

Informationstagung über Röntgenfluoreszenz

Autor(en): **Beitz, Lieselotte / Wakker, C.H. / Esenwein, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **68 (1977)**

Heft 4

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982237>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Informationstagung über Röntgenfluoreszenz

Diese Informationstagung wurde vom Koordinationsausschuß der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie und der Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie am 21. Juni 1977 im Konferenzsaal der Generaldirektion PTT, Bern, durchgeführt.

Die Veranstaltung wurde von Dr. Y. Siegwart, Brunnen, präsiert und von 38 Spezialisten dieser neuen analytischen Technik besucht. Die sechs Vorträge sowie das nachfolgende Podiumsgespräch unter Leitung von Prof. W. Haerdi, Genf, fanden ein reges Interesse. Die gehaltenen Vorträge werden nachstehend publiziert.*

Lieselotte Beitz, Siemens AG, Karlsruhe

Die Anwendung der Matrixkorrektur bei der Analyse von pflanzlichen Produkten

Einleitung

Untersuchungen mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an pflanzlichen Produkten haben in den letzten Jahren gezeigt, daß dieses Verfahren zur Bestimmung von Metallspuren und zur Analyse leichter Elemente in der Pflanzenanalytik erfolgreich eingesetzt werden kann.

Mit modernen vollautomatischen Röntgenspektrometern kann die Analyse in kurzer Zeit durchgeführt werden: Für die Bestimmung von z. B. 10 Elementen an einem Produkt benötigt man — einschließlich Präparation — ca. 15 bis 25 Minuten.

Präparation

Die Probenvorbereitung ist einfach und wenig zeitaufwendig: Eine konstante Menge gehäckselten und getrockneten Materials wird ca. 30 sec in einer Scheiben-

* Die Vorträge von G. Schubert, Zürich, über «Ein neues Interelementkorrekturverfahren für Röntgenfluoreszenz mit geringem Eichprobenaufwand» und von Dr. P. Hermann, Tervuren, über «Application de la technique de fluorescence aux rayons X à l'analyse des végétaux» werden in einem nächsten Heft dieser Zeitschrift veröffentlicht.

Tabelle 1. Gruppenbildung in Abhängigkeit von der Matrix

Gruppe	Matrix	g	Empfindl.	Nachweisgr.	Untergr.	Empfindlichkeit in ips/ppm			
			m ips/ppm	Cg ppm	Io ips	Zn	Ni	Pb	Cd
I	Gerstenkorn	10	22.03	0.45	367.8	13.62	23.35	24.42	17.08
	Maiskorn	10	21.95	0.45	490.0	11.41	24.11	28.98	15.60
	Weizenkorn	10	20.25	0.46	384.0	11.53	22.45	24.44	16.59
	Haferkorn	10	20.21	0.42	319.0	10.45	26.94	26.45	18.41
	Roggenkorn	10	20.18	0.42	313.0	11.17	22.70	31.72	16.75
	Linters	10	20.08	0.48	409.3	12.54	21.77	27.86	16.54
II	Mais-Silage	5	19.82	0.44	339.3	12.57	21.06	24.84	10.91
	Aepfel	5	18.62	0.50	382.7	13.57	20.25	21.68	10.46
	Holz	10	18.38	0.48	349.8	11.19	20.55	22.15	15.14
III	Soja	10	17.06	0.55	389.4	12.00	19.47	21.36	12.00
	Erdbeeren	5	16.98	0.51	289.4	9.77	18.54	19.56	10.23
IV	Kartoffeln	10	13.79	0.63	336.0	8.52	15.14	19.26	15.43
	Haferstroh	10	12.36	0.66	293.0	8.40	14.00	17.52	12.96
V	Klee (weiß)	5	11.91	0.67	219.2	7.41	13.47	14.88	10.21
	Wiesenrispe	5	11.54	0.70	291.7	6.94	13.58	14.13	8.27
	Lolium Westerwold.	3	11.50	0.69	277.9	6.94	13.66	12.66	6.40
	Lieschgras	5	11.41	0.68	269.4	7.16	12.60	14.31	9.07
	Möhren	5	11.25	0.67	251.9	7.01	12.65	14.35	10.34
	Wiesenschwingel	5	10.99	0.67	259.5	6.88	12.25	13.86	9.24
	Gemischtes Gras	3	10.37	0.80	307.9	6.16	11.08	12.20	—
	Hafergrün	5	10.24	0.71	271.7	6.24	11.93	13.23	9.25
VI	Winterwicken	5	9.24	0.80	244.4	5.64	9.63	12.37	9.86
	Winterraps	5	9.11	0.80	235.3	5.26	10.19	11.80	9.00
	Sumpfiger Knöter.	3	9.09	0.87	277.4	5.24	10.20	9.27	6.50
VII	Löwenzahn	3	7.93	0.77	166.9	5.23	9.55	11.06	6.77
	Rhabarber	5	6.94	0.99	206.3	5.11	9.08	11.01	9.15

ips/ppm = Impulse pro Sekunde pro ppm
ppm = mg/kg

m = Steigung der Eichkurve in ips/ppm

$$Cg^* = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_0}{T}}$$

I₀ = Untergrundimpulsrate

T = Meßzeit

* Cg = Statistische Nachweisgrenze; das ist der Meßwert, der sich mit einer statistischen Sicherheit von 99,7% von I₀ unterscheidet

schwingmühle vermahlen. Um die Kontamination des Materials konstant zu halten, müssen Probenmengen und Mahldauer unverändert bleiben.

Das vermahlene Material wird ohne Bindemittel bei konstantem Druck und gleichbleibender Druckhaltezeit verpreßt.

Es ist bekannt, daß die Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung von der Schichtdicke der Probe beeinflußt wird. Dieser Einfluß macht sich in der Pflanzenmatrix vor allem bei der Messung energiereicher Strahlung — also bei der Bestimmung schwerer Elemente wie Pb, As und Cd — bemerkbar. Er muß aber auch bei der Analyse von Cu, Mn und Zn beachtet werden, wenn nur geringe Mengen von Probenmaterial (< 3 g) zur Verfügung stehen (1).

Rethfeld, Crößmann und Egels (1) haben gezeigt, daß eine Probenmenge von 10 g bei einer Tablettenfläche von 11,3 cm² optimale Ergebnisse im Hinblick auf Nachweisgrenze und Empfindlichkeit liefert.

Messung und Auswertung mit Matrixkorrektur

In der Pflanzenanalytik ist die Zahl der zu analysierenden Matrices außerordentlich groß. Darum wurde in den Anfängen der Pflanzenanalyse mit matrixspezifischen Eichkurven gearbeitet.

Rethfeld, Crößmann und Egels (1) zeigten 1975 am Beispiel der Zn-, Cu-, Ni-, Pb- und Cd-Bestimmung, daß sich verschiedene Matrices zu Gruppen zusammenfassen lassen. Das Charakteristikum der Gruppenbildung war die abnehmende Empfindlichkeit in ips/ppm (Tabelle 1).

Die hier genannten Pflanzenarten stellten zunächst eine willkürliche Zusammenstellung von Materialien dar, die bei Umweltuntersuchungen interessant sind. Sie brachten jedoch den Vorteil, daß für mehrere pflanzliche Matrices einer Gruppe nur eine Eichkurve benötigt wurde.

Bekanntlich unterscheiden sich Pflanzenmaterialien und Futtermittel durch stark differenzierende Mineralstoffgehalte in ihrer Matrix (2).

Die Konzentrationsbereiche von Na, Mg, P und Cl in den Pflanzenmatrices liegen etwa zwischen 0,1 ... 3%, die des K zwischen 0,2 ... 8%, die des Ca zwischen 0,03 ... 5% (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Mineralstoffgehalte in Futtermitteln (aus «Arbeiten der D.L.G., Band 62»)

Element	Konzentrationsbereich
Na	0,01—4,0 ⁰ / ₀
Mg	0,1 —2,5 ⁰ / ₀
P	0,2 —8,0 ⁰ / ₀
Cl	0,1 —3,0 ⁰ / ₀
K	0,2 —8,0 ⁰ / ₀
Ca	0,03—5,0 ⁰ / ₀

Es lag nun nahe, mittels Matrixkorrektur mit den Mineralstoffen die verschiedenartigsten Pflanzenmaterialien zu einer Matrixgruppe zusammenzufassen und Eichfunktionen zur Bestimmung der Spurenelemente und der Mineralstoffe zu finden.

Die Bestimmung der Eichkoeffizienten zur Aufstellung der Eichfunktionen für die Mineralstoffe Na, Mg, P, Cl, K und Ca und die Spurenelemente Mn, Fe, Cu und Zn erfolgte empirisch: An verschiedenartigen Pflanzenmaterialien mit bekannten Konzentrationen wurden Intensitätsmessungen durchgeführt und die Eichkoeffizienten mittels Regression nach folgendem allgemeinem Ansatz ermittelt:

Die Konzentration C_i des Analyten i ist eine Funktion der gemessenen Intensitäten I_i (Analyt) und I_j (Matrixelemente):

$$C_i = f(I_i, I_j)$$

$$I = \text{Brutto oder Netto-Intensität oder ein Quotient } I^* = \frac{I}{I_s}$$

$$I_s = \text{interner oder externer Standard}$$

Die Ermittlung der Eichkoeffizienten erfolgt nach Messung von n -Standardproben mit n -Gleichungen folgender Form (3):

$$C_i = m_i I_i + m_{ij} I_i^2 + b_i + \sum_{j \neq i} m_{ij} I_i I_j + \sum_{j \neq i} b_{ij} I_j \quad (2)$$

m_i, m_{ij}, b_i = Konstanten der linearen und quadratischen Ansätze ohne Matrixkorrektur.

m_{ij} = Wechselwirkungskoeffizient des Matrixelementes j mit dem Analyten i (Wechselwirkung = Absorption, Sekundärfluoreszenz)

b_{ij} = Ueberlagerungskoeffizient des Matrixelementes j bezüglich der Linie des Analyten i .

Zur Erzielung einer hinreichenden Signifikanz muß das Gleichungssystem überbestimmt sein, somit

$$n > p \quad (3)$$

n = Zahl der Standards
 p = Zahl der Koeffizienten

Die Koeffizienten werden so bestimmt, daß

$$\sum_n (\Delta C)_n^2 \rightarrow \min \quad (4)$$

$$\Delta C = C_{\text{calc}} - C_{\text{chem}}$$

C_{calc} = Nach Bestimmung der Eichkoeffizienten errechnete Konzentration einer Standardprobe.

C_{chem} = Vorgegebene Konzentration der Standardprobe.

Ein Maß für die Güte des mathematischen Ansatzes ist die Restvarianz RV:

$$RV = \frac{\sum_n (\Delta C)_n^2}{n-p} \quad (5)$$

Die aus ihr resultierende Reststreuung

$$RS = \pm \sqrt{RV} \quad (6)$$

ist der Erwartungswert der Standardabweichung einer unbekanntenen Probenkonzentration — sofern das Matrixfeld hinreichend durch Standardproben belegt ist, die in ihrer Qualität und Zahl dem Analysenproblem angepaßt sind und welche die zu analysierenden Konzentrationsbereiche möglichst äquidistant überstreichen sollen.

Eichung mit natürlichen Pflanzen-Standards

Zur Ermittlung der Eichkoeffizienten wurden 31 Standardproben*, die 13 verschiedene Pflanzen-Matrices repräsentieren, auf einem Sequenzspektrometer mit Tabulator und PDP8-Rechner gemessen.

Insgesamt wurden mit den Standardproben die in Tabelle 3 aufgeführten Konzentrationsbereiche erfaßt:

Tabelle 3. Konzentrationsbereiche der Standardproben (Futtermittel)

Na	0,01	...	3,71 ⁰ / ₀
Mg	0,01	...	1,2 ⁰ / ₀
P	0,2	...	1,67 ⁰ / ₀
K	0,23	...	5,0 ⁰ / ₀
Ca	0,03	...	1,9 ⁰ / ₀
Mn	5	...	260 ppm
Fe	26	...	2083 ppm
Cu	2	...	34 ppm
Zn	16	...	246 ppm

Es ist darum zu erwarten, daß bei der Eichung — insbesondere der Spurenelemente — eine Matrixkorrektur mit Ca und K zur Zusammenfassung der untersuchten Matrices zu einer Gruppe führen kann.

Nach Messung und Konzentrationseingabe der Standardproben erfolgt die Eichung, d. h. die Bestimmung der Eichkoeffizienten für jeden Analyten.

* Die Standards wurden uns von der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Bern/Schweiz zur Verfügung gestellt. Die Konzentrationsangaben sind Mittelwerte aus 10 Analysen, die an 10 verschiedenen Tagen durchgeführt wurden. Die Fehlerbreite liegt — je nach Element — zwischen 1 und 10⁰/₀ rel.

Die Tabelle 4 zeigt eine Eichung am Beispiel des Cu. Durch Matrixkorrektur mit Ca, K und Cl können die hier untersuchten 13 Matrices mit einer Eichung erfaßt werden. Obwohl der Cl-Gehalt von nur 8 Standardproben bekannt war, zeigten die Intensitätsmessungen variierende Cl-Gehalte in den gemessenen Standardproben, so daß eine Matrixkorrektur mit Cl sinnvoll und auch erfolgreich war. Hier zeigt sich eine Stärke der Intensitätskorrektur: Die Konzentrationen der Matrixelemente brauchen zur Aufstellung der Eichfunktionen und zur späteren Bestimmung unbekannter Konzentrationen nicht bekannt zu sein, da wie auf Seite 454 dargelegt, nur die Intensitäten in die Rechnung eingehen.

Das bedeutet im weiteren Sinne, daß bei der Spurenbestimmung in pflanzlichen Produkten die Konzentrationen der Mineralstoffe Ca, K und Cl nicht exakt bekannt zu sein brauchen, wenn sie als Analyt nicht von Interesse sind. Die Standardproben müssen jedoch so ausgewählt werden, daß sie die in den Pflanzenmatrices vorkommenden Konzentrationsbereiche von Ca, K und Cl gemäß den eingangs gestellten Forderungen optimal belegen.

Die Tabelle 5 zeigt nun die Zusammenstellung der durchgeführten Eichungen mit Matrixkorrektur.

Die Spurenelemente Mn, Fe, Cu und Zn wurden stets mit den Elementen K, Ca und Cl korrigiert, die eine Absorption der gemessenen Strahlung bewirken. Die Mineralstoffe selbst wurden mit den begleitenden Mineralstoffen korrigiert, deren Konzentrationsbereiche von Matrix zu Matrix variieren. Hier kommen Absorption und Sekundäranregung zur Wirkung.

Standardproben ohne Konzentrationsangaben wurden in den elementspezifischen Eichungen nicht berücksichtigt. Darüber hinaus wurden bei einigen Elementen Proben schrittweise eliminiert, deren $\Delta C > 2 \times RS$ war. Die Ursachen dieser «Ausreißer» sind wahrscheinlich präparative Fehler (Abrieb und sehr unterschiedliche Gewichtsmengen).

Die beiden letzten Spalten enthalten die ohne und mit Matrixkorrektur erhaltenen Restvarianzen RV und Reststreuungen RS. Die Reststreuungen liegen für Na, P, Cl, Ca, Fe, Mn und Zn etwa im Bereich der Genauigkeit der Konzentrationsangaben der Standardproben. Für Mg, K und Cu könnten sie durch eine optimalere Zusammenstellung der Standardproben noch verbessert werden.

Zur Ueberprüfung der Eichung wurden 9 verschiedene Futtermittel, deren Konzentrationen bekannt waren, als «unbekannte» Proben — unter Verwendung der oben beschriebenen Eichungen — gemessen.

Die Gegenüberstellung der RFA-Bestimmung zur Analyse mit anderen Verfahren der 9 gemessenen Proben zeigt Tabelle 6. Chemische Bestimmung bedeutet hier: Ca, Mg, Fe, Mn, Zn und Cu wurden mit der AAS bestimmt; P kolorimetrisch, Cl durch Titration, Na und K flammenfotometrisch.

Die Unterschiede der zu vergleichenden Analysenwerte liegen überwiegend zwischen 2 und 10% rel., d. h. überwiegend im Bereich der Analysengenauigkeit der Standardproben.

In Tabelle 7 sind die mit der RFA ermittelten Standardabweichungen der unbekanntenen Proben den chemischen Analysenfehlern gegenübergestellt. In den

Tabelle 4. Cu linear, korrigiert mit Ca, K, Cl

NR	CHEM:	CALC:	DIFF:
1	8.4000	11.2411—	2.8411
2	26.9000	25.6464	1.2536
3	33.9000	34.5257	0.6257
4	5.8000	5.8921—	0.0921
5	22.4000	24.6722—	2.2722
6	29.2000	29.4367—	0.2367
7	0.0000	39.6288—	39.6288
8	0.0000	27.9550—	27.9550
9	6.9000	8.9711—	2.0711
10	24.2000	22.1941	2.0059
11	31.1000	29.8283	1.2717
12	11.7000	12.4903—	0.7903
13	28.0000	27.8550	0.1450
14	33.9000	30.1471	3.7528
15	19.5000	21.4489—	1.9490
16	25.8000	29.4853—	3.6853
17	2.1600	1.8200	0.3400
18	13.3000	11.7041	1.5959
19	14.8000	14.7732	0.0268
20	15.6600	16.3142—	0.6542
21	18.4900	16.2056	2.2844
22	8.5800	7.1361	1.4439
23	7.6800	7.5676	0.1124
24	7.8600	7.5934	0.2666
25	5.8600	5.9654—	0.1054
26	5.9000	5.7927	0.1073
27	9.4500	7.5930	1.8570
28	8.2500	8.6141—	0.3641
29	7.6500	7.6279	0.0221
30	8.9000	9.3383—	0.4383
31	5.2000	5.5598—	0.3598
U	CU/	—0.276402219E+01	
S	CU/	0.180510012E—02	
S	CU/CA	0.189237515E—08	
S	CU/CL	0.126285560E—08	
S	CU/K	0.231873321E—08	
RV:	2.98774		
	+—?+		

(Durchführung einer Eichung)

Tabelle 5. Eichung mit dem P88-Programm. 13 Futtermittel-Matrices, 31 Standard-Proben
Grasmehlwürfel, Grassilage, Graswürfel, Trockengraswürfel, Grünfutter, Heu, Weidebeifutter, Maissilage, Milchviehfutter, Malztrockenrübenschnitzel, Emd, Emd belüftet, Körnermais

Matrix	Element	Konzentrationsbereich	Mittlere Konzentration	Eichung	Korrektur-elemente Anregung Absorption	Zahl der aus der Eichung herausgenom- menen Proben	Restvarianz RV	Reststreuung RS
Pflanzen	Na	0,01—3,71‰	0,62‰	linear	—	6*	0,21883	0,47‰
				linear	P, Cl, K, Ca	6* 2**	0,00807	0,09‰
	Mg	0,1 —0,65‰	0,25‰	linear	—	—	0,00437	0,07‰
				linear	Na, Si, Cl, K, Ca	— 1**	0,00057	0,02‰
	P	0,22—1,67‰	0,60‰	linear	—	—	0,00495	0,07‰
				linear	Cl, K, Ca	— 1**	0,00177	0,04‰
	Cl	0,08—1,71‰	0,72‰	linear	—	23*	0,03088	0,18‰
				linear	Na, Ca	23*	0,00045	0,02‰
	K	0,23—4,98‰	2,8 ‰	quadr.	—	—	0,44519	0,667‰
				quadr.	Cl, Ca	— 3**	0,02507	0,19‰
	Ca	0,03—1,89 ‰	0,98‰	linear	—	—	0,04785	0,22‰
				linear	K, Na	— 2**	0,00275	0,05‰
	Mn	4,5— 258 ppm	151 ppm	linear	—	—	925	30,4 ppm
				linear	Cl, Ca, K	— 2*	192	14 ppm
	Fe	26—2083 ppm	767 ppm	linear	—	2*	36 505	191 ppm
				linear	Cl, Ca, K	2* 4**	3 000	54 ppm
Cu	2— 34 ppm	15 ppm	linear	—	2*	31,6	5,6 ppm	
			linear	Cl, Ca, K	2*	2,9	1,6 ppm	
Zn	16— 246 ppm	108 ppm	linear	—	—	882,6	29,7 ppm	
			linear	Cl, Ca, K	—	89,1	9,4 ppm	
			linear	Cl, Ca, K	— 2**	40,2	6,3 ppm	

* Proben ohne Konzentrationsangaben

** $\Delta c > 2 \times RS$

Tabelle 6
Vergleichende Bestimmung verschiedener Verfahren mit der RFA
von 9 Pflanzenmaterialien

Probe		Ca %	Mg %	Na %	Zn ppm	Cu ppm	Fe ppm	Mn ppm	K %	P %
Grasmehl	1	1,33	0,22	0,525	83,0	18,5	856	139	3,09	0,58
Würfel	2	1,36	0,213	0,547	88,97	17,90	789	141	3,10	0,59
Maissilage	1	0,68	0,16	0,338	72,7	15,1	643,0	81,4		0,48
	2	0,70	0,133	0,322	85,91	16,30	722	101,43	2,25	0,49
Heu	1	0,69	0,19	0,377	84,9	—	716	108,2	3,38	0,59
	2	0,76	0,178	0,260	83,78	24,83	729	105,9	3,32	0,52
Emd	1	0,93	0,27	0,383	29,1	15,9	836	152	2,99	0,58
	2	0,88	0,23	0,340	30,0	16,4	848	148	2,97	0,55
Grassilage	1	1,41	0,43	0,397	130	20,3	1310	143	3,66	0,56
	2	1,29	0,36	0,359	125	19,6	1310	130	3,58	0,55
Körnermais	1	0,37	0,18	0,376	86,1	12,2	470		1,47	0,61
	2	0,32	0,15	0,337	92,8	13,30	595	61,10	1,46	0,63
Maismehl	1	0,08	0,15	0,01	24,2	4,84	619	26,1	0,53	0,26
	2	0,08	0,22	0,017	23,80	3,73	703	19,0	0,85	0,37
Zwischenfutter (Rübsen)	1	0,51	0,24	0,05	34,6	6,62	422	44,1	2,62	0,43
	2	0,75	0,15	0,04	34,33	6,85	389	37,02	2,02	0,41
Heu	1	0,44	0,12	—	20,9	6,15	131,1	48,3	1,84	0,23
	2	0,46	0,13	0,018	20,9	6,93	143,56	52,73	1,85	0,19

1 = Verschiedene Verfahren

2 = RFA

Fällen des Mg und Mn beträgt die Standardabweichung noch etwa das Doppelte der Analysenfehler der Standardproben.

Hier ist ganz sicher noch eine Verbesserung der Standardabweichung zu erreichen, wenn die Konzentrationsbereiche dieser Elemente durch die Standardproben optimaler belegt werden.

Eichung mit künstlichen Standards

Anstelle natürlicher Pflanzen-Standards können zur Eichung auch synthetische Standards verwendet werden. Sie haben den Vorteil, daß die Konzentrationsbereiche der Analyten und Matrixelemente repräsentativ belegt werden können.

Tabelle 7. Analysenfehler der unbekanntten Proben

Element	Mittlere Konzentration C_m	Standardabweichung S	Prozentuale Standardabweichung S_{rel}
Na	0,31 ⁰ / ₀	0,0311 ⁰ / ₀	10,0 ⁰ / ₀
Mg	0,22 ⁰ / ₀	0,0396 ⁰ / ₀	15,9 ⁰ / ₀
P	0,48 ⁰ / ₀	0,0356 ⁰ / ₀	7,4 ⁰ / ₀
K	2,56 ⁰ / ₀	0,103 ⁰ / ₀	4,0 ⁰ / ₀
Ca	0,72 ⁰ / ₀	0,0566 ⁰ / ₀	7,9 ⁰ / ₀
Mn	92,8 ppm	10,1 ppm	11,0 ⁰ / ₀
Fe	670 ppm	57,9 ppm	8,6 ⁰ / ₀
Cu	12,5 ppm	0,87 ppm	6,9 ⁰ / ₀
Zn	62,8 ppm	5,98 ppm	9,5 ⁰ / ₀

Eine sehr gute und schnelle Methode ist die Herstellung synthetischer Standards aus zerkleinerter und vorgereinigter Baumwollzellulose (Linters).

Die Eichtabletten werden durch Zugabe verschiedener Elemente mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt. Es werden die Elemente verwendet, die in den natürlichen Pflanzen vorkommen. Auf diese Weise gelingt es, Standards für die verschiedenartigsten Pflanzenmatrices zusammenzustellen.

H. Rethfeld (4) von der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt in Münster/Westfalen hat auf diese Weise Standardproben zur Bestimmung von Schwermetallen in Pflanzen- und Futtermitteln hergestellt. Die Konzentrationsbereiche dieser synthetischen Standards sind in Tabelle 8 dargestellt.

Die Bestimmung der Eichkoeffizienten erfolgte ebenfalls mittels multipler Regression gemäß Abschnitt *Eichung mit natürlichen Pflanzen-Standards*.

Um die Matrixeinflüsse durch die wechselnden Konzentrationen der Mineralstoffe zu berücksichtigen, wurden auch hier die Intensitäten der Mineralstoffe zur Matrixkorrektur eingesetzt.

Darüber hinaus wurde zur Erfassung der wechselnden organischen Matrix — insbesondere des stark schwankenden Sauerstoffgehaltes — mit der Intensität der Mo-Compton-Strahlung der Mo-Anode der Röntgenröhre ein weiterer Korrekturkoeffizient ermittelt. Er ist charakteristisch für die Aenderung der organischen Restmatrix. Das Ergebnis dieser Eichung ist in Tabelle 9 dargestellt: Die relativen Reststreuungen liegen zwischen 1,3 bis 5,8⁰/₀ rel., d. h. sie sind etwa um den Faktor 2 bis 5 kleiner als bei Verwendung natürlicher Pflanzen-Standards.

Nach Durchführung der oben beschriebenen Eichung wurden an 30 unbekanntten Proben verschiedenartigster Matrix mit verschiedenen Verfahren die Schwermetalle analysiert. Tabelle 10 zeigt die Auswertung für die Elemente Pb und Zn: Für einen Konzentrationsbereich von 2—93 Pb beträgt die relative mittlere Standardabweichung 14⁰/₀; für den Bereich von 18—1000 ppm Zn beträgt sie 6⁰/₀. Die scheinbar hohe mittlere Standardabweichung für Pb ist bedingt durch

Tabelle 8. Konzentrationsbereiche der Elemente in Standardproben aus Linters

Element	Konzentrationsbereiche
F	0—0,31 ⁰ / ₀
Na	0—1,72 ⁰ / ₀
Mg	0—1,87 ⁰ / ₀
P	0—3,31 ⁰ / ₀
S	0—2,47 ⁰ / ₀
Cl	0—2,59 ⁰ / ₀
K	0—5,99 ⁰ / ₀
Ca	0—3,30 ⁰ / ₀
Cr	0— 70 ppm
Mn	0— 434 ppm
Fe	0—2294 ppm
Ni	0— 40 ppm
Cu	0— 91 ppm
Zn	0—1192 ppm
Pb	0— 175 ppm
Cd	0— 149 ppm

Tabelle 9

Eichung mittels Regression mit synthetischen Pflanzen Standardproben aus Linthers

Element	Konzentrationsbereich ppm	Mittlere Konzentration ppm	Eichung	Korrektur-elemente	Restvarianz RV	Reststreuung	
						RS _{abs}	RS _{rel}
Cr	0— 67	25,9	linear	K, Ca, Cl, S, P	2,17	1,5	5,8 ⁰ / ₀
Mn	0— 434	97,4	linear	K, Ca, Cl, S, P	2,11	1,5	1,5 ⁰ / ₀
Fe	0—1535	649,9	linear	K, Ca, Cl, S, P	64,96	8,1	1,3 ⁰ / ₀
Ni	0— 40	15,7	linear	K, Ca, Cl, P, S	0,31	0,56	3,8 ⁰ / ₀
Cu	0— 80	30,6	linear	K, Ca, Cl, P, S	2,05	1,4	4,6 ⁰ / ₀
Zn	0—1192	164,9	linear	K, Ca, Ni, Fe. MC*	12,85	3,6	2 ⁰ / ₀
Pb	0— 175	25,2	linear	K, Ca, Zn, MC*	1,31	1,1	4 ⁰ / ₀
Cd	0— 149	23,8	linear	MC*	1,13	1,1	5 ⁰ / ₀

* Zusätzlicher Korrekturkoeffizient, ermittelt aus Mo-Compton-Intensität.

eine Vielzahl von Konzentrationsbestimmungen in der Nähe der Nachweisgrenze, an welcher der Fehler der Zählstatistik bekanntlich 33,3⁰/₀ relativ beträgt.

Tabelle 11 möge einen Ueberblick über die Vielfältigkeit der analysierten Matrices geben, die mit den ermittelten Eichfunktionen bestimmt wurden: Sie

Tabelle 10. Mittlere Analysenfehler von 30 unbekanntem Proben

Element	Konzentrationsbereich in ppm	Mittlere Konzentration C_m in ppm	Standardabweichung S in ppm	Prozentuale Standardabweichung S in rel %
Pb	2— 93	17,0	2,3	14,0
Zn	18—1000	256	16,1	6,0

Tabelle 11. Ausschnitt aus den analysierten Pflanzen am Beispiel des Zn

	Konzentrationsbest. in ppm: Standardaddition	Eichung mit Linters	Absoluter Fehler in ppm	Relativer Fehler in %
Orchard Leaves	25,0	22	— 3	12
Spinat	116,0	114	— 2	1,7
Sonnenblumensaat	106,0	116	+ 10	9,4
Gerste	31,0	33	+ 2	6,4
Lupinen	60,0	60	± 0	0
Erbsen	39,0	44	+ 5	12,8
Bierhefe	96,0	110	+ 14	14,5
Baumwollsaat	67,0	68	+ 1	1,5
Tapioka	18,0	19	— 1	5,6
Holz	98,0	88	— 10	10,0
Kartoffeln gesch.	20,0	20	± 0	0
Winterwicken	102,0	115	+ 13	12,7
Stroh	42,5	40	+ 2,5	5,9
Trockenschnitzel	18,0	19	+ 1	5,6
Ackerbohnen	80,0	74	+ 6	7,5
Spinat	166,0	155	— 11	6,6
Sonnenblumensaat	158,0	163	+ 3	1,9

reichen von Orchard Leaves über Spinat, Erbsen, Ackerbohnen, Kartoffeln, Stroh bis zum Holz. Dies bedeutet, sie umfassen die verschiedenartigsten Konzentrationsbereiche der Mineralstoffe und des organischen Anteils.

Schlußfolgerung

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden:

Mit Hilfe einer geeigneten Matrixkorrektur gelingt es, insbesondere bei der Spurenbestimmung durch Korrektur mit den Mineralstoffen K, Ca und Cl, die verschiedenartigsten Pflanzen- und Futtermittel mit einer Eichung zu erfassen.

Eine wichtige Voraussetzung ist die Zusammenstellung der Standardproben: Sie sollen so ausgewählt sein, daß sie die Bereiche der Analyten und Matrixelemente möglichst äquidistant überstreichen. Dies gilt sowohl für die Spurenelemente als auch für die Mineralstoffe. Zur Herstellung von Standardproben bieten sich zwei Möglichkeiten an:

- a) Man wählt verschiedenartige Pflanzenmatrices aus, die mit geeigneten Methoden gut analysiert werden.
- b) Eine zeitextensive Methode ist die Erstellung von synthetischen Standards aus hochreinem Linters, dem die in den natürlichen Pflanzen enthaltenen Mineralstoffe und Spurenelemente zugegeben werden.

Damit ist mit der RFA ein Verfahren gegeben, das es erlaubt, in kurzer Zeit eine große Anzahl von Proben zu analysieren. Eine Tatsache, die speziell im Hinblick auf die Immissionskontrolle von großer Bedeutung ist.

Zusammenfassung

In der Pflanzenanalytik ist die Zahl der zu untersuchenden Matrices außerordentlich groß. Es ist bekannt, daß sich die Pflanzenmaterialien durch stark differierende Mineralstoffgehalte in ihrer Matrix unterscheiden.

Durch Matrixkorrektur mit den Mineralstoffen mit empirisch ermittelten Korrekturkoeffizienten gelingt es, die verschiedenartigsten Pflanzenmaterialien zu einer Matrixgruppe zusammenzufassen.

Bei Wahl signifikanter Standardproben sind in der Pflanzenanalytik, je nach Konzentrationsbereich, relative Analysengenauigkeiten zwischen 1 und 10% erreichbar.

Als Standardproben werden gut analysierte natürliche Pflanzen oder «synthetische» Pflanzen-Standards eingesetzt.

Résumé

En matière d'analyses de végétaux le nombre des matrices à examiner est extrêmement grand. Il est connu que les matrices des végétaux sont très diverses en raison de leurs teneurs en minéraux très variables.

Une correction de la matrice de ces minéraux, basée sur un coefficient empirique de correction, permet de rassembler les matériaux végétaux les plus différents dans un seul groupe de matrice.

Il est possible d'obtenir de cette manière une précision d'analyse relative de 1 à 10%, selon la concentration en minéraux des végétaux examinés.

On utilise comme échantillons standards des végétaux naturels exactement analysés ou bien des échantillons standards (modèles) «synthétiques».

Summary

In the field of plant analysis there is a very big number of different plant materials for investigations

It is well-known that the plants differ in their concentrations of minerals.

By matrix-correction with their minerals with an empiric correction method all kinds

of different plant materials can be analysed with one set of standards (natural — or «synthetic» standards).

By this method a relative accuracy of analysis of 1 to 10% is possible — depending on the concentration ranges of the investigated elements.

Literatur

1. *Rethfeld, H., Crößmann, G. und Egels, W.*: Untersuchung über die Bestimmung von Kupfer, Blei, Zink, Cadmium, Nickel und Chrom in Pflanzen, Böden, Düngemitteln und Wasser mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse. Kongreßband 1975 der Zeitschrift «Landwirtschaftliche Forschung» **87**. VDLUFA-Kongreß in Mannheim.
2. Arbeiten der Deutschen Lufa-Gesellschaften, Band **62**.
3. *Plesch, R.*: Analytische Grundlagen der Siemens-Rechnerprogramme für die Röntgenspektrometrie. Siemens-Z. **48**, 355—360 (1974).
4. *Rethfeld, H.*: Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt, Münster. RFA-Umwelt-Colloquium, 13./14. 1. 77, in Münster.

Dr. rer. nat. Lieselotte Beitz
Siemens AG
Applikationslabor
Rheinbrückenstraße 50
D-7500 Karlsruhe 1

Expériences acquises dans le domaine de l'analyse par fluorescence de rayons X

Une longue pratique de l'analyse par fluorescence de rayons X (FX) nous permet de faire quelques remarques d'ordre pratique.

Dosage direct d'alliages

Utiliser comme étalons des éprouvettes ayant la même structure (histoire thermique) que celle des échantillons à analyser; en effet les métaux lourds, le tungstène par exemple, donnent des valeurs apparentes très différentes selon qu'ils sont en solution dans le fer ou qu'ils sont précipités comme carbures, comme cela peut être le cas dans les aciers rapides.

Dans le cas d'un appareil séquentiel un émerisage avec un papier carborundum 600 suffit; il doit être le même sur les échantillons et sur les étalons. Le sens du polissage est orienté parallèlement au plan dans lequel se trouvent l'anticatode et le compteur. Avec un appareil mesurant plusieurs éléments simultanément un polissage plus poussé est nécessaire surtout si des éléments très lourds sont présents.

Si les échantillons sont petits il faut pouvoir diaphragmer facilement le faisceau primaire.

Il n'intervient en général pas de calculs de correction compliqués et la précision des résultats est surtout limitée par la précision des analyses des étalons.

Dosages de minéraux, verres et céramiques

Utiliser des étalons de structure et de granulométrie analogues à celles des échantillons. Faire attention à la teneur en eau (perte au feu) des échantillons et des étalons.

En effet une variation de la teneur en eau (ou en CO_2) de l'éprouvette ne modifie presque pas le signal X. Par exemple une beauxite contenant 30% d'eau donne la même teneur apparente de Fe, Ti ou Ca que la même beauxite calcinée; il faut donc rapporter les résultats des mesures à la composition des échantillons calcinés même si les mesures ont été faites sur des échantillons crus. Cette remarque est aussi valable pour les roches et les ciments. Cependant il est préférable de faire les mesures sur des échantillons et des étalons calcinés.

Dosage sur échantillons en solution

Si les échantillons n'ont pas une forme convenable (fils, copeaux, etc.) ou si l'on ne dispose pas d'étalons convenables ou encore si les échantillons ne sont pas homogènes il faut procéder à une dissolution. Les solutions aqueuses (ou acides) ont l'inconvénient d'apporter un fond continu important; de plus la moindre décantation d'un composé peu soluble conduit à des erreurs importantes. On préférera donc des solutions solides.

Les échantillons riches en silice sont désagrégés dans des borates de sodium ou de lithium; les métaux et certains minerais sont désagrégés dans du pyrosulfate de potassium qui attaque facilement la plupart des métaux par fusion en creusets de quartz. En choisissant une dilution de 50 à 100 fois on diminue beaucoup les effets interéléments et on obtient des courbes de dosages presque droites, ce qui facilite les interpolations; il est utile d'ajouter un tiers élément servant d'étalon interne.

Comme étalons on emploie des perles préparées par fusion de métaux ou d'oxydes purs. La précision des résultats dépend surtout de la précision des pesées lors de la préparation des étalons et il est avantageux d'employer une microbalance.

Le produit de fusion peut être broyé et pastillé, puis conservé au sec. Les fonds continus sont mesurés sur des perles (ou pastilles) de composition voisine mais ne contenant pas l'élément à doser. Cette méthode convient au dosage des éléments principaux ou secondaires, mais pas au dosage des traces.

Dosage des traces

La sensibilité varie de 0,2 à 100 ppm environ selon l'élément dosé, la nature de la matrice et l'anticatode du tube à rayons X employé. Il est nécessaire de pouvoir facilement changer de tube à rayons X pour se trouver dans les meilleures conditions de mesure. Les anticatodes usuelles sont:

Ag	pour les éléments	Z = 5 à 17 et 40 à 43
Mo		9 à 15, 31 à 39 et 70 à 92
Au		9 à 30 et 70 à 92
Cr		9 à 22 et 50 à 57

Une difficulté apparaît pour le dosage de traces de Ni, Fe, Cu et Cr, car on trouve souvent les raies de ces éléments dans le rayonnement primaire; ceci provient de défauts de construction des tubes à rayons X et c'est d'autant plus regrettable que la sensibilité serait très bonne pour ces éléments.

Les courbes d'étalonnage sont pratiquement des droites jusqu'à des teneurs de 0,5 à 1%; il n'est donc pas nécessaire de disposer d'étalons à très faibles teneurs.

Sensibilité

En FX le critère habituel de sensibilité (signal égal à deux fois le fond continu) n'est pas applicable car dans ce cas le fond continu provient non seulement de fluctuations aléatoires des dispositifs de mesure mais surtout de la diffusion du rayonnement primaire dans l'échantillon; ce fond continu est beaucoup plus stable et reproductible que pour d'autres méthodes de mesures.

En fait un fond continu important tel qu'on le trouve pour des longueurs d'onde de 0,45 à 1,4 Å environ est souvent très utile car il est possible d'utiliser le rapport raie/fond continu pour le dosage des traces; de cette manière on peut comparer des échantillons et des témoins de densités assez différentes si l'on rapporte la mesure non pas au fond continu simple mais au fond continu élevé à la puissance p , p étant compris entre 1,1 et 1,5 selon la géométrie de l'appareil employé.

On peut doser dans des matrices légères des éléments tels que U, Th, Bi, Pb ou Hg au niveau de 2 ppm avec une précision relative de $\pm 10\%$ et des éléments tels que Y, Rb, Sr, Br, Se et As au niveau de 0,5 ppm avec une précision relative de $\pm 10\%$.

Dans certains cas on peut faire la correction de matrice en se référant à une raie du spectre primaire mais il faut éviter de prendre le rayonnement compton comme référence.

Intérêt de la FX pour le dosage des traces

La FX est non destructrice, il est donc possible de répéter ou de prolonger les mesures pour améliorer la précision.

La totalité de l'élément choisi est mesurée quelle que soit la forme sous laquelle il se trouve et ceci sans aucune manipulation de l'échantillon. Il n'est donc pas nécessaire de procéder à une minéralisation au cours de laquelle on court le risque de perdre des combinaisons volatiles.

Les éléments sous forme complexe ou insoluble sont mesurés sans difficulté. De plus on évite les problèmes de contamination par les réactifs.

Méthodes indirectes

On peut augmenter considérablement la sensibilité par une préconcentration préalable si l'on accepte de perdre les avantages précités. Par exemple As peut être préconcentré par la méthode de Gutzeit, ou Si et P peuvent être dosés par mesure du molybdène des complexes de ces éléments; on mesure très bien un gamma de molybdène ou d'arsenic.

Enfin le dosage au niveau des ppb est possible par préconcentration, par filtrage sur des filtres échangeurs d'ions tels que les papiers Reeve-Angel SA-2 et WA-2.

Résumé

L'auteur donne des indications pratiques pour le dosage des éléments principaux et des éléments traces dans les métaux, alliages et minéraux. Il indique aussi les possibilités de dosages d'éléments lourds dans les produits organiques.

Zusammenfassung

Der Autor gibt praktische Hinweise für die Bestimmung der Hauptelemente und der Spurenelemente in Metallen, Legierungen und Mineralien. Ferner weist er auf die Möglichkeiten der Bestimmung von Schwermetallen in organischen Substanzen hin.

Dr C. H. Wakker
Analix SA
Rue de Lancy 29
CH-1200 Genève

A. Esenwein, Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Dübendorf

Anwendung der Röntgenspektralanalyse an der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt

Einleitung

Um die bei uns anfallenden Probleme besser erläutern zu können, werde ich mir zuerst einen kleinen Exkurs auf Aufgabe und Organisation der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt, besser bekannt unter der Abkürzung «EMPA», erlauben. Die Aufgaben unserer Anstalt sind in einer bundesrätlichen Verordnung umrissen:

«Die Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe (EMPA) dient, als außerhalb des wirtschaftlichen Wettbewerbes stehendes, neutrales und unabhängiges Institut, der amtlichen Prüfung von: a) Roh-, Bau- und Werkstoffen, technischen Betriebs- und Hilfsstoffen auf ihre Eigenschaften und ihre praktische Verwendbarkeit; b) Fabrikaten, fertigen Werkstücken oder ganzen Bauwerken und Anlagen auf ihre Eignung. — Die EMPA beteiligt sich an der Aufstellung von in ihr Tätigkeitsgebiet fallenden Normen, Richtlinien und Vorschriften. — Die EMPA betreibt im Rahmen ihres Tätigkeitsgebietes selbständige wissenschaftliche Forschung, insbesondere zur Entwicklung und Vervollkommnung der Prüfverfahren. — Der EMPA können ganz oder teilweise der Vollzug eidgenössischer Erlasse oder daraus sich ergebende Kontrollfunktionen überbunden werden».

Die EMPA kann von Privatpersonen, kleinen und großen Firmen, kommunalen, kantonalen und eidgenössischen Instanzen sowie auch von Auftraggebern aus dem Ausland (letztere gegen Zuschlag) in Anspruch genommen werden.

Um ihre Aufgaben erfüllen zu können, ist die Anstalt in 2 Anstaltsteile in Dübendorf und St. Gallen sowie in insgesamt 41 Abteilungen, wovon 31 eigentliche Prüfabteilungen, aufgegliedert. Die restlichen Abteilungen sind Dienstleistungen wie z. B. Werkstatt, Datenverarbeitung, Verwaltung usw. Die Abteilungen sind in 5 Ressorts gegliedert, von denen sich eines mit Chemie befaßt: Abt. 131 Anorganische Chemie, Abt. 132 Organische Chemie, Abt. 133 Flüssige Treib- und Brennstoffe, Abt. 134 Luftfremdstoffe.

Die Abteilung 131, mit der wir uns im folgenden befassen wollen, führt die chemische und physikalisch-chemische Analyse von Metallen, Erzen, Mineralien und anorganisch-chemischen Produkten durch.

Es ist selbstverständlich, daß unsere Abteilung nicht nur von außen, sondern auch von anderen Abteilungen der EMPA Aufträge erhält. Die Aufgaben der

Abteilung sind sehr weitgesteckt, und entsprechend vielseitig sind auch die für die Röntgenfluoreszenzanalyse anfallenden Probleme. Diese können grundsätzlich in die folgenden 4 Kategorien aufgeteilt werden:

1. Qualitative Analysen
2. Halbquantitative Analysen
3. Quantitative Einzelanalysen
4. Quantitative Routineanalysen

Ich werde diese 4 Gruppen von Aufgaben im folgenden einzeln besprechen. Vorerst möchte ich jedoch noch die in der EMPA vorhandenen Apparate kurz vorstellen.

Apparaturen

Die Aera der Röntgenfluoreszenz hat bei uns im Jahre 1957, also vor 20 Jahren, mit einem Zusatz zum Röntgendiffraktometer PW 1010, dem Handgerät PW 1520 begonnen. Es besaß lediglich einen Geigerzähler, der aber später durch einen Scintillationszähler ersetzt wurde, einen festen Kollimator, einen auswechselbaren Kristall, zwei Probenbecher und konnte, allerdings nur vom Kollimator bis vor den Zähler, evakuiert werden. Die zugehörige Elektronik des PW 1010 hatte keinen Diskriminator, dieser mußte separat beschafft werden. Alle Parameter wie Winkel, Meßzeit, Spannung und Strom der Röntgenröhre usw. mußten von Hand eingestellt werden. Trotz dieser relativ umständlichen Handhabung wurden auf dieser Apparatur schon die ersten, im folgenden noch näher beschriebenen Routine-Bleibestimmungen in Benzin durchgeführt. Bei aller Kompliziertheit der Handhabung hatte dieses Gerät doch den Vorteil, daß man für sehr große Proben den Probenwechsler entfernen und die Proben, z. B. große Zahnräder, Wellen usw., direkt auflegen konnte. Selbstverständlich mußten dann entsprechende Bleiabschirmungen improvisiert werden und eine Ueberwachung der verbleibenden Strahlung erfolgen.

Das nächste Gerät war das bereits automatisch gesteuerte PW 1212 von Philips. An dieser Apparatur können 24 Winkelstellungen durch mechanische Arretierung mit Klinken angesteuert werden. Von diesen 24 Stellungen des Goniometers lassen sich im gleichen Programm 15 anwählen. Weiter besitzt dieses Gerät 3 Kristalle, einen feinen und einen groben Kollimator, einen Scintillations- und einen Durchflußzähler, einen 4-Probenwechsler und erlaubt eine vollständige Evakuierung (der Durchflußzähler befindet sich in der evakuierten Kammer). Alle Meßparameter lassen sich automatisch ansteuern, und zwar entweder von einer mit Kabeln steckbaren Programmplatte her oder von Schaltern für jeden Parameter und jede Linie. Die Ergebnisse werden auf einem Blattdrucker als Impulszahlen bzw. Meßzeiten ausgedruckt. Der Apparat wurde später mit einem direkt gekoppelten Wang-Tischrechner ausgerüstet, damit die Ergebnisse in Gehalte umgerechnet und dann erst ausgegeben werden konnten, die Anpassung dieses Rechners und das Arbeiten mit demselben wurden in «Material und Technik» beschrieben (1).

Das neueste Pferd im Stall ist nun das Gerät PW 1450. Im Gegensatz zum älteren Apparat mit der mechanischen Ansteuerung der Winkel erfolgt diese hier elektronisch über einen Schrittmotor. Das Gerät weist 5 Kristalle, 2 Kollimatoren, 2 Zähler und einen 4-Probenwechsler auf, der in unserem Fall durch einen externen 12-Probenwechsler ergänzt wurde. Die Ansteuerung aller Parameter erfolgt hier durch Reihen von Digitalwählern, wobei bis zu 72 Linien gemessen werden können. Diese 72 Linien können auf 1 bis 9 Programme verteilt werden. Im Gegensatz zum älteren Gerät wurde dieses gleich zu Beginn mit einem Rechner ausgestattet, und zwar wieder mit einem Wang-Gerät neuerer Bauart mit Bildschirm-Konsole.

Die Vorteile dieses neuesten Apparates sind: höhere Röhrenleistung (3 statt 2 kW), größerer Probendurchmesser und verbesserte Strahlengeometrie. Alle diese Parameter ergeben eine höhere Intensität, so daß hier nur noch mit einer Röhre, und zwar mit Chromanode, gearbeitet werden kann. Die in diesem Fall immer auch im Spektrum auftretende Chromstrahlung kann durch ein Aluminiumfilter beseitigt werden. Ferner lassen sich mit den hier 72 möglichen Linien und der leichteren Programmierbarkeit wesentlich umfangreichere Meßprogramme erstellen und diese auch leichter wieder ändern.

Außer den eben beschriebenen wellenlängendispersiven Geräten in der Abteilung Anorganische Chemie besitzt die Abteilung Flüssige Treib- und Brennstoffe ein kleines energiedispersives Gerät N 940 von ARL, mit dem ausschließlich Schwefel in Heizöl bestimmt wird.

Doch nun zu den sich uns stellenden Problemen im einzelnen.

Qualitative Analysen

Bei den qualitativen Analysen handelt es sich darum, Spektren der zu untersuchenden Proben aufzunehmen und die dabei gefundenen Elemente in die Stufen «große Mengen», «erhebliche Mengen», «geringe Mengen» und «Spuren» einzureihen, je nach Intensität der Linien. Die so untersuchten Proben erfassen ein breit gefächertes Spektrum der verschiedensten Substanzen, wie z. B. Legierungen aller Art (Stähle, Leicht- und Buntmetalle, Weich- und Hartlote, Gold- und Silberlegierungen, Hartmetalle, antike Bronzen), Farben, Pigmente, Korrosionsprodukte, Chemikalien, Rückstände, Staub, Aschen, Gesteine, Batterieteile, Trümmer aus zerstörten Maschinen, Schleifprodukte, Ausblühungen von Mauern, Böden usw., Verunreinigungen auf oder in Geweben, Oelen, Preßlingen und vieles andere mehr. Ein Teil dieser Proben wird auf einem kleinen Prismenspektrographen analysiert, jedoch immer dann, wenn die Elemente Schwefel und Chlor (allenfalls auch Jod und Brom) ebenfalls gefragt sind, wenn komplizierte Spektren zu erwarten sind und wenn eine gute Abschätzung der Intensitäten zu erfolgen hat, wird zur Röntgenspektralanalyse gegriffen.

Doch nun einige Beispiele zu dieser Art von Analysen:

Ein Auftraggeber stellte fest, daß von ihm seit 1976 applizierte Anstriche eine schlechte Witterungsbeständigkeit aufwiesen, dies im Gegensatz zu früher aufge-

brachten Farben. Glücklicherweise hatte er noch Reste der in früheren Jahren für seine Farbrezeptur verwendeten Pigmente, so daß eine vergleichende Untersuchung derselben gemacht werden konnte. Es zeigte sich dabei, daß die 1972 und 1974 eingekauften Pigmente Barium als Bariumsulfat (Baryt) enthielten, während in dem Pigment von 1976 dieses Element nur noch in Spuren vorhanden war, so daß eine wichtige Komponente in der Mischung fehlte. In Abbildung 1 sind die Diagramme der beiden Farbtypen einander gegenübergestellt. Die Unterschiede gehen deutlich daraus hervor, ebenso daß die Pigmente sonst sehr ähnlich sind und große Mengen Chrom, beträchtliche Mengen Eisen, Kobalt und Blei sowie eine ganze Anzahl Elemente in geringen Mengen bis Spuren aufweisen. Daß es sich mit größter Wahrscheinlichkeit um Bariumsulfat handelt, sieht man aus dem Spektrum bei größeren Wellenlängen mit dem PE-Kristall (hier nicht wiedergegeben). Beim Pigment mit Barium ist gleichzeitig auch die Schwefellinie viel stärker. Daneben läßt sich aus diesen Diagrammen ablesen,

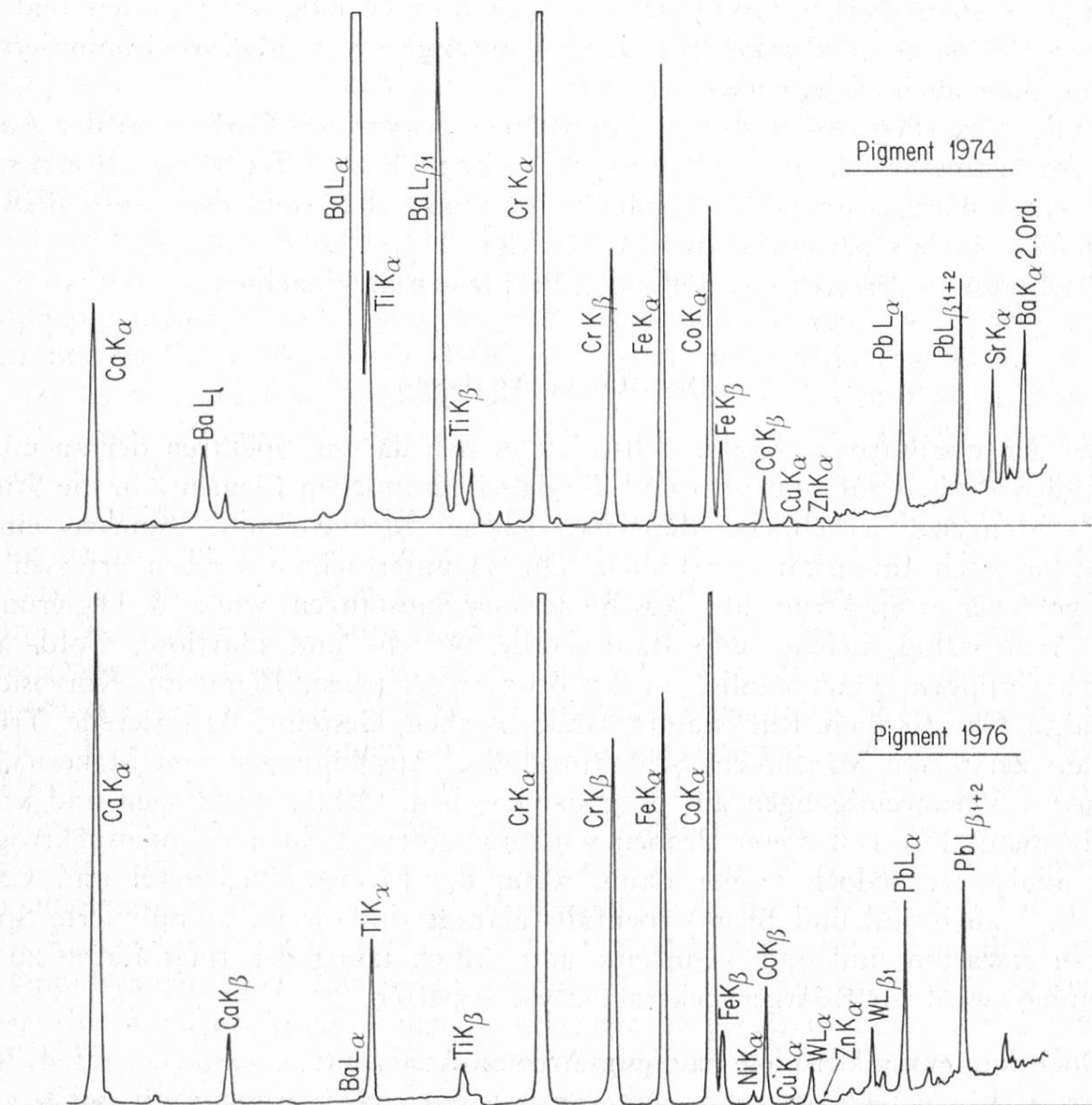


Abb. 1. Spektren von 2 Pigmenten im Bereich 0,7—3,4 Å

daß auch Aluminium und Silicium in großen Mengen vorhanden sind. Der von uns abgegebene Bericht würde in diesem Falle etwa so aussehen wie in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1. Orientierende spektrographische Untersuchung von Pigmenten
Die Spektren der Proben zeigen die Linien der nachstehend verzeichneten Elemente in einer Intensitätsabstufung, die auf folgende relative Gehalte schließen läßt:

1972 und 1974 (beide praktisch gleich)

Große Mengen	Al, Si, S, Cr, Ba
Erhebliche Mengen	Fe, Co, Pb
Geringe Mengen	Ca, Ti, Sr
Spuren	Mg, P, Cl, K, Cu, Zn, Sn

1976

Große Mengen	Al, Si, Cr
Erhebliche Mengen	Fe, Co, Pb
Geringe Mengen	Ca, S, Ti, W
Spuren	Mg, P, Cl, K, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Mo, Ba

Eine weitere Anwendung betraf die Verunreinigung von Kupferbarren durch einen Walzvorgang und deren Entfernung durch Aetzen. Als Referenzprobe zur Beurteilung des Materials an sich verwendeten wir ein ungewalztes Stück des fraglichen Kupfers, das metallographisch geschliffen und mit Diamantpaste poliert wurde. Nach menschlichem Ermessen sollten daran also keine äußerlichen Verunreinigungen mehr sein. Die Spektren der polierten und der gewalzten Probe sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Dieses Spektrum muß man sich ergänzt denken durch je ein entsprechendes Diagramm mit dem PE-Kristall für die höheren Wellenlängen, d. h. die Elemente Aluminium bis Chlor. Nachdem nun aus den Diagrammen bekannt war, welche Elemente auftraten, wurde ein Programm ausgearbeitet, welches diese Elemente sowie den Untergrund zu beiden Seiten jeder Linie messen sollte. Zweck dieses Programms war nicht eine quantitative Bestimmung der Verunreinigungen, welche ja, weil einen Oberflächeneffekt darstellend, gar nicht sinnvoll und mangels Eichproben auch gar nicht möglich gewesen wäre, sondern die Aenderung der Linienintensität durch den Aetzvorgang. Neben der frisch gewalzten und der polierten Probe wurden deshalb mit dem vom Auftraggeber genannten Aetzmittel verschieden lang behandelte Proben gemessen. Tabelle 2 zeigt die so ermittelten Intensitäten nach Subtraktion des Untergrundes. Die Tabelle läßt erkennen, daß durch das Walzen die aufgeführten Elemente eingeschleppt worden sind, wobei vor allem Blei, Wismut, Zinn, Titan, Calcium, Kalium, Chlor und Schwefel zu erwähnen sind. Durch das Aetzen werden diese Verunreinigungen zum Teil abgetragen. Auch nach 15 Minuten Aetzzeit

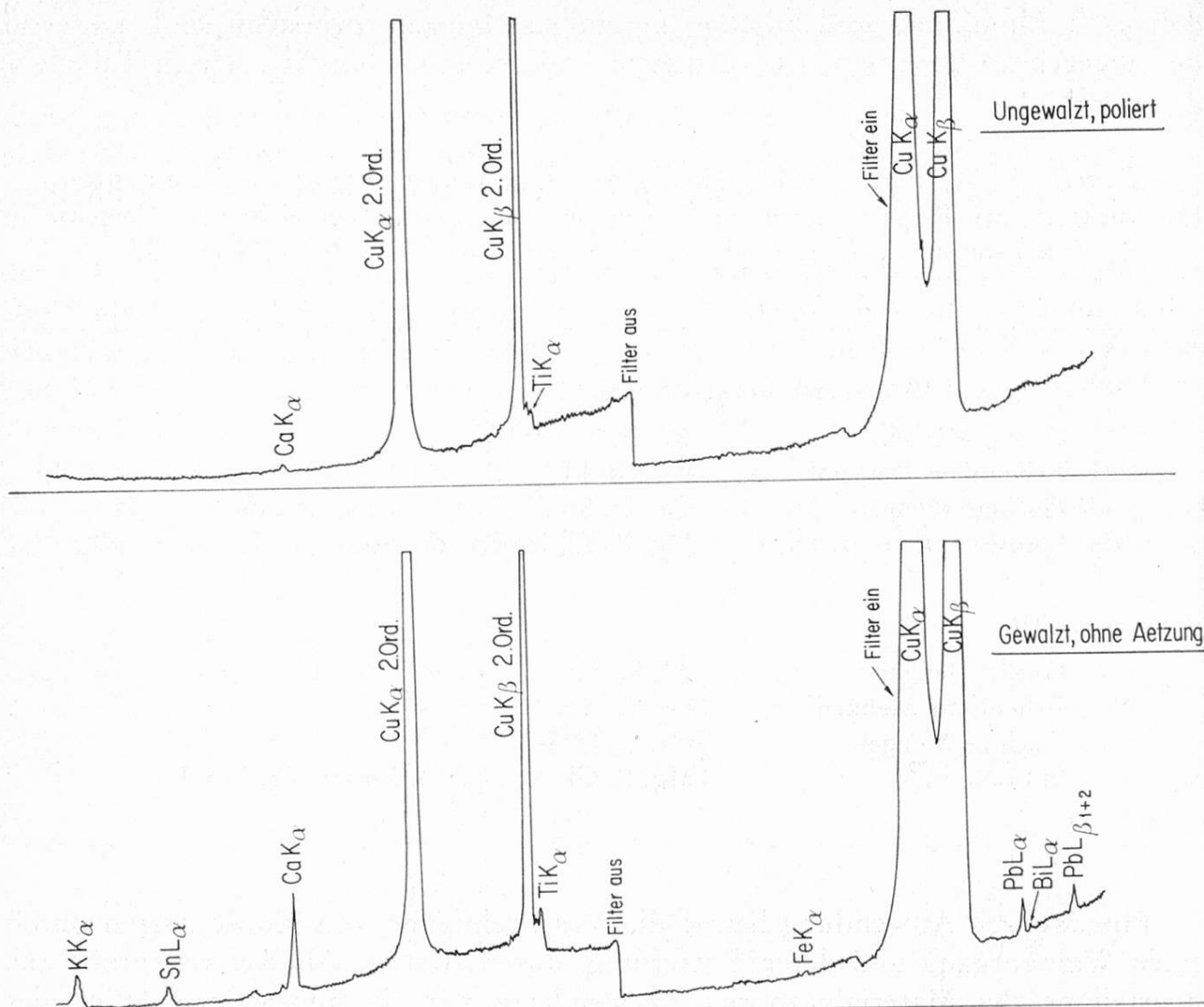


Abb. 2. Spektren einer gewalzten und einer ungewalzten Kupferprobe

sind jedoch Blei, Wismut, Eisen und Calcium noch nicht vollständig entfernt; bei Blei und Wismut (evtl. auch Zinn) findet bei längerer Aetzung wieder eine Anreicherung statt. Zu beachten ist, daß die Intensitäten der verschiedenen Elemente wohl von Probe zu Probe, jedoch nicht von Element zu Element verglichen werden dürfen.

Ein anderes Mal stellte sich uns die Aufgabe, falsche von echten Platinmünzen zu unterscheiden. Die Abbildung 3 zeigt uns ein solches Geldstück. In der Abbildung 4 haben wir die Diagramme der gezeigten Platinmünze und zum Vergleich das Spektrum einer mit Sicherheit echten Münze des gleichen Jahrgangs. Man sieht aus den Spektren, daß das echte Geldstück wesentliche Gehalte an Eisen, Kupfer und Iridium aufweist und deutlich auch die Linien von Nickel, Gold, Rhodium und Palladium zeigt. Das falsche Geldstück hingegen enthält nur etwas Kupfer und Eisen. Diese, auch bei anderen Jahrgängen auftretenden und vor allem beim Eisen und Iridium sehr deutlichen Unterschiede, erlauben eine sichere Erkennung von echten und von falschen Münzen. Zu erwähnen ist bei diesen Münzuntersuchungen, daß strikte nur Stücke des gleichen Jahrgangs ver-

Tabelle 2. Verunreinigungen auf Kupfer

Element	Intensität in Impulsen / sec.				Ungewalzt, poliert
	Gewalzt	Gewalzt, dann geätzt während			
	ohne Aetzung	2 min	5 min	15 min	
Blei	185	9	10	13	0
Wismut	28	4	9	16	0
Zinn	54	3	0	1	0
Eisen	11	8	10	5	3
Titan	115	58	57	26	27
Calcium	330	230	63	21	9
Kalium	100	28	8	6	7
Chlor	96	19	15	10	22*
Schwefel	31	7	5	4	5
Phosphor	12	94*	10	9	9
Silicium	13	12	7	3	3
Aluminium	32	33	nicht gem.	17	17

* Wahrscheinlich zufällige Verunreinigungen



Abb. 3. Platinmünze 3 Rubel 1831, Vorder- und Rückseite

glichen werden dürfen, da sich die Zusammensetzung der Geldstücke im Laufe der Jahre etwas änderte.

Halbquantitative Analysen

Die Beispiele für qualitative Analysen ließen sich beliebig vermehren, aus Zeitgründen möchte ich jedoch nun zu den halbquantitativen Analysen übergehen. Unter diesen halbquantitativen Analysen versteht sich bei uns meist folgendes Vorgehen: Es wird bei standardisierten Bedingungen ein Spektrum auf-

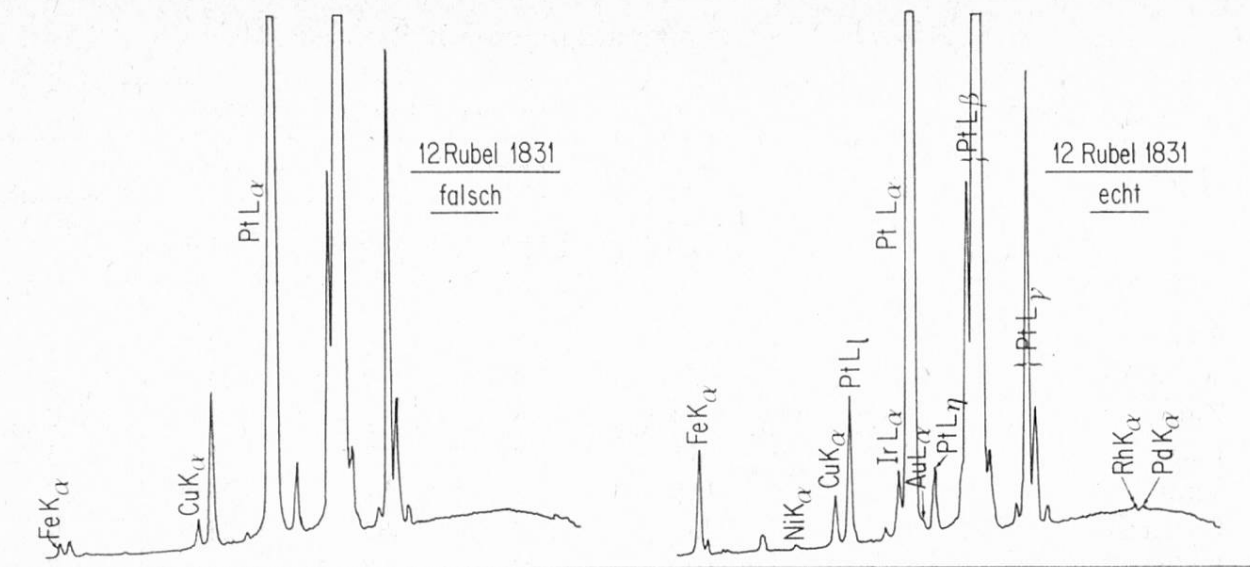


Abb. 4. Spektren einer falschen und einer echten 12-Rubel-Münze

genommen, das alle Elemente von Aluminium bis Uran erfaßt. Aus diesem werden die in einer wesentlichen Menge vorhandenen Elemente mit ihren Intensitäten in Impulsen pro Sekunde abgelesen. Aus den Intensitäten werden aus Tabellen, die wir aus der Messung der reinen Elemente bei gleichen Bedingungen abgeleitet haben, korrigierte Intensitäten gerechnet. Eine weitere Korrektur erfolgt z. B. für die leichten Elemente in schwerer Matrix, für sekundär angeregte Elemente usw. Diese zusätzlichen Korrekturen wurden aus der Untersuchung von Proben bekannter Zusammensetzung mit dieser Methode hergeleitet, z. B. Stahl, Leichtmetall usw. Aus den Abweichungen von den Sollwerten ergaben sich die anzubringenden Korrekturen. Selbstverständlich sind die mit diesem Verfahren zu erwartenden Fehler recht groß, wir rechnen mit Abweichungen bis zum Faktor 2, was aber in sehr vielen Fällen doch genügt, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen werden. Schwierig wird die Sache dann, wenn nicht alle Elemente in der Probe röntgenspektrographisch erfaßt werden können, also z. B. organische Anteile, Wasser oder Bor usw. vorliegen. In diesem Fall müssen entweder die Summe der nicht erfaßten Elemente oder eines der analysierten Elemente bekannt sein, um die anderen erfaßbaren Elemente berechnen zu können. Doch nun einige Beispiele zu dieser Methode:

Zuerst die Untersuchung zweier Kobaltbasis-Legierungen. Vorerst wurden Diagramme für eine rein qualitative Untersuchung aufgenommen. Daraus war ersichtlich, daß die Elemente Al, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Mo vorlagen. Aus den Peakhöhen wurden die Intensitäten abgeleitet und daraus wie vorhin beschrieben korrigierte Intensitäten gerechnet. Wird die Summe dieser korrigierten Intensitäten gleich 100 gesetzt und alles mit dem Verhältnis 100 zur Summe der Intensitäten umgerechnet, so erhält man die in Tabelle 3 gezeigten Gehalte. In der Tabelle sind die mit dem halbquantitativen Verfahren gefundenen Werte den aus der anschließenden exakten chemischen Analyse resultierenden Werten gegenübergestellt. Mit Ausnahme des Aluminiums ist die Ueber-

Tabelle 3. Beispiel 1 einer halbquantitativen Analyse: 2 Legierungen

	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
Legierung A									
Halbquant. RFA	0,3	3	28	0,4	1	49	13	Spuren	6 ⁰ / ₀
Chem. Analyse	0,04	1,05	26,7	0,61	1,66	53,8	12,3	0,01	3,5 ⁰ / ₀
Legierung B									
Halbquant. RFA	0,4	0,4	21	2	0,3	44	18	3	10 ⁰ / ₀
Chem. Analyse	0,07	0,30	21,4	2,83	0,32	44,7	19,8	3,4	7,0 ⁰ / ₀

einstimmung sicher bemerkenswert. Die approximative Kenntnis der Gehalte der einzelnen Elemente hat uns die chemische Analyse dieser für uns nicht alltäglichen Legierungen jedenfalls sehr erleichtert.

Ein anderer Fall betraf Späne aus einem Flugzeugtriebwerk. In diesem Triebwerk wurden 3 lose Späne gefunden; ein weiterer Span war auf dem Zylinder einer Schmierstoffpumpe «aufgeschweißt». Gleichzeitig wurde an anderer Stelle im Motor ein gebrochener Kolbenring an einem Drehmoment-Meßwerk festgestellt, und es stellte sich die Frage, ob die gefundenen Späne von diesem Kolbenring stammen oder nicht. Das Vorgehen war hier ein wenig anders als bei den vorangegangenen Beispielen: Nach einer vorgängigen qualitativen Analyse, bei der festgestellt wurde, daß alle zu untersuchenden Teile aus einem niedriglegierten Stahl bestehen, wurde eine passende Eichprobe ausgewählt. Von dieser wurden einige Späne abgefeilt und die unbekanntenen Proben mit dieser Eichprobe verglichen. Es konnte so die Zusammensetzung der Proben mit einer genügenden Genauigkeit ermittelt werden, um einen Vergleich der Proben zu ermöglichen. Aus der Tabelle 4 ersieht man, daß es sich bei den Spänen um dreierlei Material handelt, Nr. 1 und Nr. 2 praktisch ohne Nickel, Nr. 3 mit recht viel Nickel und der «aufgeschweißte» Span mit einem mäßigen Nickelgehalt. Alle 4 untersuchten

Tabelle 4

Beispiel 2 einer halbquantitativen Analyse: Späne aus einem Flugzeugtriebwerk

	Lose Späne			«Ver-schweißter» Span	Bruchstück von Kolbenring
	1	2	3		
Mangan	1,0	0,9	1,1	1,0	0,8
Chrom	1,2	1,7	1,3	0,9	0,2
Nickel	0,1	0,2	4	1,5	0,1
Molybdän	0,2	0,2	0,6	0,4	—
Vanadium	—	—	—	—	0,04
Titan	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	0,07

Späne unterscheiden sich recht deutlich von dem Material des Kolbenrings, welches nur sehr wenig Chrom und Nickel enthält und demnach ein unlegierter Stahl ist. Die Späne konnten deshalb nicht vom Kolbenring stammen.

Quantitative Einzelanalysen

Doch nun zu den quantitativen Analysen, wobei zuerst die nicht routinemäßigen Einzelanalysen behandelt werden sollen. Als erstes Beispiel möchte ich hier die Analyse eines bei Raumtemperatur flüssigen Metalls erwähnen. Die zuerst wie üblich durchgeführte qualitative Untersuchung ergab, daß es sich um eine Legierung aus Indium, Zinn und Gallium mit geringen Verunreinigungen an Kupfer und Zink sowie Spuren Silicium, Eisen und Antimon handelte. Nach dem «Handbook of Chemistry and Physics» enthalten solche Legierungen 62 bis 70% Gallium, 18 bis 22% Indium und 12 bis 16% Zinn. Da Gallium schon bei 29,8°C schmilzt und die anderen Elemente sich in diesem flüssigen Gallium lösen ließen, war es möglich, selbst Eichproben herzustellen. Ein Programm für die Messung der drei benötigten Linien und die zugehörigen Untergrundmessungen ist in wenigen Minuten an den früher erwähnten Schalterreihen eingestellt. Aus den so gefundenen Intensitäten der Probe und der Eichproben wurden die unbekanntenen Gehalte bestimmt. Die Tabelle 5 zeigt die Meßparameter sowie die gefundenen Gehalte. Die Summe der 3 Elemente ergibt 99,5%; rechnet man mit einigen Zehntel-% an Kupfer und Zink, so sieht man, daß das Ergebnis nahe bei den zu fordernden 100% liegt und damit eine gute Gewähr für die Richtigkeit der Analyse vorhanden ist.

In sehr vielen Fällen ist es nicht so einfach möglich, selbst Eichproben herzustellen oder sich solche zu beschaffen. Manchmal handelt es sich um Substanzen mit sehr komplizierter Zusammensetzung, manchmal fehlen die erforderlichen

Tabelle 5. Analyse einer Sonderlegierung

Bedingungen	Sn	In	Ga
Spannung, kV	60	60	60
Strom, mA	20	20	20
Linie	K α	K α	K α
Winkel 2	19.84	20.72	34.88
Kristall	LiF 220	LiF 220	LiF 200
Zähler	Scint.	Scint.	Scint.
Diskriminator-Fenster	350—650	350—650	350—650
Meßzeit, sec	40	40	40
Ergebnisse, %	13,8	23,7	62,0

reinen Ausgangssubstanzen, oder es handelt sich um hochschmelzende Legierungen usw. Im Falle von Pulvern oder Flüssigkeiten greifen wir dann sehr oft zur sogenannten Additionsmethode: Zur Analysenprobe werden abgestufte Mengen des oder der gesuchten Elemente gegeben. Dann wird die Probe und die Probe mit Zusätzen gemessen, eine Eichkurve gezogen und auf den Gehalt der Originalprobe zurückextrapoliert, wie es Abbildung 5 zeigt. Bei der Röntgenspektrographie liegen die Verhältnisse nun oft besonders einfach, indem bei nicht zu großen Gehalten die Eichkurven meist gerade sind und deshalb mit einer einzigen Zugabe auszukommen ist, wie es das Bild darstellt. Das Zeichnen einer Eichkurve erübrigt sich dann und es kann mit der angegebenen Formel gerechnet werden. Wo nicht sehr hohe Anforderungen an die Genauigkeit gestellt werden, wenden wir diese Methode ohne Ueberprüfung der Linearität bis zu Gehalten von 1% an. Viel wichtiger als die Kontrolle der Linearität ist eine genügend homogene Durchmischung der zugegebenen Substanz und eine möglichst geringe Korngröße sowohl der Probe wie der Zusätze. In jedem Fall empfehlenswert ist die Zugabe des gesuchten Elements in Form einer Lösung, Eintrocknen derselben und anschließende innige Durchmischung. Doch nun ein Beispiel zu dieser Zusatzmethode:

In einer Probe Zirconiumoxid wurden bei der qualitativen emissionspektrographischen Analyse neben dem Hauptelement Zirconium die Elemente Hafnium, Titan, Eisen, Kupfer, Calcium, Aluminium, Silicium, Wolfram und Silber gefunden. Die Gehalte an Aluminium, Silicium, Wolfram und Silber waren für eine röntgenspektrographische Bestimmung zu tief, so daß diese Elemente emissionspektrographisch ermittelt wurden. Somit war nicht nur eine, sondern mehrere abgestufte Zugaben zu machen. Es wurden dann, um eine Kontrolle des Verfahrens zu ermöglichen, auch die röntgenspektrographisch zu bestimmenden Elemente in mehreren Abstufungen zugemischt und die Bestimmung einmal über die Eichkurve und einmal über die Formel durchgeführt. In Abbildung 6 ist als Beispiel

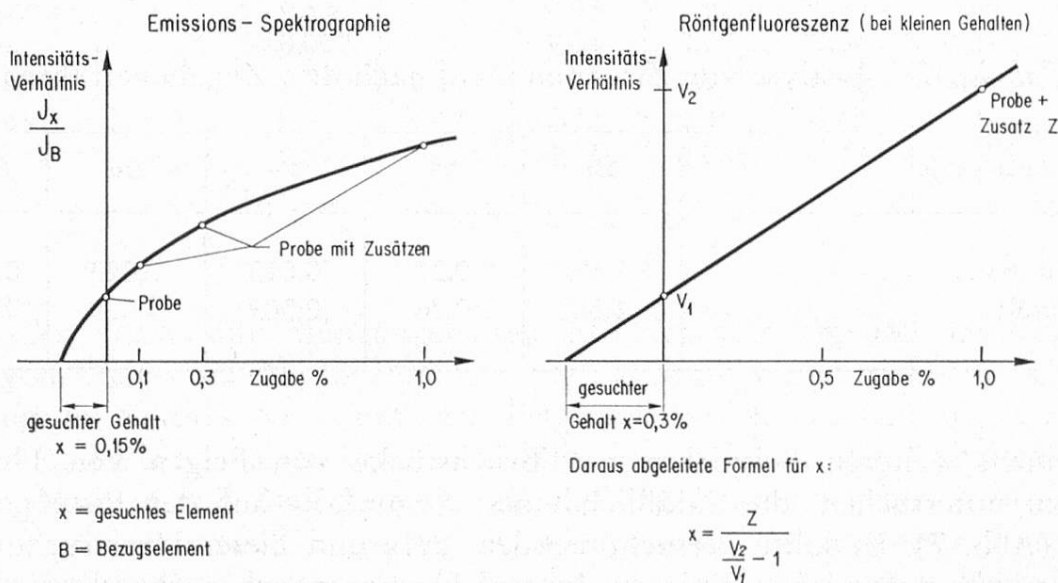


Abb. 5. Die Additionsmethode in der Emissions- und Röntgenspektroanalyse

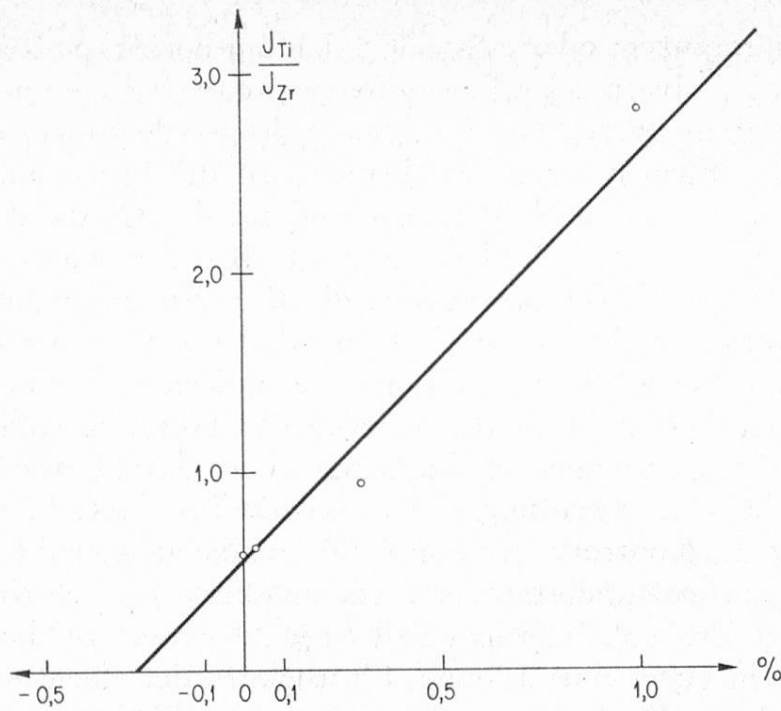


Abb. 6. Eichkurve für Titan in Zirconiumoxid

die Eichkurve für Titan dargestellt. Die Streuung der Punkte dürfte auf einer schlechten Homogenität der Proben mit Zumischung beruhen (die Zugabe erfolgte hier in Form der Oxide, nicht als Lösungen). Die Tabelle 6 zeigt die mit den beiden Verfahren der Auswertung bestimmten Gehalte, wobei die Auswertung mit der Formel immer mit der passenden Eichprobe erfolgte, also z. B. für das Hafnium mit 1% Zugabe usw. Die Übereinstimmung kann, mit Ausnahme des Eisens, als sehr gut bezeichnet werden. Selbstverständlich bürgt diese Übereinstimmung allein noch nicht für eine richtige Analyse; sie soll nur zeigen, daß beide Auswerteverfahren etwa ebenbürtig sind.

Tabelle 6. Analyse von Zirconiumoxid nach dem Zugabeverfahren

Ergebnisse mit	Hf	Ti	Fe	Cu	Ca
Eichkurve:	1,50	0,27	0,015	0,023	0,009%
Formel:	1,54	0,26	0,009	0,020	0,010%

In einem weiteren Beispiel waren Bruchstücke von Felgen von Flugzeugrädern zu untersuchen, die anlässlich eines Flugunfalls auf der Piste gefunden wurden (Abb. 7). Es sollte versucht werden, aufgrund dieser Untersuchung eine Zuordnung der gefundenen Teile zu den am Flugzeug noch vorhandenen Felgenteilen zu machen, um daraus eventuell einen Schluß auf den Ablauf des Unfalls

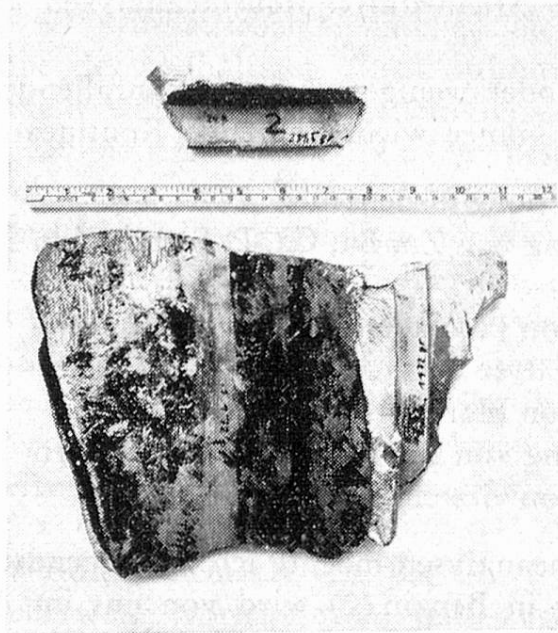


Abb. 7. Bruchstücke aus einem Flugunfall

ziehen zu können. Die Elemente Mg, Ti, Mn, Fe und Zn wurden quantitativ bestimmt und es wurden die in Tabelle 7 angegebenen Gehalte gefunden.

Tabelle 7. Quantitative Analyse von Felgenteilen

Probe Nr. Gehalt an	Felgenteile				Bruchstücke		
	1 in %	2 in %	3 in %	4 in %	5 in %	6 in %	7 in %
Magnesium	0,42	0,52	0,64	0,65	0,66	0,60	0,52
Titan	0,009	0,015	0,04	0,07	0,04	0,07	0,012
Mangan	0,71	0,83	0,61	0,67	0,61	0,66	0,81
Eisen	0,15	0,17	0,42	0,46	0,43	0,47	0,12
Zink	0,074	0,066	0,086	0,085	0,085	0,086	0,065

Aus den Titan- und Mangangehalten läßt sich ableiten, daß das Bruchstück Nr. 5 vom Felgenteil Nr. 3 stammen muß. Ebenso ergibt sich eine Uebereinstimmung des Stückes Nr. 6 mit dem Felgenteil Nr. 4, wie sich aus den Titan-, Mangan- und Eisengehalten entnehmen läßt. Ferner ist aus den Gehalten an Magnesium, Mangan und Zink zu erkennen, daß das Bruchstück Nr. 7 zum Felgenteil Nr. 2 gehören muß. Die gestellte Aufgabe konnte also mit vertretbarem Aufwand gelöst werden, indem alle 3 Bruchstücke eindeutig einem Felgenteil zugeordnet werden konnten.

Quantitative Routineanalysen

Neben diesen mehr oder weniger vereinzelt anfallenden Analysen führen wir aber auch eine Anzahl immer wiederkehrende Routineanalysen durch, nämlich:

1. Bleibestimmung in Benzin
2. Bestimmung von Zn, Ba, Ca, P, S und Cl in Schmieröl
3. Stahlanalyse
4. Analyse von Hochtemperatur-Legierungen
5. Messinganalyse
6. Analyse von Hartmetallen
7. Bestimmung von Schwefel auf Papierfiltern
8. Analyse von Gesteinen

Einige dieser Routineanalysen möchte ich im folgenden kurz beschreiben.

Die Bleibestimmung in Benzin (2) wird von uns im Auftrag des Eidgenössischen Gesundheitsamtes durchgeführt im Sinne einer Kontrolle der vom Bundesrat jeweils festgelegten maximalen Bleigehalte.

Die Proben wurden früher abwechslungsweise an der Grenze oder an Tankstellen von der EMPA selbst erhoben, heute findet nur noch eine Kontrolle der Neuimporte statt. Die Bestimmung erfolgt so, daß den Proben abgemessene Mengen an Brom in Form von Aethylenbromid als interner Standard zugegeben wird. Nun enthalten allerdings die üblichen Benzine auch bereits Brom in veränderlichen Mengen; der Bromzusatz mußte deshalb so hoch angesetzt werden, daß solche Veränderungen keinen Einfluß auf die Analyse mehr haben können; es wird das 30- bis 100fache der normalerweise im Benzin vorhandenen Bromgehalte zugegeben. Durch die Verwendung des internen Standards konnte der Einfluß wechselnder Chlor- und Bromgehalte, verschiedener Dichten, wechselnder Basiszusammensetzung (Anteil an Aromaten), allfälliger Gehalte an anderen Anteilen wie Phosphor, Schwefel, Mangan usw. zur Bedeutungslosigkeit vermindert werden. Um zusätzlich auch noch Apparateschwankungen auszuschalten, dient ein Plexiglasblock, welcher fein verteiltes Natrium- und Bleibromid enthält, als äußerer Standard. Die übrigen Arbeitsbedingungen sind in Tabelle 8 festgehalten.

Tabelle 8. Arbeitsbedingungen für die Benzinanalyse

3 kW-Röhre mit Cr-Anode, 90 kV, 30 mA;
LiF-Kristall, Scint.-Zähler, Feinkollimator, Filter ein

Element	Winkel 2δ in °	Ordnung	Diskriminator- Fenster; Skt	Vorwahl, Impulse	Betriebsart
Pb	33,87	1.	300—700	$2 \cdot 10^5$	Verhältnis
Untergrund	35,17	1.	300—700	—	Absolut
Br	62,39	2.	200—800	10^6	Verhältnis

Die Eichung erfolgte mit synthetischen Gemischen, die aus sog. «White Spirit» und Toluol unter Zugabe des bleihaltigen Antiklopfmittels (sog. Aviation Mix oder Motor Mix) hergestellt wurden. Die genauen Gehalte an Blei in den Eichproben wurden sodann gravimetrisch nach DIN 51769 bestimmt.

Die Auswertung erfolgt über einen Kleincomputer, mit direkter Ausgabe der Bleigehalte in Gramm pro Liter. Die Ergebnisse mit diesem Verfahren der Bleibestimmung sind ausgezeichnet: Die Wiederholbarkeit (Reproducibility) ist im Mittel innerhalb von $\pm 0,005$ g/l mit maximalen Abweichungen von $\pm 0,01$ g/l, während die Vergleichbarkeit (Accuracy) im Mittel innerhalb von $\pm 0,01$ g/l, im Maximum innerhalb von $\pm 0,02$ g/l gewährleistet ist, dies bei Gehalten von ca. 0,4 bis 0,6 g/l. Diese Werte für die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit wurden aus einer mehrjährigen Teilnahme an den monatlichen Ringversuchen der Firma BP ermittelt.

Die Bestimmung der Additivelemente Zn, Ba, Ca, P und Cl in Schmierölen sowie des teils natürlicherweise vorhandenen, teils zugegebenen Schwefels (in Form von z. B. Zink-Dialkyldithiophosphat) erfolgt ebenfalls nach Zugabe von internen Standards. Einem Vorschlag von *R. Louis* vom Forschungslaboratorium der ESSO Hamburg (3) folgend, verwenden wir als Standardelement für das Zink Kupfer, für das Barium Vanadium, für das Calcium Zinn, jedoch statt des von *R. Louis* gebrauchten Zirconiums das uns günstiger erscheinende Strontium für die Elemente Phosphor und Schwefel (4). Für die Bestimmung von Chlor kann ebenfalls die Zinn-L α -Linie verwendet werden, obwohl sie in der Wellenlänge deutlich verschieden von der Chlor-K α -Linie ist (5). Die 4 Standardelemente werden in einer gemeinsamen Standardmischung aus öllöslichen metallorganischen Verbindungen angesetzt. Diese Standardmischung wird den zu analysierenden Proben im Verhältnis 1 zu 19 zugesetzt. Damit wird einerseits eine Verdünnung der Proben und damit eine Herabsetzung allfälliger, trotz der inneren Standards noch vorhandener Matrixeinflüsse und andererseits eine nicht zu hohe Konzentration sowohl der Standardelemente wie der zu messenden Elemente erreicht. Letzteres bewirkt eine bessere Haltbarkeit der Eichproben und der Standardmischung. Die Eichproben werden ebenfalls aus metallorganischen Verbindungen hergestellt, jedoch mit der Standardmischung im Verhältnis 1 zu 1 gemischt. Die Eichproben wurden im Bereich 0 bis 0,1% angesetzt, so daß der Eichbereich für die Proben zwischen 0 und 1% liegt. Die Proben werden in einem automatischen Zyklus in mit einer 3,5 μ starken Polycarbonatfolie bespannten Bechern gemessen. Die eigentliche Meßzeit beträgt 20 Minuten, dazu sind noch weitere 10 min zu rechnen für das Mischen der Probe sowie für das Bespannen, Füllen und Reinigen der Probenbecher. Die Auswertung mit dem On-line angeschlossenen Tischrechner ergibt einen Ausdruck direkt in %. Eine Bemerkung ist noch zur Phosphor-Bestimmung zu machen: Die Phosphor-K α -Linie wird gestört durch die Calcium-K β_1 -Linie in zweiter Ordnung. Diese Störung ist gering und kann rechnerisch durch die empirisch abgeleitete Formel $P_{\text{eff}} = P_{\text{gemessen}} - 0,016 \times \text{Ca}$ korrigiert werden.

Tabelle 9 stellt die mit dem Verfahren erhaltenen Reproduzierbarkeiten, ausgedrückt als zweifacher Variationskoeffizient 2V, von wiederholten Messungen

Tabelle 9. Reproduzierbarkeit der Oelanalyse

Oelprobe A	2 V	Eichkontrollprobe	2 V
Zn: 0,1 ⁰ / ₀	± 5,5 ⁰ / ₀	Zn: 0,3 ⁰ / ₀	± 3 ⁰ / ₀
Ba: 0,4 ⁰ / ₀	± 2 ⁰ / ₀	Ba: 0,3 ⁰ / ₀	± 2 ⁰ / ₀
Ca: 0,4 ⁰ / ₀	± 3 ⁰ / ₀	Ca: 0,3 ⁰ / ₀	± 2,5 ⁰ / ₀
P: 0,08 ⁰ / ₀	± 7,5 ⁰ / ₀	P: 0,3 ⁰ / ₀	± 5 ⁰ / ₀
		S: 0,3 ⁰ / ₀	± 4 ⁰ / ₀

an der gleichen Probe dar. Im Bereich von ± 2V sind somit 95% aller Resultate zu erwarten.

In Tabelle 10 sind sodann die Ergebnisse von Vergleichsanalysen, die an der EMPA mit der röntgenspektroskopischen Methode, mit chemischer Analyse und bei der ESSO in Hamburg ebenfalls mit der RFA durchgeführt wurden, wiedergegeben. Die Uebereinstimmung ist im allgemeinen gut, wobei erwähnt werden darf, daß auch die chemische Analyse nicht ohne Problematik ist, z. B. beim Schwefel nach der Quarzrohrmethode in Gegenwart von Erdalkalimetallen.

Stahlanalysen werden bei uns nur an hochlegierten, d. h. rostfreien und Schnellarbeitsstählen mit dem Röntgenfluoreszenz-Spektrometer gemacht, niedrig- und unlegierte Stähle werden mit dem Emissions-Spektrometer analysiert, da dort gleichzeitig auch der Kohlenstoff bestimmt werden kann und Schwefel und Phosphor weniger Probleme bereiten. Dabei werden die Analysen bisher noch

Tabelle 10. Ergebnisse von vergleichenden Oelanalysen

Probe	Methode	Zn ⁰ / ₀	Ba ⁰ / ₀	Ca ⁰ / ₀	P ⁰ / ₀	S ⁰ / ₀
A	EMPA	0,095	0,38	0,42	0,083	1,20
HD-Motorenöl	ESSO	0,088	0,37	0,42	0,088	
SAE 30	Chem. Anal.	0,081	0,39	0,40	0,096	0,95
B	EMPA	0,096	0,81		0,098	0,75
Mehrbereichsöl	ESSO	0,090	0,82	<0,002	0,095	
SAE 10 W-20	Chem. Anal.	0,092	0,82			0,75
C	EMPA	0,083	0,38	0,004	0,083	0,27
Mehrbereichsöl	ESSO	0,080	0,37	0,002	0,082	
SAE 20 W-40	Chem. Anal.					0,25
D	EMPA	0,128	0,004	0,002	0,114	0,59
Getriebeöl	ESSO	0,126	<0,01	<0,002	0,12	
	Chem. Anal.	0,13			0,13	0,59
E	EMPA	1,77	0,007	0,004	1,54	3,53
Additiv-	ESSO	1,71	<0,01	0,004	1,63	
konzentrat	Chem. Anal.					3,78

so durchgeführt, daß mit passenden Eichproben und dann ohne Matrixkorrekturen gearbeitet wird. Das von Herrn Schubert beschriebene Verfahren mit den α -Koeffizienten befindet sich bei uns erst im Stadium des Programmierens auf dem Tischrechner. Die Analyse von Messing, von Hochtemperatur-Legierungen und von Hartmetallen stellt beim Vorliegen passender Eichproben ebenfalls keine weiteren Probleme. Bei letzteren muß lediglich streng darauf geachtet werden, daß die analysierte Fläche auch wirklich repräsentativ ist, da solche Hartmetalle oft inhomogen sind; vor allem die Oberfläche hat häufig eine andere Zusammensetzung als das Innere der Proben.

Bei der in der Tabelle der Routineanalysen aufgeführten Bestimmung von Schwefel auf Papierfiltern handelt es sich um folgendes: Im Rahmen eines europäischen Versuchsprogramms werden an zwei Orten in der Schweiz die Schwefelgehalte in den Schwebstoffen der Luft bestimmt. Die Umgebungsluft wird während je 24 Stunden durch Papierfilter gesaugt und diese dann röntgenspektrographisch analysiert. Eine gewisse Schwierigkeit bereitete hier die Eichung, da bestaubte Filter nicht ganz einfach herzustellen sind und andererseits eine Eichung mit eingetrockneten Lösungen abweichende Resultate ergibt. Es wurde schließlich so vorgegangen, daß die Eichung mit auf den Filtern eingedampften Lösungen erfolgte und dann ein Korrekturfaktor ermittelt wurde für die Abweichungen durch die Eichung mit Lösungen. Der Korrekturfaktor ergab sich einerseits aus der Atomabsorptions-Analyse auf Calcium von mit Calciumsulfat bestaubten Filtern, andererseits aus Literaturangaben und Vergleich unserer Analysen mit solchen von ausländischen Stellen.

Bei der Analyse von Gesteinen schließlich handelt es sich um die Bestimmung der Haupt- und Nebenelemente Na, Mg, Al, Si, Ca, P, K, Ti, Mn, Cr, Fe und Ni in einem automatisierten Arbeitsgang. Die vorher fein gemahlene und homogenisierte Probe wird bei 1050°C geglüht und sodann im Verhältnis 1 zu 5 mit Lithiumtetraborat gemischt. Diese Mischung wird dann während 10 Minuten bei 1150°C im Muffelofen unter häufigem Schwenken des Pt-Au-Tiegels erschmelzen und in eine ebenfalls aus Pt-Au-Legierung bestehende, vorgewärmte Schale abgegossen. Die so erhaltenen Schmelztabletten werden anschließend plan geschliffen und mit Diamantpaste poliert. Die Messung der Proben erfolgt auf dem 12-Probenwechsler des PW 1450 während der Nacht. Jede Probe wird in dieser Zeit zweimal gemessen, die Dauer einer Messung beträgt 30 Minuten. Die erste der 12 Proben ist dabei ein Driftmonitor: Diese Probe wird als 1., 13. und 25. Probe gemessen. Erfolgt in der dazwischen liegenden Zeit eine Änderung der Intensitäten, so werden die unterdessen gemessenen Proben unter Annahme eines linearen Drifts korrigiert. Die Berechnung der Gehalte (direkt, wie in der Mineralogie üblich, als Oxide ausgedrückt) erfolgt auf dem ETH-Großcomputer unter Verwendung des im Vortrag von Herrn Schubert beschriebenen Prinzips der Alpha-Faktoren. Die Ausgabe des Röntgenspektrometers erfolgt auf einem Lochstreifen, welcher unmittelbar wieder dem ETH-Computer gefüttert werden kann. Die Eichung erfolgt mit Schmelztabletten aus international bekannten Referenzproben (USGS, NIM, CRPG usw.) Ein spezielles Programm führt eine Regressionsrechnung mit 12 Eichproben durch; wobei auch bei der Eichung der Drift-

monitor verwendet wird und somit die erhaltenen Regressionskoeffizienten unbeachtet von Aenderungen der Apparateintensität verwendbar sind. Das ganze Verfahren wurde in enger Zusammenarbeit zwischen dem Mineralogischen Institut der ETH Zürich und der EMPA entwickelt und wurde von Herrn Dr. Dietrich kürzlich in einem Vortrag im Rahmen eines Kolloquiums vorgestellt. Einige Resultate, die mit dem Verfahren erzielt wurden, zeigt die Tabelle 11. Der Vorteil der Röntgenfluoreszenzanalyse liegt vor allem im wesentlich geringeren Zeitaufwand: Die Präparation von 10 Tabletten benötigt für eine eingearbeitete Person ca. 1 Arbeitstag, die Messung selbst erfolgt über Nacht und die Auswertung am Computer erfordert ebenfalls wenig Zeitaufwand. Hinzu kommt noch die hier nicht erwähnte Bestimmung des Glühverlusts, welche aber auch für eine chemische Analyse durchzuführen ist. Ein Verfahren für die Bestimmung der Spurenelemente in den Gesteinen ist in Vorbereitung.

Tabelle 11

Vergleich von naßchemischer und röntgenspektrographischer Analyse von Gesteinen

	Basalt-Brekzie naßchem.	RF	Diabas naßchem.	RF
SiO ₂	41,8	42,27	53,3	53,40
TiO ₂	1,35	1,52	1,1	1,22
Al ₂ O ₃	19,3	19,23	16,2	16,09
Fe ₂ O ₃	3,16	3,40	0,7	0,97
FeO	7,48	7,50*	4,9	4,71*
MnO	0,28	0,14	0,13	0,12
MgO	9,6	9,32	6,1	6,19
CaO	6,9	7,14	6,8	6,72
Na ₂ O	3,4	3,08	5,8	5,99
K ₂ O	0,4	0,38	0,1	0,02
P ₂ O ₅	0,19	0,17	0,24	0,24
H ₂ O ⁺	6,20	5,80*	4,4	4,2*
CO ₂	<0,01	<0,01*	n. b.	n. b.
Cr ₂ O ₃	n. b.	0,04	n. b.	0,02
NiO	n. b.	0,03	n. b.	0,01
Total	100,06	100,05	99,8	99,92

Naßchemische Analysen: M. Weibel und P. Thommen, ETH Zürich 1968

Röntgenfluoreszenzanalysen: V. Dietrich, ETH Zürich 1976, auf PW 1450

(EMPA Dübendorf, Eisenwein)

* FeO extern titrimetrisch, H₂O und CO₂ extern

Anmerkung:

Verschiedene Splits der Gesteinsproben für naßchemische Analyse und RF Analyse

Damit wäre ich am Schluß meiner Ausführungen angelangt. Ich hoffe, daß ich in der zur Verfügung stehenden beschränkten Zeit einen Ueberblick über das breit gefächerte Arbeitsgebiet unseres Röntgenspektrographie-Laboratoriums geben konnte und damit einen Hinweis auf die vielseitige Anwendbarkeit dieses Analysenverfahrens.

Dank

Allen meinen Mitarbeitern, die die genannten Analysen praktisch durchführen, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Zusammenfassung

Der Vortrag vermittelt, nach einer kurzen Beschreibung der verwendeten Apparaturen, einen Ueberblick über die an der EMPA auf dem Gebiet der Röntgenspektroanalyse anfallenden Aufgaben. Diese gliedern sich in qualitative, halbquantitative sowie quantitative Analysen, welche Einzel-Untersuchungen und routinemäßige Bestimmungen umfassen. Für jedes dieser Gebiete werden Beispiele aus der Arbeit der letzten Jahre angeführt.

Résumé

L'exposé donne, après une brève description des appareillages utilisés, une vue d'ensemble des tâches confiées à l'EMPA dans le domaine de l'analyse par spectrométrie X. Ces tâches comprennent en des analyses qualitatives, semi-quantitatives, ainsi que des analyses quantitatives groupant à leur tour des examens individuels et des contrôles de routine. Pour chacun de ces genres d'analyse, des exemples sont cités à tirés de l'activité exercée ces dernières années.

Literatur

1. *Esenwein, A.*: Einsatz eines Tischrechners für spektrographische Routineanalysen. *Material Tech.* **3**, 82—86 (1975).
2. *Preis, H.* und *Esenwein, A.*: Ueber eine Methode zur röntgenfluoreszenz-spektrographischen Bleibestimmung in Benzin. *Schweiz. Arch.* **26**, 317—320 (1960).
3. *Louis, R.*: Röntgen-Emissionsspektroanalyse von Schmierölen. *Z. anal. Chem.* **201**, 336—349 (1964).
4. *Preis, H.* und *Esenwein, A.*: Röntgenfluoreszenz-spektrometrische Bestimmung von anorganischen Additivelementen in Schmieröl. *Material Tech.* **2**, 141—145 (1974).
5. *Preis, H.* und *Esenwein, A.*: Röntgenspektrometrische Bestimmung von Chlor in Mineralölen. *Material Tech.* **5**, 51—52 (1977).

A. Esenwein
Eidg. Materialprüfungs- und
Versuchsanstalt
Ueberlandstraße 129
CH-8600 Dübendorf

**Bestimmung von Schwermetallspuren in organischem Material
durch Röntgenfluoreszenzanalyse nach Anreicherung
mit Dithiocarbamaten**

Einleitung

Die Bestimmung von Schwermetallen in pharmazeutischen Rohstoffen, Zwischen- und Endprodukten wird aus mehreren sehr unterschiedlichen Gründen durchgeführt:

- Viele Wirkstoffe sind relativ empfindlich gegen Oxidation durch Luftsauerstoff. Die Oxidation wird bereits durch sehr geringe Konzentrationen an Schwermetallen katalytisch beschleunigt.
- Bei Rohstoffen und zugekauftem Material besteht meist eine gute Korrelation zwischen GMP (good manufacturing practice) des Erzeugers und dem Gehalt an Schwermetallverunreinigungen. Aus der Art der Elemente kann oft auf die Quelle der Kontamination geschlossen werden (z. B. Fe/Ni aus Edelmühlmühlen).
- Oft werden bei der Synthese schwermetallhaltige Katalysatoren eingesetzt, deren Abwesenheit in den Endprodukten zu beweisen ist.
- Die Toxizität einiger Schwermetalle ist ein weiterer Grund für eine genaue Kontrolle des Gehaltes.

Die Pharmaindustrie ist daher gezwungen, empfindliche, selektive und schnelle Methoden zur Bestimmung einer Vielzahl von Schwermetallen an der Hand zu haben.

Hier kann die weitgehend automatisierte Röntgenfluoreszenzanalyse bei Anwendung einer geeigneten Probenpräparation als die Methode der Wahl bezeichnet werden. Sie ist zwar kein Verfahren der extremen Spurenanalyse, kann aber zur Bestimmung von Mikrogrammengen von Schwermetallen herangezogen werden, wenn die Proben folgende Anforderungen erfüllen:

- Die zu bestimmenden Elemente müssen in einer sehr dünnen Schicht in fester Form vorliegen, um die Absorption der anregenden und der charakteristischen Röntgenstrahlung möglichst gering zu halten.
- Der Probendurchmesser soll möglichst klein sein, maximal dem Durchmesser des Primärstrahles entsprechen, um die Hintergrundstrahlung möglichst gering zu halten.

Unter diesen Umständen können mit einem klassischen wellenlängendispersiven Röntgenspektrometer Nachweisgrenzen von absolut 0,05—1 µg erreicht werden.

Bei Probenmengen von 1 g sind daher ohne weiteres Analysen im unteren ppm-Bereich möglich. Der vollautomatische Ablauf der Messung bringt gegenüber z. B. der Atomabsorptionsspektroskopie eine wesentliche Entlastung des Laborpersonals.

Wahl des Probenvorbereitungsverfahrens

Eine Anreicherung der Schwermetalle in einem eng begrenzten Fleck kann durch mehrere Verfahren erzielt werden:

- Eintrocknen der Probelösung oder eines Extraktes der Probelösung auf einem Filterscheibchen.
- Fällern der Spurenmetalle mit einem geeigneten Reagenz, gefolgt von Abfiltrieren und Fixieren des Niederschlages auf dem Filter.
- Einsatz von reagenzimprägnierten oder mit Reagenz chemisch modifizierten Filterpapieren, durch die Probelösung gepumpt wird, wobei die Schwermetalle als Komplexe am Papier fixiert werden.

Für diese drei Verfahren werden im Folgenden methodische Beispiele gegeben:

Geräte und Reagenzien

Aufschlußautomat:	Naßveraschungs-ofen, Luftbad mit programmgesteuertem Temperaturverlauf, verarbeitet 16 Proben zu 2 g innerhalb von 2 Stunden (Eigenentwicklung).
Röntgenspektrometer:	Siemens SRS 1, mit Chrom- und Molybdänröhre ausgerüstet, Vakuumsystem, Probenmagazin für 10 Proben, zur automatischen Messung von 36 Linien/Probe programmierbar.
Probenhalter:	Mit 8-mm-Bohrung, geeignet zur Aufnahme von 13-mm-Milliporefiltern.

Eindampfverfahren

Teflonblocks:	Nach Zeichnung, zur Aufnahme der Filterscheibchen während des Abdampfvorganges (Abb. 1).
Glassäulen:	8 mm × 30 mm
Filterscheiben:	13 mm Durchmesser Millipore SCWP 1300
Acetatpuffer:	1 Molar, pH 5
Natriumdiäthylthiocarbamat:	2% (g/v) Lösung in Wasser
Chromosorb:	W-DCMS, 80—100 mesh, Merck

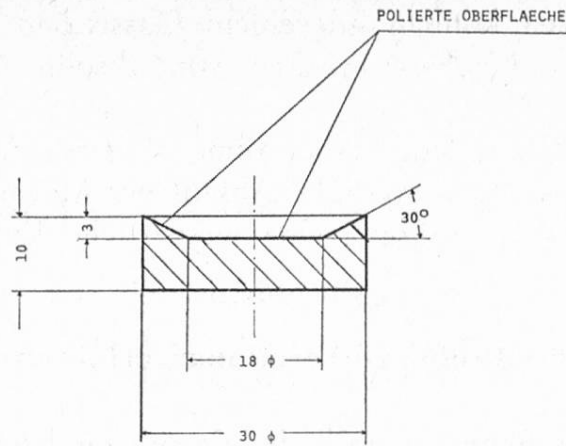


Abb. 1. Teflongefäß zum Eindampfen der Eluate

Präparation der Anreicherungsäulen

Glassäulen unten mit etwas Quarzwolle verschließen, bis zu einer Höhe von 20 mm mit Chromosorb W-DCMS 80—100 mesh, Merck, füllen und das obere Ende mit Quarzwolle abschließen. Aethanol durchlaufen lassen, um die Luft aus der Säulenfüllung zu verdrängen, mit destilliertem Wasser nachwaschen.

Mitfällungsverfahren

Pneumatische Druckfiltrationsspritzen:	Antlia, Schleicher + Schuell.
Filterhalter:	Millipore 13 mm Durchmesser Swinnex
Filter:	Millipore SCWA 1300
Natrium-Dibenzylidithiocarbamat:	Kodak Nr. 10089, 1% g/v in Methanol
Indikatorpufferlösung:	37 g Natriumacetat, 143 ml Essigsäure und 12 ml Merck Indikatorlösung Nr. 9177 in einem 1-Literkolben mit dest. Wasser auffüllen.
Reduktionslösung:	15 g Natriumjodid und 2,5 g Ascorbinsäure mit dest. Wasser auf 100 ml auffüllen.

Anreicherung durch chemisch modifizierte Filter

Schlauchpumpe:	Watson + Marlow MHRE 22, 10 Kanäle
Tablettenpresse:	Herzog HTP 40
Kieselgelhaltiges Filterpapier:	Whatman SG 81, Reeve Angel Ltd., London
Silan Z 6020:	Dow Corning
Azetatpuffer:	1 M, pH 5,3
Präparation der Filter:	75 ml Silan und 100 ml Methanol mischen, nach 5 min 50 ml 10% (v/v) Essigsäure und nach weiteren 5 min 200 ml Wasser zusetzen. Nach 10 min 25 ml dieser Mischung auf einen Bogen Whatman-Papier SG 81 sprühen. Trock-

nen (Zimmertemperatur) mit Wasser auswaschen, trocknen und nochmals besprühen. Mit einem Lochisen 13 mm Scheibchen ausstanzen. Die Scheibchen in dieser 1-N-Lösung von AEDTA waschen um Schwermetalle zu entfernen, mit Wasser auswaschen und trocknen. In dieser Form sind die Filter beliebig haltbar.

Vor der Verwendung Filterscheibchen 3 Stunden in einer Lösung aus 20 ml Isoopropanol, 4 ml 1 n-NaOH und 600 ml Wasser, zu der 10 ml Schwefelkohlenstoff zugesetzt wurden, behandeln. Filter mit Wasser auswaschen und zur Anreicherung einsetzen. In dieser Form im Kühlschrank 3 Tage haltbar.

Ausführung

Der Ablauf der drei Methoden ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

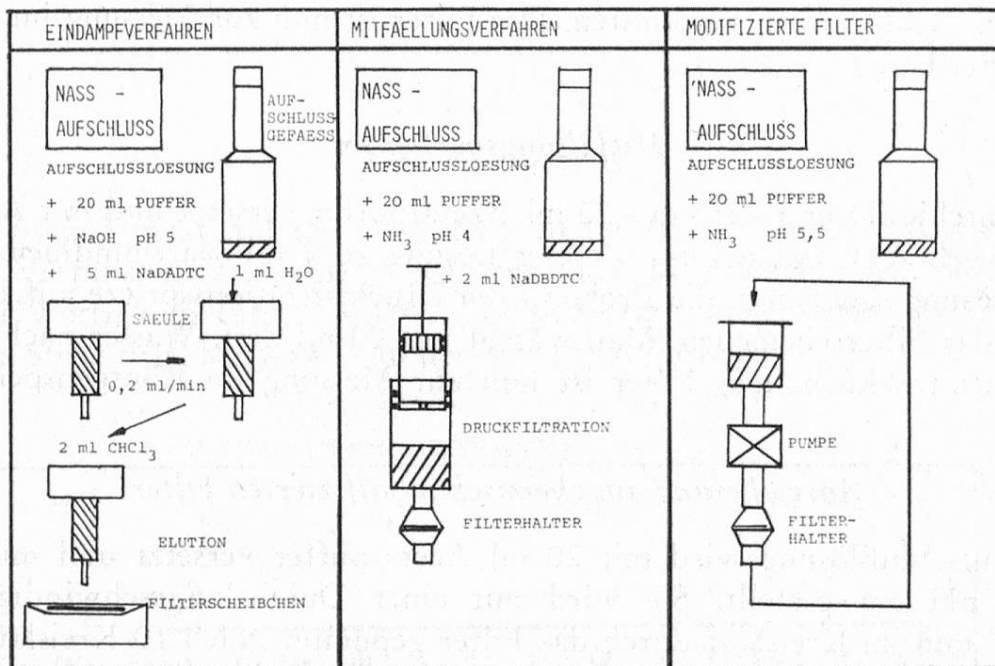


Abb. 2. Schema der verwendeten Anreicherungsverfahren

Eindampfverfahren: Nach dem Naßaufschluß wird die Probelösung abgepuffert und mit Natriumdiäthylthiocarbamat versetzt. Die Carbamatkomplexe der Schwermetalle werden an einer Chromosorb-W-DCMS-Säule gebunden, mit Chloroform eluiert und auf einem Filterscheibchen eingedampft.

Mitfällungsverfahren: Nach dem Naßaufschluß wird die Probelösung abgepuffert und mit Natriumdibenzylthiocarbamat versetzt. Die ausgefällten Schwermetallkomplexe werden durch Druckfiltration auf einem Filterscheibchen gesammelt.

Chemisch modifizierte Filter: Nach dem Naßaufschluß wird die Probelösung abgepuffert und mit einer Schlauchpumpe im Kreislauf durch ein dithiocarbamatbeladenes Filter gepumpt. Die Schwermetalle werden dabei als Carbamatkomplexe an das Filter gebunden.

Naßveraschung der organischen Proben

0,5 bis 2 g des Materials werden in 40-ml-Veraschkungskölbchen aus Quarz eingewogen, mit einer Mischung von 2 ml konz. Schwefelsäure und 8 ml konz. Salpetersäure versetzt und im Naßveraschungsautomat unter Zusatz von Wasserstoffperoxid verascht. Der Zusatz des Peroxids erfolgt durch eine Dosierpumpe, in kleinen Schritten von 50 Mikroliter, während des Zusatzes wird die Temperatur der Proben auf 150 Grad angesenkt. Dadurch wird eine optimale Oxidationswirkung erreicht. Nach dem Peroxidzusatz wird nochmals kurz auf 250 Grad erwärmt und dann abgekühlt.

Eindampfverfahren

Die Aufschlußlösung wird mit 20 ml Azetatpuffer und 5 ml Natriumdiäthyl-dithiocarbamatlösung versetzt, mit Natronlauge auf pH 5,3 gestellt und auf die Anreicherungsäule aufgegeben. Man wäscht mit 1 ml Wasser nach und trocknet durch Durchsaugen von Luft während 5 min. Man eluiert die Metallkomplexe mit 2 ml Chloroform in das mit dem Filterscheibchen beschickte Teflongefäß und läßt das Chloroform verdunsten. Das Filter ist nun zur Messung im Röntgenspektrometer bereit.

Mitfällungsverfahren

Die Aufschlußlösung wird mit 20 ml Azetatpuffer versetzt und mit Ammoniak auf pH 4 gebracht. Nach Zusatz dieser Lösung zu 2 ml Natriumdibenzyl-dithiocarbamatlösung saugt man die Probe in die Druckfiltrationsspritze auf und preßt sie durch das Filterscheibchen. Man wäscht mit 20 ml dest. Wasser nach und läßt an der Luft trocknen. Das Filter ist nun zur Messung im Röntgenspektrometer bereit.

Anreicherung am chemisch modifizierten Filter

Die Aufschlußlösung wird mit 20 ml Acetatpuffer versetzt und mit Ammoniak auf pH 5,5 gestellt. Sie wird mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 10 ml/cm² min im Kreislauf durch das Filter gepumpt. Nach 10 Kreisläufen wird das Filter getrocknet und 20 Sekunden mit 40 to gepreßt. Das Filter ist nun zur Messung durch Röntgenfluoreszenzanalyse bereit.

Ergebnisse und Diskussion

Die verschiedenen Anreicherungsmechanismen sind in der Tabelle 1 gegenübergestellt. Sie ermöglichen eine Abschätzung des optimalen Einsatzbereiches der einzelnen Verfahren.

Tabelle 1. Mechanismen der Anreicherungsverfahren

Säulenmethode

- Binden der Metallionen als unpolare Diäthylthiocarbamatkomplexe
- Anreichern der Komplexe aus der Probelösung an einer silanisierten Kieselguhrsäule
- Elution der Komplexe mit etwas Chloroform
- Eindampfen des Extraktes auf Filterpapier

Mitfällungsmethode

- Binden der Metallionen als schwer lösliche Dibenzylthiocarbamatkomplexe
- Mitfällung der Komplexe mit einem Ueberschuß des Reagenz
- Druckfiltration des Niederschlages

Chemisch modifizierte Filter

- Binden der Metallionen durch Dithiocarbamatgruppen die in das Filtermaterial durch chemische Modifikation eingebaut wurden

Anwendungsbereich

Abbildung 3 zeigt anhand des Periodensystems den breiten Anwendungsbereich der Verfahren. Dabei ist zu beachten, daß die Elemente As, Sb, Se und Te nur in der Wertigkeitsstufe + 3 bzw. + 4 quantitativ angereichert werden. Chrom soll in der Stufe + 3, Mo und W in der Stufe + 6 vorliegen.

MIT DITHIOCARBAMATEN KOMPLEXIERENDE ELEMENTE

LI	BE											B	C	N	O	F
NA	MG											AL	SI	P	S	CL
K	CA	SC	TI	V	CR	MN	FE	CO	NI	CU	ZN	GA	GE	AS	SE	BR
RB	SR	Y	ZR	NB	MO	TC	RU	RH	PD	AG	CD	IN	SN	SB	TE	J
CS	BA	LA	HF	TA	W	RE	OS	IR	PT	AU	HG	TL	PB	BI	PO	AT
FR	RA	AC														
			CE	PR	ND	PM	SM	EU	GD	TB	DY	HO	ER	TM	YB	LU
			TH	PA	U	NP	PU	AM	CM	BK	CF	ES	FM	MD	NO	

Abb. 3. Anwendungsbereich der Anreicherungsverfahren

Nachweisgrenzen

Tabelle 2 zeigt die charakteristischen Daten der Eichfunktionen, wie sie bei der Messung praktisch matrixfreier Metallokomplexe auf Filterscheibchen erhalten werden. Steigungen und Nachweisgrenzen wurden für alle angegebenen Elemente bei Anregung mit einer Chrom-Target-Röntgenröhre gemessen. Für Hg, Pb, As und Se kann die Nachweisgrenze durch Verwendung einer Molybdänröhre noch weiter gesenkt werden.

Tabelle 2. Eichfunktionen der Schwermetalle

Element	Steigung CPS μg	Regression	Nachweisgrenze μg
Se	20	0,9999	0,2
Pb	12	0,9999	0,2
As	16	0,999	0,3
Zn	61	0,995	0,8
Cu	46	0,998	0,4
Ni	53	0,9999	0,2
Co	64	0,9999	0,2
Fe	63	0,9999	0,2
Mn	5	0,9999	0,2
Hg	10	0,9996	0,2
Cd	7	0,997	0,7
Sb	19	0,999	0,5

Maximale zur Anreicherung einsetzbare Volumina

Die größte Kapazität hat das Säulenverfahren, mit dem noch Proben von 500 ml innerhalb von 30 min verarbeitet werden können. Für das Mitfällungsverfahren sollte ein Volumen von 100 ml nicht überschritten werden. Limitierender Faktor ist hier die mit steigendem Volumen stark ansteigende Filtrationszeit. Da die Probelösung bei der Anreicherung durch chemisch modifizierte Filter mehrmals umgepumpt werden muß (Optimum 10maliger Durchlauf durch das Filter), ist die Probenmenge hier auf 50 ml beschränkt. Diese Angaben beziehen sich auf einen wirksamen Filterdurchmesser von 10 mm.

Kapazität der Anreicherungsmedien

Bedingt durch die verschieden großen Komplexbildungskonstanten und die für den Stoffaustausch zur Verfügung stehenden begrenzten Oberflächen hat jedes Verfahren eine charakteristische maximale Kapazität zur Bindung von Schwermetallen. Für die Anreicherungssäule liegt sie bei 500 μg , für das Mitfällungsverfahren bei 200 μg und bei den modifizierten Filtern bei 50 μg . Diese Grenzen sind besonders bei sehr unterschiedlichen Konzentrationen der Spurenelemente

in der Probelösung zu beachten. Beim Säulenverfahren und in geringerem Maße bei Mitfällung muß bei großen angereicherten Metallmengen mit Interelementeffekten bei der Messung durch Röntgenfluoreszenzanalyse gerechnet werden. Es ist dann eine entsprechende Korrektur der Meßwerte anzubringen.

Einflüsse anderer Kationen und Anionen

Alkali und Erdalkalimetalle sowie Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Acetat, Perchlorat und Citrat stören auch in hohen Konzentrationen nicht. Wichtig ist die Abwesenheit von starken Oxidationsmitteln, da Dithiocarbamate sehr leicht zersetzt werden. Erfolgt die Probenvorbereitung durch einen oxidierenden Aufschluß, so muß darauf geachtet werden, daß die Oxidationsmittel (Wasserstoffperoxid, Stickoxide, Chlor), vor dem Anreicherungsschritt zerstört werden. Wichtig ist auch, daß die Aufschlußlösungen keine festen Bestandteile enthalten (z. B. Kieselsäure), da sonst Säule bzw. Filter verstopfen.

pH-Abhängigkeit der Ausbeuten

Säulenmethoden und Filterverfahren zeigen ein ausgeprägtes Maximum der Ausbeute zwischen pH 4 und 6. Bei niedrigen pH-Werten treten starke Verluste an Zn und Mn auf, bei höheren Werten sinkt die Ausbeute an Eisen wegen Hydrolyse. Das Mitfällungsverfahren zeigt im pH-Bereich von 2—6 Ausbeuten nahe 100 %.

Arbeitsaufwand, Eignung für Routineanalysen

Der Aufwand an Arbeitszeit/Analyse ist bei der Filtrationsmethode am geringsten. Mit einer Vielkanal-Schlauchpumpe können simultan 20 Proben verarbeitet werden. Wenn das Problem der etwas geringen Kapazität der chemisch modifizierten Filter gelöst ist, kann das Verfahren als optimale Routinemethode bezeichnet werden. Etwas arbeitsintensiver, aber in bezug auf die Anreicherungsparameter unkritisch, ist das Mitfällungsverfahren, das, bedingt durch die schnelle Druckfiltration, auch für Routinebestimmungen geeignet ist. Das Säulenverfahren soll schließlich eingesetzt werden, wenn es gilt, aus großen Lösungsvolumina sehr kleine Mengen von Spurenelementen anzureichern, wie es z. B. in der Wasseranalytik üblich ist.

Zusammenfassung

Es werden drei Verfahren zur Anreicherung von Schwermetallspuren beschrieben, die eine Präparation von Proben für die Multielementröntgenfluoreszenzanalyse ermöglichen. Die Methoden arbeiten mit verschiedenen Dithiocarbamatderivaten und sind zur Routinebestimmung von Metallspuren an großen Probenzahlen geeignet.

Résumé

On décrit trois procédés pour l'enrichissement des traces de métaux lourds, qui permettent la préparation d'échantillons pour l'analyse multiéléments par la fluorescence aux rayons X. Différents dérivés de dithiocarbamate sont mis en œuvre et les méthodes conviennent aux déterminations en série des traces de métaux lourds sur un grand nombre d'échantillons.

Summary

Three techniques are described which permit the enrichment of traces of heavy metals and thus enabling the performance of a multi-element x-ray fluorescence analysis. A variety of dithiocarbamate derivatives are employed as precipitators which are successfully used in routine analysis of large numbers of trace metal determinations.

Literatur

1. Knapp, G., Schreiber, B. and Frei R. W.: A simple concentration procedure for trace metals for x ray fluorescence and atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **77**, 293—297 (1975).
2. Leyden, E. and Luttrell, G. H.: Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation. *Anal. Chem.* **47**, 1612—1617 (1975).
3. Gendre, G., Haerdi, W., Linder, H. R., Schreiber, B. and Frei, R. W.: Trace metal enrichment on chemically modified filter papers. *Intern. J. Environm. Anal. Chem.* 1977 (in press).
4. Linder, H. R., Seltner, H. D. and Schreiber, B.: Use of dibenzylthiocarbamate as coprecipitant in the routine determination of 12 heavy metals in pharmaceuticals by x ray fluorescence spectroscopy. *Anal. Chem.* 1977 (submitted for publication).

Dr. B. Schreiber
Sandoz AG
Analytische Forschung und
Entwicklung Pharma
Postfach
CH-4002 Basel