

Heutiger Stand der Atomabsorptionsspektrometrie*

Von HANS MASSMANN

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund (D BR)

Einleitung

Die seit langem bekannte Erscheinung der atomaren Absorption wird erst seit wenig mehr als zehn Jahren für die quantitative spektrochemische Analyse ausgenutzt. Die Atomabsorptionsanalyse hat sich nach den Anregungen und Arbeiten von WALSH^{1,2} in den Jahren 1953 und 1954 zunächst nur langsam und einseitig entwickelt, in jüngster Zeit jedoch erstaunlich schnell und in großer Breite.

Zwar kann sie von Natur aus nicht die Vielfalt der Methoden entwickeln, die die Emissionsspektalanalyse auszeichnen, nicht eine solche Bedeutung erlangen wie diese, doch hat sie sich im Bereich der optischen Spektralanalyse einen festen Platz erobert.

Das Meßprinzip

Die Meßanordnung besteht, wie bei Absorptionsmessungen üblich, aus einer Lichtquelle, der Primärlichtquelle, mit der das Absorptionsvolumen durchstrahlt

wird, der Absorptionsküvette und einem Spektralapparat mit photoelektrischem Strahlungsmeßgerät.

Als Absorptionsküvette verwendet man meist eine Flamme. Die Probe wird dann als Lösung oder Suspension zerstäubt und in der Flamme verdampft. Die Flamme hat weiterhin die Aufgabe der Dissoziation der Moleküle, nämlich die Probe – möglichst vollständig – in atomarem Dampf zu überführen.

Die Absorptionslinien eines solchen atomaren Dampfes sind meist sehr schmal. Würde man eine kontinuierliche Primärlichtquelle verwenden, brauchte man einen Spektralapparat sehr hoher Auflösung, um die maximale Linienabsorption messen zu können. Darauf wird später noch eingegangen. Bei der Standardmethode der Atomabsorptionsspektrometrie verzichtet man jedoch auf hohe Auflösung, verwendet dann aber als Primärlichtquelle keinen Kontinuumstrahler, sondern Lichtquellen, die die

* Nach einem Vortrag auf dem 1. Schweizerischen Treffen für Chemie, Basel, Oktober 1966.

Linienspektren der nachzuweisenden Elemente aussenden. Solche Primärlichtquellen sind meist Hohlkathodenlampen oder andere Gasentladungslampen.

Gerätetypen

Abb. 1 zeigt verschiedene Typen von Atomabsorptionsspektrometern. Der erste Typ soll ein Einstrahlgerät darstellen, bei dem auf jedes Bezugssignal verzichtet wird.

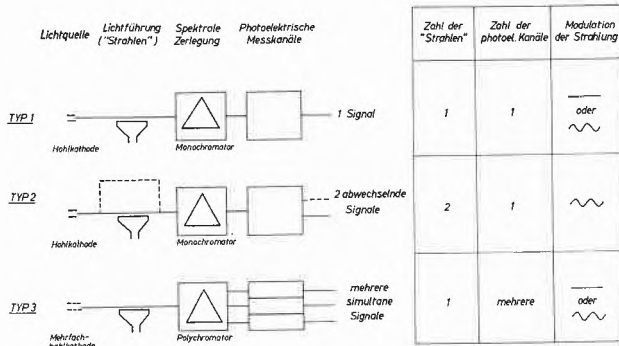


Abb. 1. Typische Meßanordnungen in der Atomabsorptionsspektrometrie

Der zweite Typ veranschaulicht ein Zweistrahlgerät, bei dem eine Bezugsstrahlung um die Flamme herumgeführt wird und das Bezugssignal (z. B. mit 50 oder 60 Hz) abwechselnd mit dem Analysensignal gemessen wird. Beide Atomabsorptionsspektrometer sind Einkanalgeräte.

Der dritte Typ stellt hingegen ein Mehrkanalgerät als Atomabsorptionsspektrometer dar. Der wesentliche Unterschied ist, daß mehrere Analysensignale und gegebenenfalls auch Bezugssignale gleichzeitig gemessen werden können. Dazu ist notwendig, daß die Primärlichtquelle die Spektren mehrerer Elemente ausstrahlt, also z. B. eine Mehrfachhohlkathode verwendet wird, oder aber mit einem Kontinuumstrahler gemessen wird. Die Trennung der verschiedenen Signale erfolgt durch spektrale Zerlegung ohne Verzicht auf Simultaneität. Bisher gibt es nur ein kommerzielles Atomabsorptionsgerät, das diese Möglichkeiten bietet.

Flammen als Absorptionsküvetten

Zunächst einiges über das Kernstück eines jeden Atomabsorptionsgerätes, die Absorptionsküvette. Meist wird dazu eine Flamme verwendet. In den meisten Fällen wird die Atomabsorptionsanalyse als Atomabsorptionsflammenphotometrie betrieben. Aber es ist natürlich nur eine spezielle Methode der Atomabsorptionsanalyse, eine für viele Aufgaben sehr geeignete Methode zwar, für andere Aufgaben, die durchaus mittels Atomabsorptionsspektrometrie gelöst werden können, recht ungeeignete Methode.

Die Atomabsorptionsanalyse mit Flammen als Absorptionsküvette ist oft ein sehr genaues Analyseverfahren. Relative Standardabweichungen unter 1% sind durchaus typisch.

Leider ist sie wenig empfindlich, vergleicht man sie mit verschiedenen Methoden der Emissionsspektalanalyse. Will man nämlich Spuren in festen Stoffen bestimmen, so reicht das Nachweisvermögen der Atomabsorptionsflammen-spektrometrie oft nicht aus. Die Probe muß ja zunächst gelöst werden. Das Lösungsmittel wird mit in das Absorptionsvolumen gebracht. Das bringt im allgemeinen eine Verdünnung der Probe um etwa zwei Zehnerpotenzen. Eine weitere unvermeidliche Verdünnung geschieht durch die Flammengase. Dadurch sind immer nur relativ wenige Atome der Probe in dem nutzbaren Absorptionsvolumen.

Abb. 2 gibt einen Überblick über die beiden Standardformen für Zerstäuber-Brenner-Kombinationen, wie sie bei der Atomabsorptionsanalyse benutzt werden, und die Eigenschaften der Flammen. Beide Zerstäuber-Brenner-Kombinationen haben Vor- und Nachteile. Ob ein bestimmter Brennertyp für eine bestimmte analytische Aufgabe verwendbar ist, oder welchem der beiden Typen der Vorzug zu geben ist, das kann nur an Hand der speziellen Analysenaufgabe geprüft werden.

	Flamme mit direkter Einstäubung der Probe	Flamme mit Vorzerstäubung der Probe
Typische Zerstäuber-Brenner-Kombination		
Übliche Brenngase	Wasserstoff-Sauerstoff Acetylen-Sauerstoff	Propan - Luft Acetylen - Luft
Typische Form der Flamme	Flammensäule mit achsialer Symmetrie	gestreckte Flamme
Schichtdicke	d ~ 1 cm	d ~ 10 cm
Strömungsgeschwindigkeit	groß	gering
Turbulenz und Rauschen	groß	gering
Temperatur	hoch	gering
optische Dichte bei vollständiger Dissoziation der Probe	gering	groß

Abb. 2. Eigenschaften der Standardflammen und der Zerstäuber-Brenner-Kombinationen für die Atomabsorptionsanalyse

Eine Flamme mit direkter Einstäubung der Probe (Typ 1) ergibt meist nur geringe Empfindlichkeit. Die Strömungsgeschwindigkeit ist hoch, die Aufenthaltsdauer der Atome in dem nutzbaren Absorptionsvolumen ist gering. Man hilft sich meist damit, daß man mehrere solcher Flammen hintereinander betreibt oder aber die Strahlung mehrfach durch eine Flamme führt. So erhöht sich die Empfindlichkeit. Aber auch das Rauschen, das zusammen mit der Empfindlichkeit die Nachweisgrenze bestimmt³¹, nimmt zu. Nicht immer erhöht man nämlich auf diese Weise das Nachweisvermögen.

Ein solcher Brenner mit Direktzerstäubung erlaubt jedoch, die Parameter für die Brenngaszusammensetzung in einem sehr weiten Bereich zu variieren. Betreibt man die Sauerstoff-Acetylen-Flamme eines solchen Brenners z. B. mit Brennstoffüberschuß, so können auch die stabilen Oxide und Hydroxide der Elemente Be, Al, V, Ti, der Seltenen Erden usw. reduziert oder ihre Bildung verhindert werden^{3, 4, 5, 6, 7, 8, 9}. Ähnlich wirken organische Lösungsmittel. Die Bestimmung dieser Elemente in organischen Lösungen ist dadurch mit hoher Empfindlichkeit möglich.

Mit dem anderen Brenntyp mit Vorzerstäuber (Typ 2) erreicht man in der Flamme oft nicht genügend hohe Temperaturen, um eine möglichst vollständige Verdampfung und Dissoziation der Probe zu erzielen. Elemente, die stabile Oxide bilden, sind in solchen Flammen nicht oder nur mit geringer Empfindlichkeit nachweisbar.

Spezielle Flammen und Brenntypen

Wollte man eine Flamme hoher Temperatur mit Vorzerstäubung der Probe und Vormischung der Brenngase verwenden, etwa eine Acetylen-Sauerstoff-Flamme, so müßte, um Explosionen zu vermeiden, die Flamme mit großer Strömungsgeschwindigkeit brennen. Die Brenneröffnung müßte relativ klein gehalten werden. Die Flamme wäre kein brauchbares Absorptionsvolumen mehr.

Durch eine geringe Modifikation eines Direktzerstäuberbrenners (Beckman 4030) läßt sich jedoch nach KNISELEY, D'SILVA und FASSEL eine Sauerstoff-Acetylen-Flamme mit beschränkter Vorzerstäubung und Vormischung der Brenngase betreiben⁹. Über der Mündung des Beckman-Brenners ist ein dickwandiges Kohlerohr von 6 cm Länge mit einem Innendurchmesser von 2,4 mm angebracht. Die an der Mündung dieses Kohlerohres ansetzende Flamme rauscht erheblich geringer als die Flamme bei Direktzerstäubung der Probe. Sie ergibt, mit Brennstoffüberschuß betrieben, in manchen Fällen ein hohes Nachweisvermögen⁸.

Einen anderen Weg haben AMOS und THOMAS¹⁰ eingeschlagen. Sie haben die Acetylenflamme nicht mit reinem Sauerstoff betrieben, wohl aber mit einem hohen Anteil von Sauerstoff (bis 60%) in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch. So ist es möglich, die Flamme eines gestreckten Schlitzbrenners (30 mm × 0,45 mm) für die Bestimmung von Aluminium in wäßrigen Lösungen zu

verwenden. Der Nachweis von Aluminium ist so mit großer Empfindlichkeit möglich.

Für 1% Absorption sind weniger als 1 µg/ml Al notwendig. An den Reduktionsvorgängen in der Flamme ist der Stickstoff offenbar nicht beteiligt. Wird nämlich der Stickstoff durch Argon ersetzt, erhält man dieselben Ergebnisse.

Verwendet man jedoch nicht ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff zum Betrieb der Acetylenflamme, sondern Lachgas (N₂O), in dem Stickstoff und Sauerstoff in dem Volumenverhältnis 66,7% zu 33,3% enthalten sind, so liefert zusätzlich die freiwerdende Bindungsenergie einen Energiebeitrag für die Flamme. Die Flamme brennt mit höherer Temperatur. Die Eigenschaften der Acetylen-Lachgas-Flamme für die Atomabsorptionsanalyse haben AMOS und WILLIS¹¹ eingehend untersucht. Sie konnten bei Vorzerstäubung der Probe und Vormischung der Brenngase eine stark gestreckte Flamme verwenden. Brennerschlitze von 100 mm × 0,38 mm und von 50 mm × 0,46 mm wurden von ihnen benutzt.

Eine solche Flamme eignet sich vorzüglich für die Bestimmung der Elemente, die mit den üblichen Flammen mit Vorzerstäubung und Vormischung der Brenngase nicht oder nur schlecht bestimmt werden können, z. B. für die Bestimmung von Al, B, Be, V, W, der Seltenen Erden usw. Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Seltenen Erden mit dem Atomabsorptionsspektrometer Modell 303 von Perkin-Elmer¹² in der Acetylen-Lachgas-Flamme sind in der Tabelle 1 angegeben. Der dabei verwendete Brenner ist ebenfalls ein Schlitzbrenner mit Vorzerstäuber und Vormischung der Brenngase¹³. Die Schlitzlänge beträgt 76 mm, die Breite des Schlitzes 0,38 mm bzw. 0,53 mm.

Nachweisgrenzen für die Bestimmung verschiedener Elemente in der Flamme in Emission und in Absorption sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Tabelle 1. Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Seltenen Erden mittels Flammenspektrometrie (Emission und Absorption)

Element	Nachweisgrenze µg/ml		
	Flammenemission	Flammenabsorption Kontinuumsstrahlung	Hohlkathodenstrahlung
Dysprosium	0,1	0,5	0,2
Erbium	0,3	1	0,2
Europium	0,0025	0,4	0,2
Gadolinium	2	60	4
Holmium	0,1	2	0,3
Lutetium	0,2	50	50
Neodym	1	40	2
Praseodym	2	60	10
Scandium	0,07	1	0,2
Samarium	0,6	10	5
Terbium	1	30	2
Thulium	0,2	0,1	0,1
Ytterium	0,3	10	0,3
Ytterbium	0,05	0,2	0,04
Nachweisgrenzen nach	A. P. D'SILVA, R. N. KNISELEY, V. A. FASSEL ⁹	V. A. FASSEL, V. G. MOSSOTTI, W. E. L. GROSSMAN, Mitteilung R. N. KNISELEY ⁴²	Perkin-Elmer, 1966 ¹²

Tabelle 2. Nachweisgrenzen für die Bestimmung verschiedener Elemente mittels Flammenspektrometrie (Emission und Absorption)

Element	Nachweisgrenze $\mu\text{g/ml}$		
	Flammenemission	Flammenabsorption Kontinuums- strahlung	Hohlkathoden- strahlung
Ag	0,04	0,2	0,02
Al	0,05	2	0,5
Ba	0,06	0,9	1
Bi	1	4	0,2
Ca	0,006	0,03	0,01
Co	0,2	3	0,15
Cr	0,01	0,2	0,01
Cs	0,005	0,2	0,05
Cu	0,02	0,05	0,005
Cd		(10)	0,01
Fe	0,1	1	0,05
Ga	0,03	2	1
In	0,02	0,2	0,5
K	0,002	0,03	0,005
Li	0,00015	0,004	0,005
Mn	0,007	0,07	0,01
Mg	0,04	0,01	0,003
Mo	1	0,8	0,2
Na	0,00015	0,03	0,005
Ni	0,12	0,7	0,05
Pb	0,7	2	0,15
Rb	0,002	0,04	0,02
Sn	0,7	6	2
Sr	0,005	0,06	0,02
Ti	0,5 ⁺	5	2
Tl	0,06	0,6	0,2
V	0,3 ⁺	0,6	1
Zn		(20)	0,005

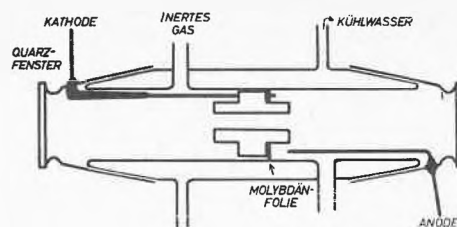
Nachweis- grenzen nach	GILBERT ⁵⁴	FASSEL <i>et al.</i> ⁴² IVANOV <i>et al.</i> ⁴³	W. SLAVIN ⁴⁰
---------------------------	-----------------------	--	-------------------------

Hohlkathoden als Absorptionsküvetten

Eine andere Möglichkeit, atomaren Dampf in das Absorptionsvolumen zu bringen, bieten elektrische Entladungen. Diese Möglichkeit ist bisher nur für sehr spezielle Analysenprobleme ausgenutzt worden. Erwähnenswert sind hier besonders Hohlkathodenentladungen. Die Anregung dazu gaben RUSSEL und WALSH 1959¹⁴.

Bei den Hohlkathoden als Absorptionsküvetten sind zwei Typen zu unterscheiden: 1. Hohlkathoden mit zusätzlicher Kühlung durch Wasser oder z. B. auch flüssigen Stickstoff, sogenannte «kalte Hohlkathoden», 2. Hohlkathoden ohne zusätzliche Kühlung, sogenannte «heiße Hohlkathoden», die in der Entladung u. U. in helle Rotglut kommen.

Gekühlte Hohlkathoden verwendet man vorzugsweise dann als Absorptionsküvetten, wenn die Absorptionslinien besonders scharf sein sollen, etwa bei der Analyse eines Gemisches von Isotopen des gleichen Elementes, deren Absorptionslinien sehr nahe beieinander liegen. GOLEB *et al.* bestimmten das Isotopenverhältnis von ²³⁸U und ²³⁵U¹⁵ sowie von ⁶Li und ⁷Li¹⁶ mittels Atomabsorption in einer gekühlten Hohlkathode.

Abb. 3. Die «heiße Hohlkathode» nach IVANOV *et al.*¹⁸ als Absorptionsküvette

Für die Bestimmung von Elementen werden zwar auch gekühlte Hohlkathoden – von GOLEB und BRODY¹⁷ z. B. zur Bestimmung von μg -Mengen Natrium, Magnesium, Calcium, Beryllium und Silicium – verwendet, häufiger jedoch heiße Hohlkathoden. Eine heiße Hohlkathode als Absorptionsküvette nach IVANOV *et al.*¹⁸ zeigt Abb. 3. Der Atomdampf wird in einer solchen Hohlkathode nicht nur durch Kathodenzerstäubung, sondern auch durch Verdampfung erzeugt. Schaltet man nämlich die Entladung ab, so geht das Absorptionssignal oft nur sehr langsam zurück. Die thermisch träge Hohlkathode liefert noch mehrere Sekunden lang Atomdampf in das Absorptionsvolumen.

Obwohl bei der Atomabsorptionsanalyse mit Hohlkathoden als Absorptionsküvetten der Atomdampf nicht durch Lösungsmittel verdünnt wird und das Entladungsgas (meist Argon) nur langsam durch das Absorptionsvolumen strömt, sind Empfindlichkeit und Nachweisvermögen nicht besonders groß. Das liegt daran, daß die Verweilzeit der Atome in dem nutzbaren Absorptionsvolumen gering ist. Infolge des geringen Druckes im Entladungsgefäß (meist nur einige Torr) kann das verdampfte Probenmaterial schnell aus dem nutzbaren Absorptionsvolumen herausdiffundieren. GATEHOUSE und WALSH¹⁹ konnten aber immerhin noch 0,005% Silber in Kupfer bestimmen; IVANOV *et al.*¹⁷ bestimmten 10^{-7} bis 10^{-8} g Kupfer und Calcium in der Hohlkathode.

Da die Hohlkathodenentladung jedoch in einer Edelgasatmosphäre erfolgt, kann sie vorteilhaft in dem Wellenlängenbereich verwendet werden, in dem die Flamme wegen ihrer starken unspezifischen Absorption unbrauchbar ist, nämlich im Vakuumultraviolett, bei Wellenlängen $\lambda < 2000 \text{ \AA}$ also^{20, 21}.

Kohle- oder Graphitrohre als Absorptionsküvetten

Kommt es bei der Atomabsorptionsanalyse auf große Empfindlichkeit und großes Nachweisvermögen an, so ist weder die Flamme noch die Hohlkathode als Absorptionsküvette geeignet. Bei solchen Forderungen ist ein geheiztes Kohle- oder Graphitrohr anderen Absorptionsküvetten überlegen.

Im Grunde handelt es sich dabei um einen KINGSchen Ofen²². Die große Empfindlichkeit bei der Absorptionsmessung, die sich mit solchen Anordnungen erreichen läßt, beruht darauf, daß der Probedampf nicht – wie

bei der Atomabsorptionsflammspektrometrie – durch Lösungsmittel und Brenngase verdünnt wird, sondern durch thermische Verdampfung der festen Probe in das Absorptionsvolumen gelangt. Da meist bei Atmosphärendruck oder höherem Druck verdampft wird, diffundiert der Probendampf erheblich langsamer aus dem nutzbaren Absorptionsvolumen heraus als etwa in einer Hohlkathode als Absorptionsküvette. Bei schneller Verdampfung kleiner Proben läßt sich erreichen, daß der atomare Dampf fast der gesamten Probe gleichzeitig in dem nutzbaren Absorptionsvolumen ist.

Schnelle Verdampfung und vollständige Dissoziation der Probe erreicht man um so leichter, je höher die Temperatur des Ofens ist. Ein Quarzrohrföfen, wie ihn z. B. VIDALE²³ zu Messungen an Natrium benutzt hat, ist dazu nur in speziellen Fällen geeignet. Für viele analytische Probleme, bei denen es um den Nachweis sehr kleiner Spuren geht, ist hingegen die Anordnung von L'vov^{24, 25} gut geeignet.

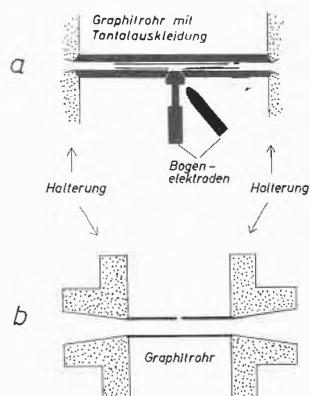


Abb. 4. Graphitküvetten nach L'vov (a) und nach MASSMANN (b)

Die Apparatur von L'vov ist nicht ganz einfach. Ein Schema zeigt Abb. 4a. Sie besteht im wesentlichen aus einem 10 cm langen Graphitrohr, in das ein dünnwandiges Tantalrohr eingeschoben ist. Die Probe wird als Lösung auf eine vorher präparierte Kohleelektrode gegeben, die in eine konische Bohrung in der Wand des Graphitrohres eingesetzt wird. Die Verdampfung erfolgt durch einen elektrischen Lichtbogen, der außen an der Kohleelektrode gezündet wird. Das Graphitrohr wird durch Widerstandsheizung ebenfalls auf hohe Temperatur gebracht. Diese Anordnung befindet sich in einer mit Quarzfenstern versehenen kühlbaren Argonkammer.

Wegen der Beschränkung durch die verwendete Glasoptik des Spektrometers konnte L'vov nur im sichtbaren Spektralbereich messen. Nur in drei Fällen hat er die empfindlichsten Resonanzlinien verwenden können. Er konnte so $5 \cdot 10^{-11}$ g Li, $2 \cdot 10^{-11}$ g Sr und $1 \cdot 10^{-10}$ g Ba nachweisen.

Eine Absorptionsküvette nach L'vov haben NIKOLAEV und Mitarbeiter für verschiedene Spurenanalysen benutzt. Bei der Bestimmung von Aluminium in reinen Metallen und Legierungen²⁶ ergab sich als Nachweisgrenze $1,5 \cdot 10^{-11}$ g bzw. $5 \cdot 10^{-5}\%$.

Bei der Bestimmung von Zink in reinen Metallen und Legierungen^{27, 28} wurde mit einem Druck von 4 Atmosphären in der Argonkammer gearbeitet. Mit der Linie $3075,9 \text{ \AA}$ ließen sich $4 \cdot 10^{-9}$ g Zink nachweisen, mit der empfindlicheren Resonanzlinie $2138,6 \text{ \AA}$ $1 \cdot 10^{-12}$ g Zink.

Die Graphitküvette nach L'vov ist für die übliche Routineanalyse ein kompliziertes Gerät. Nachteilig ist außerdem der geringe Lichtleitwert der Küvette. Da man in einer solchen Küvette nur eine begrenzte Probenmenge verdampfen kann, ist das Absorptionssignal zeitlich veränderlich. Die Messung der maximalen Absorption muß sehr schnell erfolgen. Das gelingt um so besser, je größer der Strahlungsfluß durch die Küvette ist, je größer also auch der Lichtleitwert der Küvette ist.

Eine in der Handhabung einfachere Küvette³⁰ mit größerem Lichtleitwert zeigt Abb. 4b.

Sie besteht lediglich aus einem Graphitrohr von 5,5 cm Länge, das sich in einer Argonkammer bei Atmosphärendruck befindet. Der Innendurchmesser des Graphitrohres beträgt 8 mm, die Wandstärke 1 mm. Die Probe wird entweder als Lösung mit einer Mikropipette durch eine Bohrung ($\varnothing = 1 \text{ mm}$) in der Wand des Graphitrohres eingebracht und durch schwaches Heizen in der Küvette eingedampft oder – wenn feste Proben analysiert werden – in abgewogener Menge von der Seite her eingelegt.

Die Verdampfung der festen Probenbestandteile geschieht (anders als bei L'vov) ausschließlich durch elektrische Widerstandsheizung des Rohres. Den Heizstrom liefert ein regelbarer Transformator mit sekundär maximal 10 Volt und 400 Amp. Das Graphitrohr erreicht damit eine Temperatur von über 2600°C .

Argon strömt als Schutzgas sehr langsam durch die Kammer. Dadurch wird der Abbrand des Graphitrohres vermindert. Es wurde darauf verzichtet, die Kammer mit Quarzfenstern zu verschließen. Solche Fenster bedampfen leicht, müssen oft gereinigt werden und hindern mehr, als sie dienlich sind. Dadurch wird allerdings auf die Möglichkeit verzichtet, bei anderem als Atmosphärendruck zu messen.

Die Absorptionsküvette ist in dieser Form sehr einfach und sehr schnell zu bedienen. Um eine Probe in die Küvette zu bringen, sind nur einige Sekunden Zeit notwendig.

Tabelle 3 zeigt die Empfindlichkeit beim Nachweis verschiedener Elemente in der Graphitküvette^{29, 30}. Als Proben wurden 0,04 ml Lösung in die Küvette gegeben. Die Konzentration der Matrix betrug 1 g/100 ml Lösung.

Um 1% Absorption in der heißen Graphitküvette zu erreichen, braucht man im allgemeinen nur 1/1000 der Konzentration, die man für die Flamme benötigt, obwohl man nur 0,04 ml Lösung in die Graphitküvette gibt. Die Standardabweichung beträgt bei kleinen Extinktionen unter der Bedingung, daß gleichzeitig eine Bezugsintensität mitgemessen wird, $\sigma_E = 0,0015$. Daraus ergibt sich nach KAISER³¹ als kleinste sicher nachweisbare Extinktion $E = 3 \cdot \sigma_E = 0,0045$. Die Konzentratio-

Tabelle 3. Die Empfindlichkeit beim Nachweis einiger Elemente in der Graphitküvette. Die Proben wurden als Lösungen (0,04 ml) in die Graphitküvette gegeben

Element	Linie Å	Empfindlichkeit $\frac{dE}{dm}$ in μg^{-1}	Für 1% Absorption erforderliche Menge in g	Konzentration in $\mu\text{g/ml}$
Cd	2288,0	2200	$2 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Zn	2138,6	5500	$8 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Ag	3280,7	4900	$9 \cdot 10^{-13}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Na	5889,9	600	$7 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Mn	2794,8	560	$8 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Pb	2833,1	410	$1 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Sb	2311,5	40	$1 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Bi	3067,7	24	$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Hg	2536,6	22	$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-3}$
In	3039,4	21	$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-3}$

nen bzw. Mengen, die für 1% Absorption angegeben sind, entsprechen daher unter diesen Bedingungen etwa der Nachweisgrenze.

Laserdampfvolken als Absorptionsvolumen

Ein weiteres interessantes Absorptionsvolumen stellen Laserdampfvolken dar. Wie bei der Verdampfung in der Graphitküvette wird auch bei der Verdampfung durch Laserstrahlung vermieden, daß die Probe durch Fremdstoffe verdünnt wird. Auch bei der Verdampfung durch Laserstrahlung wird festes Probenmaterial verdampft.

Bereits die Emissionsspektralanalyse mit Laserverdampfung zeigt durch die Beobachtung der Selbstumkehr der Spektrallinien, daß die Dampfvolken zu einem großen Teil freie, nicht emittierende Atome enthalten. Durchstrahlt man die Dampfwolke mit einer getriggerten Xenon-Blitzlampe, so erscheinen die Resonanzlinien der Elemente des Probendampfes in Absorption. Solche Untersuchungen wurden von HAGENAH, LAQUA und MOSSOTTI durchgeführt^{32, 33}. Wegen der gleichzeitig auftretenden Untergrundabsorption durch den Probendampf, wodurch die Messung der Resonanzabsorption gestört wird, ist es notwendig, bei einer benachbarten Wellenlänge diese Untergrundabsorption mitzumessen und bei der Auswertung zu berücksichtigen. Für die Atomabsorptionsanalyse mit Laserverdampfung ist daher ein Mehrkanalspektrometer erforderlich.

Hohlkathoden als Primärlichtquellen

Als Primärlichtquellen verwendet man bei der Atomabsorptionsanalyse meist Lichtquellen, die das Linienspektrum eines oder auch mehrerer Elemente mit konstanter Intensität auszustrahlen vermögen. Meist sind das Hohlkathodenlampen, gelegentlich auch andere Gasentladungslampen. Hohlkathodenlampen gibt es inzwischen von mehr als 70 Elementen.

Um bei der Atomabsorptionsanalyse möglichst empfindlich messen zu können, muß man mit geringer spek-

traler Bandbreite messen; um genau messen zu können, braucht man eine konstante Lichtquelle mit großer Strahlungsdichte. Beide Forderungen gleichzeitig zu erfüllen, ist nur begrenzt möglich. Eine Hohlkathodenentladung gibt nur dann schmale Linien, wenn sie mit geringer Stromstärke betrieben wird. Geringe Stromstärke aber bedeutet: geringe Strahlungsdichte.

Die Ca-Resonanzlinie 4227,7 Å z. B. wird von einer Ca-Hohlkathodenlampe, wie sie von KAZUO YASUDA für Linienbreitenmessungen benutzt wurde³⁴, bei 90 mA Betriebsstromstärke mit einer Halbwertsbreite von 41 mÅ, bei 80 mA mit 36 mÅ, bei 60 mA mit 31 mÅ und bei 40 mA mit einer Halbwertsbreite von 27 mÅ emittiert.

Bei der praktischen Atomabsorptionsanalyse ist stets ein Kompromiß zwischen den Forderungen nach geringer Linienbreite, d. h. hoher Empfindlichkeit, und großer Strahlungsdichte notwendig. Zu diesem Problem lieferten SULLIVAN und WALSH³⁵ einen entscheidenden Beitrag. Die von ihnen entwickelte Hochintensitätslampe erfüllt weitgehend beide Forderungen: hohe Intensität bei geringer Linienbreite.

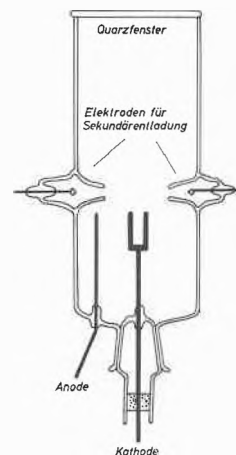


Abb. 5. Die Elektrodenanordnung in einer Hochintensitätslampe

Abb. 5 zeigt den Aufbau einer solchen Lampe. Eine Hohlkathodenentladung liefert den atomaren Dampf. Vor der Mündung der Hohlkathode wird dieser Dampf nochmals in der positiven Säule einer zusätzlichen Glimmentladung angeregt.

Eine andere wichtige Forderung, die die Primärlichtquellen bei der Atomabsorptionsanalyse betrifft, läßt sich auch heute nur in speziellen Fällen erfüllen, die Forderung nämlich, ein und dieselbe Primärlichtquelle bei der Bestimmung mehrerer Elemente verwenden zu können. Diese Forderung sieht u. U. verschieden aus, je nachdem, ob an eine Primärlichtquelle für ein Einkanal- oder für ein Mehrkanalgerät gedacht wird. Die Primärlichtquelle braucht im ersten Fall die Strahlung der Resonanzlinien mehrerer Elemente nicht unbedingt gleichzeitig auszusenden, im zweiten Fall muß sie es.

Auf andere Lichtquellen als Hohlkathoden- und Gasentladungsspektrallampen soll hier nicht eingegangen

werden. Man erreicht mit ihnen bisher keine so große Intensitätskonstanz ($\sigma = 0,1$ bis $0,2\%$) wie mit Hohlkathodenlampen.

Hohlkathodenlampen, die die Spektren mehrerer Elemente nacheinander liefern, haben JONES und WALSH entwickelt³⁶. Da in einer solchen Lampe mehrere Hohlkathodenzyylinder verschiedener Elemente nebeneinander angeordnet sind und wechselweise betrieben werden, so muß die Justierung der Lampe im Spektrometer jeweils verändert werden, wenn verschiedene Elemente nacheinander bestimmt werden.

Hohlkathodenlampen, die die Spektren mehrerer Elemente gleichzeitig und im gleichen optischen Blickfeld aussenden^{37, 38, 39, 40, 41}, werden als Primärlichtquellen bei Ein- und Mehrkanalgeräten benutzt. Es ist bekannt, daß mit Hohlkathoden, die die anzuregenden Elemente als Legierungsbestandteile enthalten, im allgemeinen keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden. Solche Hohlkathoden liefern meist nicht genügend konstante Linienintensitäten und zeigen vielfach bereits nach wenigen Betriebsstunden eine beträchtliche Verarmung der leichter zerstäubbaren Legierungsbestandteile.

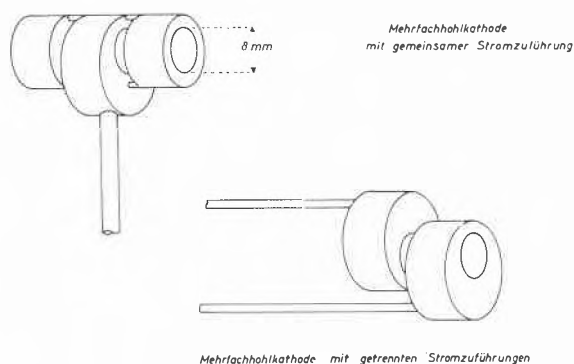


Abb. 6. Elektrodenanordnung in einer Mehrfachhohlkathodenlampe

Andere Wege wurden daher eingeschlagen, um Mehrfachhohlkathoden herzustellen. Man verwendet nicht Legierungen, sondern reine Metalle zum Aufbau der Hohlkathoden. Eine Möglichkeit besteht darin (Abb. 6), mehrere ringförmige Kathodenzyylinder aus verschiedenen reinen Metallen axial hintereinander anzuordnen^{37, 38}. Eine andere Möglichkeit haben KAZUO YASUDA und Mitarbeiter ausgenutzt³⁹. Sie pressen Späne oder Pulver der reinen Metalle zu einer Hohlkathode zusammen und festigen den Kathodenkörper durch Sintern. Beide Typen haben sich insbesondere in der Mehrkanalatomabsorptionsanalyse gut bewährt.

Kontinuumstrahler als Primärlichtquellen

Verwendet man Kontinuumstrahler als Primärlichtquellen^{4, 7, 42, 43}, so kommt man im allgemeinen mit zwei Strahlern aus, mit einer Wolframlampe für den Wellenlängenbereich $\lambda > 3800 \text{ \AA}$ und z.B. mit einer Xenon-Hochdrucklampe für den ultravioletten Spektralbereich.

Solche Primärlichtquellen sind also für die Atomabsorptionsanalyse auf viele Elemente geeignet. Die Anforderungen an das Spektrometer werden dann allerdings erheblich größer, als wenn Linienstrahler als Primärlichtquellen verwendet werden.

PARSONS *et al.*⁴⁴ haben Linienbreiten von 60 Elementen für verschiedene Flammentypen berechnet und tabelliert. Berücksichtigt man nur Doppler- und Stoßverbreiterung, so ergeben sich je nach Element Linienbreiten zwischen etwa 10 und 100 m\AA .

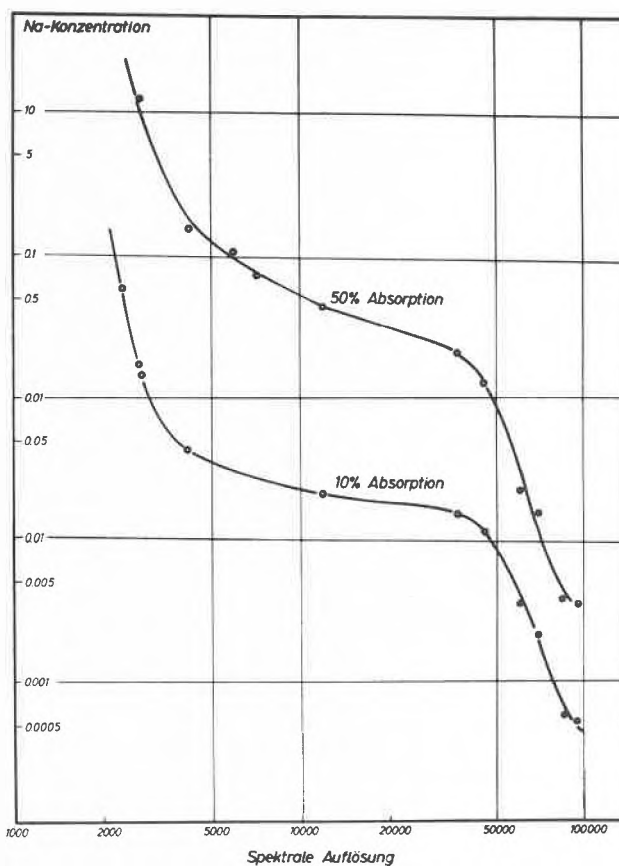


Abb. 7. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der spektralen Auflösung der Meßanordnung bei der Bestimmung von Natrium in der Graphitküvette

Um mit unverminderter Empfindlichkeit messen zu können, muß die spektrale Auflösung daher meist größer als 100 000 sein. Abb. 7 zeigt, wie z. B. die Absorption von Natrium in der Graphitküvette von der Auflösung des Spektrometers abhängt. Als Ordinate ist diejenige Konzentration (in p.p.m.) aufgetragen, die notwendig ist, um mit $0,03 \text{ ml}$ Lösung eine Absorption von 10% bzw. 50% zu erreichen. Ähnliche Kurven ergeben sich auch mit der Flamme als Absorptionsvolumen. Die Kurven sind dann nach höheren Konzentrationen hin verschoben. Mit dem verwendeten Spektrometer war jedoch nur eine maximale Auflösung von 45 000 erreichbar. Für die Meßwerte bei der Auflösung $R > 50 000$ wurde daher nicht mit einem Kontinuumstrahler, sondern mit einer

Natriumdampfampe bei vermindertem Strom eingestrahlt. Wie bei Hohlkathodenlampen vermindert sich auch bei Natriumdampfampfen die Linienbreite, wenn man die Entladung mit vermindertem Strom betreibt. Die den interferometrisch gemessenen Linienbreiten entsprechende äquivalente Auflösung wurde berechnet.

In manchen Fällen ist das Nachweisvermögen, das bei der Atomabsorptionsanalyse mit Kontinuumstrahlern als Primärlichtquelle erreicht wird, nicht oder nur wenig geringer als das Nachweisvermögen mit Hohlkathoden als Primärlichtquelle. Ein Beispiel dafür ist die Bestimmung der Seltenen Erden mit einem üblichen Atomabsorptionsgerät. In der Tabelle 1 sind die Nachweisgrenzen zu vergleichen, die mit Flammenspektrometrie in Emission⁸ und in Absorption mit Kontinuumstrahlung⁴² und Hohlkathodenstrahlung¹² als Primärlichtquelle bestimmt wurden.

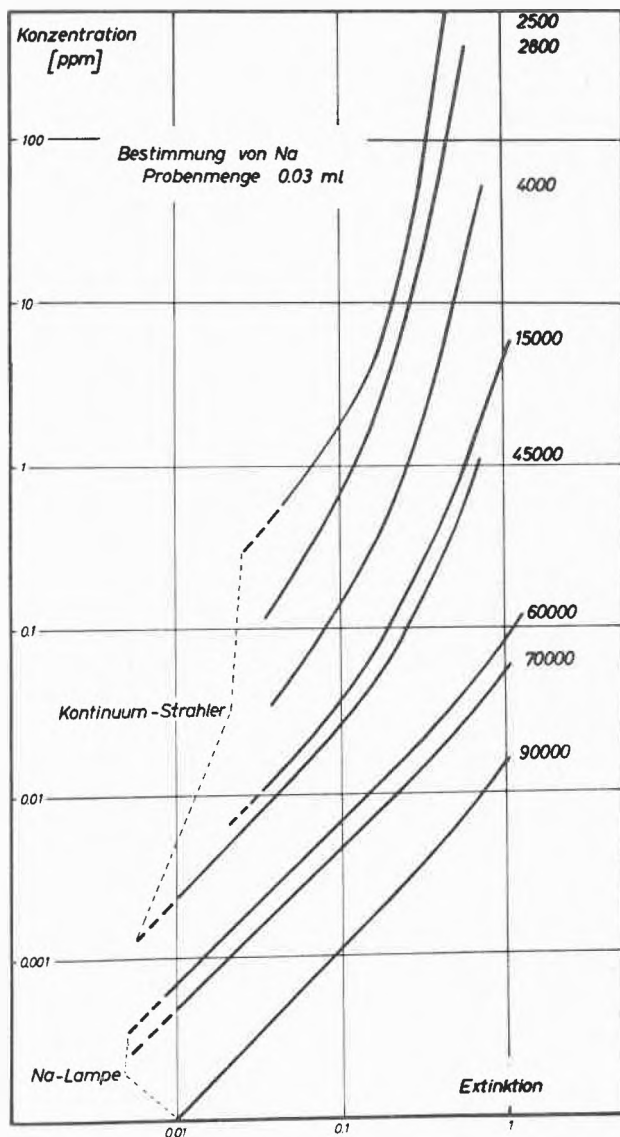


Abb. 8. Eichkurven für die Bestimmung von Natrium in der Graphitküvette. Als Parameter ist die spektrale Auflösung der Meßanordnung angegeben

Unzulängliche Auflösung hat aber nicht nur den Nachteil der geringeren Empfindlichkeit. Auch die Form der Eichkurve hängt von der Auflösung ab. Abb. 8 zeigt, daß sich die Eichkurven für Natrium mit abnehmender Auflösung immer mehr durchkrümmen. In der logarithmischen Darstellung der Abb. 8 verlaufen sie – besonders im Bereich größerer Extinktionen – nicht mehr unter 45°. Das ist ein Nachteil für die praktische Analyse. Der verwendbare Meßbereich wird eingeschränkt. Die Konzentrationsbestimmung bei großen Konzentrationen wird ungenau.

Die Atomabsorptionsanalyse mit Kontinuumstrahlern als Primärlichtquelle erfordert also größere Auflösung, als sie mit den derzeitigen handelsüblichen Atomabsorptionsgeräten zu erreichen ist. Da mit einem Kontinuumstrahler jedoch mehrere Elemente bestimmt werden können, ist er besonders für die Mehrkanalatomabsorptionsanalyse als Primärlichtquelle geeignet, nämlich für die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elemente. Darüber hinaus ist er besonders für die gleichzeitige Messung von Bezugssignalen geeignet. Die Bezugsstrahlung kann dann nämlich immer bei günstigen, den Analyselinien benachbarten Stellen im Spektrum gemessen werden, wodurch sich z. B. eine besondere Stabilisierung der Lichtquelle erübrigt.

Atomabsorptionsanalyse bei kleinen Wellenlängen

Die Atomabsorptionsanalyse bei kleinen Wellenlängen, insbesondere bei Wellenlängen $\lambda < 2000 \text{ \AA}$, erfordert eine besondere Analysetechnik. Im nahen Vakuumultraviolett liegen die empfindlichsten Resonanzlinien einer Reihe wichtiger Elemente, zwischen 1750 \AA und 2000 \AA z. B. die empfindlichsten Linien von Phosphor, Schwefel, Arsen, Selen, Jod und Quecksilber.

Auch unterhalb von 2000 \AA kann man zunächst noch ohne Vakuumspektrometer messen. Die Schwierigkeit in diesem Wellenlängenbereich beruht insbesondere darauf, daß im Absorptionsvolumen schwankende Störabsorption auftritt, daß z. B. bei Flammen als Absorptionsküvette die unruhigen Flammengase absorbieren. GIDLEY⁴⁵ hat die Absorption von Acetylen- und Leuchtgasflammen bei größeren Wellenlängen verfolgt. Mit abnehmender Wellenlänge zeigt sich schon oberhalb von 2000 \AA eine steile Flanke in der Absorption der Flammengase. Bei 2100 \AA absorbieren diese Flammen bereits etwa 35% der Strahlung. Werden Probenlösungen eingestäubt, so kann die Störabsorption auf über 90% steigen. Über ähnliche Beobachtungen berichtet WILLIS⁴⁶.

Bei Wellenlängen $\lambda < 2000 \text{ \AA}$ hat ALLAN⁴⁷ diese Störabsorption gemessen. Bei 1960 \AA absorbiert z. B. allein die Flamme, eine 10 cm lange Luft-Wasserstoff-Flamme über 50%, eine Luft-Acetylen-Flamme über 70% der Strahlung. Trotz dieser Schwierigkeiten sind auch mit Atomabsorptionsflammenspektrometrie verschiedene Elemente in diesem Wellenlängenbereich bestimmt worden; z. B. Arsen^{48, 49} und Selen⁵⁰.

Naheliegender ist, in diesem Wellenlängenbereich auf die Flamme zu verzichten und andere Absorptionsküvetten zu verwenden, in denen keine Störabsorption durch Fremdgase auftritt und in denen kein Lösungsmittel mitverdampft. SULLIVAN hat, wie WALSH^{51, 52} berichtet, Hohlkathoden als Absorptionsküvette verwendet. Er konnte in Hohlkathoden aus Kupfer 0,01 bis 0,05% Phosphor durch Messung der Atomabsorption der Phosphorlinie 1775 Å bestimmen.

Eine andere Möglichkeit ist, die Graphitküvette in diesem Wellenlängenbereich zu verwenden⁵³. Aber auch in der Graphitküvette tritt in diesem Wellenlängenbereich bei der Verdampfung der Proben erheblich Störabsorption auf. Um mit diesen Störungen fertig zu werden, ist es notwendig³⁰, bei einer benachbarten Wellenlänge ein Bezugssignal mitzumessen. Es ist also notwendig, ein Zweikanalspektrometer für die Messung der Atomabsorption zu verwenden. Damit bekommt man auch dann zuverlässige Analysenergebnisse, wenn die Resonanzabsorption nur einen Bruchteil der schwankenden Störabsorption ausmacht.

Bei der praktischen Analyse wird der Strahlungsfluß bei der Wellenlänge einer Analysenlinie und einer benachbarten Bezugslinie gemessen und elektronisch der Quotient der Meßwerte gebildet. Ein Rest der Analysenstörungen bleibt auch dann. Das liegt insbesondere daran, daß sich die Störabsorption nicht nur mit der Wellenlänge ändert, sondern bei verschiedenen Wellenlängen zudem noch einen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf zeigt. Der Mittelwert des verbleibenden Störsignals läßt sich durch Blindanalysen leicht bestimmen und bei der Eichung berücksichtigen. Die Schwankungen der nicht kompensierten Störabsorption begrenzen hingegen das Nachweisvermögen.

Nach dieser Methode läßt sich Arsen in verschiedenen Salzlösungen mit der Linie 1890,4 Å bis zu einer Menge von 0,6 ng bestimmen, mit der Linie 1972,9 Å bis zu einer Konzentration von 0,06 µg/ml⁵³. Bei der Bestimmung von Selen mit der Linie 1960,9 Å ergibt sich als Nachweisgrenze für die Konzentrationsbestimmung 0,2 µg/ml.

Schlußbemerkung

Auf dem Gebiet der Atomspektrometrie hat besonders in den letzten Jahren eine vielseitige Entwicklung eingesetzt. Die Standardmethode, die Atomabsorptionsflammspektrometrie, erlaubt heute, mehr als 70 Elemente mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Daneben sind andere, meist speziellere Verfahren entwickelt worden, die zum Teil erheblich nachweisstärker sind, die u.U. auch die Analyse fester Proben oder – wie bei der Laserverdampfung – Lokalanalysen ermöglichen. Atomabsorptionsanalyse mit Mehrkanalgeräten erlaubt auch dann zu messen, wenn schwankende Störabsorption auftritt. Durch die gleichzeitige Messung von Bezugssignalen, insbesondere durch die gleichzeitige Messung der Resonanzabsorption eines Bezugselementes,

sollte künftig manches Problem lösbar sein, für das die Atomabsorptionsanalyse heute noch als ungeeignet erscheint.

Literatur

1. A. WALSH, *Spectrochemical Analysis*, Commonwealth Sciences and Industrial Research Organization, Australian Office of Journals Patents, Trademarks, and Designs, 163,586 (23,041/53), Nov. 17, 1953.
2. J. P. SHELTON und A. WALSH, *Handbook of the Third Exhibition of the Institute of Physics*, 42 S., Melbourne 1954.
3. V. A. FASSEL, R. H. CURRY und R. N. KNISELEY, *Spectrochim. Acta* 18 (1962) 1127.
4. V. A. FASSEL und V. G. MOSSOTTI, *Anal. Chem.* 35 (1963) 252.
5. W. SLAVIN und D. C. MANNING, *Anal. Chem.* 35 (1963) 253.
6. V. A. FASSEL, R. H. CURRY, R. B. MYERS und R. N. KNISELEY, *Proceedings of the Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Washington 1962.
7. V. G. MOSSOTTI und V. A. FASSEL, *Spectrochim. Acta* 20 (1964) 1117.
8. A. P. D'SILVA, R. N. KNISELEY und V. A. FASSEL, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1287.
9. R. N. KNISELEY, A. P. D'SILVA und V. A. FASSEL, *Anal. Chem.* 35 (1963) 910.
10. M. D. AMOS und P. E. THOMAS, *Anal. Chim. Acta* 32 (1965) 139.
11. M. D. AMOS und J. B. WILLIS, *Spectrochim. Acta* 22 (1966) 1325.
12. Perkin Elmer (1966), Nachweisgrenzen zum Model 303.
13. D. C. MANNING, *Perkin Elmer Atomic-Absorption Newsletter* 4 (1966) 267.
14. B. J. RUSSEL und A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 15 (1959) 883.
15. J. A. GOLEB, *Anal. Chem.* 35 (1963) 1978.
16. J. A. GOLEB und Y. YUKOYAMA, *Anal. Chim. Acta* 30 (1964) 213.
17. J. A. GOLEB und J. K. BRODY, *Anal. Chim. Acta* 28 (1963) 457.
18. N. P. IVANOV, M. N. GUSINSKI und A. D. ESIKOV, *Ž. anal. Chim.* 20 (1965) 1133.
19. B. M. GATEHOUSE und A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 602.
20. A. WALSH in *Spectroscopy*, Herausgeber: M. J. WELLS, Publisher: The Institute of Petroleum, London 1962, S. 13–26.
21. A. WALSH, *Proceedings of the Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Washington 1963, S. 127–42.
22. A. S. KING, *Astrophys. J.* 28 (1908) 300, 56 (1922) 318; A. S. KING und R. B. KING, *Astrophys. J.* 82 (1935) 377; R. B. KING und D. C. STOCKBARGER, *Astrophys. J.* 91 (1940) 488.
23. G. L. VIDALE, Space Science Laboratory, Aerospace Operation, *General Electric T. I. S. Rep. R 60 SD 330* (1960).
24. B. V. L'VOV, *Ing. Fiz. Ž.* 2 (1959) 44.
25. B. V. L'VOV, *Spectrochim. Acta* 17 (1961) 761.
26. G. I. NIKOLAEV und V. B. ALESKOVSKY, *Ž. anal. Chim.* 18 (1963) 816.
27. G. I. NIKOLAEV, *Ž. anal. Chim.* 19 (1963) 63.
28. G. I. NIKOLAEV, *Ž. anal. Chim.* 20 (1965) 445.
29. H. MASSMANN, *XII. Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Exeter 1965, S. 275–8.
30. H. MASSMANN, 2. Internationales Symposium Reinstoffe in Wissenschaft und Technik, Dresden 1965.
31. H. KAISER und H. SPECKER, *Z. anal. Chem.* 149 (1956) 46; H. KAISER, *Z. anal. Chem.* 209 (1965) 1; H. KAISER, *Z. anal. Chem.* 216 (1966) 80.
32. W.-D. HAGENAH, K. LAQUA und V. MOSSOTTI, *XII. Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Exeter 1965, S. 282–3.
33. W.-D. HAGENAH, K. LAQUA, V. MOSSOTTI, *Anal. Chem.*, im Druck.
34. KAZU YASUDA, *Anal. Chem.* 38 (1966) 592.
35. J. V. SULLIVAN und A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 721.
36. W. G. JONES und A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 249.
37. H. MASSMANN, *Z. Instrumentenhd.* 71 (1963) 225.
38. L. R. P. BUTLER und A. STRASHEIM, *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 1207.
39. KAZU YASUDA, MAKOTO OUSAWA und HISASUKE TAKEUCHI, U.S. Pat. 3164466 (1965).
40. J. VOLLMER und W. SLAVIN, *Perkin Elmer Atomic-Absorption Newsletter* 3 (1964) 165.
41. D. C. MANNING, D. J. TRENT und J. VOLLMER, *Perkin Elmer Atomic-Absorption Newsletter* 4 (1965) 234.
42. V. A. FASSEL, V. G. MOSSOTTI, W. E. L. GROSSMAN und R. N. KNISELEY, *Spectrochim. Acta* 22 (1966) 347.
43. N. P. IVANOV und N. A. KOZYREVA, *Ž. anal. Chim.* 19 (1964) 1266.

44. M. L. PARSONS und J. D. WINEFORDNER, *Appl. Spectroscop.* 20 (1966) 223.
45. J. A. F. GIDLEY, *Limites of Detection in Spectrochemical Analysis*, S. 3-44, London 1964.
46. J. B. WILLIS, *Methods of Biochemical Analysis*, Herausgeber: D. GLICK, Vol. II, Interscience, New York 1963.
47. J. E. ALLAN, *4th Australian Spectroscopy Conference*, August 1964.
48. D. J. DAVID, *4th Australian Spectroscopy Conference*, August 1964.
49. W. SLAVIN, *Perkin-Elmer Atomic-Absorption Newsletter* 24 (Sept. 1964).
50. S. SPRAGUE, D. C. MANNING und W. SLAVIN, *Perkin Elmer Atomic-Absorption Newsletter* 20 (May 1964).
51. A. WALSH, *Spectroscopy*, Herausgeber: M. J. WELLS, published of the Institute of Petroleum, London 1962, S. 13-26.
52. A. WALSH, *Proceedings of the Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Washington 1963, S. 127-42.
53. H. MASSMANN, *Z. anal. Chem.*, im Druck.
54. P. T. GILBERT jr., *Encyclopedia of Spectroscopy*, New York 1960, Herausgeber: G. L. CLARK, S. 346-62.