichen Ölen. Nach dem Ablassen des Öles und dem sorgfältigen Spülen mit Aceton wurden die Ölproben verascht und mit der Flammen-AAS bestimmt. Mit den Ergebnissen konnte die grundsätzliche Aussage, daß es entgegen der derzeit herrschenden Lehrmeinung durchaus möglich ist, Kupferwerkstoffe auch in Ammoniak-Kälteanlagen einzusetzen, erhärtet werden.

In einer weiteren Aufgabe wurden Verschleißuntersuchungen an Gleitringdichtungen unter dem Einfluß von Ammoniak und Polyalkylenglykolöl durchgeführt. Als Dichtungen wurden Antimon-Kohle-Ringe eingesetzt. Antimonimprägnierte Kunstkohlen weisen ein sehr gutes Wärmeleitvermögen auf. Quantitative Aussagen zum Verschleiß sollte die Antimon-Analyse des austretenden Öles bringen. Wägungen der Gleitringdichtungen sind nicht sinnvoll, weil die poröse Kohle Öl aufnimmt. Die Analyse auf Antimon im Öl wurde nach dem Veraschen mit Hilfe der Flammen- bzw. der Grafitrohr-AAS durchgeführt. Problematisch war die Suche nach einem geeigneten Referenzöl. Ein signifikanter Abtrag von Antimon konnte nachgewiesen werden.

## Trace Element Contents of a Meteorite from Poznan, NW-Poland

Spurenelemente im Morasko-Meteorit von Posen, Polen

W.LUECKE &amp; A.MUSZYNSKI (Posen) und Z.BERNER (Karlsruhe)

Geologisches Institut der Universität Poznan, Polen  
Institut für Petrogr. & Geochemie, Univ. Karlsruhe, Deutschland

Abstrakt: Seit 1914 werden in der Gegend von Posen (Polen), nahe dem Dorf Morasko, Bruchstücke eines FeNi-Meteoriten gefunden, dessen Gesamtmenge bis heute bei etwa 500kg liegt. Auf Grund der langen politisch-ökonomischen Schwierigkeiten in diesem Bereich Mitteleuropas war eine umfassende mineralogische und geochemische Bearbeitung dieses Materials nicht möglich (e.g. CZEKA, 1996). Seit den neunziger Jahren ist diese aber nun durch das Geologische Institut der Adam-Mickiewicz-Universität in Poznan, wo sich die Hauptmenge des Meteoritmaterials von Morasko befindet, in vollem Gange (i.e. Diplomarbeiten, Dissertationen, Forschungen am Institut). Mineralogisch ist der Morasko-Meteorit als grober Oktaedrit mit homogenem Kamazit (Balkenbreite von 1.3 bis 6.8mm) ausgebildet (WASSON, 1975). Zur eindeutigen chemischen Klassifizierung in die Meteoritengruppe IAB (vgl. PAPIKE, ed., 1998) wurden in der vorliegenden Probe die Gehalte von 24 Spurenelementen bestimmt. Ein Vergleich dieser Elementgehalte mit den  $\phi$ -Daten anderer FeNi-Meteorite (WILLIS, 1980) bestätigt die enge Verwandtschaft des Morasko-Materials mit den übrigen Meteoriten der Gruppe IAB. Von besonderem Interesse sind dabei die Elemente Ga, Ge und Ir, weil sie gut zur Unterscheidung der 13 verschiedenen Meteoritgruppen dienen. Nach Aufschluß des nicht zerkleinerten Materials in warmer, verdünnter Salpetersäure wurden zur Elementmessung ein ICP-QMS- und ein ICP-HRMS-Gerät verwendet.

## Bestimmung zinnorganischer Verbindungen in umweltrelevanten Materialien

S.Mothes, R.Wennrich

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Analytik  
Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, BRD

Die qualitative und quantitative Bestimmung zinnorganischer Verbindungen in sehr geringen Konzentrationen ist auf Grund ihrer hohen Toxizität, der Unterschiede in ihrem Umweltverhalten, ihrer Bioverfügbarkeit und Metabolisierung von großer Bedeutung.

Besonders in der letzten Zeit brachten Meldungen über den Nachweis von Tributylzinn (TBT) in Babywindeln, Trikots oder aufblasbaren Badeartikeln Verunsicherung in die Öffentlichkeit. TBT wird als endokrin wirksame Verbindung eingestuft und kann beim Menschen zu Schäden des Immun- und Hormonsystems führen. Ähnliche Wirkungen wurden in letzter Zeit auch für das Dibutylzinn beschrieben.

Für die Bestimmung dieser Spezies haben sich Kopplungstechniken als günstig erwiesen. In dieser Arbeit wurde die GC mit atomemissionsspektrometrischer Detektion (GC - AED) eingesetzt.

Für die GC-Analyse ist die Probenvorbereitung ein zeitaufwendiger Arbeitsschritt, dessen Gestaltung einen großen Einfluß auf die Richtigkeit der Analysenergebnisse (z.B. Wiederfindungsraten) hat. In dieser Arbeit wird mit dem Verfahren der Festphasen-Mikroextraktion (SPME) gearbeitet, wodurch der erforderliche Zeitaufwand für die Probenaufbereitung verkürzt und auf Grund des lösungsmittelfreien Arbeitens Analytverluste vermieden werden können.

Es werden die Möglichkeiten des Einsatzes der SPME nach direkter Derivatisierung in der wäßrigen Phase mit Natriumtetraäthylborat bzw. -propylborat gezeigt. Für alle Spezies erwies sich die mit 100µm PDMS belegte Faser am geeignetsten. Es kann mit dieser Faser sowohl im Headspace - Modus als auch direkt in der wäßrigen Phase gearbeitet werden. Bei realen Proben führte der Einsatz der SPME-Faser im Headspace-Betrieb unter dem Aspekt der Analyt - Matrix - Trennung zu verbesserten Resultaten.

Nach Optimierung der GC-AED und SPME -Bedingungen konnten Nachweisgrenzen im pg/l bzw. ng/l Bereich (abhängig von der Spezies ) in verschiedenen Matrices erreicht werden.

Es wurden Methoden zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Wegwerfwindeln und Fußbodenbelägen aus PVC erarbeitet. Während sich eine mikrowellenunterstützte Extraktion mit Essigsäure (unter milden Bedingungen) für die Bestimmung dieser Verbindungen in Windeln gut bewährte, konnten mit dieser Probenvorbereitungstechnik und auch bei Einsatz einer Ultraschall - unterstützten Elution für PVC-Belag nur ungenügende Elutionsraten erreicht werden. Löseversuche in Tetrahydrofuran lieferten wesentlich höhere Gehalte an Mono- und Dibutylzinn. TBT wurde nicht gefunden.

## **Analysis of Mineral Material and Organic Extracts in Solvometallurgy of Rare and Non-Ferrous Metals by RFA and ICP AES Techniques.**

V. Panov\*, S.V. Chizhevskaya\*\*, N.I. Gulko, V. Vashkevich

\*Laser Materials Research Center at General Physics Institute of RAS

\*\*D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Current worldwide situation in raw material base requires involving low-grade and secondary scrap sources into industrial processing. That inevitably leads to considerable expenditures and decreases economic rates. Development of new technologies enables to improve the situation by overall complete utilization of raw materials. Solvometallurgical techniques involving non-aqueous media are very promising in this way. The development of such techniques requires appropriate analytical support. Analytical monitoring includes fast multi-element determination of target and admixture components over wide concentration range both in solid starting material of various origin and composition and solid residues (cakes) occurring in the process of extractive leaching and organic solutions containing an extractant (and solvent) saturated with mineral acid as well as organic and organic-aqueous solutions of various nature. The studies were carried out on eudialyte – complex rare metal raw material with high silica content. The peculiarities of analytical monitoring at the development of technology of extractive leaching followed by mechanical activation of the concentrate are considered. The determinations are associated with either correction of complex matrix interference of eudialyte concentrate (containing also aegirite, nepheline and feldspar) or accounting of varying composition of corresponding organic solutions: tributyl phosphate saturated with concentrated (12-16 mole/l)  $\text{HNO}_3$  and solvents (kerosene, acetone). Analytical performance characteristics of energy and wavelength dispersive RFA with X-ray tube and  $^{241}\text{Am}$  source excitation in comparison with ICP AES are discussed. Uniform procedure of correction for matrix interference with the use of incoherently scattered lines of the excitation source was elaborated. The procedure also allows indirect evaluation of nitric acid concentration in the solution. Special attention was paid to preparation of organic reference material of satisfactory shelf-life. The factors influencing on accuracy and precision of the analytical techniques are discussed.

Acknowledgement: The studies have been supported by ISTC (Grant 1332-99).

## UNIVERSAL THEORY OF ANALYTICAL METHODS

E.D.Prudnikov, E.E.Prudnikov

Earth's Crust Institute, State University, St. Petersburg, 199034, Russia

The unique theoretical principles of each analytical method creates the problems in the comparison of the obtained by them results. According to this peculiarity, the development of general theory in analytical chemistry is highly important. The random error has to be set in the basis of general theory of analytical chemistry. Here the following moments it is necessary to take into account:

1. After the realization of given analysis, the error of this analysis is most important for examined analytical procedure.
2. The random fluctuations in analytical systems are the sources of the errors in analysis. One can accept that the nature of random fluctuations is common for any processes in analytical instruments. In this case we have the common and limited set of random errors for different analytical methods.
3. The errors of the analysis have a connection with element concentration. In the theory of measurements this connection is expressed by the known linear approximation. One can receive the more general expression for this connection.
4. The errors of the analysis may be connected with basic parameters of analytical instrument: the sensitivity, the blank fluctuations, and the detection limit.
5. This approach to the general theory in analytical chemistry allows describing all the important parameters of any analytical method. The theory may be useful for the study of analytical methods and instruments, the comparison of different methods and the control of the results of the analysis by any methods.

The general theory in analysis demands to connect the standard deviation of any measurements with the ground parameters of the instrument and examined method. The standard deviation of any analytical measurement may be written in the following manner:

$$s = [s_{bl}^2 + (k_d + 2RA s_{bl})S_v c + \Delta^2 S_v^2 c^2 + k_k S_v^3 c^3 + k_n S_v^4 c^4]^{1/2} \quad (1)$$

Where  $s$  is the instrumental value of the standard deviation;  $s_{bl}$  is the blank fluctuations;  $k_d$  is the coefficient of shot noise if produced by the detector;  $R$  is the coefficient of the co-correlation of the net and interfering signals;  $\Delta$  is the coefficient of flicker noise, or the instability factor of the apparatus;  $S_v$  is the instrumental sensitivity of the apparatus;  $k_k$  and  $k_n$  are the coefficients of the nonlinear noises. The first three terms on the right-hand side of the equation (1) characterize the measurements in the linear range of the calibration function; whereas, the following two terms determine the nonlinearity in analytical conditions. The term including the co-correlation coefficient  $R$  concerns the co-correlation fluctuations between the net and interfering signals. The value of the standard deviation is the sum of blank fluctuations, the shot and flicker noise of useful net signal, and the possible nonlinear noise. The equation (1) includes all-important parameters of analytical instrument. It may be connected with the detection limit by following expression:  $c_m = 3S_v^{-1}s_{bl}$  (2). In equation (2)  $c_m$  is the detection limit; 3 is the confidence level coefficient for the statistical Kaiser's criterion 3s. The theory describes the instrumental standard deviation and connects all most important characteristics of any analytical method. This theory may be useful also for study of noninstrumental errors in analysis and the development of the noninstrumental and general error problems.

## Charakterisierung von Staubhorizonten in arktischen Eisproben mit Cryo-Laserablations-ICP-MS und Cryo-REM/EDXA

H. Reinhardt, M. Kriews, O. Schrems, E. Hoffmann\*, C. Lüdke\* und J. Skole\*

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung  
Am Handelshafen 12, D-27570 Bremerhaven

\*Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie  
Albert-Einstein-Str. 9, D-12489 Berlin-Adlershof

In unserem Posterbeitrag geht es um die Untersuchung von Staubhorizonten in Eisbohrkernen aus Grönland (GRIP-Kern, Position:xxx) und Spitzbergen (Gletscher, Position:xxx). Dafür kommen zwei zur Charakterisierung von Feststoffen etablierte Methoden, die Laserablations ICP-MS und die Rasterelektronenmikroskopie kombiniert mit EDXA zum Einsatz. Beide Systeme wurden für die Direktanalyse von Eis modifiziert. Das Eis der Polargebiete enthält eine Reihe chemischer Komponenten, die uns Informationen über das Paläoklima liefern können. Mit dem Einsatz der Laserablation für feste Eiskernproben kann auf eine zeitaufwendige Probenvorbereitung, wie sie bei der Arbeit mit Lösungen nötig ist, weitestgehend verzichtet werden. Bei der Arbeit mit Feststoffen ist das Kontaminationsrisiko geringer und eine hohe räumliche Auflösung in der Größenordnung von 300 µm kann erreicht werden. Mit dieser Auflösung wird es möglich, selbst Millimeter dünne Staubschichten in den tieferen Lagen der Eisbohrkerne zu erkennen und in Hinblick auf die Elementverteilung zu analysieren.

Die Aufnahmen von Probenmaterial aus Grönland und Spitzbergen mit einem Cryo-Elektronenrastermikroskop zeigen erstmalig die feine Struktur und Größe im Eis eingeschlossener Aerosolpartikel. Die nachgeschaltete Untersuchung mit EDXA ermöglicht eine grobe Charakterisierung der Partikel nach ihrer chemischen Zusammensetzung. Die Untersuchung der Proben mit Laserablations ICP-MS liefert ein integrales Signal der Elementkonzentration, der im Elektronenrastermikroskop beobachteten Partikel, aber mit einer weitaus höheren Empfindlichkeit. Die gezeigten Elementsignaturen in 8000 Jahre alten (1000 m Tiefe) Proben aus dem GRIP-Eisbohrkern (Grönland) zeigen Variationen in der Elementkonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe des Eiskerns.

## REMEDICATION OF URBAN SOIL. SOME APPROACHES ALLOWING TO ENHANCE UPTAKE OF HEAVY METALS

SHTANGEEVA Irina (1), VUORINEN Antti (2) and LISSITSKAYA Tatiana (3)

(1) Institute of Earth Crust, St.Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7/9, St.Petersburg, 199034, Russia

e-mail: Irina.Shtangeeva@IS1179.spb.edu

(2) Department of Geology, University of Helsinki, P.O.Box 11, FIN-00014, Finland

(3) Department of Microbiology, St.Petersburg Technological Institute, Moskovski pr., 1, St.Petersburg, Russia

Remediation of contaminated urban soil is actual problem in many industrial cities. About 10 years ago method of biological remediation was offered to clean-up soil polluted by heavy metals. This technique is cost-effective and does not destroy the soil. However, bioremediation of soil is rather long process. Besides, plants usually can uptake (and therefore, remove from the soil) large amount of only one element. Meanwhile, in ordinary conditions polluted soils characterized by increased concentrations of several heavy metals.

To improve bioremediation technique and decrease the time required for clean-up of contaminated soil, we used treatment of plant seeds by solution of phosphate mobilizing bacteria. Besides, to influence the complexing ability of contaminated soil, we also added to the soil small amount of calcium nitrate. Plants were grown for three weeks in soil taken from sites characterized with different levels of contamination. Dynamics of soil pH and concentration of exchangeable cations have been estimated in the course of the experiment. Variations in concentrations of Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Pb in soil leachates were studied by ICP-AES. Instrumental neutron activation analysis was used to determine concentrations of more than 20 elements in the soil and different parts of the plants.

It was found that physiological activity of the plants affected significantly the physico-chemical parameters of the soil. In particular, there were found considerable variations both in acidity of the soil and concentration of exchangeable cations. It is important to note that plants influence on contaminated soil in such a way that concentrations of many heavy metals in the soil decrease. Addition of Ca to the soil enhanced the metal uptake. Moreover, it was found that in this case toxic metals more easily transfer from roots to shoots. Thus, these contaminants are really removed from the soil. Similar effect observed after treatment of plant seeds by micro-organisms. However, the mechanism of interaction between plants, micro-organisms and soil depends on the soil where the plants grow, species of plants as well as chemical and microbiological processes in root zone.

# Methodische Untersuchungen zum Leachingverhalten ausgewählter Analyte in Umweltproben mittels WDXRF und ICP-AES

P. Morgenstern, R. Wennrich

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Analytik  
Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, BRD

Im Rahmen methodischer Untersuchungen zum Leachingverhalten ausgewählter Analyte in Sedimentproben wurden neben den ICP-AES Messungen in der Lösung auch RFA-Bestimmungen im Feststoff durchgeführt. Bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass der Si-Gehalt einer Probe als innerer Standard benutzt werden kann, um Massebilanzen für den Elutionsschritt aufzustellen.

Da die absolute Masse an  $\text{SiO}_2$  in Proben durch die meisten Leachingprozeduren nicht oder nur unwesentlich beeinflusst wird, kann mittels des durch RFA-Messungen ermittelten Quotienten:

$$f = \frac{C_{\text{SiO}_2}^{\text{Rest}}}{C_{\text{SiO}_2}^{\text{Probe}}}$$

$C_{\text{SiO}_2}^{\text{Probe}}$  =  $\text{SiO}_2$ -Gehalt im Ausgangsmaterial

$C_{\text{SiO}_2}^{\text{Rest}}$  =  $\text{SiO}_2$ -Gehalt im unlöslichen Rest (nach der Elution)

die im unlöslichen Rest gemessene Konzentration für den  $i$  ten Analyten durch Multiplikation mit dem Faktor  $\frac{1}{f}$  auf die Bedingungen im Ausgangsmaterial umgerechnet werden.

Die Löslichkeit  $L_i$  für den  $i$  ten Analyten berechnet sich dann zu

$$L_i = \frac{100 \cdot (C_i^{\text{Probe}} - \frac{1}{f} \cdot C_i^{\text{Rest}})}{C_i^{\text{Probe}}} [\%]$$

$C_i^{\text{Rest}}$  = Konzentration des  $i$ -ten Analyten im unlöslichen Rest (nach der Elution)

$C_i^{\text{Probe}}$  = Konzentration des  $i$ -ten Analyten im Ausgangsmaterial (vor der Elution)

Für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens muß sichergestellt werden, daß die relative Meßunsicherheit  $\frac{u(f)}{f}$  des Korrekturfaktors  $f$  klein im Vergleich zur relativen Meßunsicherheit des Analysenverfahrens

bei der Konzentrationsbestimmung der interessierenden Analyte im Feststoff ist.

Durch Schmelzaufschluß des Probematerials und Einsatz der WDXRF, als Analysenmethode der Wahl,

kann diese Anforderung hinreichend gut erfüllt werden ( $\frac{u(f)}{f} \leq 0,01$ ).

Am Beispiel der Elution mit Königswasser (S7-Aufschlusses) wurde mittels dieses Verfahrens die Löslichkeit von Na, Mg, Al, P, K, Ca, Mn und Fe in verschiedenen Sedimentproben ermittelt.

Zur Überprüfung der Richtigkeit der Methode wurde eine Massebilanz anhand der im Feststoff (WDXRF) und im Eluat (ICP-AES) gemessenen Analytkonzentrationen durchgeführt.

Von besonderem Interesse dürfte dieses Verfahren bei der quantitativen Beurteilung von sequentiellen Extraktionsprozeduren von Makrokomponenten sein, da die Bestimmung der Löslichkeit für die interessierenden Analyte dann zusätzlich zu den ICP-AES Bestimmungen in der Lösung durch direkte Konzentrationsbestimmungen im Feststoff (vor- und nach der Elution) ergänzt werden kann.

## The Use of Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Iron in Rice Plants

Marcia M. Silva<sup>a</sup>, Maria Goreti R. Vale<sup>a</sup>, Eder C. Lima<sup>a</sup>, Bernhard Welz<sup>b</sup>

- a) Instituto de Quimica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil
- b) Departamento de Quimica, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianopolis, SC, Brasil. E-mail: welz@qmc.ufsc.br

The state of Rio Grande do Sul is one of the biggest cultivators of flooded rice in Brazil. It is well known that the limiting factor in the productivity in cultivating flooded rice is the toxicity of iron, and the rice species of agronomic interest in Brazil are very susceptible to this problem. The monitoring of iron uptake and accumulation, and of the nutritional balance are very important for the elucidation of the mechanisms of iron tolerance. The conventional method of analysis for nutrients in plants consists of an acid digestion followed by a determination of the analyte by flame atomic absorption spectrometry. Besides the problems associated with a dissolution step, such as the time and the equipment required, and the risk of contamination, the main problem is the amount of sample required. The need of analyzing the root and different parts of the plant separately, enhances the problem, because usually only mg-amounts of sample are available, as the plants have to be cultivated in green houses under a variety of conditions.

An alternative to wet digestion is the direct analysis of the solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS). In this work a fast and reliable method for the direct determination of iron in rice plants by solid sampling GF AAS is proposed. The measurements were carried out on an AAS 5EA Solid atomic absorption spectrometer (Analytik Jena AG, Germany) with a transversely heated graphite tube atomizer, continuum source background correction, a manual solid sample system SSA 5, and a M2P ultra-micro balance (Satorius, Germany). The samples were weighed into special solid sample platforms and transferred into the atomizer tube using a special pre-adjusted pair of tweezers. The certified reference material NIES 10a Rice Flour was used to establish the instrumental parameters, the graphite furnace temperature program and the calibration curve. Under optimized conditions the background signal small enough and well enough separated from the analyte signal to be easily corrected for. The iron content of  $7.6 \pm 0.65 \text{ mg/kg}$  ( $n = 10$ ) determined in the certified reference material NIST 1568 Rice Flour is well within the confidence limit of the certificate ( $7.4 \pm 0.9 \text{ mg/kg}$ ). The method has also been applied to other plant reference materials, such as NIST 1572 Citrus Leaves, NIST 1515 Apple Leaves, and NIST 8433 Corn Bran, and the results were in good agreement with the certified values.

## **Analytical results quality ( determination of Fe in waste water )**

M. Bockova, D.Bezdekova, J.Doffkova

Chemical laboratory, ZDB, 735 93 Bohumin, Czech Republic

It is necessary to apply the accessible analytical technique in the steelwork laboratory of ZDB, to find an optimal method for determination content of metals in the waste water.

There is UV-VIS-spectrophotometry, AA-spectrometry and OES-ICP-spectrometry used in the laboratory. All these methods were applied, benefits and disadvantages were rated, validation rules were applied. Accuracy, detection limit, repeatability, robustness were tested, to check fitness the method for the purpose.

One part of this process - determination of Fe content in waste water - is presented in this paper. (OES-ICP technique got the win in this "competition" process).

## Arsen und Selen in Lebensmittel - Ergebnisse eines Ringversuches

Gisela Ruhnke, Lothar Matter, Peter Fecher

Speyer, Dinslaken, Erlangen

Die in Lebensmitteln meist sehr niedrigen Arsen- und Selenkonzentrationen erfordern nachweisstarke und zuverlässige Analysenverfahren. Zur Bestimmung reichen daher die Flammen- bzw. Elektrothermale(ET) - Atomabsorptionsspektrometrie wegen ihrer geringen Empfindlichkeit oftmals nicht aus. Als Routinemethode der Wahl wird deshalb die Hydridtechnik mit der Atomspektroskopie herangezogen. Die Ermittlung eines korrekten Gesamtgehaltes an Arsen und Selen in Lebensmitteln ist ein grundlegender analytischer Qualitätsparameter, gerade wenn der Bestimmung der akut toxischen Spezies dieser Elemente eine wachsende Bedeutung zu kommt.

Eine Methode zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Arsen und Selen sollte im Rahmen eines internationalen Ringversuchs überprüft werden. Als Methode war ein Druckaufschluss, mit konventioneller oder mikrowellenunterstützter Beheizung, vorgeschrieben (prEN 13805 „Foodstuffs. Determination of trace elements. Pressure digestion“). Soweit möglich sollte der Aufschluss bei verschiedenen Temperaturen (280°C und 320°C) durchgeführt werden. Für die Hydriderzeugung enthielt die Methode unterschiedliche Vorbehandlungs-/reduktionsverfahren. Von einigen Teilnehmern wurde außerdem die Messung mit der ET-AAS und ICP-MS durchgeführt. Folgende pflanzliche und tierische Lebensmittel wurden untersucht: Vollkornmehl, Sellerie-, Spinat- und Eipulver (alle BAG Schweiz), Reis (NIST SRM 1568a), White clover (BCR CRM 402), Niere (BCR CRM 186) sowie Katfisch (FZ Jülich).

Die Ringversuchsergebnisse zeigten, dass die Hydrid-AAS korrekte Ergebnisse liefert, die allerdings entscheidend von der Veraschungstemperatur beim Druckaufschluss abhängen können. Neben marinen Materialien konnte für Arsen auch bei Reis und dem Nierenmaterial eine Abhängigkeit der Ergebnisse von der Höhe der Aufschluss-temperatur festgestellt werden, beim Katfisch gab es selbst bei 320 °C Minderbefunde. Bei Selen hingegen führte eine zu hohe Veraschungstemperatur zu größeren Ergebnisunsicherheiten, offensichtlich verursacht durch Selen-Verluste bei Aufschluss-temperaturen über 280 °C. Bei hohen Gehalten an Arsen, insbesondere bei marinen Lebensmitteln, bieten die ET-AAS und ICP-MS Vorteile. Um niedrige Gehalte von Arsen und Selen bestimmen zu können, ist es zwingend notwendig, die Hydrid-AAS einzusetzen.

Aufgrund der ermittelten Resultate werden die Arsen- und Selen-Methoden in die amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes des Bundesinstitutes für Verbraucherschutz und Veterinärmedizin und zum CEN/TC 275 eingereicht.

## **Elementfingerprinting in Biota mit Hilfe spektrometrischer Methoden und deren Qualitätssicherung**

C. Mohl, H. Emons, M. Burow, K. May, H. Schüßeler, B. Süßenbach, E. Waidmann

Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Angewandte Physikalische Chemie, D-52425 Jülich

Für die Beurteilung der Umweltbelastung ist neben dem Monitoring einzelner, als besonders bedenklich eingestufte Elemente wie z.B. Hg oder Pb, in repräsentativ ausgewählten biologischen Proben auch ein Elementfingerprinting sehr nützlich. Es gibt Auskunft über den Allgemeinzustand der einzelnen Bioindikatoren im ökologischen System.

Durch geschickte Kombination verschiedener spektrometrischer Methoden kann ein Elementfingerprinting nahezu das gesamte Spektrum der ökologisch relevanten Haupt- und Neben- bis hin zu den Spuren- und Ultrapurenelementen erfassen.

Neben der problemangepaßten Probenahme, -aufarbeitung und -lagerung ist die lückenlose Qualitätskontrolle während des gesamten Analysenprozesses von besonderer Bedeutung. Sie beinhaltet das Arbeiten nach SOP, das Mitanalysieren adäquater interner und/oder externer Referenzmaterialien, sowie die Teilnahme an Intermethodenvergleichen und Zertifizierungskampagnen. Nur so können gesicherte Analysendaten erhoben werden, die fundierte Beurteilungen von Umweltzuständen erlauben.

Dieser Beitrag zeigt an einigen ausgewählten Beispielen aus der Umweltanalytik terrestrischer und mariner Ökosysteme, wie spektrometrische Methoden zu validierten Elementfingerprints führen.

# REFERENCE MATERIALS FOR GEOCHEMICAL SAMPLES ANALYSIS USING AD-AES.

Elena S. Shepeleva, Nataliya S. Safronova, Nataliya A. Titaeva  
Geochemistry Div., Department of Geology, Lomonosov Moscow State University,  
Moscow, 119899, Russia

The aim of this work was to assess the efficacy of using some international reference materials for direct simultaneous determination of toxic elements in geochemical samples by method of arc discharge atomic emission spectrometry with blowing powdered samples into the arc discharge (AD-AES). The objective of this investigation is to identify concentrations of numerous microelements (e.g. Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Sr, Cd, As) in waste products in the environment around the Thermal Power Station (TPS). In addition, it will explore their influence on soils, plants, bottom sediments in the adjacent territory. The TPS is located on the bank of the Volga River, the source of Moscow's water supply and used coal fuel.

The method of arc discharge atomic emission spectrometry with blowing powdered samples into the arc discharge is a direct express high sensitive method of simultaneous determination of toxic elements in geochemical samples. Powder samples were analyzed using an AI-3K-Resonans set-up (IGEM, RAS, Moscow, Russia). The strength (35A) is established only by a generator and is independent of the sample composition that is the cause of the high stability in sample atomization and excitation of spectra. The set involves a PGS-2 (Karl-Zeiss-Jena) spectrometer with a diffraction grating of 651 grooves/mm and an inverse linear dispersion of 0.74 nm/mm; resolution 0.009nm. The device, FEK-5/3648 (Institute of Spectroscopy, RAS, Troitsk, Russia) was used for registration. The detector was included five linear Charge Coupled Device (CCD) manufactured by Toshiba.

Contents of some toxic microelements in the samples were determined using following reference materials:

For soils and bottom sediments-SKR-1, 2, 3 ; SCHT-1, 2, 3 ; SDPS-1, 2, 3 ; SSK-1,2,3 (Irkutsk, Russia); SDO-1,2,3 (Institute of Oceanology, Moscow, Russia), SP-1,2,3 (Soils Institute, Moscow, Russia)

For plant's ashes-SBMK, SBMP, SMT (TSINAO, Moscow, Russia)

For coal and coal's ashes-TS, TB(Central Geology Institute, Germany).

The inclination angle of calibration curve for each series of reference materials (for example SCHT, SKR) change, depending on determining element. The relative standard deviation, which described precision of results, was from 4 to 10% depending on elements and their concentration. The system of AD-AES techniques was developed for direct determination of toxic elements in different geochemical samples with detection limits 0.005-5 mg/kg, depending on matrix type and element. It was demonstrated that, it's necessary to specify concentrations of some elements in this reference materials.

# INVESTIGATION OF THE SOURCES OF UNCERTAINTY FOR THE DETERMINATION OF LEAD IN A BIOLOGICAL REFERENCE MATERIAL BY FLAME AND GRAPHITE FURNACE AAS

András Törvényi

International Atomic Energy Agency, Agency's Laboratories at Seibersdorf and Vienna, A-2224  
Seibersdorf, Austria

The International Atomic Energy Agency is moving towards the certification of its reference materials in accordance with ISO Guidelines. To this end, the IAEA has organised a certification campaign for the determination of the trace element contents of two algae reference materials IAEA-392 and IAEA-413 with the participation of a number of laboratories using a range of different measurement techniques.

In order to be able to compare the results of the participants and the relative performance of the different analytical techniques used, a realistically evaluated uncertainty budget must be submitted by all participants. This budget should take into account all sources of uncertainty arising from the analytical procedure and therefore provides a better indication of the reliability of a result.

As one of the participating laboratories, the IAEA Laboratory Seibersdorf has to submit its uncertainty budgets for all the techniques used in the certification exercise for determination of trace elements in IAEA-392 and IAEA-413 Algae materials.

This poster will discuss the identification and quantification of uncertainty components for the determination of lead in one of the candidate biological reference material (IAEA-413 Alga) using an AAnalyst 800 AAS instrument.

The AAnalyst 800 instrument incorporates both flame and graphite furnace atomiser devices and consequently it was possible to determine lead by both modes with appropriate dilution of the samples in order to get the analyte concentration into the linear range of the mode used.

In the Flame-AAS mode, quantitation of lead is achieved by extrapolation from a manually prepared calibration curve whereas in the Graphite Furnace Atomiser mode it is calculated against a calibration curve prepared by the instrument's auto sampler, by serial dilution.

For both atomiser modes, the contribution to the overall uncertainty from the linear least square fitting procedure used for the calibrating standards has been found to be the dominant term.

The concentration of lead in IAEA-413 Alga material determined by Flame-AAS and Graphite Furnace AAS modes was  $246 \pm 18$  and  $248 \pm 11$  mg/kg respectively, where the stated uncertainty is calculated using a coverage factor of 2.

The poster will highlight the differences in the uncertainty components arising due to the use of the different atomiser modes.

## Kreuzkontamination bei der Trockenen Veraschung - Ergebnisse zu Blei und Cadmium in Lebensmitteln

Peter Fecher, Gisela Ruhnke

Erlangen, Speyer

Vom AOAC wurde im vergangenen Jahr die Methode der Trockenen Veraschung bei 450 °C zum Aufschluss von Elementen in Lebensmitteln aktualisiert eingeführt. Sie wird als geeignet zur quantitativen Bestimmung niedriger Konzentrationen von u.a. Blei und Cadmium beschrieben [1]. Kenn-daten der Methode und Ringversuchsergebnisse sollen diese Aussage begründen. Verluste und Konta-minationen, die bei einem offenen System ein potentiell hohes Risiko bilden, werden durch definierte Veraschungsbedingungen (Temperatur 450 °C, Heizrate maximal 50 °C/h, keine Verwendung von Veraschungshilfsmitteln) und Kontrolle der Blindwerte, als ohne Einfluss dargestellt. Gleichwohl ist beim Pyrolyseschritt in der Graphitrohr-AAS für Cadmium eine Temperatur von 350 °C (ohne Modifi-er) angegeben. Blindwertkontrollen bei offenen Systemen sind nur von eingeschränktem Informa-tionsgehalt; insbesondere zufällig auftretende, von der Umgebungsatmosphäre verursachte Konta-minationen, können damit nicht korrekt erfasst werden. Eine auf diese Weise für die Proben durch-geführte Blindwertkorrektur sorgt für einen fragwürdigen Ergebnisinhalt.

In dieser Arbeit wurden die Blei und Cadmium-Gehalte in Haushaltszucker untersucht. Wegen der sehr niedrigen Elementgehalte in dieser Matrix, ist dieses Material gut geeignet, in realen Proben auftreten-de Kontaminationen zu erkennen. Zur Bestimmung der Blindwerte wurden Zuckerproben in Quarz-bechergläsern im Muffelofen in mehreren Serien verascht. Um das Verhalten bei der Kreuzkontamina-tion zu untersuchen, wurden unterschiedliche Mengen an Blei und Cadmium parallel mit Zuckerproben im Muffelofen mineralisiert. Die zugesetzten Elemente wurden dabei als Nitrat-Standardlösung zum Haushaltszucker zuaddiert und eingetrocknet, um mit der Anwesenheit von Matrix eine Vergleichbar-keit mit realen Proben zu gewährleisten. In Abhängigkeit von der absoluten Menge an Blei und Cad-mium im Ofen konnten in den benachbarten Gefäßen unterschiedlich hohe Mengen dieser Elemente im Haushaltszucker festgestellt werden. Die Höhe der Kontamination in den benachbarten Gefäßen ist dabei unterschiedlich, je nach Anzahl der elementfreien Zuckergefäße und deren Position im Ofen. Die Kreuzkontamination ließ sich auch dann in den Zuckerproben nachweisen, wenn in dem Muffelofen ein Referenzmaterial mit hohen Cadmium-Gehalten (TORT) mit aufgeschlossen wurde.

[1] L. Jorhem "Determination of Metals in Foods by Atomic Absorption Spectrometry after Dry Ashing: NMKL Collaborative Study" Journal of AOAC International 83 (2000) 1204-1211

# ATOMIC ABSORPTION ANALYSIS WITH PRECONCENTRATION OF VOLATILE CHELATES OF TRACE ELEMENTS.

I.A. Gorev

A.P. Aleksandrov Research Institute of Technology, 188540 Sosnovy Bor, Russia

## Abstract

Copper, cadmium, lead and nickel solvent extracted as diketone and diethyldithio-carbamate chelates from water solution, were sequestered from solution, digested in the heated graphite furnace prior to determination by AAS. Natural water reference material SLRS-3 (NRC Canada) was analysed using this procedure.

*Key words: Atomic absorption spectrophotometry, atom trapping, electrothermal atomisation, copper, cadmium, nickel, lead, volatile chelates.*

## 1. Introduction

Determination of trace concentrations of copper, cadmium, lead and nickel ions is of great importance for the control of surrounding nature, ecology, water treatment in nuclear power plants and other industries. Atomic absorption methods of determination of above mentioned ions in surface waters have a detection limit on the level 0,1-1 µg/l. It is possible to minimise the concentration limit of detection by combined chemical methods of probe modification, transforming element to be determined in the another compounds and aggregate forms, for example volatile hydrides [1,2] and chelates [3,4]. The selectivity of atomic absorption method makes it possible to determine the element of interest in graphite furnace without separation of one chelate from chelates of other elements. Disadvantages are a particular destruction of chelates in the volatilisation.

To avoid these disadvantages we proposed to collect metals as a result of a thermodigestion of volatile metal chelates transported by a gas flow into a preheated graphite furnace in ash regime with following atomisation. By the solvent extraction of atoms of measured elements in organic phase in chelate forms it is possible to eliminate a matrix influence on atomisation procedure. This work is devoted to research of volatilisation, thermodigestion and collection in graphite furnace β-diketonates of copper, diethyldithiocarbamate of Pb, Cd and Ni vapours. Volatilisation of copper β-diketonates was made in the presence of vapours of acetylacetone.

## 2. Experimental

Measurements were performed with Perkin-Elmer 2380 atomic absorption spectrophotometer equipped with D<sub>2</sub>-corrector and HGA-76 graphite furnace. The sample introduction hole of graphite tube was enlarged to a 2,5mm diameter to permit easier access of the quartz transfer tip.

Heptafluorobutanoilpivaloilmethane (HFOD) was purified by distillation. Diethyldithiocarbamate of sodium (DDTC Na) was purified by recrystallization from ethanol. Chloroform (medical grade), acetylacetone (chemical grade) were distilled before use. Other reagents were high-purity products. All reagents were tested on the presence of Cu, Ni, Cd and Pb.

Vaporisation system consisted of a quartz tube and a heater on its inner surface. One end of a tube was fused; other one was tagged to a tip. The volume of sampling cell was 3,4 ml. There was a hole in the centre of the tube for inserting of organic extract solution. Organic extracts were dozed by Gilson P 200 pipette. The teflon tube was inserted into the hole and the argon at a flow rate 0,2 l/min was given from the tube into the sampling cell to evaporate solvent to dryness. After that the nose of vaporisation tube was inserted into the graphite furnace from central hole. The vaporiser was heated by inner a.c. heater. The temperature was measured by thermocouple. The graphite furnace program (300-700°C) was started coincident with heating of the sampling cell. The sampler was heated to 200-300°C for 240 s to introduce chelates into a hot (300-700°C) graphite furnace in "ash regime". The quartz tip was removed from the injection hole after the deposition step, the furnace taken through an

atomisation circle and peak area signal was recorded. The temperature and duty cycle was controlled by HGA-76. Argon was bubbled through acetyl acetone when copper was determined.

Calibration against standards subjected to the same procedure as the samples.

### 3. Results and discussion.

Initial studies were performed using chelates to optimise the introduction of the analyte. One nanogram of Cu, as Cu (FOD)<sub>2</sub> dissolved in chloroform, was pipetted into the sampling cell, evaporated and heated to 200° C to transfer the chelate to the graphite furnace. Heating of the apparatus downstream of the gas inlet was necessary to prevent condensation. Optimum transfer was obtained with cell temperatures between 150-200° C. In order to trap the Cu chelate, the graphite tube must be preheated. Optimal signals were obtained between 500-700° C, suggesting trapping of Cu occurs by decomposition rather than absorption of the chelate. Absorbance signals from the Cu chelate transfer technique were temporally identical to those obtained from aqueous solutions of Cu.

Water analysis.

The sample of 100ml of high purity water from atomic power plant was inserted into a separation funnel with 2 ml of 0,01 M chloroform solution of  $\beta$ - diketone or 1ml of 0,1 % water solution of DDTC Na and 2 ml of chloroform. The funnel was shaken up in 0,5min. Followed by the phase separation the volume of organic solution was measured. An aliquot 0,1-1,7 ml was inserted into the sampling cell and evaporated to dryness at the room temperature in an argon flow. After that the tip of the sampling cell was introduced in the graphite furnace through the introduction hole. The graphite furnace was heated for 4 min till 300-700 °C depending on the element analysed.

The sampling cell was heated to the evaporation temperature (175-300 °C) and was purged by argon flow. Vapours of diethyldithiocarbaminates of Pb, Cd and Ni were carried by an argon flow. Vapours of copper chelate were carried by an argon flow with acetylacetone to suppress decomposition [5]. At the end of the deposition the tip was removed from the graphite furnace. The furnace was heated to atomisation temperature and atomic absorption signal was recorded.

In order to determine the accuracy of the method copper, nickel, lead and cadmium were determined in SCR2 (NRC Canada) certified natural water reference material. We'd found 0,011 $\pm$ 0,005  $\mu$ g/l Cd; 1,10 $\pm$ 0,01  $\mu$ g /l Cu; 0,060 $\pm$ 0,010  $\mu$ g/l Pb; 0,07 $\pm$ 0,01  $\mu$ g/l Ni. These results agree well with certified values 0.013 $\pm$ 0.002  $\mu$ g/l Cd; 1,35 $\pm$ 0.07  $\mu$ g/l Cu; 0,068 $\pm$ 0,007  $\mu$ g/l Pb and 0,83 $\pm$ 0,08  $\mu$ g/l Ni respectively.

Table. Optimal temperatures of trapping procedure [6,7].

| Element | Chelate | Temperature of sampling cell [°C] | Temperature of thermodestruction [°C] | Carrier gas         |
|---------|---------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| Cu      | HFOD    | 175-200                           | 500-600                               | Argon+Acetylacetone |
| Pb      | DDTC Na | 270                               | 300-400                               | Argon               |
| Cd      | DDTC Na | 270                               | 300-400                               | Argon               |
| Ni      | DDTC Na | 300-350                           | 500-600                               | Argon               |

### 4. Conclusions

Formation and sublimation of Cu  $\beta$ -diketonate, DDTC Ni, Pb and Cd with subsequent trapping in a graphite furnace is feasible. Solvent extraction step is required to permit matrix elimination and efficient sample introduction. Concentration limits of detection for atomic absorption determination of copper, nickel, lead and cadmium were decreased up to 300 times and were 0,002(Cd), 0,003(Cu), 0,002(Pb) and 0,0005(Ni)  $\mu$ g/l, respectively.

### References

- [1] A.I. Brovko, Zhurn. anal. Khim., 43, (1988) 1987
- [2] Yu.A. Zolotov, Zhurn. anal. Khim., 32(1977) 2085- 2086.

- [3] M.S. Black, R. F. Browner., Anal.Chem., 53 (1981), 249
- [4] T. Fujinaga ,T. Kuvamoto , M.Issiki , N.Matsubara , Spectrochim. Acta, 38(1983), 1011.
- [5] J.R. Costello, J.M. Mir, C. Bendicho, F. Laborda, Fres. Z. Anal. Chem., 322(1988), 37-40
- [6] I.A. Gorev, N.A. Panichev, Pat. 1654731SU
- [7] I.A. Gorev, N.A. Panichev, Pat 1453271 SU

## Probentransfer und -dosierung mit elektrothermischer Verdampfung und elektrostatischer Abscheidung auf Graphit-Plattformen zur Analytischen Spektroskopie<sup>a)</sup>

T. Buchkamp<sup>a</sup>, G. Hermann<sup>a</sup>, W. Krüger<sup>a</sup>, G. Lasnitschka<sup>a</sup>, R. Matz<sup>a</sup>, W. Frech<sup>b</sup>, E. Björn<sup>b</sup>,  
A. Gilmudinov<sup>c</sup>, K. Nagulin<sup>c</sup>, A. Trenin<sup>c</sup>, I. Grinshtein<sup>d</sup>, L. Vasilieva<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16,  
D-35392 Giessen, Germany, Email: gerd.hermann@exp1.physik.uni-giessen.de,

<sup>b</sup>Department of Chemistry, University of Umea, Umea, Sweden

<sup>c</sup>Department of Physics, Kazan State University, Kazan, Russia

<sup>d</sup>Russian Research Center of Applied Chemistry, 14 Dobrolubova, St. Petersburg, Russia

Elektrothermische Verdampfung (ETV) ist eine etablierte Methode instrumenteller analytischer Verfahren [1,2]. Es ist bekannt, dass ein Aerosol weitgehend quantitativ auf der Wand des Graphitrohres [3] oder auf der Plattform [4,5] mittels elektrostatischer Abscheidung (EP) abgeschieden werden kann; ETV-erzeugte Partikel lassen sich so auch auf einer Sekundärplattform re-deponieren [5].

In diesem Beitrag wird ein auf ETV-EP basierendes Handhabungssystem vorgestellt, das die thermische Probenvorbehandlung und anschließende Handhabung durch Analytverdünnung, -dosierung und -aufteilung gestattet. Das analytische Aerosol wird durch ETV erzeugt, mit dem Inertgasstrom zu einem elektrostatischen Abscheider mit einer oder mehreren Sekundärplattformen transportiert und auf diesen wieder elektrostatisch abgeschieden.

Die Homogenität des Aerosols erlaubt die Dosierung der verdampften Probebestandteile sowie Verdünnung und Aufteilung auf dem Transportweg zum Abscheider unter Dosierung größerer Primärprobenmengen ins ETV, um größere relative Präzision und Richtigkeit zu erzielen und Auswirkungen von Probeninhomogenitäten zu mindern. Des Weiteren ermöglicht die Aufteilung des Aerosols die Gewinnung eines Probenträgersatzes mit gleicher Analyt-Zusammensetzung aus einer Primärprobe. So gewonnene Sekundärplattformen ermöglichen die sequentielle Multielementbestimmung mit Ein-Element-Verfahren; weiterhin Vergleichsmessungen mit verschiedenen analytischen Verfahren. Das Verfahren erlaubt weiterhin eine der Analyse vorausgehende externe thermische Probenvorbehandlung [6], die neben der Pyrolyse einen vollen Destillationszyklus, mit Verdampfung, Rekondensation und Redeposition, umfaßt.

Resultate auch mit 1:10 Analytaufteilung in der Aerosolphase von flüssig und fest eingegebenen Proben werden vorgestellt.

<sup>\*</sup>) Die Arbeiten wurden durch die International Association for the Promotion of Cooperation with Scientists from the New Independent States of the Former Soviet Union (INTAS) gefördert.

### References

- [1] T. Kántor, Spectrochim. Acta **B55**, 431 (2000)
- [2] L. Moens, P. Verrept, F. Vanhaecke, R. Dams, Spectrochim. Acta **B50**, 501 (1995)
- [3] G. Torsi, F. Palisamo, Spectrochim. Acta **B41**, 257 (1986)
- [4] T. Buchkamp, A. Garbrecht, G. Hermann, B. Kling, Spectrochim. Acta **B52**, 1525 (1997)
- [5] J. Bernhardt, T. Buchkamp, G. Hermann, G. Lasnitschka, Spectrochim. Acta **B55**, 449 (2000)
- [6] K. Yu. Nagulin, A. Trenin, A. Gilmudinov, G. Hermann, XXXI Colloquium Spectroscopicum Internationale (CSI), presentation O-19, Ankara 1999

## **Preconcentration of some metal ions on porphyrine-modified sorbents as pre-treatment step in AAS determination**

Kilian K., Pyrzynska K., Pietrzak K.

*Warsaw University, Faculty of Chemistry,  
ul.Pasteura 1, PL-02-093 Warsaw, Poland*

Analysis of trace amounts of heavy metals in complex matrix often requires separation or preconcentration process as pre-treatment step before direct determination. Owing to high selectivity chelating resins are widely used in analyte enrichment.

Porphyrins, naturally occurred macrocyclic compounds can be employed in analytical techniques as complexing or chromophoric agents. And, because of that feature, analytical applications were known mostly from spectrophotometry and electrochemical methods.

In this study, tetra-(4-carboxyphenyl)-porphyrin (TCPP) was used for modification of commercially available sorbents (anionic resins IRA 401, IRA 904 and non-ionic XAD-2) to obtain modified resins with higher selectivity and better sorption kinetics. The tests were carried in water solutions of Co(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II) ions as trace elements and Mg(II) as matrix ion.

The following parameters were determined: sorption capacity, retention of metal ions in the function of pH and time and the stability of modified resins versus elution strength.

Described modified sorbents were used for Cu preconcentration before FAAS determination in tap and table waters.

## High Performance Wet Digestion in Open Vessels

B. Maichin, M. Zischka, G. Knapp

Institute for Analytical Chemistry, Micro- and Radiochemistry  
Graz University of Technology, Graz, Austria

Wet digestion in open vessels is wide spread in element analysis. The so called hot plate digestion is comparably cheap and allows high sample throughput as block digestors for simultaneous digestion of many samples are commercially available. In comparison to closed vessel sample decomposition the open vessel wet digestion shows many disadvantages:

- Low digestion temperature with nitric acid at ambient pressure and therefore inadequate oxidation capability;
- application of sulphuric acid for elevated digestion temperature;
- high acid consumption and therefore higher blank levels;

Advantages are decomposition of higher sample amounts and application of simple digestion vessels made of quartz, PFA- or PTFE-Teflon.

The goal of the investigation described in this paper is to combine the advantages of closed and open vessel wet digestion techniques:

- Low acid consumption;
- no sulphuric acid;
- comparably high sample weight;
- simple and therefore cheap digestion vessels;

To achieve this guideline the open digestion vessels are arranged in an autoclave and the autoclave is loaded with nitrogen at 100 bar. Afterwards the vessels can be heated up to 300°C without boiling of the digestion reagent consisting of nitric acid or mixtures of nitric acid, hydrogen peroxide, hydrochloric acid etc. Due to the high gas pressure the diffusion of volatile species out of the digestion vessel is low.

To pressurize and heat up the open digestion vessels a High Pressure Asher (HPA) from Perkin Elmer / Anton Paar was applied. The HPA was filled with about 500 mL aqua dest. where the digestion vessels dipped in. In 30 mL digestion vessels up to 1,5 g biological material can be digested with either 5 mL concentrated nitric acid or with a digestion reagent consisting of 2 mL  $\text{HNO}_3$  + 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 6 mL  $\text{H}_2\text{O}$ . The residual carbon content is < 4 %. The analytical results of SRM's are within the confidential intervals also for volatile elements like Hg, Se and As. The total digestion time inclusive cooling down is 2 hours.

## LASER ABLATION OF SOLID SAMPLES FOR LASER ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

V.S.Burakov and S.N.Raikov

Institute of Molecular and Atomic Physics, National Academy of Sciences, 220072 Minsk, Belarus

The need for ultra-sensitive laser analytical methods for measurements at trace levels is becoming increasingly desirable as the required limits of detection for many elements decrease. However, in spite of the extremely low analyte concentrations measured by a laser spectrometry, these techniques are still far from being practically applied in routine analyses, excluding perhaps diode lasers for air analyses. Therefore, the optimization and improvement of laser analytical techniques and related instrumentation represents now the most actual problem in a development of laser spectrometry methods.

In the work reported here the intracavity laser spectrometer (ICLS) coupled with the laser sampler (LS) is described. The ICLS is the maximum sensitive variant of the continuum-source (conventional or laser) atomic absorption spectrometer.

A tunable multimode flash lamp-pumped dye laser (DL) is used as the primary light source. It radiates a smooth (in fact structureless with our spectral resolution) broadband spectra in the range 400-700 nm with maximum spectral width of 15 nm and regulable pulse duration in the range 1 - 15  $\mu$ s. Taking into account a progress in a development of the dye lasers and since such absorption measurements do not need the high-power radiation as well as the efforts on spectral narrowing of the output and its stabilization near a line center the compact and easy to operate DL is used.

For direct analysis at trace element levels of solid geological materials and technological samples without their pretreatment the LS is used. Ablation plasma in the cavity of the probing DL is generated by focusing on a target surface a beam of the ruby laser, operating at the fundamental wavelength (or with frequency doubling in some cases) in the Q-switched mode (pulse duration of 25 ns at zero height) with a maximum energy of 1 J. A radiation of the LS may be focused down to 100  $\mu$ m (in spot diameter) on a sample, permitting surface microanalysis. Besides, the spherocylindrical telescope can be applied to increase if necessary the dimension (absorbing layer length) of the ablation plume along the optical axis of a probing dye laser. Both lasers are synchronized with a controllable delay and are operating in a single pulse mode in accordance with the procedure of the broadband absorption measurements. A sample-holding positioner is used to maintain the ablation plume in the dye laser cavity with controllable distance of the probing beam from the target surface and to preselect the irradiated surface zone. The device is located within a hermetic chamber in which a constant gas (usually argon at normal pressure) flow creates the desired environment.

The dye laser spectra including absorption lines to be investigated are recorded with the help of a high-resolution diffraction echelle monochromator, operating in high spectral orders with double dispersion (theoretical resolution is about 1 pm), coupled with optical multichannel analyzer.

The use of the above-described ICLS makes it possible to provide a maximum effective length of the absorbing layer of about 150 m. Therefore, an absorption can be measured not only in the strongest spectral line of chosen element.

The ICLS and LS parameters and analytical procedures mainly ablation regimes were optimized for each element and sample to be analyzed. As compared with the previously realized ICLS with the laser-pumped DL [1] a significant reduction in measurable absorbance was demonstrated and limits of detection of selected elements, having suitable analytical lines in the visible spectral range, were decreased up to  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  %. Statistical characteristics of the ICLS were determined and it was shown that the error distribution is normal and the typical relative standard deviation of analysis in the middle of the dynamic range is 10-20 %.

1. V.S. Burakov, P.Ya. Misakov, S.N. Raikov. *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 361 (1996).

## Mikrowellendruckaufschluss für die Arsenbestimmung in Lebensmitteln

Cornelia Schuffenhauer

Landesuntersuchungsanstalt für das Gesundheits- und Veterinärwesen Sachsen, Standort Chemnitz

Der mikrowellenunterstützte Druckaufschluss hat sich seit mehreren Jahren in der Routine als Probenvorbereitungsverfahren für Elementbestimmungen mit Atomabsorptionsspektrometrie bewährt. Die Leistungsfähigkeit und Vielseitigkeit dieser Aufschlusstechnik zeigt sich bei der Bestimmung von Gesamtarsen und der reaktiven Arsenspezies in marinen Lebensmitteln mit Hydrid-AAS.

Für die Gesamtarsenbestimmung mit Hydrid-AAS müssen organische Arsenverbindungen bei der Probenvorbereitung komplett zersetzt werden. Das gelingt nur unter extremen Bedingungen, wie der trockenen Veraschung mit Magnesiumnitrat oder dem Nassaufschluss mit Perchlorsäure. Eine Alternative zu diesen zeitaufwendigen oder gefährlichen Verfahren ist der Aufschluss mit Natriumperoxodisulfat in Gegenwart von Natriumfluorid unter sauren Bedingungen in der Mikrowelle. Dieser Aufschluss, in der Zeitschrift *Lebensmittelmittelchemie* 5/1997 veröffentlicht, beruht auf der von Sperling entwickelten On-Line-Methode für die Gesamtarsenbestimmung in Körperflüssigkeiten (CANAS 1993/1995). Es hat sich als günstig erwiesen, den Aufschluss zweistufig durchzuführen. In der ersten Stufe wird die organische Matrix der Lebensmittelprobe mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid aufgeschlossen und die Lösung auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Dieser Aufschluss kann für sämtliche Elementbestimmungen mit der AAS verwendet werden. In der zweiten Stufe wird ein Aliquot des Aufschlusses mit Natriumperoxodisulfat und Natriumfluorid in der Mikrowelle nachbehandelt, um die stabilen organischen Arsenverbindungen zu zerstören. Dieser zweite Aufschluss wird mit Kaliumjodid und Ascorbinsäure in Gegenwart von Salzsäure vorreduziert und der Gesamtarsengehalt mit Hydrid-AAS bestimmt. Die Methode lässt sich in der Routine bei der Untersuchung von Lebensmitteln einsetzen, da der erste Mikrowellenaufschluss mit Salpetersäure auch Voraussetzung für andere Elementbestimmungen ist. Das Aufschlussverfahren wurde bei einem Ringversuch als alternative Methode getestet. Die Wiederfindung bei Referenzmaterialien war gut.

Die relativ hohen Gesamtarsengehalte in marinen Lebensmitteln lassen noch keine Aussage über eine mögliche Gesundheitsgefährdung zu. Während in Fisch und Meerestieren der Anteil des anorganischen Arsens bei 1-2% liegt, ist dieser Gehalt in Algen nicht konstant. Die meisten Algen enthalten über 95% ihres Arsens als Arsenzuckerverbindungen. In einigen Sorten kann jedoch der Anteil des anorganischen Arsens auch mehr als 50% vom Gesamtarsen betragen. Deshalb ist die Unterscheidung des anorganischen Arsens vom Gesamtarsen bei Algen von Bedeutung.

Nach Auswertung der Literatur und eigener Versuche konnte bisher noch kein Extraktionsverfahren für die Bestimmung des anorganischen Arsens in Algen gefunden werden, bei dem die interessierenden anorganischen Spezies gut in Lösung gehen und die Bedingungen mild genug sind, die Probe nicht zu verändern. Bis eine geeignete Extraktionsmethode vorliegen wird, kann zur Abschätzung des toxischen Arsens auch ein Mikrowellenaufschluss mit Salpetersäure verwendet werden. Unter diesen Bedingungen werden die organischen Arsenverbindungen nicht zerstört. Sie liegen unverändert zusammen mit dem anorganischen Arsen in der Aufschlusslösung vor. Die Unterscheidung von toxischem Arsen und Gesamtarsen ist dadurch möglich, dass mit Hydrid-AAS nur die reaktiven Spezies (As(III), As(V), MMA, DMA) detektiert werden. Arsenzuckerverbindungen bilden dagegen kein flüchtiges Hydrid. Die Gesamtarsenbestimmung im Mikrowellenaufschluss mit Salpetersäure kann mit Hydrid-AAS nach der oben beschriebenen Nachbehandlung mit Natriumperoxodisulfat und Natriumfluorid oder mit Graphitrohr-AAS erfolgen.

## Application of sequential extraction and ICP-AES method for partitioning of metals in fly ashes

Agnieszka Smeđa and Wiesław Żyrnicki

Wrocław University of Technology, Chemistry Department,  
Institute of Inorganic Chemistry and Metallurgy of Rare Elements,  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

Coal ashes are fossil fuel combustion residues from coal power plants producing electrical energy. Heavy and potentially toxic metals from the ashes can be transported to environment, especially extracted to soil and water.

There are several extraction procedures reported in literature based on different sequence schemes and carried out at various operating conditions. The Standards, Measurement and Testing Programme (formerly Community Bureau of Reference) has proposed a three-step sequential extraction procedure. The BCR scheme has been applied to various matrices e.g. sewage sludge, soil, marine and river sediments.

In this work the original BCR extraction scheme was modified. In the first step, water-soluble fraction was investigated here. Deionized water in ratio 1:40 (w/v) was used. The next metal fractions were:

- acid soluble - forms associated with carbonates obtained by means of 0,11M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,
- reducible - forms associated with oxides and hydroxides of Al, Mn, Fe obtained by means of 0,1M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (at pH=2),
- oxidisable - forms associated with organic matter or sulfides obtained by means of 8,8M  $\text{H}_2\text{O}_2$  then 1,0M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (at pH=2).

Two kinds of coal fly ashes were analysed here. The samples examined were certified reference materials: CTA-FFA-1 (fine fly ash) and ENO No.12-1-01 (brown coal fly ash).

The concentrations of metals in the extracts (deionized water, acetic acid, hydroxylamine hydrochloride and ammonium acetate solutions) were measured by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). For every material and extractant five samples were analysed simultaneously to determine precision of measurements.

Efficiency of extraction processes for each stage was examined. The residual fraction was calculated as a difference between total element concentration and sum of all previous steps. The partitioning of metals between the individual fractions was investigated. The extraction efficiencies are compared with those reported so far for fly ashes and other materials.

## Bestimmung von Arsenspezies mittels IC/ICP-MS in Fließgewässern

A. Becker, J.A.C. Broekaert

Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Inst. für Analytische Chemie, Linnéstr. 3,  
D-04103 Leipzig

Die Form, in der ein Spurenelement vorliegt, bestimmt weitgehend dessen Aufnahmefähigkeit durch Organismen und letztlich dessen Toxizität. Bei Fragen der Mobilität, Toxizität, der biologischen Verfügbarkeit und allgemein des Verhaltens der jeweiligen Elemente in der Umwelt kann die Identifizierung und quantitative Erfassung der Elemente hinsichtlich ihrer Bindungsformen von großem Interesse sein. Arsen kommt in der Umwelt in Form von organischen und anorganischen Verbindungen vor. In Gewässerproben sind vorwiegend Arsenite (As(III)) und Arsenate (As(V)), selten Monomethylarsonat (MMA), Dimethylarsinat (DMA) und Arsenobetain (AsBet) anzutreffen. Allgemein ist festzustellen, daß die Toxizität der Arsenspezies mit steigender Oxidationszahl und zunehmender Alkylierung stark abnimmt.

Durch Kopplung von Ionenchromatographie (IonPac AS11) und ICP-MS (Elan 5000) konnten 5 Arsenspezies getrennt und detektiert werden. Es wurden Nachweisgrenzen unterhalb 1 µg/L erzielt. Die Methode wurde zur Quantifizierung der Arsenspezies in Wasser- und Sedimentproben verwendet.

## **Application of ICP-QMS with pneumatic nebulization and hydride generation for multielement analysis of biological samples**

S.F. Boulyga<sup>1,2</sup> and J.S. Becker<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Central Department for Analytical Chemistry, Research Center Jülich, D-52425 Jülich, Germany

<sup>2</sup> Radiation Physics and Chemistry Problems Institute, 220109 Sosny, Minsk, Belarus

To study the contents of vital and toxic elements in biological tissue highly sensitive and microscale analytical procedures are required that combine high sensitivity with the possibility of simultaneous multielement analysis, especially if only small amounts of sample materials are available (e.g. if only a small volume of human tissue is obtained by a puncture). Trace element concentrations were measured with quadrupole-based inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-QMS). A special solution introduction device combining pneumatic nebulization with hydride generation in the thin liquid film on the walls of the minicyclonic spray chamber was employed for sample introduction into the ICP-MS, which allowed the sensitivity for hydride-forming elements (As, Bi, Hg, Sb, Se, Sn etc.) to be increased by more than one order of magnitude without remarkable increasing the memory effects and without any loss of multielement capability. NIST Standard Reference Materials were used for the development of the measurement procedure. Dried biological samples were decomposed with HNO<sub>3</sub>, HF and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by using closed-vessel microwave digestion under temperature and pressure control. Digestion quality was controlled by measuring selenium losses in SRMs using external calibration and the isotope dilution method. SRMs were doped with different amounts of enriched <sup>78</sup>Se spike (98.58% of <sup>78</sup>Se) before digestion to study the method performance and selenium losses during sample preparation. For a given matrix selenium losses were reproducible as follows: 9.9±1.6% for Bovine Liver SRM, 15.8±3.6% for Peach Leaves SRM and 20.0±4.5% for the real plant tissue samples. The method developed was applied for the multielement analysis of plant samples.

# Application of ICP-MS with hexapole collision cell for ultratrace and isotopic analysis

Sergei F. Boulyga<sup>1,2</sup>, J. Sabine Becker<sup>1</sup> and Hans-Joachim Dietze<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Central Department of Analytical Chemistry, Research Center Jülich, D-52425 Jülich

<sup>2</sup> Radiation Physics and Chemistry Problems Institute, 220109 Sosny, Minsk, Belarus

The application of a hexapole collision cell in quadrupole based inductively coupled plasma mass spectrometry (HEX-ICP-QMS) was studied systematically in order to characterize the performance of this approach for multielement and isotopic analysis. The performance of different solution introduction systems was studied for use with HEX-ICP-QMS (Platform, Micromass Ltd., Manchester, UK). A significant improvement in detection limits was achieved for ions affected by interferences with argon ions and argon-based molecular ions due to the removal of  $\text{Ar}^+$  and  $\text{ArX}^+$  ions ( $\text{X} = \text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{Ar}$ ) as well as for heavy elements ( $m > 100 \text{ u}$ ) due to better ion transmission through the hexapole ion guide. Metal oxide ion formation was reduced by up to ten times by the application of retarding hexapole potential. Accuracy of the multielement analysis of biological tissue was assessed by analyzing standard reference material SRM 1566a Oyster Tissue and comparison with neutron activation analysis. Good agreement of measured trace element concentrations with certified values was found for most elements. Additionally, isotopic analysis of the elements affected by mass spectrometric interference, Ca, Fe and Se, was performed using a Meinhard nebulizer and an ultrasonic nebulizer. The measured isotope ratios were compared with table values from IUPAC. Good accuracy and precision of 0.26%, 0.19%, 0.12% was achieved for isotopic ratios of  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ,  $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$  in  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  analyte solution and  $^{78}\text{Se}/^{80}\text{Se}$  in  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  solution, respectively.

The  $^{236}\text{U}$  isotope was used to monitor the spent uranium from nuclear fallout in soil samples collected in the vicinity of the Chernobyl NPP. An  $^{238}\text{U}^+$  ion intensity of up to 27000 MHz/ppm in HEX-ICP-QMS with USN was observed by introducing helium into the hexapole collision cell as the collision gas at a flow rate of  $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . The formation rate of uranium hydride ions  $\text{UH}^+/\text{U}^+$  of  $2 \times 10^{-6}$  was obtained by using USN with a membrane desolvator. The detection limit for  $^{236}\text{U}$  in  $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  uranium solution was  $3 \text{ pg}\cdot\text{l}^{-1}$  corresponding to the limit of  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratio determination of  $3 \times 10^{-7}$ . The precision of uranium isotopic ratio measurements in  $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  laboratory uranium isotopic standard solution was 0.13% ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) and 0.33% ( $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) using a Meinhard nebulizer and 0.45% ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) and 0.88% ( $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) using a USN. The isotopic composition of all investigated Chernobyl soil samples differed from those of natural uranium; i.e. in these samples the  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratio ranged from  $10^{-5}$  to  $10^{-3}$ . Results of isotopic ratio measurement by HEX-ICP-QMS in soil samples are in agreement with those obtained by using double-focusing sector field ICP-MS within experimental errors.

## STUDY OF SAMPLE EVAPORATION IN LA-ICP-MS

Evgeniy E. Prudnikov<sup>1</sup>, Evgeniy D. Prudnikov<sup>1</sup> and Cameron W. McLeod<sup>2</sup><sup>1</sup>Earth Crust Institute, State University, St. Petersburg, 199034, Russia;<sup>2</sup>Centre for Analytical Sciences, Chemical Department, University of Sheffield, Sheffield, S3 7HF, England

The inductively coupled plasma mass spectrometry with laser ablation is used widely for solid sampling analysis of geological, environmental and other objects. The development of the theory of LA-ICP-MS and the study of sample evaporation are important. The possibility of theoretical description of LA-ICP-MS is investigated. The instrumental sensitivity in LA-ICP-MS may be presented as:

$$S_v = 6 \cdot 10^{23} \cdot a_r \cdot T_s \cdot M_L \cdot \beta_i \cdot \mu_s \cdot \chi / A \cdot T_p \cdot V_g \cdot n \cdot \rho \cdot 10^6 \quad (1)$$

where  $S_v$  is the instrumental sensitivity of LA-ICP-MS ( $\text{count} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{g}$ );  $6 \cdot 10^{23}$  is the Avogadro's number;  $a_r$  is the relative natural abundance of element isotope;  $T_s$  is the sample temperature, K;  $T_p$  is the effective plasma temperature, K;  $M_L$  is the solid sample flow rate ( $\text{g} \cdot \text{sec}^{-1}$ );  $\beta_i$  is the ionization efficiency in the plasma;  $\mu_s$  is the efficiency of the ion extraction from the plasma and the ion processing in mass spectrometer;  $\chi$  is the efficiency of ion count by ion detector ( $\chi \approx 1$ );  $A$  is the element atomic weight, atomic mass unit;  $V_g$  is the carrier gas flow rate,  $\text{ml} \cdot \text{sec}^{-1}$ ;  $n$  is the number of moles present;  $\rho$  is the density of the solid sample,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $10^6$  is the coefficient for the concentration recalculation.

The theory allows studying the process of sample evaporation and the efficiency of sample use by laser ablation. For this aim it is possible to apply the practical value of the instrumental sensitivity ( $S_{pr}$ ). The quantity of evaporated sample per sec is equal:

$$M_L = S_{pr} \cdot A \cdot T_p \cdot V_g \cdot n \cdot \rho \cdot 10^6 / 6 \cdot 10^{23} \cdot a_r \cdot T_s \cdot \beta_i \cdot \mu_s \cdot \chi \quad (2)$$

The examination of the process of elements and sample evaporation by laser ablation is necessary for the improvement of the accuracy in analysis by LA-ICP-MS.

The theory gives also the possibility to calculate the instrumental standard deviation and the detection limit in LA-ICP-MS:

$$s = [s_{bl}^2 + (k_d + 2R\Delta s_{bl})S_{vc} + \Delta^2 S_v^2 c^2 + k_k S_v^3 c^3 + k_n S_v^4 c^4]^{1/2} \quad (3)$$

where  $s$  is the instrumental value of the standard deviation;  $s_{bl}$  is the blank fluctuations;  $k_d$  is the coefficient of shot noise if produced by the detector;  $R$  is the coefficient of the correlation of the net and interfering signals;  $\Delta$  is the coefficient of flicker noise, or the instability factor of the apparatus;  $S_v$  is the instrumental sensitivity of the apparatus;  $k_k$  and  $k_n$  are the coefficients of the nonlinear noises.

$$c_m = 3 S_v^{-1} s_{bl} \quad (4)$$

In equation (4)  $c_m$  is the detection limit; 3 is the confidence level coefficient for the statistical Kaiser's criterion 3s.

The theory was used for the investigation of the analysis of glasses by LA-ICP-MS. The Hewlett-Packard HP 4500 instrument was applied with CETAC LSX-200 laser ablation system. The practical results of the standard reference glasses were calculated theoretically. The processes of the laser ablation evaporation of the elements, the detection limits and the standard deviation in analysis were investigated. The theory shows good agreement with experimental data.

## Speziationsanalyse durch Kopplung von Flüssigchromatographie mit ICP-TOFMS Detektion

Jürgen Mattusch und Rainer Wennrich

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Analytik  
Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, BRD

Um z.B. wirklichkeitsrelevante Toxizitätsabschätzungen treffen zu können oder Wirkmechanismen aufzuklären, erweist sich die Spezierung von Elementen zunehmend als unbedingt erforderlich. Die Metall- und Metalloidspezies eines Elementes mit ihren z.T. sehr unterschiedlichen Eigenschaften können für pflanzliche und tierische Organismen essentielle aber auch toxische Wirkung haben. Sie unterscheiden sich oftmals auch hinsichtlich ihres Transportverhaltens innerhalb der verschiedenen Umweltkompartimente und hinsichtlich ihres Transfers zwischen ihnen. Aus diesen Gründen wurden Methoden entwickelt, die in Kombination von Trennmethoden und elementspezifischer Detektion selektive und empfindliche Bestimmungen verschiedenster Spezies ermöglichen. International haben sich flüssigchromatographische Trennungen an Ionenaustauschern und RP-Materialien bewährt. Als effiziente Detektionsmethode kommt die Massenspektrometrie mit verschiedenen Ionisierungsquellen in Frage. Eine interessante Ergänzung zu den bisher häufig eingesetzten ICP-Quadrupol-Massenspektrometern stellen die in jüngster Zeit für die Multikomponenten – Elementanalytik konzipierten ICP- „time of flight“ Massenspektrometer dar. Dieses Meßprinzip sollte in Verbindung mit einer chromatographischen Trennung eine Vielzahl von Informationen liefern:

- simultane Registrierung anionischer und kationischer Spezies zahlreicher Elemente
- Identifizierung von Interferenzen
- Identifizierung von Assoziaten

Basierend auf der Kopplung von Ionenchromatographie mit ICP-TOFMS sollen einige Beispiele für die oben aufgeführten Anwendungsfelder vorgestellt und kritisch diskutiert werden.

Bei der Analyse von Arsenspezies in Extrakten kontaminierter Pflanzen können sowohl die interessierenden Arsenverbindungen als auch andere begleitende Anionen ( Chlorid, Bromid, Sulfat) und Kationen semiquantitativ bestimmt werden. Eine Interpretation der Resultate ist dennoch schwierig, da bestimmte Massenzahlen nicht eindeutig auch Elementen zugeordnet werden können.

Bei hohen Chloridkonzentrationen in der Analysenlösung kommt es zu Artefakten, die sich unter den gegebenen Trennbedingungen auch auf die Massenzahl 75 (Arsen) auswirken. Allerdings kann gezeigt werden, daß es sich dabei nicht um eine  $\text{ArCl}^+$  Interferenz handelt.

Weitere Applikationen für die Elementspezies von Antimon, Vanadium, Wolfram, Molybdän und Chromium werden vorgestellt.

## Acid mine drainage in a former uranium mining site, Eastern Thuringia, Germany: Determination of rare earth elements by ICP-MS

Dirk Merten, Jörn Geletneky and Georg Büchel

Institute of Geosciences, University of Jena, Burgweg 11, 07749 Jena, Germany

Between 1947 and 1990 about 131.000 t of uranium were mined at the former uranium mining site of Ronneburg (Eastern-Thuringia, Germany). Source of the uranium were mainly black shales of ordovician to silurian age. The legacy consists of more than 180 million m<sup>3</sup> of metasedimentary rocks rich in organic matter, sulfides and metals mostly situated as dumps on the surface.

In the dumps the oxidation of markasite (FeS<sub>2</sub>) and pyrite (FeS<sub>2</sub>) results in the formation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Due to this process surface waters, seepage waters and groundwaters are highly mineralized with a pH as low as 2.4 to 3.5. This process is commonly known as acid mine drainage.

The water contains high concentrations of heavy metals, radionuclides and rare earth elements (REE). Up to 3 mg/l total REE content were found in a water sample collected near a dump. This is about 1000 times higher than values typically found in waters not influenced by acid mine drainage.

REE (La-Lu) are featured by very similar chemical behaviour. They show smooth but continuous variations of their chemical behaviour as a function of their atomic number. Therefore, they are well suited to study processes such as complexation, sorption, precipitation and formation of colloids in waters.

The determination of the REE by ICP-MS is complicated by the formation of oxide molecule ions. In geological samples Ba is often present at concentrations several magnitudes higher than the REE. Therefore even low Ba-oxide yields can influence the determination of rare earth elements.

A method is presented to determine the rare earth elements La-Lu except for Pm by ICP-MS and for samples collected near a dump the pattern of the REE normalized to shale is presented.

## LA-ICP-MS with Hexapole Collision Cell for Trace Analysis on Graphite

C. Pickhardt, J.S. Becker, K.G. Heumann\* and H.-J. Dietze

Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

\*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55099 Mainz

The direct trace and ultratrace analysis of solid samples by laser ablation ICP-MS is hampered by interferences of analyte ions with molecular ions (e.g.  $\text{ArAr}^+$ ,  $\text{ArO}^+$  and molecular ions of the matrix elements). Interferences of molecular and analyte ions can be resolved by applying double-focusing sector field mass spectrometer. Interest is centred on experimental conditions - as for example the application of gas-filled collision cells - under which the molecular ion formation rates can be significantly reduced. In gas-filled collision cells disturbing molecular ions are removed by the selection of appropriate reaction gases such as  $\text{H}_2$  before these ions can reach the quadrupole mass spectrometer. The transmission of analyte ions is increased by collisions with light atoms (e.g. He) thus reducing the ion energies.

The influence of the collision gases  $\text{H}_2$  and He on the intensity of analyte ions and disturbing molecular ions in the LA-ICP-HEX-MS (commercial laser ablation system - Nd-YAG laser,  $\lambda=266\text{nm}$  - in combination with the "Platform-ICP" from Micromass - ICP-QMS with a hexapole collision chamber) is discussed with the example of the multielement analysis on graphite. The limits of detection achieved under optimized conditions are compared with those of LA-ICP-QMS. For the trace analysis of high-purity graphite, improved limits of detection for the rare earth elements and for iron are of special interest since these impurities increase neutron absorption.

## Determination of trace elements in papyrus by laser ablation ICP-MS

N.F. Zahran\*, M.A. Amr\*, A.I. Helal\*, C. Pickhardt, J.S. Becker and H.-J. Dietze

\*Central Laboratory for Elemental and Isotopic Analysis, Atomic Energy Authority, Cairo 13759,  
Egypt

Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) is widely accepted as a rapid and sensitive technique for local and bulk multielemental analysis of conducting, semiconducting and nonconducting solid materials [1]. The analysis of biological materials have received increasing attention in the last few years [2].

In the present investigation we evaluated an LA-ICP-MS system for the determination of trace elements in papyrus using a Nd:YAG-laser. The laser ablation system (Nd-YAG laser,  $\lambda=266\text{nm}$ , 20Hz, 5mJ) was coupled to a quadrupole-based ICP-MS.

In order to prepare a homogeneous target for LA-ICP-MS measurements the papyrus sample was fused with a lithiumborate-mixture (90%  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 10%  $\text{LiBO}_2$ ) at  $1050^\circ\text{C}$  in a Pt-Au crucible. For the validation of analytical method powdered apple leaves SRM NIST 1515 was prepared by the same procedure. Solution calibration in LA-ICP-MS was applied to obtain quantitative data. The results of the two different quantification approaches for determination of trace elements in papyrus are compared.

[1] J.S. Becker, H.-J. Dietze, *Int. J. Mass Spectrom* 197 (2000) 1-35

[2] S.F. Durrant, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1385-1403

# ABSOLUTE ANALYSIS BY ICP MASS SPECTROMETRY

Evgeniy D. Prudnikov and Evgeniy E. Prudnikov

Earth Crust Institute, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia

The development of the theory and technique of inductively coupled plasma mass spectrometry allows estimating the possibility of the absolute analysis by ICP-MS. The absolute analysis by ICP-MS demands the knowledge the theoretical connection between the concentration of an element ( $c$ ) and the analytical signal ( $V$ ):

$$c = V S_v^{-1}$$

where  $c$  is the element concentration in ng/L;  $V$  is the analytical signal in count per second (cps) and  $S_v$  is the instrumental sensitivity of the ICP-MS apparatus in cps/L/ng. Prudnikov and Barnes investigated the theoretical description of the sensitivity of ICP-MS with sample nebulization. This study connects the instrumental sensitivity with the parameters of the basic systems of the instrument. Analysis of this theory gives the possibility to estimate the conditions for the absolute analysis by ICP-MS.

The three fundamental problems are most important for the realization of absolute analysis by ICP-MS: the description of the sample introduction into the plasma and ionization, the description of ion processing in mass spectrometer and the ion measurement by ion detector. The theory shows the possibility of the correct theoretical description of the process of sample introduction and ionization in ICP-MS with solution nebulization. For absolute analysis here it is necessary the control and stabilization of the plasma temperature and the nebulization efficiency for the solutions with variable composition. The modern technique permits to solve this question. The theoretical description of the ion processing in mass spectrometer is difficult now because the some processes have the place here with the insufficient mathematical basis: the nozzle separation effect, the space charge effect, and the spectral interferences. In this case the theory proposes to use the possible approximation which may be based on the practical characteristics of the instrument. Then the problem comes to the stabilization and control of the processes of ion management in the conditions of the variable composition of the plasma. The further development of the theoretical investigations will help to realize this way. Also the great effort it is necessary to undertake for the success of this direction of the researches.

The third condition is connected with the ion count and the ion detector parameters. Here we see the problems of ion count, the spectral interferences, and the nonlinearity for the high intensity signals. The study of the blank and the interaction of the ions in the plasma may be used here for the blank and spectral interferences calculation. The approximation of the nonlinearity and the stabilization of all these measurement conditions are necessary.

Thus the development of the theory makes actual the question of the absolute analysis by ICP-MS. This direction of the investigation may be perspective for the further achievements of the instrument and analytical methods in inductively coupled plasma mass spectrometry.

## CONDITION of ABSOLUTE ANALYSIS in ICP-MS - THEORETICAL DESCRIPTION of SENSITIVITY

$$c = V S_v^{-1}$$

Where  $c$  is the element concentration in ng/L;  $V$  is the analytical signal in count per second (cps) and  $S_v$  is the instrumental sensitivity of the ICP-MS apparatus in cps/L/ng.

## SENSITIVITY in ICP-MS

$$S_v = \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot a_r \cdot T_s \cdot F_s \cdot \alpha \cdot \beta_i \cdot \mu_s \cdot \chi}{A \cdot T_p \cdot V_g \cdot n \cdot 10^9}$$

Where  $S_v$  is the sensitivity ( $\text{count} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ng}^{-1} \cdot \text{ml}$ );  $6 \cdot 10^{23}$  is Avogadro's number;  $a_r$  is the relative natural abundance of element isotope;  $T_s$  is the sample temperature, K;  $T_p$  is the effective plasma temperature, K;  $F_s$  is the solution flow rate,  $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $\alpha$  is the nebulization efficiency;  $\beta_i$  is the ionization efficiency into the plasma;  $\mu_s$  is the efficiency of ion processing in mass spectrometer;  $\chi$  is the efficiency of ion count by ion detector ( $\chi \cong 1$ );  $A$  is the element atomic weight, atomic mass unit;  $V_g$  is the nebulizer gas flow rate ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $n$  is the number of moles present;  $10^6$  is the coefficient.

## ION PROCESSING IN ICP MASS SPECTROMETRY

Evgeniy D. Prudnikov<sup>1</sup>, Evgeniy E. Prudnikov<sup>1</sup> and Cameron W. McLeod<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Earth Crust Institute, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia;

<sup>2</sup> Centre for Analytical Sciences, University of Sheffield, Sheffield, S3 7HF, England

The study of the ion processing in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is necessary for further improvement of apparatus and methods. The instrumental sensitivity ( $S_v$ ) in ICP-MS with sample nebulization may be presented by expression:

$$S_v = 6 \cdot 10^{23} \cdot a_r \cdot T_s \cdot F_s \cdot \alpha \cdot \beta_i \cdot \mu_s \cdot \chi / A \cdot T_p \cdot V_g \cdot n \cdot 10^9 \quad (1)$$

where  $S_v$  is the sensitivity ( $\text{count} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ng}^{-1} \cdot \text{ml}$ );  $6 \cdot 10^{23}$  is Avogadro's number;  $a_r$  is the relative natural abundance of element isotope;  $T_s$  is the sample temperature, K;  $T_p$  is the effective plasma temperature, K;  $F_s$  is the solution flow rate,  $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $\alpha$  is the nebulization efficiency;  $\beta_i$  is the ionization efficiency into the plasma;  $\mu_s$  is the efficiency of ion processing in mass spectrometer;  $\chi$  is the efficiency of ion count by ion detector ( $\chi \approx 1$ );  $A$  is the element atomic weight, atomic mass unit;  $V_g$  is the nebulizer gas flow rate ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $n$  is the number of moles present;  $10^9$  is the coefficient.

The most values of the equation (1) are the constants or may be characterized enough exactly. The complicated problem of the theory is the description of the ion processing in ICP-MS. The ion processing includes the complex of few effects: the ion extraction from the plasma, the nozzle separation effect on the sampler and skimmer, the space charge effect in mass spectrometer and the interfering elements effects. Now the accurate theoretical calculation of the ion processing in ICP-MS is difficult. By this reason for the estimation of the ion processing efficiency in ICP-MS it is necessary to attract the possible approximations. The theory allows solving this problem. Because the practical value of instrumental sensitivity ( $S_{vpr}$ ) includes all processes of ion transport in ICP-MS it is possible to use this practical sensitivity for the study of the ion processing in ICP-MS. According to the expression (1) the efficiency of ion processing in ICP-MS may be calculated by following manner:

$$\mu_s = S_{vpr} \cdot A \cdot T_p \cdot V_g \cdot n \cdot 10^9 / 6 \cdot 10^{23} \cdot a_r \cdot T_s \cdot F_s \cdot \alpha \cdot \beta_i \cdot \chi \quad (2)$$

The expression (2) gives the possibility to estimate the ion processing in ICP-MS. This is important for the investigation in complex all processes of the ion transport in mass spectrometer and the efficiency of ion use. Each mass spectrometer may be characterized the efficiency of ion use and its dependence from the ion mass. The theory was used for the characterization of ion transport for Hewlett-Packard HP 4500 ICP-MS with quadrupole mass spectrometer. The knowledge of the ion processing in ICP-MS opens the possibilities of the accurate theoretical calculation of the instrumental sensitivity in ICP-MS. This possibility may be used for the control of the characteristics of ICP-MS instruments. Also the ways for the further progress of ICP-MS may be discussed. Thus the development of the theory in ICP-MS allows studying the fundamental characteristics of this method including ion processing.

## ION PROCESSING in ICP-MS

$$\mu_s = \frac{S_{vpr} \cdot A \cdot T_p \cdot V_g \cdot n \cdot 10^9}{6 \cdot 10^{23} \cdot a_r \cdot T_s \cdot F_s \cdot \alpha \cdot \beta_i \cdot \chi}$$

Where  $S_v$  is the sensitivity ( $\text{count} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ng}^{-1} \cdot \text{ml}$ );  $6 \cdot 10^{23}$  is Avogadro's number;  $a_r$  is the relative natural abundance of element isotope;  $T_s$  is the sample temperature, K;  $T_p$  is the effective plasma temperature, K;  $F_s$  is the solution flow rate,  $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $\alpha$  is the nebulization efficiency;  $\beta_i$  is the ionization efficiency into the plasma;  $\mu_s$  is the efficiency of ion processing in mass spectrometer;  $\chi$  is the efficiency of ion count by ion detector ( $\chi \approx 1$ );  $A$  is the element atomic weight, atomic mass unit;  $V_g$  is the nebulizer gas flow rate ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $n$  is the number of moles present;  $10^9$  is the coefficient.

$S_{vpr}$  is practical value of the sensitivity.

## Comparison of Solid Sampling Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (SS-ET AAS) and Slurry Sampling Isotope Dilution ETV-ICP-MS for the Determination of Thallium in Sediment

Maria Goreti R. Vale<sup>a</sup>, Sandra M. Maia<sup>b</sup>, Bernhard Welz<sup>b</sup>, Adilson J. Curtius<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, RS

<sup>b</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil. E-mail: welz@qmc.ufsc.br

Thallium and its compounds exhibit a rather high toxicity; it is usually found only in small amounts in plants and animals, but larger quantities may be contained in airborne dust and stack gases, particularly from cement works, and will end up in soil and sediment through atmospheric deposition. Hence it would be useful to determine this element routinely when soils or sediments are analyzed. Unfortunately, however, only very few reference materials do have a certified value for thallium, making validation of the procedure difficult.

The total analyte concentration in a soil or sediment can only be determined after a fusion or after an acid digestion in the presence of hydrofluoric and frequently also perchloric acid [5,6], procedures that are time consuming and associated with the risks of analyte loss and/or contamination. For these reasons an extraction with boiling *aqua regia* under reflux is frequently preferred over a total digestion. Such an extraction, however, may be incomplete, and the resulting solution may cause significant problems in various instrumental techniques, such as interferences and corrosion, unless it is strongly diluted. The direct analysis of solids and slurries was therefore considered in order to avoid these problems.

Isotope dilution (ID) calibration was investigated as a means to establish accurate values for thallium in a variety of sediment reference materials using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) as the analytical tool. The pyrolysis curve as well as the analysis of SRM 2704 Buffalo River Sediment suggested that a pyrolysis temperature of 700 °C may be used for this determination. The analytical results for a number of river sediment reference materials confirmed this finding, however the results for marine sediments were far too high, indicating a serious problem with these samples. Careful investigation revealed the following mechanism of interference as the most likely one: The chloride content of marine sediments is some two orders of magnitude higher than that of river sediments, and the chloride leaches out very easily into the aqueous phase of the slurry. The thallium that is in solution forms TlCl upon drying, which is easily volatilized and lost at pyrolysis temperatures >400 °C. As the enriched isotope spike was added in solution, and the 'original' thallium is at least in part retained in the sediment particles, the spiked thallium is preferentially lost, leading to the excessively high analytical results. Accurate results for Tl in marine sediments could be obtained using a pyrolysis temperature of 400 °C.

The determination of Tl in river sediments using SS-ET AAS was straight-forward and could be carried out without a chemical modifier, using aqueous standards for calibration, and a pyrolysis temperature of 800 °C. Marine sediments, however, could not yet be analyzed successfully because of the above-described volatilization of TlCl at temperatures >400 °C, and a severe spectral interference, most likely caused by sulfur.

## Total-reflection X-ray fluorescence analysis: analytical signal formation on heterogeneous solid surfaces

N.V. Alov, K.V. Oskolok

Department of Analytical Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia

Total-reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF) is well known being a method of solid subsurface analysis based on the effect of total external reflection of primary exciting X-rays. For the plane homogeneous surfaces this process can be considered as X-ray reflection from the ensemble of semitransparent monatomic layers. The X-ray fluorescence in each atomic layer is excited by both incident and reflected primary radiation. The analytical signal formation for the heterogeneous phase on foreign substrate-reflector proceeds in a different way. For the more frequent case when the substrate density is less than the phase density the condition of primary X-ray total-reflection holds true for analyzed phase. The phase fluorescent radiation is excited by X-rays reflected from "phase-substrate" interface, X-rays reflected from uncovered substrate surface and incident X-rays.

In this work the fundamentals of the influence of heterogeneous surface morphology on the analytical signal formation in TXRF were developed. The dependence of X-ray fluorescent line intensity on mechanisms of new phase nucleation and growth on foreign low-density substrate-reflector was theoretically considered.

The theoretical approaches were tested experimentally under the study of electrochemically modified surfaces of disc glass-ceramic carbon (GCC) electrodes. The samples were prepared by the electrochemical deposition and co-deposition of metals from  $n \cdot 10^{-4}$  M (Cu, Cd, Pb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0.01M HNO<sub>3</sub> solutions on the surfaces of disc GCC electrodes (radius 3 mm) under mixing. GCC is an advanced variety of glassy carbon with the excellent mechanical and electrochemical properties for the electrodes used in anodic stripping voltammetry. The surfaces of disc GCC electrodes were mechanically and electrochemically polished before the metal electrodeposition. The electrolysis potential was -1000 mV. The electrolysis time was 300 s. TXRF measurements were performed with an ATOMIKA EXTRA II A spectrometer using Mo K<sub>α</sub> and W (white) primary excitation.

It was shown that TXRF could be effectively applied for the identification of nucleation and growth mechanisms of metal and alloy thin films. Moreover the hypersensitivity of TXRF allows studying the influence of trace elements, the quality of virgin electrode surface, the type and geometry of electrochemical cell on the electrodeposition process.

## **Automatische Spurenelementbestimmung in Feststoffen mittels Graphitrohr-AAS und "slurry-sampling"**

Hans-Dieter Projahn

VARIAN GmbH, Alsfelder Str. 6, D-64289 Darmstadt

Für bestimmte Applikationen bietet die Möglichkeit einer Feststoffbestimmung im Graphitrohr Vorteile, da eine Probenvorbereitung mit der entsprechenden Kontaminationsgefahr sowie der Verdünnung der Originalprobe entfallen kann. Der direkte Feststoffeintrag ist Graphitrohr jedoch ebenfalls nicht frei von Nachteilen (hohe Kosten für Zusatzapparaturen, Zeitaufwand durch Mehrfach-Einwaage und -messung, usw.). Eine Alternative ist die "slurry"-Technik, bei der die Feststoffproben als Suspensionen über die vorhandenen Graphitrohr-Probengeber direkt ins Rohr dosiert werden können. Limitierend für die Anwendung der "slurry"-Technik ist die Stabilität der Suspensionen. Durch Anpassung einer von Hoenig<sup>1)</sup> beschriebenen Methode an eine moderne Zeeman-Graphitrohr-AAS ist es möglich, Suspensionen zu erhalten, die über Stunden stabil sind und damit die vollautomatische Routinemessung von Feststoffproben ohne besondere Zusatzkosten bzw. Zeitverluste ermöglichen.

In dieser Arbeit wird über diese Methode berichtet. Die Anwendung in der Praxis, die Stabilität der Suspensionen sowie die detaillierte Methodenentwicklung wird anhand der Ergebnisse von Messungen an Referenzmaterialien diskutiert.

## Extensive Chemical Analysis of Y-Ni-B-C Superconducting Material

R. Kucharkowski, A. Plotnikov, C. Vogt, K. Wetzig

Institute of Solid State and Materials Research, P.O.Box 27 01 16, D-01171 Dresden, Germany

Precise information about chemical and phase composition is a prerequisite for interpretation of electrical and magnetic properties of superconducting materials of the type Y(SE)-Ni-B-C and for reproducible preparation of crystals with pre-defined properties.

The stoichiometric composition of these materials is characterized by classical chemical methods of analysis, like gravimetry or automatic controlled titrimetry. The ruggedness of these procedures, the high accuracy of measurements and the absolute character of their results guarantee relative uncertainties smaller than 0.5%. But the methods are manpower-consuming and ineffective for rapid characterizations. Therefore, since some years instrumental methods of analysis are applied for this purpose, too.

To obtain results with ICP atomic emission spectrometry which are sufficiently accurate for stoichiometry analysis special optimizations and data correction procedures like multi-line measurements per element, optimum calibration, external and internal standardization and excessive data evaluation routines are applied [1]. The carbon content is measured by optimized combustion methods.

Laser ICP quadrupole mass spectrometry is applied to control the homogeneity of the samples, to detect different phases and also to determine the stoichiometry. Synthesis of binary and ternary reference samples was necessary to determine the stoichiometry of quaternary samples, thus broadening the range of available concentrations. Laser parameters have been carefully optimised, the influence of sample properties, contributions of the long-time stability of the laser and of fractionation during the ablation process have been investigated, since these effects have a strong influence on the analytical signal.

The comparison of results obtained with different methods helps to identify errors, to reduce uncertainties of the methods and to develop more efficient procedures to determine phase constitution and stoichiometry of superconducting materials.

[1] R. Kucharkowski, C. Vogt, D. Marquardt; Fresenius' J. Anal. Chem. 366 (2000) 146-151.





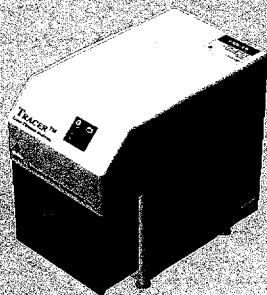




**Tracer™**

## das neue LIBS-Spektrometer

- ✓ Fast alle Elemente sind nachweisbar, insbesondere auch leichte Elemente
- ✓ Kurze Mess- und Auswertzeiten
- ✓ Nachweissensitivität bis in den unteren ppm-Bereich, Spurenanalytik
- ✓ Einfache Handhabung: nach Erarbeitung der probenspezifischen Messroutine erfolgt die Messung und Auswertung vollautomatisch
- ✓ Extrem harte Materialien wie z.B. Keramiken können gemessen werden
- ✓ Simultane Multi-Elementanalyse
- ✓ Möglichkeit orts aufgelöster Elementanalyse
- ✓ Beseitigung störender Schichten auf der Probenoberfläche durch Laserbeschuss vor der eigentlichen Messung



**ITRAX**

## das RFA-Spektrometer und Röntgenmikroskop



- ✓ Röntgenfluoreszenz-Spektrometer
- ✓ Multi-Elementanalyse
- ✓ 100 x empfindlicher als SEM
- ✓ Punktmessung und Mapping
- ✓ Zerstörungsfrei

**LOT - Oriel GmbH & Co. KG**  
Im Tieren, See 56  
D-64293 Darmstadt  
Telefon: 0 61 51 / 68 06-0  
Fax: 0 61 51 / 69 66 67  
eMail: info@LOT-Oriel.de



DIN EN ISO 9002

Sprechen Sie mit Rainer Weißflog:

☎ 030/4991477-5, Fax: 030/4991477-6, eMail: weissflog@lot-oriel.com

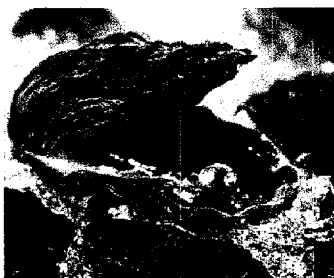
**LOT**  
Lot Oriel Gruppe Europa

**Reagenzien  
für die  
Probenvorbereitung und Kalibration**

**CertiPUR® Referenzmaterialien**

**ICP und AAS Standards**

**Spike Lösungen – zertifiziert durch BAM / IRMM**



**Ultrapur®**

**Suprapur®**

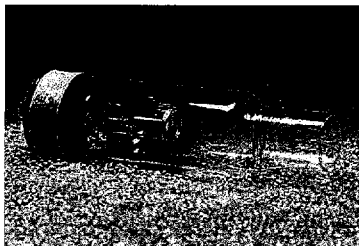
**hochreine Säuren**

**Spectromelt®**

**Aufschlußmittel  
für die XRF**

Fordern Sie unsere Broschüren CertiPUR und Spurenanalytik bei Ihrem Merck Eurolab Händler an!

**MERCK**

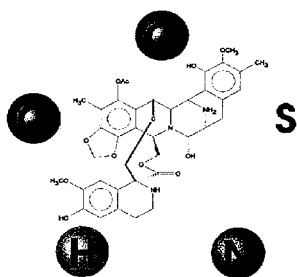
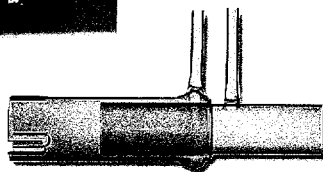
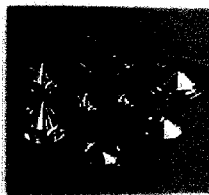


## AAS

- Hohlkathodenlampen
- Graphitrohrzubehör
- Pumpenschläuche

## ICP/ICP-MS

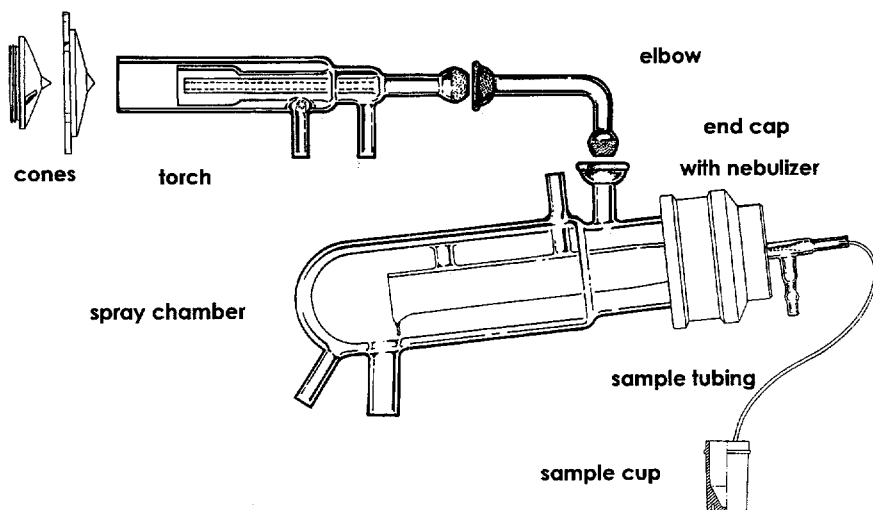
- Torches
- Zerstäuber
- Pumpenschläuche
- Cones



## CHNOS

- Verbrauchsmaterial für alle gängigen Elementaranalysatoren (Katalysatoren, Quarzrohre, Standards)
- Probenbehälter für Feststoffe und Flüssigkeiten (Sn, Ag, Al, Ni)

## Standard und Spezial-Anordnungen für Probeneinbringung in ICP-MS/OES



- ICP-MS Cones aus den Werkstoffen Nickel, Platin und auch Al, Cu, Ta. Pt legiert mit 10% Rh für bessere mechanische und chemische Resistenz
- ICP- Torches aus bestem Quarzglas für einteilige und zerlegbare Ausführungen
- Scott-Sprühkammern aus Borosilikat- und Quarzglas, sowie aus TeflonPFA mit Endkappen aus Teflon für Lösemittel- und Ultraspuren-Anwendung
- Zyklon-Sprühkammern aus Quarzglas und PEEK für minimalste Blanks
- Konzentrische Zerstäuber (Meinhard-Typ) aus Glas, Quarzglas, TeflonPFA auch für kleinste Proberaten ab 40µl/min sowie DIN-Anordnungen.
- V-Spalt-/Babington-Zerstäuber aus Glas, PEEK und Keramik für Slurry-Proben
- HF-resistente Proben-Einbringung mit Zerstäuber und Sprühkammer aus TeflonPFA sowie zerlegbare ICP-Torches mit Saphir-/Keramik-Injektorrohren
- Laborartikel (Flaschen, Sample cups und tubes, Behälter) aus TeflonPFA
- Subboiling-Systeme für Säurereinigung bzw. Element-Anreicherung in der Ultraspuren-Analytik

**info@ahf.de**

**www.ahf.de**

# **LECO<sup>®</sup> AMA-254**

## **Quecksilber-Spurenanalysator**

### **Direktbestimmung von Quecksilberspuren in Feststoffen und Flüssigkeiten**



### **jetzt mit Autosampler ASS-254**

Keine Probenvorbereitung (Aufschluß) erforderlich. Feststoffe bis 500 mg oder Flüssigkeiten bis 500 µl werden direkt in ein Probenschiffchen eingewogen und das Probengewicht sowie Bezeichnung für 44 Proben eingegeben.

Während des vorprogrammierten Ablaufs wird die Probe getrocknet und danach im Sauerstoffstrom verbrannt.

Die Verbrennungsgase werden bei 750° C katalytisch zersetzt und der Quecksilberdampf quantitativ auf der Oberfläche eines Goldamalgators fixiert. Das aufkonzentrierte Quecksilber wird anschließend in zwei seriell geschaltete Meßzellen quantifiziert.

Als Lichtquelle dient eine Niederdruck-Quecksilberdampfampe mit 253,7 nm Wellenlänge, deren Licht über einen Interferenzfilter von 254 nm mit 9 nm Bandbreite geleitet und in den beiden Silizium-UV-Detektoren registriert. Die Meßzellen decken den Bereich von 0,05 - 40 ng Hg und 40 - 650 ng Hg übergreifend durch eine langzeitstabile Mehrpunktkalibration ab. Die Nachweisgrenze liegt bei 10 pg Hg (absolut). Der Blindwert wird über eine Nullpunkt-Kalibrationslösung automatisch ermittelt.

Die Ergebnisse sind matrixunabhängig. Die Empfindlichkeit der Detektion bei einfachster Bedienung prädestiniert das Gerät für die Agrar- und Umweltanalytik (Böden, Klärschlämme, Lacke, Holz, Zement, Kohle Sonderabfälle) u.a., Lebensmittelanalytik (Getränke, Käse, Fette, Fleisch,...) sowie dem medizinischen Bereich (Blut, Körpersekrete, Blutserum,...).



**LECO Instrumente GmbH**  
Marie-Bernays-Ring 31  
D-41199 Mönchengladbach  
Tel.: 02166/687-0

# MAASSEN

## SPEKTROSKOPIE 72800-ENINGEN

### PRODUKTÜBERSICHT MAASSEN GmbH

#### GBC-ATOMABSORPTIONS-SPEKTROMETER

932-AB ZWEISTRAHL - AAS

AVANTA-Sigma ZWEISTRAHLVOLLAUTOMAT

AVANTA-ULTA-Z, Graphitrohranlage mit Zeeman-Untergrundkompensation

HKL's, Superlampen, D2-Lampen Standard und

PE-Typ kodierte und unkodierte Hohlkathodenlampen und regenerierte EDL's.

Graphitrohrkomponenten

Opti-Mass-8000, TOF-ICP-MS

INTEGRA-XL, Vakuummonochromator, sequentiell

INTEGRA-XL-2, Vakuum-Zweifachmonochromator,

sequentiell, parallel arbeitend

Zerstäuber und Fackelkomponenten, Ultraschallzerstäuber

#### UV-VIS-SPEKTROMETER

CINTRA-10, Zweistrahlgerät mit Festspalt, 1nm

CINTRA-40, Zweistrahlgerät mit Doppelmonochromator, extrem Streulichtarm

UV-VIS-NIR-Küvetten, TEST-SET's für UV-VIS-Spektrometer

#### FT-IR und FT-NIR-SPEKTROMETER

Pressen und Presswerkzeuge, Presslingshalter, Mörser, Küvetten und

Kristalle, Poliermittel, ATR-, Mikroskope-, Reflexionszusätze etc.

Säurereinigung / Subboilingsysteme aus PTFE/PFA oder Quarzglas

Gefäßausdämpfapparatur

Wasseraufbereitung, Aufschluss-Systeme