

Bernhard Welz
Michael Sperling

Atomabsorptions- spektrometrie

Vierte, neubearbeitete Auflage

 **WILEY-VCH**

Weinheim • Berlin • New York • Chichester • Toronto • Brisbane • Singapore

Inhalt

1	Die historische Entwicklung der Atomabsorptionsspektrometrie	1
1.1	Die frühe Geschichte	1
1.2	Sir Alan Walsh und die Zeit 1952–1962	3
1.3	Die Entwicklung der Strahler	7
1.4	Einstrahl-, Zweistrah-, Einkanal- und Mehrkanalspektrometer	13
1.5	Die unspezifische Absorption von Strahlung	16
1.6	Brenner und Flammen	22
1.7	Elektrothermisches Atomisieren	29
1.7.1	Boris L'vov und die Graphitküvette	29
1.7.2	Walter Slavin und das STPF-Konzept	38
1.7.3	Der Zwei-Stufen-Ofen	41
1.7.4	Graphitrohre und andere Atomisatoren	44
1.8	Chemisches Verflüchtigen	51
1.8.1	Die Kaltdampf-Technik	51
1.8.2	Die Hydrid-Technik	53
1.8.3	Weitere Verfahren zum chemischen Verflüchtigen	59
1.9	Analyse fester Proben	60
2	Physikalische Grundlagen	67
2.1	Atombau und Atomspektren	67
2.1.1	Atombau	67
2.1.2	Atomspektren	68
2.1.3	Auswahl der Spektrallinien	70
2.2	Das thermische Gleichgewicht	73
2.3	Linienbreite und Linienprofil	79
2.3.1	Natürliche Linienbreite	79
2.3.2	Doppler-Verbreiterung	81
2.3.3	Stoßverbreiterung	82
2.3.4	Selbstabsorption und Selbstumkehr	85
2.3.5	Faltung der verschiedenen Verbreiterungsmechanismen	86
2.4	Hyperfeinstruktur	89
2.5	Messen der Absorption	91
2.5.1	Absorptionskoeffizient	91
2.5.2	Das Lambert-Beersche Gesetz	95
2.5.3	Abweichungen von der Linearität der Kalibrierfunktion	97
2.6	Der Zeeman-Effekt	102
3	Spektrometer	109
3.1	Strahlungsquellen	109
3.1.1	Linienstrahler	109
3.1.2	Kontinuumstrahler	116

3.2	Strahlungsführung	117
3.3	Strahlungsaussonderung	120
3.3.1	Spektrale Spaltbreite	122
3.3.2	Reziproke Lineardispersion	126
3.4	Untergrundmessung und Untergrundkorrektur	128
3.4.1	UK mit Kontinuumstrahlern	129
3.4.2	UK unter Ausnutzung des Zeeman-Effekts (ZUK)	130
3.4.3	UK durch Hochstrompulsen	141
3.5	Strahlungsmessung	144
3.6	Strahlungsmodulation	147
3.7	Simultanspektrometer	148
3.8	Meßwertbildung, Meßwertausgabe	152
3.8.1	Meßgrößen, Meßsignalverfolgung	152
3.8.2	Meßwertbildung	153
3.8.3	Basislinienkorrektur	155
3.8.4	Zeitintegrierte Extinktion	157
4	Atomisator und Atomisierungseinrichtung	159
4.1	Flammenatomisieren	159
4.1.1	Spektroskopische Flammen	160
4.1.2	Zerstäuber-Brenner-System	164
4.1.2.1	Brennerkopf	165
4.1.2.2	Zerstäuber und Mischkammer	167
4.1.3	Spezielle Zuführungstechniken für die Meßlösung	177
4.1.3.1	Injektionstechnik	177
4.1.3.2	Einsatz von Pumpen	178
4.1.3.3	Fließinjektion	179
4.1.3.4	Hydraulische Hochdruckzerstäubung	180
4.2	Elektrothermisches Atomisieren	181
4.2.1	Graphitstruktur und Reaktivität	183
4.2.2	Graphitatomisatoren	187
4.2.2.1	Dimensionen von Graphitrohren	187
4.2.2.2	Profilrohre	190
4.2.2.3	Plattformen	192
4.2.2.4	Sonden	194
4.2.2.5	Zeitlich und räumlich isotherme Atomisatoren	195
4.2.3	Heizrate und Temperaturprogramm	198
4.2.4	Schutzgas und Spülgas	201
4.2.5	Metallatomisatoren	205
4.2.6	Atomisierungseinrichtungen für die GF AAS	207
4.2.7	Analyse fester Proben	211
4.2.7.1	Direkte Analyse von Festproben	211
4.2.7.2	Hilfsmittel zur direkten Feststoffanalyse	213
4.2.7.3	Analyse von Aufschlämmungen	214
4.2.8	Simultane Multielementbestimmung	216

4.3	Chemisches Verflüchtigen	217
4.3.1	Vorrichtungen zum chemischen Verflüchtigen	218
4.3.1.1	Batch-Systeme	218
4.3.1.2	Fließsysteme	221
4.3.1.2.1	Kontinuierliche Fließsysteme	221
4.3.1.2.2	Fließinjektions-Systeme	222
4.3.1.2.3	Gas-Flüssigkeits-Separatoren (GFS)	224
4.3.1.2.4	On-line Probenvorbehandlung	226
4.3.1.3	Gefäß- und Schlauchmaterialien	228
4.3.1.4	Spezielle Geräte für die CV AAS	229
4.3.2	Sammeln und Anreichern	230
4.3.2.1	Anreichern von Quecksilber	231
4.3.2.2	Anreichern von Hydriden	232
4.3.3	Atomisierungseinrichtungen	233
4.3.3.1	Absorptionsküvetten für die CV AAS	233
4.3.3.2	Atomisierungseinrichtungen für die HG AAS	234
5	Die einzelnen Schritte einer Analysenmethode	237
5.1	Probennahme und Probenvorbereitung	238
5.1.1	Probennahme	238
5.1.2	Probekonservierung und -lagerung	240
5.1.3	Probenvorbehandlung	242
5.2	Messen, Kalibrieren, Auswerten	245
5.2.1	Proben und Meßlösungen	245
5.2.2	Kalibrieren	250
5.2.2.1	Standard-Kalibrierverfahren	252
5.2.2.2	Eingabelungsverfahren	255
5.2.2.3	Additionsverfahren	256
5.2.2.4	Bezugselementverfahren	258
5.2.2.5	Wahl der Bezugsfunktion und ihre Anpassungsgüte	259
5.2.3	Auswerten	262
5.2.3.1	Auswertefunktion und Empfindlichkeit	262
5.2.3.2	Präzision	263
5.2.3.3	Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze, Bestimmungsgrenze	269
5.2.3.4	Meß- und Arbeitsbereich	274
5.2.3.5	Richtigkeit	278
5.3	Optimieren von Gerät und Methode	281
5.3.1	Fehlererkennung und Geräteoptimierung	281
5.3.2	Messen kleiner Gehalte oder Massen	285
5.3.3	Messen hoher Analytgehalte	289
5.4	Störungen in der AAS	292
5.4.1	Klassifizierung von Störungen	293
5.4.1.1	Spektrale Störungen	293
5.4.1.2	Nichtspektrale Störungen	300
5.4.2	Erkennen von Störungen	302
5.4.3	Vermeiden und Beseitigen von Störungen	304

5.4.3.1	Beseitigen von spektralen Störungen	304
5.4.3.2	Beseitigen von nichtspektralen Störungen	307
5.5	Methodenentwicklung, Qualitätskontrolle und -sicherung	310
5.5.1	Methodenentwicklung und -validierung	311
5.5.2	Interne Qualitätskontrolle	314
6	Mechanisieren und Automatisieren	317
6.1	Fließinjektion	317
6.2	Automatisches Zuführen und Wechseln der Meßlösungen	320
6.3	Automatische Zugabe von Reagenzien oder Bezugslösungen ...	322
6.4	Automatisches Verdünnen	322
6.5	Automatisches Abtrennen und Anreichern	326
6.5.1	FI-on-line-Festphasenextraktion	326
6.5.2	FI-on-line-Fällung und -Mitfällung	334
6.5.3	FI-on-line-Lösemittelextraktion	336
6.6	On-line-Probenvorbehandlung	337
6.7	Automatisches Einstellen und Optimieren von Gerätefunktionen	338
6.8	Automatische Datenverarbeitung	339
7	Speziesbestimmung	345
7.1	Nichtchromatographische Trennverfahren	346
7.1.1	Hydridtechnik	346
7.1.2	Anreichern auf gepackten Säulen	347
7.2	Chromatographische Trennverfahren	348
7.2.1	Trennung mit Gaschromatographie (GC)	349
7.2.2	Trennung mit Flüssigchromatographie (HPLC)	352
7.2.3	Kopplung von Hydriderzeugung, Anreichern und Trennung mit GC	355
8	Die Techniken der Atomabsorptionsspektrometrie	359
8.1	Die Flammen-Technik	359
8.1.1	Atomisieren in Flammen	359
8.1.1.1	Der Verdampfungsvorgang	361
8.1.1.2	Der Dissoziationsprozeß	361
8.1.1.3	Abweichungen vom Gleichgewicht	363
8.1.1.4	Der kinetische Aspekt	364
8.1.1.5	Der Lösemittelleffekt	365
8.1.2	Störungen	367
8.1.2.1	Spektrale Störungen	367
8.1.2.2	Transportstörungen	368
8.1.2.3	Verteilungsstörung	370
8.1.2.4	Verdampfungsstörungen	371
8.1.2.4.1	Die Verdampfung von Partikeln	371
8.1.2.4.2	Reaktionen bei der Verdampfung	373
8.1.2.4.3	Die Erdalkalielemente	376

8.1.2.4.4	Der Flammeneffekt	380
8.1.2.5	Gasphasenstörungen	383
8.1.2.5.1	Dissoziationsstörung	383
8.1.2.5.2	Ionisationsstörung	384
8.2	Die Graphitrohrofen-Technik	387
8.2.1	Das Atomisierungssignal	388
8.2.2	Methoden zum Aufklären von Mechanismen	392
8.2.2.1	Atom- und molekülspektrometrische Verfahren	393
8.2.2.1.1	Pyrolyse- und Atomisierungskurven	393
8.2.2.1.2	Zeitaufgelöste Signale	394
8.2.2.1.3	Molekülabsorption	398
8.2.2.1.4	Zeitlich und räumlich aufgelöste Messungen	400
8.2.2.2	Verfahren zur Untersuchung der Gasphase	403
8.2.2.2.1	ETV-F AAS und ETV-ICP-MS	403
8.2.2.2.2	Massenspektrometrische (MS) Untersuchungen	404
8.2.2.3	Verfahren zur Untersuchung der kondensierten Phase	405
8.2.2.3.1	Einsatz von Radiotraceren	405
8.2.2.3.2	Elektronenmikroskopie	406
8.2.2.3.3	Röntgenbeugungsanalyse (XRD)	407
8.2.2.3.4	Sonstige Verfahren zur Oberflächenanalyse	408
8.2.2.4	Abgeleitete Verfahren und Techniken	409
8.2.2.4.1	Arrhenius-Diagramme	410
8.2.2.4.2	Hochtemperatur-Gleichgewichtsberechnungen	410
8.2.2.4.3	Monte-Carlo-Simulationstechniken	411
8.2.3	Atomisierungsmechanismen	411
8.2.3.1	Alkalielemente	414
8.2.3.2	Erdalkalielelemente	415
8.2.3.3	Yttrium und die Seltenerdelemente (SEE)	416
8.2.3.4	Vanadium, Chrom und Molybdän	417
8.2.3.5	Mangan und die Eisengruppe	420
8.2.3.6	Edelmetalle	421
8.2.3.7	Zink und Cadmium	423
8.2.3.8	Aluminium und Bor	423
8.2.3.9	Gallium, Indium, Thallium	426
8.2.3.10	Silicium, Germanium, Zinn	428
8.2.3.11	Blei	430
8.2.3.12	Arsen	431
8.2.3.13	Selen	434
8.2.4	Störungen	437
8.2.4.1	Das STPF-Konzept	437
8.2.4.1.1	Chemisches Modifizieren	438
8.2.4.1.2	Isothermes Atomisieren	443
8.2.4.1.3	Kontrolle der Atmosphäre im Atomisator	445
8.2.4.2	Spektrale Störungen	446
8.2.4.3	Nichtspektrale Störungen	453
8.2.4.3.1	Klassifizierung nichtspektraler Störungen	453

8.2.4.3.2	Störmechanismen	454
8.2.4.3.3	Vermeiden von nichtspektralen Störungen	457
8.2.5	Absolute Analyse	462
8.3	Die Hydrid-Technik	463
8.3.1	Hydrierzeugung und -transport	464
8.3.1.1	Reduktion zum Hydrid	464
8.3.1.2	Austreiben des Hydrids aus der Lösung	465
8.3.1.3	Einfluß des Hydridsystems	466
8.3.1.4	Einfluß der Oxidationsstufe des Analyten	466
8.3.1.5	Transport der Hydride	469
8.3.2	Atomisierung von Hydriden	470
8.3.2.1	Unbeheizter Quarzrohratomisator mit Flamme (FIT-Atomisator)	470
8.3.2.2	Atomisierung im beheizten Quarzrohr (QRA)	472
8.3.2.3	Atomisierung im Graphitrohrföfen	481
8.3.3	Störungen	484
8.3.3.1	Spektrale Störungen	485
8.3.3.2	Störungen bei der Hydrierzeugung	486
8.3.3.2.1	Einfluß der Analytspezies	486
8.3.3.2.2	Störungen durch Begleitsubstanzen	487
8.3.3.2.3	„Memory“-Störungen	492
8.3.3.3	Störungen im Atomisator	494
8.3.3.3.1	Quarzrohratomisator	494
8.3.3.3.2	Graphitrohratomisator	500
8.4	Die Kaltdampf-Technik	501
8.4.1	Mobilität, Kontamination, Verluste	501
8.4.2	Aufschlußverfahren	503
8.4.3	Störungen	505
8.4.3.1	Störungen beim Freisetzen von Quecksilber	505
8.4.3.2	Störungen der Amalgamierung	507
9	Die einzelnen Elemente	509
9.1	Aluminium	511
9.2	Antimon	514
9.3	Arsen	516
9.4	Barium	519
9.5	Beryllium	521
9.6	Bismut	522
9.7	Blei	524
9.8	Bor	527
9.9	Cadmium	528
9.10	Cäsium	530
9.11	Calcium	531
9.12	Chrom	533
9.13	Cobalt	535
9.14	Eisen	537

9.15	Gallium	539
9.16	Germanium	540
9.17	Gold	542
9.18	Hafnium	543
9.19	Indium	544
9.20	Iod	545
9.21	Iridium	546
9.22	Kalium	547
9.23	Kupfer	548
9.24	Lanthan und die Seltenerdelemente	550
9.25	Lithium	555
9.26	Magnesium	557
9.27	Mangan	558
9.28	Molybdän	560
9.29	Natrium	562
9.30	Nichtmetalle	564
9.31	Nickel	565
9.32	Niob	567
9.33	Osmium	568
9.34	Palladium	569
9.35	Phosphor	570
9.36	Platin	572
9.37	Quecksilber	573
9.38	Rhenium	579
9.39	Rhodium	580
9.40	Rubidium	582
9.41	Ruthenium	583
9.42	Scandium	584
9.43	Schwefel	585
9.44	Selen	586
9.45	Silber	590
9.46	Silicium	592
9.47	Strontium	594
9.48	Tantal	595
9.49	Technetium	595
9.50	Tellur	596
9.51	Thallium	597
9.52	Titan	599
9.53	Uran	601
9.54	Vanadium	602
9.55	Wolfram	603
9.56	Yttrium	604
9.57	Zink	604
9.58	Zinn	606
9.59	Zirkonium	611

10 Spezielle Anwendungen	613
10.1 Körperflüssigkeiten und Gewebe	613
10.1.1 Die Elektrolyte	615
10.1.2 Spurenelemente	619
10.1.3 Arbeitsmedizin und Toxikologie	639
10.1.4 Therapeutisch verwendete Elemente	650
10.1.5 Analyse von Gewebe	653
10.2 Biologische Materialien	657
10.2.1 Probennahme und Probenvorbehandlung	658
10.2.2 Aufschlußverfahren für die F AAS und GF AAS	659
10.2.3 Bestimmungsverfahren mit F AAS	667
10.2.4 Bestimmungsverfahren mit GF AAS	673
10.2.5 Aufschlüsse für Analysenverfahren mit chemischem Verflüchtigen	685
10.2.6 Speziesbestimmung	693
10.3 Umweltanalytik	701
10.3.1 Wasseranalyse	702
10.3.1.1 Probennahme und -konservierung	703
10.3.1.2 Methoden für die F AAS	705
10.3.1.3 Methoden für die GF AAS	709
10.3.1.4 Methoden für die HG AAS	719
10.3.1.5 Methoden für die CV AAS	722
10.3.1.6 Methoden für die Speziesbestimmung	724
10.3.1.7 Indirekte Bestimmungsmethoden	729
10.3.2 Böden, Sedimente, Schlämme	730
10.3.2.1 Probennahme	730
10.3.2.2 Bestimmung des Gesamtgehalts an metallischen Elementen und Halbmetallen	731
10.3.2.3 Selektive Extraktion einzelner Komponenten und Bindungsformen	738
10.3.2.4 Speziesbestimmung in Böden, Sedimenten und Schlämmen	740
10.3.3 Kohle, Asche, Stäube, Luft	745
10.3.3.1 Probennahme von Stäuben	745
10.3.3.2 Aufschlußverfahren	747
10.3.3.3 Direkte Analyse von festen Proben und Aufschlämmungen	750
10.3.3.4 Methoden zur Quecksilberbestimmung	751
10.3.3.5 Speziesbestimmung	752
10.4 Gesteine, Mineralien, Erze	753
10.4.1 Aufschlußverfahren	754
10.4.2 Direktbestimmung in Aufschlußlösungen	755
10.4.3 Extraktions- und Anreicherungsverfahren	759
10.4.4 Direkte Analyse fester Proben	761
10.5 Mineralöle und Mineralprodukte	762
10.5.1 Herkunftsspezifische Elemente und Verunreinigungen in Mineralölen	763

10.5.2	Additive in Kraftstoffen, Schmierölen und -fetten	768
10.5.3	Abriebmetalle in Schmierölen	771
10.5.4	Gummi und Kunststoffe	774
10.6	Metallurgische Proben	776
10.6.1	Eisen, Stahl und Ferrolegierungen	777
10.6.1.1	Aufschlußverfahren	777
10.6.1.2	Direktbestimmung mit F AAS	778
10.6.1.3	Trenn- und Anreicherungsverfahren	779
10.6.1.4	Einsatz der GF AAS	780
10.6.1.5	Einsatz der HG AAS	781
10.6.1.6	Direkte Analyse fester Proben	782
10.6.2	Nichteisenmetalle und -legierungen	783
10.6.2.1	Leichtmetalle und -legierungen	783
10.6.2.2	Blei-, Zinn- und Blei-Zinn-Legierungen	785
10.6.2.3	Kupfer und Kupferlegierungen	786
10.6.2.4	Nickel, Chrom, Cobalt, Mangan und ihre Legierungen	788
10.6.2.5	Hart- und Refraktärmetalle	791
10.6.2.6	Reinstmetalle	792
10.6.2.7	Edelmetallanalyse	793
10.6.2.8	Galvanikbäder	794
10.7	Sonstige Industrieprodukte	795
10.7.1	Analyse von Glas	795
10.7.2	Keramische Materialien, Supraleiter	797
10.7.3	Zement und Stoffe der Zementherstellung	800
10.7.4	Chemikalien	801
10.7.5	Pharmazeutische und kosmetische Produkte	806
10.7.5.1	Bestimmung von metallischen Wirkstoffen und Verunreinigungen	806
10.7.5.2	Indirekte Bestimmung organischer Stoffe	809
10.7.6	Katalysatoren	812
10.7.7	Halbleiter	814
10.7.8	Nukleare Materialien	816
10.7.9	Düngemittel, Fungizide und Pestizide	818
10.7.10	Farben, Lacke, Pigmente	820
10.7.11	Papier, Textilien, Leder	821
10.8	Multidisziplinäre Anwendungen	823
10.8.1	Forensische Analytik	823
10.8.2	Archäologische Funde	824
Literaturverzeichnis		827
Sachregister		965