

MIKROANALYTISCHE ARBEITSTECHNIKEN— UNENTBEHRLICHE HILFSMITTEL IN DER EXTREMEN SPURENANALYSE DER ELEMENTE

GÜNTHER TÖLG

*Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für
Werkstoffwissenschaften, Laboratorium für Reinststoffe,
7070 Schwäbisch Gmünd, GFR*

ABSTRACT

For the analytical characterization of pure metals and the determination of very small contents of elements (< 1 p.p.m.) in organic and inorganic matrices, methods of analysis using a combination of several analytical operations are always essential to prove the validity of direct instrumental methods (single-step methods such as e.g. non-destructive activation analysis or solids mass spectroscopy) and to avoid errors that could arise, e.g. from faulty standard samples.

This paper will show how many of the sources of systematic errors in multi-step methods that arise from the operations necessary before the measurement of the isolated trace element, may be significantly reduced by the use of simple micro and ultramicro techniques. Various examples will be given, which will include the weighing-out and decomposition of the sample, as well as the separation of traces of elements from matrix elements by volatilization, coprecipitation, extraction, displacement methods and gas chromatography.

Numerous elements such as Be, B, C, F, Si, S, As, Te and Hg in organic and inorganic matrices may often be determined accurately in absolute amounts of $< 10^{-10}$ g. These methods apply equally well to extreme trace analysis (content: < 1 p.p.m.) and to micro-trace analysis (mg samples) for the determination of concentrations in the p.p.m. range.

Zunächst sollen zwei kurze Begriffsdefinitionen zum besseren Verständnis des Beitrages vorausgeschickt werden: Unter 'mikroanalytischen Arbeitstechniken' werden Verfahren verstanden, die sich direkt oder indirekt von denen der Analyse von Probenmengen im mg- bzw. μ g-Bereich ableiten lassen, die also zur Handhabung sehr kleiner Absolutmengen von zu bestimmenden Elementen im Sinne der 'klassischen Mikrochemie'¹ dienen. Die Bezeichnung 'extreme Spurenanalyse' steht für Analysenverfahren, die erlauben, Elementgehalte $< 10^{-4}$ Prozent, also < 1 p.p.m., in einer anorganischen oder organischen Matrix zu bestimmen. Die zu analysierenden Absolutmengen liegen im ng- bzw. pg-Bereich. Unser Laboratorium befasst sich seit einigen Jahren in erster Linie im Rahmen der analytischen Charakterisierung von Reinstmetallen mit solchen Extremverfahren^{2,3}.

Es sei daran erinnert, daß F. Emich und F. Pregl und ihre weit über die

Welt verstreuten Schüler in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts ihre mikroanalytischen Arbeitstechniken weniger deshalb entwickelt haben, weil Substanzmangel sie dazu zwang, sondern weil ihre Techniken einfacher, schneller und billiger waren, als die damals überwiegend gebräuchlichen Makroverfahren. Die rasante Entwicklung der instrumentellen Analyseverfahren hat diese Epoche der 'klassischen Mikrotechniken' überrollt und auch ihre ursprüngliche Motivation der Wirtschaftlichkeit entkräftet. Aber auch der gezielte Einsatz der mikrochemischen Techniken z.B. bei Substanzmangel oder bei Analysen von Probeneinschlüssen und Konzentrationsverteilungen von Elementen in einer Probe, tritt mehr und mehr zurück gegenüber dem von instrumentellen Verfahren der Mikrolokalanalyse, wie z.B. der Analyse mit der Elektronensonde, der Sekundärionenmassenspektroskopie der Laser-Mikrospektralanalyse und der Augerspektroskopie⁴.

Wieso darf man sich nun in einer Zeit, in der man sich von den konventionellen Mikrotechniken mehr und mehr abwendet, für ihr 'come back' als Hilfsmittel in der extremen Spurenanalyse einsetzen, ohne als konservativ gelten zu wollen?

Um dies zu begründen, muß zunächst auf den Stand der extremen Spurenanalyse etwas näher eingegangen werden. Selbstverständlich zieht jeder Spurenanalytiker ein direktes instrumentelles Multielement bestimmungsverfahren, bei dem die Probe unmittelbar zu zahlreichen konzentrationsabhängigen Analysensignalen angeregt werden kann (z.B. instrumentelle Neutronen-Aktivierungsanalyse bzw. Festkörpermassenspektroskopie), einem aus mehreren Teilschritten zusammengesetzten Verfahren (z.B. Bestimmung nach Aufschluß der Probe und Anreicherung der Elementspuren) vor. Die Gründe sind: geringerer Zeitaufwand, vor allem bei Durchsatz vieler gleichartiger Analysenproben, geringere vom Operateur abhängige Fehler und vereinfachte Datenverarbeitung. Häufig wird jedoch bei der direkten instrumentellen Spurenanalyse die Anregung der gesuchten Elementspuren durch die Probenmatrix stark gestört, das Auflösungsvermögen der Methode reicht nicht mehr aus oder es stehen keine Probenstandards zum Eineichen dieser Relativverfahren zur Verfügung.

Deshalb müssen wir in der extremen Spurenanalyse leider noch oft auf die umständlichen Mehrschrittverfahren, meistens sogar Lösungsverfahren, zurückgreifen, bei denen sich die systematischen Fehler der einzelnen Teilschritte in oft so unangenehmer Weise nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aufaddieren.

Die moderne Elementanalytik verfügt zwar über eine große Palette von Detektorprinzipien chemischer und physikalischer Art, die für die isoliert vorliegenden Elemente—wenn auch von Methode zu Methode und von Element zu Element oft recht unterschiedlich—bis in den pg-Bereich oder sogar darunter sehr gute Nachweisvermögen besitzen (vgl. *Abb. 1*). Nicht befriedigend gelöst ist jedoch das Problem, die sehr kleinen zu bestimmenden Absolutmengen störungsfrei von der Matrix zu isolieren und sie bis zum jeweils geeigneten Detektor möglichst fehlerfrei zu überführen.

Deshalb gehe ich in meinen Ausführungen bevorzugt auf die Frage ein: Wie gelingt es, Probenaufschluß, Abtrennung der Matrix von den

MIKROANALYTISCHE ARBEITSTECHNIKEN

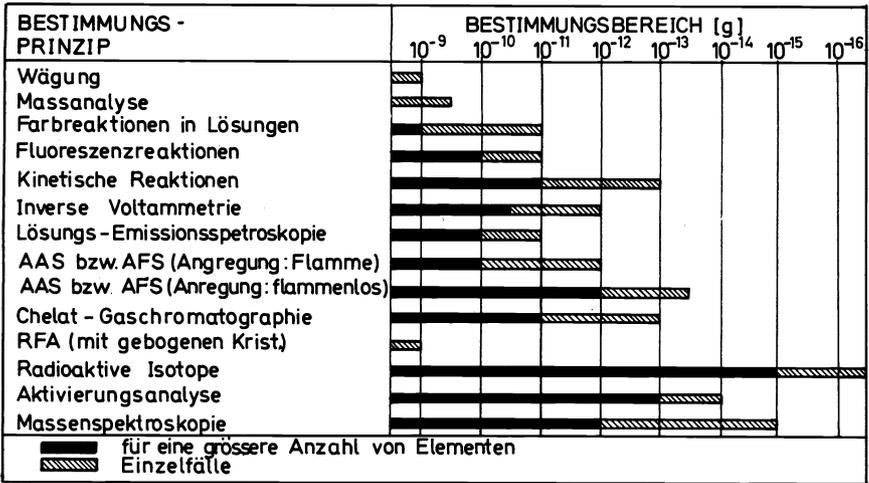
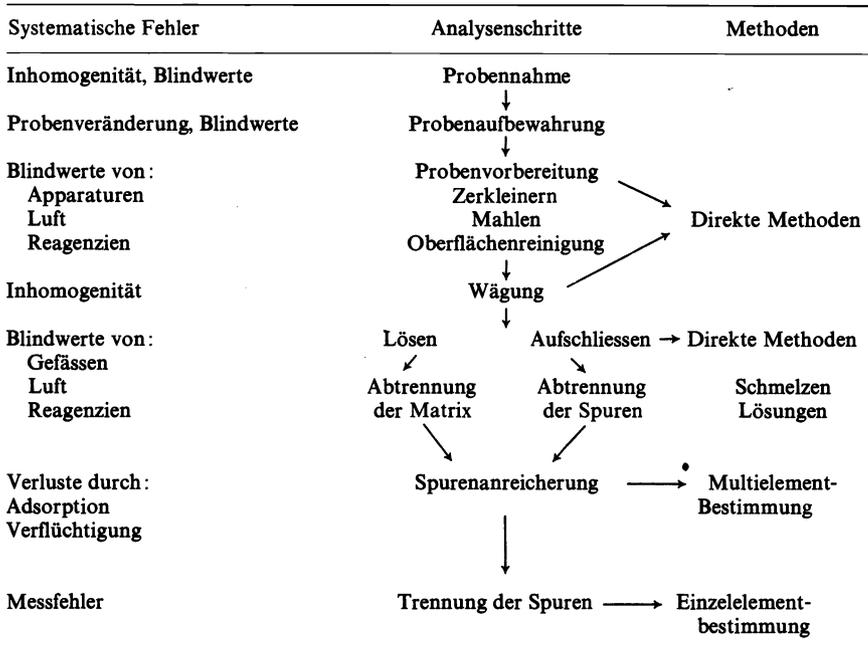


Abb. 1. Arbeitsbereiche der wichtigsten spurenanalytischen Elementbestimmungsverfahren unter optimalen Bedingungen (nach Lit. 3)

Elementspuren und deren Bestimmung optimal so zu kombinieren, daß die systematischen Fehler der einzelnen Schritte des zusammengesetzten Verfahrens (vgl. Tabelle 1) auf ein Minimum reduziert werden?

Diese Schwierigkeit, systematische Fehler auszuschalten, nimmt im p.p.b.-Bereich immer stärker zu und wird schließlich zum Hauptproblem der extremen Spurenanalyse.

Tabelle 1. Schema für spurenanalytische Verfahren



Prinzipiell liegt ein systematischer Fehler dann vor, wenn das Analyseergebnis trotz gut reproduzierbarer Werte, d.h. trotz eines kleinen 'statistischen Fehlers' des Verfahrens vom wahren Gehalt der Probe in positiver oder negativer Richtung abweicht. Ein gut reproduzierbares Ergebnis sagt also noch wenig über seine 'Richtigkeit' aus.

Man muß verschiedene Wege zur Erkennung bzw. Ausschaltung der systematischen Fehler einschlagen:

Eine sorgfältig ausgewählte Analysenprobe ist nach mindestens zwei oder drei verschiedenen Methoden mit verfahrenstechnisch bedingt unterschiedlichen systematischen Fehlerquellen zu untersuchen. Nur die Übereinstimmung der Resultate beweist die Richtigkeit der Methoden. Diese Beweisführung mißlingt jedoch in den meisten Fällen der Extremanalyse, da hier nur selten mehrere leistungsfähige Verfahren zur Lösung eines Problems zur Verfügung stehen. Hat man nur ein Verfahren, analysiert man gestaffelte Einwaagen der gleichen Probe oder setzt der gelösten Probe definierte, ebenfalls gestaffelte Mengen des Elementes in Form von Standardlösungen zu. Die Meßwerte werden gegen die Konzentration graphisch aufgetragen. Nur wenn die zum Koordinatenursprung extrapolierte Kurve durch diesen geht, liegt kein systematischer Fehler vor. Im extrapolierten Konzentrationsbereich selbst läßt sich jedoch auf diese Weise über den systematischen Fehler nichts aussagen.

Steht von dem zu bestimmenden Element ein radioaktives Isotop mit meßtechnisch geeigneter Strahlungsenergie und Halbwertszeit zur Verfügung, so können systematische Fehler auch über die radiochemisch ermittelte Ausbeute erkannt und korrigiert werden.

Die weitaus beste Lösung ist allerdings gegeben, wenn das Verfahren von vornherein möglichst frei von systematischen Fehlerquellen konzipiert ist. Die dazu erforderlichen umfangreichen, statistisch signifikanten Ausbeutebestimmungen zur Optimierung der einzelnen Verfahrensabschnitte sind zwar recht mühevoll, lohnen sich aber immer. Wenn irgend möglich, wird man sich dabei ebenfalls radiochemischer Tracermethoden bedienen.

In der Praxis der extremen Spurenanalyse kommt man in den meisten Fällen nur durch Kombination dieser verschiedenen Methoden zum Erfolg.

In diesem Zusammenhang vielleicht noch kurz einige Bemerkungen zum Problem der Eichung: Die meisten spurenanalytischen instrumentellen Direktverfahren sind matrixabhängige Relativmethoden. Wie schon erwähnt, stehen hier für die Bestimmung sehr niedriger Gehalte meist keine verlässlichen Standardproben zur Verfügung, die eine ähnliche Zusammensetzung wie die Analysenprobe besitzen.

Generell sind deshalb mit Trennverfahren kombinierte Bestimmungsverfahren, besonders Lösungsverfahren, wesentlich einfacher zu eichen. Man stellt aus Reinstoffen 10^{-4} – 10^{-5} molare Standardlösungen her, die sich mit Ultramikrobüretten (vgl. Abb. 2) mit noch sehr guten Reproduzierbarkeiten dosieren lassen^{1,4,6}. So können die meisten Lösungsverfahren—Lösungsemissionsspektrometrie, Atomabsorptionsspektrometrie, inverse Voltammetrie u.a.—für eine große Zahl von Elementen noch im pg-Bereich geeicht werden, teilweise mit statistischen Fehlern < 5 Prozent. Dies ist ein wesentlicher Grund dafür, daß bei der Bestimmung extrem niedriger Elementgehalte unter Umständen mit Spurenanreicherung kom-

binierte Verfahren ebenfalls geeigneten einstufigen Direktverfahren überlegen sind.

Die Übertragung des reichen Erfahrungsschatzes der Mikro- und Ultramikroanalyse^{1,4} in die extreme Spurenanalyse hilft wesentlich bei der Lösung dieser angeschnittenen Fehler- bzw. Eichprobleme, wie nun durch die ausgewählten Beispiele belegt werden soll. Selbstverständlich erscheint dabei manches alte Prinzip im neuen, oft kaum noch wiederzuerkennenden Gewand.

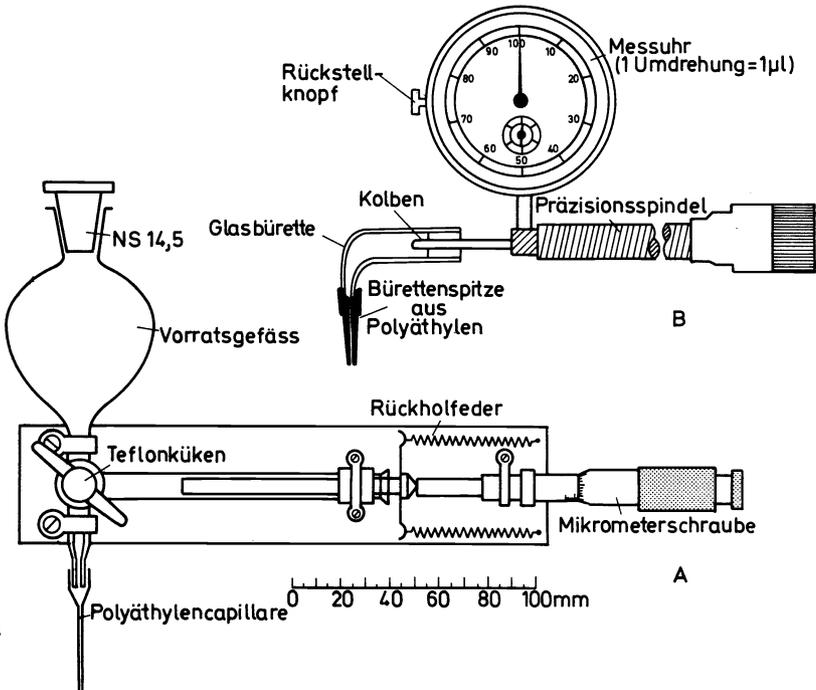


Abb. 2. μl -Kolbenbüretten¹. (A) mit Glaskolben (Spritzenprinzip) Reproduzierbarkeit: $\pm 0,1 \mu\text{l}$. (B) mit PTFE-Kolben (Verdrängungsprinzip) Reproduzierbarkeit: $\pm 0,01 \mu\text{l}$.

Probennahme und Probenvorbereitung haben in der extremen Spurenanalyse ihre eigenen Gesetze, auf die in diesem Zusammenhang aber nicht näher eingegangen werden kann. Auch scheinen die Querbeziehungen zur Mikroanalyse beim Einwägen der Probe nur gering zu sein, da in der Spurenanalyse meistens Probenmengen $> 100 \text{ mg}$ zum Einsatz kommen, die keine speziellen Wägetechniken voraussetzen. Allerdings kann das Einwägen einer Probe in der 'Mikro-Spurenanalyse' (Bestimmung sehr geringer Elementgehalte in einer auf nur wenige Milligramm begrenzten Probenmenge) Schwierigkeiten bereiten. Dieser Fall kommt häufig bei der spurenanalytischen Untersuchung medizinischer Proben vor (z.B. bei der Analyse von durch Biopsie gewonnenen Proben). Doch gibt es auch genügend Beispiele aus anorganischen Gebieten, von denen ich nur eines her-

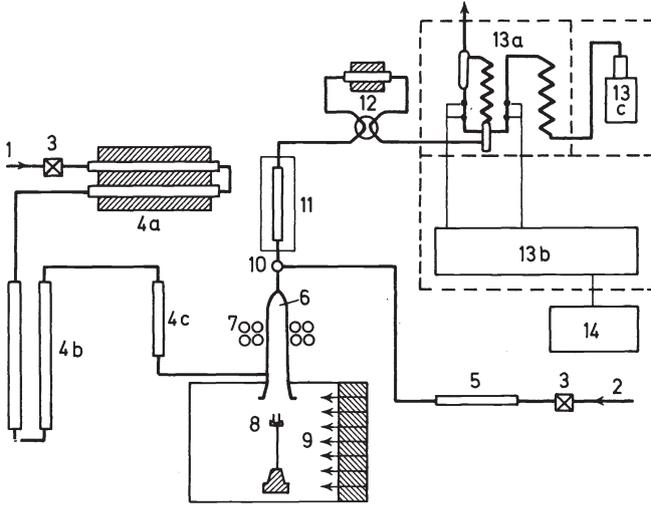


Abb. 3. Schema für die simultane relativkonduktometrische C- und S-Bestimmung in Metallen (Probenmenge: < 1 g) im ng-Bereich⁵. 1 Sauerstoffzuleitung; 2 Stickstoffzuleitung; 3 Gasstromregulierung; 4 Sauerstoffreinigung; 5 Stickstoffreinigung; 6 Aufschlußgefäß aus Quarz; 7 HF-Spule; 8 Probenhalter aus Quarz mit PTFE-Stopfen; 9 Staubgeschützte Schleuse (Laminar Hood); 10 Dreiwegehahn; 11 GC-Trennsäule (Porapak Q); 12 Nachverbrennungsofen (Körbl-Katalysator); 13 Relativ-konduktometrische Meßanordnung; 14 Schreiber

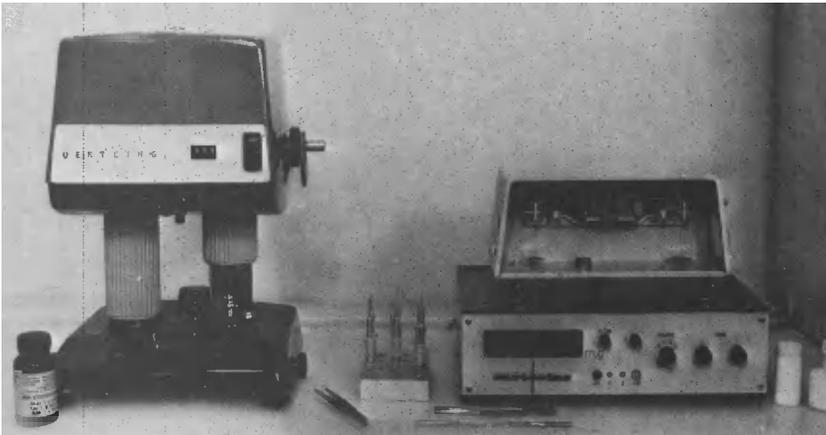


Abb. 4. Einwägen von sehr kleinen Probenmengen mit einer elektromagnetischen Ultramikrowaage (rechts) Standardabweichung: $\pm 0,1 \mu\text{g}$, und einer Quarzfadentorsionswaage (links), Standardabweichung: $\pm 0,04 \mu\text{g}$, in einer 'clean bench'

ausgreifen möchte: In einer Wolframwendel einer Glühlampe (Gewicht 0,5–10 mg) soll der Kohlenstoffgehalt in der Größenordnung von 1–10 p.p.m. bestimmt werden. Diese Aufgabe, nur wenige ng Kohlenstoff in einer Metallprobe zu bestimmen, gelang kürzlich mit einer neu entwickelten, simultanen Bestimmungsmethode für Kohlenstoff und Schwefel (vgl. *Abb. 3*), bei der die Metallprobe im Hochfrequenzfeld in reinstem Sauerstoff verbrannt wird. Nach gaschromatographischer Trennung der Verbrennungsprodukte CO_2 und SO_2 können diese mit einer Standardabweichung von *ca.* ± 1 ng bestimmt werden⁵. Bei dieser Aufgabenstellung muß die Probe von u.U. nur Bruchteilen eines Milligramms so eingewogen werden, daß ihre Oberfläche nicht durch z.B. kohlenstoffhaltige Staubpartikel der Luft kontaminiert wird. Dazu sind Wägeeinrichtungen erforderlich, wie sie sehr ähnlich bereits früher in der organischen Ultramikroelementaranalyse zur Bestimmung von z.B. C-, H- und N-Gehalten in μg -Proben beschrieben wurden⁶. Die Mikrowägungen erfolgen staubgeschützt in einer 'glove box' oder einer 'clean bench' mit Quarzfadentorsionswaagen bzw. elektromagnetischen Torsionswaagen (vgl. *Abb. 4*), da die herkömmlichen Mikrobalkenwaagen zu anfällig gegen mechanische Schwingungen sind^{1,6}. Es soll nur noch kurz darauf hingewiesen werden, daß solche Wägetechniken auch immer dann in der extremen Spurenanalyse unumgänglich sind, wenn in Ermangelung von Standardproben mit niedrigen Gehalten (z.B. $< 10^{-5}$ Prozent) kleine Mengen (1–2 mg) einer verfügbaren Standardprobe mit einem um 2–3 Größenordnungen höheren Gehalt verwendet werden müssen oder wenn ein Analysenverfahren nach dem Probenaufstockungsverfahren eingeeicht werden muß.

Das Lösen einer Probe bzw. das Aufschließen gibt Anlaß zu vielen Fehlern, die besonders dann stark ins Gewicht fallen, wenn sehr kleine Absolutmengen von besonders verbreiteten Elementen, wie Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K und Ti im Aufschlußgut zu bestimmen sind. Auf spezielle Aufschlußverfahren, bei denen man die zu bestimmenden Elemente durch Verflüchtigung von der Matrix trennen kann, komme ich später zurück. Zunächst wird nur der allgemeine Fall behandelt, eine wasserunlösliche anorganische oder organische Probe in Lösung zu bringen bzw. zu mineralisieren, ohne dabei untragbare systematische Fehler in Kauf nehmen zu müssen. Optimale Aufschlußbedingungen liegen dann vor, wenn:

- (1) alle Substanzen, auch schwer aufschließbare, wie z.B. perchlorierte und perfluorierte Kunststoffe, Gummi, Fette, Ruß u.a. sich restlos veraschen lassen;
- (2) die zu bestimmenden Spurenelemente, auch die flüchtigen wie z.B. Hg, Se, Te, J, As, Sb, Zn, Cd u.a. vollständig im Aufschlußgerät verbleiben;
- (3) die Veraschungsrückstände sich in einem Minimum leicht zu reinigender Säuren im Aufschlußgefäß vollständig lösen lassen;
- (4) die beim Aufschluß eingeschleppten Mengen an störenden Verunreinigungen so gering wie irgend möglich gehalten werden;
- (5) Wechselwirkungen des Aufschlußgutes mit den Gefäßwänden weitestgehend ausgeschlossen werden. Deshalb dürfen nur kleinstmögliche Gefäßoberflächen eines indifferenten Materials mit der Probe in Berührung kommen. Die Aufschlußtemperatur soll so niedrig wie möglich sein.

(6) Das Aufschlußgefäß soll möglichst auch für weitere Arbeitsgänge des Analysenverfahrens (z.B. Trennoperationen) benutzbar sein.

Alle herkömmlichen Aufschlußverfahren^{7, 8}: Naßverfahren, Trockenveraschungsverfahren, Aufschlüsse in der Sauerstoffflasche, mit Hilfe einer Kalorimeterbombe, im Sauerstoffstrom oder in der Knallgasflamme erfüllen diese Forderungen nicht oder nur ungenügend. Auf der Suche nach Möglichkeiten diese optimalen Aufschlußbedingungen wenigstens annähernd zu erfüllen, wurden zwei Wege beschritten:

Einen Weg wies G.L. Carius bereits 1860⁹; Sie alle kennen seine Methode, organische Substanzen mit konz. Salpetersäure im abgeschmolzenen Bombenrohr zu mineralisieren. Diese wirksame Methode hat sich vor allem in der organischen Elementaranalyse bei der Bestimmung der Halogene und von Schwefel lange erfolgreich behauptet; sie wurde erst durch die Einführung der Kolbenverbrennungsmethode durch Schöniger verdrängt.

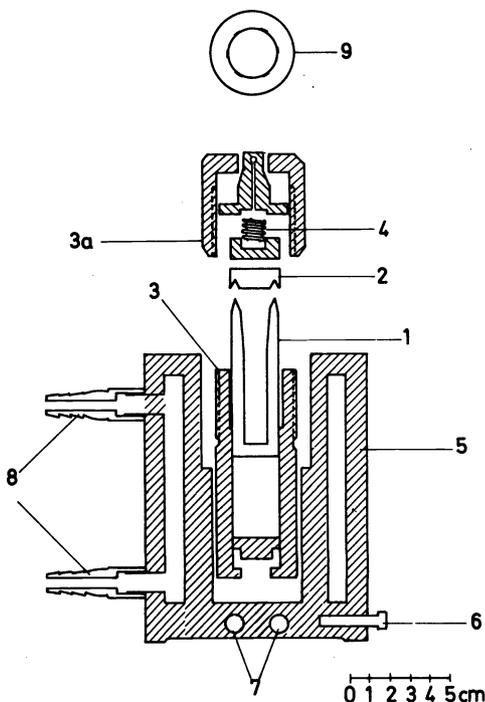


Abb. 5. Anordnung zum Aufschluß anorganischer und organischer Matrices mit HNO_3/HF unter Druck in einem PTFE-Gefäß¹⁰; 1 PTFE-Gefäß; 2 PTFE-Deckel; 3 Edelstahlzylinder; 3a Schraubdeckel dazu; 4 Druckfeder; 5 Heizblock; 6 Thermofühler; 7 Heizpatronen je 200 Watt; 8 PTFE-Anschlüsse für Wasserkühlung; 9 Querschnitt von 3 mit Anordnung der Nuten

Bei der Carius-Methode nutzt man das wesentlich höhere Oxidationspotential der Salpetersäure bei Temperaturen weit über ihrem Siedepunkt, benötigt ein Minimum an Aufschlußsäure und hält alle flüchtigen Elemente

bzw. deren Reaktionsprodukte quantitativ im Aufschlußsystem zurück. Es galt, nur noch zwei Bedingungen zu verbessern: die umständliche und nicht ganz ungefährliche Handhabung der Bombenrohre im Schießofen und das Glasrohr durch ein Gefäß aus einem indifferenten Material, das während des Aufschlusses weniger Verunreinigungen an das Aufschlußgut abgibt, zu ersetzen.

Wir entwickelten ein Druckgefäß aus PTFE (vgl. Abb. 5)¹⁰, das den Erfordernissen der extremen Spurenanalyse genügt.

Die Aufschlußapparatur besteht aus einem PTFE-Gefäß mit Deckel (Inhalt 10 ml, Höhe 80 mm, Durchmesser 24 mm, Wandstärke 6 mm), das in einen Edelstahlzylinder eingesetzt wird (Wandstärke 8 mm). Eine Feder (Federkonstante ca. 50 kp/mm) preßt den Deckel fest auf das Gefäß. Dadurch wird ein Sicherheitsventil gebildet, über das bei zu hohem Druck die Gase abgeblasen und durch die Nuten im Stahlmantel nach außen geleitet werden.

Tabelle 2. Bedingungen für den Aufschluß mit der PTFE-Bombe für verschiedene Matrices (max. Blocktemperatur 190°C)

Probe	[mg]	Aufschlußmittel	[ml]	Aufschlußdauer [h]
Fleisch	300	HNO ₃ (65%)	0,75	1,5
Rauchfleisch	400	HNO ₃ hochkonz.	0,75	2
Speck	100	HNO ₃ hochkonz.	0,5	4
Blut (getr.)	200	HNO ₃ hochkonz.	0,5	3
Zellulose	200	HNO ₃ (65%)	0,5	1
Blätter (getr.)	300	HNO ₃ (65%)	1	2
Schlamm	100	HNO ₃ hochkonz.	0,5	3
	100	HF (40%)	0,25	3
Quarz	1000	HF (40%)	4	2,5
	1000	HClO ₄ (70%)	0,5	2,5

Dieses Druckgefäß wird in einem Aluminium- oder Messingblock elektrisch aufgeheizt; die Aufheizzeit wird über einen Leistungsregler mit Phasenanschnittsteuerung variiert. Die Endtemperatur wird elektronisch über einen Temperaturfühler (NTC-Widerstand o.ä.) eingestellt und konstant gehalten.

Die Aufschlußtemperatur darf 170°C (ca. 190°C Heizblocktemperatur) nicht übersteigen, da sich sonst das PTFE-Gefäß zu verformen beginnt. Das Temperaturprogramm und die Aufschlußzeiten variieren von Matrix zu Matrix und sind vorher auszuprobieren.

Nach dem Aufschluß bringt man das Gefäß durch Kühlen des doppelwandigen Heizblockes mit Wasser rasch wieder auf Raumtemperatur. Das Aufheizen und Abkühlen mehrerer Aufschlußgefäße gleichzeitig kann auch in einem Luftthermostaten mit Ventilator und Temperaturprogrammierung erfolgen. Probeneinwaage und Säuremenge müssen auf das Gefäßvolumen abgestimmt werden. Für ein PTFE-Gefäß von 10 ml Inhalt sind die Richtwerte der Tabelle 2 zu entnehmen.

GÜNTHER TÖLG

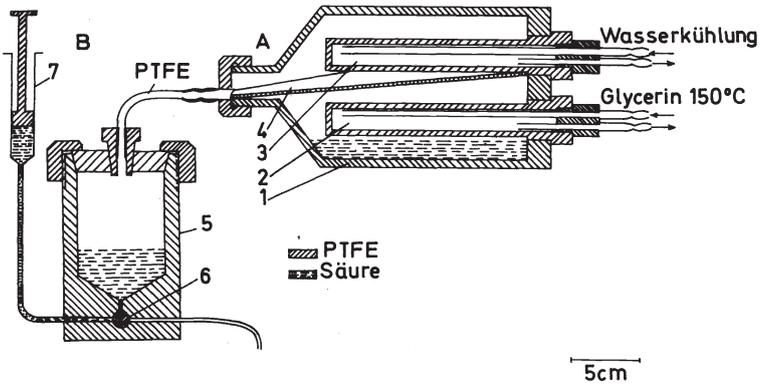


Abb. 6. PTFE-Apparatur zur Reinigung von Säuren durch Destillation unterhalb des Siedepunktes. (A) Destillationsapparat; (B) Vorratsgefäß mit Dosiervorrichtung. 1 Gefäß; 2 Heizstab mit Glycerinumlauf; 3 Kühlfinger; 4 Ablaufrinne für Destillat; 5 Vorratsgefäß; 6 Dreiweghahn; 7 Dosiervorrichtung

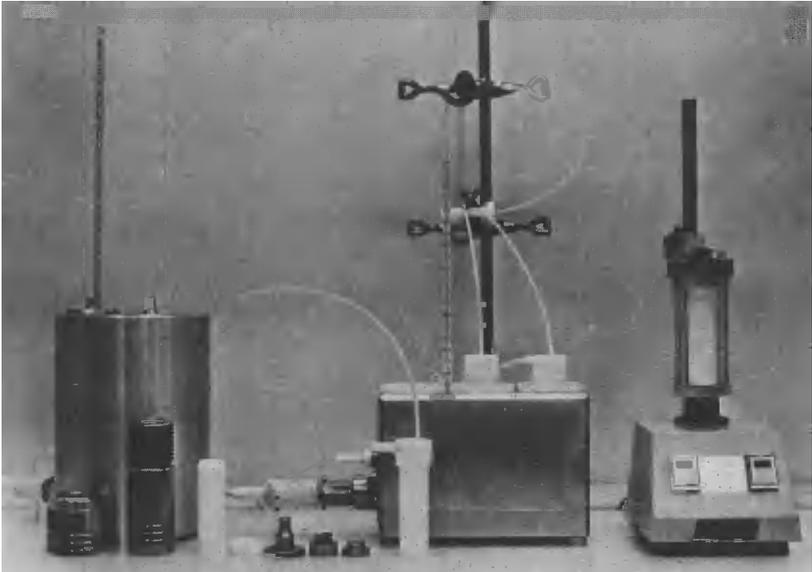


Abb. 7. Anordnung zum Aufschluß der Probe und zum Anreichern der Elementspuren im gleichen PTFE-Gefäß. Links: PTFE-Gefäß; Druckbehälter aus Edelstahl; dahinter Aufschlußofen (temperaturprogrammiert); Mitte: Metallblock zum temperaturprogrammierten Abrauchen überschüssiger Aufschlußsäuren im PTFE-Gefäß mit Hilfe eines Trägergases; Rechts: Schüttelvorrichtung mit Halterung für das PTFE-Gefäß mit Deckel zum Abtrennen von Elementspuren durch Ausschütteln. Im Falle der Bestimmung extrem niedriger Elementgehalte befindet sich die gesamte Anordnung in einer 'clean bench'

Für organische Matrices mit geringem Mineralanteil verwendet man durch isotherme Destillation gereinigte Salpetersäure (65 bzw. 70 prozentig), bei höherem Mineralanteil setzt man etwas reinste Flußsäure (durch isotherme Destillation gereinigt) (vgl. *Abb. 6*) zu. Metall löst man in reiner Salzsäure, Flußsäure oder Salpetersäure bzw. deren Gemischen. Beim Lösen von Metallen sich bildender Wasserstoff diffundiert durch das PTFE nach außen und baut somit keinen zusätzlichen Druck auf. Das PTFE-Gefäß ist so konzipiert, daß nach dem Aufschluß noch vorhandene freien Säuren in einem Heizblock (vgl. *Abb. 7*) unter Verwendung eines Trägergasstromes vorsichtig abgedampft werden können. Nach Einstellen einer bestimmten Acidität oder eines bestimmten pH-Wertes können die interessierenden Elementspuren gegebenenfalls mit organischen Komplexbildnern zu Chelaten umgesetzt und mit einem organische Lösungsmittel direkt im Aufschlußgefäß ausgeschüttelt werden. Die organische Phase kann dann mit einer Quarz- oder PTFE-Pipette in ein entsprechendes Bestimmungssystem überführt werden.

Durch Radiotracer-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß auch flüchtige Elemente, wie z.B. Hg, As, Se, u.a., selbst bei pg-Mengen quantitativ im Aufschlußsystem verbleiben. Bei vielen praktischen Anwendungen gelang es bis jetzt bei sehr sorgfältigem Arbeiten mit reinsten Aufschlußsäuren und in einer 'staubfreien Umgebung', z.B. in einer 'clean bench', auch sehr häufig vorkommende Elemente, wie z.B. Si, Al, Fe, Ca, Ti u.a., aber auch Elemente wie Cu, Pb, Cd, Zn, Se, Te, As, Sb, Hg u.a. in organischen Matrices, vor allem aber in Reinstmetallen bis zu Gehalten von 10^{-7} Prozent verlustlos zu bestimmen. Im Falle der Bestimmung sehr niedriger Eisengehalte in z.B. Spezialgläsern für Lichtleiter mußte der Edelstahlzylinder allerdings vergoldet werden, um die Eisenblindwerte $< 0,1$ ng zu halten. Mit diesem Aufschlußverfahren, das ohne Zweifel noch eine Mikrotechnik im klassischen Sinne darstellt, gelang es vielfach, in Bestimmungsbereiche vorzudringen, die mit herkömmlichen Aufschlußverfahren unerreichbar bleiben. Das zweite erwähnenswerte, von uns optimierte Aufschlußprinzip basiert auf der Verbrennung organischer Substanzen in einem Sauerstoffplasma, das mit einem Mikrowellenfeld erzeugt wird¹¹.

Ein Schliffrageenzglas aus Quarz (Länge 140–160 mm, Durchmesser 13 mm, NS 14,5) mit aufgesetztem Kühlfinger (vgl. *Abb. 8*) steht in einem Mikrowellen-Hohlresonator (vgl. *Abb. 9*). Nachgereinigter Sauerstoff strömt bei 5–8 Torr aus einer feinen Quarzdüse auf die Substanz, die sich am Boden des Reagenzglases befindet. Der Sauerstoff wird mit Hilfe eines 2450 MHz-Mikrowellengenerators mit variabler Leistung (max. 200 Watt) angeregt. Die Probe verbrennt bei Berührung mit dem Sauerstoffplasma langsam von oben nach unten. Die Intensität des Mikrowellenfeldes und die Lage der Substanz zum Plasma steuern die Verbrennung. Flüchtige Elemente werden am Kühlfinger zurückgehalten. Nach Beendigung des Aufschlusses wird das Verbrennungsgefäß über eine Kapillare und ein Luftfilter (vgl. Pos. 3 in *Abb. 9*) belüftet. Der Verbrennungsrückstand wird mit ca. 500 µl reiner Säure (Salzsäure bzw. Salpetersäure oder ein Gemisch von beiden) im Quarzreagenzglas gelöst, indem man die Lösung im Frequenzfeld des Mikrowellengenerators erhitzt. Durch Kochen unter Rückfluß löst man

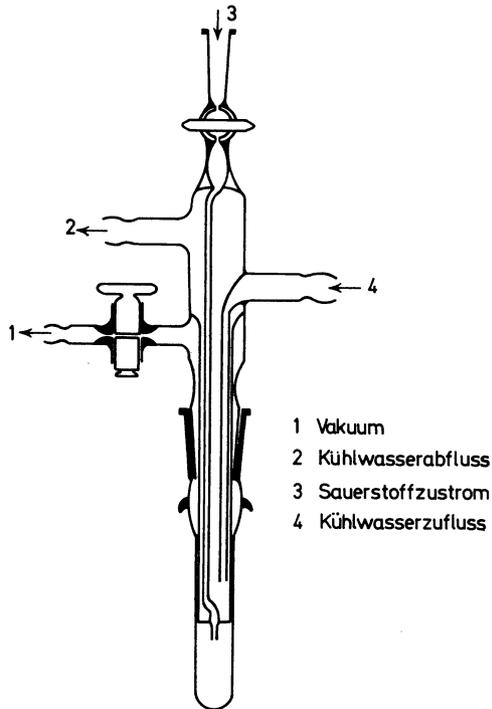


Abb. 8. Quarzgefäß mit Kühlfinger und Sauerstoffzuführung zum Veraschen organischer Matrices mit im Mikrowellenfeld angeregtem Sauerstoff

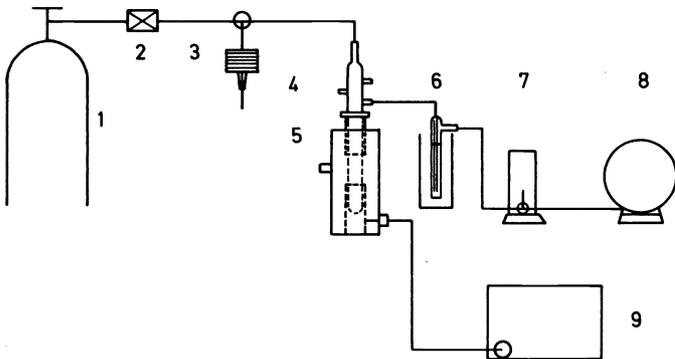


Abb. 9. Gesamtanordnung zur Veraschen organischer Matrices mit angeregtem Sauerstoff. 1 Sauerstoff-Flasche; 2 Nadelventil; 3 Belüften durch Kapillare und Luftfilter; 4 Anschlußgefäß; 5 Resonator; 6 Kühlfalle; 7 Hg-Manometer; 8 Vakuumpumpe; 9 Mikrowellengenerator

dabei das Kondensat von den Wänden. Die Lösung, die alle Spurenelemente enthält, steht nun im Reagenzglas für anzuschließende Trenn- und Bestimmungsverfahren zur Verfügung. Auch diese Methode hat sich seit zwei Jahren in unserem Laboratorium, vor allem bei Problemstellungen der Umweltanalytik, z.B. bei der Bestimmung von geringsten Gehalten von Be, Se, Te, Cd, Pb, As, Sb, u.a. in den verschiedensten organischen Matrices gut bewährt.

Table 3. Trennverfahren in der Spurenanalyse der Elemente

Fällung:	Mitfällung an Niederschlägen Elektrolytische Fällung
Verdampfung:	Destillation Sublimation Gasentwicklung
Verteilung zwischen zwei Phasen:	
Flüssig-flüssig	(Ausschütteln)
Fest-flüssig	(Adsorption) (Ionenaustausch) (Zonenschmelzen)
Gas-fest	(Adsorptions-GC)
Gas-flüssig	(Lösungs-GC)

Von der Vielzahl der bekannten Möglichkeiten, kleine Elementmengen von störenden Matrixelementen oder anderen störenden Begleitelementen *abzutrennen* oder die interessierenden Elementspuren *anzureichern* (vgl. Tabelle 3), möchte ich nur einige wenige Beispiele herausgreifen, die besonders eindrucksvoll zeigen, wie auch hier die Anwendung von Mikrotechniken das Nachweisvermögen von Analysenverfahren verbessern hilft, wenn gleichzeitig das bereits erwähnte Grundkonzept eingehalten wird, die einzelnen Abschnitte eines Analysenverfahrens möglichst eng zu koppeln. Die angewandten Prinzipien reichen teilweise bis ins vorige Jahrhundert zurück.

TRENNUNG DURCH VERFLÜCHTIGUNG

Bereits Bunsen¹² trennte leicht flüchtige Elemente durch Erhitzen der Probe in einer Flamme von nichtflüchtigen, kondensierte sie an einem Kühlfinger und identifizierte sie über die Art des Beschlages. W. Geilmann und seine Schule setzten dieses Prinzip Ende der Fünfzigerjahre erfolgreich in der Spurenanalyse ein^{13,14}. Dadurch konnten ng-Mengen von z.B. Cd, Zn, Tl, Pb, und Be von zahlreichen schwerflüchtigen Matrices in einer recht einfachen Destillationsanordnung unter Verwendung eines Trägergasstromes abgetrennt und, in einer Kapillare oder an einem Kühlfinger kondensiert, der eigentlichen Bestimmung zugeführt werden. Allerdings mißlang bisher die quantitative Kondensation sehr kleiner Mengen von besonders leicht flüchtigen Elementen bzw. ihren flüchtigen Verbindungen wie z.B. Hg, As and Se. Sie gelang uns jedoch kürzlich selbst noch mit Mengen von 1 ng, wenn der als Trägergas benutzte Sauerstoff in einer Mikrovorlage (vgl. Abb. 10) mit flüssigem Stickstoff auch kondensiert

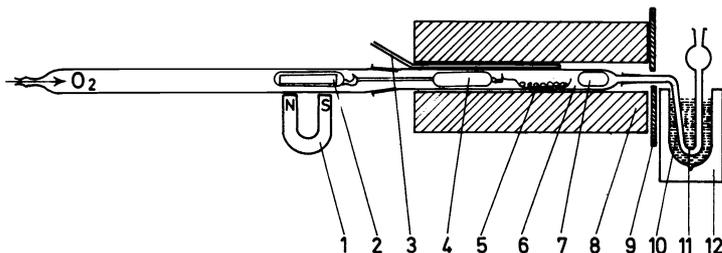


Abb. 10. Abtrennung von ng-Mengen Selen als Selendioxid aus nichtflüchtigen Matrices im Sauerstoffstrom. 1 Magnet; 2 in Quarzglas eingeschmolzener Eisenstab zum Probentransport; 3 Thermoelement; 4 Strömungskörper aus Quarz; 5 Hartporzellanschiffchen mit Probe; 6 Aufschlußrohr aus Quarz mit NS 5-Kern; 7 Dämpfungskörper aus Quarz; 8 Röhrenofen (bis 1400°C); 9 Asbestplatte; 10 flüssiger Stickstoff; 11 U-förmiges Vorlagegefäß mit NS 5-Hülsen an beiden Enden; 12 Dewar

wird¹⁵. Nach vorsichtigem Abdampfen des Sauerstoffs bleiben, wie durch Radiotraceruntersuchungen nachgewiesen werden konnte, die zu bestimmenden Elemente vollständig in der Vorlage zurück. Die Methode ist vorzüglich geeignet, um die drei oben genannten Elemente z.B. in Reinstkupfer oder Reinstedelmetallen in Gehalten $\geq 10^{-7}$ Prozent zu bestimmen. Im folgenden soll wenigstens auf das Verfahren zur Selenbestimmung kurz eingegangen werden (vgl. Abb. 11). Das nach dem Abdampfen des Sauerstoffs in der Vorlage verbliebene SeO_2 kann in salzsaurer Lösung mit 4-Nitro-*o*-phenylendiamin zu 5-Nitropiazselenol umgesetzt und mit Toluol ausgeschüttelt werden. Ein aliquoter Teil der organischen Phase wird mit einer Mikrospritze auf die Säule eines Gaschromatographen aufgegeben und die sich verflüchtigende Selenverbindung mit einem Elektroneneinfangdetektor registriert. Die Eichkurve (vgl. Abb. 12) gibt den Bestimmungsbereich wieder. Mit Kupfereinwaagen von 100 mg sind Se-Gehalte zwischen 10 und 100 p.p.b. mit Variationskoeffizienten < 3 Prozent ($n = 10$) bestimmt worden.

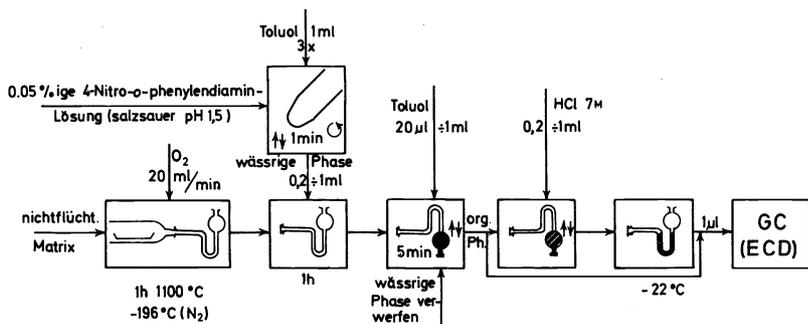


Abb. 11. Schema zur gaschromatographischen Selenbestimmung in nichtflüchtigen Matrices als 5-Nitropiazselenol

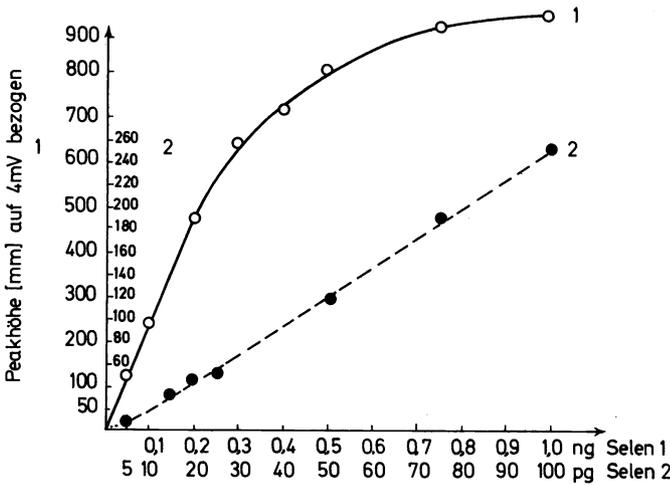


Abb. 12. Eichkurven für die gaschromatographische Selenbestimmung als 5-Nitropiazselenol. Bereich 1: 0–1 ng; Bereich 2: 0–100 pg

Ein anderes Mikrodestillationsprinzip¹⁶, das die Abtrennung von Si durch Verflüchtigung von SiF_4 bzw. B durch Verflüchtigung von BF_3 während eines Aufschlusses der Probe in Flußsäure/Perchlorsäure möglich macht, wurde für eine störungsfreie Bestimmung von Si- und B-Gehalten $\geq 10^{-6}$ Prozent in z.B. allen Reinstmetallen, die sich in Flußsäure lösen, abgewandelt (vgl. Abb. 13). Abb. 14 gibt den Verlauf der Si-Bestimmung schematisch

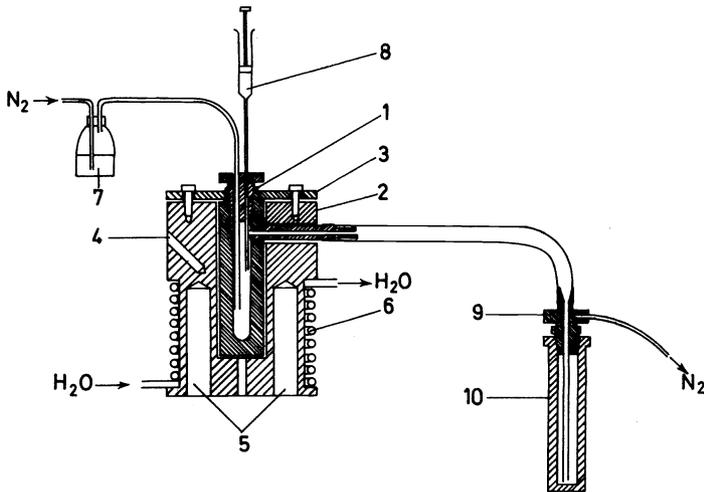


Abb. 13. Destillationsapparatur aus PTFE zur Abtrennung von ng-Mengen flüchtiger Fluoride (z.B. SiF_4 , BF_3). 1 Aufschlußgefäß aus PTFE; 2 Aluminiumheizblock; 3 Andruckplatte aus Aluminium; 4 Bohrung für Thermofühler; 5 Bohrungen für Heizpatronen; 6 Kühlschlange aus Kupfer; 7 Blasenzähler; 8 Dosierspritze aus PTFE für Aufschlußsäure; 9 PTFE-Stopfen; 10 Vorlage aus PTFE

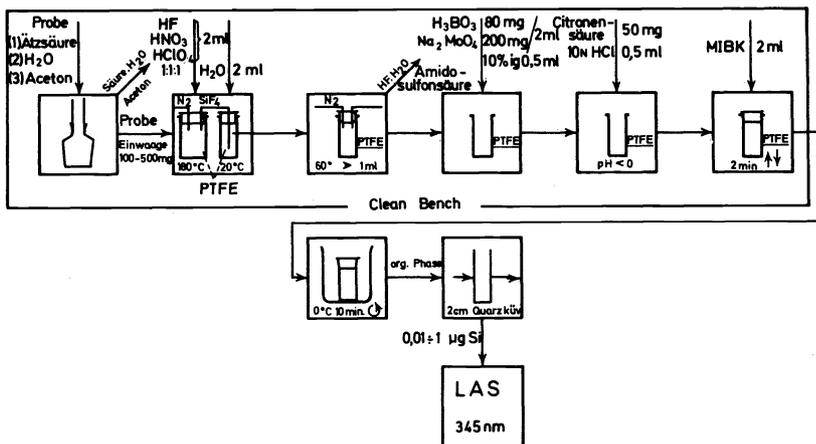


Abb. 14. Analysenschema zur photometrischen Bestimmung von Silicium im p.p.m.- und p.p.b.-Bereich

wieder. Einen besonderen Hinweis verdient die Technik des Ausschüttelvorganges der Silicomolybdatoheteropolysäure mit Methylisobutylketon, die unmittelbar in der Destillationsvorlage aus PTFE gebildet und ausgeschüttelt werden muß, damit der Si-Blindwert möglichst niedrig und konstant bleibt. Nach Trennung der Phasen durch zentrifugieren wird die leichtere organische Phase einfach durch Einschieben des durchbohrten PTFE-Kolbens über einen PTFE-Kapillarschlauch in das Bestimmungssystem überführt (vgl. Abb. 15). Die Siliziumbestimmung kann dann nach mehreren Methoden erfolgen z.B. indirekt über das Mo in der Heteropolysäure durch AAS oder spektralphotometrisch in einer Mikroküvette über die Gelbfärbung der Heteropolysäure¹⁷.

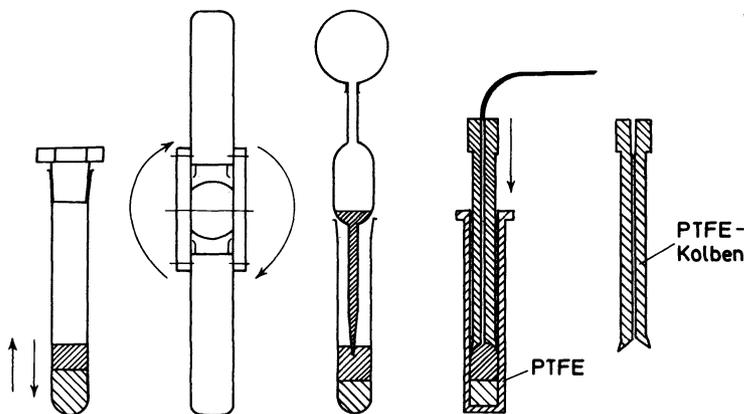


Abb. 15. Verschiedene Trenntechniken für Extraktionsverfahren. Links: Ausschütteln im Reagenzglas; Mitte: Trennung der Phasen mit Gummiballpipette; Rechts: Nach Ausschütteln im PTFE-Reagenzglas, Trennung der Phasen durch Verdrängung (PTFE-Kolben)

Im Falle der Bor-Bestimmung im ng-Bereich führt ein anderes lange bekanntes Verflüchtigungsprinzip im Mikromaßstab weiter. Es läßt sich mit einer emissionspektrometrischen Bor-Bestimmung in der Gasphase (vgl. Abb. 16) kombinieren¹⁸. Im Reaktionsgefäß aus Graphit (vgl. Abb. 16, 7), das durch elektrische Widerstandsheizung auf eine Temperatur von 700°C aufgeheizt werden kann, läßt man die Probe mit CaF₂ und z.B.

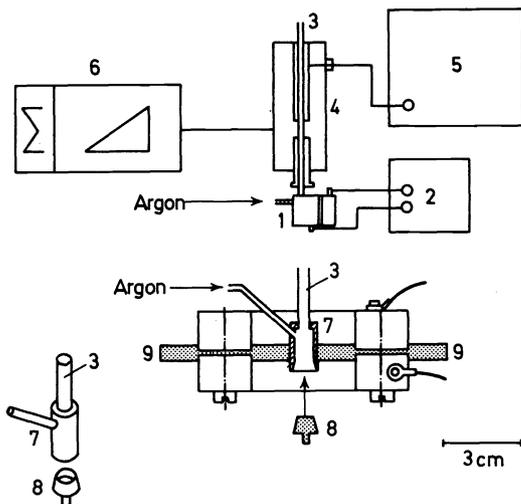


Abb. 16. Anregung flüchtiger Elemente und Verbindungen im Mikrowellenplasma zur emissionspektrometrischen Bestimmung. 1 Ofen mit Reaktionsgefäß (Graphit); 2 Regler zu 1; 3 Quarzrohrküvette; 4 Hohlraumresonator; 5 Mikrowellengenerator; 6 Spektrometer (Gitter, f : 25 cm); 7 Reaktionsgefäß (Graphit); 8 Probentöpfchen (Graphit); 9 Stromzuführung

K₂S₂O₇ bei ca. 350°C reagieren. Das verflüchtigte BF₃ wird mit einem Argonstrom, dessen Gasmenge konstant einreguliert ist, in eine auf das Graphitgefäß aufgesteckte Quarzküvette (vgl. Abb. 16, 3) gespült. Ein die Quarzrohrküvette umgebender Mikrowellengenerator erlaubt, das Argon im Kapillarenbereich zu einem Plasma anzuregen. Ein kleiner Ausschnitt der Entladung wird auf dem Spalt eines Monochromators abgebildet. Passiert das aus der Probe freigesetzte Bor die Anregungszone, so wird es zur Emission angeregt. Die ausgesandte Lichtmenge wird elektronisch integriert und registriert. Werden alle Parameter wie Argonmengenstrom, die Leistung der Mikrowellenanregung und die Temperatur des Reaktionsgefäßes konstant gehalten, so läßt sich z.Z. etwa 1 ng Bor mit einer Standardabweichung von < 10 Prozent bestimmen. In ähnlicher Weise lassen sich auch Si über SiF₄, Cr über CrO₂Cl₂, Se, Ge, As, Sb, Sn über ihre flüchtigen Halogenide störungsfrei und äußerst nachweisstark bestimmen. Auch Fluorid kann z.B. durch Umkehrung der Reaktion über BF₃ bestimmt werden. Man dosiert mit Borsäure gesättigte Phosphorsäure auf die fluoridhaltige Probe, bevor man das Reaktionsgefäß aufheizt.

Besonders nachweisstark läßt sich auch Quecksilber nach dieser Methode emissionsspektrometrisch bestimmen, das durch Aufheizen des Gefäßes auf *ca.* 400°C leicht in das Argonplasma verdampft und dort angeregt werden kann. Eine elegante Erweiterung des Verfahrens besteht darin, daß man die schwach salpetersaure wäßrige Analysenlösung, die Quecksilber in ionogener Form enthält, eine kleine Säule aus Kupfergaze passieren läßt und das Quecksilber zementiert. Wie Radiotraceruntersuchungen mit $^{203}\text{Hg}^{2+}$ ergaben, können noch 0,1 ng Quecksilber aus 20 ml schwach salpetersaurer Lösung quantitativ abgeschieden werden, wenn man sich der in *Abb. 17* wiedergegebenen Anordnung bedient, bei der die Lösung

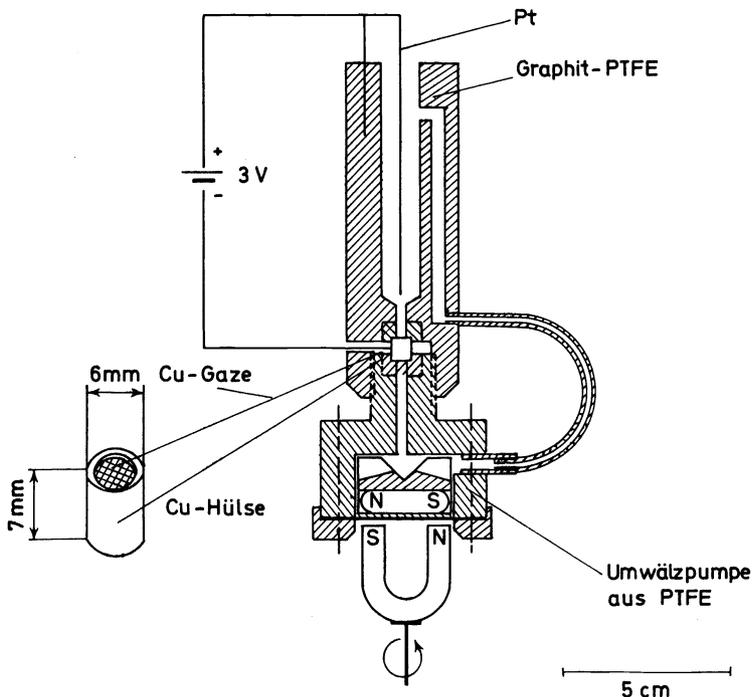


Abb. 17. Anordnung aus Graphit-PTFE zur elektrolytischen Abscheidung von pg-Mengen Hg-Ionen aus wäßrigen Lösungen an einer Kupferkathode

mit einer kleinen PTFE-Rotorpumpe mehrmals durch die kleine Kupfersäule geführt wird, die dicht in einem PTFE-Rohr eingebettet ist. Die Kupfersäule ist zusätzlich als Kathode geschaltet; die Lösung steht mit einer Anode aus Pt-Draht in Verbindung. Mit Hilfe eines Potentiostaten legt man eine Elektrolysespannung von 3V an die Elektroden an. Nach der Hg-Abscheidung kann die Kupersäule bequem der PTFE-Anordnung entnommen und in das Graphitreaktionsgefäß überführt werden. Durch Aufheizen des Graphitofens wird das Quecksilber in das Argonplasma verdampft und zur Emission angeregt. Die Nachweisgrenze dieser Methode beträgt *ca.* 0,05 p.p.b. Hg, die Reproduzierbarkeit der Methode für die

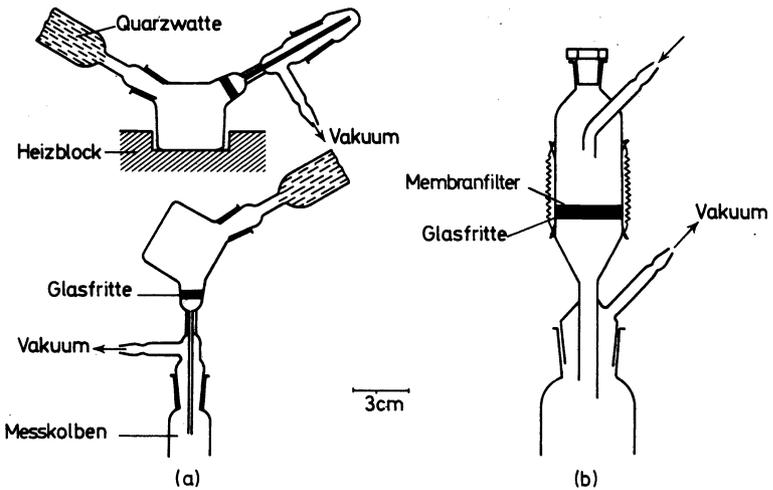


Abb. 19. Vorrichtung zur Filtration bei Mitfällungs- und Fällungsaustauschverfahren. Links: Emichbecher mit Glasfritte; Oben: Lösen der Probe und Erzeugung des Niederschlages; Unten: Filtration und Lösen des Niederschlages; Rechts: Han'sche Nutsche mit Membranfilter

gesammelt und aufgefüllt, ein aliquoter Teil (z.B. 5 μ l) in einer Mikrographitrohrküvette (Typ: Firma Varian Techtron—Carbon Rod 63—für AAS-Gerät AA 5) zur Trockene eingedampft und das Tellur nach flammenloser Anregung durch AAS bestimmt. Der Arsenniederschlag kann auch nach einem Druckaufschluß der Probe im PTFE-Gefäß mit Salpetersäure auf einem Membranfilter mit einer Hahn'schen Nutsche gesammelt und das mitgefällte Tellur röntgenfluorimetrisch oder spektralphotometrisch über das Tellurdiäthylthiocarbamidat (vgl. Abb. 18) bestimmt werden. Tabelle 4 gibt über die Bestimmungsbereiche der einzelnen Methoden und ihre Standardabweichungen Auskunft. Mit der AAS lassen sich bei flammen-

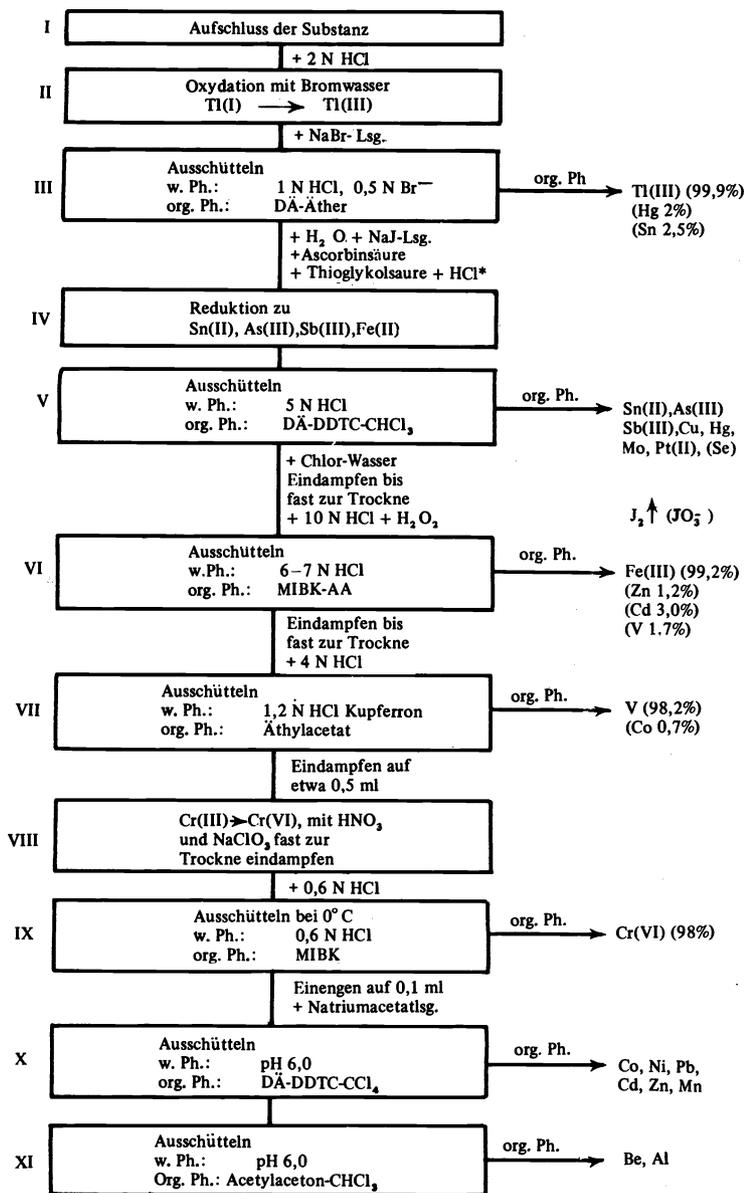
Tabelle 4. Gegenüberstellung verschiedener Bestimmungsverfahren für Tellur in Kupfer und Kupferlegierungen

Methode	Absolutmenge, die mit dem Verfahren bestimmt werden kann	Gehaltsbereich (Einwaage 500 mg)	Standard-Abweichung [%]
RFA	1–40 μ g	2–80 p.p.m.	5,7
AAS direkt nach Lösen	0,1–5 μ g/ml	50–2000 p.p.m.	—
AAS nach Mitfällung	0,1–5 μ g/ml	1–50 p.p.m.	6,2
LAS nach Abtrennung, 423 nm	1–30 μ g/2 ml Organische Phase	2–60 p.p.m.	3,6
LAS nach Abtrennung, 259 nm	0,06–2 μ g/2 ml Organische Phase	0,1–4 p.p.m.	6,3
AAS (Graphitrohrküvette)	25 pg–1,5 ng/5 μ l	2 p.p.b.–0,6 p.p.m.	8,1

MIKROANALYTISCHE ARBEITSTECHNIKEN

loser Anregung noch 10 p.p.b. Te bei nur 500 mg Kupfereinwaage mit einer Standardabweichung von < 10 Prozent bestimmen.

Die universelle Anwendung der *Flüssig-Flüssig-Verteilungsverfahren* mag durch ein weiteres Beispiel belegt werden :



* Bis die Lösung 5 N salzsauer ist.

Abb. 20a. Schema zur Trennung von Elementen in Gruppen durch Flüssig-Flüssig-Verteilung²¹;
DÄ-DDTC = Diäthylammoniumdiäthylthiocarbamat; MIBK = Isobutylmethylketon

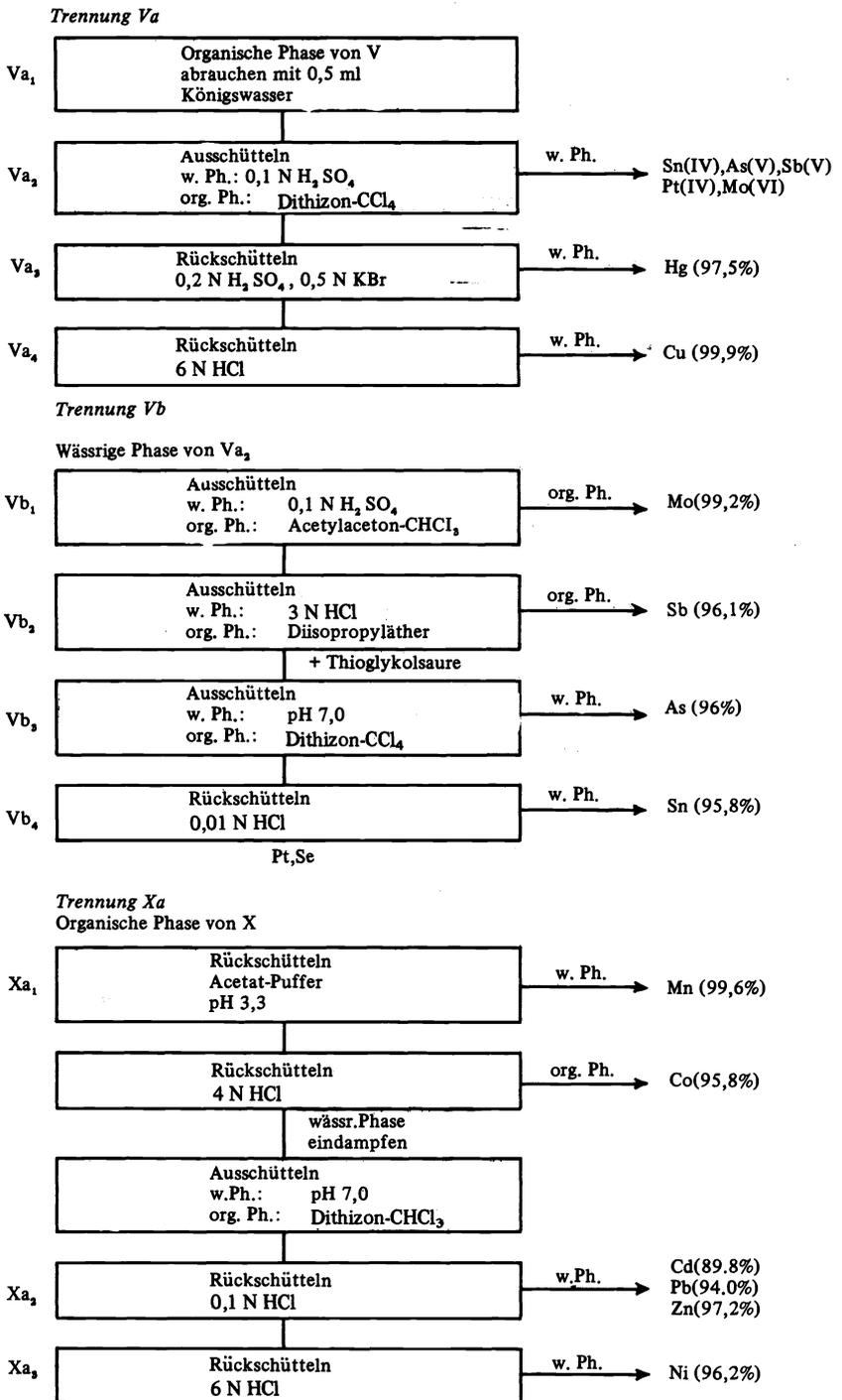


Abb. 20b. Schema zur weiteren Auftrennung der Elementgruppen in Einzelelemente durch Flüssig-Flüssig-Verteilung

vieler weiterer Ionen in wäßriger Lösung, wenn diese Ionen mit der Austauscherschicht Komplexe mit hohen Stabilitätskonstanten bzw. kleinen Löslichkeitsprodukten bilden (z.B. Selenitaustausch an z.B. Zn-DDTC-Schicht; Schwermetallsulfide).

Besondere Erwähnung verdienen noch die *gaschromatographischen Verfahren*²³. Die Trennung verschiedener flüchtiger Metalle, Metallhalogenide, von Metallchelaten oder Verbindungen nichtmetallischer Elemente ist prinzipiell möglich, jedoch im ng-Bereich noch sehr problematisch. Dagegen lassen sich Einzelelemente, wie z.B. Be über das Trifluoracetylaceton²⁴, (vgl. Abb. 22), Cr über das 1,1,1-Trifluoro-2,4-Pentanedione, Ni, Zn u.a. über polychlorierte Xanthogenate²⁵, Se über 5-Nitropiazselenol¹⁵ noch in Mengen < 1 ng nach gaschromatographischer Isolierung der Verbindung direkt oder indirekt mit speziellen empfindlichen Detektoren bestimmen.

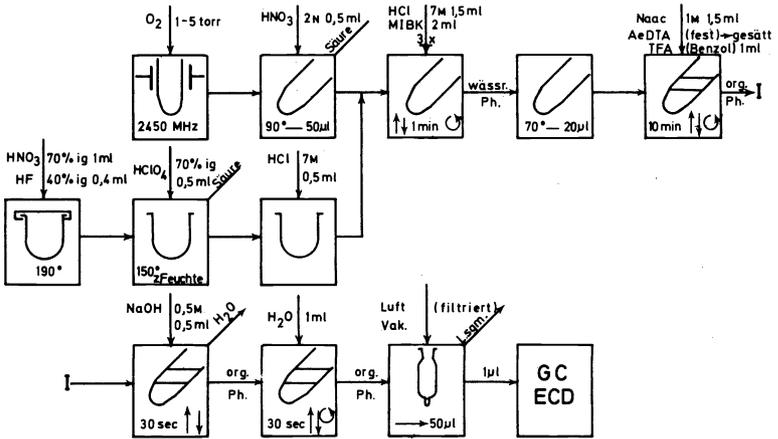


Abb. 22. Analysenschema zur chelat-gaschromatographischen Bestimmung von Beryllium im ng- und pg-Bereich

Der Gaschromatographie wird deshalb in der extremen Spurenanalytik nicht nur bei der Bestimmung von Gasen und Nichtmetallelementen, wie z.B. C, S, P u.a., sondern auch in der gerade skizzierten Chelatgaschromatographie bzw. Reaktionsgaschromatographie besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Damit habe ich bereits zum letzten Schritt der extremen spurenanalytischen Verfahren, zu den eigentlichen Bestimmungsverfahren und der Betrachtung ihrer Grenzen übergeleitet.

Nach allem Vorhergesagten erzielt man immer dann niedrigste Nachweisgrenzen, wenn das zu bestimmende Element völlig isoliert zur Bestimmung gelangt. Die schwierigste Aufgabe in der angewandten extremen Spurenanalytik besteht deshalb darin, noch die kleinste Elementmenge auf dem Weg aus der häufig sehr komplexen Probe heraus bis zu dieser Stelle ohne Verlust und ohne etwas hinzuzufügen, 'hindurchzuretten'.

Die Frage, welches Bestimmungsprinzip für die einzelnen Elemente das beste Nachweisvermögen oder die größte Genauigkeit besitzt, läßt sich

nicht in wenigen Sätzen beantworten. Sie ist immer nur im Zusammenhang mit dem jeweiligen analytischen Gesamtproblem zu sehen.

Nicht nur weil das Nachweisvermögen eines Bestimmungsverfahrens stark elementabhängig ist, oder die Genauigkeiten sehr unterschiedlich sein können, sondern da es u.U. auch von Fall zu Fall den vorausgegangenen Aufschluß- und Trennverfahren angepaßt werden muß.

Häufig liefern erst mikroanalytische Techniken die Voraussetzung, z.B. angereicherte Spurenelemente in kleinste Bestimmungsvolumina zu überführen oder, wie bei der Lösungsemissionsspektroskopie, der Atomabsorptionsspektrometrie oder sonstigen Detektorsystemen, auf sehr kleine Anregungsflächen zu lokalisieren.

Unverkennbar habe ich das Hauptaugenmerk bei meinen speziellen Ausführungen auf die chemischen, teilweise sogar auf die klassischen Richtungen der Spurenanalyse der Elemente gelenkt. Dies bedeutet jedoch keinesfalls eine geringere Wertschätzung der instrumentellen Direktverfahren in der extremen Spurenanalyse, die, wie die Aktivierungsanalyse mit langsamen oder schnellen Neutronen²⁶⁻²⁹, mit geladenen Teilchen³⁰ oder durch Streuung geladener Teilchen³¹, ebenfalls in unserem Laboratorium mit großem Erfolg eingesetzt und auch intensiv weiter entwickelt werden. Nur dürfen wir nicht vergessen, daß dem Einsatz all dieser Verfahren besonders in der extremen Spurenanalyse eine sorgfältige Standardisierung und kritische Überprüfung der Richtigkeit der Ergebnisse vorausgehen muß, wenn nicht eine der exaktesten Disziplinen zu einer Glaubensangelegenheit werden soll. Die Gefahr, das Herkömmliche, das Klassische, das kritische analytische Denken leichtfertig 'modernen' kommerzialisierten Analysenautomaten preiszugeben, ohne sich über die Folgen im Klaren zu sein, ist in keiner Disziplin größer als z.Z. in der Analytischen Chemie.

Vielleicht ist es mir mit diesen Darlegungen ein wenig gelungen, für das Gegenteil zu plädieren, in einer Zeit, in der die Ansprüche an den Analytiker ständig wachsen und in der gute Analytiker mehr denn je gefragt sind.

Die diesem Vortrag zugrunde liegenden eigenen Arbeiten wurden in dankenswerter Weise von der 'Stiftung Volkswagenwerk', Hannover, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg (Sonderforschungsbereich 82) und der DECHEMA, Frankfurt/Main, unterstützt.

LITERATUR

- ¹ G. Tölg; 'Methoden der mikrochemischen Elementbestimmung und ihre Grenzen'; *Fortschr. Chem. Forsch.* 11, (4), 507 (1969).
- ² G. Tölg; *Talanta*, 19, 1489 (1972).
- ³ G. Tölg; *Talanta*, 21, 327 (1974).
- ⁴ G. Tölg; Elemental Analysis with Minute Samples; in C. L. Wilson and D. W. Wilson (Herausgeber), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. III; Elsevier: Amsterdam (1975).
- ⁵ P. Schoch, E. Grallath, P. Tschöpel und G. Tölg; *Z. Anal. Chem.*, 271, 12 (1974).
- ⁶ G. Tölg; *Chemische Elementaranalyse mit kleinsten Proben*; Verlag Chemie GmbH: Weinheim/Bergstraße (1968).
- ⁷ G. Tölg; 'Spurenanalyse von Elementen in organischen Materialien'; in *Methodicum Chemicum*, Vol. 1, Band 2, 724-736, Georg Thieme Verlag: Stuttgart (1973).
- ⁸ R. Bock; *Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie*; Verlag Chemie: Weinheim/Bergstraße (1972).

GÜNTHER TÖLG

- ⁹ G. L. Carius; *Ann. Chem.* **136**, 1 (1860) und *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **3**, 697 (1870).
- ¹⁰ L. Kotz, G. Kaiser, P. Tschöpel und G. Tölg; *Z. Anal. Chem.* **260**, 207 (1972).
- ¹¹ G. Kaiser, P. Tschöpel und G. Tölg; *Z. Anal. Chem.* **253**, 177 (1971).
- ¹² R. Bunsen; *Flammenreaktionen*; Verlag von Gustav Koester: Heidelberg (1886).
- ¹³ W. Geilmann; *Z. Anal. Chem.* **160**, 410 (1958).
- ¹⁴ W. Geilmann; *Z. Anal. Chem.* **165**, 251 (1959).
- ¹⁵ A. Meyer, G. Kaiser und G. Tölg; *Z. Anal. Chem.*, im Druck.
- ¹⁶ W. Geilmann und G. Tölg; *Glastechn. Ber.* **33**, 245 (1960).
- ¹⁷ S. Pahlke, A. Disam, P. Tschöpel und G. Tölg; Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹⁸ G. Kaiser, E. Grallath, P. Tschöpel und G. Tölg; Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹⁹ P. Schoch, G. Kaiser und G. Tölg, *Talanta*, im Druck.
- ²⁰ P. Tschöpel, P. Grünwald und G. Tölg; *Z. Anal. Chem.*, im Druck.
- ²¹ B. Morsches und G. Tölg; *Z. Anal. Chem.*, **250**, 81 (1971).
- ²² P. Tschöpel, A. Disam, V. Krivan und G. Tölg; *Z. Anal. Chem.*, **271**, 106 (1974).
- ²³ H. Rüssel und G. Tölg; Anwendung der Gaschromatographie zur Trennung und Bestimmung anorganischer Stoffe; *Fortschr. Chem. Forsch.* **33**, (1972).
- ²⁴ G. Kaiser, E. Grallath, P. Tschöpel und G. Tölg; *Z. Anal. Chem.* **259**, 257 (1972).
- ²⁵ I. Schuphan, K. Ballschmiter und G. Tölg; *Z. Anal. Chem.* **255**, 116 (1971).
- ²⁶ V. Krivan, H. Münzel; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 2039 (1972).
- ²⁷ V. Krivan, H. Münzel; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 2989 (1972).
- ²⁸ V. Krivan, H. Münzel; *J. Radioanal. Chem.* **15**, 575 (1973).
- ²⁹ V. Krivan; *Nuclear Data in Science and Technology*, Vol. II, S. 193–225. IAEA: Vienna (1973).
- ³⁰ V. Krivan, D. L. Swindle und E. A. Schweikert; *Anal. Chem.*, **46**, 1626 (1974).
- ³¹ V. Krivan; *Z. Anal. Chem.* **262**, 1 (1972).