

Matrixeffekte und Matrixmodifikation in der Graphitrohr-AAS am Beispiel der Bestimmung von Blei im Urin = Matrix effects and matrix modifications in graphite-furnace AAS - direct determination of lead in urine

Autor(en): **Knutti, R.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **72 (1981)**

Heft 2

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984613>

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.

Matrixeffekte und Matrixmodifikation in der Graphitrohr-AAS am Beispiel der Bestimmung von Blei im Urin*

Matrix Effects and Matrix Modifications in Graphite-Furnace AAS — Direct Determination of Lead in Urine

R. Knutti

Institut für Toxikologie der ETH und der Universität Zürich, Schwerzenbach

Einleitung

In biologischen Proben liegen die Normalkonzentrationen von Schwermetallen und anderen Elementen, die bereits in sehr geringen Mengen die Gesundheit beeinträchtigen können, wie auch die Konzentrationen der meisten essentiellen Spurenelemente im allgemeinen im ppb-Bereich (1). Nur mit einer äusserst empfindlichen Analysenmethode ist es deshalb möglich, solche Normalkonzentrationen quantitativ zu erfassen. Die gesuchte Methode muß zusätzlich sehr selektiv sein, da die höchst komplexe biologische Matrix neben den zu bestimmenden Spuren- und Ultraspurenelementen noch viele andere Komponenten in riesigem Überschuß enthält, die die Analyse nicht stören dürfen. Ein weiteres Problem bei Ultraspurenanalysen in biologischen Materialien besteht in der großen Kontaminationsgefahr, da die zu bestimmenden Elemente in der normalen Umwelt häufig in viel höheren Konzentrationen als im zu analysierenden Probenmaterial vorhanden sind. In einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel über die Spurenelementanalytik in biologischem Material hat *Morrison* (2) verschiedene instrumentalanalytische Methoden miteinander verglichen und ist dabei zum Schluß gekommen, daß zur Zeit die Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (Graphitrohr-AAS) die dazu am besten geeignete Methode sei, da mit dieser Technik die größte Anzahl der interessierenden Elemente erfasst werden könne.

Im folgenden soll gezeigt werden, weshalb die Graphitrohr-AAS die oben erwähnten Anforderungen weitgehend erfüllt, und wie die bei der direkten Bestimmung von Blei in Urin auftretenden Matrixeffekte beherrscht werden können.

* Überarbeiteter Vortrag, gehalten am 17. Oktober 1980 im Rahmen des Symposiums über Elektrochemie der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie und der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, anlässlich der 160. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Winterthur.

Meßgeräte und Meßtechnik

Die folgenden Meßgeräte wurden benützt: Atomabsorptions-Spektrometer Modell 5000 (Perkin Elmer AG) mit Deuterium-Untergrundkompensator und Modifikation zur simultanen Aufzeichnung der Analogsignale für die element-spezifische Absorption (Meßsignal) und die unspezifische Absorption (Störsignal), 2-Kanal-Schreiber Modell 1200 (W+W), automatischer Probengeber AS1 (Perkin-Elmer AG) und Graphitrohrküvette HGA 500 (Perkin-Elmer AG).

Das Herzstück der Graphitrohr-AAS ist ein kleines Graphitröhrchen (Länge 28 mm, Durchmesser 8 mm), das elektrisch aufgeheizt werden kann. Ein Meßzyklus beginnt damit, daß 10–50 μ l der flüssigen Probe mit einer Mikropipette von Hand oder mit dem automatischen Probengeber ins Graphitrohr dosiert werden. Die Probe wird darauf bei etwa 100 °C getrocknet. Anschließend wird die Matrix durch Veraschen bei 500–1000 °C von den organischen Matrixanteilen befreit. Für die eigentliche Messung wird schließlich durch rasches Aufheizen auf 2000 bis 3000 °C eine atomare Gaswolke mit dem zu bestimmenden Element erzeugt, wodurch ein peakförmiges Absorptionssignal entsteht. Im letzten Schritt wird das Graphitrohr durch zusätzliches Ausglühen für die nächste Messung bereitgemacht.

Dank der extrem hohen Selektivität der Atomabsorptionsspektrometrie für das zu bestimmende Element kann die Analyse direkt mit der biologischen Matrix durchgeführt werden. Die Probenvorbereitung lässt sich deshalb, verglichen mit anderen Analysenmethoden, stark vereinfachen. Dadurch können im Routinebetrieb die gravierendsten Probleme der Spurenanalytik, nämlich Kontamination durch Reagenzien und Probengefäße sowie Verluste durch Adsorption, weitgehend vermieden werden.

Eine ausreichend tiefe Nachweisgrenze bildet eine weitere Voraussetzung für die direkte Analyse ohne Anreicherung des zu bestimmenden Elementes. Auch diese Anforderung wird durch die Graphitrohr-AAS für viele Elemente erfüllt. So ist zum Beispiel die Nachweisgrenze für Blei tiefer als 1 ppb, während die Konzentration von Blei im Urin auch bei nicht belasteten Personen deutlich höher liegt.

Wer nun allerdings die Graphitrohr-AAS als eine rein instrumentalanalytische Methode einsetzt, in der Meinung es genüge, die Probe einzuspritzen, den Startknopf zu drücken und das Resultat vom Computer ausdrucken zu lassen, wird nicht in der Lage sein, das Potential dieser Methode auszunützen. Bei der direkten Analyse in biologischen Proben treten verschiedene Störeffekte auf. Es muß immer mit einem Störsignal gerechnet werden, welches das elementspezifische Absorptionssignal überlagert. Diese sogenannte unspezifische Absorption wird verursacht durch Lichtstreuung an Rauchpartikeln oder durch molekulare Absorption während der Atomisierung. Solange die unspezifische Absorption nicht zu groß ist, kann sie aber mit dem Deuterium-Untergrundkompensator eliminiert werden. Die Matrix beeinflusst auch die Meßempfindlichkeit, was im Extremfall zu einer drastischen Signalunterdrückung führen kann.

Weitere Störeffekte äussern sich in der Graphitrohr-AAS vor allem durch eine Veränderung der Form des Meß- oder des Störsignales und werden deshalb schlecht erkannt, wenn nur ein digitaler Wert für die Peakhöhe oder die Peakfläche erfaßt wird. Es ist deshalb wichtig, daß das Meßsignal für die elementspezifische Absorption mit einem Schreiber kontinuierlich registriert wird. Durch die zusätzliche, simultane Aufzeichnung des unspezifischen Störsignales wird die Optimierung des Temperaturprogrammes der Graphitrohrküvette wesentlich vereinfacht. Außerdem ergibt die simultane Wiedergabe des unspezifischen Störsignales im routinemäßigen Einsatz eine zuverlässige Überwachung der Messungen.

Anwendungsbeispiel: Bestimmung von Blei im Urin

Die quantitative Bestimmung von Ultraspurenkonzentrationen im Urin stellt besonders hohe Anforderungen an die Analytik. Neben den toxikologisch interessierenden Elementen sind noch viele andere Substanzen in tausend- bis millionenfachem Überschuß vorhanden. Urin enthält im Mittel etwa 40 g Trockensubstanz pro Liter, wovon etwa $\frac{3}{4}$ auf organische und $\frac{1}{4}$ auf anorganische Substanzen entfallen. Die Zusammensetzung von einzelnen Urinproben kann zudem stark schwanken, und zwar sowohl im Gesamtgehalt an Trockensubstanz (8 bis 80 g/l) als auch in der relativen Zusammensetzung der Komponenten. Tageszeit, Essen und Trinken, Gesundheitszustand und andere Faktoren spielen dabei eine Rolle.

Handbücher zur Spurenanalytik empfehlen deshalb häufig relativ aufwendige Probenvorbereitungsmethoden für die Spurenanalytik im Urin und in anderen biologischen Proben (3). Es soll hier nun aber am Beispiel der Bestimmung von Blei im Urin gezeigt werden, daß mit Hilfe von Matrixmodifikationsmethoden die Störeffekte beseitigt werden können. Dadurch gelingt es, die Vorzüge der Atomabsorptions-Spektrometrie auch voll auszunützen.

Abbildung 1 zeigt das klägliche Resultat des Versuches, unter Bedingungen, die für eine rein wässrige Lösung mit 50 ppb Blei ideal sind, die Bestimmung

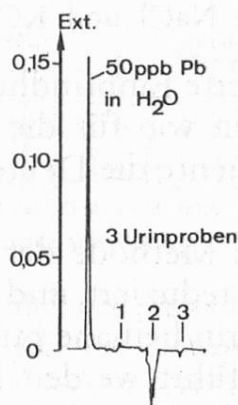


Abb. 1. Absorptionssignale einer wässrigen Standardlösung mit 50 ppb Pb und 3 unverdünnten Urinproben Nr. 1–3 mit 33, 17 und 10 ppb Blei

direkt in drei unverdünnten und unbehandelten Urinproben mit Konzentrationen von 33, 17, und 10 ppb Blei durchzuführen. Die Messungen wurden mit Untergrundkompensation durchgeführt. Die unspezifische Absorption betrug bei den Urinproben Nr. 1 0,65 und bei Nr. 3 0,5 Extinktionseinheiten. Bei der Urinprobe Nr. 2 ist das elektronische Regelsystem des Untergrundkompensators bei einer unspezifischen Absorption von mehr als 1 Extinktionseinheit offenbar vollständig zusammengebrochen. Die Ursache für diese massive Störung der Messung liegt im hohen Gehalt an Na-, K- und Chloridionen. Während der Atomisierung entstehen dadurch in der Gasphase Molekeln von NaCl und KCl, die eine molekulare Absorption verursachen. Abbildung 2a zeigt das Absorptionsspektrum einer fünffach verdünnten Urinprobe und Abbildung 2b diejenigen von NaCl und KCl. Zusätzlich zum starken Störsignal verursacht der hohe Chlorid-

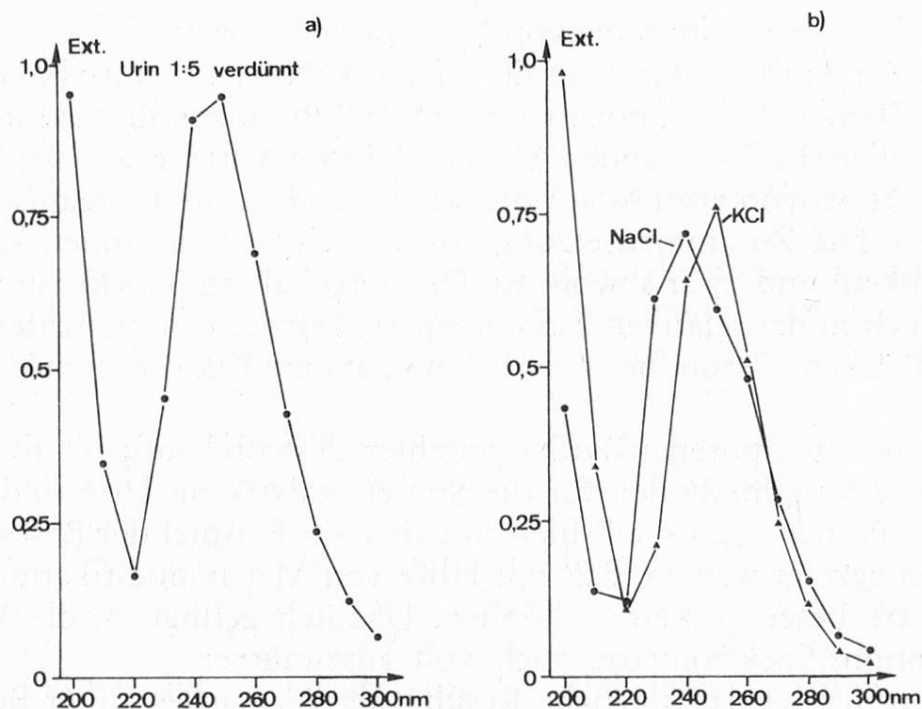


Abb. 2. Absorptionsspektren von
 a) Urin, 1:5 verdünnt (Na 19 mMol/l, K 21 mMol/l, Cl 32 mMol/l)
 b) wässrige Lösungen mit NaCl und KCl (je 20 mMol/l)

gehalt auch eine drastisch reduzierte Empfindlichkeit für Blei. Die Spektren wurden unter analogen Bedingungen wie für die elementspezifischen Messungen aufgenommen. Als Lichtquelle diente die Deuteriumlampe des Untergrundkompensators.

Mit der von uns eingesetzten Methode der chemischen Matrixmodifikation wird gleichzeitig das Störsignal reduziert und die Signalunterdrückung soweit behoben, daß die Messung im Urin beinahe mit gleicher Empfindlichkeit wie in einer wässrigen Probe durchgeführt werden kann.

Matrixeffekte können sowohl während der Veraschungs- als auch während der Atomisierungsphase beeinflusst werden. Neben der Optimierung von Temperatur, Zeit und Temperaturanstieg bietet sich vor allem die chemische Matrix-

modifikation an. Diese kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden. Eine Möglichkeit besteht in der Vorbehandlung der Oberfläche des Graphitrohres, z. B. durch Erzeugung einer Oberflächenschicht aus pyrolytischem Graphit oder durch Imprägnierung der Rohroberfläche mit Metallsalzen (4, 5). Im weiteren kann das normale Schutzgas während der Veraschung oder der Atomisierung durch ein reaktives Gas ersetzt werden. So kann z. B. das leichtflüchtige Cadmium in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, in der das schwerflüchtige Cadmiumoxid gebildet wird, bei erhöhten Temperaturen verascht werden.

Eine dritte Technik besteht im Zusatz eines chemischen Matrixmodifikators zur Meßlösung. Eine gut bekannte Methode gegen die Unterdrückung der Bleiabsorption durch NaCl ist die Zugabe von Ammoniumnitrat (6). Damit erreicht man, daß in der Veraschungsphase das leichtflüchtige NH_4Cl abgeraucht wird. Diese Methode läßt sich auch bei Urinproben anwenden. Die unspezifische Absorption wird dadurch stark reduziert. Die Empfindlichkeit bleibt aber trotzdem deutlich kleiner als bei einer wässrigen Bleilösung. Es wurden deshalb noch weitere chemische Matrixmodifikatoren getestet. Anstelle einer Abtrennung von Chlorid bei tieferen Temperaturen kann auch versucht werden, das Blei thermisch zu stabilisieren und die Veraschung bei erhöhter Temperatur durchzuführen. Dies wird erreicht durch die Zugabe von Phosphat zum Urin.

Die besten Resultate wurden erreicht mit einem mit Molybdat vorbehandelten Graphitrohr und der Zugabe von Phosphorsäure zu den unverdünnten Urinproben. Abbildung 3 zeigt die Wirkung des Zusatzes von Phosphorsäure. Die Ver-

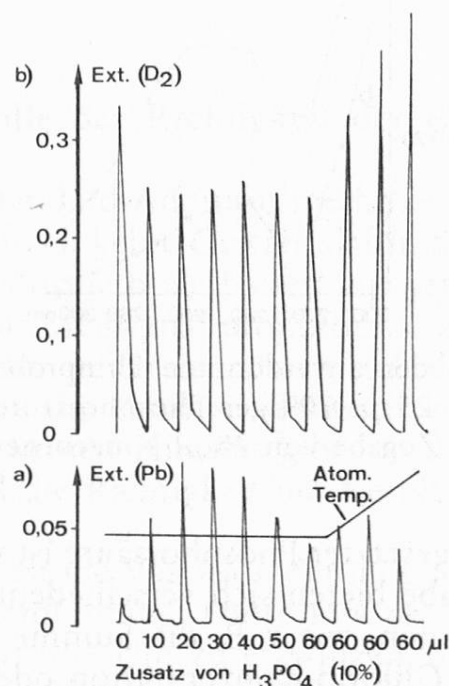


Abb. 3. Verminderung der Empfindlichkeitsunterdrückung und der unspezifischen Absorption durch NaCl und KCl bei Zugabe von 0 bis $60 \mu\text{l}$ 10%iger Phosphorsäure zu $250 \mu\text{l}$ unverdünntem Urin (Nr. 1, Abb. 1) (Graphitrohr mit Ammoniummolybdat imprägniert)
 a) elementspezifische Bleiabsorption
 b) unspezifische Absorption (Störsignal)

aschung erfolgt bei 850 °C. Für die Atomisierung wird die maximale Aufheizrate verwendet. Durch die Vorbehandlung des Graphitrohres mit einer Molybdatlösung wird bereits für die unbehandelte Urinprobe die unspezifische Absorption auf etwa die Hälfte reduziert. Die schrittweise Zugabe von Phosphorsäure reduziert das Störsignal (Abb. 3b) noch weiter, der Haupteffekt liegt aber in einer höheren Empfindlichkeit für Blei (Abb. 3a). Zuviel zugesetzte Phosphorsäure reduziert diese wieder, was jedoch durch Erhöhung der Atomisierungstemperatur zum Teil kompensiert werden kann. Das Spektrum der unspezifischen Absorption nach Zugabe von Phosphorsäure ist in Abbildung 4a dargestellt. Die Störabsorption beträgt bei 283 nm gegenüber dem unbehandelten Urin noch etwa 20%. Durch Zugabe eines Tropfens konzentrierter Salpetersäure zur Meßlösung kann sie noch weiter reduziert werden (Abb. 4b). Die Empfindlichkeit für das Bleisignal wird dadurch aber auch etwas verringert.

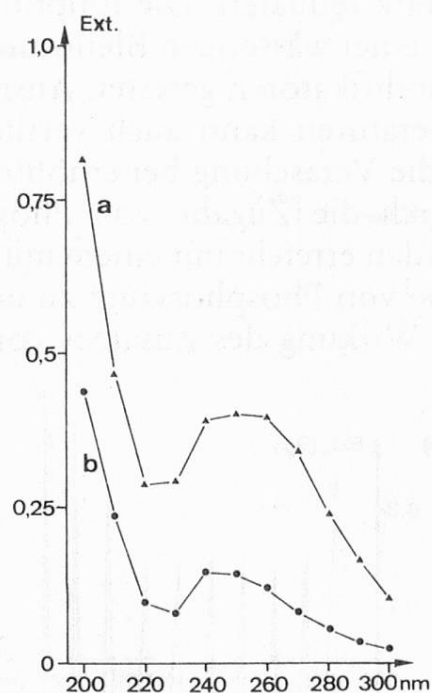


Abb. 4. Absorptionsspektren der unverdünnten Urinprobe Nr. 1 aus Abb. 1
 a) nach Zusatz von 25 µl 20%iger Phosphorsäure zu 250 µl Urin
 b) nach zusätzlicher Zugabe von 25 µl konzentrierter Salpetersäure zur Meßlösung

Die optimale Menge zugesetzter Phosphorsäure ist von Urin zu Urin verschieden. Als Maß für die Zugabe bieten sich verschiedene Parameter an, die relativ einfach erfaßt werden können, wie z. B. die Summe der Konzentrationen von Natrium und Kalium, die Chlorid-Konzentration oder der Kreatiningehalt, der zur Abschätzung der 24-Stunden-Ausscheidung aufgrund von Einzelurinproben ohnehin häufig bestimmt wird. Es hat sich aber gezeigt, daß im Routinebetrieb bei einer einheitlichen Zugabe von 25 µl 20%iger Phosphorsäure zu 250 µl unverdünntem Urin die Empfindlichkeitsunterschiede recht gering sind. Die bereits in Abbildung 1 gezeigten 3 Urinproben wurden unter diesen Kompromißbedingungen nochmals gemessen (Abb. 5).

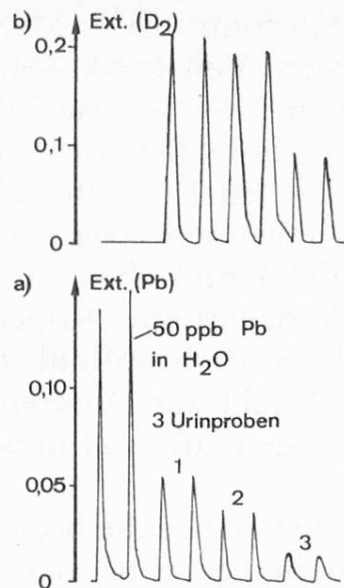


Abb. 5. Absorptionssignale einer wässrigen Standardlösung mit 50 ppb Pb und der 3 Urinproben Nr. 1–3 aus Abb. 1 (33, 17 und 10 ppb Blei) nach der Zugabe von 25 μl 20%iger Phosphorsäure zu 250 μl unverdünnter Probe (Graphitrohr mit Ammoniummolybdat imprägniert)
 a) elementspezifische Bleiabsorption
 b) unspezifische Absorption (Störsignal)

Kontrolle der Richtigkeit der Resultate

Die Anwendung der Standard-Additionsmethode zur Eichung bietet auch bei guter Reproduzierbarkeit noch keine Gewähr dafür, daß die Resultate auch stimmen. Die Standard-Additionsmethode basiert auf verschiedenen Annahmen. Es wird vorausgesetzt, daß das Meßsignal proportional zur Konzentration oder zur Menge des Analyten ist. Im weiteren müssen sich das in der Probe enthaltene und das zugesetzte Blei in der Analyse identisch verhalten. Da die Standard-Additionsmethode selbst keinen Hinweis gibt, ob diese Voraussetzungen auch wirklich erfüllt sind, muß die Richtigkeit der Resultate mit anderen Methoden überprüft werden.

Ein erster Schritt dazu ist die Variation der möglicherweise kritischen Analysenparameter, wie z. B. Verdünnung, Phosphorsäurezusatz und Temperaturprogramm der Graphitrohrküvette. Um zu erzwingen, daß sich das zugesetzte und das in der Probe enthaltene Blei gleich verhalten, wurden sodann mehrere Urinproben vor der Messung einem Druckaufschluß mit Salpetersäure unterworfen. Da Urinproben häufig trübe sind oder Ausfällungen aufweisen, besteht die Möglichkeit, daß ein großer Teil des Bleis an solche Partikel adsorbiert wird. Auch wenn versucht wird, dies durch Ansäuern des Urins zu verhindern, sollten die Urinproben direkt vor der Entnahme eines Aliquots für die Analyse gut geschüttelt werden.

Im weiteren war zu prüfen, ob mit dieser Methode auch Organobleiverbindungen richtig analysiert werden. Von toxikologischem Interesse ist dabei vor allem die Bestimmung von Trimethylblei und Triäthylblei. Diese zwei Verbindungen werden als Metaboliten der als Benzinzusatz verwendeten Tetraalkylbleiverbindungen im Urin ausgeschieden. Es zeigte sich, daß die Empfindlichkeit für diese zwei Organobleiverbindungen auf etwa ein Drittel derjenigen für organisches Blei reduziert ist, wenn den Urinproben nur Phosphorsäure zugesetzt wird. Nach Zugabe eines Tropfens konzentrierter Salpetersäure zur Meßlösung wurde aber auch in diesen Fällen die volle Empfindlichkeit des anorganischen Bleis erreicht. Wie weit sich dieser Effekt zur Differenzierung zwischen Trialkylblei und anorganischem Blei verwenden läßt, soll in weiteren Versuchen noch abgeklärt werden.

Außer in den erwähnten Fällen haben die bisherigen Kontrolluntersuchungen keinen Hinweis auf systematische Fehler bei der direkten Bestimmung im Urin ergeben. Zur laufenden Kontrolle sollen aber trotzdem zusätzliche Vergleichsbestimmungen zusammen mit anderen Laboratorien durchgeführt werden. Da Urin eine so uneinheitliche Probenmatrix ist, sollte die Analyse so angelegt werden, daß auch im Routinebetrieb das abnormale Verhalten einer einzelnen Probe nach Möglichkeit anerkannt werden kann.

Analysenvorschrift für die routinemäßige Bestimmung von Blei im Urin

Zur Vorbehandlung des Graphitrohres werden 5–10 normale Meßzyklen mit je 10 µl einer wässrigen Lösung von 10% Ammonium-Heptamolybdat (Merck Art. 1182) und 2,5% Ammoniak ausgeführt.

Von jeder Urinprobe werden 4 Meßlösungen vorbereitet. Dadurch können Dosierfehler und Kontamination von Meßbechern leicht erkannt werden. In die Meßbecher mit ungeradzahligem Nummer werden je 25 µl 20%ige Phosphorsäure (Merck Suprapur, Art. 552) ohne Bleizusatz (Blindwert überprüfen!), in die Meßbecher mit geradzahligem Nummer je 25 µl 20%ige Phosphorsäure mit 500 ppb Blei vorgelegt. Nach Zudosierung von je 250 µl unverdünntem Urin (gut schütteln!) sind die Proben bereit zur Messung, die mit je 10 µl bei 283,3 nm und einer Spaltbreite von 0,7 nm mit Untergrundkompensation durchgeführt wird.

Das Temperaturprogramm der Graphitrohrküvette muß individuell mit dem benützten Gerät optimiert werden. Typische Bedingungen sind:

Trocknen	Rampe 5 s, Haltezeit 10 s	130 °C
Veraschen	Rampe 5 s, Haltezeit 10 s	850 °C
	Rampe 1 s, Haltezeit 2 s	20 °C, Argon 20 ml/min
Atomisieren	Rampe 0 s, Haltezeit 5 s	1100 °C, Argon 20 ml/min
Ausglühen	Rampe 1 s, Haltezeit 2 s	2500 °C

Mit dem kurzfristigen Absenken der Temperatur vor der Atomisierung wird eine höhere Empfindlichkeit erreicht. Die effektive Atomisierungstemperatur wird an der HGA 500 bei Verwendung der maximalen Aufheizrate mit dem Potentiometer der optischen Temperaturmessung eingestellt.

Ein vollständiger Meßzyklus, inklusive automatischer Probeneingabe, dauert somit etwas mehr als eine Minute. Auf einem Teller des Probengebers AS1 können 7 Urinproben vorbereitet und darauf automatisch in etwa einer halben Stunde gemessen werden. Abbildung 6 zeigt einen Ausschnitt aus einem auf diese Art routinemäßig durchgeführten Analysenprogramm. Die 7 untersuchten Urinproben enthalten zwischen 3 und 33 ppb Blei; d. h. mit Ausnahme des höchsten Wertes liegen alle Proben im Normalbereich. Wird die Intensität mittels Peakfläche gemessen, so variiert die Empfindlichkeit unter den für alle Proben einheitlichen Kompromißbedingungen auch im Routinebetrieb mit Einzelurinproben um nicht mehr als 10%.

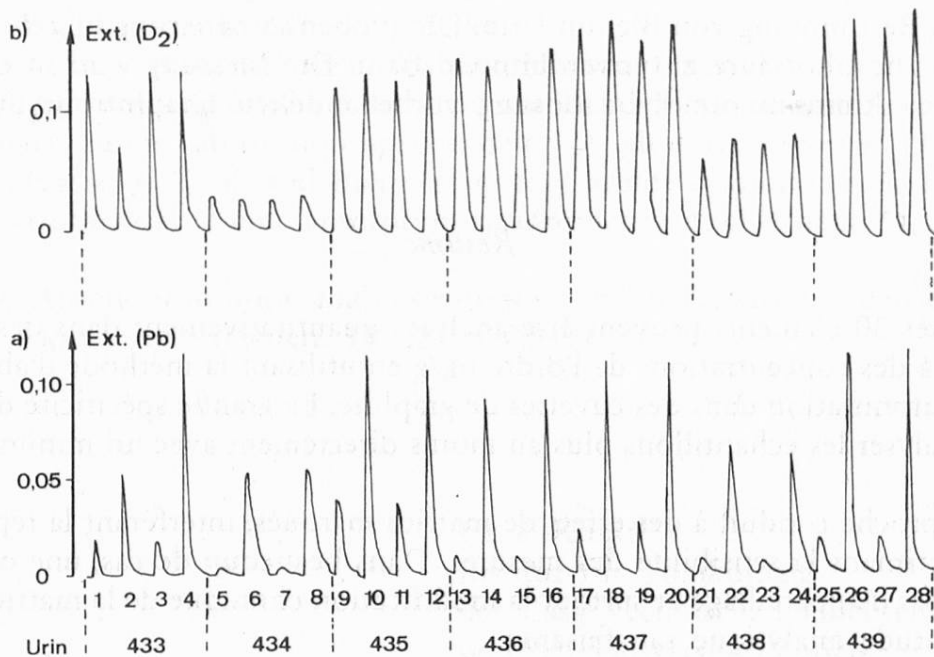


Abb. 6. Ausschnitt aus routinemäßig durchgeführter Bleibestimmung im Urin. Meßbedingungen wie in Abbildung 5. Ungeradzahlige Meßlösungen ohne Bleizusatz, geradzahlige Meßlösungen mit Zusatz von 50 ppb Blei, bezogen auf unverdünnten Urin

- a) elementspezifische Bleiabsorption
- b) unspezifische Absorption (Störsignal)

Mit der simultanen Aufzeichnung der elementspezifischen Bleiabsorption und der unspezifischen Absorption (Störsignal) kann der Zustand des Graphitrohres im Routinebetrieb zuverlässig überwacht werden. Bei steigendem Störsignal kann z. B. rechtzeitig die Molybdatbehandlung wiederholt werden. Auch Dosierfehler (z. B. Abb. 6, Messung 2, Urin Nr. 433) können so leichter erkannt werden.

Zusammenfassung

Mit der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie können etwa 30 Elemente in biologischen Proben noch im tiefen ppb-Bereich quantitativ bestimmt werden. Dank der hohen Selektivität der Atomabsorption genügt im allgemeinen eine minimale Probenvorbereitung, was neben Arbeitersparnis auch eine stark verringerte Kontaminationsgefahr bedeutet.

Matrixeffekte können bei diesem Vorgehen zu starken Störungen der Messung führen, nämlich durch Störsignale und durch Signalunterdrückung. In vielen Fällen ist es aber möglich, durch geeignete Wahl der Veraschungs- und Atomisierungsbedingungen und vor allem durch die Anwendung chemischer Matrixmodifikationsmethoden Nachweisgrenzen zu erreichen, die nur wenig von denjenigen für wässrige Lösungen abweichen.

Die Spurenanalytik im Urin ist besonders schwierig, da die Zusammensetzung von Probe zu Probe stark variieren kann. Diese Arbeit beschreibt eine sehr einfache Routine-methode zur Bestimmung von Blei im Urin. Die Probenvorbereitung besteht einzig in der Zugabe von Phosphorsäure zu unverdünntem Urin. Die Messung wird in einem normalen, mit einer Ammoniummolybdatlösung vorbehandelten Graphitrohr durchgeführt.

Résumé

A peu près 30 éléments peuvent être analysés quantitativement dans des échantillons biologiques à des concentrations de l'ordre ng/g en utilisant la méthode d'absorption atomique avec atomisation dans des cuvettes de graphite. La grande spécificité de la méthode permet d'analyser les échantillons plus au moins directement avec un minimum de préparation.

Cette approche conduit à des effets de matrice marqués, interférant la réponse analytique ou supprimant la sensibilité des mesures. Dans beaucoup de cas, une optimisation des paramètres d'appareillage et surtout la modification chimique de la matrice conduisent à une exactitude analytique satisfaisante.

Le dosage d'éléments traces dans l'urine est généralement considéré comme difficile en raison des variations de sa composition. Cette publication décrit une méthode de dosage en série par absorption atomique du plomb dans l'urine. La préparation des échantillons consiste uniquement dans l'addition d'acide phosphorique à l'urine. La détermination est conduite dans une cuvette de graphite traitée avec une solution de molybdate d'ammonium.

Summary

About 30 elements can be analyzed quantitatively in biological samples in the low ng/g concentration range using the graphite furnace atomic absorption technique. The high specificity of the method allows to analyze the samples more or less directly without complicated sample preparation procedures. This eliminates also many serious problems with contamination.

This approach may lead to severe matrix effects which interfere with the analytical signal or suppress the sensitivity of absorption. In many of these cases careful optimisation of the instrumental parameters for the ashing and the atomisation step and the appli-

cation of matrix modification techniques will, however, result in an overall analytical quality similar to that with aqueous samples.

Spot samples of urine are generally regarded as especially difficult to analyse because of the great variations of composition from sample to sample. This paper describes a routine method for the direct measurement of lead in urine, using, as the only sample preparation step, the addition of phosphoric acid to undiluted urine. The determination is done in a standard graphite tube which was pretreated with a solution of ammonium molybdate.

Literatur

1. Wissenschaftliche Tabellen Geigy, 8. Auflage. Teilband Körperflüssigkeiten, 1977. Teilband Hämatologie und Humangenetik, 1979. Ciba-Geigy AG, Basel.
2. Morrison, G. H.: Elemental trace analysis of biological materials. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry **8**, 287–320 (1979).
3. Berman, E.: Toxic metals and their analysis. Heyden 1980.
4. Hogdes, D. J.: Observation on the direct determination of lead in complex matrices by carbon furnace atomic absorption spectrometry. Analyst **102**, 66–69 (1977).
5. Norval, E., Human, H. G. C. and Butler, L. R. P.: Carbide coating process for graphite tubes in electrothermal atomic absorption spectrometry. Anal. Chem. **51**, 2045–2048 (1979).
6. Ediger, R. D.: Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification. At. Absorption Newslett. **14**, 127–130 (1975).

Dr. R. Knutti
Institut für Toxikologie
der Eidg. Technischen Hochschule
und der Universität Zürich
Schorenstraße 16
CH-8603 Schwerzenbach