

Empfindlichkeitssteigerung der atomaren Absorptionsanalyse mittels flammenloser Atomisierung*

Von H. BRANDENBERGER

Chemische Abteilung, Gerichtlich-medizinisches Institut, Universität Zürich

Summary

After a brief discussion of the basic principles of atomic absorption analysis, the disadvantages of the flame as atomizer and absorption cell are outlined. Some flameless atomization methods previously published, namely hollow cathode sputtering (WALSH), thermic atomization in a high temperature furnace (L'VOV), and sample boat technique (KAHN *et al.*) are reviewed.

In contrast, the author's approach incorporates an isolation step. The metal of interest is coated onto a wire and released as an atomic vapor in the beam of an absorption spectrometer by heating the sample wire with an electric current. This is particularly simple for the analysis of mercury in solution. The metal is sampled by spontaneous amalgamation or electrolysis on copper, and the atomic vapor released in an absorption cell. The concentration of mercury in solution is calculated from the absorption, by the vapor cloud, of a mercury resonance line.

Other metals can also be determined with the same approach, provided that they can be deposited on a sample wire and released as a mono-atomic vapor. So far, experiments have been successful with cadmium, zinc, lead, thallium, copper, silver, gold and platinum. In these cases, a platinum or tungsten sampling wire must be used. A "free sample wire" and an "enclosed sample wire" method are described. In the former, a coated platinum spiral is placed in the light beam of the spectrometer without using a cell. The absorption signal is produced mainly by the vapor within the heated spiral. In the latter, the coated sample wire (tungsten can be used) is placed in a silica cell before atomization. An argon atmosphere is recommended. Both techniques require a fast recording system, since the vapor cloud diffuses and condenses rapidly. The "free sample wire" method has the advantage of extreme simplicity. The "enclosed sample wire" technique, on the other hand, has a greater potential for control and adaptation. It might be developed, by using a heated cell, to a static vapor method.

Some sensitivities and detection limits are given (Fig. 26). Compared with flame absorption, they are improved by factors of 10^2 to 10^4 . Analyses in the parts per trillion range are feasible.

Die atomare Absorptionsanalyse wurde 1955 als Laboratoriumsverfahren konzipiert¹. 1960, in Europa erst 1963, kamen die ersten kommerziellen Analysengeräte auf den Markt. Heute ist das Verfahren bereits eine der wichtigsten, wenn nicht die führende Methode auf dem Gebiete des Nachweises von Metallen und Halbmetallen.

Die Schnelligkeit dieser Entwicklung wird wohl nur von derjenigen der gaschromatographischen Analyse übertroffen. Sie ist bedingt durch:

1. den breiten Anwendungsbereich der atomaren Absorptionsanalyse, welche gestattet, gegen siebzig Elemente auf einfache Weise nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen,
2. die hohe Spezifität und relativ geringe Störanfälligkeit des Verfahrens, die in vielen Fällen zeitraubende Vortrennungen und Isolationen erübrigen,
3. die für eine ansehnliche Zahl wichtiger Metalle sehr günstig liegenden Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen.

Grundlagen der Flammenabsorptionsanalyse

Die Grundlagen der atomaren Absorptionsanalyse sind von verschiedenen Autoren eingehend besprochen worden, wobei fast ausnahmslos auf die bahnbrechenden Arbeiten von WALSH¹ zurückgegriffen wurde. Hier sollen die wichtigsten Punkte lediglich mit Hilfe einiger Figuren und Tabellen zusammengefaßt werden.

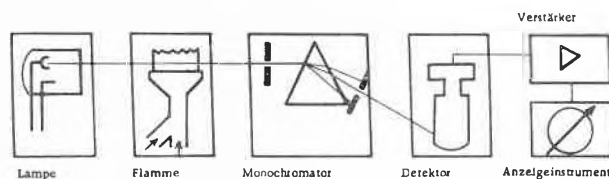


Abb. 1. Prinzipschema eines Atomabsorptions-Spektrophotometers nach WALSH

Abb. 1 zeigt das Prinzipschema der Methode: Ein die Resonanzlinien des zu erfassenden Elementes emittierender Strahler, meist eine Hohlkathodenlampe oder eine Dampfentladungslampe, sendet sein scharf ausgeblendetes Licht durch einen atomaren Dampf und einen Monochromator auf einen Detektor. Dessen Signal wird verstärkt und durch ein Galvanometer oder einen Potentiometerschreiber registriert. Wie in der molekularen Spektrophotometrie mißt man die Konzentration der zu bestimmenden Population (hier ein atomarer Dampf, dort meist eine Lösung von Molekülen oder Molekular-

* Vortrag, gehalten am 11. September vor der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker anlässlich des 2. Schweizerischen Treffens für Chemie, ILMAC 1968, in Basel.

¹ A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 7 (1955) 108-17.

ionen) an der durch sie bewirkten Lichtschwächung. Fast durchwegs, so z. B. in allen kommerziell erhältlichen Instrumenten, wird der Dampf des zu bestimmenden Elementes dem Lichtstrahl in einer Flamme dargeboten; das Analysengut wird also wie in der Flammenemissionsanalyse von einer Flamme versprüht, verdampft und elementar dissoziiert. Das ist der Grund, daß man im deutschen Sprachgebiet meist nicht von atomarer Absorptionsanalyse, sondern von Flammenabsorptionsanalyse spricht und die Parallelen zur Flammenemissionsanalyse überbetont.

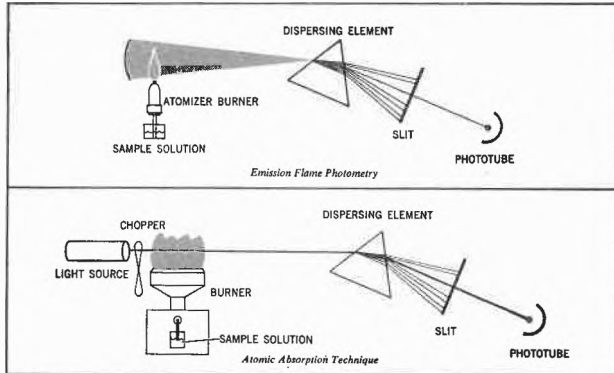


Abb. 2. Schematischer Vergleich von Flammenemission und Flammenabsorption

Abb. 2 zeigt, daß Flammenabsorption und Flammenemission prinzipiell verschiedene Verfahren sind. In der Emissionsanalyse wird das von der Flamme ausgesandte Licht gemessen. Nur die thermisch angeregten Atome lassen sich so erfassen, nicht die Atome im Grundzustand. In der Absorptionstechnik stammt das Licht von einem Strahler und wird meist moduliert, z. B. durch einen Chopper. Ein auf die Chopper-Frequenz eingestellter Wechselstromverstärker sorgt dafür, daß nur das Lampenlicht und nicht dasjenige der Flamme registriert werden kann. Die Lichtschwächung erfolgt durch die Atome im Grundzustand. Thermische Anregung ist nicht nur unnötig, sondern unerwünscht.

Aus Abb. 3 geht hervor, daß das Absorptionsverfahren ein ökonomischeres Analysenprinzip darstellt als das Emissionsverfahren. Auch in heißen Flammen bleibt nämlich die Zahl der thermisch angeregten Atome im Verhältnis zur Zahl der Atome im Grundzustand sehr klein. So gilt z. B. für die 5890-Ångström-Resonanzlinie

Resonance lines	$\frac{N_j}{N_0}$ $T = 2000^\circ\text{K}$	$T = 3000^\circ\text{K}$	$T = 4000^\circ\text{K}$	$T = 5000^\circ\text{K}$
Cs 8521 Å	4.44×10^{-4}	7.24×10^{-3}	2.98×10^{-2}	6.82×10^{-2}
Na 5890 Å	9.86×10^{-6}	5.88×10^{-4}	4.44×10^{-3}	1.51×10^{-2}
Ca 4227 Å	1.21×10^{-7}	3.69×10^{-5}	6.03×10^{-4}	3.33×10^{-3}
Zn 2139 Å	7.29×10^{-15}	5.58×10^{-10}	1.48×10^{-7}	4.32×10^{-6}

Abb. 3. Verhältnis der Atomzahl im angeregten Zustand N_j zum Grundzustand N_0 für die Hauptresonanzlinie von vier Elementen bei verschiedenen absoluten Temperaturen, nach WALSH¹

von Natrium bei 3000°K, was einer gebräuchlichen Flammentemperatur entspricht, daß auf 1700 Atome im Grundzustand nur ein einzelnes im betreffenden angeregten Zustand vorhanden ist. Für die 2139-Ångström-Resonanzlinie von Zink liegen die Verhältnisse noch viel krasser; hier treffen auf ein angeregtes Atom 1 800 000 000 Atome im Grundzustand.

AA-Nachweisgrenzen in wässriger Lösung

A) besser als 0,1 p.p.m. = 23 Elemente:

Mg, Zn, Cd, Cu (0,005)
Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr,
Ag, Au, Cr, Mn, Fe, Ni; Be

B) 0,1 p.p.m. bis 1 p.p.m. = 21 Elemente:

Ba, Mo, Co, Pt, Pd, Hg, Tl,
Sn, Pb, As, Sb, Bi; Al, V

C) 1 p.p.m. bis 30 p.p.m. = 14 Elemente:

B, Si, Ge, Zr, La, W, U

Abb. 4. Nachweisgrenzen der wichtigsten mit Flammenabsorptionsanalyse bestimmaren Elemente. Für die im Druck hervorgehobenen Elemente ist der Einsatz einer Lachgasflamme notwendig

In Abb. 4 sind die wichtigsten mit Flammenabsorptionsanalyse bestimmaren Elemente angeführt, gruppenweise geordnet nach Nachweisgrenzen. Die Tabelle enthält nicht alle heute erfassbaren Elemente, es sind deren bereits nahezu siebzig. Dazu werden einige wenige kommen, die sich der Methode bisher lediglich in Ermangelung eines Resonanzstrahlers entzogen haben. Auf die typischen Nichtmetalle hingegen, also auf die gasförmigen Elemente, dann auch Phosphor und Schwefel, läßt sich das Verfahren deshalb nicht anwenden, weil deren Absorptionslinien unter 1800 Ångström liegen. Nur ein Übergang zu Vakuumsystemen, verbunden mit Elimination der Flamme als Probekammer, könnte hier Abhilfe schaffen.

Die mit atomarer Absorptionsanalyse erreichbaren Nachweisgrenzen sind insbesondere für die Elemente Magnesium, Zink, Cadmium und Kupfer bemerkenswert, nämlich unter 0,005 p.p.m. in wässriger Lösung. Für die unterstrichenen sogenannten refraktären Elemente, die stark zur Oxidbildung neigen, werden nur mit stark reduzierend wirkenden und heißen Flammen brauchbare Resultate erzielt. Man verwendet in diesen Fällen mit Vorteil Lachgas als Sauerstofflieferant. Für

einige Elemente, wie die Alkalien, Bor oder Thallium, ist die Nachweisempfindlichkeit der Flammenabsorptionsanalyse nur etwa gleichwertig wie für die Flammenemission. Das erstaunt, denn auf Grund der vorgehend demonstrierten Verhältniszahlen der Atome im angeregten und Grundzustand würde man auch in diesen Fällen von der Absorptionsmethode mehr erwarten.

Nachteile der Atomisierung in Flammen

Das Prinzip der Atomisierung in Flammen hat seinen dominierenden Platz in der atomaren Absorptionsanalyse wohl hauptsächlich dem Umstand zuzuschreiben, daß es nicht erst entwickelt werden mußte. Es konnte mit wenig Modifikationen einfach aus der Flammenemissionsanalyse übernommen werden. Doch wurde schon frühzeitig darauf hingewiesen, daß Flammen keine idealen Behälter für atomare Dämpfe sind. Von ihren Nachteilen möchten wir hervorheben:

1. die Nichtuniformität dieser Art Absorptionskammer,
2. die durch den Flammenuntergrund bewirkte Lichtschwächung,
3. die schlechte Ausbeute des physikalischen Verdampfungsvorganges,
4. die vielen Möglichkeiten für das Auftreten chemischer Reaktionen, welche die atomare Ausbeute drastisch erniedrigen können,
5. die Tatsache, daß das Analysengut der Flamme über eine bestimmte Zeitdauer kontinuierlich dargeboten werden muß und verbraucht wird, was die absolute Empfindlichkeit des Verfahrens gewaltig verschlechtert,
6. die Tatsache, daß das Analysengut durch die Flammengase enorm verdünnt wird,
7. die Abwesenheit einer bekannten Beziehung zwischen Konzentration eines Elementes in Lösung und Konzentration seiner freien Atome in der Dampfphase.

Flammenlose Atomisierungsprinzipien sind deshalb von mehreren Autoren vorgeschlagen und zum Teil auch getestet worden. Hier soll nur auf diejenigen eingegangen werden, für die analytische Resultate vorliegen.

Atomisierung mittels Hohlkathoden-«Sputtering»

Abb. 5 veranschaulicht ein von WALSH und Mitarbeitern² schon 1960 beschriebenes Verfahren. Es ist insbesondere für die Untersuchung von Metallen gedacht. Diese werden hohlzylindrisch geformt und als Kathode in eine aufklappbare Hohlkathodenlampe eingesetzt. Die Bildmitte zeigt diese rohrförmige Lampe mit den beiden Quarzfenstern für den Durchtritt von Resonanzlicht des zu erfassenden Elementes. Bringt man die Analysengut-Hohlkathode zum Glühen, so entsteht im Zy-

² B. J. RUSSELL und A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 10 (1959) 883-5; B. M. GATEHOUSE und A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 602-4.

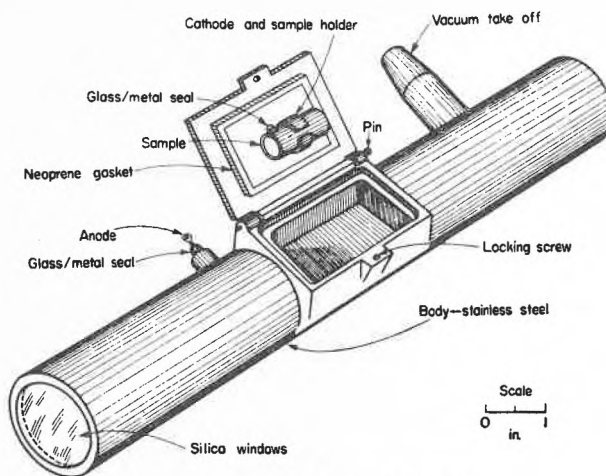
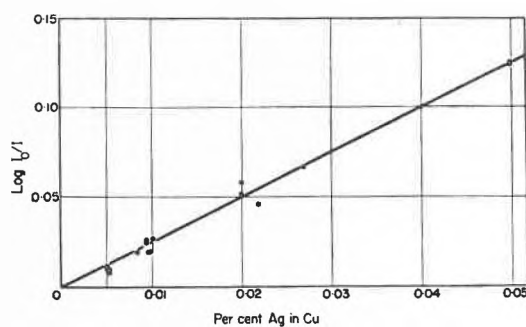


Diagram of sputtering chamber



Calibration curve for the determination of silver in copper

Abb. 5. Flammenlose Atomisierung mittels Hohlkathoden-«Sputtering», nach RUSSELL und WALSH². Zeichnung = rohrförmiges Hohlkathodenaggregat mit Quarzfenstern, Hohlkathodenhalterung ausklappbar zum Einsetzen der zylindrisch geformten Metallproben. Darunter Kalibrationskurve für die Bestimmung von Silberspuren in Kupfer

linderinneren durch das sogenannte «Sputtering» ein atomarer Dampf, der das durchgestrahlte Licht schwächen kann. Die Kurve im unteren Bildteil zeigt, daß die Extinktion linear ansteigt mit dem Gehalt des zu bestimmenden Elementes im Kathodenmaterial.

Neben Silber in Kupfer haben WALSH und Mitarbeiter mit ihrem System auch Aluminium in Zink sowie Silicium in Aluminium und Stahl bestimmt. Da in inerte Atmosphäre gearbeitet wird, können sich refraktäre Elemente der analytischen Erfassung nicht durch Oxidbildung entziehen. Metalle lassen sich direkt analysieren, doch muß berücksichtigt werden, daß nur ihre Oberfläche der Verdampfung ausgesetzt ist und daß darum nur mit homogenen Proben korrekte Resultate erreicht werden können.

Abb. 6 zeigt die Resultate einer Meßreihe von GOLEB und BRODY³. Diese haben 1963 die Atomisierung mittels «Sputtering» für die Analyse von Flüssigkeiten eingesetzt. 0,1 ml Salzlösung wurde auf einer Kathodenoberfläche eingedampft und in der Kathodenlampe zum Verdampfen gebracht. Die Autoren berechneten für die Elemente Magnesium, Calcium, Beryllium und Silicium

³ J. A. GOLEB und J. K. BRODY, *Anal. Chim. Acta* 28 (1963) 457-66.

Element	Lower limit	Wavelength of line used (Å)	Compound used in absorption tube
Magnesium	Appr. 1 µg	2852.1	Magnesium chloride
Calcium	Appr. 1 µg	4226.7	Calcium chloride
Beryllium	Appr. 1 µg	2348.6	Beryllium chloride
Silicon	Appr. 1 µg	2881.6	Sodium metasilicate

Abb. 6. Absolute Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Metallen aus Lösung durch Atomisierung mittels Hohlkathoden-«Sputtering», nach GOLEB und BRODY³

untere absolute Nachweisgrenzen von 1 µg, was, in Anbetracht des Aufwandes, nicht allzu eindrucklich ist.

Flammenlose thermische Atomisierung

Die flammenlose thermische Atomisierung wurde insbesondere von L'vov⁴ bearbeitet. Abb. 7 zeigt seinen Hochtemperaturofen, ein innen mit einer Tantalfolie ausgekleidetes Graphitrohr, durch das der analysierende Lichtstrahl tritt. L'vov erhielt die besten Resultate mit 100 mm langen Rohren von 3 mm innerem Durchmesser, die er auf 2200°C aufheizte. Er gibt das Analysengut auf eine Kohlelektrode und dampft eventuell vorhandenes Lösungsmittel ab. Unmittelbar beim Einführen in das Rohr erfolgt Atomisierung durch einen Lichtbogen. Die plötzlich entstehende Atomwolke schwächt das durchtretende Resonanzlicht und diffundiert weg. Das Absorptionssignal steigt deshalb plötzlich steil an, um dann langsamer abzufallen. Nur eine Registrierung über die Zeit gestattet, die maximale Absorption zu messen. Arbeit in Argonatmosphäre verlangsamt die Diffusion und erleichtert die Meßtechnik, verhindert zudem die Bildung refraktärer Oxide.

Das Verfahren wurde von MASSMANN⁵ übernommen und modifiziert. Auch er verwendet einen offenen Graphitrohrofen mit Argonspülung, verdampft das Analysengut jedoch lediglich durch die elektrische Widerstandsheizung, die das Rohr in wenigen Sekunden auf

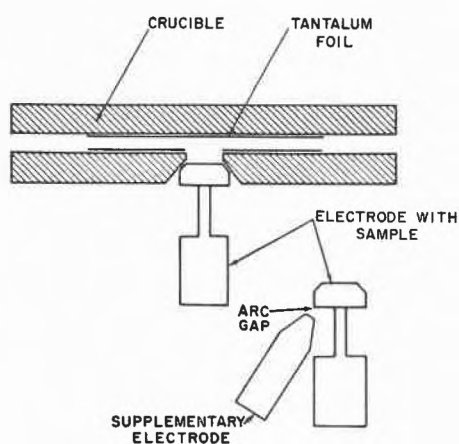


Abb. 7. Hochtemperatur-Graphitofen für die flammenlose thermische Atomisierung, nach L'vov⁴

⁴ B.V. L'vov, *Spectrochim. Acta* 17 (1961) 761-70.

⁵ H. MASSMANN, *Spectrochim. Acta* 23 B (1968) 215-26.

2600°C bringt. Um die durch die Matrix bedingte Untergrundabsorption zu eliminieren, empfiehlt MASSMANN hauptsächlich für niedrige Wellenlängen die gleichzeitige Messung und Subtraktion des Signals an einer benachbarten Wellenlänge ohne Resonanzabsorption. Dazu benötigt man natürlich ein Spektrophotometer mit zwei photoelektrischen Kanälen.

	Nachweisempfindlichkeiten nach L'vov	Nachweisgrenzen nach MASSMANN
Mn	$2 \cdot 10^{-10}$ (4030)	$8 \cdot 10^{-12}$ (2795)
Pb	$1 \cdot 10^{-8}$ (4057)	$1 \cdot 10^{-11}$ (2833)
Tl	$5 \cdot 10^{-10}$ (5350)	$4 \cdot 10^{-11}$ (2768)
Li	$5 \cdot 10^{-11}$ (6707)	
Sr	$2 \cdot 10^{-11}$ (4607)	
Ba	$1 \cdot 10^{-10}$ (5535)	
Mg		$5 \cdot 10^{-13}$ (2852)
Zn		$8 \cdot 10^{-13}$ (2139)
Ag		$8 \cdot 10^{-13}$ (3281)

Abb. 8. Nachweisempfindlichkeiten bzw. Nachweisgrenzen bei der flammenlosen thermischen Atomisierung, in g (absolut) nach L'vov⁴ und MASSMANN⁵

In Abb. 8 sind einige von L'vov 1961 und von MASSMANN 1968 publizierte Zahlen über Empfindlichkeit bzw. Nachweisgrenzen des Verfahrens reproduziert. Es handelt sich um ganz erstaunlich niedrige Werte. Die Diskrepanz zwischen den beiden Autoren rührt wohl hauptsächlich davon her, daß der erstere aus apparativen Gründen nicht die intensivsten Resonanzlinien benutzen konnte. Waren ihm diese zugänglich, wie beim Lithium, Strontium und Barium, so lassen sich seine Werte ebenfalls sehen. Die besten Nachweisgrenzen gibt MASSMANN für die Elemente Magnesium, Zink und Silber an, nämlich rund 1 Picogramm.

Gemessen an solchen Zahlen ist es erstaunlich, daß sich flammenlose thermische Verdampfungsverfahren noch nicht in der atomaren Absorptionsanalyse eingebürgert haben. Vielleicht ist das durch folgende Nachteile dieser Systeme bedingt:

1. Größere Lösungsvolumen lassen sich nicht analysieren. MASSMANN verwendet z. B. nur 5 bis 200 µl.
2. Das Absorptionssignal ist abhängig von der Matrix des Analysengutes, die nicht mehr als wenige µg betragen soll. 50 µg Kochsalz z. B. täuschen durch «Scattering» bereits ein Absorptionssignal von 0,2 vor.

- Punkt 1 und 2, in Kombination, ermöglichen eine Anwendung der Methode auf die Spurenanalyse verdünnter komplexer Systeme, wie es biologische Flüssigkeiten sind.
- Die apparativen Aufwendungen sind beträchtlich und die experimentellen Bedingungen nicht leicht unter Kontrolle zu halten.

«Sampling boat»-Technik

Auf der Suche nach einem ganz einfachen Verdampfungssystem haben KAHN und Mitarbeiter 1968⁶ die sogenannte «Sampling boat»-Technik entwickelt. Die Analysenlösung, maximal 1 ml, wird in ein Tantal-Schiffchen pipettiert. Dieses wird gegen die Laminarflamme eines gewöhnlichen Flammenabsorptions-Spektrophotometers zubewegt, wobei das Lösungsmittel verdampft. Ist das Analysengut eingetrocknet, so wird das Boot direkt in die Flamme geschoben. Rasche und praktisch verlustfreie Atomisierung erfolgt und wird mit einem schnellen elektronischen System zeitlich registriert.

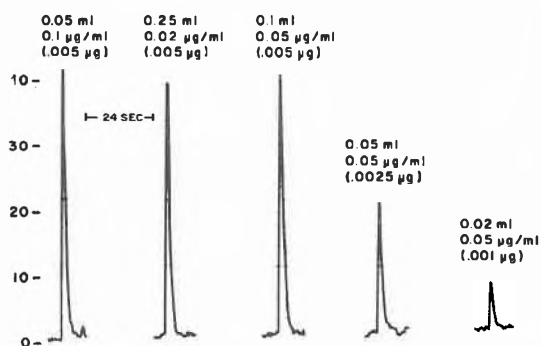


Abb. 9. Silberbestimmungen mit der «Sampling boat»-Technik nach KAHN *et al.*⁶. $\lambda = 3282 \text{ \AA}$, dreifache Ordinatenvergrößerung

Abb. 9 zeigt eine Meßreihe mit Silberlösungen. Ein Signal erstreckt sich über etwa 4 Sekunden. Die drei Meßwerte links zeigen, daß ihre Höhe abhängt von der Absolutmenge des vorgelegten Silbers, nicht von dessen Konzentration in der ursprünglichen Lösung wie bei der Flammenabsorption. Die drei Meßwerte rechts demonstrieren, daß die Höhe der Signale proportional ist zum Silbergehalt der Probe.

Abb. 10 gibt eine Übersicht über die Elemente, die KAHN und Mitarbeiter mit ihrer «Sampling boat»-Technik bisher analytisch bestimmt haben. Die erhaltenen Nachweisgrenzen werden verglichen mit denjenigen der Flammenabsorptionsanalyse. Sie liegen zwischen 5- und 65 mal tiefer. Das Verfahren ist noch neu und wenig erprobt. Als Schwierigkeiten wurden beschrieben:

- allzu schnelle Verdampfung sowie Hintergrundabsorptionseffekte bei der Bestimmung von Quecksilber,
- Störungen durch Hintergrundabsorption und Lichtstreuung bei der Analyse von Urin.

Element	Boat	Nebulizer	Improvement
Arsenic	0.02	0.1	5 ×
Bismuth	0.003	0.05	16 ×
Cadmium	0.0001	0.002	20 ×
Lead	0.001	0.03	30 ×
Mercury	0.02	0.5	25 ×
Selenium	0.01	0.1	10 ×
Silver	0.0001	0.005	50 ×
Tellurium	0.01	0.3	30 ×
Thallium	0.001	0.025	25 ×
Zinc	0.00003	0.002	65 ×

Abb. 10. Nachweisgrenzen der «Sampling boat»-Technik in $\mu\text{g/ml}$, nach KAHN *et al.*⁶. Vergleich mit Versprühung in Flamme (*nebulizer*)

Eigene Entwicklungen

a) Bestimmung von Quecksilber

Wir selber sind auf der Suche nach einem flammenlosen Atomisierungsprinzip einen anderen Weg gegangen. Da wir hauptsächlich an der Analyse biologischer Proben interessiert sind, haben wir zum vornherein den Einsatz eines Isolier- bzw. Anreicherungsverfahrens in unsere Untersuchungen einbezogen. Ursprünglich waren diese lediglich auf die Spurenanalyse des Quecksilbers ausgerichtet, da uns dieses Element bei der Analyse biologischer Proben am meisten Schwierigkeiten bereitet.

Zwei Verfahren wurden entwickelt, ein dynamisches und ein statisches⁷. In beiden isolieren wir das in saurer Lösung vorliegende Quecksilber erst durch Amalgamierung an einer Kupferdrahtspirale und setzen es dann im Strahlengang eines Absorptionsspektrometers durch Ohmsche Erwärmung frei.

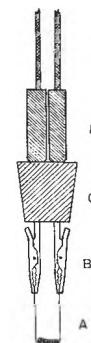


Abb. 11. Drahtspirale mit Halterung für die Amalgamierung von Quecksilber auf Kupfer sowie für die elektrolytische Abscheidung anderer Elemente. A = Drahtspirale (Kupfer, Platin, Wolfram), B = Krokodilklemmen, C = Stopfen, D = Bananenstecker

Abb. 11 zeigt die Drahtspirale mit Halterung, die wir verwenden. Die Amalgamierung kann spontan erfolgen oder elektrolytisch gefördert werden. Für die spontane Abscheidung von 100 bis 150 Nanogramm Quecksilber aus 5 oder 10 ml Lösung sind bei guter Rüh-

⁶ H. L. KAHN *et al.*, *Atomic Absorption Newsletter* 7 (1968) 35–9.

⁷ H. BRANDENBERGER und H. BADER, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1409–15.

rung 2 bis 3 Stunden notwendig. Eine Gleichspannung von 3 Volt verkürzt den Vorgang auf 15 Minuten. Die beladene Kupferspirale wird in eine Absorptionskammer eingesetzt, die sich im Lichtweg des Spektrophotometers befindet.

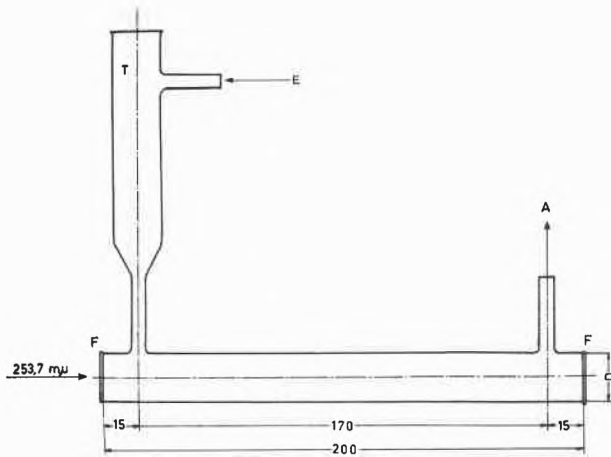


Abb. 12. Absorptionsrohr für die Bestimmung von Quecksilber nach dem dynamischen Verfahren. F = Quarzfenster mit Durchmesser D , T = Trichter zum Einführen der Probedrahtspirale, E = Gaszufuhrrohr, A = Gasabsaugrohr

Abb. 12 illustriert die Absorptionszelle, die wir in unserem ersten, dynamischen Verfahren^{8,9} benutzten: ein Glasrohr mit zwei Quarzfenstern, ein trichterförmiger Ansatz zur Aufnahme der Spirale sowie Ansatzstutzen für den Ein- und Austritt eines Gasstromes. Durch Anlegen einer Spannungsdifferenz an den beiden Drahtenden wird die Kupferspirale zum Glühen gebracht und dabei das Quecksilber fast momentan atomar verdampft. Ein geregelter konstanter Gasstrom zieht die Dampf- wolke durch das Absorptionsrohr, während die Schwächung der 2537-Ångström-Quecksilberlinie zeitlich registriert wird. Abb. 13 zeigt vier solche Signale. Es handelt sich um je zwei Doppelbestimmungen von 130 ng Quecksilber bei verschiedenem Durchmesser des Absorptionsrohres, logarithmisch registriert. Die Abszisse repräsentiert die Zeitachse mit Vorschub nach links, die Ordinate die Extinktionsskala. Der spezifische Ausschlag sinkt mit dem Quadrat des Rohrdurchmessers. Verwendet man aber zu enge Rohre, so schwächt man die Lichtintensität des Strahlers. Auch die optimale Einstellung des Gasstromes wird dann schwieriger.

Abb. 14 ist eine Kalibrationskurve für Quecksilbermengen bis 150 Nanogramm. Es handelt sich wiederum um direkt logarithmisch aufgezeichnete Extinktionswerte, die proportional dem Quecksilbergehalt der analysierten Lösung sind. Für geringere Quecksilbermengen greifen wir zu einer zehnfachen Dehnung der Extink-

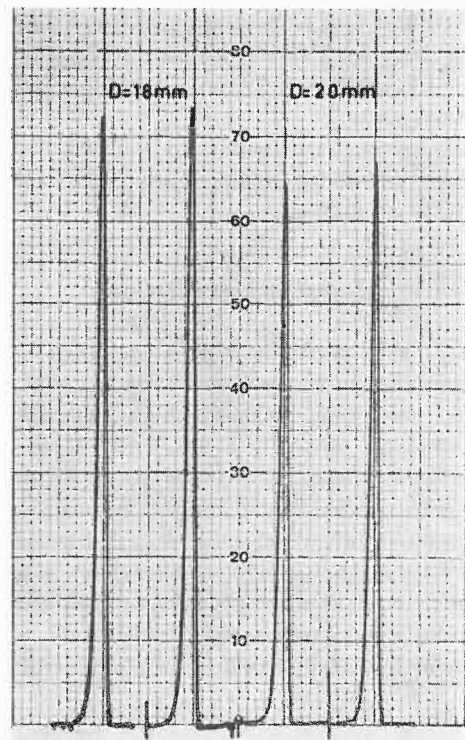


Abb. 13. Doppelbestimmungen von je 130 ng Quecksilber bei verschiedenem Durchmesser D des Absorptionsrohres. $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, Extinktion logarithmisch registriert ohne Ordinatenvergrößerung, Zeitachse mit Vorschub nach links, Signaldauer etwa 15 sec

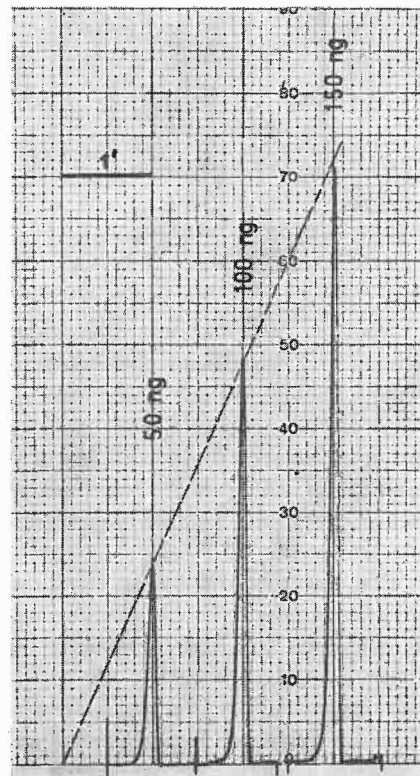


Abb. 14. Kalibrationskurve für die Bestimmung von Quecksilber aus wässriger Lösung nach dem dynamischen Verfahren. $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, Extinktionswerte direkt logarithmisch registriert, Vorschub nach links

⁸ H. BRANDENBERGER, *Ann. Biol. Clin.* 25 (1967) 1053-62.

⁹ H. BRANDENBERGER und H. BADER, *Atomic Absorption Newsletter* 6 (1967) 101-3.

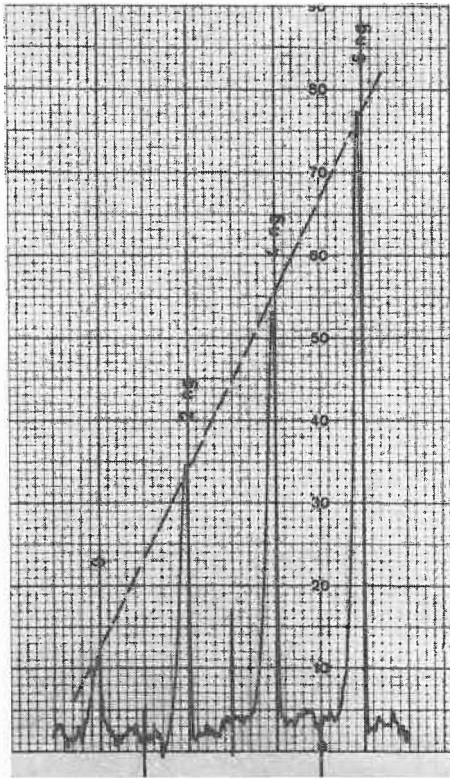


Abb. 15. Kalibrationskurve für die Bestimmung von Spuren-Quecksilber-Gehalten nach dem dynamischen Verfahren. $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, mit zehnfacher Ordinatenvergrößerung linear registriert, Vorschub nach links

tionsskala, wie in Abb. 15 dargestellt. Die Registrierung erfolgt dann linear, und 0,2 ng Quecksilber können noch erfaßt werden.

Eine etwas einfachere Messung des Quecksilberdampfes ist das statische Verfahren^{10,11}, das wir etwas später beschrieben haben. Es kann auch ohne Registriermöglichkeit benutzt werden. Abb. 16 zeigt die geschlossene Absorptionszelle, die wir hierzu verwenden, mit kurzem Mittelstutzen zum Einsetzen der beladenen Spirale und Absaugrohr mit Hahn. Der atomare Dampf wird in gleicher Weise erzeugt wie im dynamischen Verfahren,

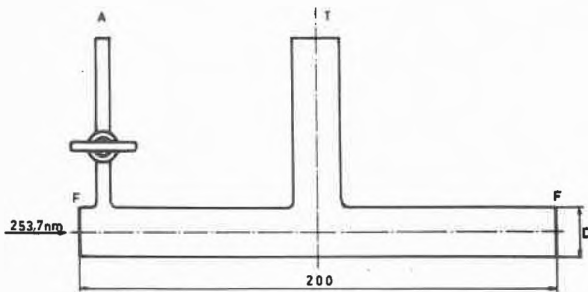


Abb. 16. Absorptionsrohr für die Bestimmung von Quecksilber nach dem statischen Verfahren. F = Quarzfenster mit Durchmesser D, T = Trichter zum Einführen der Probedrahtspirale, A = Absaugrohr

¹⁰ H. BRANDENBERGER und H. BADER, *Atomic Absorption Newsletter* 7 (1968) 53-4.

¹¹ H. BRANDENBERGER und H. BADER, *Chimia* 21 (1967) 597-8.

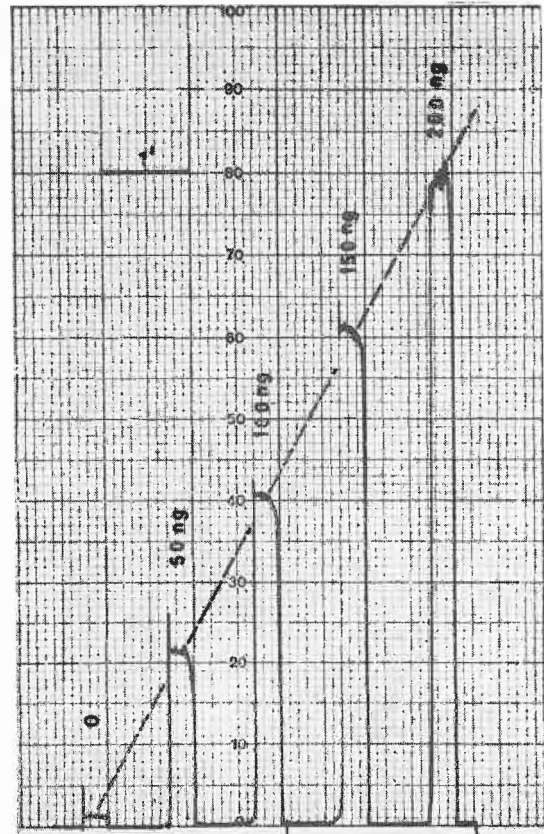


Abb. 17. Kalibrationskurve für die Bestimmung von Quecksilber aus wässriger Lösung nach dem statischen Verfahren. $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, Extinktionswerte direkt logarithmisch registriert, Zeitachse mit Vorschub nach links

aber im Rohr festgehalten, bis seine Konzentration ermittelt worden ist. Dann erst saugt man ihn ab, um eine Kontamination des Gefäßes zu verhindern. Abb. 17 ist eine mit diesem Verfahren ermittelte Kalibrationskurve für Quecksilbermengen bis 200 ng. Man kann hier auch lediglich die Galvanometerauslässe ablesen oder mit einem Digitalanzeigergerät arbeiten.

Die spezifischen Ausschläge von dynamischem und statischem Verfahren halten sich die Waage. Abb. 18 faßt den quantitativen Arbeitsbereich zusammen: 2 ng Quecksilber lassen sich noch mit 3% Fehler, 0,2 ng mit 10% Fehler bestimmen. Der Linearitätsbereich erstreckt sich über drei Zehnerpotenzen. Die Empfindlichkeit des Verfahrens ist 10000 mal besser als mit Flammenabsorptionsanalyse.

Die hohe Empfindlichkeit und Einfachheit unseres Verfahrens eröffnen neue Möglichkeiten für die medi-

Skalenvergrößerung	ng Hg für 1% Vollauschlag	Meßbereich in ng Hg	Nachweisgrenze in ng Hg	Reproduzierbarkeit %
ohne	2	2-200	2	± 3
10fach	0,1	0,2-10	0,2	± 10

Abb. 18. Empfindlichkeit, Meßbereich, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der Quecksilberbestimmung ab Probedraht

zinisch-chemische Diagnostik. Seit über einem Jahr setzen wir die Methode erfolgreich ein für die Bestimmung des Quecksilbergehaltes menschlicher Urinproben. Die Amalgamierung kann direkt aus dem Urin erfolgen. Damit wird nicht nur der zeitraubende Aufschluß umgangen, sondern auch die damit oft verbundenen Quecksilberverluste sowie die Gefahr einer Kontaminierung. Normale Urin-Quecksilbergehalte betragen höchstens wenige Nanogramm pro ml. Ab 10 ng pro ml spricht man bereits von einer Intoxikation. Wie leicht kann aber eine solch kleine Quecksilbermenge bei einem Aufschluß eingeschleppt oder verloren werden? Bei der Quecksilberbestimmung in anderen biologischen Materialien, wie Blut oder Organen, ist es deshalb nur noch der Aufschluß des Materials, der uns Sorge bereitet, nicht mehr die Abtrennung und analytische Erfassung des Metalles.

b) Ausdehnung auf weitere Elemente

Nach den guten Erfahrungen mit der flammenlosen atomaren Absorptionsanalyse von Quecksilber haben wir versucht, unser Verfahren auch auf andere Elemente auszudehnen. Es hat sich gezeigt, daß das mit Metallen möglich ist, die sich kathodisch oder anodisch abscheiden lassen und die bei der Ohmschen Erhitzung monoatomar verdampfen, nicht aber mit Elementen, die polyatomare Dämpfe liefern¹¹.

Das letztere konnten wir demonstrieren am Beispiel von Arsen und Antimon. Beide lassen sich spontan oder

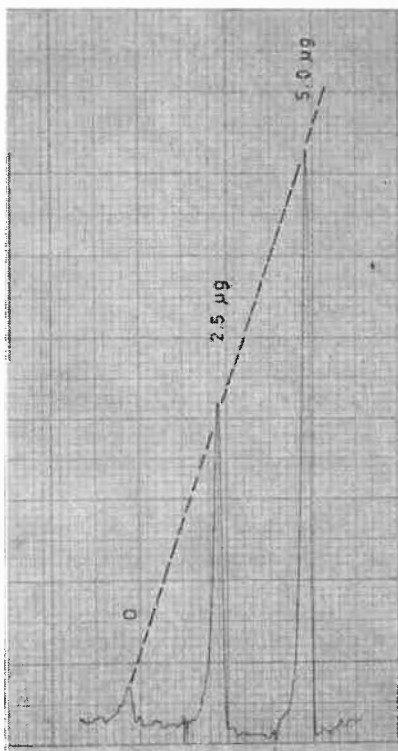


Abb. 19. Versuch zum Nachweis von Arsen durch Abscheidung auf Kupferspirale und Ohmsche Atomisierung, $\lambda = 1937 \text{ \AA}$, dynamisches Meßverfahren, Registrierung linear mit dreifacher Ordinatenvergrößerung, Vorschub nach links

elektrolytisch auf Kupfer abscheiden. Auch werden beim Erhitzen der beladenen Spiralen Dampf Wolken frei, die das eingestrahelte Licht einer Arsen- bzw. Antimon-Hohlkathodenlampe schwächen. Abb. 19 zeigt das am Beispiel einer Arsenanalyse bei 1937 \AA 2,5 und $5 \mu\text{g}$ Arsen wurden in Lösung vorgelegt und konnten so erfaßt werden, daß man annehmen sollte, die Methode eigne sich für die Bestimmung dieses Elementes. Die Signale sind gut 20 mal so hoch wie bei der Analyse entsprechender Arsenmengen mit Flammenabsorption. Ähnlich verhält sich Antimon.

Wir haben jedoch feststellen müssen, daß die Signale für diese beiden Elemente nicht auf einer spezifischen Absorption ihrer Resonanzlinien beruhen, sondern zum großen Teil auf einer unspezifischen Lichtschwächung, verursacht durch Absorption eines breiten Spektralbereiches durch die wahrscheinlich vieratomigen Moleküle und/oder auf «Light scattering» durch die bei der Kondensation entstehende Staubwolke. Eine Bestimmung von Arsen und Antimon mit Hilfe unseres dynamischen Vorgehens ist daher wohl möglich, aber unspezifisch. Die Spezifität der Methode müßte durch entsprechende Vortrennungen erst gesichert werden.

Metalle hingegen, die monoatomar verdampfen, lassen sich mit unserer flammenlosen Atomabsorptionsmethode spezifisch und sehr empfindlich erfassen. Wir haben das bisher zeigen können für die Elemente Cadmium, Zink, Blei, Thallium, Kupfer, Silber, Gold und Platin. Reproduzierbare quantitative Resultate liegen allerdings erst für vier dieser acht Metalle vor, was jedoch mehr eine Frage der Zeit und der apparativen Gegebenheiten ist als ein prinzipielles Problem. Eine größere Zahl weiterer Elemente wurde überhaupt noch nicht getestet.

Die elektrolytische Abscheidung kann sowohl kathodisch als auch anodisch erfolgen. Anodische Abscheidung eignet sich besonders für Blei. Da für die Verdampfung durchwegs höhere Temperaturen notwendig sind als beim Quecksilber, muß die Kupferspirale einem Platin- oder Wolframdraht Platz machen. Beim Atomisieren kann diese Spirale nicht mehr außerhalb des Strahlenganges liegen. Sie muß vielmehr direkt in diesen eingeführt werden. Der atomare Dampf bildet sich beim Erhitzen fast augenblicklich und diffundiert auch rasch aus dem Lichtweg heraus oder kondensiert. Die Signale müssen daher mit einem möglichst schnellen Anzeigesystem zeitlich registriert werden. Unser Atomabsorptions-Spektrophotometer, ein Perkin-Elmer-Gerät 303, gestattet, mit einer Zeitkonstante von 0,2 Sekunden zu arbeiten. Die Registrierung erfolgt mit einem Schreiber, der 0,3 Sekunden für den Vollausschlag benötigt. Ein noch schnelleres Anzeigesystem wäre jedoch erwünscht und soll auch noch getestet werden.

Abb. 20 zeigt eine Reihe von Kupferbestimmungen mit dem 0,3-Sekunden-Anzeigesystem. Die Abszisse ist Zeitachse mit Vorschub nach rechts. Die Absorptionssignale sind ohne Ordinatenvergrößerung linear aufgetragen, müssen also noch logarithmiert werden. Die Nachweisempfind-

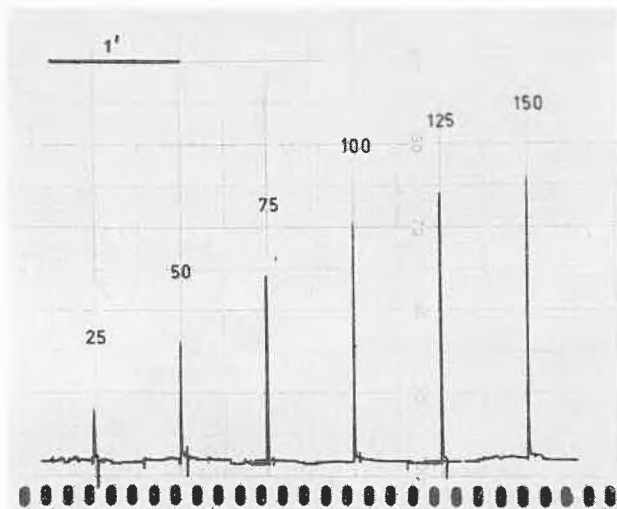


Abb. 20. Kupferbestimmungen aus wässriger Lösung. Zahlen = ng Cu. Wolframprobedraht. Atomisierung in Quarzzelle bei 0,1 mm Hg. Registrierung der Absorption bei 3247 Å mit 0,3 sec. Anzeigesystem linear und ohne Ordinatenvergrößerung, Zeitachse mit Vorschub nach rechts

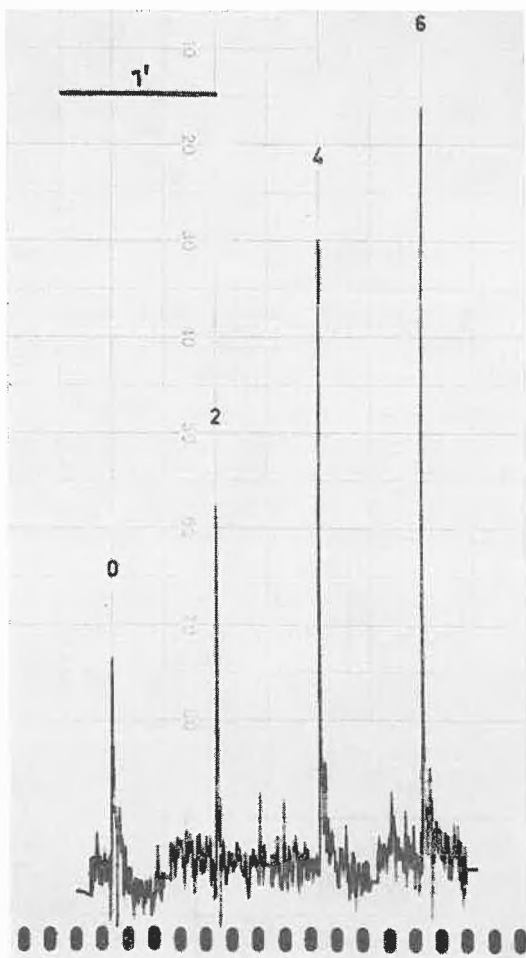


Abb. 21. Kupferbestimmungen aus wässriger Lösung. Zahlen = ng Cu. Wolframprobedraht. Atomisierung in Quarzzelle bei 0,1 mm Hg. Registrierung der Absorption bei 3247 Å mit 0,3 sec. Anzeigesystem linear mit zehnfacher Ordinatenvergrößerung, Vorschub nach rechts. Man beachte den hohen Blindwert und die Tatsache, daß das höchste Signal nicht mehr voll ausgeschrieben werden konnte

lichkeit dieses Systems liegt bei 3 ng. Die Stabilität der Grundlinie erlaubt jedoch eine beträchtliche Dehnung der Absorptionsskala. Abb. 21 zeigt eine Aufnahme mit zehnfacher Ordinatenvergrößerung. Ihr kommt eine Nachweisempfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-10}$ g zu. Signalhöhe und Konzentration stehen bei diesen Bedingungen in linearer Beziehung. Bei hohen Signalen ist das allerdings nicht ganz erfüllt, weil unser Anzeigesystem zu langsam arbeitet.

Eine Verzögerung der Kondensation könnte die Forderung nach einem Verstärker- und Anzeigesystem mit kleinerer Zeitkonstante überflüssig machen. Vakuum allein führt nicht zum Ziel. Im Gegenteil, infolge Erhöhung der freien Weglänge wird die Diffusion erleichtert. Neuerdings arbeiten wir in Argonatmosphäre. Dadurch läßt sich die Diffusion der freigesetzten Metallatome von der heißen Drahtspirale weg in den kälteren Teil des Absorptionsrohres verzögern; die Kondensation erfolgt langsamer. Dieser Wechsel von 0,1 mm Restluftdruck zu 760 mm Argon hat gegenüber den gezeigten Kupferbestimmungen eine Empfindlichkeitssteigerung von rund einer Zehnerpotenz mit sich gebracht. Durch Verwendung heißer Absorptionszellen sollte es möglich werden, bedeutend langsamer abklingende oder sogar stehende Signale zu erzeugen. Das ist, neben dem Einsatz schneller registrierender Systeme (Lichtpunktschreiber, integrierende Voltmeter), ein zweiter Entwicklungsweg, den wir gegenwärtig beschreiten.

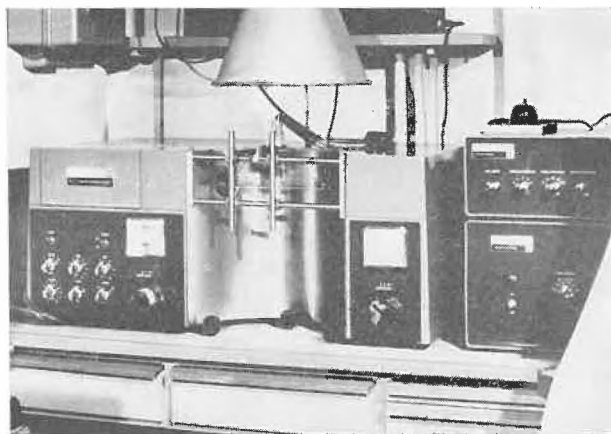


Abb. 22. Atomabsorptions-Spektrophotometer ohne Brenner, mit Absorptionsrohr im Strahlengang. Die Halterung des Rohres erfolgt über die Schienen der herausgenommenen Schutzscheibe des Instrumentes

Abb. 22 zeigt unser Atomabsorptionsgerät mit dem Absorptionsrohr anstelle des Brenners. Es handelt sich hier um das Rohr, welches sich für Quecksilberbestimmungen eignet. Für die übrigen Elemente verwenden wir kleinere Zellen. Abb. 23 zeigt eine Nahaufnahme. Auch diese kürzere Absorptionskammer ist sicherlich noch nicht optimal geformt und wird verbessert werden können. Die Probespirale, der «Sample wire», ist aus Wolfram oder Platin. Ersteres verwenden wir für die

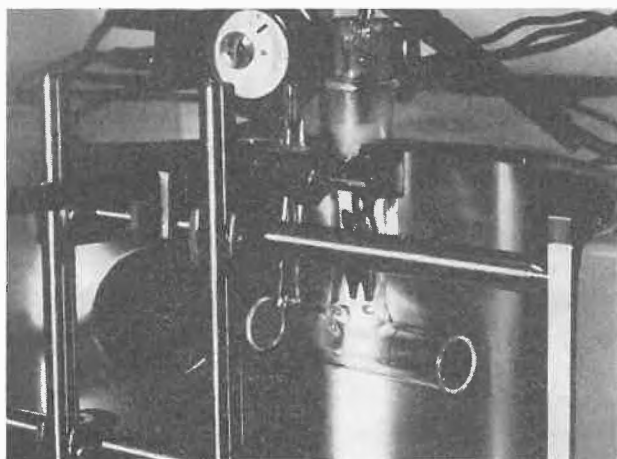


Abb. 23. Nahaufnahme eines Absorptionsrohres mit Probedrahtspirale im Strahlengang des Spektrophotometers

Analyse sehr hoch siedender Metalle, wie Kupfer, Silber, Gold und Platin; letzteres für die Erfassung der etwas leichter verdampfenden Elemente Cadmium, Zink, Blei und Thallium.

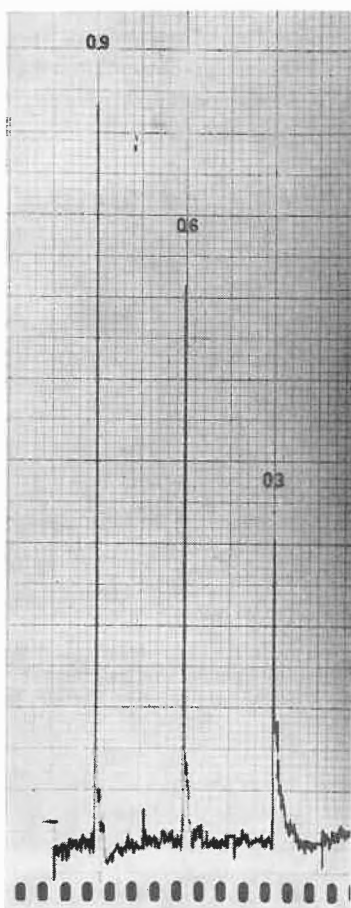


Abb. 24. Cadmiumbestimmungen aus wässriger Lösung mittels der «Free sample wire»-Technik (ohne Absorptionsrohr). Zahlen = ng Cd. Platin-Probedraht-Spirale. Registrierung der Absorption bei 2288 Å mit 0,3 sec. Anzeigesystem linear mit zehnfacher Ordinaten-
dehnung, Vorschub nach rechts

c) «Free sample wire»-Technik

Wir haben nun auch geprüft, ob für die Atomisierung der auf Platin abgeschiedenen Metalle ein Absorptionsrohr, d.h. ein geschlossenes System, überhaupt notwendig sei. Das ist nicht der Fall. Abb. 24 zeigt, daß sich auch ab freier Spirale Cadmium erfassen und bestimmen läßt. Die Registrierungen erfolgten hier linear mit zehnfacher Ordinaten-
dehnung. Die Nachweisempfindlichkeit liegt bei $3 \cdot 10^{-11}$ g.

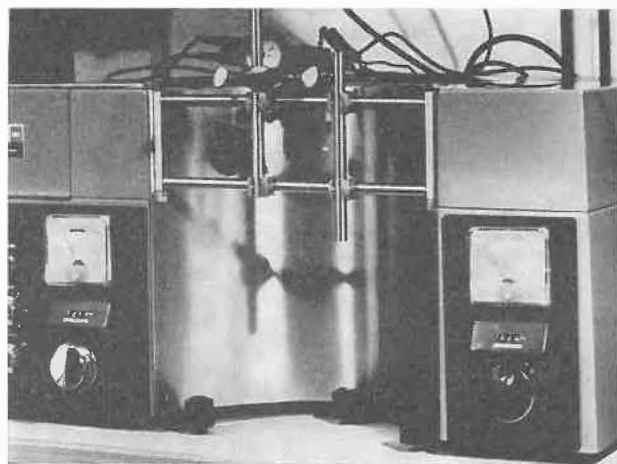


Abb. 25. «Free sample wire»-Technik. Verdampfung ab freier Platindrahtspirale im Strahlengang des Spektrophotometers

Abb. 25 demonstriert die Einfachheit dieses Atomisierungssystems, das wir in Analogie zur «Sample boat»-Technik die «Free sample wire»-Technik nennen wollen.

Die Atomisierung im verschlossenen Absorptionsgefäß, die «Enclosed sample wire»-Technik, hat den Vorteil, daß sie beeinflusst und geleitet werden kann, sei es durch Temperaturerhöhung, Anlegung eines geeigneten Druckes, Verwendung eines geeigneten Füllgases, wie z. B. Argon, Wechsel des Spiralmaterials. Viele Möglichkeiten zur Verbesserung der Methode sind hier noch nicht ausgeschöpft und warten der Bearbeitung.

Die «Free sample wire»-Technik hat demgegenüber den Vorteil der Einfachheit und Billigkeit. Auch sie kann sicher noch perfektioniert werden durch Verwendung schneller anzeigender Systeme oder durch Verbesserung der Spiralgeometrie. Sie wird uns aber nie ein langsamer abklingendes oder sogar stehendes Signal liefern, wie das mit der «Enclosed sample wire»-Technik vielleicht einmal möglich sein wird.

In Abb. 26 sind für vier Elemente die bisher erreichten Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen zusammengestellt. Die Absolutwerte sind eher besser als für die «Sample boat»-Technik, jedoch rund eine Zehnerpotenz schlechter als die Hochtemperaturofen-Resultate von MASSMANN. Wir dürfen jedoch nicht vergessen, daß wir diese Absolutmengen in einem bedeutend größeren Lösungsvolumen erfassen können, so daß die mit unserem Verfahren bestimmbaren Lösungskonzentrationen doch

Element	Cd	Zn	Cu	Ag
Sample wire	Pt	Pt	W	W
Atomisation	free		enclosed argon	
Wavelength in Å	2288	2138	3247	3281
Sensitivity in ng per 1% full scale	0.1	1.0	1.0	0.5
Detection limit with scale exp.				
– absolute in picogram (10 ⁻¹² g)	30	300	200	50
– relative in picogram per ml for a 10 ml sample	3	30	20	5

Abb. 26. Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen bei der analytischen Bestimmung von Cadmium und Zink nach der «Free sample wire»-Technik und von Kupfer und Silber nach der «Enclosed sample wire»-Technik in Argonatmosphäre

wesentlich geringer sein dürften. Sie liegen in der Größenordnung von 10⁻² p. p. b., für Cadmium und Silber sogar 10⁻³ p. p. b. Gegenüber der Flammenabsorptionsanalyse erhalten wir Empfindlichkeitssteigerungen von zwei bis vier Zehnerpotenzen, und das ist doch recht bemerkenswert.

Schlußbemerkungen

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß wir durch Übergang von der Flammenabsorptionsanalyse zur

flammenlosen atomaren Absorption Empfindlichkeitssteigerungen von mehreren Zehnerpotenzen erreichen können. Wir kommen damit in ein Gebiet der Spurenanalytik, in dem nicht mehr die Empfindlichkeit der Methode oder das eingesetzte Instrument begrenzend wirkt, sondern, wie z. B. in der Fluoreszenzanalyse, die Reinheit der verwendeten Chemikalien und Arbeitsgefäße.

Als flammenlose Atomisierungsverfahren erscheinen besonders interessant

- die Hohlkathodentechnik von WALSH für Feststoffe, insbesondere Metalle,
- die Hochtemperaturofen-Verdampfung nach L'VOV für sehr kleine Flüssigkeitsvolumen,
- die offene «Sample boat»-Technik von KAHN für Lösungen mit einfacher Matrix, und
- für verdünnte Lösungen oder Lösungen mit komplizierterer Matrix, wie z. B. biologische Flüssigkeiten, unsere «Enclosed sample wire»- oder unsere «Free sample wire»-Atomisierung.

Mit der Einführung flammenloser Atomisierungsverfahren hat sich die noch neue Technik der atomaren Absorptionsanalyse sicherlich in die vorderste Reihe der Spurenmethoden emporgearbeitet.