

# Matrixeffekte und Matrixmodifikation in der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie bei der Ultrapurenelementanalyse in biologischen Proben

Autor(en): **Knutti, Rudolf**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Jahrbuch der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Annuaire de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative**

Band (Jahr): **160 (1980)**

PDF erstellt am: **16.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90794>

## **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-Atomabsorptionsspektrometrie bei der Ultrapurenelementanalyse in biologischen Proben

Rudolf Knutti

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. Die grössten messtechnischen Probleme werden durch Matrixeffekte verursacht. Diese können aber durch geeignete Wahl der Veraschungs- und Atomisierungsbedingungen und vor allem durch die Anwendung chemischer Matrixmodifikationsmethoden beherrscht werden.

Urin stellt eine der unangenehmsten Probenmatrixen für die Graphitrohr-AAS dar. Verschiedene störende Substanzen können bei Spontan-Urinproben in sehr unterschiedlichen Konzentrationen vorhanden sein und die Gesamtkonzentration aller gelösten Substanzen kann um etwa eine Zehnerpotenz schwanken. Abb. 1a zeigt neben den Peaks für eine wässrige Standardlösung mit 50 ppb Blei die Blei-Absorptionssignale von 5 verschiedenen, unverdünnten Urinproben, die durch Zusatz von Blei alle auf eine Konzentration von 50 ppb gebracht worden sind. Keine der 5 Urinproben zeigt ein auswertbares Absorptionssignal für Blei. In Abb. 1b sind die simultan aufgezeichneten unspezifischen Störsignale wiedergegeben, die mit Ausnahme der Urinprobe Nr. 3 und der wässrigen Standardlösung etwa dreimal so hoch sind wie das erwartete Signal für die Bleiabsorption. Der Vergleich der element-spezifischen und der unspezifischen Absorptionssignale zeigt aber, dass die Ursache für das Verschwinden des Meßsignales nicht eine ungenügende instrumentelle Kompensation des unspezifischen Störsignales sein kann. Die Urinmatrix bewirkt offenbar, dass unter den für eine wässrige Standardlösung optimalen Messbedingungen keine Bleiab-

sorption zustande kommt. Da bekannt ist, dass in stark Natriumchlorid haltigen Analysenproben die Blei-Absorption unterdrückt wird, lag es nahe, auch im Falle der Urinproben, diese Spur zu verfolgen. Durch Zugabe von Ammoniumphosphat zu den unverdünnten Urinproben kann der Störeffekt weitgehend behoben werden. Der Zusatz von Ammoniumphosphat hat zwei Effekte. Einerseits wird das in der Probe enthaltene Blei thermisch stabilisiert und andererseits

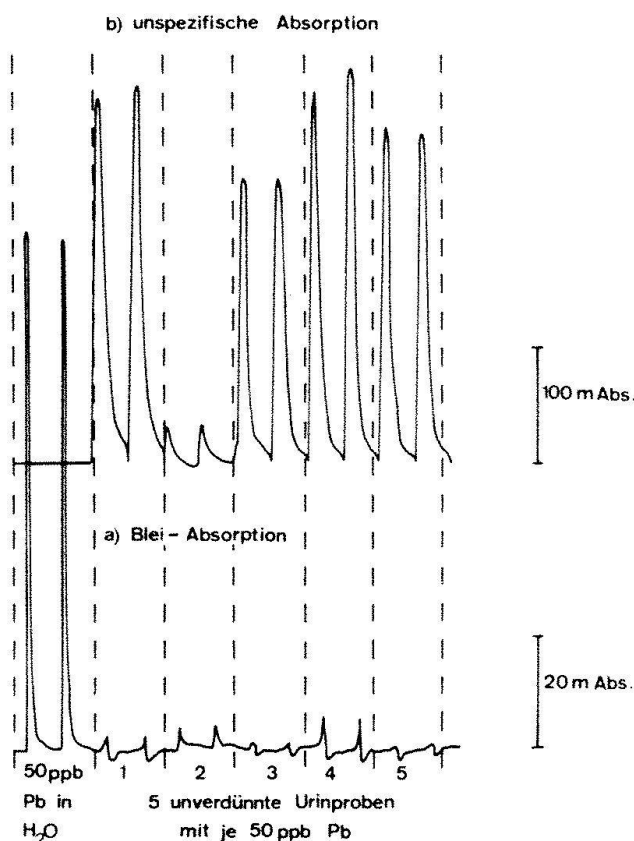


Abb. 1. Absorptionssignale einer wässrigen Standardlösung mit 50 ppb Pb und 5 verschiedener unverdünnter Urinproben Nr. 1-5, alle mit 50 ppb Blei. a) Elementspezifisches Meßsignal, b) sogenannt unspezifisches Störsignal, das durch die im Atomabsorptionsspektrometer eingebaute Deuterium-Untergrundkompensation eliminiert wird.

können die störenden Chloridionen während der Veraschung als leicht flüchtige Ammoniumchloridmolekeln aus der Matraix abgeraucht werden. Wegen der sehr unterschiedlichen Salzkonzentration von Spontanurinproben ist eine individuelle Dosierung des Ammoniumphosphatzusatzes notwendig. Als leicht zugängliche Hilfsgrößen für die Do-

sierung der Matrixmodifikationslösung eignen sich dabei

- die Gesamtkonzentration von Natrium und Kalium,
- die Chloridkonzentration,
- der als Bezugsgröße bei der Analyse von Spontan-Urinproben häufig bestimmte Kreatiningehalt,
- sowie das unspezifische Störsignal der unveränderten Urinprobe.

Dass die individuell dosierte Zugabe von Ammoniumphosphat eine Methode ist, die sich im automatisierten analytischen Routinebetrieb gut einsetzen lässt, belegt Abb.2. Zur Messung gelangten nochmals die 5 gleichen Urinproben, diesmal jedoch mit dem ursprünglichen Bleigehalt. Den unverdünnten Urinproben wurde eine 5%-ige  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Lösung in Mengen proportional zum  $(\text{Na} + \text{K})$ -Gehalt zugesetzt. Zur Eichung wurde wie in der Graphitrohr-AAS üblich die Standardadditionsmethode verwendet. Während die Empfindlichkeit zwischen den 5 Proben bezogen auf die Peakhöhe noch um 30% variiert, ist sie gemessen an der Peakfläche mit einem Variationskoeffizienten von 8% recht konstant.

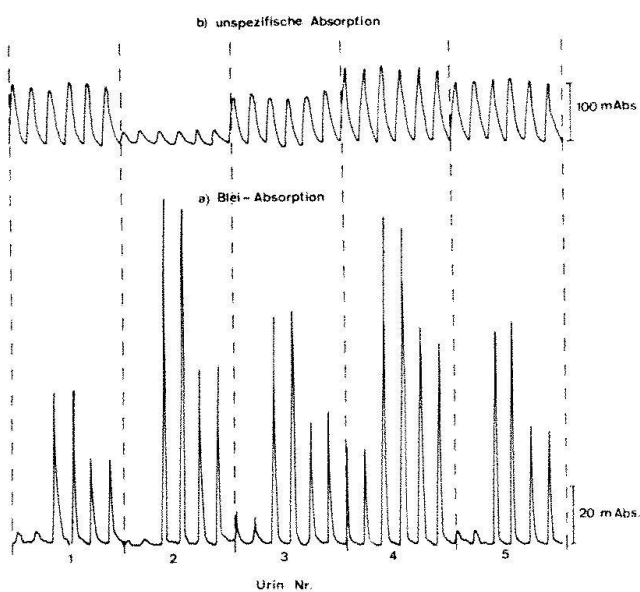


Abb. 2. Optimierte Bestimmung von Blei in den Urinproben 1-5 mittels Standardadditionseichung. Probenvorbereitung: Zugabe von 50  $\mu\text{l}$  Standardlösung mit 0, 1000 und 500 ppb Pb und  $0.6 \cdot [\text{mMol/L Na} + \text{K}] \mu\text{l}$  5%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{NO}_3$  zu 500  $\mu\text{l}$  unverdünntem Urin. Die Urinproben enthalten folgende Konzentrationen: Nr.1 13 ppb, Nr.2 7 ppb, Nr.3 20 ppb, Nr.4 45 ppb, Nr.5 9 ppb Blei.

#### Adresse des Autors:

Rudolf Knutti  
 Institut für Toxikologie der ETH  
 und Universität Zürich  
 CH-8603 Schwerzenbach