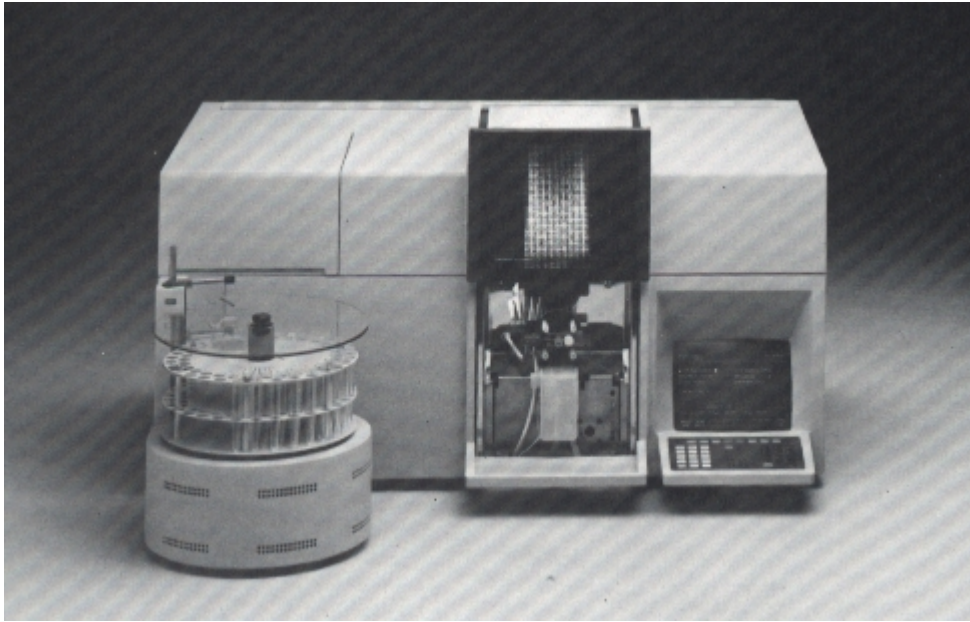

Atomabsorptions-Spektroskopie



**Script zum Praktikumversuch im Rahmen des Anorganischen Grundpraktikums II
(Quantitative Analyse, Curtius-Saal)**

Markus Enders, Beate Termin 22.03.2002

(<http://enders.uni-hd.de/lehre/AAS.pdf>)

Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS)

Einleitung

Seit den grundlegenden Arbeiten von A. Walsh in den Jahren 1953 und 1954 hat die Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) als Methode zur raschen und genauen quantitativen Elementbestimmung eine weite Verbreitung gefunden. Durch ihre hohe Leistungsfähigkeit (Nachweisvermögen und Genauigkeit) ist die AAS besonders für die Bestimmung von Elementen im Spurenbereich (ppm = parts per million, 10^{-6} , bis ppt = parts per trillion, 10^{-9}) geeignet; die einfache Meßtechnik erlaubt ihren Einsatz auch für Serienanalysen im Routinebetrieb. Mehr als 50 verschiedene Elemente, mehrheitlich Metalle, können mit dieser Methode bestimmt werden. Falls das Probenmaterial nicht bereits eine Flüssigkeit oder Lösung ist, müssen die zu untersuchenden Stoffe vorher in Lösung gebracht werden.

Meßprinzip (Flammentechnik)

Die Probenlösung wird mit Hilfe eines Zerstäubers in feinverteilter Form in eine heiße Flamme (Acetylen-Luft oder Acetylen-Lachgas) gesprüht. Beim Durchgang durch die Flamme laufen nacheinander mehrere Vorgänge ab:

- Aus den Tröpfchen der Probelösung, kurz *Aerosol*, verdampft das Lösungsmittel; meist Wasser oder wässrige Systeme wie verdünnte Säuren.
- Die entstehenden Feststoffpartikel verdampfen.
- Die Moleküle dissoziieren zu Atomen.
- Ein sehr kleiner Teil der Atome (Unterschiede zwischen den Elementen) wird thermisch angeregt bzw. ionisiert.

Wesentlich für die AAS ist, dass die zu bestimmenden Elemente in Form von "*Atomdampf*" in der Flamme vorliegen, wobei sich die Atome weitgehend im Grundzustand befinden.

Absorption

Atome in dieser Form sind in der Lage, Strahlung ganz bestimmter, für jedes Element charakteristischer Wellenlänge zu absorbieren. Die Energie dieser Strahlung führt zu Übergängen äußerer Elektronen vom Grundzustand in einen angeregten Zustand mit höherer Energie. Die Atomabsorption ist demnach verbunden mit dem Übergang der Elektronen innerhalb der Atome von einem niedrigeren Energiezustand E_G in einen höheren Energiezustand E_A (Abb. 1) durch Aufnahme der für den Übergang erforderlichen Energie in Form von Lichtquanten $h \cdot \nu$.

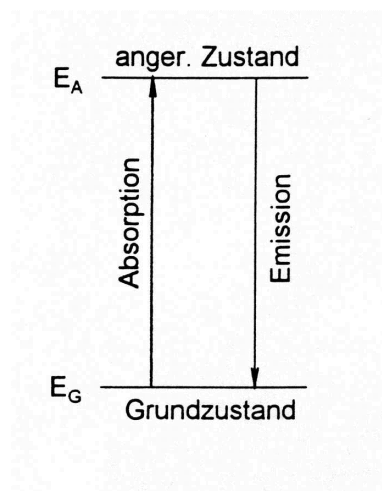


Abb. 1

Die Energiedifferenz ergibt sich daher nach der Gleichung:

$$\Delta E = E_A - E_G = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Fluoreszenz

Nach Verweilzeiten von etwa 10^{-8} s kehren die Atome in ihren Grundzustand zurück, wobei derselbe Energiebetrag ΔE in der Regel wieder in Form eines Lichtquants $h \cdot \nu$ abgegeben wird. Diesen Vorgang der Abgabe von Strahlung bezeichnet man als Atomfluoreszenz. Da die Energie und Wellenlängen in beiden Fällen - Absorption und Fluoreszenz - gleich sind, bezeichnet man die Fluoreszenzlinie als *Resonanzlinie*. Die zugehörigen charakteristischen Wellenlängen können von einem Spektrometer als Spektrallinien des Resonanzspektrums registriert werden.

Da sich alle Elemente durch ihren Elektronenaufbau unterscheiden, absorbieren sie in unterschiedlichen, aber für jede Atomart streng charakteristischen Wellenlängen. Man kann daher durch geeignete Wahl des in die Atomisierungseinrichtung - Flamme oder Graphitrohrföfen - eingestrahlten Lichtes einzelne Elemente in kompliziert zusammengesetzten Probelösungen selektiv anregen. Hierzu wird ein Lichtbündel der Intensität I_0 mit kleinem Raumwinkel in die Flamme eingestrahlt; das im Resonanzprozeß emittierte Licht derselben Wellenlänge wird aber in den gesamten Raumwinkel abgegeben, so daß eine Schwächung der Intensität des Bündels auf den Wert I resultiert. Zur Bestimmung der Elementkonzentration wird der in der Flamme absorbierte Anteil gemessen. In den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 2a-d) wird dieser Vorgang erläutert.

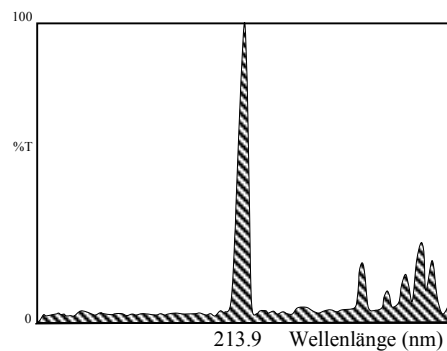


Abb. 2a Von einer Zink-Hohlkathodenlampe emittiertes Linienspektrum.

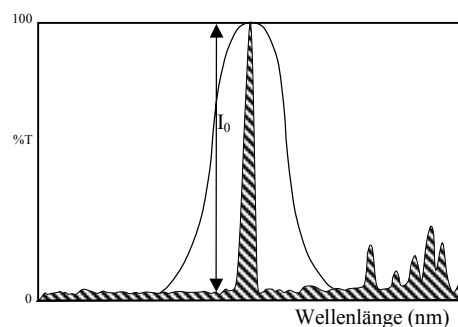


Abb. 2b. Der Empfänger mißt nur den vom Monochromator durchgelassenen Wellenlängenbereich mit der Resonanzlinie der Hohlkathodenlampe und registriert I_0 .

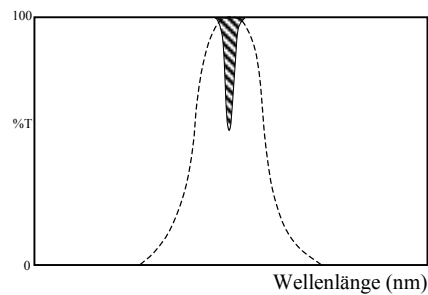


Abb. 2c Die Zinkatome in der Probe absorbieren Strahlung der Resonanzfrequenz.

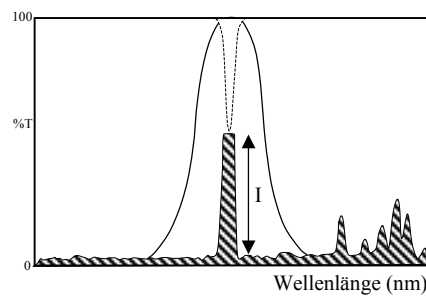


Abb. 2d Bei Absorption durch die Probe mißt der Empfänger die durchgelassene Strahlung bei der Resonanzfrequenz und registriert I .

Wie bei der photometrischen Bestimmung farbiger Stoffe in Lösungen gilt auch bei der AAS das *Lambert-Beer'sche Gesetz*:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Meßgröße ist wie dort die Extinktion A ; c ist die molare Konzentration des absorbierenden Elements im Atomdampf, die auch proportional zur Konzentration in der eingebrachten Probenlösung ist; d ist die Länge der durchstrahlten Flemmenschicht. Der molare Extinktionskoeffizient ε hängt von zahlreichen durch die Betriebsbedingungen bestimmten Parametern ab. Da diese Bedingungen zwischen aufeinanderfolgenden Meßserien in der

Flammen-AAS nur unvollkommen reproduziert werden können, ist es erforderlich, bei jeder Analysenserie auch gleichzeitig die dazugehörigen Eichmessungen durchzuführen.

Apparativer Aufbau des Atomabsorptions-Spektrometers

Der prinzipielle Aufbau von AAS-Geräten ist einfach, obwohl durch die Entwicklungen der letzten Jahre ein beträchtlicher optischer und elektronischer Aufwand getrieben wird, um die Bedienung und Auswertung zu erleichtern. Hier werden nur Grundbausteine behandelt, die dem im Praktikum verwendeten Gerät entsprechen. Die Abbildung (Abb. 3) zeigt die apparative Anordnung dieses Gerätes (AAS 1100B von Perkin-Elmer).

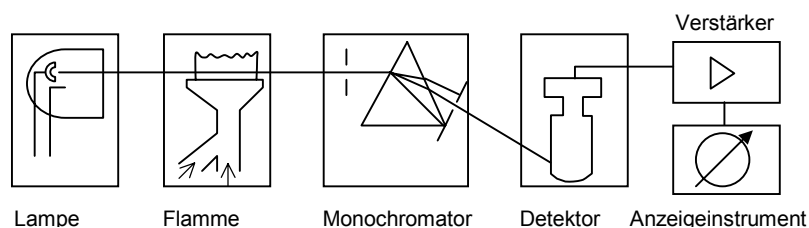


Abb. 3 Prinzip eines Flammen-AAS-Gerätes nach *Walsh*.

Strahlungsquelle, Lampe

Jedes Element benötigt zu seiner Bestimmung eine eigene Strahlenquelle, die praktisch nur das charakteristische Spektrum dieses Elements aussendet. Mehrere Elemente in einer Probenlösung werden also nacheinander - nach Wechseln der Lampe - bestimmt. Simultananalysen sind allerdings - mit speziell dafür entwickelten AAS-Geräten - inzwischen auch, wenn auch mit Einschränkungen, möglich. Im allgemeinen verwendet man Hohlkathodenlampen (HKL) oder in speziellen Fällen elektrodenlose Entladungslampen (EDL) als elementspezifische Strahlungsquellen. In Abb. 4. ist der Aufbau einer HKL dargestellt.

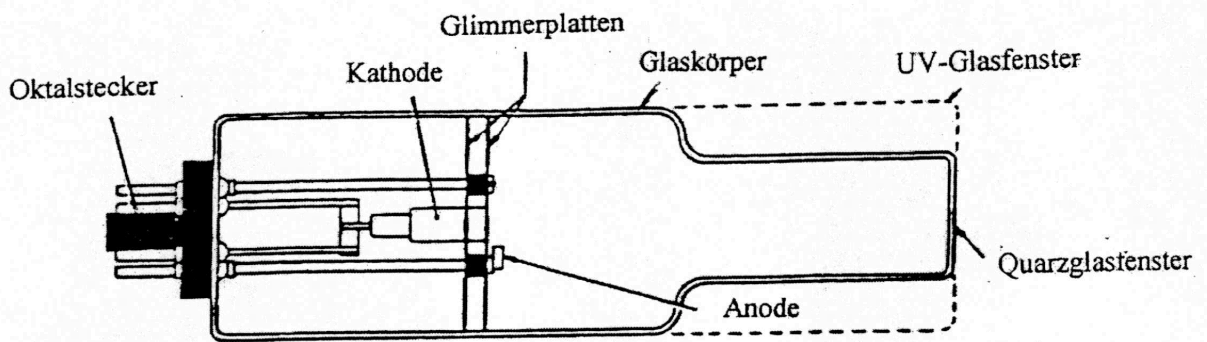


Abb. 4 Aufbau einer Hohlkathodenlampe (Perkin-Elmer).

Die HKL besteht aus einem mit Edelgas (Ne, Ar) unter wenigen mbar gefüllten Glaszylinder, in den zwei Elektroden eingeschmolzen sind. Die als Hohlzylinder geformte Kathode ist aus dem interessierenden metallischen Element. In Fällen, in denen dies nicht möglich ist (z. B. Hg oder bei Nichtmetallen, wie P), ist eine Hohlkathode mit diesem Element beschichtet. Die Anode ist meist ein Draht aus Wolfram oder Nickel. Legt man an beiden Elektroden eine Gleichspannung von etwa 400 Volt an, so entsteht eine Glimmentladung zwischen den Elektroden, in der die Edelgasatome ionisiert und zur Kathode hin beschleunigt werden. Durch den Aufprall werden Atome aus dem Inneren der Hohlkathode herausgeschlagen und zur Aussendung ihres Emissionsspektrums angeregt. Durch Überlagern der Gleichspannung mit Wechselspannung von definierter Frequenz wird der Strahlenfluß der Lampe moduliert. Für das Detektorsignal benutzt man einen Wechselstromverstärker, der nur Signalteile in der Modulationsfrequenz verstärkt. Die von der Flamme ausgehende unmodulierte Emissionsstrahlung, die von thermisch angeregten Atomen herrührt, bleibt dadurch von der Messung ausgeschlossen. Durch die Form der Kathode bedingt, sendet die Lampe ein eng begrenztes Lichtbündel von hoher und sehr konstanter spektraler Intensität aus. Das Spektrum enthält nur wenige und besonders schmale Linien (10^{-3} nm).

Flamme

Die Brenneinheit besteht aus dem Zerstäuber, einer Mischkammer für Brenngas, Oxidationsgas und Lösungströpfchen sowie einem Schlitzbrennkopf von meist 10 cm Flammenlänge (Abb. 5). Die Probenlösung wird durch einen Kapillarschlauch selbständig vom Zerstäuber angesaugt. Die Ansaugrate liegt je nach Zerstäuber bei ca. 5 mL pro Minute. Nur etwa 10 % der Probenlösung gelangt als Aerosol in die Flamme; der größte Anteil fließt aus der Zerstäuber- und Mischkammer wieder nach außen ab.

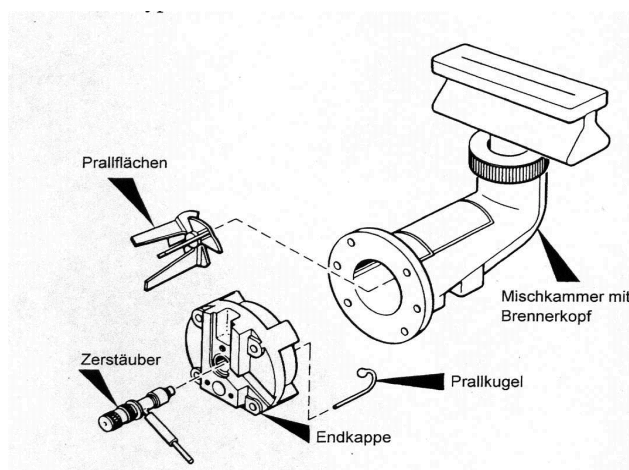


Abb. 5 Aufbau der Zerstäuber-Brenneinheit.

Für die Flamme verwendet man - je nach Analysenproblem und gewünschter Temperatur - verschiedene Brenn- bzw. Oxidationsgase. Wichtigstes Brenngas ist Acetylen, wichtigstes Oxidationsgas ist Druckluft. Die Acetylen/Luftflamme-Flamme erzeugt eine Temperatur von ca. 2300 ° C, bei der die Mehrheit aller Elemente bestimmt werden kann. Lediglich für die Bestimmung von Elementen, die schwer dissoziierbare Oxide in der Flamme bilden (Al, Si, Ti, V usw.) verwendet man die Acetylen/Lachgas-Flamme mit Temperaturen bis zu 3000° C, in der auch solche Oxide dissoziieren.

Da die Temperatur der Flamme und damit die Reproduzierbarkeit der Analyse auch vom Mischungsverhältnis der Gase abhängen, muß der Gasfluß möglichst konstant gehalten werden.

Monochromator

Aufgabe des Monochromators ist es, aus dem Emissionsspektrum der Hohlkathodenlampe und der von der Flamme ausgehenden Strahlung allein den Wellenlängenbereich der zu bestimmenden Analysenlinie des zu messenden Elements auszublenden. Dabei liegt der für alle durch die AAS bestimmbaren Elemente insgesamt genutzte Spektralbereich zwischen 194 nm (As) und 852 nm (Cs). Dazwischen liegen die Resonanzlinien weiterer 50 bis 60 Metalle und Nichtmetalle.

Da die relativ wenigen Linien im Spektrum der HKLs genügend weit voneinander entfernt liegen, werden im allgemeinen keine sehr hohen Anforderungen an das Auflösungsvermögen des Monochromators gestellt. Die Trennung von Linien in Abständen von 0,1 bis 0,2 nm reicht völlig aus.

Grundsätzlich kann man zur Trennung der Spektrallinien entweder ein Quarzprisma oder ein optisches Gitter verwenden. Bei Prismen erfolgt die Zerlegung des Lichts nach Wellenlängen ("Dispersion") durch Lichtbrechung, wobei der kurzwellige Anteil jeweils stärker gebrochen wird als der langwellige.

Bei Verwendung von Gittern wird die Dispersion durch Lichtbeugung bewirkt und ist im gesamten Spektralbereich gleich groß. Aus dem Spektrum der HKL wird die zur Messung verwendete Analysenlinie durch einen engen Spalt ausgeblendet.

Das im Praktikum verwendete Spektrometer benutzt als Monochromator ein Reflexionsgitter; das ist ein Planspiegel auf dem feine Furchen eingeritzt sind. Pro Millimeter befinden sich 1800 solcher Striche auf dem Spiegel. In Abb. 6. ist der Strahlengang in dem Praktikumsgerät dargestellt.

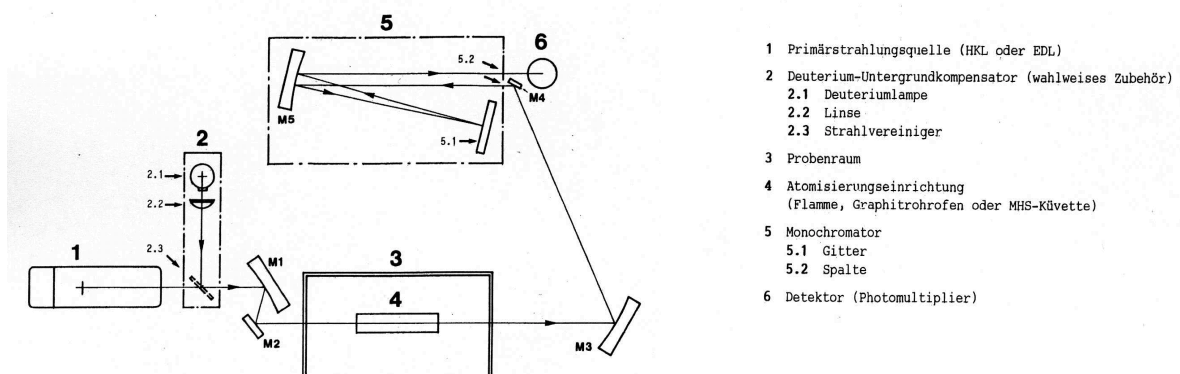


Abb. 6 Strahlengang in dem verwendeten AAS-Gerät.

Detektor

Der Detektor am Ende des Monochromators hat die Aufgabe, die von der ausgeblendeten elementspezifischen Spektrallinie ausgehende Strahlungsintensität (Photonenstrom) in einen proportionalen Elektronenstrom umzuwandeln. Dieser wird dann von einem empfindlichen Meßgerät angezeigt bzw. registriert.

Als Detektor verwendet man in der AAS im allgemeinen Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV, Photomultiplier), Abb. 7.

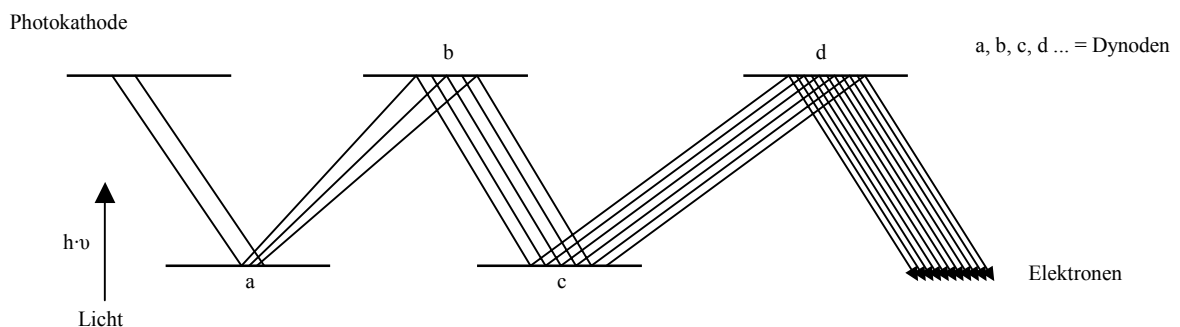


Abb. 7 Prinzip eines Sekundärelektronen-Vervielfachers.

Diese enthalten in einem evakuierten Quarzkolben eingeschmolzene Elektroden, von denen die Kathode (Photokathode) mit einer Alkalilegierung bedampft ist. Auftreffende Lichtquanten schlagen aus dieser Schicht Elektronen heraus, die von einer gegenüberliegenden Elektrode (Dynode, die gegenüber der Kathode eine Spannungsdifferenz um etwa +100 V besitzt) beschleunigt werden. Die beschleunigten - und damit energiereicheren - Elektronen schlagen ihrerseits mehrere Elektronen aus der Oberfläche der Dynode, die zu einer weiteren Dynode hin beschleunigt werden und so fort. Jede weitere Stufe setzt eine zunehmende Zahl von *Sekundärelektronen* frei. Insgesamt befinden sich in einem solchen Multiplier etwa 10 bis 14 Dynoden, an denen jeweils

eine Spannungsdifferenz von +100 V liegt. Man erreicht durch diese Vervielfachung eine rauscharme Verstärkung des primären Signals um das 10^6 bis 10^9 -fache.

Signalform und Konzentrationsabhängigkeit der Meßsignale

Ähnlich wie bei der photometrischen Bestimmung farbiger Verbindungen wird auch bei der AAS mit Eich- und Probenlösungen sowie einer Bezugslösung gearbeitet. Als Bezugslösung dient hierbei meistens destilliertes Wasser (Blindwert). Es dient dazu, den Extinktions-Nullpunkt der Meßanordnung einzustellen. Bei der Analyse wird zunächst solange Wasser durch den Kapillarschlauch angesaugt und zerstäubt bis das Nullsignal innerhalb der Meßwertschwankungen konstant bleibt. Bei älteren AAS-Geräten wird dann bei Ansaugen der konzentriertesten Kalibrierlösung mit Hilfe des Verstärkers ein Vollausschlag am Meßgerät eingestellt; das im Praktikum verwendete Gerät macht diesen Schritt überflüssig, da diese Funktion von der Mikrocomputersteuerung automatisch durchgeführt wird. Die Signale aller weiteren Eichlösungen liegen nun innerhalb des auf diese Weise vorgegebenen Meßbereichs. Dies gilt natürlich bei Annahme einer linearen Kalibrierfunktion nur dann, wenn das Lambert-Beer'sche-Gesetz erfüllt wird! Die Konzentrationen der Kalibrierlösungen werden so gewählt, daß die Signale der Probenlösungen innerhalb des kalibrierten Bereichs liegen.

In der Reihenfolge ansteigender Konzentrationen werden nun die Kalibrierlösungen angesaugt und gemessen, und zwar jeweils so lange, bis das Meßsignal im Bereich der Schwankungen konstant bleibt. Zwischen allen Messungen wird das Gerät mit destilliertem Wasser gründlich gespült. Schließlich werden die Probenlösungen gemessen. Es ist ratsam nach ca. 10 Meßdurchgängen die Kalibration zu überprüfen und gegebenenfalls nachzukalibrieren.

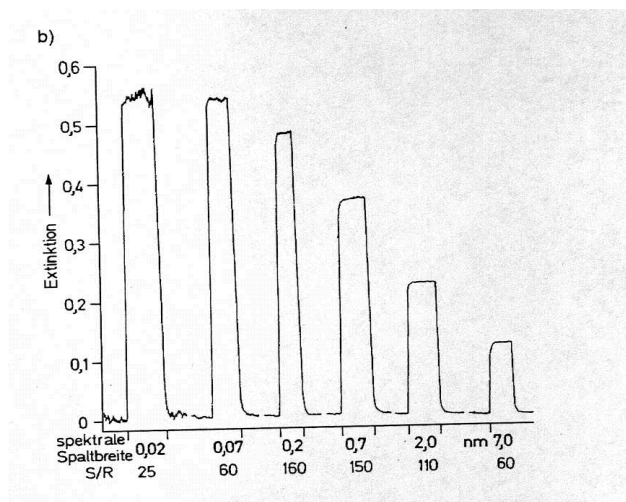


Abb. 8 Meßsignale bei der Siliciumbestimmung.

Zur Ermittlung der Signalhöhen wird über die Meßwert-Schwankungen bei einer manuellen Auswertung graphisch ermittelt (wird bei neueren Geräten, auch dem Praktikumsgerät, vom Computer ausgewertet). Gegen die zugehörigen Kalibrationsgehalte aufgetragen, erhält man durch eine den Koordinatenursprung gehende Kalibriergerade, Abb. 9. Mit Hilfe dieser Geraden erhält man aus der Signalintensität der Probe (z. B. Leitungswasser) dessen Konzentration an Silicium. Im allgemeinen streuen die Meßwerte um ein bis drei Prozent (relative Standardabweichung).

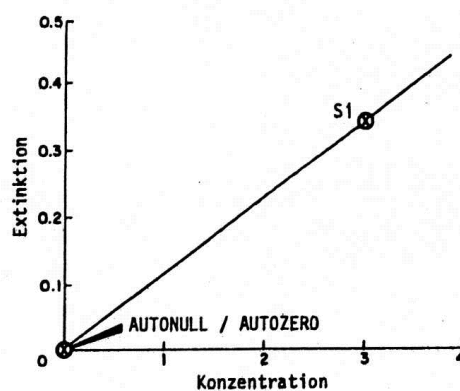


Abb. 9 Kalibrationsgerade.

Störungen bei der AAS

Gekrümmte Kalibrationsfunktionen

Durch unterschiedliche Faktoren bedingt, weichen die Meßwerte höher konzentrierter Lösungen von der Linearität ab. Man erhält gekrümmte Kalibrationskurven, deren Meßwerte im oberen Bereich oft mit größeren Fehlern behaftet sind. Die folgende Abbildung (Abb. 10) zeigt den Verlauf der Kalibrationsfunktion bei höheren Zinkkonzentrationen. Moderne AAS-Geräte enthalten Funktionen, die in der Lage sind Meßpunkte auf an sich gekrümmten Kalibrationskurven so zu korrigieren, daß weiterhin auch bei höheren Konzentrationen ein linearer Zusammenhang bestehen bleibt. Korrekturkurven dieser Art sind jedoch nur innerhalb bestimmter Konzentrationsbereiche sinnvoll; oft ist durch eine Verdünnung der Proben ein genaueres Ergebnis zu erhalten.

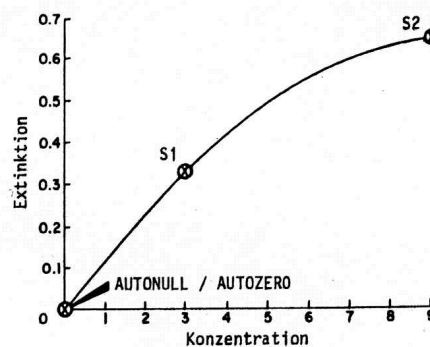


Abb. 10 Gekrümmte Kalibrationskurve

Chemische Störungen

Bestandteile der Probenlösung, die mit dem zu bestimmenden Element in der Flamme schwer verdampfende oder wenig dissoziierbare Verbindungen bilden, beeinflussen die Anzahl der entstehenden und zur Bestimmung vorhandenen Atome des Elements und verursachen so eine Verkleinerung des Meßsignals. Sind die störenden Bestandteile und ihre Konzentration in der Probe nicht genau bekannt und demnach in den Kalibrierlösungen nicht in gleicher Weise enthalten, so muß man u. U. mit beträchtlichen Analysenfehlern rechnen.

Bekanntes Beispiel für eine chemische Störung ist der Einfluß von Phosphat und Sulfat auf die

Signale der Erdalkalien. Calcium bildet z. B. in der Gegenwart von Phosphaten in der Flamme Calciumphosphat, das in das schwerschmelzbare Calciumpyrophosphat übergeht. Dieses wird in weit geringerem Maße in Atome dissoziiert als etwa Calciumchlorid oder -nitrat. In nicht zu hohen Konzentrationen kann diese Phosphat- (und Sulfat-) Störung behoben werden, indem man der Probenlösung Lanthanchlorid im Überschuß zusetzt, das in der Flamme das stabilere Phosphat bildet, so daß Calcium bzw. die anderen Erdalkalien nun voll für die Bestimmung zur Verfügung stehen. Chemische Störungen dieser Art können oft auch durch den Einsatz heißerer Flammen beseitigt werden.

Unspezifische Absorption

Durch die AAS werden nur dann die richtigen Analysenergebnisse erhalten, wenn die Strahlung der HKL allein durch Anregung der Atome des zu bestimmenden Elements geschwächt wird.

Nun werden in der Flamme neben den Atomen von Elementen vielfach auch Moleküle und Radikale verschiedener Probenbestandteile gebildet, die - wie bei der UV-Spektroskopie solcher Stoffe - ebenfalls Licht absorbieren. Während jedoch Atome nur in schmalen Spektralbereichen von wenigen tausendstel Nanometern - den Atomlinien - absorbieren, erstrecken sich Molekülabsorptionen oft über viele Nanometer. Fällt die Resonanzlinie des zu bestimmenden Elements mit der Absorptionsbande irgendeiner Verbindung zusammen, so wird natürlich die Summe aus beiden Absorptionsanteilen gemessen und ein fehlerhafter Analysenwert erhalten.

In ähnlicher Weise stört die Streuung des Lichts der HKL an festen Partikeln (Salzteilchen, schwer verdampfbare Oxide u. dgl.), die aus stark salzhaltigen Probenlösungen in der Flamme entstehen und in den Strahlengang gelangen.

Unspezifische Lichtverluste dieser Art - *nichtatomare Absorption* - werden unter anderem mit Hilfe eines Deuterium-Untergrundkompensators korrigiert. Dabei wird abwechselnd in rascher Folge das Licht der HKL und das einer Deuteriumlampe durch die Flamme geschickt. Die sehr unterschiedlichen Breiten der Absorptionsbereiche von Atomen und Molekülen bewirken eine sehr verschiedene Intensitätsabnahme von den elementspezifischen Linien der HKL bzw. Kontinuum der Deuteriumlampe. Ähnliches gilt auch für die Lichtstreuung an Partikeln. Der Kompensator bildet das Verhältnis der Intensitätsabnahme beider Strahlungsquellen und korrigiert so aus dem Meßwert den unspezifischen Lichtverlust heraus.

Standard-Additionsmethode

Für die fehlerfreie Kalibration atomabsorptions-spektrometrischer Analysen ist es unbedingt erforderlich, daß Proben- und Kalibrierlösungen weitgehend in ihrer chemischen Zusammensetzung und bestimmten physikalischen Eigenschaften (Oberflächenspannung, Viskosität, Dichte) übereinstimmen. Andernfalls können chemische Störungen sowie in der Tropfengröße-Verteilung die Menge der pro Zeiteinheit in der Flamme gebildeten Atome beeinflussen und so die analytischen Signale verfälschen. Man muß also darauf achten, daß die Kalibrierlösungen in ihrer Zusammensetzung den Probenlösungen möglichst gut angepaßt sind, d. h., dass alle Hauptbestandteile in gleicher Konzentration zugesetzt werden und mit denselben Lösungsmitteln und Aciditäten gearbeitet wird. Insbesondere organische Bestandteile, etwa Reste organischer Phasen aus einer vorhergehenden extraktiven Trennung, beeinflussen die Signalhöhen beträchtlich.

Häufig ist die strenge Forderung nach Übereinstimmung von Probe- und Kalibrationslösung in ihren für die AAS wichtigen Eigenschaften nicht oder nur unvollkommen zu erfüllen. In solchen Fällen wendet man bei AAS-Analysen oft die Standard-Additionsmethode (Zumischmethode) an, bei der diese Probleme weitgehend umgangen werden. Gebräuchlich ist die folgende Technik:

Die Probenlösung wird in fünf aliquote Teile aufgeteilt. Einer dieser Teile bleibt ohne Kalibrationszusatz. Zu den anderen gibt man ansteigende Volumina einer Kalibrationslösung in geeigneter Konzentration zu und zwar so, daß der erste Zusatz etwa halb so groß wie der zu erwartende Elementgehalt in der Probe ist, der zweite diesem etwa entspricht, der dritte doppelt und der vierte dreimal so groß ist. Der ungefähre Probengehalt muß gegebenenfalls in Vorversuchen ermittelt werden. Nach Zudosieren der Kalibrationszusätze werden alle Lösungen auf das gleiche Volumen gebracht, gut durchgemischt und gemessen. Die Signalintensitäten werden gegen die Kalibrationszusätze graphisch aufgetragen. Man erhält eine Gerade, die die Ordinate schneidet. Extrapoliert man diese Gerade zur Abszisse, so ergibt der Abszissen-Schnittpunkt - nach einer Vorzeichenumkehr - den Eigengehalt der Probenlösung an dem gemessenen Element. Enthält die Probe Stoffe, die die Signalintensität des Elements beeinflussen, so wirkt sich dieser Einfluß bei allen Kalibrationszusätzen proportional aus. Die Folge ist eine Veränderung der Steigung der Geraden; der für die Bestimmung wichtige Schnittpunkt mit der Abszisse bleibt jedoch unverändert.

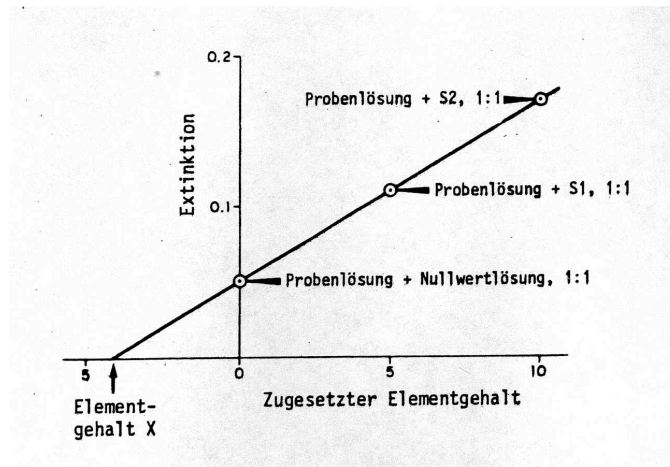


Abb. 11 Kalibrationsgraph nach der Additionsmethode.

Verfahren der flammenlosen Atomisierung in der AAS

Die AAS-Bestimmung mit einer Flamme als Atomisierungseinheit ist das Standardverfahren, mit dem eine große Zahl von Analysenaufgaben gelöst werden kann, bei denen Elementspuren in ppm-Konzentrationen zu bestimmen sind ($1 \text{ ppm} = 10^{-4} \%$).

Für manche Aufgaben, etwa in Bereichen der Reinstoffanalyse oder bei der Analyse von Umweltmaterialien reicht das Nachweisvermögen der Flammen-AAS nicht mehr aus, um die im ppb-Bereich vorhandenen Elementkonzentrationen quantitativ zu erfassen ($1 \text{ ppb} = 10^{-7} \%$). Hierfür liefert die Anwendung von Graphitrohr-Küvetten, deren Entwicklung auf Arbeiten vor allem von *L'vov* und *Massmann* zurückgeht, eine wesentliche Verbesserung.

Ein aliquoter Teil der Probenlösung (5 - 40 μL) wird bei diesem Verfahren mit einem Dosierautomaten in ein kleines Graphitrohr dosiert, das anstelle der Flamme im Strahlengang des AAS-Geräts befindet. Das Rohr kann elektrisch aufgeheizt werden. Durch stufenweises Erhöhen der Temperatur mit Hilfe eines Regelautomaten (oft in Zusammenarbeit mit einem Computer) wird die Probe zunächst getrocknet, dann verascht und durch Abdampfen störender Begleitstoffe (z. B. Alkalisalze) gereinigt. Erst dann wird in einem weiteren Heizschritt auf die für die zu bestimmenden Elemente notwendige Atomisierungstemperatur hochgeheizt. Wie bei der Flammen-AAS wird die Schwächung der charakteristischen Strahlung einer HKL gemessen.

Die richtige Wahl des Heizprogramms ist für die Richtigkeit der Analyse von ausschlaggebender Bedeutung; für jedes Probenmaterial muß deshalb in Voruntersuchungen der Verbleib von Spuren und Begleitstoffen während der Heizvorgänge sorgfältig ermittelt und die Temperatur der Heizschritte den Eigenschaften der verschiedenen Probenkomponenten angepaßt werden.

Insgesamt ist dieses Verfahren im Vergleich zur Flammen-AAS zeitaufwendiger und störanfälliger. Es erfordert viel Sorgfalt in der Anwendung und Kritikvermögen bei der Beurteilung der Ergebnisse. Richtig eingesetzt erlaubt es vielfach aber die Bestimmung von Elementmassen, die bis zu 10^{-13} g reichen. Wesentliche Ursachen für das gegenüber der Flammen-AAS of um den Faktor 1000 höhere Nachweisvermögen ist die größere Verweilzeit der Atome in der Küvette, wodurch Mehrfachanregungen möglich sind. Der rasche Durchsatz des Aerosols durch die Flamme führt im Gegensatz dazu nur zur Anregung eines Teils der gebildeten Atome.

In nachfolgender Tabelle (nach *Welz*) sind vergleichend die Nachweisgrenzen für die Bestimmung einiger Elemente durch Flammen-AAS und durch Graphitrohr-AAS zusammengestellt.

Element	Nachweisgrenze		
	Flamme [ng/mL]	Graphitrohr [ng/mL]	[g] absolut
Ag	2,0000	0,0010	$1 \cdot 10^{-13}$
As	150,0000	0,1000	$1 \cdot 10^{-11}$
Cd	2,0000	0,0010	$1 \cdot 10^{-13}$
Cu	1,0000	0,0200	$2 \cdot 10^{-12}$
Fe	10,0000	0,0300	$3 \cdot 10^{-12}$
Ni	2,0000	0,1000	$1 \cdot 10^{-11}$
Pb	10,0000	0,0200	$2 \cdot 10^{-12}$
Zn	1,0000	0,0005	$5 \cdot 10^{-14}$
Tl	15,000	0,025	$2,5 \cdot 10^{-12}$

Die Inbetriebnahme des AA-Spektrometers darf nur unter Aufsicht eines Praktikumsassistenten oder des zuständigen technischen Personals erfolgen!!!

Inbetriebnahme des AA-Spektrometers

Für die Praktikumsaufgabe steht ein Einstrahl-Atomabsorptions-Spektrometer Modell 1100B der Firma Perkin-Elmer zur Verfügung.

Als Strahlungsquelle wird die jeweilige Hohlkathodenlampe verwendet. Als Verdampfungs- und Atomisierungseinheit dient eine Acetylen-Luft-Flamme bzw. ein Graphitrohrfurn. Zur Steuerung des Geräts und zur Auswertung der Messungen wird ein in das Gerät integrierter Mikrocomputer verwendet.

Das Gerät wird vom Assistenten eingeschaltet und justiert. Veränderungen an der Flammengasversorgung dürfen vom Praktikanten nicht vorgenommen werden, es besteht sonst Explosionsgefahr.

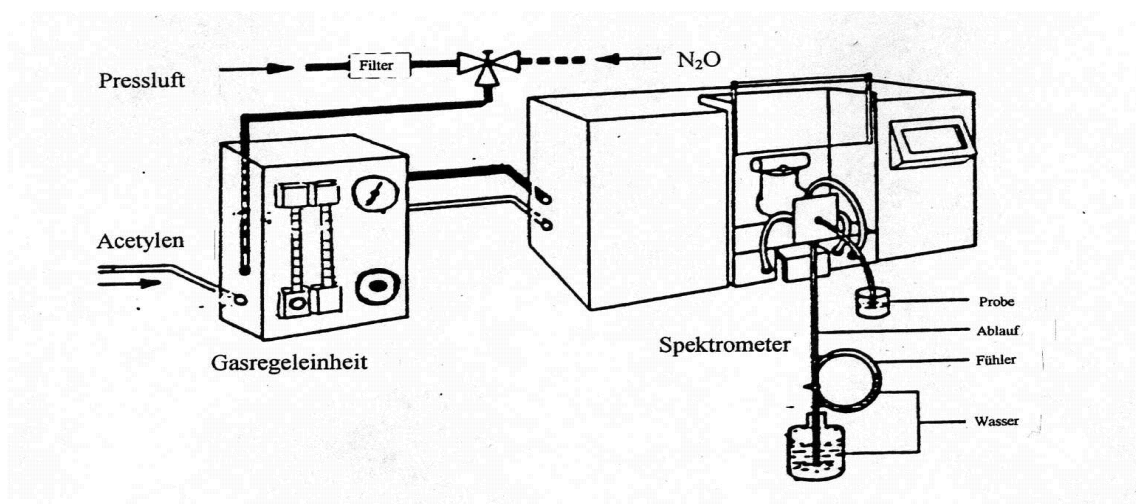


Abb. 12. Schematischer Aufbau des Spektrometers, 1100B.

Zur Inbetriebnahme und Justierung gehören folgende Punkte:

Einschalten der Stromversorgung für das Spektrometer.

Einstellen der gewünschten Spaltbreite sowie der Wellenlänge der für die Bestimmung geeigneten Resonanzlinien (z. Bp. K: 769,9 nm, Spalt 0,7 hoch; Co: 252,1 nm, Spalt 0,2 hoch) mit Hilfe des Monochromator-Vortriebs.

Justierung der Hohlkathodenlampe im optischen Strahlengang auf ein Intensitätsmaximum.

(Bei Bedarf die Aktivierung der Untergrundkompensation durch die in das Gerät integrierte Deuteriumlampe)

Überprüfung der Drücke und Durchflußmengen für Brenn- und Oxidationsgase. Sicherheitsüberprüfung des Brennkopfes und aller Schlauchverbindungen. Zünden der Flamme.

Justieren des Brenners im optischen Strahlengang.

Festlegen der für die Messung notwendigen Parameter, wie Meßzeit, Anzahl der Wiederholmessungen, Kalibrationsart (linear, automatisch, Addition).

Bei der Analyse muß darauf geachtet werden, daß die Schlauchfalle am Ablauf des Zerstäubers immer mit Wasser gefüllt ist, andernfalls besteht die Gefahr, daß die Flamme in die Mischkammer des Zerstäubers zurückschlägt!

Dem Spektrometer muß eine Aufwärmzeit von ca. 20 Minuten bei brennender Flamme eingeräumt werden, bevor Messungen durchgeführt werden können.

Für die Graphitrohrmessung muß der HGA-Einschub eingesetzt werden. Die nötigen Meßparameter sind bereits als Meßprogramme gespeichert (z. Bp. Nr. 81 für TI).

Beispiele für Praktikumsversuche:*1. Kalium mit Flammen AAS:*

Es soll der Kaliumgehalt von Mineralwasser durch Flammen-AAS unter Anwendung der Vergleichsmethode bestimmt werden. Hierzu muß das Spektrometer auf die für die Kaliumbestimmung notwendigen Parameter hin optimiert sein.

Kalibrierlösung: Schwach salzsaure Lösung mit 1 mg/mL K^+

Versuchsdurchführung:

Als Probe dient ein Mineralwasser.

Das gut gespülte Spektrometer wird mit nachfolgenden Kalibrierstandards in aufsteigender Reihenfolge kalibriert.

Blindwert

2 mg/L

5 mg/L

10 mg/L

In den so erhaltenen Proben wird die Kaliumabsorption mit dem kalibrierten Spektrometer in ansteigender Konzentration der Proben mit jeweils mindestens drei Wiederholmessungen bestimmt.

Zur Auswertung werden die jeweiligen Absorptionswerte gegen die zugehörigen Konzentrationen der Kalibrationszusätze aufgetragen.

Es ist die jeweilige Kaliumkonzentration in mg/L anzugeben.

2. Cobalt mit Flammen AAS:

Es soll der Cobaltgehalt einer Probenlösung durch Flammen-AAS unter Anwendung der Vergleichsmethode bestimmt werden. Hierzu muß das Spektrometer auf die für die Cobaltbestimmung notwendigen Parameter hin optimiert sein.

Kalibrierlösung: Schwach salzsaure Lösung mit 1 mg/mL Co

Versuchsdurchführung:

Die cobalthaltige Probenlösung wird im 100 mL Meßkolben mit Wasser auf die Eichmarke mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Das gut gespülte Spektrometer wird mit nachfolgenden Kalibrierstandards in aufsteigender Reihenfolge kalibriert.

Blindwert

2 mg/L

4 mg/L

6 mg/L

Nachdem das Gerät kalibriert wurde, kann nach Überprüfung der Linearität der Kalibriergeraden (Meß-, Pipettierfehler) mit dem Messen der Probe begonnen werden. In der Probe wird die Cobaltkonzentration gegen eine extern aufgenommene Kalibrationsgerade mit jeweils mindestens drei Wiederholmessungen bestimmt. Als Analysenergebnis ist der Cobaltgehalt der Probe in mg/L anzugeben.

Für beide Versuche sind die Kalibrationskurven mit einem ausführlichen Analysenprotokoll abzugeben.

3. Thallium mit Graphitrohr-AAS:

Es soll der Thalliumgehalt einer Probelösung durch HGA-AAS (Graphitrohr) unter Anwendung der Vergleichsmethode bestimmt werden. Hierzu muß das Spektrometer auf HGA-Betrieb umgestellt werden.

Das Spektrometer muß auf die Thalliumbestimmung notwendigen Parameter hin optimiert sein.

Kalibrierlösung: Lösung mit 0.01mg/ml Tl^+

Versuchdurchführung:

Die Thalliumhaltige Probenlösung wird im 100ml Meßkolben auf die Eichmarke mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Das Spektrometer wird mit nachfolgenden Kalibrierstandards in aufsteigender Reihenfolge kalibriert.

Blindwert

25µg/L

50µg/L

75µg/L

100µg/L

Nachdem das Gerät kalibriert wurde, kann nach Überprüfung der Linearität der Kalibriergeraden mit dem Messen der Probe begonnen werden. In der Probe wird die Thalliumkonzentration gegen die extern aufgenommene Kalibrationsgerade bestimmt. Als Analysenergebnis ist der Thalliumgehalt in µg/l anzugeben.

Für die Versuche sind Kalibrationskurven mit einem ausführlichen Analysenprotokoll abzugeben.

Routine-Betriebsschema AA-Spektrometer 1100B

Flammen-AAS-Messung

ACHTUNG !!!

Während der ganzen Messung ist eine **SCHUTZBRILLE** zu tragen !

Vorbereitung :

- 1.) Acetylenbombe aufdrehen (Mindestdruck 6 bar)
- 2.) Schaltkasten einschalten
- 3.) Druckluft einschalten
 - gelben Kugelhahn umlegen (p = 5 bar)
- 4.) Acetylen zuschalten
 - Nadelventil aufdrehen
 - grüne Taste auf ein
- 5.) Abzugshaube (Esse) einschalten
 - Schalter 3 ein
 - Kipphahn an Esse umlegen

Am Gerät :

- 1.) Benötigte Hohlkathodenlampe einbauen und Lampe in Strahlengang bringen
- 2.) Zündmechanismus überprüfen
- 3.) Wasserbehälter überprüfen

Inbetriebnahme :

- 1.) Spektrometer einschalten (Schalter **POWER** auf EIN)
Warten bis **ENTER** auf dem Monitor erscheint
 - 2.) Bildschirmseite : ELEMENT SELECT MODE
 - Lampe 1 oder 2 anwählen
-

-
- evtl. Einstellung des Elements und des Lampenstromes erforderlich
 - Soft-Key **Flame Mode** drücken, falls dieser nicht schon leuchtet
- 3.) Mode-Taste **SETUP** drücken
- warten bis Soft-Key-Bezeichnung **WAVELENGTH** nicht mehr blinkt (evtl. Eingabe der gewünschten Wellenlänge notwendig)
 - Strahlungsquelle im Lampenhalter justieren mit
 - weißem Drehknopf : Grobeinstellung
 - metall. Drehknopf : Feineinstellung
 - und Taste **GAIN**
 - evtl. Deuteriumlampe zuschalten (Soft-Key **UG-KORR. EIN/AUS**)
- 4.) Mode-Taste **CONT** drücken (Spektrometer wird auf kontinuierliche Messung geschaltet)
- 5.) Flamme anzünden :
- Überprüfen ob Schlauchfalle am Ablauf des Zerstäubers mit Wasser gefüllt ist (wenn nicht besteht die Gefahr, daß die Flamme in die Mischkammer des Zerstäubers zurückschlägt)
 - Schlauch in dest. Wasser hängen
 - Taste **FLAME ON/Off** drücken
- Flamme muß mindestens 15 min. brennen, bis Betriebstemperatur erreicht ist
- 6.) Mode-Taste **PROG** drücken und nachfolgende Einstellungen vornehmen
- Technik : AA (AA-UG)
 - Messwertbildung : Einzel
 - Messverzögerung : 3 - 5 sec.
 - Wiederholungen : 3 - 4 mal
 - Brennergasrate : nichts verändern (2.5)
 - Lampenstrom : müßte bereits eingestellt sein
 - Messzeit : 1 sec.
 - Kalibrierung : linear
 - Standardeinheiten : mg/l
 - Probeneinheit : mg/l
- Werte für Eichgerade eingeben (S1, S2, S3 usw.)
-

Messung :

Zunächst erfolgt die Vorbereitung der einzelnen Standardproben für die **Eichmessung**.

- 1.) Mode-Taste **RUN** drücken
 - Soft-Key **AUTONULL** drücken (Messung des Blindwertes)
 - Absorption der Eichlösungen durch drücken der Taste **READ** messen und notieren
 - Soft-Key **STD** drücken und dann nacheinander die unterschiedlichen Standards messen
 - überprüfen der EICHGERADEN

Nach der Eichung erfolgt die Messung der **Probesubstanz**.

- 2.) Schlauch in Probekolben hängen und dann Mode-Taste **READ** (blaue Taste) drücken

PS: Nach **jeder** einzelnen Messung Gerät mit **dest. Wasser** spülen !!!

Abschalten des Gerätes :

- 1.) Taste **FLAME ON/OFF** betätigen, um Flamme auszuschalten
 - 2.) Brennerkopf auf Verunreinigungen untersuchen
 - 3.) Gaszuleitungen entspannen
 - Acetylen abstellen (Nadelventil schließen)
 - Druckluft zu (gelben Kugelhahn nach unten kippen)
 - Schaltkasten aus (roter Drehknopf)
 - Mode-Taste **ATOM-CTRL.** drücken und dann Soft-Key **GASE PRÜFEN** mehrmals betätigen bis Leitungen entspannt sind
 - 4.) Hauptschalter am Gerät (grüner Knopf) ausschalten
 - 5.) Esse schließen
 - Kippschalter an Esse umlegen
 - Schalter 3 aus
 - 6.) Acetylenbombe zudreihen
-

Routine-Betriebsschema AA-Spektrometer

1100B

HGA-Messung

ACHTUNG:

Während der ganzen Messung ist eine Schutzbrille zu tragen !

VORBEREITUNG:

1. HGA- und AAS-Gerät müssen ausgeschaltet sein
2. Wasser anschließen und langsam aufdrehen
3. Argon-Bombe anschließen und auf 4 bar aufdrehen
4. Zwei LPT-Stecker in entsprechende Steckdosen am HGA-Gerät stecken
5. HGA-Gerät einschalten
6. AAS-Gerät einschalten
7. Abzugshaube einschalten
 - Schalter 3 ein
 - Kipphahn am Esse umlegen

AM GERÄT:

1. benötigte HKL einbauen und in den Strahlengang bringen
 2. **ELEMENT SELECT**-Mode wählen
 3. Entsprechendes Element wählen, z.B. 81 bei Tl
 4. Lampenstrom wählen, z.B. 4 mA bei Tl
 5. HKL wählen
 6. HGA-Messung wählen
 7. **PROGRAM** wählen
 8. **HGA-Bereich** drücken (Bildschirm zeigt nun das Temperaturprogram an)
 9. **SAMPLER SEQ** wählen
 10. **SAMPLER DIREKT** wählen
 11. Standortnummer der Probe im Probenwechsler und Probenmenge eingeben, z.B. 1.20, anschließend **Pos.Vol** drücken
 12. **START/STOP** wählen
-

13. In **RUN**-Modus wechseln

ABSCHALTEN DES GERÄTES:

1. HGA und AAS ausschalten (jeweils grüner Knopf)
2. Wasser- und Argonzufuhr ausdrehen
3. LPT-Stecker entfernen
4. HGA-Stecker aus der Steckdose entfernen
5. HGA-Ofen aus AAS-Gerät ausbauen und Brenner wieder einbauen
6. Esse schließen
 - Kipphahn am Esse umlegen
 - Schalter 3 aus
7. HGA-Gerät abdecken

TEMPERATURPROGRAM FÜR TL-MESSUNG:

1. 90 °C
 2. 110 °C
 3. 200 °C
 4. 1600 °C
 5. 2650 °C
-