

# Abstracts

## 1 GENERAL ANALYTICAL CHEMISTRY

### 1.1 Fundamentals, methods, apparatus, reagents, automation, data processing

**Use of the high-frequency discharge at atmospheric pressure in the emission spectral analysis of solutions.** V.A. Kuchumov, V.V. Druzhenkov, Yu.I. Korovin, A.S. Antropov and A.S. Korneev.

Der von Yu.I. Korovin und V.A. Kuchumov (Zhur. Prikl. Khim. 26(6), 971 (1977)) beschriebene Atomizator zur AAS und AES der Lösungen im linearen Plasma einer Hochfrequenzentladung erreicht bei Bestimmung der schwerflüchtigen Elemente eine relativ große Nachweisgrenze und einen großen Matrixeffekt. Die Verf. haben ein modifiziertes Plasmatron mit toroidaler Plasmaform entworfen (Abbildung angeführt), das die obigen Nachteile behebt. Zur Speisung der Hochfrequenzentladung wird das Magnetron M-571 von 2450 MHz und max. Leistung 2,5 kW, und zur Plasmabildung Stickstoff, der tangential in die koaxiale Linie des Plasmatrons mit einer Geschwindigkeit von 6 l/min eingeführt wird, verwendet. Zur Unterdrückung des gegenwirkenden Einflusses der Elemente wird zur Probelösung 2,5–10 g/l  $K^+$  oder  $Na^+$  zugesetzt. Die Nachweisgrenze bei der Bestimmung spektraler Emissionsbestimmung der Erdalkali- und der Seltenerdmetalle lag bei 0,005–0,03 mg/l und bei den schwerflüchtigen Elementen Al, B, Be, Ge, Hf, Re, Ta, Ti, V und Zr bei 0,03–1,0 mg/l. Der  $s_p$ -Wert betrug 0,02–0,03. — Zavodsk. Lab. 57(2), 26–28 (1991) (Russisch). E. Svatek

**Kalman filtering for data reduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.** E.H. van Veen and M.T.C. de Loos-Vollebregt.

In ICP-AES, the analyte signal is superimposed on a background signal. When separating these signals, essentially by manual or automated three-point background correction, there are many instances in which the data reduction fails. The Kalman filter approach yields in all cases more accurate and precise results. It does not use a search for peak position or specific background points and processes peak area instead of peak height. It attains, up to 2 orders of magnitude, lower detection limits in the sample solution, for real-world samples. The improved analytical results obtained with the Kalman filter are due to its capability of noise averaging, of multiple line analysis, and of elimination of the degradation of detection limit caused by line overlap. If line selection is needed, it is done quantitatively. The power of the fully automated approach is illustrated with several applications: the analysis of high-purity uranium and sludge reference material. — Anal. Chem. 63, 1441–1448 (1991). Lab. Anal. Chem., Univ. Technol., Delft (NL)

**Determination of trace metals using an electrothermal atomizer by laser-induced plasma atomic emission spectrometry.** V. Majidi, J.T. Rae and J. Ratliff.

A new technique for ultratrace elemental analysis at micrograms/liter and/or milligrams/liter concentration levels is examined. With this method, liquid samples are deposited inside a graphite furnace, then dried, ashed, and atomized from the walls of the graphite furnace. At the onset of the atomization cycle of the graphite tube, a pulsed Nd:YAG laser is triggered at 10 Hz and the output of the laser is focused inside the graphite furnace. The laser-induced plasma is then formed in the gas phase above the dried sample. As the temperature of the furnace is increased (by resistive heating), the analytes are volatilized and introduced into the laser plasma. The emission from this plasma is collected orthogonal to the direction of the original laser beam through the furnace dosing hole. The preliminary results presented here indicate that electrochemical atomization with laser plasma excitation is a promising technique for simultaneous multielement analysis at trace and ultratrace levels. The lowest analyte masses determined were 5 and 50 pg with a RSD of 5% for cobalt and cadmium, respectively. Analyses can be

performed under atmospheric pressure. — Anal. Chem. 63, 1600–1602 (1991). Dept. Chem., Univ. Kentucky, Lexington, KY (USA)

**Enhancement effects of dodecyl sulphates in flame atomic absorption spectrometry.** D.Y. Pharr, H.E. Selnau, E.A. Pickral and R.L. Gordon.

Several enhancement models were used to explain the results obtained in the investigation of Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr and Zn using flame atomic absorption spectrometry with a premix burner and six different micellar systems: cetyltrimethylammonium bromide, Triton X-100, ammonium dodecyl sulphate, lithium dodecyl sulphate, sodium dodecyl sulphate and potassium dodecyl sulphate. Similarly, 19 metal cations were used in an interference study with sodium dodecyl sulphate. — Analyst 116, 511–515 (1991). Dept. Chem., Virginia Military Inst., Lexington, VA (USA)

**Evaluation of a flow injection system and optimization of parameters for hydride generation atomic absorption spectrometry.** B. Welz and M. Schubert-Jacobs.

Verf. optimieren die Parameter eines Fließinjektionssystems (FI) für die Hydridbildungs-Atomabsorptions-Spektrometrie (HG-AAS). Optimierte werden Reagenskonzentration, Trägergasgeschwindigkeit, Länge der Reaktionsspirale, Gestaltung des Gas/Flüssigkeits-Separators und Maße des Quarzrohr-Atomisators. Im Vergleich zu einem Batch-HG-AAS-System wird die charakteristische Masse,  $m_0$ , des FI-Systems um Faktoren 16–57 verbessert. Die charakteristische Konzentration,  $c_0$ , erreicht aufgrund der 100mal kleineren Volumina bei der FI nicht ganz die des Batchsystems, kommt ihm jedoch bemerkenswert nahe. Störungen sind beim FI-System typischerweise weniger ausgeprägt, was wegen der geringeren Tetrahydroboratkonzentration und der besseren kinetischen Differenzierung zu erwarten war. Für die Analyse realer Proben ist das FI-System günstiger, zum einen wegen des geringeren Verbrauchs an Probe und Reagentien, zum anderen wegen des höheren Probendurchsatzes und der leichten Automatisierbarkeit. — At. Spectrosc. 12, 91–104 (1991). Dept. Appl. Res., Bodenseewerk, W-7770 Überlingen (D) W. Czysz

**Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers. A review.** C. Bendicho and M.T.C. de Loos-Vollebregt.

Verf. geben eine umfassende Zusammenstellung von Techniken der Eingabe von festen Proben in einen elektrothermisch beheizten Atomisator für die Atomabsorptionsspektrometrie unter Verwendung im Handel befindlicher Atomisatoren. Zunächst werden Methoden des direkten Solid Sampling mit verschiedenen Atomisierungssystemen (Graphitrohr, Bechervküvette, L'vov-Plattformtechnik, Schiffchen- und Mikroschiffchen-Atomisation und andere) beschrieben. Richtigkeit und Präzision werden unter den Einflüssen von Partikelgröße, Homogenität der Probe, Probenmasse, Lokalisation des Analyten in der Probe bestimmt. Zum Vergleich wird in einem weiteren Kapitel die Probeneinführung eines Feststoffes in Form einer Anschlammung untersucht und zum Schluß ein Vergleich beider Techniken diskutiert. Insgesamt werden 252 Literaturzitate berücksichtigt. — J. Anal. At. Spectrom. 6, 353–374 (1991). Lab. Anal. Chem., Univ. Technol., Delft (NL) W. Czysz

**Arrhenius plots for activation energy of atomization in graphite-furnace atomic-absorption spectrometry.** C.L. Chakrabarti and S.J. Cathum.

Auftragungen der Aktivierungsenergie für Atomisierungsreaktionen in der Graphitofen-AAS (GFAAS), die auf der Grundlage verschiedener Gleichungen von Arrhenius-Typ aufgetragen werden, ergeben keine zureichende kinetische Information über den Atomisierungsmechanismus eines Elementes jenseits weniger Datenpunkte in der Nähe des Absorptionssignal-Profiles. Die Auftragungen sind nicht linear, wenn sie aus Datenpunkten nahe des Maximums dieses Profils angelegt werden. In der vorliegenden Arbeit werden zwei Gleichungen vom Arrhenius-Typ

entwickelt, die hier eine Verbesserung schaffen. Außerdem wird eine einfache Methode vorgeschlagen, nach der die Aktivierungsenergie aus Datenpunkten an beliebigen Stellen zwischen dem Auftreten des Absorptionssignals und seinem Maximum bestimmt werden kann. — *Talanta* **38**, 157–166 (1991). Centre Anal. Environ. Chem., Chem. Dept. Carleton Univ., Ottawa (CDN) W. Czysz

**Enhanced selectivity for spectrochemical measurement by mode selection in fully resonant nonlinear mixing.** R.J. Carlson and J.C. Wright.

The feasibility of a new family of mode-selective spectroscopies based on multiresonant nonlinear mixing is demonstrated. Three tunable lasers are used for fully resonant four-wave mixing so the output signal depends on the simultaneous contribution from three resonances. Mode selection is accomplished by tuning the lasers to a particular vibrational resonance. Vibrational spectra are obtained by scanning the second resonance. The resulting spectrum shows selective enhancements of all the modes that are related to the mode selected by the first resonance. In this paper, we demonstrate the capabilities of this approach for enhancing features that are very weak in conventional spectroscopies and for separating features that are spectrally overlapped. — *Anal. Chem.* **63**, 1449–1451 (1991). Dept. Chem., Univ. Wisconsin-Madison, Madison, WI (USA)

**Interactive self-modeling mixture analysis.** W. Windig and J. Guilment.

In the analytical environment, spectral data resulting from the analysis of samples often represent mixtures. For this type of problem, self-modeling mixture analysis techniques have been developed. In order to make self-modeling mixture analyses more accessible, a new method has been developed. For the approach described here, all the intermediate steps can be presented straightforwardly in the form of spectra, and it is possible to direct the procedure by using chemical knowledge of the samples. Examples will be shown of Raman spectroscopic data of a reaction, where spectra of intermediates are extracted, and of FT-IR microscopic data of a polymer laminate, where it will be shown that spectra of layers below the resolution of the FT-IR microscope can be calculated. — *Anal. Chem.* **63**, 1425–1432 (1991). Eastman Kodak Comp., Rochester, NY (USA)

**Evaluation of acoustic emission as a means of quantitative chemical analysis.** P.D. Wentzell, S.J. Vanslyke and K.P. Bateman.

Man untersucht die Eignung der akustischen Emission als Methode der quantitativen Analyse und entwickelt auf dieser Grundlage einen Sensor. Die akustische Umwandlung wird in dem hier vorgestellten Beispiel erreicht durch Verwendung des Enzyms Katalase, das man an der Oberfläche eines akustischen Umwandlers fixiert. Katalase beschleunigt die Umwandlung von gelöstem  $H_2O_2$  zu Sauerstoff und Wasser; registriert wird das Aufperlen des sich entwickelnden Sauerstoffs. Die Nachweisgrenze wird bestimmt durch die Geschwindigkeit der Diffusion des Peroxids zur Oberfläche und des gelösten Sauerstoffs weg von der Oberfläche. Durchgängig wurde dabei ein Limit bei 2 mM gemessen. Vorteile und Grenzen sowie Verbesserungsmöglichkeiten dieser Methode werden diskutiert. — *Anal. Chim. Acta* **246**, 43–53 (1991). Trace Anal. Res. Centre, Dept. Chem., Dalhousie Univ., Halifax, N.Sc. (CDN) W. Czysz

**Strategies of characterization of chemical acoustic emission signals near the conventional detection limit.** A.P. Wade, K.A. Soulsbury, P.Y.T. Chow and I.H. Brock.

Verff. schlagen zwei Methoden vor, bei denen die spontane akustische Emission aus chemischen Prozessen besser charakterisiert werden kann. Die Signale müssen Peakamplituden aufweisen, die größer sind als eine Schwellenspannung. Im Gegensatz zur normalen Praxis wird das hier aber so niedrig angesetzt, daß dabei auch die Untergrundrauschsignale aufgenommen werden. Diese werden als Übungssatz für „Geräuschmodelle“ benutzt, durch die andere Rausch- und reale Signale besser zu klassifizieren sind. Auf diese Weise können reale akustische Signale mit Amplituden von ähnlicher Größe wie die der Untergrundsignale aufgenommen und von denen des Untergrunds unterschieden werden. Zwei Modifikationen werden vorgestellt. Versuche mit der Signalaufnahme bei der Rekristallisation von Kaliumnitrat aus einer heißen konzentrierten Lösung sowie während des Stressings von PVC- und

Celoronproben werden beschrieben. — *Anal. Chim. Acta* **246**, 23–42 (1991). Lab. Autom. Chem. Anal., Chem. Dept., Univ. Brit. Columbia, Vancouver, B.C. (CDN) W. Czysz

**Flexural plate wave devices for chemical analysis.** J.W. Grate, S.W. Wenzel and R.M. White.

The mass sensitivities, vapor sensitivities, and vapor detection limits of flexural plate wave (FPW) and surface acoustic wave (SAW) vapor sensors are compared both theoretically and experimentally. FPW devices offer high mass sensitivity at much lower operating frequency. Mass sensitivity increases as membrane thickness is decreased; frequency decreases at the same time. FPW devices with sorbent polymer films respond to vapors in a manner similar to that of SAW devices coated with the same polymer. The FPW vapor sensor, however, offers lower absolute noise levels and hence lower vapor detection limits. It is also demonstrated experimentally that FPW devices can monitor changes in polymer films as the polymer undergoes the glass transition. — *Anal. Chem.* **63**, 1552–1561 (1991). Chem. Div., Naval Res. Lab., Washington, D.C. (USA)

**Determination of the transduction mechanism for optical sensors based on rhodamine 6G impregnated perfluorosulfonate films using steady-state and frequency-domain fluorescence.** K.S. Litwiler, P.M. Kluczynski and F.V. Bright.

Multifrequency phase-modulation fluorescence spectroscopy is used to investigate the dynamics of thin Nafion films impregnated with rhodamine 6G (R6G). Using this approach, the photophysics of these films as a function of R6G concentration, water content, Cu(II) quencher concentration, and film preparation procedure and the recognition process of the fiber optic based sensor was investigated. The decay kinetics for all films studied are best described by a simple biexponential decay law, a result of ground-state dimer formation. — *Anal. Chem.* **63**, 797–802 (1991). Dept. Chem., State Univ. New York and Buffalo, Buffalo, NY (USA)

**Single-molecule detection limits in levitated microdroplets.** W.B. Whitten, J.M. Ramsey, S. Arnold and B.V. Bronk.

Laser-excited fluorescence from electrodynamically levitated microdroplets is used to detect small numbers of rhodamine-6G molecules. The small sample volume, typically a few picoliters reduces the background due to solvent and impurity Raman and fluorescence emission. With 514.5-nm excitation from an argon ion laser, as few as 12 molecules have been detected in glycerol-water droplets. Our present detection limit, due to variations in the impurity concentration in the blanks, corresponds to a signal-to-noise ratio of 3 for a single molecule of rhodamine-6G contained in a 1-pL volume (droplet diameter of  $\approx 12 \mu\text{m}$ ). — *Anal. Chem.* **63**, 1027–1031 (1991). Oak Ridge Nat. Lab., Anal. Chem. Div., Oak Ridge, TN (USA)

**Synchronous scan luminescence techniques monitoring resonance and nonresonance fluorescence in supersonic jet spectrometry applied to anthracene derivatives.** C.-H. Lin, H. Fukui, T. Imasaka and N. Ishibashi.

A supersonic jet/fluorescence spectrum is measured either by monitoring fluorescence at  $\lambda_{em} = \lambda_{ex}$  (resonant synchronous scan luminescence, R-SSL) or by monitoring total fluorescence but blocking fluorescence at  $\lambda_{ex} = \lambda_{em}$  (nonresonant synchronous scan luminescence, N-SSL). The R-SSL technique provides a simple spectrum and is useful for assignment of the chemical species from the database constructed by accumulating the spectral data of 0-0 transitions from the references. On the other hand the N-SSL technique offers a fingerprinting spectrum and is useful for reliable identification with the standard spectrum. A mixture sample containing anthracene, 1-, 2-, and 9-chloro-, 2- and 9-methyl-, and 2-ethylanthracene has been measured. Five compounds are readily identified by R-SSL spectrometry using a database of 0-0 transitions. The detection limit for anthracene achieved by N-SSL spectrometry is  $7 \times 10^{-7} \text{ M}$ , which is 2 orders of magnitude better than the value achieved by R-SSL spectrometry. The present method is further applied to solvent-refined coal. — *Anal. Chem.* **63**, 1433–1440 (1991). Fac. Engin., Kyushu Univ., Fukuoka (J)

**Theory of variable-angle synchronous fluorescence spectra.** S.E. Cabaniss.

Synchronous fluorescence spectra, acquired by scanning excitation and emission monochromators simultaneously, can be modeled by Gaussian distributions of intensity versus energy ( $\text{cm}^{-1}$ ). The peak location, breadth, and intensity can be predicted for constant offset and variable-angle synchronous spectra in the energy domain; linear transformation and multiplication of the excitation and emission spectra result in the appropriate synchronous spectrum. Similar predictions can be made in the wavelength domain because straight lines on the wavelength excitation-emission matrix (EEM) approximate straight lines on the energy EEM. These predictions should permit analysts to select scan conditions to maximize signal intensity and resolution in multicomponent analysis, based only on excitation and emission spectra of the analytes. — *Anal. Chem.* **63**, 1323–1327 (1991). Dept. Chem., Kent State Univ., Kent, OH (USA)

**Theory and numerical modeling of X-ray fluorescence from multi-layer spheres.** M.E. Nordberg III.

A mathematical model has been developed for the quantitative X-ray fluorescence spectrometry of small spherical samples, e.g. targets containing diagnostic materials for inertial confinement fusion experiments. The model corrects for matrix effects in a multi-layer spherical geometry much as existing programs now do for thin films or bulk samples. — *X-Ray Spectrom.* **20**, 245–254 (1991). KMS Fusion, Inc., Ann Arbor, MI (USA)

**Beam voltage manipulation for time-of-flight mass analysis of continuous ion beams.** K.A. Cowen, C.J. Frank and J.V. Coe.

Beam voltage manipulation has been used for time-of-flight mass analysis of a continuous ion beam without separation of pulses from the continuous beam. The procedure defines a pulse of ions in the continuous beam by tagging the pulse with a slightly different beam energy. This is accomplished, by directing the ion beam through a short tube to which a 10-V square wave is applied. Ions that have had their beam energy manipulated leave a hole at the time they would have arrived and accumulate at their new arrival time. These changes in the ion current are readily detected when observed on the time scale of ion flight through the beam line. This attribute should prove useful in a variety of ion optical applications. — *Anal. Chem.* **63**, 990–993 (1991). Dept. Chem., Ohio State Univ., Columbus, OH (USA)

**Influence of coexisting analytes in atmospheric pressure ionization mass spectrometry.** S.N. Ketkar, S.M. Penn and W.L. Fite.

The sensitivity of atmospheric pressure ionization mass spectrometry to an analyte, in the presence of another analyte with higher proton affinity, was studied by using an EXTREL API-MS/MS system. A simple rate equation analysis was used to model the ion-molecule chemistry occurring in the ionization source. The experimental results obtained for the detection of dimethyl methyl phosphonate, in the presence of varying concentrations of diisopropyl methyl phosphonate, agree with the rate equation analysis. The analysis also indicates that a higher density plasma is better suited for the detection of trace quantities of analytes, in the presence of higher concentrations of other analytes. — *Anal. Chem.* **63**, 924–925 (1991). Extrel Corp., Pittsburgh, PA (USA)

**Quaternized nylon as a support for plasma desorption mass spectrometry: Adsorption mechanisms and analytical applications.** M.P. Lacey and T. Keough.

A novel quaternized Nylon surface has been prepared to aid the study of analyte adsorption and desorption to and from the solid supports used in plasma desorption mass spectrometry. The quaternized Nylon surface has not proven to be useful for the characterization of peptides or proteins. However, for negative-ion-studies with various other classes of compounds, it provides 10–100 times higher sensitivity than obtained from nitrocellulose surfaces. Finally, an affinity separation of ionic surfactants containing hydrophobic alkyl chains, from a mixture also containing hydrophilic nonionic surfactants, is also demonstrated. — *Anal. Chem.* **63**, 1482–1487 (1991). Procter & Gamble Comp., Miami Valley Lab., Cincinnati, OH (USA)

**Argon-xenon plasma for alleviating polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry.** F.G. Smith, D.R. Wiederin and R.S. Houk.

Xenon is added at 10 or 37  $\text{ml min}^{-1}$  to the aerosol gas flow of an argon inductively coupled plasma mass spectrometer. Addition of xenon substantially reduces polyatomic ions such as  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{HN}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{ClO}^+$ ,  $\text{ArC}^+$ ,  $\text{ClOH}^+$ ,  $\text{ArN}^+$ , and  $\text{ArO}^+$  and facilitates the measurement of  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{41}\text{K}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Cr}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ , and  $^{56}\text{Fe}$ . Isotope ratios are determined with relative standard deviations from 0.6% to 1.6%. Detection limits for the above elements range from 0.3 to 2  $\mu\text{g l}^{-1}$ . — *Anal. Chem.* **63**, 1458–1462 (1991). Ames Lab., U.S. Dept. Energy, Dept. Chem., Iowa State Univ., Ames, IA (USA)

**On-line standard additions with direct injection nebulization for inductively coupled plasma mass spectrometry.** D.R. Wiederin, R.E. Smyczek and R.S. Houk.

A flow injection method for on-line standard additions is described. A 500- $\mu\text{l}$  sample solution is injected into a flowing stream via a metal-free flow injection valve. Standard solutions (50  $\mu\text{l}$ ) are sequentially introduced through a second valve. The two streams mix in a PEEK tee before they are nebulized into the ICP. The advantages of the method of standard additions for matrix correction are retained, but the time-consuming solution preparation steps for conventional standard additions are eliminated by using flow injection techniques and a direct injection nebulizer. Nine toxic elements in undiluted urine were determined in less than 5 min. Possible effects of sample viscosity on accuracy are investigated. — *Anal. Chem.* **63**, 1626–1631 (1991). Ames Lab.-U.S. Dept. Energy Dept. Chem., Iowa State Univ., Ames, IA (USA)

**Probe-mounted fiber optic assembly for laser desorption/ionization Fourier transform mass spectrometry.** J.D. Hogan, S.C. Beu, D.A. Laude, Jr. and V. Majidi.

A probe-mounted fiber optic interface for laser desorption/ionization (LDI) Fourier transformation mass spectrometry (FTMS) is demonstrated as an alternative to conventional optical assemblies for mass spectral analysis of nonvolatile and large molecular weight compounds. Results are similar to those obtained with pulsed  $\text{CO}_2$  lasers in that cationized molecular species dominate the spectra of peptides, porphyrins, polymers, and polymer additives in the 500–2000-Da range. Spectral reproducibility and quality are enhanced for both metal and organic samples by positioning the sample probe several centimeters from the cell to minimize spectral distortion due to space charge effects. — *Anal. Chem.* **63**, 1452–1457 (1991). Dept. Chem., Univ. Texas, Austin, TX (USA)

**Sustained off-resonance irradiation for collision-activated dissociation involving Fourier transform mass spectrometry. Collision-activated dissociation technique that emulates infrared multiphoton dissociation.** J.W. Gauthier, T.R. Trautman and D.B. Jacobson.

Verff. beschreiben eine Methode für die kollisionsinduzierte Dissoziation (CAD) in der Fourier-Transform-Massenspektrometrie (FTMS). In der konventionellen FTMS-CAD wird ein Ion translational angeregt, in dem man einen resonanten Impuls kurzer Dauer ( $< 500 \mu\text{s}$ ) im elektrischen Feld einwirken läßt. Nachfolgende unelastische Kollisionen mit einem neutralen Target führen zur Fragmentierung. Es wird nun gezeigt, daß CAD auch durch Anwendung eines längeren off-Resonanz-Impulses (SORI) ( $\geq 300 \text{ms}$ ) bewirkt wird. Es folgt eine ausführliche Diskussion der Unterschiede zwischen on-Resonanz- und off-Resonanz-Methodik. SORI-CAD-Aktivierung erweist sich als gleichwertig der Infrarot-Photonen-Dissoziation (IRMPD) mit CW- $\text{CO}_2$ -Lasern niedriger Energie. — *Anal. Chim. Acta* **246**, 211–225 (1991). Dept. Chem., State Univ., Fargo, ND (USA) W. Cysz

**Simple method for ion isolation in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: combined notch excitation and selective ion partitioning in a dual cell.** J.T. Farrell Jr., P.L. Lin and H.I. Kenttämaa.

Verff. beschreiben eine vereinfachte Methode zur Massenselektion von Ionen in der Fourier-Transform-Ionen-Zyklotron-Resonanzmassenspektrometrie (FT-ICR-MS). Grundlage ist die Anwendung des Prinzips der notch-Ejektion und selektiven Ionenverteilung. Ein entsprechendes Verlaufsschema ist abgebildet. In den meisten Fällen genügt die Anwendung von nur zwei Radiofrequenzimpulsen zur Isolierung des gewünschten Ions aus einem Ionengemisch mit weit gestreutem Massenbereich.

Das gilt auch in den Fällen, bei denen verschiedene störende Ionen ähnliche Massenwerte aufweisen wie das zu isolierende Ion. Die beschriebene Methode kann leicht in üblichen und kommerziellen Doppelzellen-FT-ICR-Geräten ohne Modifikation von Hardware oder Software angewendet werden. — *Anal. Chim. Acta* **246**, 227–232 (1991). Dept. Chem., Purdue Univ., West Lafayette, IN (USA) W. Czysz

**Mechanistic and kinetic aspects of chemical ionization mass spectrometry of polynuclear aromatic hydrocarbons and their halogen-substituted analogues using oxidizing reagents: a gas chromatographic-mass spectrometric and Fourier transform mass spectrometry study.** S.L. VanOrden, M.E. Malcomson and S.W. Buckner.

Verff. untersuchen das massenspektrale Verhalten einiger substituierter polycyclischer Kohlenwasserstoffe (PAK) unter Anwendung chemischer Ionisation bei niedrigem Druck in Verbindungen mit einem Fourier-Transform-Ionen-Zyklotron-Resonanzspektrometer (FT-MS) und sowie durch GC-MS mit chemischer Ionisation bei höherem Druck. Für die Reaktionen von  $O^-$  mit substituierten PAK werden verschiedene Reaktionsabläufe beobachtet, z.B. Wasserstoffatomübertragung, Wasserstoffatomverdrängung, nucleophile aromatische Substitution, Ringaufspaltung und Wegnahme von  $H_2^+$  zur Bildung von  $(M-2H)^-$ . Bei der Untersuchung mit FT-MS erhält man bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten und Produktverzweigungsverhältnisse für die Reaktionen von  $O^-$  mit Benzol und verschiedenen substituierten Naphthalinen. Die weit in den Bereich der physikalischen Chemie hineinreichende Untersuchung einschließlich der Kinetik von Reaktionsmechanismen werden ausführlich diskutiert. — *Anal. Chim. Acta* **246**, 199–210 (1991). Dept. Chem., State Univ., Tucson, AZ (USA) W. Czysz

**Precursor ions for gas-phase cation-attachment reactions in laser desorption/Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.** J.D. Hogan and D.A. Laude, Jr.

The mechanism by which cation-attached organic compounds are formed and trapped for detection in the infrared laser desorption ionization (LDI)/Fourier transform ion cyclotron resonance (FTICR) mass spectrometry experiment is evaluated. A combination of time-of-flight (TOF), variable trap potential, and double-resonance experiments offers evidence that these ions result from gas-phase reactions in the trapped-ion cell. LDI spectra of KBr-doped organic samples show that as the desorption site is displaced from the trapped-ion cell. Double-resonance experiments to eject suspected precursor ions indicate that it is these adduct ions rather than the bare cation which react with the neutral to form the cation-attached organic species. For example, in LDI/FTICR experiments on a mixture of KCl and dilaurylthiodipropionate (DLTDP), ejection of  $K^+$  yields an abundant  $(M+K)^+$  ion, while continuous ejection of  $K_2Cl^+$  precludes formation of any product ion species. — *Anal. Chem.* **63**, 2105–2109 (1991). Dept. Chem., Univ. Texas, Austin, TX (USA)

**Stable isotope ratio analysis at trace concentrations using degenerate four-wave mixing with a circularly polarized pulsed probe beam.** Z. Wu and W.G. Tong.

Stable isotope analysis based on vectorial optical-phase conjugation by resonant degenerate four-wave mixing (D4WM) is reported by using a D4WM method with vertically polarized pump beams and a circularly polarized probe beam. Since the polarization of the signal beam is different from that of the pump beams, the background radiation is suppressed more effectively. Excellent sensitivity, high spectral resolution, and efficient optical detection make this an effective and unusually convenient nonlinear spectrometric method for the analysis of trace amounts of stable isotopes. Using an excimer-pumped pulsed dye laser, the fine structures of lithium are examined. A detection limit of 2.5 ng/ml lithium is observed while a Doppler-free resolution is maintained by using transient "coherent-grating" based D4WM spectroscopy. — *Anal. Chem.* **63**, 899–903 (1991). Dept. Chem., State Univ., San Diego, CA (USA)

**Multielement prompt  $\gamma$  cold neutron activation analysis of organic matter.** M. Rossbach.

The setup and experimental conditions of a prompt  $\gamma$  cold neutron activation analysis (PGCNAA) instrument at the external neutron guide

laboratory (ELLA) of KFA-Jülich are described in detail. A novel approach to establish a "clean" sample environment with minimal introduction of background-producing material is presented and tested for the analysis of a number of elements (H, B, C, N, O, F, Al, P, S, Cl, K, Ca, V, Mn, Co, Cd and Sm) in dried organic matter applied to biological materials. Minimum detection limits (between ng/g and mg/g) and results are given for six reference materials. The technique proved to be sensitive, reliable, and complementary with respect to the elements to be determined by the two methods, INAA and PGCNAA respectively. — *Anal. Chem.* **63**, 2156–2162 (1991). Inst. Appl. Phys. Chem., Res. Center (KFA), W-5170 Jülich (D)

**Direct examination of the injection process in liquid chromatographic separations.** C.E. Evans and V.L. McGuffin.

In liquid chromatographic separations, it is necessary for the solute zone to travel from a nonretentive injection valve onto a retentive packed bed. With the advent of optically transparent columns and laser-induced fluorescence detection, the direct and accurate measure of the movement and dispersion of solute zones along the column is now feasible. In situ monitoring of the solute zones as they traverse the chromatographic column is accomplished by positioning one detector prior to the packed bed and five detectors directly on the column itself. Upon injection onto the column, a decrease in zone length variance and a concomitant increase in solute concentration are measured as a function of solute capacity factor. Good agreement is seen between experimental measurements and theoretical predictions based on a simple steady-state model of the abrupt change in solute retention in the inlet region. — *Anal. Chem.* **63**, 1393–1402 (1991). Dept. Chem., Michigan State Univ., East Lansing, MI (USA)

**Sample gating in open tubular and packed capillaries for high-speed liquid chromatography.** C.A. Monnig, D.M. Dohmeier and J.W. Jorgenson.

A new liquid chromatography instrument is described that employs small-diameter capillary columns and an optically controlled sample gating procedure to separate a mixture of fluorescein isothiocyanate (FITC) labeled amines in as few as 6 s. Efficiency of the separation, expressed as the number of theoretical plates, is observed to increase linearly with column length and thus analysis time. The combination of short analysis time and automated sample introduction allows signal averaging to be used to enhance the precision of the measurement. — *Anal. Chem.* **63**, 807–810 (1991). Dept. Chem., Univ. North Carolina, Chapel Hill, NC (USA)

**Solvent strength, selectivity and retention mechanism studies on polybutadiene-coated alumina columns in reversed-phase liquid chromatography.** R.V. Arenas and J.P. Foley.

Verff. untersuchen den Einfluß von Zusammensetzung der mobilen Phase und Temperatur auf die Retention und Methylengruppenselektivität für Polybutadien-überzogene Aluminiumoxid-Säulen (PBD-Säulen). Sie verwenden dazu die Retentionsdaten von ausgewählten aromatischen und aliphatischen Verbindungen, u.a. n-Alkylbenzole ( $C_7-C_{10}$ ) und n-Alkane ( $C_5-C_7$ ), die an zwei verschiedenen Typen von PBD-Säulen und an einer  $C_{18}$ -silicagebundenen Säule mit Acetonitril oder Methanol enthaltenden hydroorganischen mobilen Phasen erhalten wurden. Eine spezielle Untersuchung ist den Unterschieden der Lösungsstärken dieser beiden Komponenten (Acetonitril und Methanol) gewidmet. Daraus wird am Ende der Schluß gezogen, daß die größere Differenz der Lösungsstärken an den PBD-Säulen sich vorteilhaft auf die Gradientenelution von Analyten in einem breiten Bereich von Polaritäten auswirkt. — *Anal. Chim. Acta* **246**, 113–130 (1991). Dept. Chem., State Univ., Baton-Rouge, LA (USA) W. Czysz

**Liquid chromatography of metal chelates. Mechanism of anionic chelate retention in ion-pair reversed-phase chromatography (Review).** A.R. Tiberbaev and O.M. Petrukhin.

Aufgrund des Verhaltens von anionischen Metall-Chelaten mit 4-(2-Pyridylazo)resorcin diskutiert man in der vorgelegten Übersicht (21 Zit. bis zum Jahr 1990) ihren Retentionsmechanismus (RM) unter Verwendung der Ionenpaar-RP-Chromatographie; als Trennungskriterium wurden dabei die Kapazitäts- ( $k'$ ) bzw. Selektivitäts- ( $\alpha$ ) Koeffizienten festgelegt. Es wurden zwei Modelle des RM der erwähnten Chelate unter



Anwendung von Tetraalkylammonium-chlorid bzw. -hydroxid vorgelegt. Das erste verläuft aufgrund des Ionenaustausch (ion-interaction Modell), das zweite aufgrund der Adsorption von Ionenassoziaten (ion-partition Modell). In realen Fällen verläuft RM der genannten Chelate nach dem Mischmechanismus der beiden angegebenen Modelle. Die Zusammensetzung und Azidität der mobilen Phase, die Natur und Konzentration des Ionenpaar-Kations und des chelatbildenden Metalls bilden den wichtigen RM limitierenden Faktor. Chromatogramme des Gemisches der Pyridylazoresorcinat von Übergangselementen (Cu, Co, Fe, Ni) auf der Silasorb C<sub>18</sub> (10 µm)-Säule (100 × 6 mm) mit mobiler Phase Ethanol/Wasser (15:85) + 4 × 10<sup>-3</sup> mol/l Tetrabutylammoniumhydroxid (pH 12,6) bzw. Acetonitril/Acetatspuffer (pH 5,0) + 0,01 mol/l Cetyltrimethylammoniumbromid sowie die graphische Darstellung der Abhängigkeit ihrer Retention (log k') von der Stabilitätskonstante ihrer Chelate (log β<sub>n</sub>) s. Original. — Zh. Anal. Khim. **46**, 213–224 (1991) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Mendeleev Chem. technol. Inst., Moskau (SU) F. Jancik

**Electrical double-layer model for sorption of ions on octadecylsilyl bonded phases including the role of residual silanol groups.** H. Liu and F.F. Cantwell.

Sorption isotherms on a highly end-capped octadecylsilyl (ODS) silica bonded phase packing have been measured at various ionic strengths, adjusted with NaCl, both for tetra-*n*-butylammonium cation (TBA<sup>+</sup>), from a solution of its chloride salt, and for *p*-nitrobenzenesulfonate anions (NBS<sup>-</sup>), from a solution of its sodium salt, using the column equilibration technique. At constant ionic strengths the NBS<sup>-</sup> isotherms are strictly Langmuirian, while the TBA<sup>+</sup> isotherms are Langmuirian only after subtracting the moles of TBA<sup>+</sup> that are strongly adsorbed on residual silanol groups. The completeness of elution of TBA<sup>+</sup> in the experiment has been verified by neutron activation analysis. Sorption of each of the organic ions, NBS<sup>-</sup> and TBA<sup>+</sup>, is quantitatively described by the Stern-Guoy-Chapman (SGC) model of the electrical double layer. The surface potential Ψ<sub>0</sub> is Nernstian for the TBA<sup>+</sup> system but is markedly sub-Nernstian for the NBS<sup>-</sup> system. The latter is due to the presence of a small number of anionic silanolate sites on the ODS packing. — Anal. Chem. **63**, 993–1000 (1991). Dept. Chem., Univ. Alberta, Edmonton, Alberta (CDN)

**Use of a displacement model for solvent sorption to study non-specific selectivity in reversed-phase liquid chromatography.** M. Jaroniec, S. Lin and R.K. Gilpin.

A thermodynamic equation is derived for the non-specific selectivity of alkyl bonded phases as a function of the mobile phase composition using a displacement mechanism to model the sorption of solvents into the bonded phase. The equation is used to calculate the thermodynamic parameters which characterize the incremental behavior of a hydrophobic group in ethyl alkanoate and methyl perfluoroalkanoate ester solutes chromatographed with water-methanol and water-acetonitrile mobile phases on both octyl and octadecyl bonded phases. — Chromatographia **32**, 13–18 (1991). Dept. Chem., Kent State Univ., Kent, OH (USA)

**Solution studies of β-cyclodextrin-pyrene complexes under reversed-phase liquid chromatographic conditions: effect of alcohols as mobile-phase comodifiers.** A. Muñoz de la Peña, T.T. Ndou, V.C. Anigbogu and I.M. Warner.

Studies of pyrene complexes with β-cyclodextrin, using reversed-phase (C<sub>18</sub>) liquid chromatography require a relatively more nonpolar mobile phase than water (mixtures of methanol-water >55% methanol) in order to achieve a reasonable retention time. Although methanol has a very low association constant with β-cyclodextrin, it becomes strongly competitive at high concentration, resulting in very weak interaction between pyrene and cyclodextrin. The presence of *tert*-butyl alcohol or cyclopentanol in the medium increases the strength of the β-cyclodextrin-pyrene complex by various orders of magnitude due to the formation of a ternary complex. In the presence of these alcohols as mobile-phase comodifiers, the interaction between β-cyclodextrin and pyrene becomes evident at methanol concentrations in the range of practical use for HPLC. — Anal. Chem. **63**, 1018–1023 (1991). Dept. Chem., Emory Univ., Atlanta, GA (USA)

**Chromatographic optical resolution on phenylcarbamates of N-arylidenechitosans.** N. Ohga, H. Oyama and Y. Muta.

Die Fähigkeiten von N-Arylidenchitosan-Phenylcarbamaterivaten zur Auftrennung optisch aktiver Verbindungen wie Alkoholen, Oxiranen und Carbonylverbindungen mit aromatischen Ringen werden untersucht. Die besten Ergebnisse wurden mit Phenylcarbamaten von N-Salicylidenchitosan und N(1-Naphthylmethyliden)chitosan erzielt. Um das Packungsmaterial herzustellen, werden die in Tetrahydrofuran gelösten Phenylcarbamaterivate auf makroporösem silanisierendem Silicagel adsorbiert. Säulen mit diesem Packungsmaterial werden entweder mit Hexan oder einem Hexan/2-Propanol-Gemisch als mobiler Phase betrieben. Die erreichten Auftrennfaktoren sind für eine Reihe von Verbindungen tabelliert. — Anal. Sci. **7**, 653–656 (1991). Dept. Environ. Chem. Engin., Fac. Engin., Univ., Oita (J) R.H.S.

**Comparison of experimental and calculated results in overloaded gradient elution chromatography for a single-component band.** M. Zoubair El Fallah and G. Guiochon.

The elution profiles of high-concentration bands of pure compounds in gradient elution chromatography are investigated. Emphasis is placed on the influences of the amount of sample injected and of the gradient program. At moderate gradient rates, the band profiles recorded for 2-phenylethanol agree very well with those predicted by numerical integration of the mass balance equation, following a procedure widely used in isocratic chromatography which is now conventional. For steep gradients, the agreement is still good but differences appear, probably related to the higher importance of the equilibrium isotherm data at high solute concentrations. — Anal. Chem. **63**, 859–867 (1991). Dept. Chem., Univ. Tennessee, Knoxville, TN (USA)

**Matrix elimination in liquid chromatography using heart-cut column switching techniques.** S.R. Villaseñor.

A generic approach to matrix elimination in liquid chromatography has been developed. The bulk of the sample matrix is diverted to waste and only a "heart-cut" of the chromatogram completely analyzed. The technique has universal applicability, does not suffer the limitations associated with classical matrix elimination, and significantly reduces system abuse. Dramatic improvements in chromatography were realized for sulfite determinations in bulk analgesic formulations. Accuracy, based on spike recovery data, was 91%, precision was within 20% RSD throughout, and the quantitation limit was 2 ppm. The method was extended to OTC analgesics, beer, wine, and various food items. The heart-cut technique has also been used in a multidimensional analysis of an organic sample with electrochemical detection and in brine analysis. Advantages realized include superior chromatography, a reduction in system abuse, economic advantages, and greater samples throughput, i.e., shorter analysis time. — Anal. Chem. **63**, 1362–1366 (1991). Mallinckrodt Specialty Chemicals Comp., St. Louis, MS (USA)

**Effect of displacer impurities on chromatographic profiles obtained in displacement chromatography.** J. Zhu, A.M. Katti and G. Guiochon.

A major problem encountered during the development of a method in displacement chromatography has been identified and is discussed. Experimental results are presented by using the model system of phenol as the solute and 4-methyl-catechol as the displacer. Elution results showed that the displacer contained several impurities eluting prior to the major component. Analysis of the displacement profiles showed that several of these impurities pierced through the sample train eluting at the front of the solute band. This phenomenon is studied in detail, and theoretical and experimental results are presented. The results show that for the production of high-purity products, displacement chromatography must be carried out with a displacer free of early eluting impurities. — Anal. Chem. **63**, 2183–2188 (1991). Dept. Chem., Univ. Tennessee, Knoxville, TN (USA)

**Review — Gas chromatographic detectors for use in column liquid chromatography.** C.E. Kientz, G.J. de Jong and U.A.T. Brinkman.

Gaschromatographische Detektoren werden in zunehmendem Maße dazu verwendet, um empfindliche und selektive Detektionsmöglichkeiten in der Flüssigkeitschromatographie zu erhalten. Hier wird ein kritischer Überblick über die Literatur (137 Literaturstellen) gegeben, in

dem die einzelnen Detektoren auf ihre Möglichkeiten zum Einsatz für verschiedene Arten der Flüssigkeitschromatographie, nämlich die in normalen Dimensionen und die in miniaturisierter Arbeitsweise, überprüft werden. Besonders wird über mögliche vorhandene Interfaces berichtet. Dann wird im einzelnen auf Flammenionisationsdetektion, thermoionische Detektoren, flammenphotometrische Detektoren, Photoionisationsdetektion, Elektroneneinfangdetektion (ECD) und Gasphasen-Chemilumineszenzdetektion eingegangen. — *J. Chromatogr.* **550**, 461–494 (1991). Dept. Anal. Chem., Free Univ., Amsterdam (NL)

R.H.S.

**Nanoscale packed-capillary liquid chromatography coupled with mass spectrometry using a coaxial continuous-flow fast atom bombardment interface.** M.A. Moseley, L.J. Deterding, K.B. Tomer and J.W. Jorgenson.

Nanoscale packed-capillary liquid chromatography (LC) columns have been coupled with mass spectrometry (MS) using a coaxial continuous-flow fast atom bombardment interface. The combined system has been applied to the analysis of mixtures of peptides, including synthetic mixtures of bioactive peptides and tryptic digests of proteins. Nanoscale packed-capillary columns offer two principal advantages for LC/MS analysis — high chromatographic separation efficiencies and low mobile-phase flow rates. The high separation efficiencies facilitate the separation of complex mixtures, and the low mobile-phase flow rates reduce problems with coupling the LC effluent with the high-vacuum, high-voltage environment of sector MS ion sources. The columns used in this work were 50- or 75- $\mu\text{m}$  i.d., 1–2 m long, packed with 10- $\mu\text{m}$  C18 particles, using mobile-phase flow rates of 50–350 nl/min. — *Anal. Chem.* **63**, 1467–1473 (1991). Dept. Chem., Univ. North Carolina, Chapel Hill, NC (USA)

**Determination of isotherms from chromatographic peak shapes.** E.V. Dose, S. Jacobson and G. Guiochon.

A new method for determining equilibrium isotherms from chromatographic peak shapes is presented. It differs from alternative methods like elution by characteristic point in that the present method accounts for the finite efficiency of real chromatographic columns, and so the new method is used to its best advantage in systems of low plate number. In the new method, initial estimates of the parameters of an isotherm equation are refined by finding simulated chromatographic peak shapes that most nearly approximate the experimental peak shapes. A series of example determinations demonstrate the method's utility. — *Anal. Chem.* **63**, 833–839 (1991). Dept. Chem. Univ. Tennessee, Knoxville, TN (USA)

**Log-normal derived equations for the characterization of on-line acquired chromatographic peaks.** J. Olivé and J.O. Grimalt.

The effectiveness of the log-normal function for curve fitting of on-line acquired chromatograms and calculation of peak parameters such as number of theoretical plates, skew and excess is evaluated. This distribution function is expressed in terms of chromatographically significant variables, and equations for the calculations of these peak parameters as well as area, mean, and variance are developed. The resulting parameters are compared with those calculated with other chromatographic shape models. The log-normal function affords coefficients of variation in the same order as the experimental precision of the chromatographic system. — *J. Chromatogr. Sci.* **29**, 70–77 (1991). Dept. Environ. Chem. (CID-CSIC), Jordi Girona, Barcelona (E)

**Information theory of optimization in chromatography: equivalence relation of chromatograms.** Y. Hayashi and R. Matsuda.

An optimization theory of column chromatography is developed for quantitative analysis. A chromatogram is expressed as a point of the four-dimensional space ( $\Phi$ ,  $\vartheta$ ,  $\delta\Phi$ ,  $\Delta\Phi$ ) where  $\Phi$  denotes the mutual information,  $\vartheta$  the information flow,  $\delta\Phi$  the loss, and  $\Delta\Phi$  the variation. Chromatograms of the same analytical reliability can be grouped into an equivalence class of the space. Equivalence classes in optimization of mobile phase, flow rate, etc. are shown. The optimization process can be expressed as a line on the subspace ( $\Phi$ ,  $\vartheta$ ). The most precise analysis (the maximal  $\Phi$ ) and the most efficient analysis (the maximal  $\vartheta$ ) can be easily known from the optimization line on the subspace. — *J.*

*Chromatogr. Sci.* **29**, 60–65 (1991). Nat. Inst. Hyg. Sci., Kamiyoga, Setagaya, Tokyo (J)

**Expert systems for method development and validation in HPLC.** M. Mulholland, N. Walker, J.A. van Leeuwen, L. Buydens, F. Maris, H. Hindriks and P.J. Schoenmakers.

Seven different expert systems have been built which tackle problems throughout the process of method development, four stand-alone systems and three integrated systems. The object of ESCA was to evaluate the applicability of expert system technology to analytical chemistry and not all the systems were built for commercial uses. Many of the systems tackle problems specific to one or more of the partners and thus may not be useful outside this environment. However, the results of the work are still pertinent to analysts wishing to build their own systems. These results are described. Two systems were described in some detail and summarise some of the results obtained from their evaluation. It concludes that expert systems can be useful in solving analytical problems and the integration of several expert systems can provide extremely powerful tools for the analyst. — *Mikrochim. Acta* **1991**, **II**, 493–503. Dept. Chem., Univ. New South Wales, Sydney, NSW 2033 (AUS)

**Combination of semi micro and micro packed column supercritical fluid chromatography with some other instruments for qualitative analysis.** M. Takeuchi and T. Saito.

Die Chromatographie mit superkritischen Flüssigkeiten (SFC) hat infolge ihrer besonderen Bedingungen Einsatzgebiete, wo sie der Gas-Chromatographie oder Flüssig-Chromatographie überlegen ist. Zur Identifizierung unbekannter Peaks ist es nützlich, die SFC mit Fourier-Transform-Proton-Magnet-Resonanz-Spektrometrie (FTPMR), mit Fourier-Transform-IR-Spektrometrie (FTIR) oder mit Felddesorptions-Massenspektrometrie (FDMS) zu kombinieren. Zwei Fälle werden mit dem gekoppelten Chromatographen untersucht: die Fraktionierung des SFC-Eluats bei oligomeren isotaktischen Methylmethacrylat sowie die on-line Verknüpfung mit einem schnellen Atom-Bombardement-Massenspektrometer für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tocopherol. — *J. High Resol. Chromatogr.* **14**, 347–351 (1991). Jeol Ltd., Akishima, Tokyo (96 (J)

B.R. Glutz

**The effects of the column pressure drop on retention and efficiency in packed and open tubular supercritical fluid chromatography.** H.-G. Janssen, H.M.J. Snijders, J.A. Rijks, C.A. Cramers and P.J. Schoenmakers.

The effects of the pressure drop across the column on retention and efficiency in SFC have been studied. Numerical methods are described which enable the prediction of hold-up time and pressure drop in both packed and open tubular columns. Predictions of both hold-up time and pressure drop are in good agreement with experimental data. The density gradient along the column can be calculated using the numerical methods and a procedure is described which enables the calculation of the overall capacity factors of the solutes from the density profile in the column. Significant variations of the capacity factor are observed along the column. The effect of the density gradient along the column on local diffusivity and dispersion is studied. — *J. High Resol. Chromatogr.* **14**, 438–445 (1991). Eindhoven Univ. Technol., Lab. Instr. Anal., Eindhoven (NL)

**Evaluation of inductively coupled plasma mass spectrometry as an elemental detector for supercritical fluid chromatography.** W.-L. Shen, N.P. Vela, B.S. Sheppard and J.A. Caruso.

Supercritical fluid chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry shows high potential for the determination at ultratrace levels of organometallic compounds of environmental interest. The determination of organotin compounds at ultratrace levels is demonstrated. A supercritical fluid chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry (SFC/ICPMS) interface was developed. Separation of tetraalkyltin compounds shows detection levels in the subpicogram range (0.034 pg for tetrabutyltin; 0.047 pg for tetraphenyltin). The linear ranges are over 3 orders magnitude (1–1000 pg). The reproducibility of sample injections are better than 5% RSD. — *Anal. Chem.* **63**, 1491–1496 (1991). Dept. Chem., Univ. Cincinnati, Oh (USA)

**A trapping column for the coupling of reversed-phase liquid chromatography and capillary gas chromatography.** J.J. Vreuls, V.P. Goudriaan, U.A.Th. Brinkman and G.J. de Jong.

A new technique for coupling reversed-phase liquid chromatography (RPLC) with gas chromatography is described. A fraction eluting from an RPLC column is trapped on a short column packed with polymeric adsorbent. After the mobile phase has been displaced with water, the analytes are desorbed with ethyl acetate. Following a delay time, the ethyl acetate containing the analytes is introduced into the gas chromatograph under conditions suitable for partially concurrent solvent evaporation, i.e. below the solvent boiling point and at a rate just exceeding the evaporation rate. Polycyclic aromatic hydrocarbons are used as test compounds to study the system. — *J. High Resol. Chromatogr.* **14**, 475–480 (1991). Dept. Anal. Chem., Free Univ., Amsterdam (NL)

**Headspace-gas chromatography: the influence of sample volume on analytical results.** L.S. Ettre and B. Kolb.

The role of the volume of the sample and the sample vial in equilibrium headspace-gas chromatography is discussed. A new term, the sample phase fraction ( $\Phi_s$ ) is introduced. It is shown that if the value of  $\Phi_s$  is kept constant, the vial's volume has no influence on the "sensitivity" of the headspace analysis (which is proportional to the concentration of the analyte in the headspace). In a given headspace sampling system, concentration of the compound of interest in the headspace ( $c^*_G$ ) at equilibrium is related to the value of  $\Phi_s$ : a higher  $\Phi_s$  will increase  $c^*_G$ . However, the influence is important only in the case of low distribution coefficients: in the case of higher distribution coefficients this influence is negligible. This conclusion is also true for small changes in the sample volume in duplicate analyses: exact reproducibility of the sample volume is important only in the case of low distribution coefficient values. — *Chromatographia* **32**, 5–12 (1991). Dept. Chem. Engin., Yale Univ., New Haven, CT (USA)

**On-line solid phase extraction — thermal desorption for introduction of large volumes of aqueous samples into a gas chromatograph.** J.J. Vreuls, U.A.Th. Brinkman, G.J. de Jong, K. Grob and A. Artho.

A new approach to the introduction of large aqueous samples into a gas chromatograph, solid phase extraction-thermal desorption, is presented. Carrier gas pushes the sample through a packed liner mounted in a programmed temperature vaporizer; analytes retained by the packing material are thermally desorbed after drying of the adsorbent. The sorption properties and thermal stability of some packing materials have been studied off-line. Tenax GC, and octyl-modified silica silylated with diphenyltetramethyldisilazane to improve its thermal stability, appeared to be suitable materials. The drying period and the desorption temperature are critical for satisfactory performance of the method. When Tenax GC is used as packing material, thermal desorption at 250°C for 15 min gives quantitative recovery for methyl esters up to hexacosanoic acid methyl ester. With the silylated octyl-modified silica, the application range is limited to the methyl esters of decanoic to octadecanoic acids. — *J. High Resol. Chromatogr.* **14**, 455–459 (1991). Free Univ., Dept. Anal. Chem., Amsterdam (NL)

**Use of colloidal stationary phases based on thermal black and polypropyleneglycoladipate in the capillary gas chromatography.** A.A. Fedyanin and L.G. Usova.

Es wird gezeigt, daß eine Zugabe von 10–25% des thermischen Spalt-rußes PM-15 zur stationären Phase Polypropylen glykoladipat (PGA), ein erhöhtes Trennungsvermögen bei der GC von Fettsäuren, deren Methylestern, primären Alkoholen, Nitrilen und verschiedenen Kohlenwasserstoffen auf einer Capillarkolonne bewirkt. Die Versuche wurden mit Hilfe des Gaschromatographen Tsvet-100 mit FID und Stahlkolonnen 30 und 4,5 m  $\times$   $\varnothing$  0,3–0,5 mm bei 150°C Säulentemperatur, Geschwindigkeit des Trägergases  $N_2$  3 ml/min durchgeführt. Durch Einsatz von PGA mit Rußzugabe konnte die Länge der Säule von 30 auf 4,5 m bei gleichem Trennungseffekt verkürzt werden. Die Rußzugabe setzt auch wesentlich die Flüchtigkeit von PGA herab, wodurch das Untergrundsignal des Detektors erniedrigt wird und seine Empfindlichkeit dadurch erhöht wird. Die Effektivität der Kolonnen mit PGA + Ruß wird an Beispielen der Chromatogramme der Trennung von Methylestern der Fettsäuren  $C_{14-18}$  und deren ungesättigten Isomeren

$C_{14:1} - C_{18:1}$  gezeigt. Die obigen Methylester und deren entsprechende Isomere, die mit Hilfe der Kolonne mit PGA in einem Peak eluiert werden, werden an Kolonnen mit PGA + Ruß in zwei gut ausgeprägten Peaks scharf abgetrennt. — *Zavodsk. Lab.* **57**(2), 14–16 (1991) (Russisch). *Forsch. Inst. Org. Synthese, Moskau (SU)* E. Svatek

**Temperature dependence of equivalent chain length values on capillary columns of different polarity.** L.M. Sidisky and H.J. Ridley.

The influence of temperature and capillary column stationary phase polarity on the equivalent chain length (ECL) values of unsaturated fatty acid methyl esters (FAMES) is discussed. Comparisons are made of a bonded, nonpolar methyl silicone, bonded and nonbonded polyethylene glycols, and a highly polar, stabilized cyanosilicone stationary phase. The change in the ECL values over a 20° temperature range is used to demonstrate selectivity shifts and the influence of temperature on the separation of FAMES on these phases. The effect of the degree of unsaturation of the FAME components, on the various stationary phases is also investigated. — *J. High Resol. Chromatogr.* **14**, 191–195 (1991). Supelco Inc., Supelco Park, Bellefonte, PA (USA)

**Circulation chromatography on capillary columns. (General part)** N.V. Sterkhov and V.P. Chizhkov.

In der Übersicht mit 78 Literaturzitateen werden die apparative Gestaltung, die Grundlagen, Resultate und Folgerungen der Theorie und der Experimente der Zirkulations-Gaschromatographie (CGC) an kapillaren Kolonnen, besprochen. Bei der CGC werden hohe Auflösungen durch Zirkulation der Probe durch eine oder mehrere Kolonnen im geschlossenen Kreis, mit Hilfe von thermischen und hydrodynamischen Impulsen zur Verkürzung der verbreiterten chromatographischen Zonen erreicht. Die CGC eignet sich vor allem für Trennungen isotopisch substituierter Verbindungen von Trennfaktoren, die sich dem Wert 1,0 nähern. Weitere Anwendungsgebiete der CGC werden in Kombination mit der superkritischen Flüssigkeitschromatographie gesehen. — *Zavodsk. Lab.* **57**(1), 1–7 (1991) (Russisch). E. Svatek

**Consecutive gas chromatograms from parallel columns using a single injection and a common detector.** P.K. Gupta and J.G. Nikelly.

A method of two-dimensional chromatography is described in which two consecutive chromatograms are obtained in a single run using two parallel capillary columns connected to a single detector. The two fused silica capillary columns connected to a single detector. The two fused silica capillary columns, which have OV-1 and Carbowax 20 as the liquid phase, differ in length, film thickness, inside diameter, or combinations of these. The resulting differences in carrier velocities, capacity factors, and retention times are sufficient to create a gap between the chromatograms from each column. Depending on the number of components in the injected sample and the range of their polarities and boiling points, distinct chromatograms are obtained that may be used in determining the identity of the components. — *Anal. Chem.* **63**, 1264–1270 (1991). Dept. Pharm. Dept. Chem., Philadelphia Coll. Pharm. Sci., Philadelphia, PA (USA)

**GC-UV: Capillary gas chromatography with rapid scanning ultraviolet detection.** D.J. Bornhop and J.G. Wangsgaard.

Es wird am Beispiel der isomeren Dichlorbenzole gezeigt, daß die Kombination von Gas-Chromatographie mit UV-Spektrometrie eine nicht-destruktive Analysentechnik von hohem Informationsgehalt ist. Diese kombinierte Methode kann per se oder als Ergänzung zu gängigen gas-chromatographischen Detektionsmethoden verwendet werden. Die Apparatekombination besteht aus einem schnell laufenden LC-Detektor, verbunden mit einem Capillar-Gas-Chromatograph. Die Analyse eines Gemisches von Benzol, Toluol, Ethylbenzol, 1,3-Dichlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol wird in einer Mehrfach-Graphik der Absorption vs. Wellenlänge von 200 bis 280 nm dargestellt. — *J. High Resol. Chromatogr.* **14**, 344–347 (1991). Dept. Biochem., Linear Instruments, Reno, NV 89523 (USA) B.R. Glutz

**Determination of the migration times of flow measurement markers in CEC.** T. Hanai, H. Hatano, N. Nimura and T. Kinoshita.

The electroosmotic migration times of fructose, water, and phenol have been measured in several solutions. The electroosmotic flow rate

was fundamentally dependent on buffer concentration and on the concentration of additives such as sodium chloride; additives such as methanol and sodium dodecylsulfate did not influence the flow rate, yet tetrabutylammonium bromide had a significant effect. — *J. High Resol. Chromatogr.* **14**, 481–483 (1991). Int. Inst. Technol. Anal., Health Res. Fond., Inst. Pasteur de Kyoto (J)

**Influence of temperature control in capillary electrophoresis.** Y. Kurosu, K. Hibi, T. Sasaki and M. Saito.

The influence of capillary temperature on the migration time and peak area in high performance capillary electrophoresis was investigated for separation and determination of adenosine, AMP (adenosine monophosphate) and c-AMP on 50  $\mu\text{m}$  i.d. fused silica capillaries. It was concluded that for applied voltages <15kV temperature control improved the reproducibility of peak area determination, but had less effect on the migration time. — *J. High Resol. Chromatogr.* **14**, 200–203 (1991). Jasco, Hachioji City, Tokyo 192 (J) C.K. Laird

**Fluorescence detection with an immersed flow cell in capillary electrophoresis.** Y. Kurosu, T. Sasaki and M. Saito.

An immersed flowcell has been developed for fluorescence detection in capillary electrophoresis (CE) by modifying an ordinary HPLC spectrofluorimetric detector flowcell. The minimum detectability obtained for riboflavin was about 4fmol. The use of the flowcell to measure a fluorescence spectrum by the stopped-flow method of shutting down the DC high voltage during a wavelength scan, has also been achieved successfully. — *J. High Resol. Chromatogr.* **14**, 186–190 (1991). JASCO, Ishikawa-cho, Hachioji City, Tokyo (J)

**Nanoliter-scale multireflection cell for absorption detection in capillary electrophoresis.** T. Wang, J.H. Aiken, C.W. Huie and R.A. Hartwick.

A multireflective absorption cell for CZE is fabricated and examined by both static and dynamic measurements. The new cell is characterized by improved sensitivity as compared to conventional single-pass cells, with no increase in cell volume. A 40-fold improvement in sensitivity is obtained when compared to a single-pass cell, with similar noise levels. A concentration detection limit of  $6.5 \times 10^{-8}$  M for brilliant green is estimated for the new cell design from static measurements. A theoretical analysis of cell performance using ray tracing for both axial and radial reflections in the new cell shows good agreement with experimental results. — *Anal. Chem.* **63**, 1372–1376 (1991). Dept. Chem., State Univ. New York, Binghamton, NY (USA)

**Factors affecting direct control of electroosmosis using an external electric field in capillary electrophoresis.** C.S. Lee, D. McManigill, C.-T. Wu and B. Patel.

The change in the direction and flow rate of electroosmosis in capillary electrophoresis with the application of an external electric field has been demonstrated and measured by the current-monitoring method. Factors such as solution condition and capillary dimension affecting the direct control of electroosmosis have been measured and analyzed in detail with the proposed capacitor model. The capacitor model predicted reasonably well the trends of experimental results at various solution pHs, electrolyte concentrations, and capillary dimensions. — *Anal. Chem.* **63**, 1519–1523 (1991). Dep. Chem. Biochem. Engin., Univ. Maryland Baltimore, Baltimore, MD (USA)

**Electroosmotic properties and peak broadening in field-amplified capillary electrophoresis.** Ring-Ling Chien and J.C. Helmer.

Electroosmotic flow in a fused-silica capillary column, partially filled with a buffer of one concentration and containing a second buffer of the same composition but different concentration, is studied. The bulk electroosmotic velocity in this kind of mixed buffer system is derived and shown to be a weighted average of the electroosmotic velocities of the pure buffers. The theory of laminar flow caused by the mismatch between electroosmotic velocities is developed and shown to cause extra peak broadening for samples inside the column. Good agreement with experimental results is found. The length of new buffer introduced by electroinjection can be determined from the variation in electrophoretic current during injection. — *Anal. Chem.* **63**, 1354–1361 (1991). Varian Res. Center, Palo Alto, CA (USA)

**On-column sample gating for high-speed capillary zone electrophoresis.** C.A. Monnig and J.W. Jorgenson.

High-speed zone electrophoresis in a fused-silica capillary is described. Elevated electric fields and short capillary lengths allow a mixture of fluorescein isothiocyanate (FITC) labeled amino acids to be separated in times as short as 1.5 s. Formation of the analyte zone at the head of the capillary is controlled by laser-induced photolysis of a tagging reagent. This gating procedure allows rapid and automated introduction of sample into the capillary. Ultimately, Joule heating of the buffer limits the speed and efficiency of the separation. — *Anal. Chem.* **63**, 802–807 (1991). Dept. Chem., Univ. North Carolina, Chapel Hill, NC (USA)

**A miniaturized electrode configuration for isoelectric focusing.** D. Megow and G. Jacobasch.

An electrode configuration is described which allows fast isoelectric focusing (IEF) with conventional IEF systems. The equipment, which can be fixed on the cooling plate of a conventional IEF system, consists of a base plate on which flappable electrode holders are fastened. The handling is simple and needs only little time. Graphite rods are used as electrodes, thus avoiding the use of buffer strips. Samples are applied with special applicator strips — permitting the analysis of up to 19 samples on a 50  $\times$  40 mm polyacrylamide gel and up to 44 samples on a 100  $\times$  70 mm gel. Only 30 min are needed for one IEF run. — *Electrophoresis* **12**, 378–380 (1991). Inst. Biochem., Humboldt-Univ. Berlin, O-1040 Berlin (D)

**Modeling of potentiometric electrode arrays for multicomponent analysis.** R.J. Forster, F. Regan and D. Diamond.

The use of a four-electrode array comprising three highly selective and one sparingly selective electrode for the determination of sodium, potassium, and calcium ions in tertiary mixtures of the cations is described. The response surface of each electrode in the array is determined by using mixed calibration solutions and this response modeled via the Nickolskii-Eisenmann equation by using a variety of optimization procedures. The combination of highly and sparingly selective sensors offers considerable advantages over existing single-electrode measurements, such as polling of predictions, resulting in improved accuracy and precision, and diagnosis of electrode performance without recalibration. The ability of the array to determine sodium, potassium, and calcium ions at physiological levels in tertiary mixtures with less than 2.8% error is demonstrated. Unlike traditional single-electrode measurements, the modeled array can accurately determine low levels of individual cations in the presence of a large and widely varying excess of the other two. The application of the modeled array to the simultaneous determination of the three cations in human plasma samples is considered. — *Anal. Chem.* **63**, 876–882 (1991). School Chem. Sci., Univ., Dublin (IRL)

**Potentiometric stripping analysis at microelectrodes in various solvents and some comparisons with voltammetric stripping analysis.** J.F. Coetzee and M.J. Ecoff.

Potentiometric stripping analysis (PSA) differs from the better known voltammetric stripping analysis (VSA) in that the electrochemically pre-concentrated analyte is stripped chemically, rather than electrochemically. Comparisons of lower detection limits and other features of PSA and VSA at both macro- and microelectrodes consisting of thin films of mercury on glassy carbon, carbon fiber, and gold substrates are presented. The possibility that certain amalgams and/or metals that undergo sluggish electrochemical oxidation would exhibit more facile chemical oxidation was investigated. The applicability of PSA to electropositive elements as sodium and potassium was further improved. Fair resolution of sodium from potassium was obtained by solvent optimization and the use of microelectrodes on gold substrates. The PSA of lithium is much less favorable than that of sodium or potassium. — *Anal. Chem.* **63**, 957–963 (1991). Dept. Chem., Univ. Pittsburgh, PA (USA)

**Differential pulse polarography as applied to the first and second peak yielded by radical-radical dimerization processes.** E. Muñoz, J.L. Avila and L. Camacho.

The reaction layer approximation was used to obtain differential pulse polarographic solutions for the first and second peaks yielded by radical-

radical dimerization processes. Analytical criteria for the characterization of the mechanism involved in this type of process were established, and the influence of other first-order chemical reactions preceding or following the electron transfer on the features of the peaks studied was analyzed. The dependency of the peak current on  $t$  and  $\Delta E$  was found to be highly sensitive to the kinetic features of the processes. Finally, the proposed criteria were validated on well-known examples. — *Anal. Chem.* **63**, 1574–1580 (1991). Dept. Phys. Chem. Appl. Thermodynamics, Fac. Sci. Univ., Córdoba (E)

**Precapacitive processes in single potential-step chronoamperometry.** X. Yuan and R.v. Wandruszka.

Verff. beobachteten extrem kurzlebige anodische Ströme in den frühen Teilen der Übergangssignalkurve nach Anlegen einer kathodischen Potentialstufe an eine Quecksilber-Arbeits Elektrode. Es wird vermutet, daß dieses Phänomen auf die Existenz einer kurzen präkapazitiven Periode zurückzuführen ist, die der vollen Entwicklung des Doppelschicht-Ladungsstroms vorausgeht, und die das augenblickliche Reagieren (Reduktion) von Species an der Elektrodenoberfläche ermöglicht. Die beobachteten anodischen Ströme werden als Anzeichen für eine Re-oxidation solcher „Resident“-Species angesehen, die während der präkapazitiven Periode reduziert werden. — *Talanta* **38**, 189–194 (1991). Dept. Chem., State Univ., Moscow, ID (USA) W. Czysz

**Amperometric responses of poly(chlorotrifluoroethylene)/graphite composite electrodes with varying compositions and particle sizes under flow injection and liquid chromatographic conditions.** T.-Y. Ou and J.L. Anderson.

The amperometric current response of circular disk heterogeneous composite Kel-F/graphite (Kelgraf) electrodes have been studied experimentally and modeled theoretically under steady-state and liquid chromatographic flow conditions in a thin-layer flow channel. The relative current efficiency of a circular disk microelectrode array consisting of linear strips perpendicular to flow is equivalent to that for a square array of the same overall dimensions, but having 78.5% as many microelectrodes in sequence. The current response equation derived by Prabhu and Anderson for a solid electrode under liquid chromatographic conditions was coupled with the relative current response for a regular circular array under steady-state conditions. Kelgraf electrodes of two different Kel-F particle sizes were tested in a thin-layer flow channel under laminar flow conditions. The theoretically predicted current responses were in good agreement with experiment, and the heterogeneous composite arrays can be approximated as orderly arrays. — *Anal. Chem.* **63**, 1651–1658 (1991). Dept. Chem., School Chem. Sci., Univ. Georgia, Athens, GA (USA)

**Selectivity of membrane electrodes based on derivatives of dibenzyltin dichloride.** S.A. Glazier and M.A. Arnold.

Selectivity properties are established for membrane electrodes prepared by incorporating bis(*p*-methylbenzyl)tin dichloride, dibenzyltin dichloride, and bis(*p*-chlorobenzyl)tin dichloride in plasticized polymer membranes. These electrodes display an unusually high level of selectivity for dibasic phosphate over many common anions. Electrodes prepared with the *p*-chloro derivative possess the best detection limit and the highest degree of selectivity for phosphate. Selectivity coefficients are calculated for phosphate relative to the following group of anions: salicylate, benzoate, thiocyanate, iodide, nitrate, bromide, chloride, acetate, fluoride, pyrophosphate, arsenate, adenosine 5'-cyclic monophosphate, adenosine 5'-monophosphate, adenosine 5'-diphosphate, and adenosine 5'-triphosphate. — *Anal. Chem.* **63**, 754–759 (1991). Dept. Chem., Univ. Iowa, Iowa City, IA (USA)

**Response characteristics of conductive polymer composite substrate all-solid-state poly(vinyl chloride) matrix membrane ion-selective electrodes in aerated and nitrogen-saturated solutions.** S. Alegret and A. Florido.

The characterization of perchlorate ion-selective electrode, with a poly-(vinyl chloride) matrix membrane on a conductive silver-epoxy composite, showed that electrodes with this type of internal solid contact have virtually the same electrochemical properties as electrodes constructed with the same sensor system (methyltri-*n*-octylammonium perchlorate and 2-nitro-*p*-cymene as mediator solvent) or commercially

available electrodes for perchlorate ion, both of which have internal liquid contacts. The constructed all-solid-state electrodes were studied under a variety of experimental conditions (sodium perchlorate solutions of different concentrations, pH and extent of aeration) in order to determine the actual limitations of electrodes based on conductive plastic composites. Owing to the internal solid contact, these electrodes give rise to small drifts in continuously de-aerated solutions. However, this disadvantage does not hinder direct potentiometric measurements. — *Analyst* **116**, 473–476 (1991). Dept. Engin. Quím., Univ. Politècn. Catalunya, Barcelona (E)

**Membrane technology and dynamic response of ion-selective liquid-membrane electrodes.** M. Huser, P.M. Gehrig, W.E. Morf, W. Simon, E. Lindner, J. Jeney, K. Tóth and E. Pungor.

In order to study the parameters affecting the dynamic response behavior of neutral-carrier-based liquid-membrane electrodes, the potential response vs time curves of Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Mg<sup>2+</sup>-selective electrodes with different membrane compositions were recorded. The effects of the lipophilicity of ionophores and plasticizers, of the presence of incorporated mobile anionic sites and of modifications of the membrane matrix were investigated. The experimental potential-time curves were compared to fitted functions on the basis of theoretical models. — *Anal. Chem.* **63**, 1380–1386 (1991). Dept. Organ. Chem., Swiss Fed. Inst. Technol. (ETH), CH-8092 Zürich

**Microstep electrodes: band ultramicroelectrodes fabricated by photolithography and reactive ion etching.** M. Samuelsson, M. Armgarth and C. Nylander.

Photolithography and reactive ion etching have been used to fabricate a new type of band ultramicroelectrodes: microstep electrodes. The process allows the length/width ratio of band electrodes to be maximized. The paper describes the new geometry, the fabrication process, and the results from chronoamperometric evaluation of the electrodes. Comparison of the experimental results with the theory for hemicylindrical band electrodes is discussed in some detail. Also the effect of overlapping diffusion fronts is demonstrated and discussed. — *Anal. Chem.* **63**, 931–936 (1991). Lab. Appl. Phys., Inst. Technol., Linköping (S)

**Adsorption of metal ions from solution onto a piezoelectric quartz crystal.** T. Nomura and T. Kanazawa.

Viele Metallionen werden spontan an einem piezoelektrischen Quarzkristall adsorbiert und ändern dabei die Schwingungsfrequenz des Kristalls. Die pH-Bereiche, in denen die Metallionen adsorbiert werden, liegen knapp unterhalb des pH der Niederschlagsbildung als „Hydroxide“. In diesen pH-Bereich (der Hydroxid-Bildung) werden Frequenzänderungen der Adsorptionsstufe nicht beobachtet. Kationische organische Reagentien wie Kristallviolett und Methylenblau werden ebenfalls an Piezokristallen adsorbiert, nicht jedoch nichtionische und anionische organische Verbindungen. Aus diesen Beobachtungen kann man den Schluß ziehen, daß der Kristall an der Oberfläche negativ geladen ist. — *Anal. Chim. Acta* **245**, 71–76 (1991). Dept. Chem., Fac. Sci., Shinshu Univ., Asahi, Matsumoto (J) W. Czysz

**Sampling: the foundation-block of analysis.** P.M. Gy.

Non-mathematical aspects of the ill-known theory of particulate material sampling developed by the author are presented. — *Mikrochim. Acta* **1991**, II, 457–466. 14. Av. Jean-de-Noailles, F-06400 Cannes (F)

**Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration.** G. Knapp.

High performance decomposition techniques for organic and inorganic samples are discussed. Wet decomposition in closed vessels with conventional and microwave heating enables the decomposition of a wide variety of sample materials. A complete mineralization of organic samples with nitric acid is just possible by means of the High Pressure Asher. After microwave digestion 2–20% of the carbon of the introduced sample remains in the digestion solution. Trace elements in aqueous samples or in digestion solutions can be determined with high sensitivity and free of systematic errors by means of a combined analytical method consisting of a computer controlled preconcentration device and a simultaneous ICP emission spectrometer. — *Mikrochim. Acta* **1991**,

II, 445–455. Dept. Anal. Chem., Micro-Radiochem., Graz Univ. Technol., A-8010 Graz (A)

**Definition of reference procedures for focussed microwave digestion.** M.H. Feinberg.

Nearly 780 microwave digestion procedures, performed with the focussed microwave open-vessel Microdigest A300 system, were stored on a relational database and analysed statistically according to several criteria, such as selection of reagents, reagent volume, digestion time, average power and analytical method. A satisfactory digestion could be obtained by using, alone or combined in a pair, the reagents  $H_2SO_4$  (with or without catalyst),  $H_3BO_3$ , HCl, HF,  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$ , with a total time of 20 min (in all cases < 1 h). It is suggested that the recommended reference procedures can be used as starting points for digestion optimisation studies. — *Anal. Chem.* **19**, 47–58 (1991). Inst. Nat. Rech. Agronom., Lab. Chim. Anal., Paris Cedex 05 (F) C.K. Laird

**Particle size analysis — Review.** H.G. Barth and S.-T. Sun.

Ein zusammenfassender Übersichtsartikel über Möglichkeiten der Teilchengrößenanalyse wird gegeben. Nach einem Überblick über bereits erschienene Bücher und Reviews zu diesem Thema werden mit ausführlichen Literaturhinweisen, die kapitelweise geordnet sind, Streutechniken, chromatographische Techniken, Zentrifugation/Sedimentation und andere Techniken referiert. Auch auf Datenanalyse und Teilchenform wird eingegangen. Hingewiesen wird vor allem auch auf verfügbare Teilchengrößenstandards. — *Anal. Chem.* **63**, 1R–10R (1991). Du Pont Comp., Centr. Res. Developm., Expm. Station, Wilmington, DE (USA)

R.H.S.

**Error-compensated kinetic determinations by detecting the intermediate product in successive reactions, without prior knowledge of reaction constants.** I. Schechter.

The paper describes an algorithm for the determination of substrate A and reaction coefficients  $k_1$  and  $k_2$  in the successive reaction  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , by the kinetic detection of B. The algorithm is studied by using simulated data with different levels of superimposed noise and different rate constants, initial concentrations and data densities. The algorithm is evaluated mainly for determination of A but also for finding the reaction constants. This algorithm was found to be suitable for a wide range of concentrations and rate constant values, and in many cases a prior estimate of the order of magnitude of the parameters is sufficient. — *Anal. Chem.* **63**, 1303–1307 (1991). Fritz Haber Res. Center Mol. Dyn., Hebrew Univ., Jerusalem (IL)

**Double-injection flow injection analysis using multivariate calibration for multicomponent analysis.** D.A. Whitman, M.B. Seasholtz, G.D. Christian, J. Ruzicka and B.R. Kowalski.

A flow injection analysis (FIA) system is presented in which the reagent and sample are simultaneously injected for multicomponent analysis. A simple eight-port valve is described to perform the double injection. The method is illustrated by the determination of nickel and iron in a model plating bath solution. First-order calibration methods including classical least squares (CLS), principal components regression (PCR), and partial least squares (PLS) are used to analyze the complex time profiles that this method provides. This study shows that very moderate rates and small calibration data sets can be used with multivariate calibration techniques. — *Anal. Chem.* **63**, 775–781 (1991). Center Process Anal. Chem., Dept. Chem., Univ. Washington, Seattle, WA (USA)

**Flow-reversal flow-injection analysis. Enhancement of flow-injection titrations.** G.D. Clark, J. Zable, J. Růžicka and G.D. Christian.

Anders als die in einer Richtung fließenden Fließinjektionssysteme wird bei der Umkehrfluß-FIA-Technik mit mehrfacher Richtungs- umkehr gearbeitet. Man erreicht damit eine große Flexibilität in den Anwendungsmöglichkeiten, ohne daß dafür große apparative Änderungen vorgenommen werden müssen. Durch Umkehr-FIA (frFIA = flow-reversal FIA) erzielt man eine erhöhte Empfindlichkeit. Dies wird theoretisch abgeleitet und anhand von Graphiken demonstriert. — *Talanta* **38**, 119–124 (1991). Center Process Anal. Chem., Dept. Chem., State Univ., Seattle, WA (USA) W. Czysz

**Flow injection analysis of organic and inorganic carbon in the low-ppb range.** S.A. Huber and F.H. Frimmel.

A cylindrical thin-film reactor with an actively rotating inner cylinder and a central low-pressure mercury lamp can be used for the continuous determination of organic carbon (OC) and inorganic carbon (IC) in the low  $\mu\text{g/l}$  concentration range. The separation of inorganic carbon is performed in the upper UV-shielded part of the reactor by continuous acidification. In the lower part the sample is exposed to UV irradiation and organic carbon is converted into carbon dioxide. The carbon dioxide released in both processes is quantified by high-sensitivity infrared spectrometry. The linear range is about 3 orders of magnitude. Owing to the low dead volume, the reactor can be used as an organic carbon detector for liquid chromatography (LC, HPLC). Furthermore, the oxidized reactor outflow can be used for further analyses. — *Anal. Chem.* **63**, 2122–2130 (1991). Engler-Bunte-Inst., Univ., Karlsruhe (D)

**Development and optimization of piecewise linear discriminants for the automated detection of chemical species.** T.F. Kaltenbach and G.W. Small.

A pattern recognition technique based on piecewise linear discriminant analysis (PLDA) is described. Algorithms for the calculation and optimization of piecewise linear discriminants are presented. A simplex optimization of the individual discriminants is described, and a new method to optimize a piecewise linear discriminant is proposed and shown to produce significantly improved results over the nonoptimized method. This methodology is demonstrated through the use of a set of Fourier transform infrared interferograms collected by a remote sensor. The discriminant analysis methods produce a yes/no decision about the presence of a target analyte. The results obtained from the PLDA technique are compared with previous results from single linear discriminants and shown to be superior with respect to the separation statistics and the signal-to-noise ratio of the response. — *Anal. Chem.* **63**, 936–944 (1991). Dept. Chem., Univ. Iowa, Iowa City, IA (USA)

**Statistical theory of spot overlap in two-dimensional separations.** J.M. Davis.

Equations are derived for the expected numbers of singlet, doublet, and triplet spots in a two-dimensional (2-D) separation bed, in which circular component zones are randomly distributed. The basis of these derivations is the selective interpretation of the radial distribution functions governing 2-D Poisson processes. The equations are sufficient to describe overlap in many 2-D separations and are shown to be adequate in describing the overlap of elliptical zones having aspect ratios less than 2. Per unit peak capacity, 2-D separations are considerably worse than their one-dimensional analogues, the equations are verified at low saturations by interpretation of several hundred computer simulations of spot distributions in rectangular beds. — *Anal. Chem.* **63**, 2141–2152 (1991). Dept. Chem. Biochem., Southern Illinois Univ., Carbondale, IL (USA)

**Fundamental limitations on the use and comparison of signal-to-noise ratios.** R.R. Williams.

Experimentally determined signal-to-noise ratios (SNR's) suffer from two inherent problems: they are imprecise and inaccurate. Statistical bias in the standard deviation is shown to cause measured SNR's to overestimate the true SNR by as much as a factor of 2, and this bias is larger than 10% unless at least 10 measurements are used in its computation. A sampling distribution for SNR's is also derived in order to estimate precision and is used to prepare statistical tables for comparing SNR's. At the 95% confidence level SNR's must differ by a factor of 6 for small samples and 1.5 for large samples to be considered statistically different. A general definition of detection limit is proposed on the basis of comparing SNR's of signal and background. Optimum measurement requires that 70% of the sample are used to record the signal and the remainder used for the background. — *Anal. Chem.* **63**, 1638–1643 (1991). Hunter Lab., Dept. Chem., Clemson Univ., Clemson, SC (USA)

**Vibrational absorption intensities in chemical analysis. 5. Constrained factor analysis.** R.S. Emmence and D. Steele.

The use of factor analysis is explored for determining the intensity distribution arising from specific functional groups. A nonorthogonal



transformation to produce positive absorbances and concentrations yields recognizable  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  spectra when applied to *n*-alkanes. Significant errors occur due to the absence of specific frequencies at which only one grouping absorbs. The effect is most marked on the eigenvectors (loadings), which fail to show proportionality to the concentrations of the groupings in the compounds. Constraining the eigenvectors (in a least-squares sense) to the form appropriate to the relevant concentrations leads to excellent separations. The potential use of the technique to determine the intensity distributions arising from other structural groups is discussed briefly. — *Anal. Chem.* **63**, 2091–2094 (1991). Dept. Chem., Royal Holloway Bedford New Coll., Univ. London, Egham, Surrey (GB)

**Successive average orthogonalization of spectral data.** S.M. Donahue and C.W. Brown.

A novel method is presented for performing principal component analysis on a spectral data set. The method is fast, reliable, and conceptually easy to follow. The orthogonalization is completed by means of a series of averages. An initial pass through the data yields the first average or loading vector. In each succeeding pass, a new loading vector and the scores for the previously calculated vector are determined. The method has been applied to the analysis of broad-band UV spectra and to near-infrared gas-phase spectra. The results are both qualitatively and quantitatively comparable to standard methods such as the Jacobi transformation, Householder reduction, singular value decomposition, and nonlinear iterative partial least squares (NIPALS). In terms of computational efficiency, the successive average approach is bettered only by Gram-Schmidt orthogonalization, which does not provide the benefits of a principal component analysis. — *Anal. Chem.* **63**, 980–985 (1991). Dept. Chem., Univ. Rhode Island, Kingston, RI (USA)

**Multivariate prediction and background correction using local modeling and derivative spectroscopy.** T.V. Karstang and O.M. Kvalheim.

Two techniques based upon regression modeling of spectra are described for accurate estimation of the concentration of the analytes in the presence of background constituents. The results from two data sets are presented: (i) UV spectra of biphenyl with naphthalene as a contaminant and (ii) X-ray diffractograms of kaolinite in samples contaminated with smectite. For both data sets, the novel techniques give reliable predictions, while all the contaminated samples are detected as outliers in the conventional approach. Only after including the contaminated samples in the calibration model can be conventional approach produce predictions at the same level of precision as the novel techniques. — *Anal. Chem.* **63**, 767–772 (1991). Dept. Chem., Univ., Bergen (N)

**Neural network models for infrared spectrum interpretation.** M.E. Munk, M.S. Madison and E.W. Robb.

A neural network model having a layer of hidden units is described which can identify functional groups in organic compounds, based on their infrared spectra. This network shows substantially better performance than the simple linear model reported earlier. The effect of the training set size and composition, the number of hidden units used, and the training time were studied. — *Mikrochim. Acta* **1991**, **II**, 505–514. Dept. Chem., Arizona State Univ., Tempe, AZ (USA)

**SpecInfo — a multidimensional spectroscopic interpretation system.** W. Bremser and M. Grzonka.

The system SpecInfo is meant as a supporting tool for interpreting spectroscopists elucidating the structure of chemical compounds. SpecInfo supports the synergistic use of NMR-, IR- and MS-spectra for the correlation between structure and spectral patterns, based on a large spectroscopic databank. Additionally, statistical evaluations on this database are used to link spectral patterns to (sub-)structures responsible for these patterns. — *Mikrochim. Acta* **1991**, **II**, 483–491. Rheinische Olefinwerke GmbH, Labor.-RTL, W-5047 Wesseling (D)

**Composite multivariate quality control using a system of univariate, bivariate, and multivariate quality control rules.** S.J. Smith, S.P. Caudill, J.L. Pirkle and D.L. Ashley.

A composite multivariate quality control (CMQC) system to control simultaneously measured variables is proposed. This system is designed to detect unacceptable trends and systematic error in one or more variables, unacceptable random error in one or more variables, and unacceptable changes in the correlation structure in any pair of variables. It is also designed to be tolerant of missing data, to be capable of rejecting as few as one or as many as all variables in a run, and to provide the analyst with control statistics and graphics that logically relate to sources of analytical error. Quality control rules for univariate, multivariate, and correlation conditions are incorporated in the system, as are plots displaying CMQC statistic values and control limits for univariate, multivariate, and correlation parameters. The CMQC procedure using data from a laboratory process in which 40 variables were measured during 40 characterization runs and 23 runs analyzing unknowns is demonstrated. — *Anal. Chem.* **63**, 1419–1425 (1991). Div. Environ. Health Lab. Sci., U.S. Dept. Health Human Serv., Atlanta, GA (USA)

**Multivariate exploratory data analysis in chemical industry.** C. Weihs and H. Schmidli.

“Online Multivariate Exploratory Graphical Analysis” (OMEGA) stands for a structured exploratory study of the relationship in a multivariate data set, where, rather than testing for one specific property, as many clues as possible for interesting structures are searched for by different dimension reductions and succeeding interactive graphical analyses. The stability of the projections obtained by the different dimension reduction methods is assessed by simulation producing graphical displays particularly supporting the identification of influential points. The variation of the predictions obtained by the different dimension reduction methods is assessed by cross-validation delivering misclassification rates or cross-validated  $R^2$  values. The interpretation of the new coordinates corresponding to dimension reduction is supported by loading simplifications and graphical displays for judging its adequacy. The OMEGA strategy has been found to be an effective tool for routine searching for structure. — *Mikrochim. Acta* **1991**, **II**, 467–482. Ciba-Geigy, Math. Appl., CH-4002 Basel (CH)

\*\*\*\*\*

## 1.2 Inorganic analysis

**Improvements in the gaseous hydrogen-water equilibration technique for hydrogen isotope ratio analysis.** T.B. Coplen, J.D. Wildman and J. Chen.

Improved precision in the  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  equilibration method for  $\delta D$  analysis has been achieved in an automated system. Reduction in 1- $\sigma$  standard deviation of a single mass-spectrometer analysis to 1.3‰ is achieved by (1) bonding catalyst to glass rods and assigning use to specific equilibration chambers to monitor performance of catalyst, (2) improving the apparatus design, and (3) reducing the  $\text{H}_3^+$  contribution of the mass-spectrometer ion source. For replicate analysis of a water sample, the standard deviation improved to 0.8‰.  $\text{H}_2\text{S}$ -bearing samples and samples as small as 0.1 ml can be analyzed routinely with this method. — *Anal. Chem.* **63**, 910–912 (1991). U.S. Geol. Survey, Reston, VA (USA)

**Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide based on fading of o-sulphophenylfluorone-titanium(IV) complex.** Y. Fujita, I. Mori and M. Toyoda.

Ein spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , welches auf dem Ausblässen eines o-Sulphophenylfluoron(SPF)-Ti(IV)-Komplexes beruht, wird beschrieben. Dazu wird die methanolische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Probelösung mit Cetyltrimethylammoniumchloridlösung ( $10^{-2}$  mol/l),  $10^{-3}$  mol/l Ti(IV)-Lösung in Wasser und  $10^{-1}$  mol/l EDTA versetzt. Der pH der Endlösung wird auf 5,5 eingestellt, dann werden  $10^{-3}$  mol/l SPF-Lösung zugesetzt. Nach Verdünnen mit Wasser wird 50 min auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt und nach Abkühlung die Absorption der Probe gegen eine Reagentienblindlösung bei 610 nm gemessen. Die rel. Standardabweichung des Verfahrens liegt bei 1% ( $n=5$ ) für  $1,0 \mu\text{g H}_2\text{O}_2$ .

Die effektive molare Absorption wird mit  $2,3 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 610 nm angegeben, sie liegt damit über der mit anderen gemischten Ligandenkomplexen. Der Einfluß störender Ionen wie auch organischer Verbindungen ist gering. Die Wiederfindungsrate von  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus Yoghurtproben liegt bei 96–98% (RSD < 3,6%). — *Anal. Sci.* **7**, 327–328 (1991). Univ. Pharm. Sci., Osaka (J) R.H.S.

**Ion-exchange of  $\text{Na}^+$  with resin carboxylic protons.** H. Tamura, T. Oda and R. Furuichi.

Man bestimmt den Grad des Austauschs von  $\text{Na}^+$  mit Carboxylprotonen des Austauscherharzes (Amberlite IRC-84) als Funktion des pH durch Titration. Das Ionenaustauschverhalten wird durch ein Modell beschrieben, in dem vorausgesetzt wird, daß das Harz zwei Arten von Carboxylpositionen mit unterschiedlichen Reaktivitäten besitzt, und daß die Reaktivität jeder dieser beiden Positionen stetig in dem Maße abnimmt, wie der Austausch zunimmt. Die Gleichgewichtsbedingungen, die sich von den Austauschreaktionen ableiten, werden als Konzentrationsverhältnisse und als Exponential der Bedeckung der Austauschpositionen, analog der Frumkin-Isotherme, ausgedrückt. Die im Verfahren eingesetzten Konstanten bestimmt man durch multiparametrische Kurvenanpassung. — *Anal. Chim. Acta* **244**, 275–280 (1991). Fac. Engin. Hokkaido Univ., Sapporo (J) W. Czysz

**Accumulation voltammetry of copper(II) using a carbon paste electrode modified with di-8-quinolyl disulphide.** K. Sugawara, S. Tanaka and M. Taga.

The accumulation voltammetry of copper(II) was investigated with a carbon paste electrode modified with di-8-quinolyl disulphide (DQDS). The DQDS was reduced to quinoline-8-thiol by applying a suitable potential. Copper(II) was accumulated on the electrode as the copper(II)-quinoline-8-thiol complex at a constant potential in 0.1 mol/l acetate buffer. The reduction peak of the copper(II) complex was then observed at  $-0.30 \text{ V}$  by scanning the potential in a negative direction using the differential-pulse mode. The calibration graph for copper(II) was linear over the range  $3 \times 10^{-9} - 2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  with accumulation for 5 min at  $-0.05 \text{ V}$ . As copper(II) was selectively accumulated on the electrode, the influence of concomitant ions was negligible. The method was applied to the determination of copper(II) in geological rock reference materials. — *Analyst* **116**, 131–134 (1991). Dept. Chem., Fac. Sci., Hokkaido Univ., Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido (J)

**Modification of electrodes with adsorbed polyamino acids. Part I. Cathodic stripping voltammetric determination of copper(II) at a hanging mercury drop electrode using adsorptive accumulation on an adsorbed layer of poly-L-histidine.** J.C. Moreira, R. Zhao and A.G. Fogg.

The application of a hanging mercury drop electrode, modified by adsorption of poly-L-histidine, to the determination of Cu(II) in aqueous solutions has been studied. Selective and rapid pre-concentration of Cu(II) on the poly-L-histidine film was observed, even from dilute and quiescent solutions. Copper(II) was determined by differential-pulse adsorptive stripping voltammetry between  $5 \times 10^{-9}$  and  $4 \times 10^{-7} \text{ M}$  after a 2 min accumulation time, using the reduction peak of its complex, at  $-0.4 \text{ V}$  versus an Ag-AgCl reference electrode, obtained in acetate buffer solution of pH 4.5. No significant interference was observed from  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  levels of ethylenediaminetetraacetic acid, chromium(III), lead(II), nickel(II), cadmium(II) and manganese(II). — *Analyst* **115**, 1561–1564 (1990). Dept. Chem., Loughborough Univ. Technol., Loughborough, Leics. (GB)

**Comparative study of copper(II) and cadmium(II) salts as catalytic reagents in the determination of mercury by continuous-microflow cold vapour atomic absorption spectrometry.** E. Munaf, H. Haraguchi and T. Takeuchi.

Verff. vergleichen die Wirksamkeit von zwei katalytischen Reagentien, Kupfer(II)-sulfat und Cadmium(II)-chlorid, bei der Bestimmung von Quecksilber durch kontinuierliche Mikrofließanalyse mit Kaltdampf-Atomabsorptions-Detektion. Das Fließschema ist abgebildet, die apparativen und experimentellen Parameter sind in einer Tabelle aufgeführt. Es wird festgestellt, daß in Gegenwart von mindestens 80 mg/l Kupfer(II)-salz zwei gleichwertige, getrennte Signale für anorganisches Quecksilber (Quecksilber(II)-chlorid) und organisches Quecksilber (Methyl-

quecksilber(II)-chlorid) erhalten werden. Ähnliche Ergebnisse erhält man bei der Zugabe von mindestens 100 mg/l Cadmium(II)-salz. — *Anal. Chim. Acta* **243**, 247–250 (1991). Dept. Appl. Chem., School Engin., Nagoya Univ., Nagoya (J) W. Czysz

**Simultaneous determination of copper and cobalt with methylethylenediaminetetraacetic acid using derivative spectrophotometry.** J.M. Castro-Romero, J.M. Fernandez-Solis, Ma.H. Bollain-Rodriguez and F. Bermejo-Martinez.

Cu- and Co-Chelate von MEDTA werden gebildet und anschließend Absorptionsmessungen durchgeführt. Anschließend wird die erste Ableitung des Spektrums einer gleichen Lösung durch Abfahren des Bereiches 1000–300 nm mit 2400 nm/min aufgenommen ( $\lambda = 72 \text{ nm}$ ). Der Bereich zwischen 850 und 550 nm entspricht dann Cu-MEDTA und der zwischen 550 und 400 nm Co-MEDTA. Die absolute Differenz zwischen den Höhen der jeweiligen Minima sind die Parameter zum Messen der Konzentrationen. Der optimale pH wird mit 3–5 angegeben. Interferenzen von störenden Ionen können leicht eliminiert werden. Das Verfahren kann im Bereich von 0,2–8,0 mg Co/ml und 0,05–1,60 mg Cu/ml eingesetzt werden. — *Mikrochem. J.* **43**, 104–108 (1991). Dept. Anal. Chem., Univ. School Polytech. Ferrol, Ferrol (E) I. Helms

**Simultaneous determination of calcium and magnesium by using a flow-injection system with simultaneous injection of two sample plugs and a masking agent plug.** T. Yamane and E. Goto.

Verff. beschreiben ein Fließinjektionssystem zur gleichzeitigen Bestimmung von Calcium und Magnesium. Die Steuerung erfolgt über ein 16-Wege-Ventil (Abb.). Man injiziert Ethylenglykol-bis(2-aminoethyl-ether)-N,N,N',N'-tetraessigsäure (EGTA) und zwei Probenaliquots in den gleichen Trägerstrom. Danach erfolgt die Zumischung von 3,3'-Bis(N,N-bis(carboxymethyl)aminomethyl)-o-kresolphthaleinlösung (CPC) als Farbreagens für Ca und Mg und die photometrische Messung. Beide Maxima sind relativ breit, so daß die Messung für beide Elemente bei 575 nm durchgeführt werden kann. Die Unterscheidung erfolgt so, daß einmal durch entsprechende Ventilstellung ohne EGTA die Summe von Ca und Mg gemessen wird und dann unter Zumischen von EGTA (und Maskieren von Ca) die Konzentration von Mg. Der Ca-Wert ergibt sich aus der Differenz. Beim Vergleich mit der konventionellen EDTA-Titration erhält man übereinstimmende Ergebnisse bei guter Reproduzierbarkeit. Man erreicht einen Probandurchsatz von ca. 15/h. — *Talanta* **38**, 139–143 (1991). Dept. Chem., Fac. Educ., Yamanashi Univ., Kofu (J) W. Czysz

**Solvent extraction, spectrophotometric, and atomic absorption spectrophotometric determination of beryllium with heterocyclic hydroxamic acids.** Y.K. Agrawal and N. Dallali.

A simple, rapid, and selective method for extraction spectrophotometric determination of beryllium(II) is described. Beryllium is extracted with a chloroform solution of *N*-phenyl-2-furohydroxamic acid (PFHA) at pH 9.0. The beryllium(II)-hydroxamate complex extract is colorless and hence morin is added to the extract, which gives an intensely yellow-colored complex having a maximum absorbance at 420 nm with a molar absorptivity of  $2.7 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Common anions and cations do not interfere in the determination of beryllium. The spectral characteristics of beryllium complexes with eight heterocyclic hydroxamic acids are recorded. Beryllium is also determined by AAS and the results obtained are in agreement with those of the spectrophotometric method. The method is applied to the determination of beryllium in standard samples. — *Microchem. J.* **43**, 258–263 (1991). Chem. Dept., School Sci., Gujarat Univ., Navrangpura, Ahmedabad (IND)

**Potentiometric titration of zinc ions by potassium ferrocyanide using a graphite indicating electrode.** V.I. Berestetskii.

Zur potentiometrischen Bestimmung von  $\text{Zn}^{2+}$  mit Hilfe von Kaliumferrocyanid wurde die Graphitelektrode, die bessere Eigenschaften als die Pt-Elektrode zeigte, eingesetzt. Im Vergleich zu der Pt-Elektrode zeigten die Titrationskurven mit Hilfe der Graphitelektrode einen klassischen Durchlauf mit einem scharfen Knick im Titrationsendpunkt (TE). Das Potential der Graphitelektrode stellt sich praktisch sofort ein (im TE binnen 2 min) und die Reproduzierbarkeit der Potentiale ist sehr gut. Ein Überschuß von  $8 \times \text{Mg}$  stört bei der Titration nicht. Zur besseren

Einstellung des Potentials im TE wird zur Titrations-Lösung Pyrophosphat zugesetzt. Die  $s_r$ -Werte betragen bei Gehalt von  $10,4 \text{ mg Zn}^{2+} / 0,007$  bei der Pt-Elektrode und  $0,005$  bei der Graphitelektrode. — *Zavodsk. Lab.* **57**(2), 17–18 (1991) (Russisch). Inst. Kolloid- u. Wasserchemie, Kiev (SU) E. Svatek

**Extractive spectrophotometric determination of cadmium.** S.S. Sundar, R.V. Sambasiva Rao, K.S. Murty and L.M.D.V. Prasad.

Ein einfaches und schnelles extraktives spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Cd in Gegenwart eines Zn-Überschusses wird entwickelt, welches auf der Verwendung von Oxin in *n*-Butanol als Reagens beruht. Dazu wird die Probelösung mit  $0,4 \text{ mol/l}$  Oxinlösung (in verd. Schwefelsäure) versetzt und der pH auf ungefähr  $8,1$  eingestellt. Diese Lösung wird  $2 \text{ min}$  mit *n*-Butanol äquilibriert und dann extrahiert. Die Absorption der organischen Phase wird bei  $400 \text{ nm}$  gegen eine Blindprobe gemessen und mit Hilfe einer Eichkurve ausgewertet. Die molare Absorption des Komplexes liegt bei  $4,0 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und die Sandell Empfindlichkeit bei  $0,0270 \text{ } \mu\text{g Cd/cm}^2$ . Co(II), Ce(IV) und Mn(II) und EDTA stören die Bestimmung. Die Methode kann gut in Gegenwart eines großen Überschusses von Zink eingesetzt werden. — *Chem. Analit.* **36**, 159–162 (1991). Dept. Chem., Nagarjuna Univ., Nagarjunanagar (IND) R.H.S.

**Spectrophotometric determination of cadmium with *o*-carboxybenzenediazaminobenzene-*p*-azo benzene.** L. Cherian and V.K. Gupta.

A spectrophotometric method for the determination of micro amounts of cadmium with a new and selective reagent, *o*-carboxybenzenediazaminobenzene-*p*-azo benzene, and Triton X-100 is described. Foreign ions are masked by ascorbic acid, rochelle salt, potassium cyanide, and sodium fluoride. The cadmium is determined after demasking the cadmium cyanide complex with formalin in aqueous solution without separation. The method has been successfully applied to the determination of cadmium in effluent water and biological samples. — *Microchem. J.* **43**, 198–203 (1991). Dept. Chem., Ravishankar Univ., Raipur, M.P. (IND)

**Separation of some lanthanides on potassium zinc hexacyanoferrate ion exchanger.** N. Botros, S. El-Bayoumy, M. El-Garhy and S.A. Marei.

Das Adsorptionsverhalten von  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  an einem Kalium-Zink-hexacyanoferrat-Ionenaustauscher wird untersucht. Die Gleichgewichtskonstante jedes Elementes wird berechnet und die Selektivität des Ionenaustauschers für die Trennung dieser Lanthanide bestimmt. Außerdem wird der Einfluß der  $\text{K}^+$ - bzw.  $\text{Zn}^{2+}$ -Konzentration auf den Verteilungskoeffizienten ermittelt ( $\text{K}^+$  beeinflusst wenig,  $\text{Zn}^{2+}$  deutlich). Die Anfangskonzentration der untersuchten Lanthanide war  $10^{-4} \text{ M}$  (jede Lösung pH 4). Alle Lanthanide können aus KCl-Lösungen adsorbiert und voneinander getrennt werden. — *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **147**, 333–339 (1991). Atomic Energy Authority, Nucl. Res. Centre, Radioisot. Prod. Labelled Compounds Dep., Cairo (ET) B. Lange

**Capillary tube isotachophoretic separation of lanthanide complexes using polyaminocarboxylic acid as terminating ion.** S. Tanaka, T. Kaneta, K. Nishimura and H. Yoshida.

Bei der isotachophoretischen Trennung von Lanthanidionen können EDTA- und TTHA-Lösung als Abbruchelektrolyte und  $10 \text{ mmol/l HCl} + 45\% \text{ Aceton}$  als Leitelektrolyte verwendet werden. Gd, Eu, Sm, Pr, Ce und La werden in Form ihrer anionischen Chelate unter der Voraussetzung getrennt, daß EDTA als Abbruchelektrolyt gewählt wird. Die Wanderungsreihenfolge ist in Übereinstimmung mit den Stabilitätskonstanten der Komplexe. Obwohl die Komplexe von Te und Lu unterschiedliche Stabilitätskonstanten aufweisen, können sie jedoch nicht getrennt werden. — *J. Chromatogr.* **540**, 475–478 (1991). Dept. Chem., Fac. Sci., Hokkaido Univ., Sapporo (J) R.H.S.

**Extraction of certain actinide and lanthanide elements from different acidic media by polyurethane foams loaded with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP). II. Extraction of cerium(III) from acidic chloride solutions by foams loaded with HDEHP in nitrobenzene.** K. Shakir, M. Aziz and Sh.G. Beheir.

The extraction of Ce(III) from weakly acidic  $\text{Cl}^-$  soln. by HDEHP-nitrobenzene-loaded polyurethane foam was studied. It was shown that the extraction could be quantitatively described by an equation relating the distribution ratio of Ce(III) between the foam and aq. phases to the distribution constant of the extraction reaction, the pH, the total HDEHP and Ce(III) concentrations on the foam, and the fraction of Ce(III) present in the aqueous phase as  $\text{Ce}^{3+}$ . — *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.* **147**, 309–319 (1991). Nucl. Chem. Radiat. Protect. Dept., Nucl. Res. Cent., Atomic Energy Establish., Cairo (ET) C.K. Laird

**Actinide and lanthanide extraction from nitric acid solutions by flotation.** E.A. Mezhev, A.V. Samatov and L.V. Troyanovsky.

Flotation of thorium, plutonium(IV), uranium(VI) and gadolinium from aqueous nitric acid solutions ( $\text{HNO}_3$  concentration from  $0.01$  to  $5.0 \text{ M}$ ) was investigated using lauryl phosphoric acid (LPA) as a SAS-collector. It is established that the extent of removal of the metal ions increases with the amount of LPA introduced, regardless of the solution acidity. At a fixed mole LPA to metal ratio the extent of uranium(VI) and gadolinium removal is reduced with increasing acidity, while in case of plutonium(IV) and thorium this parameter remains constant. It is shown that in principle  $\sim 100\%$  extraction of plutonium(IV) and thorium by flotation is possible regardless of the acidity of aqueous solutions.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  added to the system in there amount of  $0.5 \text{ M}$  does not significantly affect the flotation extraction of thorium. — *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.* **143**, 323–328 (1990). AUSRI Inorg. Mater., Moscow (SU)

**Extraction of certain actinide and lanthanide elements from different acidic media by polyurethane foams loaded with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP). I. Extraction of cerium(III) from acid perchlorate solutions of constant ionic strength by foams loaded with HDEHP in nitrobenzene.** K. Shakir, M. Aziz and Sh.G. Beheir.

The partition of cerium(III) between aqueous acid perchlorate solutions and polyurethane foams loaded with solutions of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) in nitrobenzene has been investigated and the apparent polymerization number of HDEHP on the foam has been determined. The mechanism of extraction is discussed in the light of the results. It has been found that Ce(III) is generally extracted on the foam by a cation exchange mechanism. — *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.* **147**, 297–308 (1991). Nucl. Chem. Radiat. Protect. Dept., Nucl. Res. Cent., At. Energy Establ., Cairo (ET)

**Synergistic extraction of uranium(VI) with 1-phenyl-3-methyl-4-acrylpyrazolone-5 and neutral extractants.** J.-J. Mao, W.-J. Jia, X.-Z. Shao and Y.-D. Chen.

The synergistic extraction of uranium(VI) from hydrochloric acid solution with five chelating agents: 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5 (PMBP), 1-phenyl-3-methyl-4-acetylpyrazolone-5 (PMAP), 1-phenyl-3-methyl-4-(2'-chlorobenzoyl)pyrazolone-5 (PMCBP), 1-phenyl-3-methyl-4-(*p*-nitrobenzoyl)pyrazolone-5 (PMNBP) and 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetylpyrazolone-5 (PMTFP) plus the neutral extractants tributylphosphate (TBP), dioctyl sulfoxide (DOSO) and trioctylphosphine oxide (TOPO) in chloroform has been investigated. The extraction coefficients have been found to be greater for such mixtures than the individual component. The formulas of the extracted species have been determined to be  $\text{UO}_2\text{A}_2\text{B}$  (where HA = chelating agent, B = neutral extractant). Extraction power of these chelating agents increases as follows:  $\text{PMCBP} > \text{PMNBP} > \text{PMTFP} = \text{PMBP} > \text{PMAP}$ . Synergistic extraction power of the neutral extractants increases as follows:  $\text{TOPO} > \text{DOSO} > \text{TBP}$ . The extraction equilibrium constants have been calculated. The mechanism of the synergistic extraction and possible structure of the extracted species are discussed. — *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.* **147**, 287–295 (1991). Dept. Nucl. Sci., Fudan Univ., Shanghai (RC)

**Spectrophotometric determination of U(IV) with N-(*O*-sulphonic benzoyl sodium salt)-N-phenylhydroxylamine.** V.K. Swami, P.D. Subhash and S.P. Mathur.

N-(*O*-sulphonic benzoyl sodium salt)-N-phenylhydroxylamine forms a green water soluble complex,  $\lambda_{\text{max}} 450 \text{ nm}$ , with aqueous solutions of U(IV) in the pH range  $5.6$ – $9.8$ . The sensitivity and molar absorptivity

are  $0.0028 \mu\text{g cm}^{-2}$  and  $1.714 \times 10^4$  respectively. The 1:2 complex obeys Beer's law up to 5.6 ppm of U(IV). Amounts (in ppm) of foreign ions tolerated in the estimation of 1.34 ppm of U(IV) at pH 6.6 are: alkali and alkaline earths 180, divalent Mn and Zn 260, trivalent Cr and Ir 100, Sb 90; trivalent Al, Fe and divalent Cu, Pb and Sb precipitate at pH 6.6 and are removed by centrifugation before absorption measurement. — Asian J. Chem. **3**, 470 (1991). Res. Lab., Dept. Chem., Govt. Coll., Ajmer (IND) H.B. Singh

**Extraction of uranium(VI) and plutonium(IV) into toluene by crown ethers from nitric acid solutions.** J.P. Shukla, R.K. Singh and A. Kumar.

The extraction of U(VI) and Pu(VI) from aq.  $\text{HNO}_3$  into toluene by seven different crown ethers was investigated using radiotracer techniques. The extraction was fairly selective and effective; equilibration was generally attained within a few minutes. The species extracted were of the ion-pair type  $\text{UO}_2(\text{CE})_2^{2+} \times 2\text{NO}_3^-$  and  $\text{Pu}(\text{CE})_2^{4+} \times 4\text{NO}_3^-$ . Several commonly associated contaminants such as  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{106}\text{Rh}$  and  $^{106}\text{Ru}$  were poorly extracted under similar conditions. Uranium and Pu could be back-extracted from loaded toluene solutions of DC18C6 with 1M  $\text{HClO}_4$  (>93% extraction in a single step). Other strippants included oxalic acid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and sodium carbonate. — Radiochim. Acta **54**, 73–77 (1991). Radiochem. Div., Bhabha Atomic Res. Centre, Trombay, Bombay-400 085 (IND) C.K. Laird

**Extraction and separation of uranium and lead with liquid anion-exchangers.** N.M. Sundaramurthi and V.M. Shinde.

Verf. beschreiben eine Methode zur Extraktion und Trennung von Mikrogramm-Mengen Uran(VI) und Blei(II) aus Natriumsalicylatlösung durch hochmolekulare Amine (Aliquat 336, Trioctylamin, Triisooctylamin, Amberlite LA-1 oder LA-2), gelöst in Xylol. Nach einer kritischen Prüfung verschiedener Parameter, pH, Salicylatkonzentration, Aminkonzentration, Verdünnungsmedium und Dauer der Äquilibrierung, werden optimierte Arbeitsbedingungen angegeben (Tabelle). Das Verfahren erlaubt die Trennung von Uran und Blei aus binären Gemischen mit Metallionen, die im allgemeinen mit ihnen zusammen vorkommen. Als Beispiele werden die Abtrennungen und Bestimmung von Uran und von Blei in Luftpartikelproben sowie in Standardproben von bleihaltigem Geschützmetall, Weißmetall (Sn-Basis), bleihaltiger Bronze- und Messingproben sowie kalzinierter Tierknochen angeführt (Tabelle). — Talanta **38**, 223–228 (1991). Anal. Lab., Inst. Sci., Bombay (IND) W. Czysz

**Liquid-liquid extraction of zirconium from hafnium and other elements with dicyclohexyl-18-crown-6.** N.V. Deorkar and S.M. Khopkar.

Zirkonium wird aus 8,5 M Salzsäure mit  $2,5 \times 10^{-2}$  M Dicyclohexyl-18-krone-6 in Dichlormethan quantitativ extrahiert. Nach Rückextraktion mit 0,5 M Salzsäure bestimmt man es spektralphotometrisch als Komplex mit Arsenazo III. Hafnium wird unter diesen Bedingungen nicht extrahiert. Extrahiert wird es jedoch aus der übrigbleibenden wäßrigen Phase (9,0 M HCl) mit  $7,0 \times 10^{-2}$  M Dicyclohexyl-18-krone-6 in Dichlormethan, rückextrahiert mit 0,1 M Perchlorsäure und photometriert als Komplex mit Xylenolorange bei 540 nm. — Anal. Chim. Acta **245**, 27–33 (1991). Dept. Chem., Indian Inst. Technol., Bombay (IND) W. Czysz

**Determination of germanium species by hydride generation-inductively coupled argon plasma mass spectrometry.** K. Jin, Y. Shibata and M. Morita.

Inorganic and methylated germanium species were determined at sub parts per trillion levels by a combination of hydride generation and inductively coupled argon plasma mass spectrometry (ICP-MS). The germanium species in solution were reduced to the corresponding hydrides by sodium tetrahydroborate, transferred with a helium gas stream, and trapped in a liquid nitrogen cooled U-trap. The hydrides were evaporated and introduced into the ICP torch, and the ion count at  $m/z = 74$  was monitored. The reduction efficiencies for methylated germanium species in a malic acid matrix were more than 97%. The absolute detection limits were 0.08 pg of Ge for inorganic germanium ( $\text{Ge}_0$ ), 0.1 pg of Ge for monomethylgermanium (MMGe) and dimethylgermanium (DMGe), and 0.09 pg of Ge for trimethylgermanium (TMGe). The dynamic ranges of the detection span 4 orders of magni-

tude. The proposed method was applied to natural waters and wastewaters, and  $\text{Ge}_0$ , MMGe and DMGe were detected in all of the samples studied. — Anal. Chem. **63**, 986–989 (1991). Nat. Inst. Environ. Studies, Ibaraki (J)

**Liquid-liquid extraction of organometallic and inorganic germanium as the chloride complex.** Y. Sohrin.

Liquid-liquid extraction of organometallic and inorganic germanium chlorides ( $\text{R}_n\text{GeCl}_{4-n}$ ; R = methyl, ethyl, or phenyl;  $0 \leq n \leq 3$ ) from aqueous hydrochloric acid solution into carbon tetrachloride has been studied to evaluate the effect of  $\sigma$ -bonded organic ligands on the extraction. At concentrations  $\leq 10^{-3}$  M, the germanium compounds dissolve in water and exist as their monomeric hydroxides ( $\text{R}_n\text{Ge}(\text{OH})_{4-n}$ ). Since the extraction constants ( $K_{ex}$ ) of organometallic and inorganic germanium chlorides differ considerably from each other, these compounds can be separated by the extraction. The value of  $K_{ex}$  decreases in the order  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCl} > (\text{CH}_3)_3\text{GeCl} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3 > \text{C}_2\text{H}_5\text{GeCl}_3 > \text{CH}_3\text{GeCl}_3 > \text{GeCl}_4$ , which is due to the difference in complexing ability of the central germanium atom with chloride or hydroxide ions and in the hydrophobicity of R. — Anal. Chem. **63**, 811–814 (1991). Inst. Chem. Res., Univ., Kyoto (J)

**Determination of lead(II) by argentimetry.** O.E.S. Godinho, J.J.R. Rohwedder, M.N. Eberlin, L.M. Aleixo and G. de Oliveira Neto.

Zur Bestimmung von Pb(II) wird ein Titrationsverfahren beschrieben, das auf der Reaktion zwischen Plumbit und Silberionen basiert: Man gibt NaOH-Lösung zur Probe, bis sich der Bleihydroxid-Niederschlag wieder aufgelöst hat. Dann bringt man die Lösung auf 0,025 M NaCl und titriert mit Silbernitrat. Die Endpunktsbestimmung erfolgt an einer Silberelektrode. Im Konzentrationsbereich 0,05 M Pb(II) ist der Fehler kleiner als 0,5%. — Talanta **38**, 213–215 (1991). Inst. Quim., Univ. Estadual, Campinas SP (BR) W. Czysz

**Effect of ascorbic acid on graphite furnace atomic absorption signals for lead.** S. Imai and Y. Hayashi.

Double-peak atomic absorption signals for lead were observed in the presence of 1% (m/v) (mass/volume) ascorbic acid when the nonpyrolytic coated graphite (NPG) tube was used. The signal with double peaks could be separated into two signals: The position of the first peak was in agreement with the position of the signal in the absence of ascorbic acid using the pyrolytic graphite (PG) tube, and the position of the second peak was in agreement with the position of the signal in the absence of ascorbic acid using the NPG tube. A less porous and smooth surface was found by using scanning electron microscopy on the NPG tube wall after pyrolyzing ascorbic acid. It was considered that pyrolyzing ascorbic acid produced PG-coated sites on the NPG tube that lead to the appearance of the first peak. — Anal. Chem. **63**, 772–775 (1991). Dept. Chem., Univ. Educ., Joetsu, Niigata (J)

**Lead-selective membrane electrode using methylene bis(diisobutyldithiocarbamate) neutral carrier.** S. Kamata and K. Onoyama.

Poly(vinyl chloride) membrane and membrane-coated carbon rod electrodes for lead(II) ion detection were developed by using the methylene and tetramethylene bis(diisobutyldithiocarbamate) neutral carriers and *o*-nitrophenyl octyl ether as a plasticizing solvent mediator. The membrane electrode based on methylene bis(diisobutyldithiocarbamate) exhibited good properties with a Nernstian slope of 28 mV/decade and linearity range of  $10^{-2}$  to  $10^{-6}$  M for the lead(II) ion. This membrane rejects alkali-metal ions by a factor of at least  $10^2$  and alkali-earth-metal ions by  $10^5$ , although the copper(II) ion is not rejected. — Anal. Chem. **63**, 1295–1298 (1991). Fac. Engin., Univ., Kagoshima (J)

**Rubidium sulfate-ammonium sulfate solid solution: a standard for use during the determination of nitrogen abundance and isotopic composition at the ppm level by static-vacuum mass spectrometry.** S.R. Boyd and C.T. Pillinger.

Ammonium sulfates N-1 ( $\delta^{15}\text{N} = +0.45\%$ ) and N-2 ( $\delta^{15}\text{N} = +20.35\%$ ), which are current N isotope reference materials, have been dissolved in rubidium sulfate to produce submilligram-sized reference materials containing ppm amounts of N, of known isotope composition. Three batches of material were prepared with target N concentrations

between 728 and 1660 ppm. Within a given batch, the variation in concentration was found to be  $\pm 4\%$  (or less) around that of the target, with the mean value for six analyses being within  $\pm 2.5\%$  of the target. The  $\delta^{15}\text{N}$  values were all within  $\pm 1.0\%$  of the expected, however within a given batch the intersample variation was  $\pm 0.5\%$  (or less), which is close to the limit of the analytical precision. Compared to existing reference materials containing trace quantities of N, these solid solutions have the advantages that the N is of known isotopic composition, the uncertainty in N concentration ( $< \pm 5\%$ ) is less by a factor of 2 and the amount of material required in order to obtain this level of uncertainty is less by more than 3 orders of magnitude. Such standards are well suited for use with static-vacuum mass spectrometers. — *Anal. Chem.* **63**, 1332–1335 (1991). Dept. Earth Sci., Open Univ., Milton Keynes (GB)

**Measurement of concentration profiles inside a nitrite ion selective electrode membrane.** X. Li and D.J. Harrison.

The behavior of bromo(pyridine)(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)cobaltate (CoTPP(py)Br) as  $\text{NO}_2^-$ -selective ion carrier is reported. In dioctyl adipate plasticized poly(vinylchloride) membranes the carrier induces  $\text{NO}_2^-$  sensitivity with a slope of  $-57$  mV/decade and selectivity coefficients for  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , and  $\text{HPO}_4^{2-}$  of  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $2.1 \times 10^{-4}$ , and  $6.1 \times 10^{-4}$ , respectively. These membranes respond to pH changes above pH 6 with a slope of  $-25$  to  $-34$  mV/pH unit. A spatial imaging photometer has been developed to image the concentration profile changes inside the membrane in the direction of ion transport with a spatial resolution of less than  $5 \mu\text{m}$ . — *Anal. Chem.* **63**, 2168–2174 (1991). Dept. Chem., Univ. Alberta, Edmonton, Alberta (CDN)

**Studies on the application of photochemical reactions in a flow injection system. Part 1. Determination of trace amounts of nitrite, based on its inhibitory effect on the photochemical reaction between iodine and ethylenediaminetetraacetic acid.** R.-M. Liu and D.-J. Liu.

An automated procedure for the photochemical determination of nitrite has been developed, involving use of a laboratory-built flow-through photochemical reactor and a laboratory-built flow-through amperometric detector in a flow injection system, based on the inhibitory effect of nitrite on the photochemical reaction between iodine and ethylenediaminetetraacetic acid. Optimum analytical conditions were established. Nitrite can be determined in the range from  $1 \times 10^{-7}$  to  $4 \times 10^{-6}$  mol/l, with a sampling frequency of  $60-80 \text{ h}^{-1}$  and a relative standard deviation of less than 1%. The method has been applied to the determination of nitrite in natural water samples, and recoveries of at least 91% have been attained. — *Analyst* **116**, 497–499 (1991). Dept. Chem., Teachers Coll., Liaocheng, Shandong (RC)

**Single- and double-resonance laser-induced ionization of phosphorus monoxide in an air-acetylene flame for the determination of phosphorus.** G.C. Turk.

Laser-induced ionization of phosphorus monoxide in an air-acetylene flame has been investigated as a technique for the determination of phosphorus in aspirated solutions. Two approaches to laser-induced ionization were used — resonantly enhanced multiphoton ionization (REMPI) using B-X transitions between 319 and 325 nm and double-resonance laser-enhanced ionization (LEI) using the  $\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$  transition together with  $\text{D}_2\Pi_r - \text{B}^2\Sigma^+$  or  $\text{D}^2\Pi_r - \text{B}^2\Sigma^+$  transitions between 556 and 565 nm. The best limits of detection for P are 200 ng/ml using REMPI and 30 ng/ml using double-resonance LEI. Selectivity for P in various metal matrices was studied, showing severe selectivity problems using the REMPI approach and significant improvements by LEI. — *Anal. Chem.* **63**, 1607–1611 (1991). Center Anal. Chem., Nat. Inst. Standards Technol., Gaithersburg, MD (USA)

**The speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by ion-exclusion chromatography, in solutions containing iron and sulphuric acid.** M.J. Hemmings and E.A. Jones.

Zur Trennung und anschließenden Bestimmung von As(V) und As(III) in Lösungen, die Eisen enthalten, trennt man dieses zunächst aus 0,05 M schwefelsaurer Lösung an einer Bio-Rad AG 50W X8 ( $\text{H}^+$ -Form, 50–100 mesh) ab. Das Effluat wird an einer mit 0,01 M Phosphorsäure

äquilibrierten HPICE-AS1 Ionenausschlußsäule in einem Dionex 2010 Ionenchromatographen aufgetrennt und As(V) und As(III) bei unterschiedlichen Retentionszeiten photometriert (195 nm). Beide Arsenspecies können ab der Bestimmungsgrenze von 3 mg/l aufwärts mit RSD von 1,3% für As(V) und 0,9% für As(III) im Konzentrationsniveau 10 mg/l bestimmt werden. Analysendauer 11 min. — *Talanta* **38**, 151–155 (1991). Anal. Sci. Div., Mintek, Randburg (ZA) W. Czysz

**Coated-wire ion-selective electrode for the determination of antimony(V).** C. Sánchez-Pedreño, J.A. Ortuño and J. Alvarez.

The construction, performance characteristics, and applications of a coated-wire antimony(V) ion-selective electrode, based on the ion pair between hexachloroantimonate(V) and the 1,2,4,6-tetraphenylpyridinium cation in a poly(vinylchloride) matrix, are described. The influence of membrane composition, hydrochloric acid concentration, and foreign ions was investigated. In the selected conditions, the electrode shows a near-Nernstian response over the antimony(V) concentration range  $5 \times 10^{-7} - 10^{-3}$  M, with good precision and excellent selectivity. Applications to the potentiometric titration of 0.03–3.0 mg of antimony(V) and to the direct potentiometric determination of antimony in sphalerites, bronzes, and iron oxide pigments are reported. — *Anal. Chem.* **63**, 764–766 (1991). Dept. Anal. Chem., Fac. Sci., Univ., Murcia (E)

**Spectrophotometric determination of bismuth after collection and elution of its thiourea complex on chitin.** S. Hoshi, N. Notoya, M. Uto and M. Matsubara.

Der Komplex Bi(III)-Thioharnstoff-Dodecylsulfat wird zur spektral-photometrischen Bestimmung von Bi(III) bei 470 nm eingesetzt. Zur Bestimmung werden die mit 5 mol/l  $\text{HNO}_3$  angesäuerten Probelösungen mit 2 mol Thioharnstofflösung und 0,1 mol/l Dodecylsulfatlösung versetzt. Nach geeigneter Verdünnung wird die Lösung über eine Chitinsäule gegeben, von der der Bi-Thioharnstoffkomplex mit 1 mol/l Thioharnstoff/Methanol eluiert wird. Pd(II) und Ru(III) stören bis zur gleichen Menge wie Bismuth nicht. Chlorid und Sulfat stören die Bestimmung. — *Anal. Sci.* **7**, 657–660 (1991). Dept. Environ. Engin., Inst. Technol., Kitami (J) R.H.S.

**Extraction of vanadium(V) with hydroxyamidine in the presence of adducts and its spectrophotometric determination with diphenylcarbazide.** M.K. Deb, K.S. Patel and R.K. Mishra.

Die Extraktion von Vanadium(V) mit N-Hydroxy-N,N'-diphenylbenzamidin in Gegenwart von 100 Addukt-bildenden Substanzen, wie beispielsweise anorganischen Säuren, Carbonsäure, Phenolen, Aldehyden und Amiden aus schwach sauren Lösungen in Chloroform wird untersucht. Die molaren Absorptionen der entstehenden Addukte liegen im Bereich von  $1,5-7,8 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei  $\epsilon_{\text{max}}$  575–635 nm. Das empfindlichste Addukt 4-Nitrophenol wird für eingehende Untersuchungen eingesetzt. Die Farbbildung kann durch Oxidation von Diphenylcarbazid zu Diphenylcarbazon in starker HCl um das dreifache verstärkt werden. Für das entstehende Diphenylcarbazon wird bezüglich Vanadium eine molare Absorption von  $2,45 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 540 nm erreicht. Das Verfahren ist einfach, schnell und reproduzierbar und kann zur Bestimmung von V(V) in Wasserproben mit einer Nachweisgrenze von 6  $\mu\text{g/l}$  eingesetzt werden. Fe(III) stört die Bestimmung, kann jedoch mit Natriumphosphat maskiert werden. Toleranzgrenzen für andere Ionen sind angegeben. — *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **43**, 209–217 (1991). Dept. Chem., Ravishaker Univ., Raipur (IND) R.H.S.

**An extractive spectrophotometric method for the determination of vanadium as V(II)-8-hydroxyquinoline complex into acetylacetone/chloroform.** R.S. Chauhan and L.R. Kakkar.

Methods for the estimation of V based on the formation of coloured complex between V(IV) or V(V) lack selectivity. V(II) is stabilised on complexation with 8-hydroxyquinoline to form a brownish red 1:2 complex ( $\lambda_{\text{max}}$  455 nm). Beer's law is valid between 5–100  $\mu\text{g}$  of V(II) per ml. Molar absorptivity, Sandell's sensitivity and specific absorptivity are  $585.8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $8.69 \times 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  and  $0.0015 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  respectively. Cations ( $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ ) that do not interfere are: hexavalent Cr, W, U, tetravalent Ce and Zr, trivalent Cr, Al, Bi and Sb, divalent Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Mg, Ba, Hg, Ca and Be (2.0 each), Ag(1.0),

tetravalent Se and Ti (0.5 each). Trivalent Rh and Ru and Re(VIII) (0.05 each), Fe(III) (0.25) and Pd(II) (0.05) have no effect in presence of EDTA.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (500),  $\text{SO}_4^{2-}$  (300),  $\text{F}^-$  and  $\text{NO}_3^-$  (200),  $\text{Cl}^-$  and  $\text{PO}_4^{2-}$  (150), tartrate (100), citrate and oxalate (50) do not interfere. The method is applied to the analysis of reverbratory flue dust and high speed steel. *Procedure.* To a solution of sodium metavanadate ( $10-100 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) is added 0.5% ethanolic solution of oxine followed by 10 ml of 1:4 acetylacetone/ $\text{CHCl}_3$  mixture, 0.5 ml of 2% zinc amalgam and the mixture shaken for 3 min. Extinction of brownish red organic layer is measured. Method is highly selective and sensitive. — Indian J. Chem. **30A**, 387–389 (1991). Dept. Chem., Univ. Kurukshetra, Kurukshetra (IND) H.B. Singh

**Determination of selenium by flow injection analysis based on the selenium(IV)-catalyzed reduction of 3-(4,5-dimethyl-2-thiazolyl)-2,5-diphenyl-2H tetrazolium bromide.** E. Aoyama, N. Kobayashi, M. Shibata, T. Nakagawa and H. Tanaka.

A novel flow injection method has been developed for the determination of selenium in biological samples. The method is based on a selective catalytic effect of Se(IV) on the reduction of 3-(4,5-dimethyl-2-thiazolyl)-2,5-diphenyl-2H tetrazolium bromide (MTF). The calibration line ranged over 1.3 pmol to 1.2 nmol of selenite with a detection limit of 0.63 pmol. Interference from the copper ion could be eliminated by an on-line adsorption of Cu on an ODS column as a Cu-bathocuproine disulfate chelate. The utility of the method was demonstrated by determining the selenium content in a standard sample. — Anal. Sci. **7**, 103–107 (1991). Fac. Pharm. Sci., Univ., Kyoto (J)

**Determination of microamounts of tellurium(IV) by ion-exchange thin-layer chromatography.** D.S. Gaibakayan, G.M. Mkrtchyan, D.I. Khaimui and M.U. Davtyan.

Optimale Bedingungen zur chromatographischen Bestimmung von Te(IV) neben Se(IV) und Au(III) durch Trennung an einer 0,20 mm-Schicht des stark sauren Sulfokationenaustauschers Fixion-50 in  $\text{H}^+$ -Form auf Kunststoffplatten,  $6,5 \times 13 \text{ mm}$  (Ungarn) wurden ausgearbeitet. Als bestes Fließmittel wird 0,75 M HCl gefunden, das Dosiervolumen betrug 0,25  $\mu\text{l}$ . Zur Sichtbarmachung wird die Platte mit 10%  $\text{SnCl}_2$  in 2 M HCl besprüht: Te(IV) erschien als ein schwarzer, Au(III) als dunkelvioletter und Se(IV) als hell-brauner elliptischer Fleck. Die Konzentration von Te(c),  $\mu\text{g}$ , wird anhand der Gleichung  $\log c = A + Bx$  berechnet, wo  $A = -0,6$ ,  $B = 0,013$  und  $x, y$  die Länge und Breite der Flecke in mm sind. Die Eichkurve war im Bereich 0,5–6,25  $\mu\text{g}$  Te linear. In einer weiteren Variante wurden die Flecke nach Entnahme durch die AA-Emissionsmethode analysiert. Die spektrale Methode zeigt eine bessere Genauigkeit und Reproduzierbarkeit. Die Nachweisgrenze beider Methoden lag bei 0,3  $\mu\text{g}$ . — Zavodsk. Lab. **57(2)**, 12–14 (1991) (Russisch). Univ., Jerevan (SU) E. Svatek

**Differential-pulse voltammetric determination of molybdenum in nitrate medium in the presence of 8-hydroxyquinoline.** Z. Navrátilová and M. Kopanica.

Die von den Verff. entwickelte Methode zur Bestimmung von Mo(VI) durch Differentialpuls-Voltammetrie (DPV) basiert auf katalytischen Strömen in Nitratmedium. Die Existenz von katalytischen Strömen in dem System Mo(VI)- $\text{NO}_3^-$  in Gegenwart von 8-Hydroxychinolin wurde durch verschiedene polarographische Techniken bestätigt. Der optimale Untergrundelektrolyt ist 20 ml 0,5 M  $\text{KNO}_3$ -0,005 M  $\text{HNO}_3$  unter Zugabe von  $1 \text{ ml } 1 \times 10^{-2} \text{ M}$  8-Hydroxychinolin. Unter diesen Bedingungen wird eine Nachweisgrenze von  $7 \times 10^{-10} \text{ M}$  Mo(VI) erreicht. Cr(VI), Cu(II), Cd(II) und Pb(II) stören, wenn sie in höheren Konzentrationen vorliegen als Mo(VI). W(VI) stört schon bei gleicher Konzentration. Die Methode wurde zur Mo-Bestimmung in Umweltproben, z.B. Getreide, das in der Nähe von Kohlenzechen in Nordböhmen wächst, eingesetzt. — Anal. Chim. Acta **244**, 193–196 (1991). Inst. Industr. Landscape Ecol. Ostrava, CS Acad. Sci., Ostrava 2 (CS) W. Czysz

**Identification of fluorine by molecular and atomic emission spectrography.** J.P. Ribet, G. Pitet and C. Triche.

A method for identifying fluorine in organic and inorganic compounds is described and aspects of identification by emission spectrography discussed. A sufficiently high power pulsed source to obtain the near

infrared spectrum of fluorine at atmospheric pressure. A lower voltage electric arc was used to study the molecular emission spectrum in the visible and ultraviolet range. Both techniques are very specific and may be used directly on the sample. The fluorine I lines at 731.2, 733.3 and 739.8 nm corresponding to the 3p-3s transitions were used for identification. The band heads of CaF at 529.1 and 529.8 nm are particularly interesting in molecular emission. Fluorine in pharmaceutical products can be rapidly identified with a detection limit of about 300 mg/kg. Chemical reagents are not required for mineralisation and extractions. The results are consistent with those obtained by other methods. — Analisis **19**, 184–188 (1991). Lab. Pierre Fabre Méd., Rech. Chim., 81106 Castres Cedex (F)

**Sequential atomic absorption spectrometric determination of chloride and iodide in a flow system using an on-line preconcentration technique.** F.T. Esmadi, M.A. Kharoaf and A.S. Attiyat.

A flow injection method is described for the sequential determination of chloride and iodide in a mixture of the two. The chloride-iodide mixture is precipitated from solution by silver nitrate and the precipitated silver chloride is dissolved by ammonia solution to determine chloride after which the precipitated silver iodide is dissolved by potassium cyanide solution to determine iodide. The method allows the analysis of about 15 samples  $\text{h}^{-1}$  and mixtures with different chloride:iodide ratios can be analysed at the  $\mu\text{mol/l}$  level. — Analyst **116**, 353–356 (1991). Dept. Chem., Yarmouk Univ., Irbid (JOR)

**Coupled diffusion/adsorption model for response of precipitate-based iodide-selective electrodes to primary-ion activity steps.** T.R. Berube, R.P. Buck, E. Lindner, K. Tóth and E. Pungor.

Switched wall-jet streams of iodide solutions impinging on AgI-based ion-selective electrodes (ISEs) give potential responses after the first 20 ms. The responses to iodide activity steps of constant ratio  $a(\text{final})/a(\text{initial})$  are highly dependent on the starting activity. This is contrary to most present theories of ISE response, particularly those describing reversible surface ion exchange controlled by diffusion to a surface or first-order reaction kinetics. Experimentally, diffusion is involved over all concentration ranges but is coupled with some surface adsorption isotherm. At low activities, steps up or down are slower than diffusion because of the need to form or remove some of the adsorbed layer. At high activities, step responses approach pure diffusion control, since adsorption is nearly saturated. Dependence on the starting activity requires a nonlinear adsorption isotherm, which is consistent with adsorption data showing logarithmic dependence of surface ion concentration on bathing activity. — Anal. Chem. **63**, 946–953 (1991). Dept. Chem., Univ. North Carolina, Chapel Hill, NC (USA)

**Determination of  $\text{IO}_3^-$  by flow injection analysis of 5-Br-PADAP and  $\text{SCN}^-$ .** X. Chen, X. Zhao, Z. Kou and Z. Hu.

Iodat bildet in schwefelsaurer Lösung (1,2 mol/l) in Gegenwart von Rhodanid ( $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ) mit 2-(5-Brom-2-pyridylazo)-5-diethylamino-o-phenol (PADAP) ( $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) ein rotviolett Ionenassoziat, welches zur FIA-spektralphotometrischen Bestimmung von Iodat bei 550 nm eingesetzt werden kann. Der Einfluß der Reaktionsparameter sowie verschiedener Ionen auf die Bestimmung wird untersucht. Im Bereich von  $2,00 \times 10^{-6}$  bis  $2,00 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  wird eine lineare Eichkurve erhalten. Die Nachweisgrenze wird mit  $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$  angegeben. 84 Proben können mit diesem FIA-Verfahren pro Stunde analysiert werden. — Mikrochim. Acta **1991 I**, 279–283. Dept. Chem., Univ., Lanzhou (RC) R.H.S.

**Determination of manganese(II) by a photoactivated, catalytic method.** J. Mattusch, G. Werner and H. Mueller.

A method is described for the determination of Mn(II) based on the photoactivated oxidation of sulphite using the specific photosensitizer Rose Bengal. The reactivity of Mn(II) is approximately ten times higher for the photosensitized, acetylacetone-activated reaction than for the system that is only chemically activated. The determination of Mn(II) is not interfered with by a large excess of Co(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III), Cd(II) or Fe(III). The detection limit of the proposed method is 0.3 ppb with a relative standard deviation of about 5.5%. A proposal for a possible reaction mechanism is made on the basis of spectrophotometric



measurements. The catalytic method described was used for the determination of Mn(II) in drinking water. — *Analyst* **116**, 53–57 (1991). Dept. Chem., Karl-Marx-Univ. Leipzig, Leipzig (D)

**Kinetic determination of manganese.** S.P. Mushtakova, A.P. Gumenyuk and S.S. Khmelev.

Die durch Mn(II) katalysierte Oxidation von N-Methyldiphenylamin-4-sulfonsäure mit  $\text{KIO}_4$  in schwachsaurem Medium in Gegenwart von o-Phenanthrolin wurde als Indikatorreaktion zur selektiven und empfindlichen Mikrobestimmung von Mn(II) (Nachweisgrenze  $2 \times 10^{-5}$   $\mu\text{g Mn(II)/ml}$ ) verwendet. Außer der erwähnten Vorteile ist das Verfahren auch dadurch vorteilhaft, daß die Reaktionskomponenten nicht thermostatiert werden müssen. Die Auswertung erfolgt aufgrund der Absorbanz in dem bestimmten Zeitintervall spektralphotometrisch ( $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ ). Die beschriebene Mn(II)-Bestimmung wird durch  $1 \times 10^4$ – $1 \times 10^5$ -fachen Überschuß von Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Bi(III), Sb(III), Fe(III), Al(III), Cr(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Os(IV), Ag(I) und Au(III) nicht gestört. Das Verfahren kann zur Mn-Bestimmung in Legierungen auf der Basis von Kupfer sowie in metallischen Al, Zn und Ni und in Al-Salzen eingesetzt werden. Die Aufstellung der Eichkurve sowie ausführliche Arbeitsweise der Mn-Bestimmung in Cu/Ni-Messing sind beigefügt. — *Zh. Anal. Khim.* **46**, 561–565 (1991) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Chernyshevskii Univ., Saratov (SU) F. Jancik

**Investigations on adsorption potentiometry. — Part I. Derivative adsorption chronopotentiometry of the iron(III)-2-(5'-bromo-2'-pyridylazo)-5-diethylaminophenol system.** W. Jin and J. Wang.

Verf. entwickeln eine elektroanalytische Methode auf der Grundlage von derivativer Chronopotentiometrie des Eisenkomplexes mit 2-(5'-Brom-2'-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP), der adsorptiv an der Oberfläche einer hängenden Quecksilbertropfen-Elektrode (HMDE) akkumuliert wird. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von Spuren Eisen in Lebensmitteln. Die Abhängigkeit der Peakhöhe von der  $dt/dE$ - vs.  $E$ -Kurve von der Vorkonzentrationszeit, dem Vorkonzentrationspotential und der Elektrodenfläche werden diskutiert. Optimale Bedingungen beinhalten 0,005 M  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ ,  $2 \times 10^{-7}$  M 5-Br-PADAP und ein Vorkonzentrationspotential von  $-0,40 \text{ V}$  (vs. GKE). Unter diesen Bedingungen liegen die Nachweisgrenze bei  $2 \times 10^{-9}$  M, der Linearitätsbereich bei  $6,7 \times 10^{-9}$  und  $1,7 \times 10^{-7}$  M. Die rel. Standardabweichung der Methode beträgt 1,5% für  $6,7 \times 10^{-8}$  M Fe(III). Die Methode wurde bei mikrowellenerhitzten Speisen angewendet. — *Anal. Chim. Acta* **245**, 77–81 (1991). Dept. Chem., Shandong Univ., Jinan, Shandong (RC) W. Czysz

**Determination of iron, titanium, osmium, and aluminum with tiron by reverse-phase high performance liquid chromatography/electrochemistry.** E. Wang and A. Liu.

The possibilities for separation and determination of iron-, osmium-, titanium-, and aluminum-tiron chelates by high performance liquid chromatography/electrochemical detection were investigated systematically. Using methanol/water containing phosphate buffer and tetrabutylammonium hydroxide (TBA-OH) as the mobile phase at a flow-rate of 0.8 ml/min, iron and osmium, iron and titanium, titanium and aluminum, and iron and aluminum separated completely and were detected electrochemically at  $+1.2 \text{ V}$  (vs. SCE). By changing the pH in the mobile phase, we can selectively detect iron, titanium, and osmium in a large amount of aluminum. Large amounts of foreign ions did not interfere with the separation and detection of the four metal ion chelates described. — *Microchem. J.* **43**, 191–187 (1991). Lab. Electroanal. Chem., Changchun Inst. Appl. Chem., Chinese Acad. Sci., Changchun, Jilin (RC)

**Spectrophotometric studies on complexation reactions of some water-soluble 5-nitro-2-pyridylhydrazones with cobalt. Spectrophotometric and derivative spectrophotometric determination of traces cobalt with 2-benzimidazolyl-3-sulphophenylmethazone 5-nitro-2-pyridylhydrazone.** H. Ishii, T. Odashima and Y. Kawamonzon.

Die Komplexierung von vier wasserlöslichen Hydrazonen mit Co(II) wurde spektralphotometrisch untersucht. Die besten Ergebnisse erzielte man mit 2-Benzimidazolyl-3-sulphophenylmethazon-5-nitro-2-pyridylhydrazone (BISNPH), das mit Co(II) einen 1:2 (Metall-Ligand)-Komplex bildet. Die Komplexbildung ist im pH-Bereich 2,7–9,4 quantitativ; der Komplex oxidiert schnell zum korrespondierenden Co(III)-Komplex,

der beim Absorptionsmaximum 517 nm gemessen wird. Das Beersche Gesetz gilt im Bereich 0,02–1,0  $\mu\text{g/ml}$  ( $\epsilon = 6,65 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Das Verfahren kann zur Cobaltbestimmung in Eisen und Stahl eingesetzt werden. Durch Anwendung der 2. Ableitung läßt sich die Empfindlichkeit um den Faktor 11 steigern. — *Anal. Chim. Acta* **244**, 223–229 (1991). Chem. Res. Inst. Non-Aqueous Solutions, Tohoku Univ., Aobaku, Sendai (J) W. Czysz

**Differential pulse voltammetric determination of cobalt with a perfluorinated sulfonated polymer-2,2-bipyridyl modified carbon paste electrode.** Z. Gao, G. Wang, P. Li and Z. Zhao.

A highly selective method for the determination of cobalt with a chemically modified carbon paste electrode is proposed. It is based on the chemical reactivity of an immobilized modifier, 2,2-bipyridyl, toward cobalt(II) ion to yield the corresponding cation complex  $(\text{Bpy})_3\text{Co}^{2+}$ , which is taken up by another modifier, perfluorinated sulfonated polymer (Nafion). Differential pulse voltammetry is employed, and the oxidation of the complex, at  $+0.1 \text{ V}$  vs SCE, is observed. For a 5-min preconcentration period, a linear calibration curve is obtained for cobalt concentrations ranging from  $7 \times 10^{-7}$  to  $1 \times 10^{-5}$  mol/l, and the detection limit is  $3 \times 10^{-7}$  mol/l. A lower detection limit can be obtained for longer preconcentration times. For eight preconcentration/determination/renewal cycles, the differential pulse voltammetric response could be reproduced with 4.3% relative standard deviation. Rapid and convenient acid renewal allows the use of an individual modified electrode surface in multiple analytical quantitations. Many coexisting metal ions have little or no effect on the determination of cobalt. The procedure was applied to the determination of cobalt for four standard reference materials with relative standard deviation of 4.0–5.2%. — *Anal. Chem.* **63**, 953–957 (1991). Dept. Chem., Wuhan Univ., Hubei (RC)

**Peak resolution in the determination of cobalt and nickel by differential pulse and alternating current adsorption voltammetry.** C. Locatelli, F. Fagioli and T. Garai.

The simultaneous determination of cobalt(II) and nickel(II) by differential pulse adsorption voltammetry and fundamental and second harmonic alternating current adsorption voltammetry was compared in the case of very high element concentration ratios. The measurements were carried out in 0.5 M ammonia buffer- $1 \times 10^{-4}$  M dimethylglyoxime (DMG) as the supporting electrolyte, employing a semistationary mercury electrode with a drop time of 180–240 s (the long lasting sessile drop mercury electrode) as the working electrode. The accuracy of the analytical procedure was checked by the analysis of the standard reference materials: stainless steel (AISI 321) SRM 121-d and highly alloyed steel (Eurostandard 281-1). The precision, expressed as the relative standard deviation, and the detection limits were also reported for each voltammetric technique. The selectivity of the above-mentioned three techniques was found to increase in the following order: second harmonic alternating current adsorption voltammetry > differential pulse adsorption voltammetry > fundamental harmonic alternating current adsorption voltammetry. — *Anal. Chem.* **63**, 1409–1413 (1991). Dept. Chem., Univ. Ferrara (I)

**Titrimetric determination of Ni(II) and Co(II) with EDTA using 1-(4'-sulphophenyl)-3-methyl-4-azo(2''-carboxy-5''-sulphonic acid)-5-pyrazolone (SMACSP) as indicator.** J.G. Desai, K.K. Desai and K.R. Desai.

Ni(II) and Co(II) are determined at pH 10 ( $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$  buffer) by titrating with EDTA using SMACSP as indicator. At the end point, the colour changes to yellow from reddish brown or reddish orange in case of Co(II) and Ni(II) respectively. Divalent Cu and Mn, and trivalent Al, Cr and Fe interfere while divalent Be, Ca, Hg, Mg, Pb, Sn and Zn do not. 5.87 to 29.35 mg of Ni(II) or Co(II) contained in 75–80 ml of solution is determined with an error of  $\pm 0.5\%$ . — *J. Inst. Chemists (India)* **63**, 32 (1991). Chem. Dept., South Gujarat Univ., Surat (IND) H.B. Singh

**Liquid-liquid extraction and spectrophotometric determination of nickel(II) with pyridine-2-acetaldehyde salicyloyl hydrazone.** S.H. Sinha and A.D. Sawant.

Pyridine-2-acetaldehyde salicyloyl hydrazone (PASH) (1% solution in  $\text{CHCl}_3\text{-DMF}$ ) reacts with aqueous solutions of Ni(II) to form a yellow coloured  $\text{CHCl}_3$ -extractable 1:2 complex ( $\lambda_{\text{max}} 395 \text{ nm}$ ) in the pH range

4.0–7.0. 99.95% Ni(II) is extracted after shaking for 2 min. The complex is stable for 48 h and obeys Beer's law between 0–5.5 ppm. Molar absorptivity and Sandell's sensitivity are  $8.5133 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  and  $6.8 \text{ ng cm}^{-2}$ . Tl(I), divalent Ca, Hg, Pb, Pd, Zn; Bi(III); tetravalent Ce, Pt; W(VI);  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , tartrate, thiourea and urea do not interfere even when present  $\geq 50$  fold excess, whereas divalent Cd, Mn, Ti, Sn; trivalent As, Cr, Fe; tetravalent Te, Th and hexavalent Mo and U are tolerated 15 times. Fe(II) can be masked by  $200 \mu\text{g ml}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  and Cu(II) by  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , EDTA must be removed, if present, by heating with  $\text{HNO}_3$ . The analysis of a large number of commercial samples is reported. — Indian J. Chem. **30A**, 641–642 (1991). Dept. Chem., Inst. Sci., Madam Cama Road, Bombay (IND) H.B. Singh

**Liquid-liquid extraction and spectrophotometric determination of palladium(II) with isonitrosomalondianilide.** R.A. Chaudhri and A.D. Sawant.

Pd(II) forms a 1:2 yellow coloured complex with isonitrosomalondianilide (HIMDA) in acidic medium at pH 2.0–4.25,  $\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ nm}$ . The complex is selectively extracted into  $\text{CHCl}_3$  and its extinction measured against a reagent blank. Beer's law is valid from 2.0–35.0 ppm. Molar absorptivity and Sandell's sensitivity of the complex are  $21280 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  and  $5.0 \text{ ng cm}^{-2}$ . 100 fold excess each of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , citrate, oxalate, tartrate, thiourea; hexavalent Mo, U, W; Fe(III); divalent Ca, Cd, Fe, Hg, Mg, Sr, Zn; monovalent Li and Tl; 65 fold each of  $\text{I}^-$ , EDTA; Cr(III); divalent Ba, Be, Co, Ni; 33 fold of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , Mn(II) and 15fold excess of tetravalent Hf, Se and Te do not interfere. 35 times Cu(II) and 15 times Pb(II) is tolerated in presence of EDTA and  $\text{NO}_3^-$  respectively. 8 times Pt(IV), trivalent Ru, Rh, Au and Pt(II) do not interfere in presence of ascorbic acid and 5 fold excess of Ag(I) is tolerated in presence of  $\text{Cl}^-$ . Pd content of a number of ores and catalysts is accurately determined. the method is virtually selective. — Indian J. Chem. **30A**, 643–645 (1991). Inorg. Nucl. Div., Chem. Dept., Inst. Sci., Bombay (IND)

H.B. Singh

**Gravimetric determination of ruthenium with sodium tetrahydridoborate.** A.A. Volkov and V.S. Khain.

$\text{NaBH}_4$  in zweifachem Überschuß reduziert in alkalischem Medium (pH 9–12) Ru(VIII, VI) zu  $\text{RuO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , das nach der Entwässerung durch Ausglühen bei 400–450°C in Form von  $\text{RuO}_2$  gravimetrisch bestimmt wird. Auf diese Weise kann Ru in Gegenwart von 100fachem Überschuß von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{NO}_3^-$  bestimmt werden. Wägeform ist  $\text{RuO}_2$ . Der Umrechnungsfaktor für Ru entspricht 0,7595. Bei der Bestimmung von 60–250 mg Ru entspricht der s-Wert höchstens 0,026. — Zh. Anal. Khim. **46**, 144–148 (1991) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Indust. Inst., Ukhta (SU) F. Jancik

**Separation of palladium from several other metals ions, and its determination in mixtures, by electrochromatography on cerium(IV) tungstate papers.** A.K. Misra.

Ce(IV)-Wolframat imprägnierte Papiere werden zur Untersuchung des elektrochromatographischen Verhaltens von 32 Metallionen eingesetzt. Wäßrige HCl-Systeme und Gemische von Mineralsäuren und schwachen organischen Säuren mit ihren entsprechenden Ammoniumsalzen werden als Untergrundelektrolyte eingesetzt. Der Einfluß der Änderung des pH-Wertes auf die elektrophoretische Beweglichkeit wird untersucht. Außerdem werden die erhaltenen Ergebnisse mit solchen verglichen, die auf Cerantimonat- und Zirkonwolframatpapieren erhalten wurden. Eine große Anzahl binärer und ternärer Gemische von Metallionen kann mit diesen Systemen getrennt werden. Besonders erwähnt werden soll die quantitative Trennung von  $\text{Pd}^{2+}$  ( $5 \mu\text{g} - 25 \mu\text{g}$ ) in 0,1 mol/l HCl und in 0,1 mol/l HCl + 0,1 mol/l Ammoniumchlorid in nur 3 h bei Anwendung einer Spannung von 150 V aus binären, ternären und Mehrkomponentengemischen von Kationen auf den Cerwolframatpapieren. — J. Planar Chromatogr. **4**, 58–62 (1991). Dept. Chem., Coll. Bareilly (U.P.) (IND) R.H.S.

**High-performance liquid chromatography of substituted trinuclear osmium carbonyl cluster,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12-n}[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_n$  ( $n=0,1,2$ ).** H.G. Ang, W.L. Kwik and W.K. Leong.

Eine systematische Untersuchung zur Ermittlung des Retentionsmechanismus und zur Identifizierung wichtiger Parameter für eine zufriedenstellende Trennung substituierter Osmium-Carbonyl-Cluster wird durchgeführt. Das Verfahren zur Trennung einiger substituierter Phosphincluster in Normal-phase und Reversed-phase Arbeitsweise wird mit dem verglichen, welches für Acetonitrilkomplexe von Osmium früher durchgeführt wurde. Die Trennungen werden in Normal-phase Arbeitsweise auf einer HP-100 Säule oder in Reversed-Phase Arbeitsweise auf einer LiChrospher 100 CH-18-Säule mit Dichlormethan/n-Hexan (5:95) bzw. Acetonitril/Methanol (55:45) durchgeführt. Eine gute Grundlinien-Trennung von  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Os}(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})$  und  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2$  wird auf der RP-18-Säule erhalten. Der Nachweis wird im UV bei 254 nm durchgeführt. Wechselwirkungen zwischen dem Säulenmaterial und den Os-Clustern werden diskutiert. — J. Chromatogr. **537**, 475–481 (1991). Dept. Chem., Nat. Univ., Singapore (SGP) R.H.S.

**Luminescence determination of iridium with 2,2'-dipyridyl.** S.V. Kachin, V.N. Losev and V.K. Runov.

Aufgrund der mathematischen Experimentplanung wurden die optimalen Bedingungen der Lumineszenzbestimmung von Ir(III) mit 2,2'-Dipyridyl (DP) festgestellt; dabei untersuchte man die  $\text{NH}_2\text{OH}$ - (Reduktionsmittel) und DP-Konzentration, den pH-Wert und die Zeit der Komplexbildung von Ir(III) mit DP. Die optimalen Bedingungen der Lumineszenzbestimmung von Ir(III) mit DP ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{em}} = 462$  bzw.  $493 \text{ nm}$ ):  $c_{\text{DP}} \leq 2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ;  $c_{\text{NH}_2\text{OH}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ; pH-Wert 5,2; die Zeit der Komplexbildung  $\geq 220 \text{ min}$  (kochendes Wasserbad). Die Nachweisgrenze liegt bei  $1 \times 10^{-3} \mu\text{g Ir/ml}$ . Die Bestimmung von  $1 \mu\text{g Ir(III)}$  (ausführliche Arbeitsweise s. Original) wird nicht gestört durch Ru(IV) (6), Rh(III) (1000), Pd(II), Pt(IV) und Au(III) (100), Os(IV) (35), Fe(III) (350), Co(II) und Te(IV) (600), Ni(II) (2500), Se(IV) (300), Sn(II) (200), Sb(III) (700), Pb(II) (800) und Bi(III) (400) (in Klammern ist der Überschuß des störenden Metallions angeführt). Das Verfahren eignet sich zur Ir-Bestimmung in Pt-Konzentraten. — Zh. Anal. Khim. **46**, 306–312 (1991) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Lomonosov Univ., Moskau (SU) F. Jancik

**Studies on the co-colour reaction of platinum(IV) and palladium(II) with 4,4'-bis(dimethylamino)thiobenzophenone.** Z.-L. Liu, W.-B. Chang, J. Hong and Y.-X. Ci.

The sensitive co-colour reaction of Pt(IV) and Pd(II) with 4,4'-bis(dimethylamino)thiobenzophenone (TMK) in the presence of ascorbic acid and Triton X-100 was investigated. The effect of pH on the absorbance of the complex was studied using an acetic acid-sodium acetate buffer, the optimum pH range being between 2.8 and 4.5, in the presence of ascorbic acid and Triton X-100. The orange-red complex exhibits an absorption maximum at 530 nm with a molar absorptivity of  $1.96 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  for Pd(II) (in the presence of  $10 \mu\text{g}$  of Pt(IV)) and  $2.98 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  for Pt(IV) (in the presence of  $10 \mu\text{g}$  of Pd(II)). The Pt: Pd:TMK ratio in the complex was found to be 1:2:12. Beer's law is obeyed over the concentration range 0–0.8 ppm of Pd(II) and 0–0.48 ppm of Pt(IV) in the presence of  $10 \mu\text{g}$  of Pt(IV) and  $10 \mu\text{g}$  of Pd(II), respectively. The optimum conditions for the co-colour reaction of Pt(IV) and Pd(II) with TMK and the interferences of foreign ions are reported. The proposed method has been used successfully for the spectrophotometric determination of platinum and palladium in synthetic samples. — Analyst **116**, 213–215 (1991). Dept. Chem., Peking Univ., Beijing (RC)

\*\*\*\*\*

## 2 PARTICULAR PRODUCTS AND FIELDS OF APPLICATION

### 2.1 Inorganic industrial products

**Local and surface analysis within an analytical electron microscope.** P. Trebbia and D. Ugarte.

Analytical transmission electron microscopes have the ability to display at very high spatial resolution both the structural information of

solid specimens prepared as thin films and the spectroscopic information related either to electronic properties or to the elemental composition. An example of study, by electron energy loss spectroscopy, of small spherical silicon particles is given as an illustration of the performances of the technique. — *Mikrochim. Acta* **1991**, **II**, 405–413. Lab. Phys. Solides, F-91405 Orsay Cedex (F)

**Scanning tunneling microscopy on clean and adsorbate covered metal surfaces.** R.J. Behm.

The use of scanning tunneling microscopy (STM) for atomic scale characterization of clean and adsorbate covered (single-crystalline) metal surfaces is discussed. Topographic images reveal details on their periodic structure and on the atomic arrangement in the surface layer, and in particular on surface defects. The observation and characterization of individual adsorbate species gives access to the local electronic structure of the adsorption complex and to details of the chemical bond between substrate and adsorbate. — *Mikrochim. Acta* **1991**, **II**, 427–433. Inst. Kristallogr. Mineral., Univ. München, W-8000 München (D)

**Effectiveness of CsX<sup>+</sup> secondary ions in SIMS analysis of multilayer interface.** Y. Hayashi and K. Matsumoto.

Analysis of oxide/metal interface using SIMS has been investigated. In general, SIMS enables us to detect trace amounts of elements, but the change of the secondary ion yield at the interfaces results in ghost peaks during the depth profile analysis. This phenomenon makes it difficult to get accurate information on interdiffusion at the multilayer interface. In this study, use of Cs<sup>+</sup> primary beam with detection of CsX<sup>+</sup> cluster ions has been found to successfully eliminate those ghost peaks, since CsX<sup>+</sup> cluster ions are free from matrix effects. The developed technique was used to analyze Si/ZnO and TiN/glass interfaces. Mechanisms with respect to bonding properties and stability of the coating films are discussed on the basis of this analysis. — *Bunseki Kagaku* **40**, 159–162 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). Res. Center, Asahi Glass Co., Yokohama-shi, Kanagawa (J)

**Sampling metals and metal compounds in the vapour phase.** M. Demange, B. Hervé-Bazin and B. Carton.

Atmospheres close to molten sources of Pb and Zn in industrial premises are sampled on a filter and analysed in accordance with French Standards NF X 43-256 and NF X 43-2257. Tests with back up bubblers containing 10% HNO<sub>3</sub> showed that in some cases the filter retained only 13.6% of the lead trapped by a filter followed by 2 bubblers. Conversely a single bubbler is an inefficient sampling technique and the authors leave open the question as to whether the combination filter + bubbler trap all the metal. It is concluded that the metals from molten sources are present as very finely divided aerosols. — *Analisis* **19**, 73–78 (1991). Inst. Nat. Recherche, Sécurité, 54501 Vandoeuvre (F) J.S. Dunnett

**Spectrophotometric determination of trace amounts of phosphorus in high purity iron with molybdate-Malachite Green and molybdate-Brilliant Green after separation by beryllium hydroxide coprecipitation.** M. Ishikuro, M. Hosoya and K. Takada.

Trace amounts of phosphorus in high purity iron were determined by using molybdate-Malachite Green (MoP-MG) and molybdate-Brilliant Green (MoP-BG) spectrophotometric methods, following separation by beryllium hydroxide coprecipitation. The recovery of trace amounts of phosphorus by beryllium hydroxide coprecipitation was 98.7%. The spectra were measured using hydrochloric acid solution. These ion-association complexes could be dispersed by addition of polyvinyl alcohol. Arsenic was removed from the sample solution as arsenic(III) bromide. The absorbance at 605 nm (MoP-MG) and 635 nm (MoP-BG) were measured. The molar absorptivities of MoP-MG and MoP-BG were  $1.2 \times 10^5$  and  $8.2 \times 10^4$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, respectively. The relative standard deviation for the determination of phosphorus (0.32 µg/g) in high purity iron was 6.5% with 6 replicates. — *Bunseki Kagaku* **40**, 71–75 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). Inst. Materials Res., Tohoku Univ., Sendai-shi, Miyagi (J)

**Determination of arsenic in high purity iron by hydride generation/reduced molybdoarsenate spectrophotometry after separation by beryllium hydroxide coprecipitation.** M. Hosoya and M. Ishikuro.

Arsenic was separated by coprecipitation with beryllium hydroxide as a BeNH<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub> from iron. Arsenic in the precipitate was digested using hydrochloric acid and reduced to AsH<sub>3</sub> with dropwise addition of 5 ml of 25 g/l NaBH<sub>4</sub> solution. This reduction technique was simple and rapid (10–12 min) as compared with reduction with metallic zinc. AsH<sub>3</sub> was absorbed into KMnO<sub>4</sub> solution containing ammonium molybdate and small amounts of polyvinyl alcohol and then determined by reduced molybdoarsenate spectrophotometry. The molar absorptivity for the reduced molybdoarsenate spectrometry ( $\epsilon = 27000$ ) is larger than the Ag-DDTC method ( $\epsilon = 15000$ ). The relative standard deviation of this method was approximately 13% for the determination ( $n = 9$ ,  $\bar{x} = 0.96$  µg/g) of 1.0 µg/g As in a synthetic sample and the detection limit was 0.3 µg/g as for a 1.0 g of sample. — *Bunseki Kagaku* **40**, 263–269 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). Inst. Mater. Res., Tohoku Univ., Sendai-shi, Miyagi (J)

**Determination of arsenic in iron, copper and nickel by metal furnace AAS after coprecipitation with manganese dioxide.** N. Kurata, Y. Harada and G. Furuno.

Metal furnace AAS has been used to determine arsenic (As) in iron, copper and nickel. The proposed analytical procedure is as follows: sample (0.1–2.0 g) was dissolved in 20–30 ml of HNO<sub>3</sub> (1+1). The pH except for the case of Fe samples was adjusted to pH 1.0–2.0 with aqueous ammonia. Arsenic (As) was coprecipitated with manganese dioxide by adding KMnO<sub>4</sub> and Mn<sup>2+</sup>. If more than 50 µg of Sn was contained in Cu or Ni, 0.2 g of Fe had to be added in order to coprecipitate As from HNO<sub>3</sub> solution, because Sn(OH)<sub>4</sub> was formed in the solution (pH 1.0–2.0) and it interfered with dissolving the precipitate. The precipitate was dissolved in a mixture of HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to which 5 mg of Ca was added and the solution diluted to 50 ml with water. Twenty microliters of this solution was injected into a tungsten boat, and dried at 180°C, for 30 s, ashed at 1500°C for 20 s by ramp mode, and then atomized at 2300°C for 2 s. The absorbance of As was interfered with the matrices of sample solutions, but addition of 100 µg/ml alkaline earth metals (Ca, Mg and Ba) proved to eliminate these interferences. The same calibration curve prepared with standard solutions could be used for any samples. Fairly accurate results were obtained by this method for NIST, BAS and BAM standards. — *Bunseki Kagaku* **40**, 33–37 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). Fukuoka Ind. Technol. Center, Kitakyushu-shi, Fukuoka (J)

**Determination of trace amount of sulfur in high-purity iron by coulometric titration after high-frequency combustion.** H. Yoshikawa, H. Iwata, S. Ariga and T. Takahashi.

Trace amount of sulfur (less than 10 ppm) in high-purity iron was determined by coulometric titration after high-frequency combustion. In order to obtain a reliable analytical value, analytical conditions, such as oxygen flow rate, amount of accelerator and sample, were examined. Recovery of sulfur as sulfur dioxide from steel was almost quantitative for less than 15 ppm sulfur content, but it was 88.7% in the range of 50–200 ppm sulfur content. The obtained analytical values were in good agreement with reference values. The detection limit of the present method was 0.23 µg. The precision of the present method was equivalent to that of the Methylene Blue absorption method after nitrobenzene extraction. — *Bunseki Kagaku* **40**, T1–T4 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). Anal. Res. Dept., Adv. Technol. Res. Center, NKK, Kawasaki-shi, Kanagawa (J)

**Steel and related materials — Review.** T.R. Dulski.

Literatur, die in den letzten zwei Jahren zum Thema Analyse von Stahl und verwandten Materialien erschienen ist, wird in einem Übersichtsartikel zusammenfassend dargestellt. Verf. gliedert seinen Artikel nach Elementen, Matrices und Verfahren. Analog sind auch die Literaturstellen zu jedem Abschnitt angegeben. — *Anal. Chem.* **63**, 65R–86R (1991). Carpenter Technol. Corp., R&D Center, Reading, PE (USA) R.H.S.

**Determination of vanadium in alloyed steels by glow discharge emission spectrometry with a dual-cathode lamp.** K. Wagatsuma and K. Hirokawa.

A dual-cathode glow discharge lamp was successfully applied to the determination of vanadium in commercial tool steels. A unique feature

of our lamp is its capability to eliminate undesired argon emission signals. In the case of the vanadium determination, an analytical line, V I 437.92 nm overlaps with the Ar II 437.97 nm line. However, an interference-free detection of this line can be performed using the lamp, leading to accurate analyses of 0.1–2.5% vanadium in steel samples. — *Anal. Sci.* 7, 289–293 (1991). Inst. Materials Res., Tohoku Univ., Sendai (J)

**Derivative spectroscopy of magnetic alloys.** P.K. Spitsyn and I.A. Dvorkin.

Optimale Bedingungen zur Bestimmung von Nd, Dy und Tb in magnetischen Legierungen der Zusammensetzung %: 30–40 Nd, 2–5 Dy, 1–4 B, 51–67 Fe oder 30–40 Nd, 2–5 Tb, 1–4 B, 51–67 Fe oder 30–35 Nd, 2–5 Tb, 2–5 Dy, 2–5 Co, 50–65 Fe wurden mit Hilfe der Absorptionsspektren der zweiten Ableitung ausgearbeitet. Bedingungen: anal. Peaks bei (nm): 519 Nd, 364 Dy und 226 Tb, Lösungsmittel 1 M HClO<sub>4</sub>. Die Bestimmung von (mg/l) 250 Nd wurde durch 5000 Fe und die von 20 Tb und 100 Dy wurde durch 1000 Nd und Fe nicht gestört. Zur Bestimmung wurden die Spektren der 2. Ableitung der Lösung von 1 g der Probe in 100 ml 1 M HClO<sub>4</sub> in Bereichen 200–300 nm, bei Tb, 300–400 nm, Dy und 500–600 nm, Nd registriert. Die Ergebnisse wurden anhand von Eichkurven mit reinen Lösungen der zu bestimmenden Elemente ermittelt. Die  $s_p$ -Werte der Analyse einer Legierung mit 35% Nd, 2% Dy und Tb betragen 0,016, 0,091 und 0,030. — *Zavodsk. Lab.* 57(2), 71–73 (1991) (Russisch). Versuchsbetrieb „Giredmet“, Pyschminsk (SU) E. Svatek

**Spectrofluorimetric flow-through sensor for the determination of beryllium in alloys.** M. del la Torre, F. Fernández-Gómez, F. Lázaro, M.D. Luque de Castro and M. Valcárcel.

Ein spektralfluorimetrischer Sensor zur Bestimmung von Beryllium wird beschrieben, der auf der Verwendung von Morin, immobilisiert auf einem Ionenaustauscherharz wie Dowex 1 X4-100, welches in einer Durchflußzelle gelagert ist, beruht. Die Elution von diesem Harz kann mit niedrigem Untergrund und hoher analytischer Empfindlichkeit von  $2 \times 10^{-3}$  mol/l HNO<sub>3</sub> +  $2 \times 10^{-2}$  mol/l NaNO<sub>3</sub> erfolgen. Das Bestimmungsverfahren mit diesem Sensor ist im Bereich zwischen 1–40 ppb Be linear, mit einer rel. Standardabweichung von 1,17% und einer Probenfrequenz von 30 pro Stunde. Seine Selektivität gestattet die Bestimmung von Be in simulierten Legierungen mit ausgezeichneten Ergebnissen. — *Analyst* 116, 81–83 (1991). Dept. Anal. Chem., Fac. Sci., Univ., Cordoba (E) R.H.S.

**Simultaneous determination of hafnium, tin and nickel in zircalloys by isotope dilution-spark source MS.** F. Hirose, K. Yamada, H. Okochi and M. Saito.

The simultaneous determination of hafnium, tin and nickel in zircalloys was investigated by the isotope dilution method using enriched <sup>179</sup>Hf, <sup>117</sup>Sn and <sup>60</sup>Ni, combined with the spark source mass spectrometry. The sample of zircaloy was dissolved in nitric acid (1+1) and hydrofluoric acid after the spike solutions were added. The dissolved solution was evaporated to dryness and the salt residue was mixed with high purity graphite powder, and then formed into electrodes. The proposed method was applied for the determination of hafnium, tin and nickel in zircalloys standard reference materials. The results of analysis were in good agreements with the certified values. Hf, Sn and Ni can be determined with the detection limits of 10 ppm, 5 ppm and 10 ppm, respectively. The relative standard deviation of the measurements for Hf, Sn and Ni were within 3%, 6.5% and 9.1%, respectively. — *Bunseki Kagaku* 40, T59–T63 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). Nat. Res. Inst. Metals, Meguro-ku, Tokyo (J)

**Determination of lanthanum and cerium in alloys on nickel basis.** V.M. Kornaukhova, A.I. Boldyreva and V.F. Demina.

Die indirekte Bestimmung von 10–20% La und Ce in Nickellegierungen beruht auf der gravimetrischen Bestimmung der Summe der La- und Ce-Oxide nach Fällung von deren Oxalaten und der titrimetrischen Bestimmung von Ce(IV) nach Oxidation von Ce(III) durch Peroxodisulfat in Gegenwart von AgNO<sub>3</sub>. Arbeitsweise. Gravimetrie. 0,2 g der Probe werden in 30 ml HCl + HNO<sub>3</sub> (3:1) gelöst. Die Lösung wird mit 50 ml Wasser und mit Ammoniak zur Fällung der Hydroxide und mit 10 ml

Überschuß nach Anwärmung versetzt und 30 min zur völligen Koagulation des Niederschlages stehen gelassen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ammoniaklösung (1:100) gewaschen und im Filter mit 30 ml heißer HCl (1:1) gelöst. Die Lösung wird mit Ammoniak an Methyloorange neutralisiert und mit 1 ml HCl (1:1) und 50 ml gesätt. Oxalsäure versetzt. Nach 1 h wird die Lösung kräftig durchgemischt, zum Sieden erwärmt und 12 h stehen gelassen. Dann wird der Niederschlag abfiltriert, mit 10 g/l Oxalsäurelösung gewaschen, im Pt-Tiegel verascht, 40 min bei 1000°C gesintert und die Summe (C) der La- und Ce-Oxide gewogen. Titrimetrie. Die abgewogenen Oxide werden in 10 ml HCl nach Zusatz von 5 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Erwärmung gelöst, die Lösung (hell-gelb oder farblos) wird mit 200 ml Wasser, 5 ml AgNO<sub>3</sub> (2 g/l) und 30 ml Ammoniumperoxodisulfat (250 g/l) versetzt und bis zur Zersetzung des Peroxodisulfats mäßig erwärmt. Die Lösung wird mit 1–2 Tropfen Ferroinlösung versetzt, mit Hydrochinonlösung zu Rosafärbung titriert und der Gehalt von Ce (C<sub>1</sub>) berechnet. Der Gehalt von La wird anhand der Formel  $C_2 = (C - C_1 \times 1,2284) \times 0,8525$  ermittelt. — *Zavodsk. Lab.* 57(2), 67–68 (1991) (Russisch). E. Svatek

**Determination of phosphorus in copper alloys by atomic absorption spectrometry.** A.K. Sarkar and D.C. Parashar.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Phosphor in Cu-Legierungen, welches auf der Extraktion des Phosphoantimonymolybdat-Komplexes in Methylisobutylketon und Messung des Antimongehaltes in dem Komplex durch AAS beruht, wird beschrieben. Die Empfindlichkeit des Verfahrens liegt bei 0,02 µg/ml (1% Absorption). Bis hinauf zu 2 µg/ml Phosphor wird eine lineare Eichkurve erhalten. Säuregehalte von 0,4–1,0 N beeinflussen die Bestimmung des Phosphoantimonymolybdat-Komplexes nicht. Andere Legierungselemente, besonders As, stören die Bestimmung nicht. — *At. Spectrosc.* 12, 19–20 (1991). Chem. Div., Nat. Phys. Lab., New Delhi (IND) R.H.S.

**Atomic absorption determination of silicon in graphite.** T.M. Kolodko and V.I. Fedosenko.

Künstlicher Elektrographit, der als Träger eines Pt-Katalysators bei der Herstellung von Hydroxylaminsulfat verwendet wird, wird vorher von Si gereinigt. Zur schnellen Kontrolle des Gehaltes von Si im Graphit während des Reinigungsprozesses wird 1 g Graphit 1 h in einer Teflonschale mit 10 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 2 ml der Lösung von 2 g (NH<sub>2</sub>)HF<sub>2</sub> in 98 g 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Rühren erwärmt, die Lösung nach Abkühlung mit Wasser zu 50 ml ergänzt und Si am AA-Spektrophotometer Saturn-2 mit Hilfe einer Kathodenlampe bei 251,6 nm in einer Acetylen-NO Flamme mit Durchflußgeschwindigkeiten von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 300 und NO 600 ml/h bestimmt. Der Gehalt von Si wird anhand einer Eichkurve im Bereich 20–100 mg/ml Si ermittelt. Bei einem Si-Gehalt von 0,29% betrug der rel. Fehler ± 7,4%. — *Zavodsk. Lab.* 57(2), 35 (1991) (Russisch). Projekt. Organisation „Azot“, Grodno (SU) E. Svatek

**Determination of Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er in high purity terbium oxide by ICP-AES.** S.S. Biswas, A. Sethumadhavan and P.S. Murty.

Die Seltenen Erdmetalle Y, Sm, Eu, Gd, Ho und Er können in hochreinem Terbiumoxid mit Hilfe eines ICP-AES-Verfahrens bestimmt werden. Dazu wird die Probe in 0,5 mol/l HNO<sub>3</sub> gelöst und in einen Plasmagenerator (56 MHz RF mit 1,5 kW) verdampft. Bei Verwendung eines Jodin-Yvon 1 m Czerny-Turner Scanningmonochromators sind die erhaltenen Linien ohne Störung durch die Matrix und ohne gegenseitige Beeinflussung. Für Eichproben kann im Konzentrationsbereich von 0,01–1,0 µg/ml bei Verwendung von 1 mg/ml Tb gearbeitet werden. Zum einwandfreien Aufstellen von Eichkurven muß eine Untergrundkorrektur durchgeführt werden. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit solchen verglichen, die durch OES und XRF-Methoden erhalten wurden. — *Mikrochim. Acta* 1991, I, 71–77. Spectrosc. Div., Bhabha At. Res. Centre, Trombay, Bombay (IND) R.H.S.

**Determination of aluminium in kaolins by flow injection.** A. Prownpuntu and U. Titapiwatanakun.

A flow injection spectrophotometric method is described for the determination of aluminium in kaolins, based on its complexation with Alizarin Red S and measuring the absorption at 510 nm. The flow injection system permits a throughput of 120 samples per hour with a precision (relative standard deviation) of 1.31% and without any carryover. The

aluminium contents in various clay extracts as determined by the proposed flow injection method were in good agreement with those determined by a well established classical method. — *Analyst* **116**, 191–194 (1991). Dept. Chem., Chulalongkorn Univ., Bangkok (Thailand)

**Thermometric determination of alumina in fireproof materials.** V.A. Popov, I.A. Mineeva, L.A. Kurbatova, T.A. Pal'chun and N.E. Konvalova.

Die schnelle und selektive Bestimmung von Al in feuerbeständigen Materialien auf Basis der Oxide von Si, Al, Ca, Mg, Fe and Ti beruht auf der Messung des Wärmeeffektes bei Bildung von Aluminiumhydroxid durch Hydrolyse in Gegenwart von Urotropin bei pH 1,7–2,0. Dabei wird Ammoniak ausgeschieden und der pH-Wert steigt auf 5,2–5,5. Die Nachweisgrenze liegt bei 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Bestimmung wird durch CaO, MgO und  $\text{SiO}_2$  nicht gestört.  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  werden durch Ascorbinsäure (AS) maskiert. Arbeitsweise. Die Probeneinwaage wird durch 1 h Schmelzen mit 5 g Gemisch von Soda und Borax (2:1) bei 1000°C und nachfolgendes Auslaugen mit 100 ml HCl (1:3) in Lösung gebracht. Die Lösung wird mit Ammoniak auf pH 1,7 (Volumen 200 ml) gestellt, 1,5 ml 5% AS zugesetzt und die Lösung ins Reaktionsgefäß überführt. Dann werden 15 ml 3 M Urotropin zugesetzt und der Wärmeeffekt wird gemessen. Die Ergebnisse werden anhand einer Eichkurve ermittelt. — *Zavodsk. Lab.* **57**(2), 69–71 (1991) (Russisch). Metallurg. Kombinat, Magnitogorsk (SU) E. Svatek

**Quantitative depth profiling resonance ionization mass spectrometry of semiconductors with minimum standardization.** S.W. Downey and A.B. Emerson.

Resonance ionization mass spectrometry (RIMS) is demonstrated to have one sensitivity factor for several dopant elements in Si. The prerequisite for quantitative results is the demonstration of saturation of the ionization step. Ion-implanted samples of Be into Si, GaAs, and Al have the same integrated signal strength, indicative of minimum matrix effects. Absolute signals are affected by primary-ion beam current, sputter yield, quantum-state partitioning, and the mass of the atom. — *Anal. Chem.* **63**, 916–918 (1991). AT&T Bell Lab., Murray Hill, NJ (USA)

**Stoichiometry of superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Determination of Cu(III)/Cu(II) ratio and oxygen content.** P. Lanza and G. Rossi.

Die elektrischen Eigenschaften des Hoch- $T_c$ -Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  sind abhängig vom Sauerstoffgehalt. Dieser wird indirekt durch die iodometrische Messung des Oxidationszustands von Kupfer bestimmt. Eine Kombination von zwei Titrations, mit und ohne Zugabe von KI, erlaubt die Bestimmung der beiden Species Cu(II) und Cu(III). Die Verf. beschreiben dabei ein vereinfachtes automatisches Titrationsverfahren mit potentiometrischer Endpunkterkennung. Daraus ergibt sich das Verhältnis Cu(II)/Cu(III) und der Gesamtkupfergehalt zur Kontrolle der Stöchiometrie. Der stöchiometrische Koeffizient  $y$  für Sauerstoff wurde nach dieser Methode mit ausgezeichnetem Ergebnis bestimmt. Typisch ist  $y = 6,811 \pm 0,0063$  (Standardabweichung;  $n = 5$ ). Der Vergleich des (durch direkte Titration ermittelten) Gesamtkupfergehalts mit der Kupferkonzentration nach der stöchiometrischen Formel ermöglicht den Nachweis einer Zersetzung der Probe. — *Anal. Chim. Acta* **244**, 253–258 (1991). Dip. Chim. Industriale e dei Materiali, Univ., Bologna (I) W. Czysz

**Evaluation of departure from stoichiometry of gallium arsenide crystals.** P. Lanza and G. Rossi.

Zur Bestimmung von Abweichungen des Arsengehalts in GaAs-Kristallen vom stöchiometrischen Verhältnis bestimmt man Arsen nach Auflösen des zerriebenen Kristalls in Schwefelsäure/Salpetersäure-Gemisch und Überführen in wäßrig-saure Lösung iodometrisch als As(V). Man verwendet einen automatischen Titrator mit potentiometrischer Detektion des Äquivalenzpunktes. Reines Arsen dient als Vergleichsprobe. Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung können bis  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  % mit einer Standardabweichung von 0,06% bestimmt werden. Die Grenzen der Möglichkeit zur chemischen Analyse stöchiometrischer Abweichungen in Halbleitern werden diskutiert. — *Anal. Chim. Acta* **244**, 247–252 (1991). Dip. Chim. Industriale e dei Materiali, Univ., Bologna (I) W. Czysz

**Determination of the  $\text{Ca}^{2+}$ -sorption capacity of quartz surface using  $^{45}\text{Ca}$  as tracer: a column experiment.** K.W. Schaefer.

A column experiment using  $^3\text{H}$  and  $^{45}\text{Ca}$  was performed to determine the  $\text{Ca}^{2+}$ -sorption capacity of  $\text{SiO}_2$  surface. The evaluation of the breakthrough curves gives an exchange capacity of about  $2.3 \times 10^{-11}$  mol  $\text{Ca}^{2+}$  per  $\text{cm}^2$ . The retardation of the  $^{45}\text{Ca}$  breakthrough curve compared with  $^3\text{H}$  can be attributed to exchange rather with electrostatically adsorbed  $\text{Ca}^{2+}$  than with  $\text{Ca}^{2+}$  bound in Ca-silanol complexes. — *Radiochim. Acta* **54**, 47–51 (1991). GSF-Inst. Hydrol., Neuherberg (FRG)

**Vapour-phase acid decomposition of highly pure silicas in a sealed PTFE bomb and determination of impurities by "one drop" atomic spectrometry.** I. Kojima, F. Jinno, Y. Noda and C. Iida.

Zur Auflösung von hochreinem Siliciumdioxid für die Spurenbestimmung von Verunreinigungen kann man den Blindwert, der durch die Aufschlußsäuren eingeschleppt wird, dadurch erheblich verringern, daß man ein Aufschlußgefäß verwendet, das aus zwei ineinandergestellten PTFE-Gefäßen in einem Stahlgehäuse besteht. In das innere, offene PTFE-Gefäß wird die  $\text{SiO}_2$ -Probe gegeben. Dieses Gefäß wird in das äußere PTFE-Gefäß hineingestellt, in dem sich die Aufschlußsäuren (6,0 ml HF, 0,2 ml HCl, 0,2 ml  $\text{HNO}_3$  bei 1,0 g Probe) befinden. Nach Verschließen des äußeren PTFE-Gefäßes mit einem PTFE-Deckel wird auf 180°C erhitzt (1 h), wobei die Säuren unter Zurückbleiben der meisten Metallspuren in das innere Gefäß überdestillieren. Man läßt über Nacht bei 180°C stehen und bearbeitet den Aufschluß dann nach Vorschrift. Die Bestimmung der Spurenmetalle Na, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn und Ti in  $\text{SiO}_2$  erfolgt durch „ein Tropfen“-Flammen-AAS und „ein Tropfen“-ICP-AES. Durch die Reduktion der Blindwerte können mit diesem Verfahren noch geringste Spuren der genannten Elemente im hochreinen  $\text{SiO}_2$  ohne weitere Voranreicherung bestimmt werden. — *Anal. Chim. Acta* **245**, 35–41 (1991). Lab. Anal. Chem., Nagoya Inst. Technol., Showa-ku, Nagoya (J) W. Czysz

**Investigation of chromium, cobalt, and nickel implantation in silicon using Auger electron spectrometry, secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering spectrometry, and Monte Carlo simulation.** H. Bubert, L. Palmethofer, G. Stinger and M. Wielunski.

Silicon wafers were implanted with  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{59}\text{Co}$ , and  $^{58}\text{Ni}$  ions and investigated with regard to their possible quantification as well as their use as reference material for surface analysis. The kinetic energy of the ions was 300 keV, the dose range extended from  $0.9 \times 10^{12}$  to  $1.44 \times 10^{17}$  ions/ $\text{cm}^2$ , and the implantation was carried out at room temperature. The implantation profiles generated were investigated by Auger electron spectrometry (AES), secondary ion mass spectrometry (SIMS), and Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and were accompanied by Monte Carlo (MC) simulations. An adequate determination of the mole fraction is possible by RBS without any preconditions; SIMS and AES also offer this possibility only in such cases where implantation doses are known and used for quantification. — *Anal. Chem.* **63**, 1562–1570 (1991). Inst. Spektrochem. angew. Spektrosk., W-4600 Dortmund (D)

**Determination of phosphorus in borophosphosilicate or phosphosilicate glass films on a silicon wafer by wavelength-dispersive X-ray spectrometry.** H.S. Levine and K.L. Higgins.

A wavelength-dispersive X-ray fluorescence method was developed for the determination of phosphorus in borophosphosilicate glass (BPSG) or phosphosilicate glass (PSG) films on a silicon wafer. Secondary spectral line intensities from the coated wafer are compared with those of an uncoated Si wafer and a fused P standard. The results are then converted to phosphorus content and surface density of the film by equations for the relative spectral line intensities of P and Si with corrections for the shift in the Si peak due to chemical bonding. Results obtained on an annealed set of PSG samples using four different incident spectra were self-consistent and correlated well with independent inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analyses for phosphorus and ellipsometric measurements of thickness. Preliminary results with BPSG samples were promising and showed that results for phosphorus were

not sensitive to boron concentrations in the films. — X-Ray Spectrom. **20**, 255–261 (1991). Sandia Nat. Lab., Albuquerque, NM (USA)

**Masking of zirconium(IV) in the determination of fluoride with an ion-selective electrode: Application to zirconium(IV) fluoride-based glasses.** A. Yuchi, J.-i. Baba, H. Wada and G. Nakagawa.

The performance of six chelating reagents [ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid (EDTA); *trans*-1,2-cyclohexanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid (CDTA); *N'*-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine-*N,N,N'*-triacetic acid (HEDTA); triethylenetetraamine-*N,N,N',N'',N''',N''''*-hexaacetic acid (TTHA); diethylenetriamine-*N,N,N',N'',N'''*-pentaacetic acid (DTPA); and citrate] has been studied for masking zirconium(IV) in the determination of fluoride with an ion-selective electrode. Citrate was not suitable because it produced a prolonged electrode response. Of the aminopolycarboxylates, DTPA has a much greater masking ability than the others. Using DTPA at pH 5–6, fluoride was successfully determined at a concentration of  $1 \times 10^{-5}$  mol/l in the presence of up to  $4 \times 10^{-6}$  mol/l zirconium(IV). The proposed method was applied to the analysis of a number of zirconium(IV) fluoride compounds and ZrF<sub>4</sub>-based glasses after fusion with sodium carbonate. — Analyst **116**, 45–48 (1991). Dept. Appl. Chem., Nagoya Inst. Technol., Gokiso, Showa, Nagoya (J)

**Direct determination of trace metal elements in sulfur by graphite furnace AAS.** Y. Koshino and A. Narukawa.

A simple method without matrix interference for the direct determination of Al, Fe, Ni, Cr, Mn and Cu in sulfur by graphite furnace AAS has been developed. Effect of sulfur matrix could be removed easily by preheating furnace at 120–500°C, and integrated absorbance-time profile with small background absorption was obtained. Furthermore, metal standard solutions could be used as calibration standards by using pyro-coated L'vov platform graphite tube. This proposed method was applied to the rapid determination of the trace metal elements in sulfur samples, using 1–5 mg sample weight. The relative standard deviations of analytical values were within 10%. Accuracy of this method was checked by the HNO<sub>3</sub>-Br<sub>2</sub> decomposition/ICP-AES method. — Bunseki Kagaku **40**, 89–92 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). Anal. Res. Lab., Corp. Res. Develop. Group, NGK Insulators, Nagoya-shi, Aichi (J)

**Determination of iron in selenium sulfide matrix.** P. Perämäki.

A graphite furnace atomic absorption method was developed for the determination of iron in selenium sulfide samples. Magnesium and nickel nitrates were used as matrix modifiers. To avoid contamination problems and dilution of samples, a less sensitive iron line (296.7 nm) was used in the measurements. The matrix effects of selenate and sulfate anions were studied. It was found that only with a nickel modifier, a completely interference-free determination could be performed in the sample matrices containing sulphate. — At. Spectrosc. **12**, 16–18 (1991). Dept. Chem., Univ. Oulu, SF-90570 Oulu (SF)

**Spectrophotometric determination of Ni(II) in industrial samples after separation by adsorption of its 1,4-dihydroxyanthraquinone complex on microcrystalline naphthalene.** H.B. Singh, M.R.S. Kumar, N. Wasi and M. Satake.

Ni(II) is photometrically estimated at 560 nm as its 1,4-dihydroxyanthraquinone(DHA) complex. The 1:1 complex formed at pH 8.6 is adsorbed on microcrystalline naphthalene generated by adding 2 ml 20% solution in acetone to an aqueous ethanolic solution of the complex. Naphthalene carrying adsorbed complex is dissolved in 10 ml DMF and spectra recorded against solvent taken as blank. Absorbance of the complex at 560 nm is proportional to Ni concentration in the range 0.6–3.0 ppm. Ag(I), Cd(II) and Hg(II) do not interfere even in ten fold excess but divalent Co, Cu, Mn and Zn cause serious interference. The method is applied to determine Ni content of hydrogenation catalyst, catalyst waste, hydrogenated oils and electroplating bath solutions. Ni-DHA complex is more stable than Ni-DMG as its absorbance remains constant with time. — Asian J. Chem. **3**, 248–251 (1991). Dept. Chem., Univ., Delhi (IND)  
H.B. Singh

**Neutron activation analysis for ultra low contents of uranium and thorium in aluminium and silica.** T. Mitsugashira, Y. Koma, S. Hirai, I. Okada, N. Kurashima and H. Sakurai.

Semiconductor quality Si powder and Al rod samples were analysed for U and Th by neutron activation at thermal neutron flux  $> 10^{14}$  n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, followed by separation of <sup>239</sup>Np and <sup>233</sup>Pa by anion exchange on Dowex 1 × 8 resin in Cl<sup>-</sup>-form. The Np and Pa were eluted with 3M HF/9M HCl mixture and were coprecipitated with LaF by the addition of 30 mg of La(III). Gamma-ray spectrometry was carried out using a coaxial hyperpure Ge detector and a well-type Ge detector with a 4096 channel pulse height analyzer. The separation procedure removed interfering radioactive isotopes such as <sup>183</sup>Ta and detection limits for U and Th were  $2 \times 10^{-12}$  g and  $4 \times 10^{-13}$  g, respectively. — J. Radioanal. Nucl. Chem. **147**, 69–77 (1991). Inst. Mater. Res., Tohoku Univ., Sendai (J)  
C.K. Laird

**Analytical importance of some secondary and threshold reactions induced in nuclear reactors.** I.M. Cohen.

The feasibility of threshold and secondary reactions as analytical alternatives for some specific elements is discussed. The elements are particularly those where capture reactions cannot be satisfactorily used, and include Li, F, Ti and Tl. The importance of threshold reactions as interferences of capture reactions is also discussed, and pairs of elements where the interference was experimentally evaluated were: Ca and Ti; Sc and Ti; Mn and Fe; and Cu and Zn. The examples given demonstrate the usefulness of secondary and threshold reactions as valid analytical alternatives in some cases where capture reactions are inconvenient or not applicable. — J. Radioanal. Nucl. Chem., **148**, 155–161 (1991). Com. Nac. Energ. Atom., Buenos Aires (RA)  
C.K. Laird

**Determination of spontaneously fissioning actinide activity by neutron correlation method.** A.E. Konyaev and V.F. Kositsyn.

Approximate models were developed and experimentally verified for the activity of spontaneous fission of actinide elements by neutron correlation method. Specific examples of the implementation of the methods developed are given. The relative errors of the determination were in the range 0.1–3.0%, depending on the compound type, isotopic and chemical composition. — J. Radioanal. Nucl. Chem. **147**, 79–84 (1991). A.A. Bochvar All-Union Sci. Res. Inst. Inorg. Mats., Moscow (SU)  
C.K. Laird

**A simple radiochemical determination of <sup>90</sup>Sr in environmental samples.** K. Bunzl and W. Kracke.

A procedure for the radiochemical determination of <sup>90</sup>Sr by separation of its daughter product Y is described. The separation is based on the different solubilities of the oxalates of Ca and Sr in the presence of a large excess of Ca. The method was applied to Ca-rich environmental samples such as bones and soils, but could be applied to other samples by addition of supplementary Ca. — J. Radioanal. Nucl. Chem. **148**, 115–119 (1991). Gesellsch. Strahlen Umweltforsch. München (GSF), Inst. Strahlenschutz, W-8042 Neuherberg (D)  
C.K. Laird

**Mutual separation of <sup>210</sup>Po, <sup>210</sup>Bi and <sup>210</sup>Pb with solvent extraction using copper dithizonate/CCl<sub>4</sub> and dithizone/CCl<sub>4</sub> solutions.** I. Hataye, H. Suganuma and I. Shimizu.

The displacement-extraction of tracer concentrations of <sup>210</sup>Po in 1.0 M (H, Na)NO<sub>3</sub> soln. by copper dithizonate in CCl<sub>4</sub> was studied. It was shown that mixtures of <sup>210</sup>Po, <sup>210</sup>Bi and <sup>210</sup>Pb at tracer concentrations could be satisfactorily separated by successive extraction with copper dithizonate/CCl<sub>4</sub> and dithizone/CCl<sub>4</sub> solutions under acidic conditions. — J. Radioanal. Nucl. Chem. **148**, 101–105 (1991). Radiochem. Res. Lab., Fac. Sci., Univ., Shizuoka (J)  
C.K. Laird

**Use of <sup>252</sup>Cf for elemental analysis.** S.A. Bakiyev, A.A. Kist, Zh. Rakhmanov, E.S. Flitsyan.

The characteristics of neutron sources based on <sup>252</sup>Cf were investigated. Techniques for different analyses, including Au content, multielement analysis by short-lived nuclides and neutron induced radiation methods, are described. A laboratory equipped with a <sup>252</sup>Cf source with



a neutron yield of  $10^{10} \text{ n s}^{-1}$ , could carry out the determination of many elements in a variety of matrices at low cost compared to other methods. — *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **147**, 59–68 (1991). Inst. Nucl. Phys., Uzbek Acad. Sci., Tashkent (SU) C.K. Laird

\*\*\*\*\*

## 2.2 Organic industrial products

### Petroleum and coal — Review. T.R. Manus.

Literatur, die von Oktober 1988 — Oktober 1990 zum Thema der Analyse von Öl und Kohle sowie Kohleprodukten erschienen ist, wird in diesem Übersichtsartikel zusammenfassend dargestellt. Leider ist der Review nicht vollständig, da überwiegend nur englischsprachige Veröffentlichungen in diesen Review aufgenommen wurden. — *Anal. Chem.* **63**, 48R–64R (1991). Marathon Oil Comp., Petrol. Technol. Center, Littleton, CO (USA) R.H.S.

### Microwave sample digestion of coals for trace element analysis. K. Igarashi, R. Nakashima and T. Naya.

A microwave digestion technique for trace element analysis of coals was examined. Each 0.25 g of twelve coals and cork containing fixed carbon ranging from 43.0 to 88.8% was digested in a microwave oven using a borosilicate vessel with two type mixtures of nitric-sulfuric acids or nitric-perchloric acids. The complete digestion times were compared by referring to the fixed carbon contents. The digest was evaporated. After hydrofluoric acid treatment, boric acid was added and the solution was diluted. Matrix matching was made by adding corresponding amounts of major elements. Chromium, copper, manganese, nickel, lead and zinc were determined by AAS. The analytical data for the digests of Black Water and Smoky River coals showed satisfactory agreement with those obtained by a sealed PTFE bomb method. However, the recovery for chromium in NIST SRM 1632a and Smoky River coal was low. — *Bunseki Kagaku* **40**, T71–T75 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). Unichemy Co., Nagoya-shi, Aichi (J)

### Automated potentiometric determination of sulfur functional groups in fossil fuels. B.B. Majchrowicz, J. Yperman, J. Mullens and L.C. Van Poucke.

A fully extended description is given of an automated setup to monitor  $\text{H}_2\text{S}$  continuously in a sensitive, qualitative, and quantitative way.  $\text{H}_2\text{S}$  is led by a stream of  $\text{N}_2$  into an alkaline solution and is continuously determined as  $\text{S}^{2-}$  by a potentiometric detection system. The  $\text{H}_2\text{S}$  detection system has been applied to the temperature-programmed reduction (TPR) of fossil fuel samples. The TPR procedure consists of the non-isothermal heating of a sample in a reducing atmosphere, in order to liberate the different sulfur functional groups as  $\text{H}_2\text{S}$  at discrete temperature ranges. In this way a better insight can be provided into the structural characteristics of organic sulfur in fossil fuels and related products. — *Anal. Chem.* **63**, 760–763 (1991). Lab. Inorg. Phys. Chem., Limburgs Univ. Centrum, Diepenbeek (B)

### Determination of trace metals in crude oil by inductively coupled plasma mass spectrometry with microemulsion sample introduction. C.J. Lord, III.

A new technique is described for introducing crude oils directly into an inductively coupled plasma mass spectrometer. This technique is based on the formation of oil-in-water microemulsions and greatly simplifies the determination of trace metals in oil. The advantages of the microemulsion ICPMS method include rapid multielement detection, ease of sample preparation, long-term sample stability, and low detection limits. Accuracy and precision are on the order of  $\pm 3\%$ . Oils that contain metals in the concentration range of 0.1 to several hundred parts per million can be analyzed routinely. Other petroleum based materials such as gasolines, diesel fuels, lubricating oils, residual oils, and asphaltens can also be analyzed with this methodology. — *Anal. Chem.* **63**, 1594–1599 (1991). Philips Petrol. Comp., Res. Developm., Bartlesville, OK (USA)

### Quality assurance of petrol by high-performance size-exclusion chromatography. S. Husain, S.N. Alvi and R. Nageswara Rao.

A simple and rapid size-exclusion chromatographic method for the determination of either kerosine or diesel adulteration of petrol has been developed, based on the differences found in the average relative molecular masses of hydrocarbons present in petrol, kerosine and diesel. It is effective for detecting either kerosine or diesel adulteration of petrol down to a level of 1%. The method is ideal for serving as an 'in-field method' of analysis for monitoring the quality of petrol by using a portable gel-permeation chromatograph at delivery stations. — *Analyst* **116**, 405–408 (1991). Anal. Chem. Div., Indian Inst. Chem. Technol., Hyderabad (IND)

### Ein neuartiges Verfahren für die Analyse von Kaltwalzölen. V. Tusset and J. Hancart.

Das CRM in Lüttich hat nach umfangreichen Untersuchungen ein neuartiges Verfahren zur qualitativen und quantitativen Analyse von Walzölen auf der Grundlage der Gaschromatographie entwickelt, welches D. A. T. A. M.-Verfahren genannt wird. Die gaschromatographische Analyse wird auf einer OV1 SE 54 Capillarsäule mit einem FID-Detektor und einem Ion-Trapmassenspektrometer durchgeführt. Außerdem wird noch ein FTIR-Spektrometer, ein IR-Spektrometer und ein AAS-Gerät angeschlossen. Die Methode ermöglicht die Bestimmung von Mineralöl, natürlichen und synthetischen Estern, Diglyceriden und partiellen Estern, freien Fettsäuren, polaren Verbindungen und Emulgatoren. Möglich sind die qualitative schnelle Analyse von reinen Walzölen, eine detailliertere Analyse der Walzöle auch im Hinblick auf Emulgatoren und polare Produkte sowie die quantitative Analyse des reinen Walzöls. — *Stahl u. Eisen* **111**, 77–82 (1991). Forschungsgruppe Analytik, Centre Rech., Métallurg. (CRM), Liège (B) R.H.S.

### Rapid photometric determination of ruthenium in complex organo-metallic compositions. T.Ya. Vrublevskaia, G.S. Mal'tseva, A.N. Chaikin and I.N. Doroshenko.

Die schnelle photometrische Bestimmung von Ruthenium in komplexen organo-metallischen Gemischen (Pasten) und in Asche der Materialien, beruht auf der Bildung eines gefärbten Komplexes von Ru(II) mit 1,10-Phenanthrolin (1,10-Ph), im Verhältnis 1:3,  $\lambda_{\text{max}} = 448 \text{ nm}$ , bei pH 6,0. Zur Beschleunigung der Reaktion der Komplexbildung wird die Lösung angewärmt. Ru(IV) und Ru(III) werden zu Ru(II) mit Hilfe von Hydroxylamin-HCl reduziert. Ein Überschuß von  $35 \times \text{Pb, Mn, Mg}$  und  $2 \times \text{Bi}$  stört bei der Bestimmung nicht. *Arbeitsweise.* 0,025–0,05 g der Probe mit einem Gehalt von ca. 5% Ru wird im Korundtiegel mit 0,5 g KOH und 0,25 g  $\text{KNO}_3$  45 min bei 900–950 K geschmolzen, die Schmelze in 3 M HCl gelöst und die Lösung mit 2 M HCl verdünnt. Ein 5–10 ml-Aliquot wird mit 2,5 ml 5%  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , 2 ml 0,25% 1,10-Ph und 2,5 ml 20% NaCl versetzt, der pH auf 6,6 eingestellt und die Lösung 1 h bei 100°C gehalten. Danach wird die Lösung abgekühlt, mit Wasser zu 25 ml ergänzt und in 3 cm-Küvetten gegen eine Blindprobe photometriert. Die Ergebnisse werden anhand einer Eichkurve ermittelt. Der  $s_{\text{r}}$ -Wert betrug 0,02 und die Dauer der Bestimmung 3–3,5 h. — *Zavodsk. Lab.* **57**(2), 9–10 (1991) (Russisch). Univ., Lvov (SU)

E. Svatek

### Characterization of the chemical architecture of carbon-fiber microelectrodes. 1. Carboxylates. P. Pantano and W.G. Kuhr.

A new method to characterize the chemical architecture of a carbon-fiber microelectrode surface is described. Derivatization of carboxyl groups on the carbon surface with a poly(oxyalkylene)diamine (Jeffamine ED-600), followed by biotinylation of the free amine, allowed the attachment of a fluorescein isothiocyanate (FITC) conjugate of ExtrAvidin. The fluorescence observed after excitation at 488 nm was imaged with a fluorescence microscope equipped with a CCD camera, yielding a spatial map of the distribution of modified carboxyl groups on the surface of the carbon fiber with 0.5  $\mu\text{m}$  resolution. Colloidal gold particles (15 nm diameter) coated with ExtrAvidin were used in place of the FITC-ExtrAvidin, and the carbon-fiber surface was imaged with scanning electron microscopy on a submicron scale. — *Anal. Chem.* **63**, 1413–1418 (1991). Dept. Chem., Univ. California, Riverside, CA (USA)

**Pulse-electrolysis stopped-flow method for the electrochemical analysis of short-lived intermediates generated in the electrooxidation of triphenylamine.** M. Oyama, K. Nozaki and S. Okazaki.

A new analytical method was developed for the electrochemical and spectroscopic analyses of short-lived intermediates generated during electrochemical processes. Multifaceted conclusions can be drawn from spectroscopic measurements after pulse electrolysis with a column electrode; e.g. dynamic transformation profiles of absorption spectra correspond to the applied potential. The fundamental characteristics of this method are described in detail. Electrolytic efficiency in the carbon-wool column electrode was evaluated in controlled-potential and controlled-current pulse electrolysis of the tetracyanoquinodimethane anion radical (TCNQ<sup>-</sup>). In the controlled-potential operation, 0.11 mM TCNQ<sup>-</sup> was electrolyzed quantitatively within 200 ms. Up to 2.2 mM, the controlled-current operation permitted quantitative electrolysis with a 50-ms current pulse. Kinetic analysis of the dimerization reaction of the triphenylamine (TPA) cation radical (TPA<sup>+</sup>) was carried out by this method. — *Anal. Chem.* **63**, 1387–1392 (1991). Dept. Chem., Fac. Sci., Univ., Kyoto (J)

**Thermoanalytical and gas chromatographic evaluation of wool wax alcohols supported by principal component analysis.** H. Lamparczyk, M. Miszkiewicz and M. Wesolowski.

Three commercial and three non-commercial samples of wool wax alcohols were analysed using thermoanalytical and gas chromatographic techniques. For further characterisation using a chemometric procedure, concentrations of 28 individual components and 14 thermoanalytical parameters were considered. The data were processed using principal component analysis. Our results demonstrate the comparable classification ability of gas chromatographic and thermoanalytical methods. However, in the case of thermal analysis the sample patterns are more complex. This suggests that the thermoanalytical data contain additional information on the contents of non-volatile compounds which cannot be determined by gas chromatography. — *Thermochim. Acta* **179**, 177–185 (1991). Med. Acad., Fac. Pharm., Gdańsk (PL)

**Interlaboratory determination of copper, chromium and arsenic in timber treated with preservative.** B.S.W. Dawson, G.F. Parker, F.J. Cowan and S.O. Hong.

Precision analyses of timber treated with preservative are an important part of quality control in the New Zealand timber preservation industry. Determinations of Cu, Cr and As remain important criteria in this industry. Repeatability and reproducibility values for two interlaboratory trials are calculated. The repeatability for the Rotorua interlaboratory trial ranged from 0.0109 to 0.0497% for Cu, 0.0190 to 0.600% for Cr and 0.0121 to 0.0346% for As, while reproducibility values ranged from 0.0121 to 0.0663% for Cu, 0.0389 to 0.1951% for Cr and 0.0342 to 0.1298% for As. The Queensland interlaboratory trial also produced repeatability and reproducibility values similar to those for the Rotorua trial. Significant differences between laboratories were found for the determination of Cu, Cr and As. Overall, the data from both interlaboratory trials were similar. Increased awareness of quality assurance programmes is seen as essential to improve the performance of laboratories involved in the timber preservation industry. — *Analyst* **116**, 339–346 (1991). Forest Res. Inst., Rotorua (NZ)

**Accuracy of transmission electron microscopy analysis of asbestos on filters: Interlaboratory study.** S. Turner and E.B. Steel.

An interlaboratory study was conducted to determine the accuracy of determinations of the asbestos concentration on filters by use of transmission electron microscopy. Replica sections were prepared from a single polycarbonate filter that had chrysotile and several types of non-asbestos particles deposited on its surface. Twenty-seven analysts from 15 laboratories counted a minimum of 3 grid squares and recorded the physical characteristics of the particles and the methods used for identification of the particles. One of the grid squares counted by each analyst was reanalyzed at the National Institute of Standards and Technology (NIST) by using verified counting methods. More than 40% of the fibers shorter than 1 µm were missed, whereas less than 20% of the fibers longer than 1 µm were missed by the analysts. — *Anal. Chem.* **63**,

868–872 (1991). Center Anal. Chem., Nat. Inst. Standards Techn., Gaithersburg, MD (USA)

**Coatings – Review.** D.G. Anderson.

Ein Übersichtsartikel über analytische Techniken, die zur Untersuchung von Beschichtungen in den letzten zwei Jahren erschienen sind, liegt vor. Der Inhalt ist in 16 analytische Techniken eingeteilt, die zur Charakterisierung von Beschichtungen verwendet werden. — *Anal. Chem.* **63**, 87R–99R (1991). Witco Corp. Chicago, IL (USA)

R.H.S.

**Static secondary-ion mass spectrometric investigation of the surface structure of organic plasma-deposited films prepared from stable-isotope-labeled precursors. I. Carbonyl precursors.** A. Chilkoti, B.D. Ratner and D. Briggs.

Stable-isotope-labeled carbonyl precursors (acetaldehyde, acetone, and 2-butanone) were used to create plasma-deposited films (PDFs), which were then examined by positive- and negative-ion static SIMS. This allowed hydrocarbon (HC) fragments to be distinguished from oxygen-containing fragments in the static SIMS spectra of these PDFs. Both the positive- and negative-ion static SIMS fragmentation patterns of conventional HC and oxygen-containing polymers were qualitatively examined in order to assign structural units on the PDF surface that could account for the salient features in the static SIMS fragmentation patterns of these PDFs. — *Anal. Chem.* **63**, 1612–1620 (1991). Dept. Chem. Engin. Center Bioengin., Univ. Washington, Seattle, WA (USA)

**Functional group imaging of a coated interface using Fourier transform infrared microspectroscopy.** T. Nishioka.

A characterization method of a polymer-polymer coated interface has been developed using FTIR microspectroscopic functional group imaging. A cross section of a coated sample was prepared as a microtomed cross section perpendicular to the film layers. The coated sample investigated was prepared by coating a polyurethane layer on the ethylene-acrylic acid copolymer/ethylene-ethyl acrylate copolymer. A mixed phase of the two polymers was detected at the interface region; this phase was approximately 70 µm in thickness. A molecular interaction (about 60 µm in depth) was detected between secondary amine groups in the polyurethane and carboxyl groups in the ethylene-acrylic acid copolymer/ethylene-ethyl acrylate copolymer. — *Bunseki Kagaku* **40**, T21–T23 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). Polymer Res. Lab., Idemitsu Petrochem. Co., Ichihara-shi, Chiba (J)

**Temperature programming for separation of polyoxyethylene oligomers.** T. Okada.

Thermodynamic studies indicate that the retention of polyoxyethylene (POEs) on a K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, or Cs<sup>+</sup>-form cation-exchange resin, is an exothermic equilibrium and that the retention of POE can be reduced by increasing the temperature. This result suggests that temperature programming, which permits the use of bulk-solution detectors, is effective for the separation of polydispersed POEs. According to the consideration based on thermodynamics and chromatographic theories, any pairs of oligomers can be well resolved, if the temperature of the methanolic mobile phases is kept below a particular point. This scheme is successfully applied to the separation of POEs having a variety of terminal groups. The elution of POEs can be monitored by UV, refractive index, and conductometric detectors. Temperature programming proves to be advantageous over usual solvent gradient techniques for the separation of POEs. — *Anal. Chem.* **63**, 1043–1047 (1991). Fac. Liberal Arts, Univ. Shizuoka (J)

**Analysis of synthetic polymers.** C.G. Smith, N.A. Nyquist, P.B. Smith, A.J. Psztor, Jr. and S.J. Martin.

Anhand von zahlreichen Literaturhinweisen, die kapitelweise geordnet sind, wird ein Überblick über Techniken der Charakterisierung und Analyse synthetischer Polymerer, Copolymerer und Mischungen eingegangen. Außer Techniken wie Flüssigkeitschromatographie, Massenspektrometrie, NMR und Thermische Analyse umfaßt dieser Artikel auch Techniken zur Strukturbestimmung, zur Trennung und quantitativen Bestimmung von Additiven und restlichen Monomeren, der Bestimmung des Molekulargewichts und die Untersuchung thermischer

Eigenschaften einschließlich von Abbaumechanismen. Die meisten der zitierten Literaturstellen sind aus Chemical Abstracts zwischen Dezember 1988 und November 1990 entnommen. — *Anal. Chem.* **63**, 11R–32R (1991). Dow Chem. USA, Anal. Sci. Lab., Midland, MI (USA)  
R.H.S.

**Laser micro mass analysis of bulk polymeric samples.** D. Holtkamp, G. Bayer and R. Holm.

Laser micro mass spectrometry (LAMMS) was used for organic micro-analysis of bulk polymeric samples with a lateral resolution of about 3  $\mu\text{m}$ . The experiments were performed with a LAMMA 1000 instrument which was modified by the addition of a transmission illumination system for the observation of thin sections and a heating/cooling sample stage with sample transfer lock. Crystallites or agglomerates of low-molecular-weight compounds could be identified by both molecular ions and characteristic fragments, and cyclic oligomers in bulk polyamide 6 could be detected as cationized species if cations were present in the sample. On the other hand, the identification of high-molecular-weight polymers, e.g., in inclusions, was based on structurally significant fragments of the repeat unit. For samples with a low absorbance at the laser wavelength used, this fragment ion yield could be maximized by evaporating a thin absorbing layer onto the sample surface. If thin sections could be prepared from a sample a micro-FTIR analysis was possible. Such experiments gave results which were complementary to those of the corresponding LAMMS analysis. — *Mikrochim. Acta* **1991**, I, 245–260. Bayer AG, Centr. Res. Develop., W-5090 Leverkusen (D)

**Comparative and complementary plasma desorption mass spectrometry/secondary ion mass spectrometry investigations of polymer materials.** H. Feld, A. Leute, R. Zurmühlen and A. Benninghoven.

Thick layers of various polymer materials have been investigated by static secondary ion mass spectrometry (SIMS) and plasma desorption mass spectrometry (PDMS) with a new combination time-of-flight (TOF) SIMS/PDMS instrument. For all polymers investigated, characteristic spectra could be obtained with both desorption techniques. The yield (number of detected secondary ions divided by number of primary ions) of characteristic secondary ions for PDMS turned out to be 1–2 orders of magnitude higher than for SIMS. Oligomers of PEG (cationized with sodium), of PMTFMA (protonated), and in the negative spectra of PMMA (methylene splitting) have been desorbed from thick layers with both desorption techniques, but only the PDMS measurements show correct distributions. The sensitivity for surface contamination in SIMS is greater than in PDMS. — *Anal. Chem.* **63**, 903–910 (1991). Phys. Inst. Univ., W-4400 Münster (D)

**Separation and detection of styrene-alkyl methacrylate and ethyl methacrylate-butyl methacrylate copolymers by liquid adsorption chromatography using a dichloroethane mobile phase and a UV detector.** S. Mori.

Styrene (S)-methyl methacrylate (MMA), S-ethyl methacrylate (EMA) and EMA-*n*-butyl methacrylate (BMA) copolymers were separated according to chemical composition. Silica gel was used as the stationary phase and a mixture of 1,2-dichloroethane (DCE) and ethanol as the mobile phase. DCE was transparent at wavelengths over 230 nm and methacrylate homopolymers and copolymers could be monitored with a conventional UV detector at 233 nm. The molar absorption coefficients for both PS and PMMA at 233 nm were nearly equal and the chromatograms obtained at this wavelength reflected the relative amounts of the copolymers with different chemical compositions. A mixture of S-MMA copolymers having different compositions and PMMA was separated by a gradient elution method at constant column temperature. The initial mobile phase was a mixture of DCE and ethanol (99.0:1.0, v/v), and the ethanol content was increased to 5.0% in 20 min and then to 10.0% in another 5 min or to 10.0% in 20 min. The copolymers of S-MMA and S-EMA having higher styrene contents eluted earlier and the elution of the copolymers was in order of decreasing styrene content. Therefore, the chemical composition of the copolymers in a mixture can be determined directly from the chromatogram by knowing the retention volume of each copolymer. A mixture of PEMA, PBMA and their copolymers was also separated by a similar method. — *J. Chromatogr.* **541**, 375–383 (1991). Dept. Ind. Chem., Fac. Engin., Mie Univ., Tsu, Mie (J)

**Thin-layer chromatographic and spectrophotometric determination of methylated urea-formaldehyde condensates.** J. Jaworski, D. Nowak and U. Richter.

The two-step analysis of products obtained from the reaction of formaldehyde, urea and methanol has been developed. In the first step the investigated mixture was separated on microcrystalline cellulose by TLC and the obtained chromatogram divided in six zones. Compounds, desorbed from individual cellulose zones with water, were hydrolysed whereas the released formaldehyde, after reaction with chromotropic acid was determined spectrophotometrically. The determined formaldehyde was taken as a measure of content of corresponding formaldehyde-urea-methanol compounds in the analysed samples. The elaborated method was applied for the analysis of some industrial products and post-distillation residues from the urea-formaldehyde resin adhesive system. — *Chem. Analit.* **35**, 739–747 (1990). (Polnisch, mit engl. Zus.fass.). Inst. Heavy Organ. Synth. "Blachownia", Kedzierzyn-Kozle (PL)

**Investigation of low mass oligomers and polymer additives from plastics. Part II. Application to polyolefin Soxhlet extracts.** D. Dilettato, P.J. Arpino, K. Nguyen and A. Bruchet.

Die Kapillar-Chromatographie mit überkritischen Flüssigkeiten (SFC) erweist sich immer mehr als die Methode der Wahl für die Bestimmung von Stabilisatoren u.ä. in Polymeren. So werden Polyolefin-Soxhlet-Extrakte mittels Kapillar-SFC mit  $\text{CO}_2$  zwischen 40 und 270°C analysiert. Die Detektion erfolgt mittels Flammenionisation. Trennung und Nachweis der Polymeradditive gelingen in allen untersuchten Kunststoff-Proben, vielfach sogar in einem einzigen Lauf. Mittels GC-MS können mitextrahierte Oligomeren identifiziert werden, ebenso zum Beispiel Abbauprodukte des phenolischen Antioxidans Irganox 1010. Für Calciumstearat, Stabilisator und Schmiermittel in einem, werden neue Methoden vorgeschlagen. (26 Referenzen.) — *J. High Resol. Chromatogr.* **14**, 335–342 (1991). Inst. Nat. Agron., Lab. Chim. Anal., F-75231 Paris (F)  
B.R. Glutz

**Titrimetric determination of some oxazine dyes with iron(II) in acetic acid medium in the presence of pyrophosphate.** K.V. Raju, G.M. Gautam and G. Bangaraju.

Oxazine dyes — celestin blue (CLB), gallamine blue (GBA), resazurin (RZN), resorufin (RSF), gallocynine (GC), solochrome prune-AS (SCP-AS) and alizarine blue-S (AB-S) are titrimetrically determined by reduction to leuco bases with Fe(II) in presence of pyrophosphate. Commercially available samples of CLB, GAB, RZN and RSF are impure and freed of interfering coloured impurities by column chromatography over silica gel using  $\text{CHCl}_3$  and a mixture of  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  as eluents. 0.05% GLC, GAB, GLB and SCP-AS in 2 M acetic acid and 0.005 M RZN and RSF in NaOH are prepared and standardised with  $\text{TiCl}_3$ .  $10^{-4}$  M solution of each dye is then prepared by dilution. Accuracy of the method is  $\pm 0.9\%$ . Rate of reduction is fast on account of large difference of redox potential of Fe(III)/Fe(II) and dye/leuco base, viz., 120–150 mV.  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NO}_2^-$  interfere. — *Indian J. Chem.* **30A**, 819–821 (1991). Dept. Eng. Chem., Coll. Eng., Andhra Univ., Visakhapatnam (IND)  
H.B. Singh

**Determination of anionic surfactants by bis(ethylenediamine)-copper(II) extraction and anodic stripping voltammetry.** M.J. Spencer, G.G. Wallace, P.T. Crisp and T.W. Lewis.

Verff. bestimmen anionische Tenside (Natriumdodecylsulfat, lineare Alkylsulfonate und lineare Alkylbenzolsulfonate) nach Extraktion mit Bis(ethylenediamin)-kupfer(II) durch Linearweep-ASV (LSASV) unter Verwendung konventioneller Glaskohlenstoff-, Quecksilber-Dünnschicht- oder polymermodifizierter Elektroden. Die besten Ergebnisse erzielen sie mit Glaskohlenstoff/Nafion/Hg-Elektroden mit Platingaze als Hilfs-elektrode und Ag/AgCl (3 M NaCl) Referenzelektrode bzw. Ag/AgCl (0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -MeOH) Referenzelektrode mit Zwischenelektrolyt. Die Herstellung sowohl des Kupferkomplexes als auch der chemisch modifizierten Elektroden, Extraktionsverfahren und die voltammetrische Messung sowohl in der Chloroformphase als auch nach Rückextraktion in Säure werden beschrieben. Im günstigsten Fall kann eine Nachweisgrenze von 5,0  $\mu\text{g/l}$  anionisches Tensid mit einer linearen Eichkurve von

5–500 µg/l in der Originalprobe erreicht werden. — Anal. Chim. Acta **244**, 197–200 (1991). Chem. Dept., Univ., Wollongong (AUS)

W. Czysz

**Determination of molecular weight distributions of *tert*-octylphenol ethoxylate surfactant polymers by laser desorption Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and high-performance liquid chromatography.** Z. Liang, A.G. Marshall and D.G. Westmoreland.

Laser desorption Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (LD/FT/ICR/MS) provides a simple and accurate measure of Triton surfactant molecular weight distributions up to at least 3500 u, based on a single-shot laser pulse measurement of a few seconds duration. Comparison of LD/FT/ICR/MS and HPLC molecular weight distributions of low molecular weight surfactants shows that laser desorption/ionization produces minimal fragmentation and thus offers an accurate measure of the relative abundances of the neutral oligomers, without the need for prior chromatographic separation of the components. Moreover, for all Triton polymer molecular weight distributions (700–3000 u), LD/FT/ICR/MS provides much more highly resolved profiles of oligomer relative abundances. Finally, LD/FT/ICR/MS reveals the presence of poly(ethylene oxide) side products of the polymerization process, which are not observed by HPLC with conventional ultraviolet absorption detection. — Anal. Chem. **63**, 815–818 (1991). Rohm and Haas Comp., Spring House, PA (USA)

**Determination of nor-nitrogen mustard hydrochloride using gas chromatography with flame ionization detection.** H. Thulin.

A megabore gas chromatographic method with flame ionization detection was developed for the determination of nor-nitrogen mustard hydrochloride (C.A. No. 821-48-7) in toluene. The method is based on a derivatization procedure with trifluoroacetic anhydride. Benzylmethylamine was used as an internal standard. The calibration graph was linear within the range investigated (2–1050 µg/ml in toluene) with a correlation coefficient of 0.9999. The relative overall recovery was  $96 \pm 1.5\%$  for a concentration of 20 µg of nor-nitrogen mustard hydrochloride per ml of toluene and  $100 \pm 3\%$  for 200 µg/ml. The minimum detectable concentration in toluene was less than 0.5 µg/ml. The method is applicable to the determination of nor-nitrogen mustard hydrochloride in industrial working environments to establish occupational exposure to the compound. — J. Chromatogr. **547**, 501–508 (1991). Kabi Pharm. Therap. AB, Helsingborg (S)

\*\*\*\*\*

### 2.3 Geological materials

**Geological and inorganic materials — Review.** L.L. Jackson, T.L. Fries, J.N. Grossman, B.-S.W. King and P.J. Lamothe.

Ein Überblick über die Literatur von November 1988 bis Oktober 1990 über das Thema der Analyse geologischer und anorganischer Materialien wird gegeben. Dabei zeigt sich, daß in den letzten Jahren besonders an Techniken zur Trennung und Bestimmung von Gold- und Platin-Gruppen-Elementen gearbeitet wird. Neue instrumentelle Techniken wie die ICP-MS werden z.B. auch zur Bestimmung von Seltenen Erden eingesetzt. Durch die Verwendung von Laserablation und Mikrostrahltechnik können in geologischen Proben auch einzelne Kornbereiche analysiert werden. — Anal. Chem. **63**, 33R–48R (1991). US Geol. Survey, Denver Fed. Center, Denver, CO (USA) R.H.S.

**Application of the microwave acid digestion method to the decomposition of rock samples.** T. Suzuki and M. Sensui.

Verff. prüfen die optimalen Bedingungen eines Mikrowellen-Säureaufschlusses zur Zersetzung von Gesteinsproben. 10 bis 100 mg Probe werden zersetzt unter Variation von Menge und Zusammensetzung der Säure, Erhitzungsdauer sowie der Anzahl von Wiederholungen des Erhitzens. Danach werden die Konzentrationen der Aufschlußlösungen an Si, Fe, Mn, Na, K und Mg bestimmt (Si spektralphotometrisch, die anderen Elemente durch Flammen-AAS mit Acetylen/Luftflamme). Die Meßergebnisse stimmen mit den vorgegebenen Werten der verwendeten

Standardreferenzprobe (Andesite HJA-1 des GS Japan) überein, wenn 10 mg Probe 60 s mit 0,3 ml konz. HNO<sub>3</sub> und 0,1 ml konz. HF in einem Parr 4781 Mikrowellen-Säureaufschlußgefäß mit PTFE-Einsatz erhitzt werden. Ebenfalls gute Ergebnisse erzielt man bei 100 mg Probe mit 45–110 s Erhitzen mit 0,3–1,0 ml konz. HNO<sub>3</sub> und 0,4–0,7 ml konz. HF. — Anal. Chim. Acta **245**, 43–48 (1991). Dept. Chem., Fac. Sci., Yamagata Univ., Yamagata (J) W. Czysz

**Determination of radium isotope ratios and abundances in geological samples by thermal ionization mass spectrometry.** A.M. Volpe, J.A. Olivares and M.T. Murrell.

The chemical separation and mass spectrometric procedures for the measurement of radium isotopes in geologic samples are described. These methods provide <sup>226</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra ratio measurements for 1 g or less of rock sample containing subpicogram amounts of radium with precision better than 1.5% (95% confidence level). Radium-226 concentrations were measured by isotope dilution for smaller sample sizes (100–500 mg) containing as little as 1–10 fg of total <sup>226</sup>Ra with similar high precision. — Anal. Chem. **63**, 913–916 (1991). Isotope Geochem., Nat. Lab., Los Alamos, NM (USA)

**Determination of gold by flame atomic absorption spectrometry with flow-injection on-line sorbent extraction preconcentration.** S. Xu, L. Sun and Z. Fank.

Zur Bestimmung von Gold in Erzen wird ein Sorbensextraktions-Fließinjektionssystem zur Konzentrierung on-line mit einem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer gekoppelt. Das Adsorptionsharz mittlerer Polarität (Amberlite XAD-8) ist in einer 200 µl Mikrosäule gepackt. Gold(III) wird in salzsaurer Lösung 40 s mit 7,6 ml/min durchgepumpt und adsorbiert. Zur Elution verwendet man Ethanol; die ethanolsche Lösung wird im Nebulisator versprüht, unter apparativen Standardbedingungen atomisiert und bei 242,8 nm gemessen. Probenfluß- und Elutionsgeschwindigkeiten und weitere Parameter werden optimiert, mögliche Störungen werden diskutiert. Bei einem Probandurchsatz von 60/h kann eine 35fache Konzentration aus der Probenaufschlußlösung erreicht werden. Nachweisgrenze 2 µg/l, RSD 1,4%, Wiederfindung 97–108%. — Anal. Chim. Acta **245**, 7–11 (1991). Flow Injection Anal. Res. Centre, Inst. Appl. Ecology, Acad. Sinica, Shenyang (RC)

W. Czysz

**Separation and quantitative precipitation of lanthanum from lanthanides in monazite using salicylaldehyde phenylhydrazone.** N. Thankarajan and K.P. Kumar.

Salicylaldehyde phenylhydrazone (HspH) separates and quantitatively precipitates La as (La(sph)(OH)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) in presence of other lanthanides. The precipitate is weighable after washing and drying. Procedure: Monazite ore is decomposed with HClO<sub>4</sub> and rare earth metals and Th precipitated with ammonium oxalate. The precipitate is decomposed with a mixture of HClO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> and Th separated as benzoate at pH 1.8. On adding 30 ml ethanolic reagent containing 4.5 g HspH and raising pH to 5.05 with 1.0 M NH<sub>4</sub>OH, Ce(IV) precipitates after 15 min stirring. Concentration of filtrate and addition of more reagent solution followed by raising pH to 7.2, precipitates La as yellowish brown complex after 15–20 min stirring. Y group metals do not interfere. Tb, Ho and Lu interfere only when present in equal amount or more. The method is selective, simple and rapid. — Indian J. Chem. **30A**, 646–649 (1991). Chem. Dept., Univ. Calicut, Calicut (IND) H.B. Singh

**Effects of pre-irradiation treatments in neutron activation analysis of rocks for measurements of their lanthanoid, thorium and uranium contents.** T. Oi, Y. Kikawada, T. Honda, T. Osaka and H. Kakihana.

Determination of the lanthanoids, thorium and uranium in silicate rocks has been investigated by neutron activation analysis (NAA). Seven or eight lanthanoids and thorium and uranium were determined by non-destructive instrumental NAA. The numbers of the lanthanoids determined were increased and errors on the final values were reduced by preirradiation treatments, which included a coprecipitation process with aluminium as collector to remove the alkali metals and halogens and a solvent extraction process to eliminate iron. The necessity of scandium removal was indicated. — J. Radioanal. Nucl. Chem. **150**, 103–116 (1991). Dept. Chem. Sophia Univ., Chiyodaku, Tokyo (J)

**Determination of uranium in marine sediment pore waters by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry.** J. Toole, K. McKey and M. Baxter.

Zur Bestimmung kleiner Volumina (0,25 ml) Porenwasser in marinen Sedimenten wird ein ICP-MS-Verfahren mit Isotopenverdünnung unter Verwendung von  $^{236}\text{U}$  als Markierer vorgeschlagen. Die einzige Vorbehandlung der Probe besteht in der Verdünnung um einen Faktor 20, wodurch man ein für drei Wiederholungsanalysen pro Probe ausreichendes Volumen erhält. Es wurden eine Reihe von Proben und Standards mit Urankonzentrationen zwischen 0,05 und 10 ng U/ml analysiert. Eine Folge von 30 Proben kann innerhalb 6 h untersucht werden. Die rel. Standardabweichung ist besser als 1,9% mit einer Nachweisgrenze ( $3\sigma$ ) von 2 pg/ml U in Lösung (40 pg/ml in Proben). Meerwasser ist eine sehr schwierige Matrix für die ICP-MS; daher kann die Methode ganz allgemein für die Uranbestimmung in vielen anderen Probelösungen angewendet werden. — *Anal. Chim. Acta* **245**, 83–88 (1991). Scott. Univ. Res. Reactor Centre, East Kilbride, Glasgow (GB) W. Czysz

**Determination of thallium at ppm levels in rocks and minerals by flame atomic absorption spectrometry.** N.K. Roy and A.K. Das.

The thallium content of rocks and minerals is determined by AAS after mineralisation in a mixture of  $\text{HClO}_4$  and HF followed by extraction as its iodo complex with TOPO-MIBK; HF is removed by leaching with 2 N HCl (30 ml) followed by slowly heating to dryness repeatedly. KI (1 g) and ascorbic acid (1 g) are added before extraction. The mixture is shaken for 1 min and the phases allowed to separate. Anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1 g) is added to the organic phase and the extinction of the dried solution measured at 278.6 nm using air/acetylene flame. Concentration of Tl in the unknown is read from the calibration curve similarly prepared. Sb, Bi, In, Cd, Cu and Pb are extracted alongwith Tl but do not interfere. In case of sulphide ores, Cu and Pb, if present, are first removed as Cu-ammine complex by adding  $\text{NH}_4\text{OH}$  and Pb as  $\text{PbSO}_4$  by adding  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The Tl content of a number of granite rocks and manganese ores is determined; the results are in agreement with reported values. The method is simple and rapid as extraction is complete in a single stage. 0.2 ppm Tl in diverse geological matrix is accurately determined. — *J. Indian Chem. Soc.* **67**, 976–977 (1990). Central Chemical Lab., G.S.I., Calcutta (IND) H.B. Singh

**Acid decomposition method for visual colorimetric determination of molybdenum in geochemical exploration.** G.S. Reddi and C.R.M. Rao.

Verf. beschreiben ein Verfahren zum halbquantitativen Feldnachweis von Molybdän in geologischen Proben. Man versetzt 1 g der Probe (< 80 mesh) mit 10 ml Salpeter- und 5 ml Schwefelsäure (1:1) und erhitzt bis zur Bildung einer sirupösen Masse. Nach Abkühlen mit 30 ml bidest. Wasser, erhitzt man mäßig für 30 min, verdünnt mit Wasser auf 40 ml und überführt 2 ml der Lösung in ein Borsilicatreagensglas. Dort gibt man 1 ml 10%ige  $\text{KNO}_3$ - und 1 ml 25%ige Natriumtartratlösung zu, dann 1 ml 8%ige Ammoniumthiocyanatlösung. Nach Versetzen mit 1 ml einer Lösung von 10 g Zinn(II)-chlorid in 25 ml HCl (ad 100 ml mit Wasser) schüttelt man kräftig, versetzt mit genau 0,3 ml Diisopropylether, schüttelt erneut kräftig für 10 s und läßt dann zur Phasentrennung stehen. Die gefärbte organische Phase vergleicht man visuell gegen analoge Standards (0,1, 0,2, ... 1,0  $\mu\text{g Mo}$ ). Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 0,2  $\mu\text{g/g Mo}$ , aufwärts bei 150  $\mu\text{g/g}$ . Die Lösung kann auch direkt zum Einsprühen für eine AAS-Bestimmung verwendet werden. — *Anal. Chim. Acta* **244**, 245–246 (1991). Geol. Survey India, Guindy, Madras (IND) W. Czysz

\*\*\*\*\*

## 2.4 Environmental matrices

**Environmental analysis — Review.** R.E. Clement, M.L. Langhorst and G.A. Eiceman.

Entwicklungen der Analytischen Chemie bezüglich der Umweltanalyse aus den Jahren 1989–1990 werden zusammenfassend dargestellt.

Allgemeine erschienene Überblicke werden angegeben. Dann folgt die Analyse von Luft, Wasser, Böden/Sedimente und biologischer Proben sowie weiterer verschiedener Bereiche. — *Anal. Chem.* **63**, 270R–292R (1991). Ontario Ministry Environ., Lab. Serv. Branch, Rexdale, Ontario (CDN) R.H.S.

**Air pollution — Review.** D.L. Fox.

Die Literatur, die von November 1988 bis Dezember 1990 zum Thema Analyse von Luftverunreinigungen erschienen ist, wird zusammenfassend dargestellt. Das Thema wird in zwei Abschnitte unterteilt, einmal die Analyse von Gasen und zum anderen die Analyse von Teilchen und Aerosolen. Die zahlreichen Literaturzitate sind den einzelnen Kapiteln zugeordnet. — *Anal. Chem.* **63**, 292R–301R (1991). Dept. Environ. Sci. Engin., School Publ. Health, Univ. North Carolina, Chapel Hill, NC (USA) R.H.S.

**Some observations on a field procedure for sampling and determination of low concentrations of hydrazine in air.** S. Amlathe and V.K. Gupta.

A sensitive procedure for the determination of hydrazine in air is described. Hydrazine from the air is absorbed in acidified vanillin solution which is coupled with hydrazine, forming a yellow aldazine dye. The dye thus formed exhibits a maximum absorbance at 400 nm. Beer's law is obeyed in the range of 0.086 to 0.6  $\text{mg/m}^3$  (0.06 to 0.5 ppm) for 15 liters of sample air. Molar absorptivity, Sandell's sensitivity, and other important analytical parameters have been studied. The collection efficiency of the absorbing solution was evaluated. The method was applied for the determination of hydrazine in air. The development of test paper and indicator tubes for semiquantitative determination of hydrazine in air/water has also been done. — *Microchem. J.* **42**, 331–335 (1990). Dept. Chem., Ravishankar Univ., Raipur (IND)

**Determination of carbonyl compounds in air by HPLC using on-line analyzed microcartridges, fluorescence and chemiluminescence detection.** L. Nondek, R.E. Milofsky and J.W. Birks.

Sensitive and selective detection of dansylhydrazones of atmospheric carbonyl compounds (aldehydes and ketones) can be achieved using high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence or chemiluminescence detection. The carbonyl compounds are derivatized by drawing air through small glass cartridges packed with porous glass particles impregnated with dansylhydrazine. After sampling, the contents of the cartridges are analyzed on-line by using a small plug of water (200  $\mu\text{l}$ ) to transfer and focus the hydrazone derivatives at the head of a HPLC column. Greatly increased sensitivity over traditional methods derives from 1) analysis of the entire contents of the sampling cartridge, and 2) detection by fluorescence or peroxyoxalate chemiluminescence. Results are compared for photo-initiated and  $\text{H}_2\text{O}_2$ -initiated peroxyoxalate chemiluminescence. This novel and practical system enables the detection of sub-ppbv concentrations of formaldehyde, acetaldehyde, acetone and higher carbonyls in air using relatively short sampling times. — *Chromatographia* **32**, 33–39 (1991). Dept. Chem. Biochem. (CIRES), Univ. Colorado, Boulder, CO (USA)

**Gas-sensitive electrode applied to the continuous measurement of atmospheric ammonia.** U. Fritsche and M. Gernert.

Zur Bestimmung von Ammoniakgas in Luft pumpt man die zu untersuchende Luft direkt auf die Spitze einer gasempfindlichen Elektrode, deren oberes Ende KCl und eine niedrige Konzentration an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthält. Zur Kalibrierung läßt man reine Luft über die Oberfläche einer Ammoniaklösung strömen. Die Ammoniakkonzentration dieser Lösung wird kontinuierlich mit der zweiten, nachgeschalteten Elektrode (dem Gassensor) gemessen. Die mittlere Ammoniakkonzentration in der Gasphase wird aus dem Ammoniakverlust der Ammoniaklösung errechnet. Die Nachweisgrenze für gasförmiges Ammoniak beträgt  $5 \mu\text{g m}^{-3}$ . Mögliche Störungen werden diskutiert. — *Anal. Chim. Acta* **244**, 179–182 (1991). Fraunhofer-Inst. Umweltchemie u. Ökotoxikologie, W-Schmalenberg-Grafschaft (D) W. Czysz

**Methods for the determination of dimethylethylamine and dimethylethylamine-N-oxide in air, plasma and urine samples.** T. Lundh, B. Akesson and B. Stahlbom.

Empfindliche Routine GLC-Verfahren zur Bestimmung von Dimethylethylamin in Luft und Dimethylethylamin und Dimethylethylamin-N-oxid in Plasma und Urin werden entwickelt. Dimethylethylamin wird in alkalischen Di-n-butylether extrahiert und die Analyse auf einem mit Alkali behandelten Material (4% Carbowax 20M/0,8% KOH) mit einem Temperaturprogramm von 120–220°C und einem stickstoffempfindlichen Detektor durchgeführt. Die Nachweisgrenze für Dimethylethylamin in Luft liegt bei 0,01 mg/m<sup>3</sup> (151 Proben). Das N-Oxid von Dimethylethylamin in Blut und Urin wird aus dem Unterschied von Dimethylethylamin vor und nach Reduktion der Probe mit Sn in HCl (1 h bei 95°C) bestimmt. Eichkurven sind bis hinauf zu 400 mg Dimethylethylamin pro Liter (5,5 mmol/l) linear und die Nachweisgrenze liegt bei 0,01 mg/l (0,1 µmol/l). Die Konzentrationen in Urin können mit einer Genauigkeit von 1–3 und 2–4% bestimmt werden, die analogen Werte für Plasma liegen bei 6 und 4–6%. – Intern. J. Environ. Anal. Chem. **44**, 81–86 (1991). Dept. Occup. Environ. Med., Univ. Hosp., Lund (S) R.H.S.

**Spectrophotometric determination of aniline in air and water via oxidative coupling using guaiacol.** S. Amlathe and V.K. Gupta.

A sensitive spectrophotometric method is described for the sub-microgram determination of aniline in water. The method involves the use of an oxidative coupling reaction for aniline and guaiacol using *N*-chlorosuccinimide as oxidizing agent in alkaline medium (pH ~10 to 11). The blue-colored dye thus formed exhibits absorption maxima at 615 nm. Beer's law is valid up to 1 to 8 ppm of aniline in water. Molar absorptivity and Sandell's sensitivity are found to be  $8.8 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 100$ ) and  $0.01 \mu\text{g cm}^{-2}$ , respectively. The important parameters for complete color reaction have been optimized and applied for the analysis of aniline in polluted water. The method has been successfully applied for the determination of aniline in laboratory air after absorption in dilute hydrochloric acid. – Microchem. J. **43**, 208–212 (1991). Dept. Chem., Ravishankar Univ., Raipur (IND)

**High-sensitivity determination of iodine isotopic ratios by thermal and fast neutron activation.** R.M. Lindstrom, G.J. Lutz and B.R. Norman.

Um das Verhalten von Radioiod in der Umwelt zu untersuchen, wird ein besonders empfindliches Verfahren zur Bestimmung der <sup>129</sup>I-Konzentration sowie des <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I-Verhältnisses benötigt. Konzentrationen bis hinunter zum derzeitigen Untergrund von ca. 10<sup>8</sup> Atomen/Gramm (10<sup>-7</sup> Bq/g oder 5 aCi/g) müssen mit vernünftiger Genauigkeit und einem niedrigen Untergrund bestimmt werden. Zur verlässlichen Konzentrations-Bestimmung eignet sich die NAA. Es werden nur wenige Gramm Probe benötigt. <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I-Verhältnisse bis hinunter zu  $6 \times 10^{-10}$  können mit dieser Methode gemessen werden. Um Iod von anderen Elementen abzutrennen, wird die Probe sowohl vor als auch nach der Bestrahlung im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Bestrahlung wird bei optimierten Flußdichten sowohl mit thermischen als auch schnellen Neutronen vorgenommen. <sup>82</sup>Br und andere Störungen werden durch eine Gas-Fest-Reaktion mit hydriertem MnO<sub>2</sub> entfernt. Hochoflösende  $\gamma$ -Strahl-Bestimmungen gestatten die gleichzeitige Messung von eingeführtem <sup>130</sup>I zusammen mit <sup>126</sup>I, welches aus stabilem Iod durch die (n,2n)-Reaktion entsteht. Systematische Fehler werden dadurch bei der Messung des Isotopenverhältnisses ausgeschaltet. Störungen durch <sup>127</sup>I(3n, $\gamma$ )<sup>130</sup>I bei hohen Flußdichten begrenzen die Empfindlichkeit der NAA zur Messung des Isotopenverhältnisses <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I. – J. Trace Microprobe Techn. **9**, 21–32 (1991). Center Anal. Chem., Nat. Inst. Standards Technol., Gaithersburg, MD (USA) R.H.S.

**Metals determination in atmospheric particulates by atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction.** A. Fernández C., R. Fernández, N. Carrión, D. Loreto, Z. Benzo and R. Fraile.

Verf. überprüfen die Möglichkeit der schnellen Bestimmung der Gesamtelementgehalte von V, Cd, Ni, Cu, Pb, Fe und Mn in Luftstaubpartikeln durch elektrothermische und Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie. Bei letzterer erfolgt das Einsprühen der Probe als Suspension bzw. Anschlämmung. Um die Richtigkeit der beiden Methoden zu testen, analysierte man Standardreferenzmaterial (Urban Particulate Matter NBS 1648). Die Aufheizbedingungen des Graphitofenverfahrens sind in einer Tabelle angegeben. Desgleichen die Regressionskoeffizienten und Konzentrationsbereiche im Vergleich von Ionenlösungen der genannten

Elemente und Anschlämmungen. Die absoluten und relativen Werte zeigen für beide Methoden keine signifikanten Unterschiede. Rel. Standardabweichungen zwischen 1 und 3%. – At. Spectrosc. **12**, 111–118 (1991). Centro Quim. Anal., Fac. Sci., Univ. Central de Venezuela, Caracas (YV) W. Czysz

**Water analysis – Review.** P. MacCarthy, R.W. Klusman, S.W. Cowling and J.A. Rice.

Die in den zwei letzten Jahren erschienene Literatur zum Thema Wasseranalyse wird zusammenfassend dargestellt. Dabei wird erst auf die anorganische Analyse anhand einzelner Elemente, Anionen und Gase eingegangen, dann wird die organische Analyse mit Verfahren wie GC, HPLC, MS, Photometrie für flüchtige organische Verbindungen, oberflächenaktive Verbindungen, Pestizide und metallorganische Verbindungen beschrieben. Übersichtlich ist der Inhalt in einer Tabelle dargestellt, der das Auffinden bestimmter Literatur vereinfacht. – Anal. Chem. **63**, 301R–342R (1991). Dept. Chem. Geochem., Colorado School Mines, Golden, CO (USA) R.H.S.

**Improvements in the N,N-diethyl-p-phenylenediamine method for the determination of free and combined residual chlorine through the use of FIA.** G. Gordon, D.L. Sweetin, K. Smith and G.E. Pacey.

Bei der Bestimmung von freiem und kombiniertem Chlor (NH<sub>2</sub>Cl, NHCl<sub>2</sub>) ergibt die dabei häufig verwendete Reaktion von Permanganatstandards mit N,N-Diethyl-p-phenylenediamin (DPD) nichtlineare Meßkurven, wahrscheinlich, weil dabei das gefärbte semichinoide und das farblose chinoide Reaktionsprodukt nebeneinander gebildet werden. Die titrimetrische DPD-Methode titriert beide, während das kolorimetrische Verfahren nur die gefärbten semichinoiden Produkte erfaßt. Daraus resultiert eine nichtlineare Response des kolorimetrischen Verfahrens oberhalb 1,0 mg Cl<sub>2</sub>/l. Unter Fließinjektionsbedingungen (FIA) kann die Nichtlinearität des DPD-kolorimetrischen Verfahrens im Bereich 0,1–5,0 mg/l (als Cl<sub>2</sub>) eliminiert und die Methode auf einen Bereich zwischen 0,1 und 8,0 mg/l (ald Cl<sub>2</sub>) ausgedehnt werden. Auch die relativen Standardabweichungen werden verbessert, auf 0,5–11% beim kolorimetrischen, 1,5–4,0% beim titrimetrischen Verfahren. Schließlich wird das FIA-Verfahren für die sequentielle Bestimmung von freiem und kombiniertem Chlor eingerichtet; Chloramin verursacht dabei nur eine vernachlässigbare Störung. – Talanta **38**, 145–149 (1991). Miami Univ., Oxford, OH (USA) W. Czysz

**On-line monitoring of chloramine reactions by membrane introduction mass spectrometry.** T. Kotiaho, A.K. Lister, M.J. Hayward and R.G. Cooks.

Verf. berichten über den Einsatz der Membraneinführungs-Massenspektrometrie zum on-line-Messen der Reaktion von Monochloramin (NH<sub>2</sub>Cl) mit Chlorwasserstoff. Das Monochloramin gelangt durch ein Membranplättchen einer Eingabesonde in die Anregungszone des Massenspektrometers und wird durch Elektronenstoß ionisiert und mit selected ion-Detektion (m/z 51, 53, 55) nachgewiesen. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,7 mg/l. On-line gemessen wird die bei Zugabe von HCl zu Monochloramin auftretende Bildung von Dichloramin, Trichloramin und molekularem Chlor. – Talanta **38**, 195–200 (1991). Dept. Chem., Purdue Univ., West Lafayette, IN (USA) W. Czysz

**Fluorophotometric determination of phosphate after collection on a membrane filter as ion pair of molybdophosphate with rhodamine 6G.** M. Kan, T. Nasu and M. Taga.

A highly sensitive, rapid and facile method of fluorophotometry is described for the determination of phosphate using the ion pair formation of molybdophosphate with Rhodamine 6G. This ion pair is collected on a membrane filter made of cellulose nitrate when the sample solution is adjusted to 0.35 mol/l in sulfuric acid, 1.9 mmol/l in ammonium molybdate and 3.1 µmol/l in Rhodamine 6G, and it is filtered through the membrane filter under suction. The membrane filter together with the ion pair is dissolved into Methyl Cellosolve. The fluorescence intensity of this solution is measured at 555 nm with the excitation at 535 nm. The calibration curve of phosphate is linear from 5 to 100 ng of phosphorus, with the correlation coefficient of 0.999; the relative standard deviation was 1.6% for 100 ng of phosphorus (n = 12). Although arsenic(V) causes positive error, no ions, including silicate, commonly existing in natural



water interfere with the determination of phosphate. The proposed method was applied to the determination of phosphate-phosphorus in water samples and satisfactory results were obtained. — *Anal. Sci.* **7**, 87–91 (1991). Dept. Chem., Fac. Sci., Hokkaido Univ., Sapporo (J)

**Spectrophotometric determination of thiosulfate by its oxidation with iodate.** T. Koh, K. Kitami and Y. Yonemura.

Thiosulfate was oxidized stoichiometrically to sulfate with iodate in a sulfuric acid medium. The produced iodine, equivalent to the excess iodate, was spectrophotometrically measured as triiodide at 350 nm. The complete oxidation of thiosulfate to sulfate using iodate was achieved. The reaction rate was investigated in a medium containing varying amounts of sulfuric acid at room temperature and at 40°C. A linear calibration graph with a negative slope was obtained over the concentration range  $4 \times 10^{-7}$  –  $4.3 \times 10^{-5}$  M (mol/l) (0.045–4.82 ppm) thiosulfate. The relative standard deviation was 0.41% at the  $2.5 \times 10^{-5}$  M thiosulfate level. The proposed method was successfully applied to the determination of thiosulfate in hot spring and lake waters. — *Anal. Sci.* **7**, 81–85 (1991). Dept. Chem., Fac. Sci., Tokai Univ., Kanagawa (J)

**Einfluß der Seewassersalze auf die Bestimmung von Spurenmetallen in Regenwasser durch AAS-Bestimmung mit elektrothermischer Atomisierung.** J.Y. Cabon and A. Le Bihan.

Der Einfluß von Seewassersalzen auf die Bestimmung von Spurenmetallen in Regenwasser durch elektrothermische AAS wird untersucht. Aus den für Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn erhaltenen Ergebnissen wird ersichtlich, daß bei Salzkonzentrationen, wie sie im Regenwasser in Küstenregionen auftreten, bereits bedeutende Störungen bei ungeeigneten experimentellen Bedingungen auftreten können. Die Art der Atomisierung und die Peakwertung muß eventuell gegenüber normalen Messungen modifiziert werden. Diese Modifizierungen sind für die einzelnen Elemente eingehend beschrieben. — *Environ. Technol.* **12**, 769–776 (1991). URA CNRS No. 322, Fac. Sci., Univ. Bretagne Occid., Brest-Cedex (F) R.H.S.

**Characterization of natural waters using trace element analysis obtained in a plasma source mass spectrometer.** M. Bensimon, J.H. Gabus and A. Parriaux.

Der Einsatz der ICP-MS zur Bestimmung von Metallspuren in natürlichen Wässern wird untersucht. Die ICP-MS-Messungen werden bezüglich ihrer Genauigkeit an typischen Grundwasserproben, die wenig oder gar keine organischen Verbindungen enthalten, charakterisiert. Eine schematische Darstellung des verwendeten VG PlasmaQuad Plus ICP-MS Instruments wird gegeben. Die Meßgenauigkeit wird als rel. Standardabweichung (%RSD) angegeben; diese schwankt zwischen 3 und 9% für Li, Al, Sc, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Pb, Bi und U; für V, B, Br, I und La liegen die Werte zwischen 10–12%. Die relativen Fehler, die bei der Untersuchung synthetischer Standards auftreten, liegen zwischen 2 und 8%. Dieses einfache und genaue Verfahren sollte für Umweltuntersuchungen eingesetzt werden. — *J. Trace Microprobe Techn.* **9**, 81–93 (1991). Lab. Geol. (GEOLEP), Swiss Fed. Inst. Technol., Lausanne (CH) R.H.S.

**Long-term changes in the adsorptive properties of FEP separation funnels used in a mixed dithiocarbamate-Freon-TF extraction system.** F.L.L. Muller, J.D. Burton and P.J. Statham.

Verf. untersuchen die Adsorptions-/Anreicherungseigenschaften von FEP-Trichtern (FEP: fluoriniertes Ethylen-Propylen) zur Trennung von Spurenmetallen (Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe) aus Meerwasser unter Verwendung von Dithiocarbamat und Extraktion mit Freon-TF. Die Verluste nach langen Gebrauchsperioden werden quantifiziert. Die experimentellen Meßdaten sind tabellarisch aufgeführt. — *Anal. Chim. Acta* **245**, 21–25 (1991). Dept. Oceanogr., Univ., Southampton (GB)

W. Czysz

**Multi-element determination in river water by neutron activation analysis.** M.B.H. Al-Bedri and S. Al-Jobori.

The 25 elements Al, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Mg, Mn, Na, Rb, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, Ti, V, Yb, Zn and Zr were determined in river water by neutron activation analysis. The samples (1 l) were

concentrated by evaporation at 70°C at atmospheric pressure to yield 0.5–1.0 g of dissolved solid residue. Samples of residue (30–50 mg) and standard reference materials were irradiated at  $2.3 \times 10^{13}$  n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Both short (30 s) and long (6 h) irradiations were used. The samples and standards were counted with a 30 cm Ge(Li) detector (resolution 2.5 keV at the 1332 KeV  $\gamma$ -Co line) coupled to a 4096 channel analyser. — *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **147**, 235–241 (1991). Phys. Dept., Coll. Sci., Univ., Baghdad (IRQ) C.K. Laird

**Flame atomic absorption spectrometric method for the determination of beryllium in natural waters after separation with *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine.** L.C. Robles, C. García-Olalla, M.T. Alemany and A.J. Aller.

A procedure for the determination of beryllium in natural waters is proposed. A solvent extraction step was performed in order to overcome interferences and isolate beryllium before it was atomized by direct nebulization of the organic phase in a dinitrogen oxide/acetylene flame. *N*-Benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine was used as the extractant whilst isobutyl methyl ketone was the organic solvent. The effects of pH, amine concentration in the organic phase, shaking time, stability of the complex and nature of the extracted species were studied. The detection limit and linear response range are 2 ng ml<sup>-1</sup> and 0–1.0  $\mu$ g ml<sup>-1</sup>, respectively. The result obtained for a standard reference material compared well with the quoted value. — *Analyst* **116**, 735–737 (1991). Dept. Biochem. Mol. Biol., Univ., León (E)

**Ethylenediamine/hydrochloric acid/zinc(II) eluent for the suppressed ion chromatographic separation of strontium(II) from a large amount of calcium(II): application of the method to the simultaneous determination of magnesium(II), calcium(II) and strontium(II) in high salinity sub-surface waters.** R.P. Singh, E.R. Pambid, P. Debayle and N.M. Abbas.

A new eluent has been developed for the suppressed ion chromatographic separation of strontium from large amounts of calcium. Together with a Dionex CS-2 separator column, the eluent, a mixture of 2.5 mmol/l ethylenediamine, 5 mmol/l hydrochloric acid and 1 mmol/l Zn<sup>2+</sup>, was successfully used for the simultaneous determination of strontium, magnesium and calcium in high salinity sub-surface waters. The results of the determination of magnesium, calcium and strontium in sub-surface Arab-D brine and its mixtures with aquifer Wasia and sea-water compare well ( $p > 0.1$ ) with those obtained by a standard atomic absorption spectrometric method. A base line separation of magnesium, calcium and strontium from each other and from a large excess of sodium in a sub-surface brine can be achieved in approximately 8.0 min. This is a considerably shorter time than that required to achieve a reasonably good separation factor between calcium and strontium by other liquid chromatographic methods, although such methods have not been used for the determination of alkaline earth metal cations in sub-surface waters. — *Analyst* **116**, 409–414 (1991). Cent. Anal. Mat. Charact. Lab., Metrol., Standards, Mat. Div., Res. Inst., King Fahd Univ. Petroleum & Minerals, Dhahran (Saudi Arabia)

**Flow injection on-line separation and preconcentration for electrothermal atomic absorption spectrometry. — Part 1. Determination of ultratrace amounts of cadmium, copper, lead and nickel in water samples.** M. Sperling, X. Yin and B. Welz.

Verf. beschreiben die Kombination eines Fließinjektionsvorkonzentrierungssystems (FIAS-200 von Perkin-Elmer) mit einem Perkin-Elmer Zeeman/3030 Atomabsorptionsspektrometer und HGA-600 Graphitofen zur Bestimmung von Ultraspuren Cd, Cu, Pb und Ni in Wasserproben. Die Vorteile dieses geschlossenen Systems liegen in geringer Kontaminationsgefahr bei gleichzeitiger Vorkonzentrierung und Matrixabtrennung. Das integrierte System ermöglicht zudem vollautomatischen Betrieb mit verbesserter Reproduzierbarkeit und Präzision. Testanalysen einer Reihe von Meerwasserproben demonstrieren die Richtigkeit und Präzision, verbunden mit hoher Empfindlichkeit. Es werden Nachweisgrenzen von 0,8, 6,5, 17 und 36 ng/l ( $3\sigma$ ) für Cd, Pb, Cu und Ni erreicht. — *J. Anal. At. Spectrom.* **6**, 295–300 (1991). Dept. Appl. Res., Bodenseewerk Perkin-Elmer, W-7770 Überlingen (D) W. Czysz

**Atomic emission determination of mercury in water after chemical preconcentration.** L.I. Toropov, M.I. Degtev and Yu.A. Makhnev.

Das vorliegende Verfahren zur Bestimmung von Hg-Mikromengen im Wasser beruht auf der Bildung des Komplexes von Hg(II) mit Diantipyrylthioharnstoff (DATHS) (Hg:DATHS = 1:1) in ammoniakalischer Lösung und auf seiner Bestimmung mittels AES. Da mit DATHS auch andere Metallionen [z.B. Fe(III), Bi(III), Cu(II), Au(III) und Ag(I)] reagieren, müssen diese im voraus maskiert werden, wozu sich EDTA, NH<sub>4</sub>SCN und KCN als Maskierungsreagentien bewährten. Na, K, Ca, Ni, Co, Cd, Zn, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Cl<sup>-</sup> (bis zu Konzentrationen von 0,02 mol/l) stören nicht, während S<sup>2-</sup> stört. Die Nachweisgrenze entspricht 0,13 µg Hg(II) und der s<sub>r</sub>-Wert höchstens 0,14. Ausführliche Bestimmungsbedingungen sowie die erzielten Ergebnisse s. Original. — *Zh. Anal. Khim.* **45**, 2432–2436 (1990) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Gorky Univ., Perm (SU) F. Jancik

**Detection of mercuric ions in water by ELISA with a mercury-specific antibody.** D.E. Wylie, L.D. Carlson, R. Carlson, F.W. Wagner and S.M. Schuster.

Ein Immunoassay, mit dem Hg<sup>2+</sup>-Ionen in Wasser bei Konzentrationen von 0,5 ppb und darüber nachgewiesen werden können, wird beschrieben. Das Verfahren arbeitet mit einem monoklonalen Antikörper, der spezifisch Hg<sup>2+</sup>-Ionen bindet, die in Vertiefungen von Mikrotiterplatten immobilisiert sind. Im Bereich von 0,5–10 ppb Hg<sup>2+</sup>-Ionen ist die Absorption des verwendeten ELISA dem log der Hg<sup>2+</sup>-Ionenkonzentration linear. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit solchen überein, die mit Kaltdampf-AAS erhalten wurden. Andere zweiwertige Metallkationen stören die Bestimmung nicht, jedoch 1 mmol/l Cl<sup>-</sup>-Ionen. Der optimale pH-Wert zum Hg-Nachweis liegt bei 7,0, bis zu 2 ppb Hg können jedoch in einem weiten pH-Bereich bestimmt werden. Die Empfindlichkeit ist mit dem AAS-Verfahren vergleichbar, und es werden nur 100 µl Proben benötigt; die Anzahl der Proben und die einfache und schnelle Auswertung sind dem AAS-Verfahren jedoch deutlich überlegen. — *Anal. Biochem.* **194**, 381–387 (1991). BioNebraska Inc., Lincoln, NE (USA) R.H.S.

**The investigation of aluminum speciation in natural and potable waters using short-column ion chromatography.** P. Jones.

A highly sensitive and selective short-column ion chromatography method for the direct investigation of aluminium species in water samples is presented. Studies with pure aluminium standards indicated that aluminum species of general formula Al(OH)<sub>x</sub><sup>(3-x)+</sup>, where x can have values from 1 to 4 depending on pH, gave a single peak, and the presence of fluoride or organic complexing acids gave additional peaks close to the solvent front. Once formed the aluminium fluoro species were stable enough to be chromatographed without significant decomposition. Reservoir and drinking water samples were analyzed by this technique and showed a major change in aluminum speciation after passage through a potable water treatment plant involving the addition of aluminum sulphate. There was a major increase in the Al(OH)<sub>x</sub><sup>(3-x)+</sup> fraction, higher than Al(OH)<sub>3</sub> solubility models predict, suggesting significant supersaturation of inorganic aluminium in the drinking water. — *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **44**, 1–10 (1991). Dept. Environ. Sci., Polytchn. South West, Plymouth (GB)

**Determination of the high aluminum content in suspended matter samples collected in natural waters by slurry sampling-electrothermal atomic absorption spectrometry.** M. Hoenig, P. Regnier and L. Chou.

Zur Bestimmung hoher Al-Konzentrationen in suspendierten Partikeln aus Küstengewässern werden die Filtratproben unter Aceton fein verrieben, über Nacht mit 50 µl konz. HNO<sub>3</sub> stehengelassen und dann in 950 µl dest. Wasser angeschlämmt. Die Anschlammung kann so hoch (an Al) konzentriert sein (bis 10% m/m), daß man dies durch die Wahl einer geeigneten analytischen Linie (394,4 nm) und eine angepaßte Gasstromgeschwindigkeit (Tabelle) kompensieren muß. Unter optimierten Bedingungen können bis max. 10% m/m Al in der ursprünglichen Feststoffprobe mit guter Genauigkeit (RSD) bestimmt werden. Das Verfahren wird an Al-haltigen Standardsedimentproben getestet. — *J. Anal. At. Spectrom.* **6**, 273–275 (1991). Inst. Rech. Chim., Min. Agricult., Tervuren (B) W. Czysz

**Atomic absorption determination of tin in natural and waste waters.** A.P. Zolotareva, Z.I. Sukhareva, A.B. Sukholmlinov and L.V. Okisheva.

Optimale Bedingungen der selektiven AAS-Bestimmung von Sn in natürlichen und in industriellen Wässern wurden ausgearbeitet. Bedingungen. Spektrometer, NO-Acetylen Flamme, Hohlkathodenlampe LSP-1, anal. Linie Sn 286,3 nm. Hydrolyse und Entstehung kolloidaler Lösungen von Sn in Proben bei pH zu 7,9 üben auf die Ergebnisse keinen Einfluß aus. Zur Erniedrigung der Nachweisgrenze wird die Probelösung mit Methanol verdünnt. Die Eichkurven sind im Bereich 20–250 µg/ml linear. Die begleitenden Elemente Na, Ca, Mg und Fe stören die Bestimmung nicht. Zur Bestimmung werden 25 ml der Probe mit 5 ml 10% HCl und Methanol zu 50 ml versetzt und die Lösung in die Flamme verstäubt. Zur weiteren Erhöhung der Nachweisgrenze wurde eine elektrothermische Variante ausgearbeitet. In die Graphitküvette des Atomizers werden nacheinander 20 µl NH<sub>4</sub>OH (1:1) und 20 µl der Probe in 2N HNO<sub>3</sub> dosiert und Sn unter folgenden Bedingungen bestimmt: 30 s Trocknen bei 100°C, 20 s Veraschung bei 1000°C, 10 s Atomisierung bei 2660°C unter Abschaltung des Ar-Gasstromes. Die Eichkurven werden im Bereich 0,1–0,3 µg/ml Sn aufgestellt. — *Zavodsk. Lab.* **56**(12), 54–55 (1990) (Russisch). Gosniimetanolproekt, Sverodonetsk (SU) E. Svatek

**Determination of titanium(IV) in river water by ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography with 4,4'-diantipyrylmethane.** N. Uehara, K. Morimoto and Y. Shijo.

An ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatographic method for the selective determination of Ti(IV) with 4,4'-diantipyrylmethane (DAM) is described. The Ti(IV)-DAM complex was separated on an ODS column using acetonitrile/water (30+70) containing 1 × 10<sup>-4</sup> mol/l DAM, 0.01 mol/l ammonium iodide and 0.02 mol/l chloroacetate (pH 2.25). The detection limit for Ti(IV) with the proposed method is 1.8 µg l<sup>-1</sup>. Titanium(IV) in river water can be determined without the interference of foreign ions after pre-concentration. — *Analyst* **116**, 27–29 (1991). Dept. Appl. Chem., Fac. Engin., Utsunomiya Univ., Ishii-cho, Utsunomiya (J)

**Determination of arsenic(III) and arsenic(V) in fresh water by AAS equipped with arsine generation system.** H. Tuji, Y. Tamari, S. Katagiri, K. Yamazaki and Y. Kusaka.

For the determination of arsenic(III), arsine was first generated from the sample solution at pH 9 with tetrahydroborate, and then it was introduced into a heated quartz glass cell along with argon; and finally the atomic absorption of arsenic was measured. In addition, the total arsenic was determined under acidic condition (5% hydrochloric acid solution) in the same manner. The arsenic(V) was determined by subtracting the value of arsenic(III) from that of total arsenic. This method was applied for ground and river water samples. Detection levels of 2.6–8.0 ppb of arsenic(V) were detected, whereas arsenic(III) was not detected. — *Bunseki Kagaku* **40**, T97–T100 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.) Konan Univ., Kobe-shi, Hyogo (J)

**Two-step coprecipitation method for differentiating chromium species in water followed by determination of chromium by neutron activation analysis.** C.-R. Lan, C.-L. Tseng, M.-H. Yang and Z.B. Alfassi.

A two-step method for the determination of Cr(VI) and Cr(III) in natural waters was developed. The method is based on the variation of the coprecipitation yields with Pb(PDC)<sub>2</sub> (PDC = pyrrolidine dithiocarbamate) as a function of pH. By using two different pH values both species can be determined separately. Firstly, Cr(VI) was coprecipitated at pH 4.0 and Cr(III) was separated at pH 9. Total chromium was determined by reduction of Cr(VI) followed by coprecipitation at pH 9. The results were found to be in good agreement with the certified values. — *Analyst* **116**, 35–38 (1991). Inst. Nucl. Sci., Nat. Tsing Hua Univ., Hsinchu (Taiwan)

**Simultaneous determination of molybdenum, vanadium, gallium, copper, iron and indium as 8-quinolinolate complexes by high-performance liquid chromatography.** H. Ohashi, N. Uehara and Y. Shijo.

8-Quinololinol (HQ) was used as a precolumn chelating reagent for the reversed-phase high-performance liquid chromatographic (HPLC) determination of Mo(VI), V(V), Ga(III), Cu(II), Fe(III) and In(III). The metal-HQ complexes were separated on a C<sub>18</sub> column using a mobile phase of methanol/water (67:33, v/v) containing 1.25 · 10<sup>-3</sup> M HQ and

0.02 M chloroacetate (pH 3.5). The metal-HQ complexes were preconcentrated by solvent extraction of the solvent and dissolution of the residue in methanol. After preconcentration,  $\mu\text{g l}^{-1}$  levels of the metals can be determined by HPLC with satisfactory precision. The proposed method was applied to the simultaneous determination of Mo(VI), V(V), Cu(II) and Fe(III) in sea water. — *J. Chromatogr.* **539**, 225–231 (1991). Dept. Appl. Chem., Fac. Engin., Univ., Utsonomiya (J)

**Shipboard flow injection method for the determination of manganese in sea-water using in-valve preconcentration and catalytic spectrophotometric detection.** I.Ya. Kolotyrykina, L.K. Shpigun, Y.A. Zolotov and G.I. Tsylin.

A flow injection method for the determination of manganese at trace level concentrations in sea-water is proposed. The in-valve ion-exchange microcolumn for preconcentration was directly coupled to the spectrophotometer. The spectrophotometric detection was based on the catalytic effect of Mn(II) on the oxidation of *N,N*-diethylaniline by potassium periodate in a neutral medium. Variation of the preconcentration time from 10 s to 10 min allowed the determination of manganese in the concentration range  $20 \mu\text{g l}^{-1}$ – $10 \text{ ng l}^{-1}$ . A sampling frequency of up to  $15 \text{ h}^{-1}$  and a relative standard deviation of 5–8% were achieved. The proposed method was successfully applied to the direct shipboard measurement of the manganese content in deep sea-water samples. — *Analyst* **116**, 707–710 (1991). Kurnakov Inst. Gen. Inorg. Chem., Akad. Sci., Moscow (SU)

**A solvent extraction-atomic absorption technique for the simultaneous determination of low concentration of iron, nickel, chromium and manganese in drinking water.** D.R. Babu and P.R. Naidu.

Man verwendet zur Extraktion von Fe, Ni, Cr und Mn aus Trinkwasser ein neues Reagens. Paramethyldithiocarbamat (PMDTC). Der bei pH 4,0 (Acetatpuffer) gebildete Komplex wird mit MIBK extrahiert und der organische Extrakt zur Atomabsorptionsspektrometrie verwendet. Man erzielt einen Anreicherungsfaktor 35. Die Präzisionen für Doppelanalysen liegen in Konzentrationsbereichen von 2–250  $\mu\text{g/l}$  bei allen vier Elementen zwischen 3 und 10%. Die Nachweisgrenzen ( $3\sigma$ ) werden mit 0,30; 0,36; 0,40 und 0,22  $\mu\text{g/l}$  für Fe, Ni, Cr und Mn angegeben. — *Talanta* **38**, 175–179 (1991). Dept. Chem., Sri Venkateswara Univ., Tirupati (IND) W. Czysz

**Determination of trace amounts of cobalt in water by solid-phase spectrophotometry after preconcentration on a nitroso R salt chelating resin.** M.D. Petit Dominguez, M.T. Sevilla Escibano, J.M. Pinilla Macias and L.H. Hernandez.

A sensitive method for the determination of microamounts of cobalt by ion-exchanger spectrophotometry has been developed. The chromogenic agent, Nitroso-R-Salt (NRS), was loaded on an anionic-exchange resin (Amberlite CG-400). The absorbance of the NRS-cobalt complex on the chelating resin was measured at 508 nm. The best conditions for the preconcentration of cobalt on the resin before the spectrophotometric determination were a pH value of 6, temperature of  $80^\circ\text{C}$ , and heating times of 45 or 90 min for 50 and 400 ml of sample, respectively. The detection limits were 27 ng/ml (50 ml samples) and 1.8 ng/ml (400-ml samples). Interference by other metals was investigated. The method is useful for determination of cobalt in natural waters. — *Microchem. J.* **42**, 323–330 (1990). Dept. Anal. Chem. Instr. Anal., Fac. Sci., Univ. Autón., Madrid (E)

**Determination of nickel in water by chemiluminescence.** Lu Xiaohu, Lu Mingang and Zhao Guiwen.

The acetone chemiluminescence determination of nickel in water was investigated. Optimization data for the determination of  $\text{Ni}^{2+}$  and interference data for over 20 species are provided. The limit of detection for  $\text{Ni}^{2+}$  by this method is  $2.5 \text{ ng ml}^{-1}$ , and the linear dynamic range is from  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  to  $1 \mu\text{g ml}^{-1}$ . The application of the method to the determination of  $\text{Ni}^{2+}$  in river and waste waters is discussed. — *Analyst* **116**, 747–748 (1991). Dept. Appl. Chem., Univ. Sci. Technol. China, Hefei (RC)

**Direct chemical characterization of dissolved organic matter in water by pyrolysis-field ionization mass spectrometry.** R. Hempfling and H.-R. Schulten.

The chemical composition of dissolved organic matter (DOM) in the leachates of moder profiles under mixed pine and oak forests was investigated by temperature-resolved pyrolysis-field ionization mass spectrometry (Py-FIMS). The FI-mass spectra of the freeze-dried samples from the 35- and 140-year-old forests show distinct differences. Temperature-resolved Py-FIMS indicates several steps of thermodesorption and thermal degradation of the organic materials due to free and chemically bound constituents. In the first step, these constituents are non-carbohydrate aliphatics volatilized between 100 and  $200^\circ\text{C}$ . In the following steps of thermal evolution, carbohydrates, amino acids/peptides/proteins, and glycolipids are observed between 200 and  $350^\circ\text{C}$ , followed by lignin subunits between 280 and  $350^\circ\text{C}$ . Finally aromatic degradation products are recorded between 350 and  $630^\circ\text{C}$ . — *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **43**, 55–62 (1990). Fachhochschule Fresenius, Dept. Trace Anal., W-6200 Wiesbaden (D)

**Reverse osmosis as a concentration technique for soluble organic phosphorus in fresh water.** B.M. Stewart, C. Jordan and D. Thorburn Burns.

Ausgehend von der Tatsache, daß die chemische Natur und die Verfügbarkeit von löslichem organischem Phosphor für das Algenwachstum noch weitgehend unbekannt sind, wurde ein kommerzielles Umkehrosmose-Wasserreinigungssystem zur Anreicherung der Fraktion des löslichen organischen Phosphors aus 100 l-Volumina von Abfluswasser aus intensiv genutztem Weideland adaptiert. In mehrfachen Rezirkulationskreisläufen wurde die zu analysierende Wasserprobe auf 2,5 l reduziert. Das so erhaltene Konzentrat kann chemisch fraktioniert und der lösliche organische Phosphor für Algenverfügbarkeitsuntersuchungen verwendet werden. — *Anal. Chim. Acta* **244**, 269–274 (1991). Dept. Agric., Freshwater Biol. Investig. Unit, Muckamore, Antrim (GB)

W. Czysz

**Automated determination of total phosphorus in aqueous samples.** S. Dong and P.K. Dasgupta.

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung von Gesamtphosphor in Wasser (Oberflächengewässer, Abwasser, Urin) beschrieben, bei dem mit einem Mikrobatch-Analysator gearbeitet wird. Dieser dient als Reaktor und Meßzelle in einem. Nach Aufschluß mit Persulfat erfolgt die kolorimetrische Detektion (über eine eingebaute Glasfaseroptik) von Orthophosphat, das durch Ascorbinsäurereduktion von Phosphomolybdat gebildet wird. Bei einer Bestimmung, die 9 min dauert, werden etwa 1,7 ml Probe und 0,17 ml Reagentienlösung verbraucht. Die Nachweisgrenze ist  $10 \mu\text{g/l}$  und weniger. Unterschiedliche Salinität der Proben beeinflusst das Ergebnis nicht. Eine Reihe unterschiedlicher Proben wurde nach der vorgeschlagenen und nach ASTM-Verfahren analysiert. Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung. — *Talanta* **38**, 133–137 (1991). Dept. Chem. Biochem., Texas Tech Univ., Lubbock, TX (USA) W. Czysz

**Plasma source mass spectrometry (ICP-MS) application to multi-element analysis in environmental samples: A practical evaluation.** P.M.V. Nirel and T.M. Lutz.

Der Einsatz der ICP-MS zur genauen Messung von Iod- und Bromspuren in natürlichen und Abwässern wird beschrieben. Bei Einsatz von Standardbedingungen wird eine Nachweisgrenze von 5 ppb für Br und 1 ppm für I ( $S/N=3$ ) erhalten, die ausreichend ist, um natürliche Gehalte in Wässern zu bestimmen. Die Proben werden entweder bei pH 2 ( $\text{HNO}_3$ ) oder pH 8 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) analysiert. Als interner Standard wird In (50 ppb) verwendet. Sowohl unter sauren als auch alkalischen Bedingungen wird bis hinauf zu 1000 ppb eine lineare Eichkurve erhalten (höhere Konzentrationen wurden nicht getestet). Die Ergebnisse für eine Reihe von Wasserproben sind mitgeteilt. — *J. Trace Microprobe Techn.* **9**, 95–106 (1991). TA Trac Anal. SA, CH-1110 Morges (CH) R.H.S.

**Determination of tributyltin and triphenyltin compounds in industrial waste-water by GC.** Y. Hattori, H. Yamamoto, K. Nagai, K. Nonaka, H. Hashimoto, S. Nakamura, M. Nakamoto, K. Annen, S. Sakamori, H. Shiraiishi and M. Morita.

Tributyltin (TBT) and triphenyltin compounds (TPT) in industrial waste water were determined by GC with flame photometric detector (FPD) using triphenyltin chloride ( $\text{Pe}_3\text{SnCl}$ ) as a surrogate compound. A volume of water sample (1 l) was mixed with 10 ml of hydrochloric acid and 20 g of sodium chloride and then extracted twice with 100 ml

of hexane. The extract was dehydrated with anhydrous sodium sulfate and concentrated to a small volume (ca. 5 ml) using a rotary evaporator. The concentrate was propylated with 1 ml of 2 mol/l *n*-propylmagnesium bromide/tetrahydrofuran. Reaction product was passed through Sep-pak Florisil cartridge column and eluted with 5(v/v)% diethylether/hexane. The eluate was concentrated to about 2 ml. Three microliters of the concentrate were analyzed by GC equipped with a capillary column (0.53 mm i.d. × 30 m) coated with 1.5 µm of DB-5 and FPD. The detection limits were 10 ng/l for TBT (as tributyltin chloride), 30 ng/l for TPT (as triphenyltin chloride). Analysis by GC/MS were also performed. Analytical data by GC/MS agreed well with the data by GC-FPD. — Bunseki Kagaku **40**, 25–30 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.) Environ. Pollut. Control Center, Osaka Prefect. Govern., Osaka (J)

**Electrochemical detection of aquatic humic substances based on anodic dissolution of a copper electrode in high-performance size-exclusion chromatography.** N. Egashira, T. Anami and K. Ohga.

Der Einsatz eines elektrochemischen Detektors unter Verwendung von Cu als Arbeitselektrode wird zur Bestimmung von gelösten Huminstoffen in der High-Performance SCE eingesetzt, um eine Abschätzung der Komplexierungsfähigkeiten der entsprechenden Molekulargewichtsfraction zu erhalten. Dazu werden angesäuerte Fluß- oder Teichwasserproben über XAD-Säulen gegeben, die nach Waschen mit 0,01 mol/l Phosphorsäure mit 0,1 mol/l NaOH eluiert werden. Diese Lösung wird dann über eine AG-MP-50-Säule gegeben, um Metallionen zu entfernen. Das Effluent wird in 0,01 mol/l NaOH durch SCE über eine TOSOH TSK-Gel G-3000 SE-XL-Säule mit 0,05 mol/l Phosphatpuffer (pH 7,0) fraktioniert. Bei ECD-Nachweis mit Cu-Arbeitselektrode erhält man das niedrigste Untergrundrauschen bei –50 mV. Die Reproduzierbarkeit der Peakhöhen liegt unter diesen Bedingungen um 4%. Als charakteristische Werte werden die Verhältnisse elektrische Ladung zu injiziertem organischen Kohlenstoff(EOC/IOC) für verschiedene Huminstoffe im Vergleich zu Huminsäure und Fulvinsäuren angegeben. — Anal. Sci. **7**, 165–167 (1991). Dept. Environ. Chem., Engin., Fac. Engin., Univ., Oita (J) R.H.S.

**Einsatzmöglichkeiten von DNA/RNA-Sonden zum Nachweis von Mikroorganismen in Wasser und Boden.** H.G. Gassen, S. Bertram and H. Zinke.

Für die qualitative und quantitative Bestimmung von Mikroorganismen in Wasser und Boden werden neue DNA-diagnostische Verfahren entwickelt. Sie beruhen auf der Nuclein-Sonden-Technik und identifizieren Organismen anhand spezifischer DNA-Sequenzen. Die Kopplung von genetischen Methoden mit den Verfahren, wie sie aus der immunologischen Diagnostik bekannt sind, erlauben den routinemäßigen Einsatz der DNA-Sonden in der Wasser- und Boden-Diagnostik. Mit Hilfe der „polymerase chain reaction“ (PCR) können kleinste DNA-Mengen sequenzgetreu vermehrt werden. Mit der Nutzung dieser Methode ist die DNA-Analytik in bezug auf Spezifität und Sensitivität allen anderen immunologischen und biochemischen Verfahren überlegen. Mit dem Verfahren lassen sich sowohl niedermolekulare Verunreinigungen (beispielsweise auch Xenobiotika) als auch vermehrungsfähige Organismen wie Viren und Bakterien qualitativ und quantitativ erfassen. — Z. Wasser-Abwasser-Forsch. **24**, 32–40 (1991). Inst. Biochem., TH Darmstadt, W-6100 Darmstadt (D) R.H.S.

**Rapid and highly sensitive determination of thiamine in environmental water by oxidation to thiochrome and column enrichment/fluorometry.** S. Takasuka, A. Kawahara, S. Wakida, M. Yamane and K. Higashi.

Trace thiamine in environmental water was oxidized to fluorescent thiochrome by potassium ferricyanide in an alkaline solution (pH 13). The resulting thiochrome was enriched on a reversed-phase HPLC column (Asahipak ODP-50) eluted with methanol/water (1:1), and determined by fluorometry at 430 nm (excitation wavelength 375 nm). Under the optimum conditions, linear calibration curves were obtained for 0–10 ppt and 0–100 ppt of thiamine when either 10 ml or 20 ml sample solution was used. Relative standard deviation obtained in each of 6 measurements at 10 ppt and 100 ppt was 3.9% and 1.4%, respectively. The detection limit of thiamine was 0.8 ppt (S/N=2) and the determination period was approximately 1 h. The present method was applied to the determination of dissolved thiamine in lake, pond, river

and treated sewage water. — Bunseki Kagaku **40**, 115–118 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.) Governm. Ind. Res. Inst., Osaka (J)

**Ultrafiltration preconcentration of aromatic amines in the form of diazoamino compounds and their determination by HPLC.** Kh.K. Kurbansakhetov, A.O. Orazmuradov and O.S. Zulfigarov.

Das zur selektiven Mikrobestimmung von aromatischen Aminen (AA) ausgearbeitete Verfahren beruht auf der vorausgehenden Umwandlung zu den Diazoaminoverbindungen (Triazine) der Zusammensetzung Ar–N=N–NH–Ar', ihrer Trennung durch Ultrafiltration auf der UAM-500-Acetatcellulosemembran und der nachfolgenden RP-HPLC-Analyse auf der C<sub>18</sub>-Separon-Säule mit Acetonitril/Wasser (55:45) als Fließmittel. Auf diese Weise bestimmte man Anilin und p-Toluidin im Abwasser verschiedener Herkunft mit einer Empfindlichkeit von 0,2 ng/Probe. Das Verfahren ermöglicht Anilin neben o-Toluidin, aber nicht o- neben p-Toluidin zu bestimmen. Arbeitsweise: 800 ml filtrierte und bis 800 µg AA enthaltende Probe werden mit Dimethylformamid oder Acetonitril vermischt, mit 12 ml frisch vorbereiteter p-Nitrophenyldiazonium-Tetrafluorborat-Lösung (2 mg/ml) versetzt, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung auf pH 6–7,5 eingestellt, mit Wasser auf 1000 ml verdünnt, gründlich durchgemischt, 30 min stehengelassen und unter N<sub>2</sub>-Druck (0,5 M Pa) durch die in eine Zelle eingelegte UAM-500-Membran filtriert. Die Membran wird 20 min nach der Filtration aus der Zelle herausgenommen und mit zwei Portionen je 8 ml Ethanol und danach mit 4 ml Ethanol gewaschen; die vereinigten Eluate werden filtriert. 10 µl Filtrat werden mit Acetonitril/Wasser-Gemisch verdünnt und durch die mit C<sub>18</sub>-Separon gefüllte Säule filtriert; die AA-Analyse wurde mit Hilfe des Flüssigkeits-Chromatographen mit UV-Detektor bei 405 nm durchgeführt. — Zh. Anal. Khim. **45**, 2385–2388 (1990) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Dumanskii Inst. Kolloid- u. Wasserchemie, Akad. Wiss., Kiev (SU) F. Jancik

**Diazido(4,4')-disulfo(2,2')-stilben-impregnierete Sorptionsschichten für die Dünnschichtchromatographie zur Phenolanalytik von Wässern.** H. Thielemann.

Der Einsatz von Diazido(4,4')-disulfo(2,2')-stilben-impregnierten Sorptionsschichten für die dünnschichtchromatographische Phenolanalytik von Wässern wird diskutiert. Die Imprägnierung von Fertigfolien bzw. Kieselgel-G-Schichten erfolgt mit einer 0,02%igen methanolischen Lösung von Diazido(4,4')-disulfo(2,2')-stilben bis zur Sättigung. Die Trennung der Methyl- und Dimethylphenole sowie der Phenole wird mit Benzol/Aceton (9:1) als Fließmittel durchgeführt, die Sichtbarmachung der Flecken erfolgt im UV-Licht. Die beschriebenen Sorptionsschichten sind universell einsetzbar und zur qualitativen und quantitativen Analytik von Phenolen in Wässern geeignet. — Z. Wasser-Abwasser-Forsch. **24**, 94–95 (1991). Med.-Techn. Bereich Kreiskrankenhaus, O-1701 Treuenbrietzen (D) R.H.S.

**Multiresidue method for pesticides in drinking water using a graphitized carbon black cartridge extraction and liquid chromatographic analysis.** A. Di Corcia and M. Marchetti.

A general liquid-solid extraction procedure for the isolation of pesticides from groundwater and drinking water for high-performance liquid chromatography (HPLC) is presented. This simple and rapid procedure involved passing a 2-l sample through a 250 mg graphitized carbon black. By taking advantage of the presence of positively charged active centers on the Carbo-pack B surface, a stepwise elution system allowed the complete separation of base-neutral pesticides from acidic ones. After partial solvent removal, the components in the two fractions were separated and quantified by gradient elution, reversed-phase HPLC with ultraviolet (UV) detection. The performance of the Carbo-pack cartridge was compared with that of a 500-mg C-18 bonded silica cartridge. With the Carbo-pack cartridge, the grand mean measurement accuracy of the 35 pesticides considered was 95%. With the C-18 cartridge, the grand mean measurement accuracy of the analytes was 76%. The detection limits by this method of all the pesticides considered were between 0.003 and 0.07 µg/l. — Anal. Chem. **63**, 580–585 (1991). Dipart. Chim., Univ. "La Sapienza", Roma (I)

**Gaschromatographische Untersuchung polarer Herbizide mittels Massenspektrometrie (GC/MS).** B. Pfeifer, S. Wycisk und C. Schlett.

Es wird eine Methode zur Bestimmung von polaren Pflanzenschutzmitteln in Wasserproben nach Festphasenextraktion an  $C_{18}$ -Materialien beschrieben. Nach Trocknung der SPE-Säule wird mit Aceton eluiert und mit Diazomethan derivatisiert. Anschließend kann besonders bei Wässern mit hohen DOC-Gehalten noch ein Reinigungsschritt auf einer Florisil oder Kieselgelsäule erfolgen. Die gaschromatographische Trennung der Derivate wird auf einer Capillare mit SE-54 Beschichtung mit einem Temperaturprogramm von 50–285°C durchgeführt. Anschließend erfolgt die MSD-Detektion mit einem Quadrupol-Massenspektrometer mit 70 eV. Die Bestimmbarkeitsgrenzen für alle untersuchten Substanzen liegt bei 0,025 µg/l. Die Schwankungsbreite der Wiederfindungsraten liegt zwischen 89 und 102%. — GIT Spezial Chromatogr. **11**, 10–15 (1991). Gelsenwasser AG, W-4650 Gelsenkirchen (D)

R.H.S.

**Zweite Vergleichsuntersuchung zur Bestimmung von s-Triazin in Wasserproben.** Arbeitsgruppe Immunoassays für den Nachweis von Pestiziden im Hauptausschuss II der Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh (B. Hock).

Nach der 1. Untersuchung [Z. Wasser-Abwasser-Forsch. **24**, 20–25 (1991)] werden hier drei ausgewählte Enzymimmunoassay-Testsysteme zum Nachweis eines Herbizideinsatzes in der Wasserchemie unter streng kontrollierten Bedingungen von 12 Laboratorien getestet. Vergleichsuntersuchungen mit GC- und GC-MS-Techniken werden durchgeführt. Aufgrund der erhaltenen weitgehend übereinstimmenden Ergebnisse läßt sich die prinzipielle Eignung der Immunoassays bescheinigen. Allerdings müssen Tests unter genau definierten Bedingungen (Testbeschreibung, Eichkurven, Bestimmungsgrenzen, Kreuzreaktivitäten, Matrixeffekte) durchgeführt werden. Der Arbeitsbereich der Immunoassays sollte möglichst nahe am Testmittelpunkt liegen, dabei sind mindestens 6 Eichpunkte vorzusehen, von denen 4 im jeweiligen Arbeitsbereich liegen sollten. Mindestens 4 Parallelmessungen pro Eichpunkt oder Probe sind angeraten. Aufstockungsversuche sollten einschließlich einer Eichung mit Standardaddition durchgeführt werden. Unter diesen Voraussetzungen können Immunoassays als rasche und wenig aufwendige Screening-Verfahren in der Pestizidanalytik eingesetzt werden. — Z. Wasser-Abwasser-Forsch. **24**, 65–70 (1991). Lehrstuhl Botanik, TU München (Weihenstephan), W-8050 Freising 12 (D)

R.H.S.

**Direct determination of metamitron in surface water by large sample volume injection.** R.B. Geerdink.

For a number of applications, e.g., monitoring of surface water quality, trace components which can be detected at levels of 0.1–1 ng do not need preconcentration. However, the determination of these components is usually performed after liquid-liquid or solid-phase extraction, which is time consuming. Injection of the sample directly into the separation system not only saves time (allowing higher sample throughputs), but it also uncomplicated and thus automatable. Metamitron was determined by direct injection of (surface) water samples onto an analytical  $C_{18}$  column. With 2-ml loop injection, the detection limit was 0.15 µg/l in surface water. No significant peak broadening compared with a 20-µl loop injection was observed. The linearity of the method was satisfactory ( $r^2 = 0.9985$ ) and the relative standard deviation for seven replicate 2-ml injections at 2 µg/l was 3%. The total analysis time was only 10 min. — J. Chromatogr. **543**, 244–249 (1991). Inst. Inland Water Management, Lelystad (NL)

**Direct aqueous injection-liquid chromatography with post-column derivatization for determination of N-methylcarbamoyloximes and N-methylcarbamates in finished drinking water: Collaborative Study.** K.W. Edgell and L.A. Biederman.

An interlaboratory method validation study was conducted on EPA Method 531.1, measurement of N-methylcarbamoyloximes and N-methylcarbamates in water by direct aqueous injection HPLC with post column derivatization, to determine the precision and mean recovery for determination of 10 carbamate pesticide compounds in reagent water and in finished drinking waters. The waters were spiked with 10 carbamate pesticides at 6 concentration levels, as 3 Youden pairs. Eight laboratories analyzed the samples by direct aqueous injection, with separation by reverse-phase liquid chromatography and post-column hydrolysis of the carbamates and carbamoyloximes to methylamine, fol-

lowed by reaction of the methylamine with *o*-phthalaldehyde and 2-mercaptoethanol using fluorescence detection. Results were analyzed using an EPA computer program. The method was acceptable for all analytes tested. The method has been adopted official first action by AOAC. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 309–317 (1991). Bionetics Corp., Cincinnati, OH (USA)

**Capillary column gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection for determination of nitrogen- and phosphorus-containing pesticides in finished drinking waters: Collaborative study.** K.W. Edgell and E.L. Jenkins, V. Lopez-Avila and J.E. Longbottom.

A joint U.S. Environmental Protection Agency/AOAC interlaboratory method validation study was conducted on EPA Method 507, determination of nitrogen- and phosphorus-containing pesticides in finished drinking water by gas chromatography with a nitrogen-phosphorus detector, to determine the mean recovery and precision for analyses of 45 nitrogen- or phosphorus-containing pesticides in reagent water and finished drinking waters. The study design was based on Youden's nonreplicate plan for collaborative tests of analytical methods. The waters were spiked with 45 nitrogen- or phosphorus-containing pesticides at 6 concentration levels, prepared as 3 Youden pairs. Ten volunteer laboratories extracted the spiked test waters with methylene chloride, performed a solvent exchange with methyl *tert*-butyl ether, and analyzed an aliquot of each extract by gas chromatography using a nitrogen-phosphorus detector. Results were analyzed using an EPA computer program, which measured recovery and precision for each of the 45 pesticides and compared the performance of the method between water types. Method 507 was judged acceptable for all analytes tested except merphos, which thermally decomposed in the injection port of the gas chromatograph. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 295–304 (1991). Bionetics Corp., Cincinnati, OH (USA)

**Liquid chromatographic determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in environmental water: Collaborative study.** M.E. Oppenhuizen and J.E. Cowell.

A new method for determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) residues in environmental water was collaboratively studied by 6 laboratories. The method is simpler and shorter than previous methods. A filtered volume of water is evaporated to dryness and the residue is dissolved in a buffered EDTA solution. Glyphosate and AMPA are determined by liquid chromatography with postcolumn reaction detection. The method was validated over the range 0.50–5000 ppb, although one of the collaborating laboratories could not reliably quantitate below 1.0 ppb. Statistical analysis of the results showed that typical reproducibility relative standard deviations ( $RSD_R$ ) ranged from 11 to 20% for both glyphosate and AMPA, which compares very well with predicted values for this concentration range. Total variability (as measured by  $s_R$ ) increased with increasing fortification level. The method has been adopted official first action by AOAC. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 317–323 (1991). Monsanto Agricult. Co., Unit Monsanto Co., St. Louis, MO (USA)

**Screening method for phenoxy acid herbicides in ground water by high-performance liquid chromatography of 9-anthryldiazomethane derivatives and fluorescence detection.** T. Suzuki and S. Watanabe.

Ein HPLC-Verfahren zur Bestimmung von Phenoxyessigsäure-Herbiziden, welches auf der pre-column Derivatisierung mit 9-Anthryldiazomethan (ADAM) beruht, wird beschrieben. Es werden mit der Methode 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, (4-Chlor-2-methyl)phenoxyessigsäure, 2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)propionsäure und (4-Chlor-2-methylmethylphenoxy)buttersäure untersucht. Diese Herbizide reagieren mit acetonischer ADAM-Lösung unter milden Bedingungen (4 h bei Zimmertemperatur) unter Bildung fluoreszierender ADAM-Derivate. Diese können gut durch HPLC auf einer TSK-Gel-ODS120T-Säule mit Acetonitril/Wasser (75:25) + 3% Tetrahydrofuran getrennt und fluorimetrisch bei 365/412 nm nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenzen liegen bei 500 pg pro Injektion. Das Verfahren wird auf die Bestimmung dieser Herbizide in Grundwasser angewandt, die Wiederfindungsraten liegen über 93% und die durchschnittliche relative Standardabweichung bei 6,0% bei 0,5 µg/l. Das Verfahren kann als Screeningtest für die Phenoxyessigsäure-Herbizide in Wasser eingesetzt werden. — J. Chromatogr. **541**, 359–

364 (1991). Tama Branch Lab., Tokyo Metropol. Res. Lab. Publ. Health, Tachikawa, Tokyo (J) R.H.S.

**Analytical method for the total content of alloxidim-sodium herbicide and its degradation products in ground water by gas chromatography/mass spectrometry.** T. Gomyo, S. Kobayashi and Y. Soeda.

A new analytical method for a herbicide, methyl 3-[1-(allyloxyimino)-butyl]-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-enecarboxylate, sodium salt (alloxydim-sodium), in ground water is described in this report. By this method, the total content of alloxidim-sodium and its degradation products found in soil can be analyzed. Alloxidim-sodium and its degradation products from ground water were converted to 2-methoxycarbonyl-3,3-dimethylpentane-1,5-dioic acid and 3,3-dimethylpentane-1,5-dioic acid by oxidation with hydrogen peroxide under reflux. After excess hydrogen peroxide was decomposed, the products were extracted with ethyl acetate under acidic condition. After the extract was dried up, the residue was methylated with diazomethane. These derivatives were determined using a gas chromatograph/mass spectrometer before and after a cleanup procedure by Sep-pak Florisil. The detectable limit was 0.1 ppb ( $\mu\text{g/l}$ ) for each compound. The recovery of alloxidim-sodium and its degradation products ranged from 53 to 85%. — *Anal. Sci.* 7, 23–27 (1991). Environ. Toxicol. Lab., Nippon SODA Co., Takada, Odawara (J)

**Erfassung flüchtiger Schadstoffe in Umweltproben (3). Dynamische Headspace-GC.** F. Schlegelmilch.

Allgemeine Prinzipien der dynamischen Headspace-Techniken (flüchtige Schadstoffe aus Proben in einer als Zwischenspeicher wirkenden Falle extern gesammelt und angereichert) mit Beispielen aus der Luftanalytik (Kapillar-Aufgabesystem KA-D mit Ausheizereinheit, Anschlußflansch und Falle: tiefgekühlte Aufgabecapillare, Typ AK mit Glasinnenauskleidung und Typ MP zusätzlich mit Adsorptionsmittel wie Tenax oder Aktivkohle, z.B. bei der Bestimmung von Benzol, Toluol und Xylol in der Ausatemluft eines Rauchers), Bodenanalytik (Thermodesorber ATD-50 für feste Proben: Adsorptionsmittel oder kontaminierte Bodenproben, mit Kühlfalle, Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und anderen in Bodenproben) und Wasseranalytik (CLSA-Apparatur zur Erfassung organischer, meist wenig polarer Schadstoffe bis C-24 in Trink- und Abwasser, 1–10 ng/l). — *LaborPraxis* 1990, 958–964. Fachhochschule Niederrhein, W-4150 Krefeld (D) W. Schmidt

**Development and validation of a method for determining elements in solid waste using microwave digestion.** D.A. Binstock, P.M. Grohse, A. Gaskill, Jr., C. Sellers, H.M. Kingston and L.B. Jassie.

A microwave-assisted method for preparing samples for determination of elements in solid waste has been developed (draft EPA Method 3051). Validation of the sample preparation method was performed through a collaborative study to determine its precision and accuracy. Fifteen independent laboratories digested 4 National Institute of Standards and Technology (NIST) standard reference materials (SRMs) and 1 solvent recovery waste in duplicate. Digestates were analyzed for 19 elements using inductively coupled plasma (ICP) emission spectroscopy. The precision and bias of the method were evaluated. When compared with an open vessel hot-plate digestion method (SW-846 Method 3050), the microwave method produced similar analytical results with better overall precision. Bias for the 1 sample that allowed this determination was found to be excellent. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 74, 360–366 (1991). Research Triangle Inst., Research Triangle Park, NC (USA)

**Determination of selenium in acid digested marine samples by electrothermal atomic absorption spectrometry with continuum source background correction and nickel as a chemical modifier.** A. Maage, K. Julshamn and K.-J. Andersen.

Wenn man einen Deuteriumsbogen als Kontinuumquelle für die Untergrundkorrektur bei der Bestimmung von Selen in marinen Proben durch elektrothermische AAS benutzt, treten signifikante Störungen auf, die auf Zersetzungsprodukte von Phosphaten zurückzuführen sind. Der Grund liegt darin, daß dieses Korrektursystem nicht effizient für spektrale Interferenzen ist. Zur Verbesserung der Situation werden verschiedene elektrothermische Atomizer eingesetzt und die Ergebnisse vergli-

chen. Dabei zeigt sich, daß ein nichtüberzogenes Graphitrohr mit einer L'vov-Plattform und die Verwendung von Nickel als Matrixmodifikator geeignet sind, die Störung zu kompensieren. Zugabe von 50  $\mu\text{g}$  Ni in 20 ml Injektionsvolumen erlaubt die Tolerierung von bis zu 2  $\mu\text{g}$  Phosphat ohne Störung. Ergebnisse der Kontrollanalysen von NIST-SRM-Proben werden mitgeteilt. — *J. Anal. At. Spectrom.* 6, 277–281 (1991). Inst. Nutrit., Directorate of Fisheries, Nordnes, Bergen (N) W. Czysz

**Some observations on the determination of total heavy metals in sewage sludge by atomic absorption spectrophotometry after a pressurized acid digestion.** M.C. Gimeno-Hernandez, F. Pomares and M. de la Guardia.

An economical and simple method for the flame atomic absorption spectrometric determination of Cd, Pb, Ni, Cu, Fe, and Zn in sewage sludges is described. Samples are treated with concentrated  $\text{HNO}_3$  in a thermal oven using glass tubes hermetically sealed. The effect of the digestion parameters, such as digestion time, acid volume, sample mass, and temperature, were studied. The precision and accuracy of this procedure were evaluated by the analysis of two BCR certified sewage sludge samples (CRM 146 and 144). — *Microchem. J.* 42, 274–282 (1990). Dept. Quím. Anal., Univ. Valencia, Burjassot, Valencia (E)

**Investigation of collecting conditions for determination of arsine in working environment of semiconductor manufacturing process.** M. Koyama, S. Chaki, M. Yamamoto and T. Kumamaru.

Collecting conditions using various absorbing solutions were investigated for the determination of arsine in the working environment of semiconductor plants. Recommended procedure is as follows: the sample gas is collected by passing the gas through an impinger containing 20  $\text{cm}^3$  of 2.0 w/v% potassium permanganate/0.6 v/v% sulfuric acid solution at the flow rate of 1000  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$  for 30 min. The impinger comprises a bent-type gas dispersion tube sintered with a porous glass plate (20 mm diameter, pore size 40–100  $\mu\text{m}$ ). Following the sampling, 10 ml of 2.5 w/v% hydrogen peroxide/0.6 v/v% sulfuric acid solution is added to the absorbing solution in order to prevent the precipitation of manganese dioxide or to dissolve the precipitate already formed. Arsenic in the solution is then determined by flow injection/hydride generation-atomic absorption spectrometry. The collection efficiency for arsine with 10 replicate determinations was  $95 \pm 1\%$  at the level of 31  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Arsine in the working environment in the range of 8.7–420  $\mu\text{g m}^{-3}$  can be determined with 30  $\text{dm}^3$  of the sample gas using this procedure. — *Bunseki Kagaku* 40, 149–152 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.) *Kure Nat. Coll. Technol., Kure-shi, Hiroshima (J)*

**Nuclear methods of elemental analysis of ocean bottom sediments.** V.V. Ivanenko, V.V. Kovalenko, V.N. Kustov, A.I. Grigorev and A.Yu. Metelev.

The techniques of multielement X-ray radiometric analysis (MXRRA), neutron activation analysis (NAA) with  $^{252}\text{Cf}$  source, and neutron capture prompt gamma-ray activation analysis (PGAA) were compared for the analysis of ocean bottom sediments. The techniques were used on board ship for investigations of the geological structures of the ocean floor. It is concluded that the techniques are mutually complementary and together permitted up to 35 elements, from F to U to be determined. — *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 147, 321–332 (1991). Inst. Chem., Far East Branch, USSR Acad. Sci., Vladivostok (SU) C.K. Laird

**Determination of sulphide in sewage effluents using a new spectrophotometric method.** A. Punta, F.J. Barragán, M. Ternero and A. Guiraúm.

A suitable indirect spectrophotometric method for the determination of sulphide in water, based on the reduction of 1,2-naphthoquinone-4-sulphonate (NS) has been developed. The excess of NS is spectrophotometrically determined based on the red colour produced in its reaction with sulphanic acid at pH 4.0–6.5. Maximum colour intensity is obtained after 40 min and the apparent molar absorptivity at 470 nm is  $3.5 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . The sulphide concentrations can be calculated by the difference in absorption of blanks and samples. The proposed method is performed at pH 5.2 in the presence of EDTA in order to enable dissolution of sulphide preserved as ZnS in the samples. The method has a range of determination of 0.8 to 8.0  $\mu\text{g ml}^{-1}$  of sulphide.



Cyanide up to 150-fold excess doesn't interfere. — Intern. J. Environ. Anal. Chem. **43**, 91–101 (1991). Dept. Anal. Chem., Univ., Sevilla (E)

**Indirect determination of free cyanide in industrial waste effluent by atomic absorption spectrometry.** S. Chattaraj and A.K. Das.

An indirect method is described for the determination of free cyanide in industrial waste effluent samples by atomic absorption spectrometry (AAS). In an alkaline medium, cyanide forms a stable complex species [Cu(BPTC)(CN)] (BPTC = 2-benzoylpyridine thiosemicarbazone), which can be extracted into a mixture of isobutyl methyl ketone/isopentyl alcohol (7+1) with an efficiency of greater than 98.5%. The extract can be analysed directly for copper (and hence indirectly for cyanide) by flame AAS. The calibration graph is linear up to 5.7 µg of cyanide per millilitre of solvent mixture and the limit of detection is 4.8 ng ml<sup>-1</sup>. A large number of foreign ions were found not to interfere with the proposed method. — Analyst **116**, 739–741 (1991). Dept. Chem. Univ., Burdwan (IND)

**Determination of resin and fatty acids in sediments near pulp mill locations.** H.-B. Lee and T.E. Peart.

Ein GC-Verfahren zur Bestimmung von Harz- und Fettsäuren in Sedimenten wird beschrieben. Dabei wird die Sedimentprobe luftgetrocknet und im Soxhlet mit einer Mischung aus Aceton und Methanol (88:12) in Gegenwart von HCl extrahiert. Die extrahierten Säuren werden in ihre Pentafluorbenzylester umgewandelt und über eine desaktivierte Silicagel-Säule (Celit) gereinigt. Die endgültige Analyse wird entweder auf einer DB-17 oder einer DB-5 Capillarsäule mit einem Temperaturprogramm von 70–250°C mit ECD durchgeführt. Die Peakidentität wird mit EI-MS oder NICI-SIM durchgeführt. Mit dem Verfahren können die wichtigsten Harz- und Fettsäuren (mit Ausnahme von Palustrin-, Neoabietin- und Levopimarinsäure) in Sedimenten im µg/g-Bereich mit quantitativer Ausbeute bestimmt werden. Die Nachweisgrenzen für alle Säuren liegen im 0,1 µg/g-Bereich bei Verwendung einer 1 g Probe. Das Verfahren wird zur Überwachung von Harz- und Fettsäuren in Sedimentproben in der Nähe einer Papiermühle eingesetzt. — J. Chromatogr. **547**, 315–323 (1991). Res. Appl. Branch, Nat. Water Res. Inst., Canada Centre Inland Waters, Burlington, Ontario (CDN) R.H.S.

**Gas-chromatographische Bestimmung niederer Carbonsäuren in Kompost und Sickerwässern.** P. Mostbauer und G. Balderas.

Essig-, Propion-, Buttersäure usw. eignen sich als Indikatoren für aerobe und/oder anaerobe Abbauvorgänge in Deponien, Kläranlagen und Kompostwerken. Die dabei auftretenden Konzentrationen sind so hoch, daß nach Ansäuern mit Phosphorsäure eine direkte GC-Bestimmung ohne weitere aufwendige Probenaufarbeitung möglich ist. Zur gaschromatographischen Abtrennung dieser Säuren von störenden anderen organischen Bestandteilen kann auf Trenncapillaren mit 0,25 oder 0,32 mm Innendurchmesser und einer Mindestlänge von 20 m z.B. mit FFAP-Beschichtung gearbeitet werden. Diese stark polare Säule wird mit einem Temperaturprogramm von 125–143°C betrieben. Die Nachweisgrenzen des Verfahrens bei Verwendung eines FID liegen zwischen 0,5 und 2 mg/l. Als innere Standards werden 2,2-Dimethylbuttersäure und 3,3-Dimethylbuttersäure eingesetzt. — GIT Spezial-Chromatographie **11**, 4–9 (1991). Inst. Wassergüte, Techn. Univ., Wien (A) R.H.S.

**Analysis of volatile organic compounds in estuarine sediment using dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry.** A.P. Bianchi, M.S. Varney and J. Phillips.

The application of the modified open-loop dynamic headspace technique for the stripping and trapping of volatile organic compounds (VOCs) from estuarine sediments is described. Sediment samples (ca. 300–400 g wet weight) are transferred into all-glass 1-l bottles and purged at 60°C for 70 min in an ultrapure helium gas stream. Volatile eluates are quantitatively trapped onto three different sorbent beds arranged in series. Analysis is then performed using thermal desorption with capillary column chromatography and simultaneous flame ionisation with ion-trap detection. As with water samples, stripping temperature had the greatest effect upon compound recovery, with smaller variances in recovery observed when comparing different sediment types. The method is capable of quantifying many individual volatile organic

compounds down to a detection limit between 10 and 100 ng kg<sup>-1</sup> (dry weight). The linear dynamic range for a broad range of compounds fell between the lower limit of detection to approximately 500–700 µg kg<sup>-1</sup> (dry weight). — J. Chromatogr. **542**, 413–450 (1991). Exxon Chemical Co., Dept. Environ. Affairs, Fawley, Southampton (GB)

**Application of thin layer chromatography-flame ionization detection to the analysis of lipids and pollutants in marine and environmental samples.** J.K. Volkman and P.D. Nichols.

Natürliche Lipide und verunreinigende Verbindungen werden in Seewasser, Sedimenten, Mikroalgen und Meerestiefen durch TLC-FID nachgewiesen. Als Fließmittel werden Gemische aus Hexan/Diethylether/Essigsäure (60:17:0,2) oder Hexan/Diethylether (96:4) eingesetzt. Das Verfahren kombiniert eine gute Empfindlichkeit, einfachen Gebrauch und die Möglichkeit, die meisten interessierenden Verbindungsklassen in Meeresproben zu bestimmen. Schwierigkeiten bei der Wahl des internen Standards und der Eichung des FID für die verschiedenen Lipidklassen treten auf. Außer den Lipiden können auch Rückstände von Mineralöl nachgewiesen werden. — J. Planar Chromatogr. **4**, 19–26 (1991). CSIRO Div. Oceanogr., Hobart, Tasmania (AUS) R.H.S.

**Analysis of chlorobenzenes in sewage sludge by capillary gas chromatography.** M.-J. Wang and K.C. Jones.

Ein analytisches Verfahren zur Bestimmung von Chlorbenzolen in Klärschlamm wird beschrieben. Die Klärschlammproben werden zentrifugiert, entwässert, im Soxhlet mit Hexan oder Hexan/Aceton-Gemischen extrahiert, gereinigt und durch Capillar-GC unter Verwendung zweier Säulen unterschiedlicher Polarität (DB-Wax und Ultra-2) analysiert. Die Einflüsse auf die Wiederfindungsrate der Chlorbenzole wird mit unterschiedlichen Lösungsmitteln, Trocknungstechniken und Soxhletextraktionszeiten untersucht. Alle chlorierten Benzole werden in 30 min von beiden Capillarsäulen eluiert. Die Wiederfindungsraten liegen mit Ausnahme von Monochlorbenzol bei mehr als 80% in zwei Konzentrationsbereichen mit Variationskoeffizienten von 10%. Die Nachweisgrenzen liegen für die Dichlorbenzole bei 5–10 µg/kg, für die Trichlorbenzole bei 0,6–1 µg/kg, für die Tetrachlorbenzole bei 0,5 µg/kg und für die Penta- und Hexachlorbenzole bei 0,3–0,4 µg/kg bei Einsatz einer 1 g Probe (Trockengewicht). Das Verfahren wird zur Analyse verschiedener Klärschlämme aus Städten und industriellen Gebieten eingesetzt. — Chemosphere **23**, 677–691 (1991). Inst. Environ. Biol. Sci., Univ., Lancaster (GB) R.H.S.

**Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbon mixtures in various environments by time-resolved fluorescence spectroscopy.** K.-M. Bark and R.K. Forcé.

Zeitaufgelöste Molekülfluoreszenzspektroskopie wird als empfindliche und selektive Methode zur Charakterisierung von Gemischen polynuclearer Kohlenwasserstoffe (PAK) in der kollisionsfreien Dampfphase bei erhöhter Temperatur, in der Kondensphase bei Raumtemperatur und bei 77 K in einer Shpol'skii Matrix vorgeschlagen. Die Ergebnisse sind in allen drei Phasen gleich gut, die Fehler bei der Bestimmung der einzelnen Komponenten (PAK) sind gering. Anthracen, Pyren und Fluoranthen werden als Modellverbindungen verwendet. — Talanta **38**, 181–188 (1991). Chem. Dept., State Univ., Kingston, RI (USA) W. Czys

**Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octapolychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases.** J.J. Ryan, H.B.S. Conacher, L.G. Panopio, B.P.-Y. Lau, J.A. Hardy and Y. Masuda.

All 49 polychlorinated dibenzo-p-dioxins and 87 polychlorinated dibenzofurans containing 4 to 8 chlorines have been synthesized and chromatographed on a series of nine fused-silica capillary GC columns containing silicone stationary phases of diverse polarity (100% methyl, 5% phenyl methyl, 50% phenyl methyl, 50% methyl trifluoropropyl, 50%, 75%, 90% and 100% cyanopropyl and liquid crystalline smectic). The data, expressed in a series of GC chromatograms and in tables of relative retention times, are the most comprehensive to date with regard to individual congeners and variety of stationary phases and provide a confirmation of much earlier work. The information shows that all 136 compounds, including the biologically important 2,3,7,8-substituted

congeners, can be separated from each other mostly with two stationary phases. However, possible variation in GC conditions and stationary phases necessitates assessment of the resolution of near eluting isomers. Comparisons and contrasts to previously published reports have also been noted. — *J. Chromatogr.* **541**, 131–183 (1991). Res. Div. Chem. Safety, Food Direct., Health Protect. Branch, Health Welfare Canada, Ottawa (CDN)

**High performance size exclusion chromatography in environmental method development. 2. An automated procedure for determination of dioxins and furans.** M.K.L. Bicking and R.L. Wilson.

An automated two-step sample preparation procedure was developed and evaluated for determining the target analytes in fat, motor oil, and sediment extracts. Quantitative recoveries were obtained using a combination of high performance size exclusion chromatography and solid sorbent extraction. Each collected fraction could be analyzed directly without interferences by gas chromatography/mass spectrometry after concentration and solvent exchange. The procedure is readily automated and free of the labor intensive aspects of existing methods. — *Chemosphere* **22**, 437–454 (1991). Battelle Columbus Div., Columbus, OH (USA)

**Correlation of structure with linear retention index for bromo- and bromochlorodibenzo-*p*-dioxins and bromodibenzofurans.** J.R. Donnelly, W.D. Munslow, A.H. Grange, T.L. Pettit, R.D. Simmons and G.W. Sovocool.

A model-correlating structure with gas chromatographic retention index was developed to assist in making positional isomer assignments for dioxins halogenated by bromine and/or chlorine using commercially available standards and synthetic mixtures. Bromodibenzofuran assignments were made using pyrolysate mixtures, assuming the elution order was the same as for chlorinated dibenzofurans. These strategies can be used, on an interim basis, for isomer assignments in environmental monitoring efforts. — *J. Chromatogr.* **540**, 293–310 (1991). Lockheed Engin. Sci. Co., Las Vegas, NV (USA)

\*\*\*\*\*

**2.5 Soils, plants and agricultural-technical products**

**External-source contamination during extraction-distillation in isotope-ratio analysis of soil inorganic nitrogen.** D. Chen, P.M. Chalk and J.R. Freney.

Verf. identifizieren die Ursprünge von Kontaminationen durch Extraktion, Destillation und Trocknung bei der Isotopenverhältnis-Analyse von Bodenproben auf anorganischen Stickstoff (Ammonium und Nitrit + Nitrat). Sie quantifizieren die Mengenanteile der einzelnen Kontaminationsquellen durch Isotopenverdünnung. Das Verfahren umfaßt die Zugabe von inneren Standardlösungen von  $^{15}\text{N}$ -markierten Ammonium und Nitrit zu Reagentienblindlösungen, die parallel alle Stationen der Analyse durchlaufen wie die Testproben. Einige der dabei benutzten Materialien (das bei der Extraktion verwendete Kaliumchlorid, Filterpapiere, Destillationsreagentien und Ammoniak in der Umgebungsluft) ergeben einen so hohen Kontaminatanteil, daß sie erhebliche Fehler bei der Bestimmung des  $^{15}\text{N}$  der Probe verursachen. Es wird gezeigt, daß mit dem beschriebenen Verfahren sowohl die Menge als auch die isotopische Zusammensetzung der Kontamination durch das Isotopenverdünnungsverfahren bestimmt und eine entsprechende Ergebniskorrektur angebracht werden kann. — *Anal. Chim. Acta* **245**, 49–55 (1991). School Agric. and Forestry, Univ. Melbourne, Parkville, Vict. (AUS) W. Czysz

**Determination of lead in soil by Vortex mixing slurry-graphite furnace atomic absorption spectrometry.** M.W. Hinds and K.W. Jackson.

Die Bestimmung von Blei in eisenreichen Böden durch direkte Graphitofen-AAS der angeschlammten Probe kann dadurch beeinträchtigt werden, daß Partikel an dem Magnetrührstab, der zur Herstellung der

Suspension/Anschlammung benutzt wird, hängen bleiben. Deshalb empfehlen die Verf. in solchen Fällen, einen Vortex-Mischer zu verwenden. — *At. Spectrosc.* **12**, 109–110 (1991). Royal Canadian Mint, Ottawa, Ont. (CDN) W. Czysz

**Evaluation of copper(II)-binding ability of humic acids in peat using sulphopropyl-Sephadex C-25 cation exchanger.** M. Taga, S. Tanaka and M. Fukushima.

Zur Bestimmung von Cu(II)-Komplexen mit Huminsäuren wurde eine Batchmethode unter Verwendung des Kationenaustauschers Sulfopropyl-Sephadex C-25 (C-25) entwickelt. Daraus wurde die Cu-Bindungs-fähigkeit (bedingte Stabilitätskonstanten und Cu-Komplexierungskapazitäten) ermittelt. Die verwendeten Huminsäuren wurden aus Torf extrahiert. Praktisch wird so vorgegangen, daß man eine Lösung mit Cu(II)-Ionen und Huminsäuren zusammen mit dem C-25-Austauscher schüttelt. Die Kupfer-Huminsäure-Komplexe sind im Überstand enthalten, während das freie Kupferion am C-25 festgehalten wird. Die Kupfer-Huminsäure-Komplexe bestimmt man dann durch Atomabsorptionsspektrometrie. Die Kupferbindungs-fähigkeit von Nitritotriessigsäure, die als Modellverbindung gewählt wurde, war (nach der vorgeschlagenen Methode) ähnlich der durch einen Scatchard-Plot ermittelten. Die bedingte Stabilitätskonstante bei pH 4,5 stimmte gut mit den in der Literatur dokumentierten Werten überein. — *Anal. Chim. Acta* **244**, 281–287 (1991). Dept. Chem., Fac. Sci., Hokkaido Univ., Sapporo (J) W. Czysz

**Liquid chromatographic determination of carbendazim in the presence of some normal soil constituents with photodiode array detection.** F. Sánchez-Rasero, T.E. Romero and C.G. Dios.

Ein Reversed-Phase HPLC-Verfahren zur Bestimmung von Carbendazim, einem in der Landwirtschaft eingesetzten Fungizid, in Gegenwart anderer normaler Bodenbestandteile wie Kaolinit, Montmorillonit und Torf wird beschrieben. Dazu werden die mit Carbendazim versetzten Bodenproben zentrifugiert und der filtrierte Überstand auf einer ODS-Hypersil (5 µm)-Säule mit Methanol/Wasser (65:35) bei 40°C chromatographiert und im UV bei 285 und 243 nm nachgewiesen. Im Bereich von 1,6716–8,3580 mg/l erhält man für 10 µl Injektionen lineare Eichkurven. Die Nachweisgrenze für S/N=3 wird mit 0,06 ng (entsprechend 6 µg/l) angegeben. Der gewählte Konzentrationsbereich ist für Adsorptions-/Desorptionsuntersuchungen geeignet. — *J. Chromatogr.* **538**, 480–483 (1991). Est. Exp. Zaidin, CSIC, Granada (E) R.H.S.

**Analysis of fluzifop-butyl and fluzifop residues in soil and crops by gas chromatography.** W.-P. Liu, Z.-W. Chen, Q.-Y. Lu and Y.-Y. Shi.

A method is described for the determination of fluzifop-butyl and fluzifop residues in soil, leaves, cotton seed and peanuts. The residues were extracted with acetone and the extracts concentrated and derivatized, fluzifop-butyl to its bromo derivative and fluzifop to its pentafluorobenzyl derivative. The products were then purified on a chromatographic column containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Florisil and quantified by gas chromatography with electron-capture detection. The determination limits of fluzifop-butyl and fluzifop were between 0.04 and 0.05 mg  $\text{kg}^{-1}$ . The average recoveries ranged from 73.7 to 110.0% and 77.8 to 105.7%, respectively, making the method suitable for statutory residue testing purposes. — *Analyst* **116**, 273–276 (1991). Dept. Chem., Zhejiang Univ., Hangzhou (RC)

**Determination of diclofop-methyl and diclofop residues in soil and crops by gas chromatography.** W. Liu, Z. Chen, H. Xu, Y. Shi and Y. Chen.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Rückstände des Herbizids Diclofop-methyl und seines Metaboliten, Diclofop, in Böden und landwirtschaftlichen Produkten wird beschrieben. Die Rückstände werden mit Aceton/Petrolether extrahiert und konzentriert, Diclofop wird in sein Pentafluorobenzylderivat umgewandelt, dann werden die Produkte über eine chromatographische Säule gereinigt, die Aluminiumoxid, Silber/Aluminiumoxid und Florisil enthält. Schließlich wird gaschromatographisch auf einer Säule mit 2% OV-17 auf Chromosorb W DMCS (60–80 mesh) bei 215°C Ofentemperatur und ECD-Nachweis bei 260°C bestimmt. Die Nachweisgrenze für Diclofop-methyl und Diclofop liegt mit diesem Verfahren zwischen 0,01 und 0,05 mg/kg. Die durchschnittlichen Wiederfindungsraten liegen bei 76,4–97,2% bzw. 72,8–

105,2%. — J. Chromatogr. **547**, 509–515 (1991). Dept. Chem., Zhejiang Univ., Hangzhou (RC) R.H.S.

**Determination of 5-methylcytosine content of four Cucurbitaceae species using high-performance liquid chromatography.** M.V. Deshpande, S.T. Dhume, P.R. Vyas and M.R. Bhavne.

Ein schnelles und empfindliches HPLC-Verfahren zur Bestimmung von Methylcytosin in Kürbis-DNAs wird beschrieben. Dazu wird auf einer Ultrapac Lichrosorb RP-18 (5 µm)-Säule mit 0,4 mol/l Ammoniumdihydrogenphosphatpuffer (pH 4,3) + 5% Methanol als mobiler Phase sowie UV-Nachweis bei 254 nm gearbeitet. Es wird ein Methylcytosingehalt von ca. 3,2–5,6% in der Gesamt-DNA gefunden, d.h. ca. 20–30% der Cytosinreste sind methyliert. — J. Chromatogr. **540**, 397–400 (1991). Biochem. Sci. Div., Nat. Chem. Lab., Pune (IND)

R.H.S.

**Separation of limonene and selinene cyclases by ion exchange chromatography.** L. Belingheri, G. Pauly and M. Gleizes.

Proteins from immature fruits of *Citrofortunella mitis* are fractionated on PEG 6000 and then separated by anion exchange chromatography on DEAE-Sephacel (Sigma Chem. Co) using linear gradient of NaCl (0.1–0.2 mol/l). Procedure. Limonene cyclase activity is determined by incubating in 50 mmol/l Tris-HCl (pH = 7.6) containing 0.1 mmol/l MnCl<sub>2</sub> and 160 µmol tritiated geranyl pyrophosphate at 28°C for 1 h. β-Selinene activity is determined in same buffer containing 140 µmol farnesyl pyrophosphate and 10 mmol MgCl<sub>2</sub>. Both reactions are stopped with pentane. Extraction and hydrocarbon analysis are as before (J. Plant Physiol. **132**, 80–85 (1988)). — Analysis **19**, 111–113 (1991). Lab. Physiol. Cell. Vég., Univ. Bordeaux, Talence Cedex (F)

J.S. Dunnett

**A high-performance liquid chromatography-based radiometric assay for sucrose-phosphate synthase (SPS) and other UDP-glucose requiring enzymes.** M.E. Slvucci and S.J. Crafts-Brandner.

Eine Modifizierung des radiometrischen SPS-Bestimmungsverfahrens, bei welchem [<sup>14</sup>C]Sucrose-P von nicht-umgesetztem UDP-[<sup>14</sup>C]Glc durch HPLC auf einer Boronat-Harz-Säule abgetrennt wird, wird beschrieben. Dazu wird auf einer Selectispher-10 Boronat-Säule mit 0,12 mol/l Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (pH 7,6) als mobiler Phase gearbeitet. Das Säuleneffluent kann im UV bei 262 nm und radiometrisch registriert werden. Eine vollständige Trennung dauert nur 10 min. Durch diese direkte Abtrennung des Reaktionsproduktes vom Substrat wird vermieden, das Reaktionsgemisch mit alkalischer Phosphatase zu behandeln, was hilft, den hohen Untergrund zu verringern. Das hier beschriebene Verfahren kann auf viele Enzyme angewandt werden, die UDP-Glc benötigen. Hier wird es zur Bestimmung der Aktivität von SPS, Sucrosesynthase und Uridindiphosphat-glucosepyrophosphorylase in Pflanzenextrakten eingesetzt. — Anal. Biochem. **194**, 365–368 (1991). US Dept. Agricult., Agricult. Res. Serv., Univ. Kentucky, Lexington, KY (USA) R.H.S.

**Characterization of major carotenoids in water convolvulus (*Ipomoea aquatica*) by open-column, thin-layer and high-performance liquid chromatography.** B.H. Chen, S.H. Yang and L.H. Han.

The major carotenoids present in water convolvulus (*Ipomoea aquatica*) were characterized by open-column chromatography, thin-layer chromatography (TLC), and high-performance liquid chromatography (HPLC). A 1:1 mixture of activated magnesium oxide and diatomaceous earth was used as the major adsorbent to separate carotenes, monohydroxy, dihydroxy and polyoxy pigments by open-column chromatography. Carotenes and cryptoxanthin were eluted with hexane/acetone at 96:4 and 90:10, respectively. Lutein, violaxanthin and neoxanthin were eluted with hexane/acetone/methanol at 85:15:0.2, 85:15:0.2 and 85:15:1.5, respectively. The elution sequence of lutein and violaxanthin was dependent on the amount of methanol present. A lutein band containing lutein and lutein epoxide was further separated by TLC. An HPLC isocratic solvent system of acetonitrile/methanol/ethyl acetate (75:15:10) was found to be appropriate for determining the reproducibility of retention time with respect to separated bands obtained by open-column chromatography. Each band was identified by comparing the absorption spectra and retention time with reference standards. The major carotenoids present in water convolvulus were

β-carotene, lutein, lutein epoxide, violaxanthin and neoxanthin. The amount of each major carotenoid was also determined. — J. Chromatogr. **543**, 147–155 (1991). Dept. Nutrit. Food Sci., Fu Jen Univ., Taipei (Taiwan)

**Analysis of some tropane alkaloids in plants by mixed column high-performance liquid chromatography.** S. Mandal, A.A. Naqvi and R.S. Thakur.

Ein einfaches und schnelles HPLC-Verfahren zur Bestimmung von Atropin und Scopolamin in Pflanzen durch Kombination zweier Säulen unterschiedlicher Polarität und direkte Injektion des Pflanzenextraktes wird beschrieben. Das Verfahren wird auf die Analyse von zwei Solanum-Arten *Hyoscyamus muticus* und *Hyoscyamus niger* angewandt. Die Extraktion erfolgt mit Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (70:25:5), der Extrakt wird mit 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen und nach Zusatz von Ammoniak die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Der Rückstand des eingedampften Extraktes wird in Methanol aufgenommen und auf zwei hintereinander geschaltete RP-C18- und RP-CN-Säulen injiziert. Die Zusammensetzung der mobilen Phase aus Acetonitril/Wasser + 0,5% Triethylamin ist 35:65, es wird bei 30°C und UV-Nachweis bei 254 nm gearbeitet. — J. Chromatogr. **547**, 468–471 (1991). Centr. Inst. Med. Arom. Plants, Lucknow (IND) R.H.S.

**Determination of monocyclic aromatic hydrocarbons in plant cuticles by gas chromatography-mass spectrometry.** R. Keymeulen, H. van Langenhove and N. Schamp.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol in Pflanzen-Kutikula wird entwickelt. Dazu werden an Autobahnen gewachsene Nadeln bzw. Blätter von Pflanzen (*Pseudotsuga menziesii*, *Cotoneaster dammerie*) gesammelt und nach Zusatz eines internen Standards 6 h mit Dichlormethan extrahiert. Die monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe werden in dem Extrakt auf eine DB-5 Capillarsäule injiziert, auf der sie mit einem Temperaturprogramm von 20–230°C gaschromatographisch getrennt werden. Der Nachweis erfolgt mit einem angeschlossenen Quadrupolmassenspektrometer in SIM-Arbeitsweise. Eichkurven und Nachweisgrenzen für die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden bestimmt. Die Nachweisgrenze für Ethylbenzol, m-/p-Xylol und o-Xylol liegen bei 50 pg/µl und für Benzol und Toluol bei 110 pg/µl mit relativen Standardabweichungen zwischen 10,2 und 13,95. — J. Chromatogr. **541**, 83–88 (1991). Lab. Organ. Chem., Fac. Agricult. Sci., State Univ., Ghent (B) R.H.S.

**Quantitative triacylglycerol analysis of whole vegetable seeds by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C magic angle sample spinning NMR spectroscopy.** K. Wollenberg.

High-resolution <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H magic angle sample spinning nuclear magnetic resonance (NMR) spectra have been obtained and used to define the relative unsaturated acyl distribution of triacylglycerols in whole oil seeds. Inverse gated proton decoupled <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR spectra permit the quantitative analysis of seeds containing simple oils, e.g., sunflower seeds containing oleyl and linoleyl unsaturates only. More sensitive <sup>13</sup>C NMR techniques are necessary for the analysis of specific seed classes. One such class is the rapeseed, which is especially difficult due to its low oil content (≈2 mg oil/seed) and complex unsaturated acyl profile of oleyl, linoleyl, linolenyl, erucyl, and eicosenoyl. The distortionless enhancement by polarization transfer technique significantly improves sensitivity to the extent that single rapeseeds can be examined within an hour of acquisition time. Furthermore, some positional (1,3- or 2-glycerol attachment) groups can be identified leading to a partial estimation of the 1,3-, 2-acyl distribution. — J. Amer. Oil Chem. Soc. **68**, 391–400 (1991). SVO Enterprises Wickliffe, OH (USA)

**Analysis of lipid in aging seed using capillary supercritical fluid chromatography.** R.M. Hannan and H.H. Hill, Jr.

Wegen Trenn- bzw. Nachweisproblemen, die sich durch die nichtflüchtige bzw. nicht-chromophore Natur von Lipiden ergeben, wird die superkritische Capillarflüssigkeitschromatographie (cSFC) gegenüber gaschromatographischen oder HPLC-Verfahren bei der Analyse von Samenlipiden bevorzugt eingesetzt. Für die cSFC wird auf einer 20 m × 0,05 mm i.D. SB-Methyl-100 Capillarsäule mit CO<sub>2</sub> als mobiler Phase bei 150°C mit einem Druckprogramm gearbeitet. Die cSFC in Kombination mit FID gestattet eine vollständige und genaue Analyse

der Lipide, die aus Zwiebelsamen durch Hochdruck Soxhlet-Extraktion mit flüssigem CO<sub>2</sub> als Extraktionsmittel extrahiert werden. Die Extrakte werden vor dem chromatographischen Schritt mit Methylenchlorid verdünnt. Durch Chromatographie von Triglyceridstandards wird gezeigt, daß die Retentionszeiten und die quantitative chromatographische Anzeige sehr gut reproduzierbar sind. Die Analyse der cSFC-FID Chromatogramme von künstlich gealterten und frischen Zwiebelsamenlipiden zeigt, daß deutliche Veränderungen in der Lipidzusammensetzung während des Alterungsprozesses stattfinden. — *J. Chromatogr.* **547**, 393–401 (1991). USDA-ARS, Ref. Plant Introduct. Station, Washington State Univ., Pullman, WA (USA) R.H.S.

**Determination of nabam fungicide in crops by liquid chromatography with postcolumn reaction detection.** C.J. Miles and M. Zhou.

The ethylenebisdithiocarbamate (EBDC) fungicide, nabam, was determined in several crop matrixes using liquid chromatography with postcolumn reaction detection. After separation by micellar liquid chromatography, nabam (EBDC sodium salt) was acid hydrolyzed to ethylenediamine and fluorogenically labeled with *o*-phthalaldehyd-mercaptoethanol (OPA-MERC). Standard curves were linear from the detection limit of ca 1 ng to 1000 ng. Nabam was recovered in high yield (89 ± 7.7%) over a range of concentrations (0.1 to 20 ppm) from fortified samples of papaya, lettuce, cucumber, spinach, and applesauce using a simple extraction method. Efforts to convert the more popular EBDC fungicides, maneb and mancozeb, to nabam are discussed. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **74**, 384–388 (1991). Univ. Hawaii, Dept. Agricult. Biochem., Honolulu, HI (USA)

**Determination of vitamin E in animal feedingstuffs by high-performance liquid chromatography.** Analytical Methods Committee.

A method is given for the determination of vitamin E in animal feeds and pet foods. The sample is saponified with ethanolic potassium hydroxide solution and the vitamin E extracted into light petroleum (boiling range 40–60°C). This solution is evaporated to dryness under reduced pressure and the residue dissolved in hexane. The concentration of vitamin E in this solution is determined by high-performance liquid chromatography using a silica column and an isoctane/propan-2-ol mixture as the mobile phase. An alternative method using hexane/1,4-dioxane as the mobile phase is also given. — *Analyst* **116**, 421–430 (1991). Royal Soc. Chem., Burlington House, Piccadilly, London (GB)

**Turbidimetric assay for tetracyclines in feeds using a microtiter plate system.** M.S. Brady and S.E. Katz.

The microtiter plate system for turbidimetric assay of chlortetracycline (CTC) and oxytetracycline (OTC) levels in feeds uses a 96 well microtiter plate, a multichannel pipette, and an ELISA reader to measure turbidity. Feeds are extracted for both tetracyclines using AOAC extraction systems. For CTC, the range of the standard curve is 0.001–0.005 µg CTC/ml; for OTC, the range is 0.004–0.016 µg OTC/ml. Repeatability of CTC assays, as shown by the coefficient of variation (CV), ranged from 0.54 to 5.65% for same-day assays and from 2.01 to 9.39% for assays on different days. For OTC, CVs ranged from 2.69 to 10.01% for same-day assays and 3.24 to 9.08% for different-day assays. Average recoveries for CTC were 108.7% for same-day assays and 106.8% for different-day assays; for OTC, average recoveries were 112.4% and 106.5% for same-day and different-day assays, respectively. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **74**, 465–470 (1991). Rutgers State Univ. New Jersey, Cook Coll., New Jersey Agricult. Exp. Station, Dept. Biochem. Microbiol., New Brunswick, NJ (USA)

**New microbiological method for determining spectinomycin in pelleted and meal feeds using trifluoroacetic acid as primary extractant.** G.L. Stahl, M.J. Zaya and J.B. Paulissen.

A new microbiological method, identified as the spectinomycin trifluoroacetic (SPE-TFA) method, was compared with the current AOAC method for analyzing spectinomycin in meal and pelleted feeds fortified with LS-20™ premix. Feeds containing 3 concentrations of drugs and a zero level were tested in a correlation study. The data showed no significant differences in the percent of theory assayed between meal and pelleted samples using the SPE-TFA method, but the percent of theory found using the AOAC method was significantly lower for the

pelleted samples than for the meal samples. The SPE-TFA method produced an overall average recovery of 98% with a range of 89–109% compared with an 85% recovery ranging from 64 to 102% for the AOAC method. In addition to producing better recoveries, the SPE-TFA method features a more sensitive response line, and final test solutions have viscosities and clarity more comparable to the standard solutions than those produced by the current AOAC method. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **74**, 471–475 (1991). Upjohn Co., Kalamazoo, MI (USA)

**Use of 1-[*p*-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl]-1-alkanones as retention index standards in the identification of trichothecenes by liquid chromatography-thermospray and dynamic fast atom bombardment mass spectrometry.** R. Kostianen and P. Kuronen.

A homologous series of 1-[*p*-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl]-1-alkanones (D-standards) were used as retention index standards in the detection of trichothecenes by reversed-phase (RP) gradient elution liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS). Thermospray (TSP) and dynamic fast atom bombardment (dynamic FAB) were used as LC-MS interfaces. The retention indices provide independent identification of compounds, improving the reliability of the identification by LC-MS. The TSP and dynamic FAB mass spectra of the D-standards and trichothecenes are presented. — *J. Chromatogr.* **543**, 39–47 (1991). Food Environ. Lab., Helsinki (SF)

**Quantitation of uracil in rodent diet.** R.A. Smith, T.S. Tibbels, T.E. Smith and S.M. Cohen.

Uracil verursacht in höheren Konzentrationen bei Nagetieren gesundheitliche Veränderungen, deshalb wird hier ein HPLC-Verfahren entwickelt, mit welchem Uracil in Nagetierfutter bestimmt werden kann. Dazu werden die Proben mit NH<sub>4</sub>OH extrahiert, der Extrakt über eine starke Kationenaustauschersäule gegeben, auf der die meisten Verunreinigungen des Extraktes adsorbiert werden und Uracil nicht zurückgehalten wird. Das Effluat wird auf pH 7 eingestellt und durch HPLC auf einer C<sub>18</sub>-Säule (5 µm) (ODS Microbore Säule 100 × 2 mm i.D.) isokratisch mit 200 mmol/l KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 3,5) bei 30°C analysiert. Der Nachweis wird UV-spektrometrisch bei 254 nm durchgeführt. Die drei strukturverwandten Pyrimidinbasen Cytosin, Uracil und Thymin werden gut mit dieser Methode getrennt. Die Wiederfindungsrate wird mit 76–90% angegeben. — *Anal. Biochem.* **195**, 375–377 (1991). Dept. Pathol. Microbiol., Univ. Nebraska Med. Center, Omaha, NE (USA) R.H.S.

\*\*\*\*\*

**2.6 Foods**

**A new enzymatic method for the determination of Mg(II) in drinking waters and soft drinks with the use of isocitrate dehydrogenase.** J. Maslowska and J. Leszczynska.

Es wird ein enzymatisches, zur Bestimmung von Mg(II)-Ionen in Wasser und Getränken geeignetes Verfahren beschrieben, welches auf die Aktivierung der Isocitrat-Dehydrogenase (ICA) durch die Mg(II)-Ionen beruht. Nach Veraschung der Probelösungen und nachfolgender Ionenaustauschchromatographie erfolgt eine enzymatische Bestimmung mit einem Gemisch aus NADP-ICA, bei der die Zunahme an NADPH photometrisch bei 349 nm gemessen wird. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,24 ng/ml, bei Zusatzversuchen wurden im Vergleich zur AAS-Methode geringere Schwankungsbreiten festgestellt. — *Dtsch. Lebensmittel-Rundschau* **87**, 220–222 (1991). Inst. Fund. Food Chem., Group Bioinorg. Anal. Chem., Techn. Univ., Lodz (PL) R.H.S.

**Determination of iron in beer by flow injection-flame atomic absorption spectroscopy.** R.L. Hergenreder.

Schon geringe Konzentrationen an Eisen können Geschmack und Qualität eines Bieres beeinflussen. Die Bestimmung von Eisen in Bier durch Flammen-AAS ist dadurch schwierig, daß Proteine und gelöste Inhaltsstoffe den Brennerkopf verstopfen können. Durch Vorschalten eines Fließinjektionssystems wird durch den Verdünnungseffekt diese

Neigung zur Klümpchenbildung weitgehend verhindert. Arbeitsparameter, Ergebnisse der FI-FAAS von Fe in Bier, Wiederfindung dotierter Fe-Mengen, Nachweisgrenzen und Langzeitstabilität sind in Tabellen aufgeführt. Die Wiederfindungswerte im Konzentrationsbereich 0,05 mg/l zeigen gute Präzision und Richtigkeit. — *At. Spectrosc.* **12**, 74–76 (1991). Perkin-Elmer Corp., Golden, CO (USA) W. Czysz

**Kinetic thermometric determination of traces of manganese by its catalytic effect on the reaction between Tiron and hydrogen peroxide.** E. Gómez, J.M. Estela and V. Cerdà.

Ein hochempfindliches kinetisches thermometrisches Verfahren zur Bestimmung von Mn(II)-Spuren, welches auf dessen katalytischem Effekt auf die Oxidation von Tiron mit Wasserstoffperoxid beruht, wird entwickelt. Der Verlauf der Reaktion wird über die Anfangsgeschwindigkeiten bei den Temperatur-Zeit-Kurven verfolgt. Unter optimalen Bedingungen kann Mn im Bereich von 1–120 ng/ml mit einer rel. Standardabweichung von 5,8% bzw. 1,3% für 5 ng/ml bzw. 40 ng/ml Mn(II) bestimmt werden. Pb(II) stört die Bestimmung in mehr als 20fachem Überschuß. Die Methode wird zur Mn(II)-Bestimmung in Wasser, Bier und Wein mit zufriedenstellenden Ergebnissen eingesetzt. — *J. Thermal Anal.* **37**, 195–202 (1991). Dept. Chem., Fac. Sci., Univ. Balearic Islands, Palma de Mallorca (E) R.H.S.

**Detection of orange juice adulteration with beet medium invert sugar using anion-exchange liquid chromatography with pulsed amperometric detection.** K.W. Swallow, N.H. Low and D.R. Petrus.

Carbohydrate analysis of 5 beet medium invert sugar (BMIS) samples and 10 pure orange juices was carried out using anion-exchange chromatography with a pulsed amperometric detector. This analysis revealed the presence of several oligosaccharides in BMIS that were in either low concentration or nonexistent in the orange juice samples. These oligosaccharides may be naturally present in sugar beets or synthesized during the acid and/or enzyme catalyzed hydrolysis of sucrose during the production of BMIS. BMIS was intentionally added to pure orange juice at levels of 5, 10, 15, and 20%. Subsequent liquid chromatographic (LC) analysis of these intentionally adulterated samples revealed that detection of 5% BMIS in orange juice was possible. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **74**, 341–345 (1991). Univ. Saskatchewan, Dept. Appl. Microbiol. Food Sci., Saskatoon, Saskatchewan (CDN)

**Gas chromatographic determination and pattern recognition analysis of methanol and fusel oil concentration in whiskeys.** L.A. Wilson, J.H. Ding and A.E. Woods.

A more efficient determination of methanol and fusel oil in 4 types of whiskeys was accomplished using gas chromatography and temperature programming. Carbowax C with 0.2% Carbowax 1500 produced baseline separation of 13 aliphatic alcohols containing 5 carbons or less. A comparison of methanol and fusel oil concentrations between various types of whiskeys indicates that bourbon and sour mash whiskeys contain considerably more fusel oil ( $275 \pm 12$  and  $265 \pm 5$  mg/100 ml, respectively) than blended and scotch whiskeys ( $47 \pm 5$  and  $114 \pm 7$  mg/100 ml, respectively). All concentrations were corrected to 100 proof. A statistical pattern recognition analysis of the data showed that fusel oil components (1-propanol, 2-methyl-1-propanol, 2-methyl-1-butanol, and 3-methyl-1-butanol) and methanol could be used to distinguish between bourbon-sour-mash, blended, and scotch whiskeys. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **74**, 248–256 (1991). Dept. Chem., Middle Tennessee State Univ., Murfreesboro, TN (USA)

**Untersuchung einer elektroenzymatischen Methode zur Durchflußbestimmung von Glucose.** J.H. Le Marrec and G. Lesgards.

Unter den neuesten Entwicklungen in der analytischen Anwendung immobilisierter Enzyme hat insbesondere die Analyse mittels Fließ-Injektion bei der Bestimmung biologischer Substanzen und von Lebensmitteln an Bedeutung gewonnen. Während eine entsprechende Methode die Enzyme auf einer Säule fixiert und am Ausgang einen spektrometrischen, thermischen oder elektrochemischen Detektor vorsieht, hat die hier präsentierte Methode den elektrochemischen Detektor im Säulen-System selber. Dabei steht die Zelle (von der Größenordnung Mikroliter) im ständigen Kontakt mit der Pufferlösung. Man hat somit eine enzymatische Reaktion im Detektor selbst. Dazu werden Träger mit hoher enzy-

matischer Aktivität, meist Membranen mit speziellen physischen Eigenschaften benötigt. Als Beispiel wird eine enzymatische Glucoseanalyse durchgeführt. Die Nachweisgrenze liegt im Nanomol-Bereich. Die Methode läßt sich auf 8 weitere Zucker anwenden. Ein Störfaktor ist die fortschreitende Passivierung der Platin-Elektrode; sie vermindert laufend die Empfindlichkeit des Detektors; eine regelmäßige Eichung ist nötig. — *Analisis* **19**, 31–36 (1991). Lab. Chim. Prod. Nat., Fac. Sci. Techn. St-Jérôme, Marseille (F) B.R. Glutz

**High performance liquid chromatographic determination of glucose using an immobilized enzyme reactor.** K. Murakami, M. Kakemoto, T. Harada and Y. Yamada.

Glucose was determined by using a high-performance liquid chromatographic system comprised of an immobilized glucose oxidase reactor followed by amperometric detection of hydrogen peroxide. Glucose oxidase immobilized on pellicular particles of silica was packed into a short stainless steel column. The immobilized enzyme reactor incorporated with a C<sub>18</sub>-bonded column. The sensitivity of this system was the same as that of chemiluminescence detection and about 5 × 10<sup>3</sup>-fold greater than when using differential refractive index detection. The least amount of glucose detected was 2 ng (S/N=3). The uses of specific enzymatic reaction and the electrochemical detector made sample pre-treatments extremely simple. This system was successfully used to determine glucose in carbonated water, sake, wine and soy sauce. — *Bunseki Kagaku* **40**, 125–129 (1991) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). Tokyo Inst. Japan Small Business Corp., Tokyo (J)

**Bestimmung von Polydextrose in Lebensmitteln.** I. Stumm und W. Baltes.

Polydextrose, ein Gemisch polymerer Kohlenhydrate, welches als „bulking agent“ als Zucker- und Fettersatzstoff in Süßwaren etc. eingesetzt wird, kann mit Hilfe eines HPLC-Verfahrens bestimmt werden. Dazu wird die Probe mit 50–500 mg Polydextrose in Wasser und 2 mol/l Natriumacetatpuffer (pH 4,6) bei 60°C im Wasserbad gelöst und mit Amyloglucosidase inkubiert. 20 µl membran-filtrierter Probelösung werden auf einer Carbowax™-PA 1 Säule unter Vorschaltung einer analogen Schutzsäule mit einem Gradienten zwischen 70 und 0% 0,15 mol/l NaOH in 0,15 mol/l NaOH + 0,5 mol/l Natriumacetat getrennt. Der Nachweis wird gepulst amperometrisch durchgeführt. Im Bereich von 0,1–3,5 g Polydextrose pro Liter wird eine lineare Eichkurve erhalten, die Wiederfindungsraten aus den verschiedenen polydextroshaltigen Lebensmitteln liegen zwischen 94 und 104%, wobei Variationskoeffizienten zwischen 2 und 5% beobachtet wurden. — *Lebensmittelchem.* **45**, 35 (1991). Inst. Lebensmittelchem., TU Berlin, W-1000 Berlin 65 (D) R.H.S.

**Enzyme immunoassay for determination of gluten in foods: Collaborative study.** J.H. Skerritt and A.S. Hill.

A collaborative study was performed in 15 laboratories to validate a monoclonal antibody-based enzyme immunoassay (EIA) for determination of gluten in foods. The study included 13 samples. Gluten was present in these samples at either zero or 0.02 to 10% by weight, i.e., over almost 3 orders of magnitude. The mean assay values for the foods varied from 88 to 105% of the actual amounts. The assay was quantitative for cereal products and the soup with repeatability (RSD<sub>r</sub>, relative standard deviation) and reproducibility (RSD<sub>R</sub>) of 16–22% and 24–33%, respectively. The assay was semiquantitative for the processed meat products (RSD<sub>r</sub> 14 and 26% and RSD<sub>R</sub> 46 and 56%), probably because gluten was unevenly distributed in the small (1 g) samples that were analyzed. The method has been adopted official first action by AOAC for determination of wheat gluten in foods. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **74**, 257–264 (1991). CSIRO Wheat Res. Unit, Div. Plant Ind., North Ryde, New South Wales (AUS)

**Conductometric and colorimetric determination of volatile acidity of vinegars by flow-injection analysis.** M. Tubino and F.G. Barros.

Recent methods for determination of the volatile acidity of vinegars are relatively slow. A method that provides results in a shorter time (ca. 2 min, including dilution), with a smaller relative error rate (ca. 1%) is described. Conductometric analysis consists of the injection of the sample in a deionized water stream that then flows past a PTFE membrane separator. Acetic acid diffuses through the membrane to another deionized water stream that passes through a conductivity cell.

Colorimetric analysis also consists of sample injection into a deionized water stream that passes through the same PTFE membrane separator. However, the acetic acid diffuses into a bromocresol purple solution stream at pH 7. This solution passes through a flow cell in a spectrophotometer set at 540 nm. Before injection, samples were treated with hydrogen peroxide to ensure complete oxidation of sulfite to sulfate. Analyses were performed with red and white wine vinegars. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 346–350 (1991). Univ. Estadual Campinas — UNICAMP, Inst. Quim., Campinas, SP (BR)

**Determination of phytic acid in cereals using ICP-AES to determine phosphorus.** S. Plaami and J. Kumpulainen.

A novel approach for determination of phytic acid in cereals has been applied in 2 traditional methods. In the first, phytic acid in a sample extract is first separated and concentrated by ion-exchange chromatography. The phytic acid concentrate is then quantitatively determined as phosphorus by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). In the second method, extracted phytic acid is first precipitated by FeCl<sub>3</sub> solution. The complexed iron is converted to ferric hydroxide by adding NaOH, thus releasing phytic acid as soluble sodium phytate. Phytate is then quantitatively determined as phosphorus by ICP-AES. In these methods, both the difficult acid digestion and the spectrometric determination of phosphorus found in traditional methods are eliminated by using ICP-AES. This results in a method that is simpler, faster, and more accurate than earlier procedures. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 32–36 (1991). Agricult. Res. Centre Finland, Central Lab. Inst. Food Res., SF-31600 Jokioinen (SF)

**Nachweis von Gibberellinsäure in Gerstenmalz.** M. Jeremias, A. Nagel und F. Ledl.

Ein Verfahren zum Nachweis des Zusatzes von Gibberellin A<sub>3</sub> (GA<sub>3</sub>) in Gerstenmalz wird entwickelt, welches auch den thermischen Abbau beim Darren berücksichtigt, d.h. daß auch die Zucker- oder Aminosäurederivate, die beim Darren entstehen, mit erfaßt werden. Durch Erhitzen mit 2 mol/l Schwefelsäure werden sowohl die beim Darren gebildeten Folgeprodukte in guten Ausbeuten in die Gibberinsäure umgewandelt als auch das nichtumgewandelte an Zucker oder Aminosäuren gebundene GA<sub>3</sub> freigesetzt und ebenfalls in Gibberinsäure umgewandelt. Die Gibberinsäure wird mit Essigsäureethylester extrahiert, getrocknet und in Gegenwart von Kieselgel getrocknet. Die Extraktion erfolgt stufenweise mit Hexan (18:2:02) und Hexan/Essigsäureethylester/Eisessig (14:6:0.2). Die die Gibberinsäure enthaltenden Fraktionen werden mit BSA und TMCS silyliert und gaschromatographisch auf einer SE-54 Capillarsäule mit einem Temperaturprogramm von 100–270°C getrennt und unter Verwendung von Methan als Ionisierungsgas massenspektrometrisch nachgewiesen. Mit diesem Verfahren kann in einem Handelsmalz der Zusatz von 30 µg/kg GA<sub>3</sub> nach Säurebehandlung über die Gibberinsäure nachgewiesen werden. — Deutsch. Lebensm.-Rundschau **87**, 103–106 (1991). Chem. Landesunters. Anst., W-7000 Stuttgart 1 (D) R.H.S.

**Extraction and ion chromatographic determination of free and combined oxalic acids in vegetables.** Y. Ishii.

Determination of calcium oxalate in vegetables were carried out by extraction and ion chromatography of free and total oxalic acids. The free oxalic acid was extracted from the vegetables by immersion of 20 min in boiling water. The total oxalic acid was extracted by immersion for one night in 0.1 M HCl. The concentration of oxalic acid in the extracts was determined by ion chromatography. The amount of combined oxalic acid was calculated from the difference between the amount of the total oxalic acid and that of the free one; the content of calcium oxalate was also calculated. The contents of the free oxalic acid and calcium oxalate in several vegetables determined by the present method are presented. — Anal. Sci. **7**, 263–266 (1991). Dept. Home Sci., Mukogawa Women's Univ., Nishinomiya, Hyogo (J)

**Separation of water- and fat-soluble vitamins by micellar electrokinetic chromatography.** C.P. Ong, C.L. Ng, H.K. Lee and S.F.Y. Li.

Ein Gemisch von 7 wasser- und zwei fettlöslichen Vitaminen wird erfolgreich gleichzeitig durch micellare elektrokinetische Capillarchromatographie getrennt. Zusätzlich zum Natriumdodecylsulfat werden

Zusätze wie  $\gamma$ -Cyclodextrin,  $\beta$ -Cyclodextrin und Isopropanol dem elektrophoretischen Medium zugesetzt, um ihren Einfluß auf die Trennung der 9 Vitamine zu überprüfen. Die besten Ergebnisse werden mit einem Medium aus 3 mmol/l  $\gamma$ -Cyclodextrin und 30 mmol/l SDS in 0,1 mol/l Borat/0,05 mol/l Phosphat (pH 7,6) und einer 50 cm  $\times$  50 µm i.D. Quarzcapillarsäule bei 20 kV erhalten. In 90 min findet eine vollständige Trennung der Vitamine B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>, H, B<sub>2</sub>, C, B, B<sub>1</sub>, A und E statt. — J. Chromatogr. **547**, 419–428 (1991). Dept. Chem., Nat. Univ. Singapore, Kent Ridge (SGP) R.H.S.

**Identification of vitamin D<sub>2</sub> by thermospray-interface mass spectrometry.** K. Takamura, H. Hoshino, N. Harima, T. Sugahara and H. Amano.

In order to identify vitamin D<sub>2</sub> contained in shiitake mushroom (*Lentinus edodes*), which is taken routinely in Japan, vitamin D<sub>2</sub> was isolated by thin-layer liquid chromatography and high-performance liquid chromatography and identified by thermospray-interface mass spectrometry; this procedure prevents the decomposition of vitamin by heat, which is a common problem in the gas chromatography-mass spectrometry of vitamin D<sub>2</sub>. — J. Chromatogr. **543**, 241–243 (1991). Seitoku Junior Coll. Nutr., Tokyo (J)

**Synthesis of a reagent for fluorescence-labeling of vitamin D and its use in assaying vitamin D metabolites.** M. Shimizu, S. Kamachi, Y. Nishii and S. Yamada.

The fluorogenic dienophile 1,2,4-triazoline-3,5-dione with a highly fluorescent quinoxalinone group at the 4-position (DMEQ-TAD) was synthesized and exploited as a reagent to assay vitamin D metabolites. 25-Hydroxyvitamin D<sub>3</sub>, 1 $\alpha$ ,25-dihydroxyvitamin D<sub>3</sub>, and 24(R),25-dihydroxyvitamin D<sub>3</sub> reacted quantitatively with DMEQ-TAD when the two substrates were mixed in dichloromethane at room temperature to yield the corresponding 6,19-cycloadduct. The reaction was very fast so that 1 $\alpha$ ,25-dihydroxyvitamin D<sub>3</sub> at a concentration as low as 10<sup>-8</sup> M could be quantitatively labeled with the fluorescent reagent within 30 min at room temperature. With this reagent, down to 10 fmol of vitamin D metabolites could be quantified linearly. The detection limit of the labeled vitamin D using high-performance liquid chromatography was usually about 1 fmol. The fluorometric method using the new reagent (DMEQ-TAD) can be applied to the assay of the three major vitamin D metabolites in 1 ml of plasma. — Anal. Biochem. **194**, 77–81 (1991). Inst. Med. Dental Engin., Tokyo Med. Dental Univ., Chiyoda-ku, Tokyo (J)

**Packed-microbore supercritical fluid chromatography with flame ionization detection of abused vegetable oils.** J.E. France, J.M. Snyder and J.W. King.

Packed-column supercritical fluid chromatography with flame ionization detection (SFC-FID) has been applied to the analysis of abused vegetable oils. Previous studies have shown that packed-column SFC-FID of polar solutes is difficult due to the unshielded surface silanols on SFC stationary phases. The use of a polymeric resin-based stationary phase or high-temperature water saturation with a bonded-silica column eliminates the problem. With the use of the polymeric resin-packed column, silanophilic interactions are non-existent. High-temperature water saturation of the carbon dioxide mobile phase provides water as a modifier at levels of 2 to 3 mole%, levels previously unattained in packed-column SFC. At this concentration, water notably minimizes fatty acid interaction with the bonded-silica column, yet allows the use of FID. These two chromatographic approaches are illustrated on lipid-containing samples such as oil from storage-abused soybeans and a commercial frying fat. Chromatograms obtained by packed-column SFC-FID are compared with separations attained using capillary-column SFC. Packed-microbore SFC-FID results show a linear correlation with free fatty acid content determined by a standard titration method. — J. Chromatogr. **540**, 271–278 (1991). Food Phys. Chem. Res., Northern Reg. Res. Center, Agric. Res. Serv., US Dept. Agric., Peoria, IL (USA)

**Silver-complexation liquid chromatography for fast high-resolution separations of triacylglycerols.** B.S.J. Jeffrey.

Ein schnelles hochauflösendes Verfahren zur Trennung von Triacylglycerinen in Pflanzenfetten und Kakaobutter, welches auf Silber-Kom-



plexierungs-Chromatographie beruht, wird beschrieben. Dazu werden Nucleosil 100-3 (einfache Silicagel)-Säulen mit 10% AgNO<sub>3</sub> geladen. Die Elution erfolgt mit einem Gemisch aus Toluol mit Hexan, Ethylacetat und 98% Ameisensäure. Dreifach gesättigte und die wichtigsten isomeren ungesättigten Species mit bis zu 5 Doppelbindungen werden in 12 min eluiert. Durch einfache Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung können Verbindungen mit bis zu 9 Doppelbindungen innerhalb desselben Zeitrahmens getrennt werden. 70 Proben können pro 24 h in einem automatischen System analysiert werden. Die Reproduzierbarkeiten der Daten sind ähnlich der, die durch HR-Capillar-GC erhalten wurden. Besondere Hinweise zur Probenvorbereitung bei der Benutzung kurzer Säulen werden gegeben. — J. Am. Oil Chem. Soc. **68**, 289–293 (1991). Unilever Res. Lab., Colworth House, Sharnbrook, Bedford (GB)

R.H.S.

**Determining organohalides in animal fats using gel permeation chromatographic cleanup: Repeatability study.** D.P. Goodspeed and L.I. Chestnut.

Evaluation of a previously published gel permeation chromatographic (GPC) procedure was undertaken to determine whether it can be used for additional organochlorine pesticides. After repeatability studies of many pesticides, the following compounds were approved for inclusion in the U.S. Department of Agriculture Domestic Residue Monitoring Program: coumaphos-S, stirophos, chlorpyrifos, ronnel, carbophenothion, chlorfenvinphos, phosalone, kepone, captan, linuron, and endosulfan I and II. Recoveries ranged from 54% for captan to 123% for ronnel. Ranges of CVs varied from 0–9.5% for carbophenothion to 7.1–47.7% for kepone. Although the minimum acceptable recovery of 50% was attained for all 12 pesticides, the anticipated CV of 20% was waived to include chlorpyrifos, endosulfan I and II, and kepone. For a multiresidue procedure involving approximately 40 compounds, these results were within the acceptable criteria. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 388–394 (1991). US Dept. Agricult. Food Safety Insp. Serv., Sci Technol. Western Lab., Alameda, CA (USA)

**A single cell protein as standard reference material for determination of amino acids, fatty acids, and elements in foods.** A. Aziz and F. Abu-Dagga.

A commercially available single-cell protein (Pruteen) was analyzed for amino acids, fatty acids, and major, minor, and trace-element composition after storage at room temperature and at 4°C over a period of 5 years. The purpose was to assess its suitability as an organic-nutrient standard reference material for food analysis. The material showed longterm stability and is, therefore, recommended for interlaboratory certification studies. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 104–106 (1991). Kuwait Inst. Sci. Res., Central Anal. Lab., Safat (Kuwait)

**Sulfuric acid/hydrogen peroxide digestion and colorimetric determination of phosphorus in meat and meat products: Collaborative study.** D.K. Christians, T.G. Aspelund, S.V. Brayton and L.L. Roberts.

Seven laboratories participated in a collaborative study of a method for determination of phosphorus in meat and meat products. Samples are digested in sulfuric acid and hydrogen peroxide; digestion is complete in approximately 10 min. Phosphorus is determined by colorimetric analysis of a dilute aliquot of the sample digest. The collaborators analyzed 3 sets of blind duplicate samples from each of 6 classes of meat. The calibration curve was linear over the range of standard solutions prepared (phosphorus levels from 0.05 to 1.00%); levels in the collaborative study samples ranged from 0.10 to 0.30%. Standard deviations for repeatability ( $s_r$ ) and reproducibility ( $s_R$ ) ranged from 0.004 to 0.012 and 0.007 to 0.014, respectively. Corresponding relative standard deviations (RSD<sub>r</sub> and RSD<sub>R</sub>, respectively) ranged from 1.70 to 7.28% and 3.50 to 9.87%. The method has been adopted official first action by AOAC. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 22–26 (1991). Hach Co., Loveland, CO (USA)

**Flow injection analysis of lactose using covalently immobilized  $\beta$ -galactosidase, mutarotase, and glucose oxidase/peroxidase on a 2-fluoro-1-methylpyridinium salt-activated fractogel support.** D. Narinesingh, V.A. Stoute, G. Davis and T.T. Ngo.

Milk samples were analyzed for their lactose content using flow injection analysis and incorporating immobilized  $\beta$ -galactosidase or  $\beta$ -

galactosidase/mutarotase and glucose oxidase/peroxidase bioreactors. These enzymes were immobilized, under mild conditions, on to a 2-fluoro-1-methylpyridinium salt-activated Fractogel support. The use of a phosphate buffer (0.15 M) was found to facilitate the rapid mutarotation of  $\alpha$ -D-glucose and hence could obviate the need for the more expensive mutarotase. The chromogenic agents of choice for monitoring the reaction were 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone and 3-dimethylaminobenzoic acid. Linearity was observed over the concentration range 16–160  $\mu$ g/ml using lactose standards ( $r = 0.996$ ). Between 30 and 40 milk samples/h can be analyzed. Comparisons are made with existing HPLC and alkaline methylamine methods for a range of milk matrices. The FIA method consistently gives the lowest standard deviations and coefficient of variation for the various milk matrices analyzed. — Anal. Biochem. **194**, 16–24 (1991). Dept. Chem., Univ. West Indies, Trinidad (West Indies)

**Direct and indirect determination of true protein content of milk by Kjeldahl analysis: Collaborative study.** D.M. Barbano, J.M. Lynch and J.R. Fleming.

New direct and indirect methods were developed for measurement of the true protein content of whole milk by Kjeldahl nitrogen determination. Both new methods are sample preparation procedures used to fractionate the nitrogen-containing compounds in milk prior to measurement of the nitrogen content of these fractions by Kjeldahl analysis. The collaborative study consisted of 9 pairs of blind duplicate milk samples that were analyzed for total nitrogen, nonprotein nitrogen, and protein nitrogen by each of 10 laboratories. Both methods for true protein measurement (direct and indirect) gave acceptable statistical performance characteristics and good agreement between methods. The new direct method requires about half the laboratory analysis work of the indirect method (i.e., total minus nonprotein nitrogen). The methods have been adopted official first action by AOAC as (1) a new method for nonprotein nitrogen determination in milk, (2) a new method (direct) for determination of protein nitrogen content of milk, and (3) an alternative method (indirect) for determination of protein nitrogen content of milk. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 281–288 (1991). Cornell Univ., Dept. Food Sci., Ithaca, NY (USA)

**Phenotyping of bovine milk proteins by reversed-phase high-performance liquid chromatography.** S. Visser, C.J. Slangen and H.S. Rollema.

Ein Reversed-phase HPLC-Verfahren wird zur Trennung der bekanntesten und weniger häufigen genetischen Varianten von Rinder-caseinen eingesetzt. Dazu wird auf einer HiPore RP318-Säule unter Vorschaltung einer C<sub>18</sub>-Schutzkartusche mit einem Gradientenprogramm Acetonitril/Wasser/Trifluoressigsäure von 100:900:1 bis 900:100:0,7 gearbeitet. Bei der Analyse von geklärter Magermilch können gleichzeitig verschiedene Casein- und Molke-Proteinvarianten in einem einzigen chromatographischen Durchlauf identifiziert werden. Die Möglichkeiten des Einsatzes dieser Methode werden diskutiert. — J. Chromatogr. **548**, 361–370 (1991). Dept. Biophys. Chem., Netherlands Inst. Dairy Res., Ede (NL)

R.H.S.

**A rapid method for determining the casein content of milk.** L.S. Bark and N. Hadipranoto.

Ein Verfahren zur schnellen Bestimmung des Caseingehaltes in Milch durch direkte Injektions-Enthalpimetrie (DIE) wird beschrieben. Wird der pH-Wert der Lösung dem pH-Wert des isoelektrischen Punktes von Casein angeglichen, so tritt durch die Fällung von Casein eine deutliche Wärmeentwicklung ein. Diese Wärmeentwicklung wird gemessen. Das Verfahren kann gegen eine Probe geeicht werden, deren Caseingehalt mit dem Standardverfahren (Kjeldahl) bestimmt wurde, die aber wesentlich zeitaufwendiger ist. Das Verfahren ist nach der Eichung einfach, empfindlich und mit den Ergebnissen anderer Verfahren vergleichbar. Die Messungen können direkt ohne weitere Vorbereitung an den flüssigen Proben durchgeführt werden, der Hauptvorteil des beschriebenen enthalpimetrischen Verfahrens liegen in der zeit- und kostengünstigen Durchführung sowie der Möglichkeit der Automatisierung. — J. Thermal Anal. **37**, 183–193 (1991). Dept. Chem. Appl. Chem., Univ. Salford, Lancs. (GB)

R.H.S.

**Simplified determination of sulfonamides residues in milk, meat and eggs.** J.-M. Diserens, C. Renaud-Benzot and M.-C. Savoy-Perroud.

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von 13 Sulfonamiden mit HPTLC und 11 mit HPLC in Milch, Fleisch und Eiern wird mitgeteilt. Nach Extraktion der Proben mit Dichlormethan wird das Fett über eine Kieselgel-Kartusche entfernt, die Sulfonamide mit einer Pufferlösung eluiert und das Eluat mit Ethylacetat extrahiert. Diese Lösung wird in zwei Teile geteilt: der eine wird konzentriert und mittels HPLC über eine C18-Säule mit einem Gradienten zwischen 0,01 mol/l Ammoniumacetatpuffer (pH 4,6) und Methanol mit Diodenarray- oder UV-Detektion bei 266 nm analysiert. Der andere Teil wird der HPTLC auf Kieselgel-Platten unterworfen. Die HPTLC-R<sub>F</sub>-Werte für die Fließmittelsysteme Trichlormethan/n-Butanol (4:1), Acetonitril/Trichlormethan/Ammoniak (25%) (70:20:0,4) und Dichlormethan/Methanol (95:5) sind tabelliert. Die Wiederfindungsraten liegen im Bereich von 80–90%. Mit diesem Verfahren ist es möglich, pro Tag 12 Proben mit einer Nachweisgrenze von 2 µg/kg (HPLC) und 10 µg/kg (HPTLC) zu analysieren. — Dtsch. Lebensmittel-Rundschau **87**, 205–211 (1991). Quality Assur. Dept. Nestec Ltd., Nestlé, Vevey (CH) R.H.S.

**Development of analytical method for some penicillins in bovine milk by ion-paired chromatography and confirmation by thermospray mass spectrometry.** R.D. Voyksner, K.L. Tyczkowska and A.L. Aronson.

Analytische Methoden zur Bestimmung der β-Lactamantibiotica Cloxacillin, Ampicillin/Hectacillin und Amoxicillin in Kuhmilch wird beschrieben. Das Verfahren beruht auf Ultrafiltration der mit Methanol, Acetonitril und Wasser verdünnten Milchprobe über ein 10.000 Dalton Filter. Die Trennung der Penicilline von anderen Milchverbindungen wird durch Ionenpaar-Chromatographie auf einer Mikrobore-Säule erreicht. Die verwendeten mobilen Phasen sind für die einzelnen Penicilline tabelliert. Die Penicilline werden im UV nachgewiesen, und außerdem wird auch noch durch Thermospray LC-MS analysiert, wobei flüchtige mobile Phasen eingesetzt werden müssen. Die Thermospray Spektren dieser Verbindungen enthalten  $[M + H]^+$ - und  $[M + Na]^+$ -Ionen zusammen mit anderen Fragmentionen. Die Nachweisgrenze liegt bei 50–100 ppb für die LC mit UV-Nachweis und bei 100–200 ppb für die Thermospray LC-MS. — J. Chromatogr. **567**, 389–404 (1991). Anal. Chem. Sci., Research Triangle Inst., Research Triangle Park, NC (USA) R.H.S.

**A model for statistical evaluation of precision parameters of microbiological methods: Application to dry rehydratable film methods and IDF reference methods for enumeration of total aerobic mesophilic flora and coliforms in raw milk.** C. Piton and R. Grappin.

A new statistical approach for collaborative study data of microbiological methods is proposed. This includes a confirmatory test to the Poisson distribution of the number of colonies. In addition, 2 new statistical parameters are used to express precision as a percent of the original unit: the geometric relative standard deviation (GRSD) and the critical relative difference between 2 measurements (RD<sub>95</sub>). This statistical approach was applied to an interlaboratory study to assess and compare the precision of both dry rehydratable film (Petrifilm SM and Petrifilm VRB) methods and international Dairy Federation (IDF) reference methods [total aerobic mesophilic plate count (TAMPC) and violet red bile lactose agar (VRBL) methods] for estimation of total bacteria and coliform, respectively, in raw milk. Each of the 14 laboratories in the study analyzed 40 laboratory samples (20 different materials in blind duplicates) for total bacteria and coliform counts by both the Petrifilm and standard methods. Repeatability standard deviations (in log<sub>10</sub> unit) of TAMPC, Petrifilm SM, VRBL, and Petrifilm VRB were 0.106, 0.089, 0.219, and 0.171, respectively; their reproducibility standard deviations were 0.170, 0.167, 0.348, and 0.199, respectively. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 92–103 (1991). Inst. Nat. Rech. Agronom., Stat. Rech. Technol. Anal. Laitières, Poligny (F)

**Atomic absorption spectrophotometric determination of calcium and magnesium and colorimetric determination of phosphorus in cheese: Collaborative study.** R.M. Pollman.

The determination of calcium, phosphorus, and magnesium in cheese was collaboratively studied. The sample is dried and ashed and the residue is dissolved in an acidified aqueous solution. Calcium and magnesium are determined by atomic absorption spectrophotometry and phosphorus is determined by colorimetry. Thirteen laboratories partici-

pated in the study, which was generally problem-free. The range of results and the average RSD<sub>r</sub> and RSD<sub>R</sub> found in the cheeses were: calcium, 608–1107 mg/100 g, 1.5%, 2.6%; magnesium, 23.9–50.6 mg/100 g, 2.8%, 3.8%; phosphorus, 444–695 mg/100 g, 1.2%, 1.6%. The method has been adopted official first action by AOAC. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 27–31 (1991). New York State Food Lab., Dept. Agricult. Markets, Albany, NY (USA)

**Liquid chromatographic determination of aflatoxin levels in peanut butters using an immunoaffinity column cleanup method: International collaborative trial.** A.L. Patey, M. Sharman and J. Gilbert.

Thirteen laboratories in 7 different countries participated in a collaborative trial to evaluate an immunoaffinity column cleanup procedure with quantitation by fluorescence liquid chromatography (post-column derivatization) for the determination of aflatoxins in peanut butters. Participants were sent 10 randomly numbered samples of roasted peanut butter for analysis (5 pairs of undisclosed duplicates). Two of the pairs were "blank" peanut butters to which aflatoxin standards had been added; these "spiked" samples were used for recovery purposes. The other 3 pairs of samples were a nominal "blank" and 2 naturally contaminated peanut butters. A full statistical presentation of the results is given. Coefficients of variation (CVs) for the total aflatoxin determinations for mean levels of 4, 15, and 38 µg/kg were between 32 and 44% for the blank and 2 trial samples. Recovery levels for the 2 spiked samples were 51–67%, with aflatoxin B<sub>1</sub> recovery of 60%. Relative standard deviations for method repeatability (RSD<sub>r</sub>) and reproducibility (RSD<sub>R</sub>) for the 3 trial samples were 15–26% and 33–45%, respectively. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 76–81 (1991). Min. Agricult., Fish. Food, Food Sci. Lab., Norwich (GB)

**Immunoaffinity column coupled with solution fluorometry or liquid chromatography postcolumn derivatization for determination of aflatoxins in corn, peanuts, and peanut butter: Collaborative study.** M.W. Trucksess, M.E. Stack, S. Nesheim, S.W. Page, R.H. Alibert, T.J. Hansen and K.F. Donahue.

An AOAC/IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) collaborative study was conducted to evaluate the effectiveness of an immunoaffinity column for the determination of aflatoxin. The test portion is extracted with methanol/water (7+3), filtered, diluted to <30% methanol with water, and applied to the affinity column. The column is washed with water and the concentrated aflatoxins are eluted with methanol. Total aflatoxins are determined by solution fluorometry with bromine (SFB), and individual toxins are determined by reverse-phase liquid chromatography with postcolumn derivatization with iodine (PCD). Corn naturally contaminated with aflatoxins, and peanuts, peanut butter, and corn containing added aflatoxins (B<sub>1</sub>:B<sub>2</sub>:G<sub>1</sub>:G<sub>2</sub> = 7:1:3:1) were sent to 24 collaborators. Analyses by both SFB and PCD methods showed acceptable within-laboratory and between-laboratories precision. The method has been adopted official first action by AOAC as an AOAC-IUPAC method. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 81–91 (1991). Food Drug Adm. Div. Contaminants Chem., Washington, DC (USA)

**Detection of sulfamethazine residues in milk by high-performance liquid chromatography.** V.K. Agarwal.

A simple HPLC procedure for the detection of sulfamethazine residues in milk is described. Milk is extracted with chloroform, the extract evaporated to dryness and then redissolved in potassium phosphate buffer (pH 5.0). The chloroform extract, in buffer, is passed through a cyclobond I solid phase extraction (SPE) column. The SPE column is washed with 10 ml potassium phosphate buffer and then sulfamethazine is eluted with 2 ml aqueous (50%) methanol. The eluent is directly analyzed by HPLC with UV detection at 265 nm. The recoveries ranged from 83.2% to 88.2% in samples fortified between 5 to 40 ppb levels. — J. Liquid Chromatogr. **13**, 3531–3539 (1990). Connecticut Agricult. Exp. Station, New Haven, CT (USA)

**High-volume enzyme immunoassay test system for sulfamethazine in swine.** B.P. Ram, P. Singh, L. Martins, T. Brock, N. Sharkov and D. Allison.

A high-volume enzyme immunoassay (EIA) system for slaughterhouse screening of sulfamethazine in swine plasma/serum has been developed.

The system includes a robotic sample processor that performs most of the liquid handling requirements in the assay. The assay gives good correlation with the widely used thin layer chromatographic method for determination of sulfamethazine in serum and plasma ( $r = 0.826$ ). Inter- and intra-assay coefficients of variation are less than 10%. Approximately 2,400 serum/plasma samples can be analyzed in a normal working day (8 h) with this system. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 43–46 (1991). Idetek, Inc., 1057 Sneath Lane, San Bruno, CA (USA)

**Photochemische Nachsäulenderivatisierung (HPLC) von Toltrazuril – Nachweis in Forellennuskelgewebe.** B. Brinkmann und H. Büning-Pfaue.

Rückstände von Toltrazuril, einem Therapeutikum, welches gegen parasitäre Protozoenerkrankungen bei Fischen eingesetzt wird, und zwei seiner Metaboliten können nach photochemischer Derivatisierung nachgewiesen werden. Toltrazuril und auch dessen Metabolite, die nativ keine Fluoreszenz aufweisen, ergeben nach UV-Bestrahlung eine intensive Fluoreszenz, die eine gute Nachweismöglichkeit erlauben. Dazu wird das HPLC-Eluat bei 254 nm bestrahlt und die Fluoreszenzintensität bei 290/350 nm nachgewiesen. Im Bereich von 0,01–25,0 µg/ml wird eine lineare Eichkurve erhalten. Die Bestimmungsgrenze wird mit 4–5 µg/kg ( $S/N=3$ ) angegeben, was um einen Faktor 10 empfindlicher als die herkömmliche UV-Detektion ist. — GIT Fachz. Lab. **35**, 293–297 (1991). Lebensmittelchem., Univ., W-5300 Bonn (D) R.H.S.

**Optimization and ruggedness testing of the determination of residues of carbadox and metabolites in products of animal origin. Stability studies in animal tissues.** G.M. Binnendijk, M.M.L. Aerts, H.J. Keukens and U.A.T. Brinkmann.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Rückständen von Carbadox und seinen Metaboliten in Schweinefleisch durch HPLC mit on-line pre-column Anreicherung und post-column Derivatisierung mit UV-VIS-Detektion wird optimiert und das Verfahren auch zur Analyse von Rückständen in Plasma und Eiern eingesetzt. 10 g Probe werden mit Acetonitril/Methanol (1:1) extrahiert, der Extrakt über eine Aluminiumoxid-Florisil-Säule gereinigt, die mit Acetonitril/0,01 mol/Natriumacetat (pH 6) (14:86) eluiert wird. Der Rückstand des eingedampften Eluats wird mit Wasser verdünnt und auf einer 5 µm Chromospher C-18-Säule nach Verteilung in Isooctan analysiert. Dann wird mit 0,5 mol/l derivatisiert und bei 390 nm nachgewiesen. Mit dem optimierten Verfahren können mehr als 20 Proben pro Person pro Tag analysiert werden. Die Nachweisgrenze für Carbadox liegt bei 0,5–1 µg/kg und die für Desoxycarbadox bei 0,5–2 µg/kg. Die mittlere Wiederfindung für Desoxycarbadox in Niere, Muskelfleisch und Leber wird mit 95% (rel. Standardabweichung 14%) angegeben. Der Metabolismus von Carbadox wird mit diesem Verfahren überwacht. — J. Chromatogr. **541**, 401–410 (1991). State Inst. Quality Contr. Agricult. Product, Wageningen (NL) R.H.S.

**Determination of carbaryl and 1-naphthol in English apples and strawberries by combined gas chromatography-fluorescence spectrometry.** H. Bagheri and C.S. Creaser.

Ein schnelles und selektives Verfahren zur Bestimmung des Insektizids Carbaryl [1-Naphthalinolmethylcarbamat] und seinem Hydrolyseprodukt 1-Naphthol durch GC-Fluoreszenzspektrometrie in Obst wird entwickelt. Dazu werden die zerkleinerten Fruchtfleischproben mit Wasser/Chloroform + Diethylenglykol extrahiert, über eine Aluminiumoxidsäule gereinigt, mit Methelut (0,2 mol/l Trimethylaniliniumhydroxid in Methanol) methyliert und gaschromatographisch auf einer BP-5 Capillare entweder isotherm bei 170°C oder temperaturprogrammiert von 50–180°C analysiert. Der fluorimetrische Nachweis des 1-Methoxynaphthalins wird bei 283 nm/338 nm ausgeführt. Die Nachweisgrenze für das Verfahren liegt bei 0,14 mg/kg. — J. Chromatogr. **547**, 345–353 (1991). School Chem. Sci., Univ. East Anglia, Norwich (GB) R.H.S.

**Rückstandsanalyse von Pflanzenschutzmitteln bei Zwiebeln und Porree mittels zweidimensionaler Kapillar-GC und Enzyminhibierung vor der Aufarbeitung.** B. Christall und H.-J. Stan.

Die in der Rückstandsanalyse von Pflanzenschutzmitteln verbreiteten DFG-Multimethode S19 ergibt bei Anwendung auf Allium-Arten wie Zwiebeln und Porree Extrakte, die in den polareren Fraktionen der Mini-Kieselgel-Säulenchromatographie eine Vielzahl von Matrixinhalts-

stoffen aufweisen, schlechte Ergebnisse, da diese Inhaltsstoffe das Screening auf Pestizide erschwert. Bei gleichzeitiger Verwendung der drei selektiven Detektoren ECD, NPD und FPD reduzieren sich die Schwierigkeiten auf die polareren Pestizide, die nur über das ECD-Signal zu erkennen sind. Die Bestimmung stickstoff- und phosphorhaltiger Pflanzenschutzmittel ist mit NPD und FPD dagegen problemlos möglich. Die zweidimensionale Capillar-Gaschromatographie und die Enzyminhibierung vor der Aufarbeitung stellen Verfahren dar, um auch die nur mit dem ECD detektierbaren Pestizide erkennen und bestimmen zu können. Dabei wird die sogenannte „Live“-Trennsäulen-Schaltung der Capillarsäulen eingesetzt. — Lebensmittelchem. **45**, 26–30 (1991). Inst. Lebensmittelchem., TU Berlin, W-1000 Berlin 65 (D) R.H.S.

**Determination of amitraz in honey by first-derivative spectrophotometry.** J.J. Berzas Nevado, M.C. Mahedero, J.A. Olibares and F. Salinas.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Rückständen des gegen die Bienenkrankheit Varroasis eingesetzten Pestizids Amitraz [1,5-Bis(2,4-dimethylphenyl)-3-methyl-1,3,5-triazopenta-1,4-dien] in Honig wird beschrieben. Dazu wird Amitraz aus den wäßrigen Honiglösungen mit  $CCl_4$  extrahiert und im Bereich von 0,1–1,5 µg/ml aus den 1. Ableitungsspektren durch Messung der Peakamplitude bei 332 nm ( $^1D_{332}$ ) als vertikale Entfernung vom Peak zur Grundlinie bestimmt. Bei der Analyse realer Proben liegt der relative Fehler im Bereich von 0,5–2 g Honigproben unter 10%. — Intern. J. Environ. Anal. Chem. **43**, 187–194 (1991). Dept. Anal. Chem., Univ. Extramadura, Badajoz (E) R.H.S.

**Liquid chromatographic multicomponent method for determination of residues of ipronidazole, ronidazole, and dimetridazole and some relevant metabolites in eggs, plasma, and feces and its use in depletion studies in laying hens.** R.M.L. Aerts, I.M. Egberink, C.A. Kan, H.J. Keukens and W.M.J. Beek.

A simple, rapid liquid chromatographic (LC) method that uses UV/VIS detection has been developed for the determination in eggs of residues of the histomonostats dimetridazole (DMZ), ronidazole (RON), ipronidazole (IPR), and side-chain hydroxylated metabolites of DMZ and RON. Sample pretreatment includes an aqueous extraction, purification with an Extrelut cartridge, and acid partitioning with isooctane. An aliquot of the final aqueous extract is injected into a reverse-phase LC system; detection is performed at 313 nm. The limits of determination are in the 5–10 µg/kg range. A UV/VIS spectrum can be obtained at the 10 µg/kg level by using diode array UV/VIS detection. Recoveries are between 80 and 98% with a coefficient of variation of about 5%. Some 20 samples can be analyzed per day. Plasma distribution and excretion in feces were established both with and without deconjugation. DMZ and IPR were extensively metabolized to hydroxylated nitroimidazole metabolites; RON was excreted mainly as the parent compound. — J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 46–55 (1991). State Inst. Quality Control Agricult. Products, Wageningen (NL)

**Zur Analytik von Polycyclen in Gemüseproben.** K. Speer, P. Horstmann, E. Steeg, Th. Kühn und A. Montag.

Bei der Bestimmung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe empfehlen Verf. zur Abtrennung störender Stoffe eine Reinigung des Extrakts durch GPC und HPLC, Bestimmung durch GC/MS. — Arbeitsweise. *Vorseifung*. 25 g homogenisierte Probe + 100 ml 2 N methanolische Kalilauge + 2 ml innerer Standard (je 100 ng Phenanthren-D<sub>10</sub>, Benzoepyrin-D<sub>12</sub> und Perylen-D<sub>12</sub>/ml Methanol bzw. Cyclohexan) 4 h am Rückfluß verseifen, mit 100 ml Methanol/bidest. Wasser (9:1) überspülen und mit 2 × 150 ml Cyclohexan extrahieren. Extrakte mit 100 ml Methanol/bidest. Wasser (1:1) und dann mit 100 ml bidest. Wasser ausschütteln, über Natriumsulfat trocknen und bei 40°C auf 2 ml konzentrieren und im Stickstoffstrom trocknen. *GPC*. Rückstand auf 5 ml ergänzen, + 5 ml Essigsäureethylacetat, 5 ml injizieren: Bio Beads S-X3 29,5 cm, 2,5 cm i.D.; Eluierlösung Cyclohexan/Essigsäureethylester (1:1) 5 ml/min. Fraktionen 24–55 min konzentrieren, trocknen, mit 50 oder 100 µl Toluol aufnehmen. *Halbpräparative HPLC* mit Vorreinigung an Kieselgel: 2 ml verseiftes Probenkonzentrat auf Kieselgel Si60-Säule geben, mit 1 ml Cyclohexan spülen und mit 7 ml Cyclohexan eluieren. Eluat trocknen, mit 2 ml HPLC-Eluens aufnehmen und jeweils 1,0 ml injizieren. 10 × 250 mm-Säule mit LiChrosorb Si60 (7 µm Merck), Chro-

matographierlösung n-Hexan/Ethylacetat (9:1) 4 ml/min. Trocknen und in Toluol aufnehmen. *CGC/MS*. 50 m × 0,32 mm i.D.-Säule DB-5; Durchfluß Helium 1,1 bar; Temperaturprogrammierung 70°C, 5°C/min bis 280°C, Injektion 1 µl. Ionisierung 70 eV; Ionenquelle und Transferlinie 250°C. — *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **191**, 442–448 (1990). *Hyg. Inst., Chem. Lebensm. Unters. anst., W-2000 Hamburg 26 (D)*

D. Rittweiger

**Determination of dioxins and furans in foods and biological tissues: Review and update.** D. Firestone.

Determination of trace residues of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDDs and PCDFs) in various matrices is carried out by a limited number of laboratories. Current methods for analysis of foods and biological tissues include a combination of preparation, extraction, cleanup, isolation, determination, and identity confirmation procedures. Soxhlet, liquid/liquid, solid-phase, and column extraction procedures are used as well as treatment with acid or base before solvent extraction. Cleanup and isolation steps include sulfuric acid partitioning; adsorption chromatography on Florisil, silica gel, or alumina; gel permeation chromatography; multistage column chromatography on sulfuric acid silica and alkali silica; carbon column chromatography; and liquid chromatography fractionation with size exclusion, normal-phase, and reverse-phase columns. Activated carbon and multistage chromatographic columns are widely used in cleanup schemes. Isomer-specific identification and quantitation of PCDD and PCDF congeners at parts-per-trillion levels or lower are carried out by high resolution (capillary) gas chromatography (HRGC) and multiple ion detection mass spectrometry. In addition to chemical methods, bioassay procedures have been recommended (e.g., use of monoclonal antibodies, for immunoassay determination of PCDDs and PCDFs). — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **74**, 375–384 (1991). Food Drug Adm. Div. Contaminants Chem., Washington, DC (USA)

**Determination of benzene in polypropylene food-packaging materials and food-contact paraffin waxes.** S.L. Varner, H.C. Hollifield and D. Andrzejewski.

An analytical procedure was developed for determination of benzene in polypropylene food packaging and was adapted for determination of benzene in commercial paraffin waxes intended for food-contact use. The polymer was dissolved in hexadecane at 150°C. The wax was melted in an 80°C oven. A simple helium-sparging apparatus was used to remove the volatile chemical from the polymer or wax. The contaminant was collected in methanol, distilled water was added, and the resulting solution was analyzed by headspace gas chromatography. The instrument was equipped with a 30 m fused silica open tubular capillary column and a photoionization detector. Average recoveries of benzene from polymer and paraffin wax at low parts-per-billion concentrations were 63 and 70%, respectively. Limits of detection and quantitation for analysis of polypropylene were 8 and 17 ppb, respectively; the limit of quantitation for analysis of paraffin wax was 2 ppb. In several commercial polypropylene products examined, benzene levels ranged from none detected to 426 ppb. In 3 commercial waxes examined, concentrations of 16–73 ppb benzene were determined. The presence of benzene was confirmed by gas chromatography/mass spectrometry. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **74**, 367–374 (1991). Food Drug Admin., Div. Contaminants Chem., Washington, DC (USA)

\*\*\*\*\*

2.7 Pesticides

**Liquid-solid extraction of tributyltin from marine samples.** O. Evans, B. Jacobs and A.L. Cohen.

Ein analytisches Verfahren, welches auf einem Flüssig-fest-Extraktionsschritt mit nachfolgender GC beruht (splitless hot injection mode), mit ECD-Nachweis wird zur Bestimmung von Tributylzinn in Frisch- und Meereswasser eingesetzt. Diese Technik setzt einen möglichst voll-

ständigen Wasserausschluß voraus. Zur Bestimmung werden die mit 1–2% Methanol versetzten Proben auf pH 4,5 gebracht und über eine C<sub>18</sub>-Säule extrahiert. Nach Trocknung der Säule im Vakuum zur Entfernung aller Wasserreste wird der Analyt mit Ethylacetat eluiert. Der Extrakt wird auf einer DB-1 Quarzcapillarsäule mit Ar/CH<sub>4</sub> als Trägergas temperaturprogrammiert von 80–180°C chromatographiert. Mit diesem Verfahren werden Wiederfindungsraten im 0,1 ng/ml-Bereich von 91–104% erhalten. Die Proben können auf den Extraktionssäulen längere Zeit stabil gelagert werden. — *Analyst* **116**, 15–19 (1991). *Environ. Monitor. Syst., US Environ., Protect. Agency, Cincinnati, OH (USA)*  
R.H.S.

**Spectrophotometric investigation of palladium(II)-disulfoton complexes in aqueous ethanolic media.** B. Simonovska and J. Marsel.

The systemic insecticide disulfoton {*O,O*-diethyl *S*-[2-(ethylthio)ethyl] phosphorodithioate} forms stable complexes with Pd(II) in ethanol. By measuring the absorbance at 278 nm, disulfoton can be determined in the concentration range from 2 to 17 mg l<sup>-1</sup> (a correlation coefficient of 0.9958 for nine standard solutions was calculated). As PdCl<sub>2</sub> interferes slightly with disulfoton at this wavelength, the measurement can be performed at 390 nm with lower sensitivity. Further, disulfoton can also be determined in ethyl acetate by shaking an ethyl acetate-disulfoton solution with aqueous PdCl<sub>2</sub>, whereby the Pd(II)-disulfoton complex is extracted into ethyl acetate. This procedure is sensitive and precise, with an optimum concentration range of disulfoton between 1 and 15 mg l<sup>-1</sup> at 268 nm (*r* = 0.9999). — *Analyst* **116**, 317–320 (1991). *Tobac. Inst., Prilep, Macedonia (YU)*

**Liquid chromatographic and thermal energy analyser. Detection of N-nitrosodiphenylamine in formulations of diphenylamine.** Y.Y. Wigfield and C.C. McLenaghan.

Mit Diphenylamin (DPhA) werden Äpfel nach der Ernte gegen Abschuppen bei der Lagerung behandelt. DPhA kann N-Nitrosodiphenylamin (NDPhA) enthalten, dem eine Null- bis schwach kanzerogene Wirkung zugeschrieben wird. Formulerte Produkte, die DPhA enthalten, wurden auf eine Verunreinigung an NDPhA untersucht. *Experimentelles*. LC-Säule (DuPont Zorbax-CN-Säule, 4,6 mm × 25 cm). Strömungsgeschwindigkeit des TEA-Sauerstoffgases 20 ml/min, des Argon-Trärgases 90 ml/min, Vakuum 0,8 mm Hg. Die mobile LC-Phase besteht aus 0,5% Hexan in Aceton, Fließgeschwindigkeit 1,0 ml/min. Unter diesen Bedingungen betrug die Retentionszeit des NDPhA 7,4 min. Formulierungen können Materialien hohen Molekulargewichts und polare inerte Stoffe enthalten. Silica-Säulen (40–60 µm von J.T. Baker) halten die meisten inerten Materialien zurück. Nachweisgrenze, definiert als 2 × S/N: 0,2 ppm; Bestimmungsgrenze, definiert als 5 × S/N: 0,5 ppm. NDPhA wurde in allen untersuchten Proben festgestellt, in zwei mit 0,82 und 0,6 ppm, in allen anderen unter der Bestimmungsgrenze. — *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **45**, 853–857 (1990). *Lab. Serv. Div., Food Product. & Inspect. Branch, Agric. Canada, Ottawa, Ontario (CDN)*  
H. Bieling

**The determination of sodium monofluoroacetate (compound 1080) in formulation and technical samples by high pressure liquid chromatography.** W.J. Allender.

Natriummonofluoroacetat wird unter dem Namen Compound 1080 zur Bekämpfung von Nagetieren und auch von Säugetieren eingesetzt. Seine erhebliche Toxizität macht es notwendig, über eine einfache Bestimmungsmethode zu verfügen. Bisherige Methoden erforderten Derivatisierung. Nun wird eine HPLC-Methode entwickelt, die eine stationäre Phase mit gebundenen Aminogruppen mit Umkehrphase-Technik benutzt. Bei der Anwendung auf Formulierungsproben und technische Proben erhält man bei UV-Detektion (210 nm) einen linearen Bereich zwischen 0,5 und 5,0 mg/l und eine Nachweisgrenze von 5 µg. — *J. Liquid Chromatogr.* **13**, 3465–3471 (1990). *Chem. Branch, Biol. Chem. Res. Inst., Rydalmere N.S.W. (AUS)*  
B.R. Glutz

**Immunoassay of pesticides.** B.M. Kaufmann and M. Clower, Jr.

Determination of the presence and levels of pesticide residues in food is fundamental in monitoring and regulatory programs. Residues are separated from the food matrix by solvent extraction, followed by

cleanup steps. The residues are most often identified and quantitated by instrumental analysis, usually liquid or gas chromatography. Extraction and cleanup are often laborious and time-consuming; determination requires expensive, sophisticated instrumentation. There is a need for rapid, easily performed tests, such as immunoassays, that could be used for screening under field conditions or for quantitation of residues in foods in the laboratory. Although a large number of immunoassays have been developed for pesticide chemicals, very few have been specifically applied to foods, and only a very small number are currently available commercially. The agencies charged with monitoring and regulatory responsibilities as well as professional societies, are investigating and developing guideless for test kit evaluation and standards to be met before a kit can be accepted as a practical and useful method of analysis for use in their programs. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **74**, 239–247 (1991). Food Drug Admin., Div. Contaminants Chem., Washington, DC (USA)

**Mobile phase variations in thermospray liquid chromatography/mass spectrometry of pesticides.** G. Durand, N. de Bertrand and D. Barceló.

The effect of four different mobile phase compositions with reversed-phase methanol/water (50:50) + 0.05 M ammonium acetate, methanol/water (50:50) + 0.05 M ammonium formate, acetonitrile/water (50:50) + 0.05 M ammonium acetate and acetonitrile/water (50:50) + 0.05 M ammonium formate were compared in filament-on thermospray liquid chromatography/mass spectrometry for the determination of carbamate and chlorotriazine pesticides. The variation of mobile phase composition provides additional structural information in thermospray liquid chromatography/mass spectrometry with no appreciable loss of sensitivity. Applications are reported for the determination of carbamate and chlorotriazine pesticides at the ng/g level in spiked and real soil samples, respectively. — *J. Chromatogr.* **562**, 507–523 (1991). Environ. Chem. Dept., CID-CSIC, Barcelona (E)

**Die Ermittlung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze bei Rückstandsanalysen nach dem neuen DFG-Konzept.** H. Frehse and H.P. Thier.

Die Methodensammlung „Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft enthält in ihrer 11. Lieferung (1991) ein neues Konzept zur Ableitung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze bei Rückstandsanalysen nach dem Eichkurvenverfahren. Die Bestimmungsgrenze unterliegt drei Voraussetzungen: 1.) sie muß größer als die Nachweisgrenze und von dieser signifikant unterscheidbar sein, 2.) die Wiederfindungsrate muß an der Bestimmungsgrenze mindestens 70% betragen und 3.) der Variationskoeffizient aus Mehrfachbestimmungen darf an der Bestimmungsgrenze nicht größer als 20% sein. Anhand des DFG-Konzepts können mit Hilfe weniger Zusatzversuche die Eichkurve und die Durchstoßpunkte des Prognoseintervalls durch die Ordinatenachse berechnet und daraus die Nachweisgrenze und die Bestimmungsgrenze auf graphischem Weg abgeleitet werden. Das praktische Vorgehen in einem Rückstandslabor wird dabei anschaulich dargestellt. — *GIT Fachz. Lab.* **35**, 285–291 (1991). Umweltforsch., Bayer AG, W-5090 Leverkusen-Bayerwerk (D) R.H.S.

**Chiral high-performance liquid chromatography of synthetic pyrethroid insecticides.** S.G. Lisseter and S.G. Hambling.

15 synthetische Pyrethroid-Insektizide werden auf einer Pirkle-Säule durch HPLC untersucht. Unter Verwendung von mobilen Phasen aus Hexan + wenig (0,05–0,15%) Propan-2-ol können die meisten Pyrethroid-Insektizide getrennt werden. Die Trennergebnisse und die Anzahl der beobachteten Peaks sind zusammen mit der Zusammensetzung und der Durchflußrate der mobilen Phase tabelliert. — *J. Chromatogr.* **539**, 207–210 (1991). Lab. Govern. Chem., Teddington, Middlesex (GB) R.H.S.

**Interaction of atrazine with Laurentian humic acid.** Z. Wang, D.S. Gamble and C.H. Langford.

Fraktionierung durch Ultrafiltration und Flüssigkeits-Chromatographie werden zur Untersuchung von Bindung und Hydrolyse des polaren Herbizids Atrazin an bzw. von stöchiometrisch gut charakterisierter Huminsäure aus dem Gebiet des St. Lorenzstroms eingesetzt. Der Hauptvorteil dieses Verfahrens gegenüber der Gas-Chromatographie ist die gleichzeitige Bestimmung von freiem und gebundenem Atrazin,

Hydroxyatrazin und Cu(II)-Ion mit zufriedenstellender Richtigkeit und Präzision. Die Bindung von Atrazin erfordert extensive Protonierung der Carboxylatpositionen, doch repräsentieren diese Bindungspositionen nur eine sehr kleine Fraktion des Gesamtcarboxylats der Huminsäure. Die Atrazinbindung konkurriert nicht mit der Bindung des Hydrolyseprodukts Hydroxyatrazin; die Bindungskapazität ist verringert bei höheren Ionenstärken oder durch Kationenkonkurrenz beim Carboxylat. Unterschiede der Atrazinbindung durch Fulvin- und Huminsäure läßt sich durch Strukturunterschiede erklären. — *Anal. Chim. Acta* **244**, 135–143 (1991). Dept. Chem. Biochem., Concordia Univ., Montreal (CDN) W. Czysz

**Determination of glyphosate and its major metabolite aminomethylphosphonic acid by high-performance liquid chromatography after derivatization with *p*-toluenesulphonyl chloride.** S. Kawai, B. Uno and M. Tomita.

A high-performance liquid chromatographic procedure is described for the simultaneous determination of glyphosate and its major metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA). Glyphosate and AMPA were derivatized with *p*-toluenesulfonyl chloride under alkaline conditions and an aliquot of the reaction mixture was injected into a C<sub>18</sub>-5 column with a mobile phase consisting of 0.2 M phosphate buffer (pH 2.30)/acetonitrile (85:15, v/v) and detection at 240 nm. The response was linear in the range 100 ng–4 µg/ml for both compounds in the sample solution and the minimal detectable quantities were 10 ng/ml of glyphosate and 8 ng/ml of AMPA with a 20-µl injection, respectively. — *J. Chromatogr.* **540**, 411–415 (1991). Pharm. Univ., Gifu (J)

**Flow-injection determination of paraoxon by inhibition of immobilized acetylcholinesterase.** M.E. Leon-Gonzales and A. Townshend.

Two flow-injection methods (continuous-flow and stopped-flow) are proposed for the determination of paraoxon, applying the dual-injection technique and spectrophotometric detection. They are based on the inhibition of the acetylcholinesterase-catalysed hydrolysis of  $\alpha$ -naphthyl acetate and subsequent reaction of the  $\alpha$ -naphthol produced with *p*-nitrobenzediazonium fluoroborate. For the continuous-flow system the calibration graph was linear from  $5 \times 10^{-7}$  to  $1.5 \times 10^{-5}$  M, the relative standard deviation (r.s.d.) ( $n=6$ ) for an  $8 \times 10^{-6}$  M standard was 1.4%, the limit of detection ( $3\sigma$ ) was  $4 \times 10^{-7}$  M and the sample throughput was ca.  $60 \text{ h}^{-1}$ . For the stopped-flow system the linear range was from  $1 \times 10^{-8}$  to  $4 \times 10^{-7}$  M, the r.s.d. for a  $2.5 \times 10^{-7}$  M standard was 0.9%, the limit of detection was  $8 \times 10^{-9}$  M and the sample throughput was  $30 \text{ h}^{-1}$ . — *Anal. Chim. Acta* **236**, 267–272 (1990). School Chem., Univ., Hull (GB)

**Photometric determination of malathion with molybdenum.** U.V. Naidu, T. Gangaiyah, P. Ramadevi, K. Seshaiyah and G.R.K. Maidu.

Malathion wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, bei Raumtemperatur mit Natriummethoxid zu Dimethyldithiophosphat (DMDTP) und Fumarat hydrolysiert und das DMDTP anschließend mit Molybdän komplexiert. Dieser Komplex wird bei 825 nm photometriert. Das Beersche Gesetz gilt im Bereich 11–131 µg/ml Malathion ( $1,25\text{--}7,5 \times 10^{-4}$  M), das Verhältnis zwischen DMDTP und Molybdän ist 1:1. Beim Arbeiten mit einer mit Malathionstandards erstellten Eichkurve erhält man Wiederfindungen von 97,9–99,8% (Mittelwert 98,8%). — *Talanta* **37**, 761–762 (1990). Dept. Chem., S.V.U., Coll. Engin., Tirupati (IND) W. Czysz

**Spectrofluorimetric determination of diquat by manual and flow-injection methods.** T. Pérez-Ruiz, C. Martínez-Lozano and V. Tomás.

Verff. beschreiben eine hochempfindliche und selektive Methode zur Bestimmung von Diquat (1,1'-Ethylen-2,2'-bipyridyliumdibromid) in verschiedenen Materialien. Man erhält durch Reduktion des Diquat mit Natriumdithionit ein stabiles Radikal, das stark fluoresziert. Es wird unter Anregung bei 428 nm bei 497 nm gemessen. Die Beziehung zwischen Fluoreszenz und Konzentration ist im Bereich 3–900 µg/l linear; die Nachweisgrenze liegt bei 0,4 µg/l. Man kann das Verfahren leicht als Fließinjektionsmethode (Zweikanalssystem) einrichten, wobei die Peakhöhe zwischen 18 und 4000 µg/l der Konzentration entspricht. Das Verfahren wird zur Diquatbestimmung in Serum und Urin ohne

Vorbehandlung der Proben eingesetzt. — *Anal. Chim. Acta* **244**, 99–104 (1991). Dept. Anal. Chem., Fac. Sci., Univ., Murcia (E)

W. Czysz

**Multiple-development high-performance thin-layer chromatography of organochlorine pesticides.** G. Lodi, A. Betti, Y.D. Kahie and A.M. Mahamed.

Bei Verwendung eines multiplen Gradientenelutionsverfahrens kann die HPTLC gut zur Trennung von chlororganischen Pestiziden eingesetzt werden. Dazu wird auf Silicagel 60 HPTLC-Platten mit n-Heptan/Dichlormethan-Gemischen gearbeitet. Folgende Zusammensetzungen werden für folgende Laufstrecken eingesetzt: 1.) 55:45, 14 mm; 2.) 65:35, 28 mm; 3.) 75:25, 42 mm; 4.) 85:15, 56 mm; und 5.) 95:5, 70 mm. Nach jeder Entwicklung wird die Platte 2 min im Stickstoffstrom getrocknet. Die Platte wird anschließend entweder in 0,5%ige ethanolsche ammoniakalische Silbernitratlösung oder 0,1% acetonsche 3,5,3',5'-Tetramethylbenzidinlösung getaucht. Dann wird im UV 30 min bestrahlt und die Pestizide als dunkelbraune Flecken auf weißem Untergrund oder als gelb-braune Flecken auf klarem Untergrund nachgewiesen. Die entsprechenden Nachweisgrenzen sind für 8 Pestizide für beide Nachweisverfahren angegeben. Mit dem stufenweisen Verfahren werden eine hohe Fleckkapazität und niedrigere Nachweisgrenzen erreicht. Das Verfahren eignet sich zur Automatisierung. — *J. Chromatogr.* **545**, 214–218 (1991). Dept. Chem., Univ. Ferrara (I)

R.H.S.

**Chromatographic assay of polynuclear aromatic hydrocarbons in refined mineral oils applied as dispersing agents for herbicides.** G. Bazylak and J. Masłowska.

Representative refined mineral oil samples, crude petroleum straight-run distillates, potentially used in the manufacture of crop protection products were analyzed by isocratic and gradient high-performance liquid chromatography (HPLC) to investigate their trace polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) content. Liquid-liquid extraction followed by size-exclusion column chromatography has been employed to isolate the fraction containing PAHs with more than two fused rings from the oils studied. The identity of individual PAHs has been confirmed by comparing the UV and fluorimetric detector signals with those of reference standards. The level of extracted PAHs in the oil samples is discussed with respect to their physical and chemical properties. — *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **43**, 1–9 (1990). Bioinorg. Anal. Chem. Div., Inst. Fund. Food Chem., Techn. Univ., Łódź (PL)

\*\*\*\*\*

### 3 BIOCHEMICAL AND CLINICAL ANALYSIS

**Evaluation of complementary color points in the identification of drugs by photodiode array detection in high-performance liquid chromatography.** S. Yoshida, K. Manabe, M. Kito, S. Takeshima and S. Hirose.

A system is described that identifies a number of unknown drugs in blood specimens for clinical-toxicological purposes. Reversed-phase (C<sub>18</sub>) high-performance liquid chromatography with a photodiode array detector saves the ultraviolet (UV) spectrum of every chromatographically significant peak. The relative retention times could be used as one element of the identification; the second element is the UV spectrum, which is recorded on-line during the separation. The development of a computer program enabled complementary color points to be calculated from the UV spectrum. An evaluation of these color points for identifying the drugs has been made. Precisions of approximately 2% relative standard deviation can be achieved for complementary color points obtained from 18 different drugs. The combination of chromatographic and complementary color points selects the most suitable drug, which could be the unknown. — *Microchem. J.* **43**, 94–103 (1991). Kyoto Pharm. Univ., Yamashina-ku, Kyoto (J)

**Rapid determination of serum levels of a new antifungal agent, fluconazole by high-performance liquid chromatography.** K.K. Hosotsubo, H. Hosotsubo, M.K. Nishijima, T. Okada, N. Taenaka and I. Yoshiya.

Das Breitband-Fungizid Fluconazol kann mit Hilfe eines Reversed-Phase HPLC-Verfahrens aus Serumproben bestimmt werden. Dazu werden die Serumproben nach Zusatz eines strukturverwandten internen Standards mit Acetonitril deproteinisiert und der Überstand direkt auf eine ODS-Säule injiziert, die mit Acetonitril/Wasser (15:85) als mobiler Phase betrieben wird. Der Nachweis wird im UV bei 210 nm ausgeführt. Im therapeutisch interessanten Bereich von 0,5–50 mg/l erhält man eine lineare Eichkurve bei Verwendung von 100 µl Plasmaproben. — *J. Chromatogr.* **529**, 223–228 (1990). Intensive Care Unit, Univ. Hosp., Osaka (J)

R.H.S.

**High-performance liquid chromatographic determination of the H<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> ATPase inhibitor (BY 1023/SK&F 96022) and its sulphone metabolite in serum or plasma by direct injection and fully automated pre-column sample clean-up.** R. Huber, W. Müller, M.C. Banks, S.J. Rogers, P.C. Norwood and E. Doyle.

A fully automated high-performance liquid chromatographic method is described for the determination of the new H<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> ATPase inhibitor BY 1023/SK&F 96022 and its major metabolite occurring in dog serum. The method uses direct sample injection of up to 200 µl and a pre-column switching technique. In order to optimize the recovery, pre-column conditions were varied systematically with respect to the pH of the pre-column eluent, its buffering capacity and content of acetonitrile. Optimization resulted in near 100% recovery for both compounds, thus allowing the use of external standardization. The linearity range, precision and detection limits were determined and the method shown to be applicable to both serum and plasma. The method was applied to define the pharmacokinetics in dogs and humans. — *J. Chromatogr.* **529**, 389–401 (1990). Byk Gulden Pharm., Konstanz (D)

**Determination of nizatidine and two of its main metabolites in human serum using high-performance liquid chromatography.** A. Tracqui, P. Kintz and P. Mangin.

A high-performance liquid chromatographic assay has been developed for the determination of nizatidine, a new histamine H<sub>2</sub>-receptor antagonist, and two of its main metabolites, N-desmethylnizatidine sulphoxide. Drugs were extracted with chloroform/2-propanol (90:10, v/v) from alkalized samples of serum, using ranitidine as an internal standard. After evaporation of the extraction solvent, the residue was removed and analysed on a LiChrosorb Si60 5-µm column with a mobile phase of acetonitrile/methanol/water/ammonia solution (1000:200:20:5, v/v). The compounds were detected at 320 nm. The lower detection limits were 6–18 ng/ml at a signal-to-noise ratio of 3. This method is simple and specific, and the single-step extraction makes it rapid. It is the first high-performance liquid chromatographic assay to be described for the determination of nizatidine metabolites. — *J. Chromatogr.* **529**, 369–376 (1990). Inst. Méd. Légale, Fac. Méd., Strasbourg (F)

**Determination of local anaesthetics in body fluids by gas chromatography with surface ionization detection.** H. Hattori, S. Yamamoto, T. Yamada and O. Suzuki.

Ten local anaesthetics were tested for their detection by gas chromatography (GC)-surface ionization detection (SID). Lidocaine, mepivacaine and bupivacaine were detected with the highest sensitivity; their detection limit was 5–10 pg in an injected volume. The sensitivity of other drugs, such as procaine, dibucaine, tetracaine and oxybuprocaine, was an order of magnitude lower than that of the above three local anaesthetics. A detailed procedure for isolation of local anaesthetics from human whole blood and cerebrospinal fluid (CSF) by the use of Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridges, before the GC-SID, is also presented. The recovery of lidocaine, mepivacaine and bupivacaine, which had been added to 1 ml of whole blood or CSF, was close to 100%. — *J. Chromatogr.* **564**, 278–282 (1991). Dept. Legal Med., Univ. School Med., Hamamatsu (J)

**High-performance liquid chromatographic determination of etomidate in plasma.** J.P. Le Moing and J.C. Levrone.

Das kurzzeitig wirkende Anaesthetikum Etomidat kann mit Hilfe eines HPLC-Verfahrens nach Flüssig-flüssig-Extraktion aus 1 ml Plasmaproben bestimmt werden. Dazu werden die mit methanolischem Proxat als internem Standard und Boratpuffer (pH 10) versetzten Proben



zentrifugiert, die organische Phase in 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rückextrahiert, die saure Phase mit Pentan gewaschen und mit Ammoniak alkalisch gemacht und erneut mit Pentan extrahiert. Der Rückstand der eingedampften organischen Extrakte wird in mobiler Phase aufgenommen und auf einer Spherisorb ODS 2-Säule unter Vorschaltung einer RP-18 Schutzsäule mit Acetonitril/Methanol/Wasser + 0,025 mol/l pH 8,1 Phosphatpuffer (30:40:30) chromatographiert. Der Nachweis erfolgt im UV bei 242 nm. Wiederfindungsraten von 95–98% werden erreicht. Quantitative Bestimmungen sind bis hinunter zu 10 ng/ml möglich. — *J. Chromatogr.* **529**, 217–222 (1990). Janssen Res. Found., Lab. Janssen, Aubervilliers (F) R.H.S.

**Simultaneous determination of acetylsalicylic and salicylic acids in human serum and aspirin formulations by second-derivative synchronous fluorescence spectrometry.** D.G. Konstantianos, P.C. Ioannou and C.E. Efstathiou.

A second-derivative synchronous scanning spectrofluorimetric method for the simultaneous determination of acetylsalicylic acid (ASA) and salicylic acid (SA) is described. The method is based on the native fluorescence of both acids in a 1% acetic acid/chloroform solution. Both ASA and SA can be determined within the concentration ranges 0.2–70 and 0.03–10  $\mu\text{g ml}^{-1}$ , respectively. The effect of each acid on the signal of the other has been studied in detail. Empirical equations have been used to overcome this effect, thus allowing the accurate determination of both acids in binary mixtures, without a separation step. The method has been applied to the determination of ASA and SA in blood serum and to the determination of SA impurities in aspirin formulations. Recoveries from sera spiked with both ASA (2.5–50  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ) and SA (100–160  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ) varied from 99.5 to 106.7% (mean = 102.6%) and from 93.0 to 98.0% (mean = 95.8%), respectively. Recoveries of SA from spiked aspirin solutions (0.25–1.5 mg  $\text{g}^{-1}$  of aspirin) varied from 98.0 to 102.0% (mean = 100.3%). — *Analyst* **116**, 373–378 (1991). Lab. Anal. Chem., Dept. Chem., Univ., Athens (GR)

**High-performance liquid chromatographic determination of pentazocine in plasma.** N. Moeller, K. Dietzel, B. Nuernberg, G. Geisslinger and K. Brune.

Ein einfaches und schnelles, dabei aber hochempfindliches HPLC-Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Analgetikums Pentazocin in Plasma wird beschrieben. Dazu werden die alkalischen Plasmaproben mit Diethylether + Levallorphantriat (Interner Standard) extrahiert. Der Rückstand der eingedampften organischen Phase wird in mobiler Phase aufgenommen und auf einer Nucleosil 5  $\mu\text{m}$  RP 18-Säule mit Acetonitril/0,05 mol/l  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (33:67) chromatographiert. Der fluorimetrische Nachweis wird bei 278/324 nm ausgeführt. Die Trennung dauert nur 8 min, die Nachweisgrenze wird für die quantitative Bestimmung mit 4 ng/ml (sonst 1 ng/ml) angegeben. Die Wiederfindungsrate liegt für den internen Standard um 103%. Im Bereich von 5–1000 ng/ml Pentazocin wird eine lineare Eichkurve erhalten. Die Methode wird wegen ihrer Einfachheit und guten Empfindlichkeit als Routineverfahren vorgeschlagen. — *J. Chromatogr.* **530**, 200–205 (1990). Dept. Pharmacol., Toxicol., Univ., Erlangen/Nürnberg (D) R.H.S.

**Simultaneous determination of ketorolac and its hydroxylated metabolite in plasma by high-performance liquid chromatography.** A.T. Wu and I.J. Massey.

Das nicht-steroidische und nicht-narkotische Analgetikum Ketorolac Tromethamin (Toradol), welches auf seiner inhibitorischen Wirkung gegenüber Cyclooxygenase beruht, kann neben seinem Hydroxymetaboliten mit Hilfe eines einfachen und spezifischen HPLC-Verfahrens bestimmt werden. Dazu werden die Plasmaproben mit *m*-Hydroxyketorolac als internem Standard, Methanol, Natriumacetat (pH 3) und Diethylether versetzt und zentrifugiert. Dann wird in 0,1 mol/l NaOH + Hexan rückextrahiert, die alkalische Phase mit 2 mol/l HCl angesäuert und dann erneut mit Diethylether extrahiert. Der Rückstand des eingedampften Extraktes wird in mobiler Phase aufgenommen und auf einer Spherisorb ODS-Säule unter Vorschaltung einer Pellosil-Schutzsäule mit Acetonitril/Methanol/0,02 mol/l Phosphatpuffer/0,01 mol/l Tetrabutylammoniumphosphat (pH 6) (15:20:65) chromatographiert. Der Nachweis wird bei 313 nm im UV ausgeführt. Im Bereich von 10–100 ng/ml und von 50–500 ng/ml wird eine lineare Eichkurve erhalten. Die Wiederfin-

dungsrate liegt zwischen 98 und 105%. Konzentrationen >50 ng/ml können für Ketorolac und von >10 ng/ml für den *p*-Hydroxymetaboliten in Plasma mit diesem Verfahren bestimmt werden. — *J. Chromatogr.* **534**, 241–246 (1990). Bioanal. Metabol. Res., Syntex Res., Palo Alto, CA (USA) R.H.S.

**High-performance liquid chromatographic determination of amiloride and its analogues in rat plasma.** Q.C. Meng, Y.F. Chen, S. Oparil and E.J. Cragoe.

Das Guaninderivat Amilorid, welches den Kalium-Stoffwechsel beeinflusst, sowie die normalerweise gleichzeitig verwendeten Amiloridanalogue können mit Hilfe eines isokratischen HPLC/UV-Verfahrens bestimmt werden. Dazu werden die mit Triamteren als internem Standard versetzten alkalischen Plasmaproben mit Ethylacetat extrahiert. Dann wird in 0,1 mol/l HCl rückextrahiert. Nach Eindampfen wird lyophilisiert und in mobiler Phase aufgenommen. Diese Lösung wird auf einer ODS-Säule mit 0,15 mol/l  $\text{HClO}_4$  (pH 2,2) in 48% Acetonitril chromatographiert. Die Zusammensetzung der mobilen Phase wird eventuell je nach Trennproblem leicht variiert. Der Nachweis wird bei 361 nm ausgeführt. Das Verfahren wird für pharmakologische Untersuchungen in vivo eingesetzt. — *J. Chromatogr.* **529**, 201–209 (1990). Dept. Med., Univ. Alabama at Birmingham, Birmingham, AL (USA) R.H.S.

**Simultaneous determination of sparteine and its 2-dehydro and 5-dehydro metabolites in urine by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection.** J. Moncrieff.

Das natürliche Alkaloid Spartein, welches antiarrhythmische Eigenschaften aufweist, kann zusammen mit seinen 2- und 5-Dehydrometaboliten mit Hilfe eines HPLC-Verfahrens mit elektrochemischer Detektion in Urin nachgewiesen werden. Dazu werden die mit 17-Ethylspartein als internem Standard und Phosphat-Puffer pH 2,7 versetzten Urinproben zentrifugiert und direkt auf einer Spherisorb S5 CN-Säule mit Acetonitril/Methanol/pH 2,5 Phosphatpuffer (25:32:43) chromatographiert. Der Nachweis wird coulometrisch bei +0,3 V und +0,9 V ausgeführt. Es werden keine störenden Verbindungen gefunden. Die Nachweisgrenze ( $S/N=3$ ) liegt bei 4 ng/ml für Spartein, 15 ng/ml für 2-Dehydrospartein und 20 ng/ml für 5-Dehydrospartein. — *J. Chromatogr.* **529**, 194–200 (1990). Dept. Pharmacol., Fac. Med., Univ., Pretoria (ZA) R.H.S.

**High-performance liquid chromatography of mexiletine in plasma.** M.C. Contreras de Condado, A. Quintana de Gainzarain, I. Mendoza Mujica and J.A. Condado Rodriguez.

Das antiarrhythmisch wirkende Mexiletin kann mit Hilfe eines HPLC-Verfahrens in Form seines Dansylderivates bestimmt werden. Dazu werden die Plasmaproben mit 4-Methylmexiletin in 0,05 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als internem Standard versetzt, mit 2 mol/l NaOH alkalisch gemacht und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird in 0,05 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rückextrahiert und die saure Phase mit Hexan gewaschen. Dann wird mit 1 mol/l  $\text{NaHCO}_3$  versetzt und mit Dansylchlorid in saurer Lösung durch 30 min Erhitzen auf 40°C derivatisiert. Nach Zusatz von Puffer (pH 6) wird mit  $\text{CCl}_4$  extrahiert und die Derivate auf einer  $\mu\text{Bondapak C}_{18}$ -Säule mit Methanol/Acetonitril/Wasser (50:20:30) chromatographiert. Der Nachweis wird bei 335/450 nm ausgeführt. Im Bereich von 0–8  $\mu\text{g/ml}$  Mexiletin in Plasma wird eine lineare Eichkurve erhalten. Im 2  $\mu\text{g/ml}$ -Bereich wird eine Wiederfindungsrate um 75% gefunden. Die Nachweisgrenze wird mit 0,05  $\mu\text{g/ml}$  angegeben. Das Verfahren arbeitet sehr selektiv und störungsfrei. — *J. Chromatogr.* **530**, 164–169 (1990). Univ. Centr. Venezuela, Fac. Pharm., Caracas (YV) R.H.S.

**Analysis of encainide and its three major metabolites in plasma by column liquid chromatography.** J.-M. Poirier, M. Lebot and G. Cheymol.

Ein einfaches und empfindliches HPLC-Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung des neuen antiarrhythmisch wirkenden Encainids und seiner drei wichtigsten Metabolite in Plasma wird beschrieben. Dazu wird die mit 4-Methylpropranolol in Ethanol als internem Standard versetzte Plasmaprobe mit Carbonat/Bicarbonatpuffer (pH 10,5) alkalisch gemacht und mit Dichlormethan/Diethylether (70:30) chromatographiert. Der Rückstand des eingedampften Extraktes wird in mobiler Phase aufgenommen und auf einer 5  $\mu\text{m}$  Resolve Silicagel-Säule unter Einsatz von Methanol/Wasser/Methansulfonsäure/Triethylamin

(400:4:0,02:0,02) als mobiler Phase chromatographiert. Der Nachweis wird bei 270 nm ausgeführt. Die Nachweisgrenze liegt im 5 ng/ml Bereich und die Wiederfindungsraten um 86%. Das Verfahren ist genauer als andere bekannte Verfahren und gestattet pharmakokinetische und polymorphe Untersuchungen von Encainid. — *J. Chromatogr.* **534**, 223–227 (1990). Dept. Pharmacol., Saint Antoine Hosp., Paris (F)

R.H.S.

**High-performance liquid chromatographic method for the measurement of bufloxedil in plasma and serum.** R.J. Eastwood, R.K. Bhamra and D.W. Holt.

Ein verbessertes HPLC-Verfahren zur Bestimmung des vasoaktiven Bufloxedils wird beschrieben. Dazu werden die mit NaOH alkalisch gemachten Proben mit Methyl-tert.-butylether extrahiert, der Extrakt auf einer Spherisorb S5W-Silicagel-Säule mit 3 mmol/l Camphersulfonsäure in Methanol als mobiler Phase chromatographiert. Das Säureeluat wird im UV bei 215 nm registriert. Die Wiederfindungsraten aus Serum liegen zwischen 76 und 84%. Endogene Verbindungen stören die Bestimmung nicht. Bei Verwendung einer Probengröße von 200 µl wird eine untere Nachweisgrenze von 0,1 mg/l (S/N=5) erreicht. — *J. Chromatogr.* **532**, 187–192 (1990). Anal. Unit., Cardiol. Sci., St. Georg's Hosp. Med. School, London SW 17 (GB)

R.H.S.

**High-performance liquid chromatography of naftopidil, a novel antihypertensive drug, and two metabolites in human plasma.** G. Niebich, H.O. Borbe and E. Besenfelder.

Ein schnelles HPLC-Verfahren mit Fluoreszenzdetektion wird zur quantitativen Bestimmung des antihypertensiv wirkenden Naftopidils und seiner zwei aktiven Metabolite in Blutplasma eingesetzt. Carbedilol wird als interner Standard eingesetzt. Zur Analyse von Plasmaproben wird die mit methanolischer interner Standardlösung versetzte Probe mit Phosphatpuffer alkalisch gemacht und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird in 0,05 mol/l Schwefelsäure rückextrahiert und der saure Extrakt nach Zusatz von alkalischem Phosphatpuffer auf einer RP-LiChrosorb Select B-Säule mit 55% 0,02 mol/l  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH 1,8) und 45% Acetonitril/Methanol (1:1) chromatographiert. Der Nachweis wird fluorimetrisch bei 215/320 nm ausgeführt. Im Bereich von 1–150 ng Naftopidil bzw. seiner Metabolite pro ml erhält man eine lineare Eichkurve. Die Nachweisgrenze wird mit 1 ng/ml angegeben. Das Verfahren wird für pharmakokinetische Untersuchungen eingesetzt. — *J. Chromatogr.* **534**, 247–252 (1990). Dept. Biochem., ASTA Pharm. AG, Frankfurt/Main (D)

R.H.S.

**Analysis of metoprolol enantiomers in human serum by liquid chromatography on a cellulose-based chiral stationary phase.** R.J. Straka, K.A. Johnson, P.S. Marshall and R.P. Remmel.

Metoprolol is a lipophilic, cardioselective  $\beta$ -adrenergic blocking agent commercially available as a racemic compound. A normal phase high-performance liquid chromatographic method was developed to directly determine individual enantiomeric concentrations of metoprolol in human serum. Separation of the enantiomers was accomplished by a cellulose-tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) chiral stationary phase. Metoprolol enantiomers were detected by means of fluorescence with excitation and emission wavelengths of 275 and 315 nm, respectively. Standard curves were linear over the concentration range 12.5–400 ng/ml for each enantiomer. Within-day coefficient of variation was <15% at all concentrations and the between-day coefficient of variation ranged from 4.1 to 11.2%. The limit of detection was determined to be 5 ng/ml for each enantiomer and the stereoselective resolution ( $\alpha$ ) of R- and S-metoprolol was 3.08. The assay was employed to determine enantiomeric serum concentrations of metoprolol in healthy male volunteers. — *J. Chromatogr.* **530**, 83–93 (1990). Dept. Pharm., Coll. Pharm., Univ. Minnesota, MN (USA)

**High-performance liquid chromatographic assay of dilevalol, a  $\beta$ -adrenoceptor blocker, in rat and human plasma.** S. Dionisotti, F. Bamonte and A. Monopoli.

Ein einfaches HPLC-Verfahren zur Bestimmung von Dilevalol und Labetalol mit UV-Detektion wird beschrieben, welches im Konzentrationsbereich von 12,5–400 ng/ml eingesetzt werden kann. Zur Bestimmung des  $\beta$ -Blockers werden die Plasmaproben nach Zusatz des internen

Standards mit Trispuffer (pH9,0) versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die etherische Phase wird in 0,05 mol/l Schwefelsäure rückextrahiert und der saure Extrakt auf einer  $\mu$ Bondapak C18-Säule unter Vorschaltung einer LichroCART RP18 Schutzsäule mit 45 mmol/l  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH 3,0) und 25% Acetonitril chromatographiert. Das Verfahren kann sowohl für biologische Proben aus Tieren als auch aus Menschen eingesetzt werden. Mit der UV-Detektion bei 216 nm erreicht die Empfindlichkeit zwar nicht den Wert der fluorimetrischen Detektion, aber die Grenze für die quantitative Bestimmung von 12,5 ng/ml ist ausreichend, um klinische Routineuntersuchungen auszuführen. — *J. Chromatogr.* **530**, 458–462 (1990). Res. Lab., Schering, Plough SpA, Comazzo, Milan (I)

R.H.S.

**Sensitive method for the determination of amsulosin in human plasma using high-performance liquid chromatography with fluorescence detection.** Y. Soeishi, M. Kobori, S.-I. Kobayashi and S. Higuchi.

Amsulosinhydrochlorid gehört zu einer Gruppe neuer extrem wirksamer und hochselektiver  $\alpha_1$ -Adrenozeptor-Antagonisten. Diese Verbindung kann empfindlich und einfach mit Hilfe eines HPLC/Fluoreszenz-Verfahrens bestimmt werden. Zur Bestimmung in Plasma wird die Probe mit einem strukturverwandten internen Standard versetzt, mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird in 0,4 mol/l HCl rückextrahiert, erneut alkalisch gemacht und in Ethylacetat extrahiert. Der Extrakt wird eingedampft, der Rückstand in mobiler Phase aufgenommen und auf einer Nucleosil 5C18-Säule mit 0,1 mol/l Kaliumbiphosphat/0,2 mol/l Phosphorsäure/Acetonitril (7:7:5) getrennt. Der fluorimetrische Nachweis wird bei 275/325 nm ausgeführt. Die Gesamtextraktionsausbeute liegt bei ca. 70% und die Bestimmungsgrenze bei 0,5 ng/ml bei Verwendung von 1,5 ml Plasmaproben. Im Bereich von 0,5–15 ng/ml sind die Eichkurven für Amsulosinhydrochlorid linear. — *J. Chromatogr.* **533**, 291–296 (1990). Appl. Pharm. Develop. Lab., Yamanouchi Pharm. Co., Itabashi-ku, Tokyo (J)

R.H.S.

**Simultaneous determination of propranolol and 4-hydroxypropranolol enantiomers after chiral derivatization using reversed-phase high-performance liquid chromatography.** H.G. Schaefer, H. Spahn, L.M. Lopez and H. Derendorf.

Ein Reversed-Phase HPLC-Verfahren zur gleichzeitigen quantitativen Bestimmung der Enantiomere des  $\beta$ -Blockers Propranolol und der 4-Hydroxypropranolol-Enantiomere in Humanplasma wird beschrieben. Nach Extraktion aus Plasma (pH 10,5) mit Ethylacetat werden die Enantiomere mit R-(+)-Phenylethylisocyanat als chiralem Derivatisierungsreagens und Triethylamin als basischem Katalysator in Chloroform 40 min derivatisiert. Ascorbinsäure wird zugesetzt, um die Oxidation von 4-Hydroxypropranolol während der Extraktion zu verhindern. Die HPLC-Trennung der Derivate wird auf einer Partisil 5 ODS-3-Säule mit Methanol/Wasser (60,5:39,5) ausgeführt. Der Nachweis erfolgt fluorimetrisch bei 228/>340 nm. Lineare Eichkurven werden für beide Enantiomere von Propranolol von 5–400 ng/ml und für 4-Hydroxypropranolol von 20–600 ng/ml mit Variationskoeffizienten unter 12% erhalten. Durch Inkubation der Plasmaproben mit  $\beta$ -Glucuronidase/Arylsulfatase und durch Verwendung des spezifischen  $\beta$ -Glucuronidaseinhibitors Saccharo-1,4-lacton können auch die Sulfat- und Glucuronid-Konjugate der Enantiomere quantitativ bestimmt werden. — *J. Chromatogr.* **527**, 351–359 (1990). Dept. Pharm., Univ. Florida, Gainesville, FL (USA)

R.H.S.

**Determination of belfosdil, a new calcium channel blocker, in human plasma by capillary gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection.** D.E. Mulvana, S. Kaul, K.A. Dandekar and K.A. Pittman.

Ein strukturell neuer, hochspezifischer Ca-Kanalblocker, das Belfosdil [Tetrabutyl-2-(2-phenoxyethyl)-1,3-propylidendiphosphonat], kann aus angesäuertem Humanplasma nach Zusatz eines strukturverwandten internen Standards durch zweimalige Extraktion mit 5% Ethylacetat in Hexan isoliert werden. Der Rückstand des eingedampften Extraktes wird in 1-Butanol aufgenommen und direkt auf eine DB-1 Quarzcapillarsäule gegeben, die isotherm bei 275°C betrieben wird. Der Nachweis wird mit einem NP-Detektor ausgeführt. Die relative Standardabweichung des Verfahrens liegt um 7%. Die Extraktionsausbeute wird mit 79% und die untere Nachweisgrenze mit 0,05 ng/ml (S/N=3) angegeben. Mit dem

Verfahren können Plasmaproben nach Eingabe von 5–100 mg Belfosdil analysiert werden. — *J. Chromatogr.* **527**, 343–350 (1990). Dept. Metabol. Pharmacokin. Pharm. Res. Developm. Div., Bristol-Myers Comp., Syracuse, NY (USA) R.H.S.

**Determination of captopril in human blood by gas chromatography-negative-ion chemical ionization mass spectrometry with [ $^{18}\text{O}_4$ ]captopril as internal standard.** H.J. Leis, M. Leis, W. Welz and E. Malle.

A method for the quantitative measurement of captopril in human blood is described. Blood was immediately treated with N-ethylmaleimide to prevent oxidative degradation. The carboxyl moiety was derivatized to the pentafluorobenzyl ester, which shows excellent properties for negative-ion chemical ionization mass spectrometry. A stable isotope-labelled standard was prepared from the intact target molecule in quantitative yield by exchanging the oxygen atoms of the free carboxylic acid and the imide moiety against  $^{18}\text{O}$ . The detection limit under negative-ion chemical ionization conditions is ca. 100 times lower than under electron-impact or positive-ion chemical ionization conditions, therefore only very small amounts of the original sample have to be analysed. — *J. Chromatogr.* **529**, 299–308 (1990). Univ. Childrens Hosp. Dept. Mass. Spectrom., Graz (A)

**Isocratic high-performance liquid chromatographic resolution of glutethimide enantiomers and their 4-hydroxyglutethimide metabolites using cellulose tribenzoate chiral stationary phase.** H.Y. Aboul-Enein and M. Rafiqul Islam.

Glutethimide (2-ethyl-2-phenylglutarimide) enantiomers and their corresponding 4-hydroxyglutethimide metabolites (*RS* and *RR*) are separated using newly developed commercially available cellulose tris(4-methylphenyl benzoate) ester (Chiralcel OJ) chiral stationary phase and hexane/ethanol or hexane/2-propanol as the mobile phase. The effects of ethanol or 2-propanol concentration in the mobile phase and of column temperature on retention and enantioselectivity of glutethimide enantiomers are also demonstrated. Maximum resolutions of 14.23 and 7.09 are obtained for glutethimide and their 4-hydroxyglutethimide metabolites, respectively, with hexane/ethanol (60:40) at 23°C and a flow rate of 1 ml/min. — *J. Chromatogr. Sci.* **28**, 307–310 (1990). Drug Dev. Lab., Radionucl. Cyclotr. Operat. Dept., King Faisal Spec. Hosp. Res. Cent., Riyadh (Saudi Arabia)

**High performance liquid chromatographic method for the simultaneous determination of R-(–) and S-(+)-hexobarbital in rat plasma.** A.M. Vermeulen, M.T. Rosseel and F.M. Belpaire.

Die enantiospezifische Bestimmung von R- und S-Hexobarbital wird beschrieben. Die Methode beruht nach Zusatz von Heptabarbital als internem Standard auf einer Flüssig-flüssig-Extraktion des racemischen Hexobarbitals mit Petrolether/Diethylether/2-Propanol (49:49:2) aus den Plasmaproben, Trennung der underivatisierten Enantiomeren durch HPLC auf einer  $\alpha_1$ -Säure Glykoproteinsäule und UV-Detektion. Die mobile Phase besteht aus einem Phosphatpuffer (pH 5,4) + 0,4% 2-Propanol als organischem Modifier. Zum Schutz der analytischen Säule sollte eine  $\alpha_1$ -Säure-Glykoproteinschutzsäule vorgeschaltet werden. Der Nachweis erfolgt bei 210 nm im UV. Durch Nachweisgrenzen von ca. 0,05  $\mu\text{g/ml}$  für beide Enantiomeren kann die Methode für pharmakokinetische Untersuchungen der Enantiomeren in Ratten eingesetzt werden. — *J. Chromatogr.* **567**, 472–479 (1991). Heymans Inst. Pharmacol., Univ. Ghent Med. School, Ghent (B) R.H.S.

**Analysis of methylbenactyrium bromide in humane urine by thin layer chromatography and pyrolysis gas chromatography.** M. Nishikawa, S. Susuki and H. Tsuchihashi.

Zur Bestimmung des obenstehenden Spasmolytikums im Urin wird dieses an Sep-Pak  $\text{C}_{18}$  adsorbiert, mit Methanol eluiert und durch Chromatographie an Silica Gel  $\text{F}_{254}$  (5% Ameisensäure/Methanol/Tetrahydrofuran, 6:6:7 V/V) weiter gereinigt. Der Fleck wird ausgekratzt, auf einer Metallfolie getrocknet und der Pyrolyse-GC/MS unterworfen. Pyrolyse 3 sec bei 590°C, Trennung an 50 m  $\times$  0,2 mm CBP-10 Säule 150–270°C mit 10°/min. Hauptprodukt ist Diphenylmethan (D) neben Benzophenon (B), während B überwiegt, wenn die TLC unterbleibt. Da bei der Pyrolyse-GC von B kein D und der von Benzilsäure B und D entstehen, wird Benzilsäure als Metabolit des Methylbenactyrium-

mids vermutet. Die Bestimmungsgrenze ist 0,3  $\mu\text{g/Spot}$ . Die Eichgerade ist von 1–75  $\mu\text{g/Spot}$  linear. Durch den Zwischenschritt der TLC wird die Bestimmung der quaternären Ammoniumverbindungen Distigmin-, Pancuronium-, Propantheliumbromid, Suxamethonium-, Benzethoniumchlorid und Neostigminmethylsulfat, nicht aber die von Bethanecholchlorid verbessert. — *Forensic Sci. Int.* **49**, 197–203 (1991). Osaka Prefectural Police, Forensic Sci. Lab., Kinki Reg. Police Bureau, Identif. Cent., Osaka (J) K.F. Becker

**Determination of anticonvulsant drugs and methylxanthine derivatives in serum by liquid chromatography with direct injection: column-switching method using a new internal-surface reversed-phase (ISRP) silica support as a precolumn.** J. Haginaka, J. Wakai, H. Yasuda and Y. Kimura.

Um klinische Proben wie Serum direkt ohne Probenvorbereitung analysieren zu können, wird hier ISRP-Silicagel als Vorsäule zur Bestimmung antikonvulsivischer Wirkstoffe und von Theophyllin eingesetzt. Nach Säulenumschaltung wird dann auf einer Nucleosil C18-Säule (antikonvulsivische Wirkstoffe) und einer TSK Gel ODS-80TM-Säule (Xanthinderivate) analysiert. Das Verfahren liefert gute Reproduzierbarkeiten, die Wiederfindungsraten sind quantitativ (100–101%). Im Bereich von 1–100  $\mu\text{g/l}$  erhält man eine lineare Eichkurve. Sowohl mit der ISRP-Vorsäule als auch mit den analytischen Säulen können mindestens 300 Injektionen ohne Verlust an Wirksamkeit analysiert werden. — *J. Chromatogr.* **529**, 455–461 (1990). Fac. Pharm. Sci., Mukogawa Women's Univ., Nishnomiya (J) R.H.S.

**Simple and sensitive method for monitoring clonazepam in human plasma and urine by high-performance liquid chromatography.** A. Boukhabza, A.A. Lugnier, P. Kintz, P. Mangin and A.J. Chaumont.

Das antikonvulsivisch wirkende Clonazepam kann mit Hilfe eines einfachen, empfindlichen und schnellen HPLC-Verfahrens unter Verwendung von Desmethylflunitrazepam als internem Standard bestimmt werden. Dazu werden die Urinproben mit HCl angesäuert und mit  $\beta$ -D-Glucuronidase hydrolysiert. Nach Zusatz des internen Standards zu den Urinhydrolysaten oder den Plasmaproben und 0,5 mol/l NaOH wird mit Diethylether extrahiert, der Rückstand des eingedampften Extraktes in Methanol aufgenommen und auf einer Novapak  $\text{C}_{18}$ -Säule mit Acetonitril/Methanol/6 mmol/l Phosphatpuffer (30:10:60) chromatographiert. Der Nachweis wird im UV bei 242 nm ausgeführt. Im Bereich von 5–500  $\mu\text{g/l}$  wird eine lineare Eichkurve erhalten, was die Nachweisgrenze für  $S/N=3$  wird mit 3  $\mu\text{g/l}$  angegeben, was für forensische und klinische Zwecke ausreichend ist. Das Verfahren ist vor allem geeignet, andere gleichzeitig eingegebene Benzodiazepine ebenfalls zu trennen. Die Retentionszeiten und Kapazitätsfaktoren für eine große Anzahl von anderen Wirkstoffen, die die Clonazepambestimmung beeinflussen könnten, werden gegeben. — *J. Chromatogr.* **529**, 210–216 (1990). Inst. Med. Légale, Strasbourg (F) R.H.S.

**Determination of atracurium und laudanosine in human plasma by high-performance liquid chromatography.** F. Varin, J. Ducharme, J.G. Besner and Y. Théorêt.

A high-performance liquid chromatographic method coupled with fluorometric detection has been developed for the determination of atracurium and its major end-product laudanosine in human plasma. The method enables good separation of atracurium from its metabolites after direct precipitation of plasma proteins. The assay is sensitive, reproducible and linear for atracurium concentrations ranging from 31.25 to 8000 ng/ml. — *J. Chromatogr.* **529**, 319–327 (1990). Fac. Pharm., Univ. Montréal, Quebec (CDN)

**Simultaneous determination of haloperidol (HAL) and reduced haloperidol (RHAL) by gas chromatography using a megabore column with electron-capture detection: application to microsomal oxidation of reduced haloperidol.** R.F. Tyndale and T. Inaba.

Ein neues Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung des neuroleptisch wirkenden HAL und des Metaboliten RHAL wird beschrieben. Dazu werden die Verbindungen underivatisiert auf die gepackte Säule oder nach Derivatisierung auf die Metabore-Säule in Methanol injiziert. Die Derivatisierung beruht auf bekannten Acylierungsverfahren. HAL, RHAL und Flurazepam werden mit Toluol 0,05 mol/l TEA als Katalysator und TFAA 30 min bei 60°C erhitzt. Die GC-Analyse erfolgt dann

auf der mit 3% OV-17 auf Chromosorb W gepackten Säule bei 265–270°C oder auf der DB-17 Megabore-Säule bei 237°C und ECD. Mit dem Verfahren kann die *in vitro* Konversion von RHAL zu HAL, welche durch Humanlebermikrosomen katalysiert wird, überwacht werden. Die Nachweisgrenzen ( $S/N > 3$ ) liegen bei 40 pmol HAL und 200 pmol RHAL für die underivatisierte Probe und bei 8 pmol HAL und 40 pmol RHAL für die derivatisierte Probe. — *J. Chromatogr.* **529**, 182–188 (1990). Dept. Pharmacol., Med. Sci. Building, Univ., Toronto (CDN) R.H.S.

**Detection of tricyclic antidepressants in body fluids by gas chromatography with a surface ionization detector (SID).** H. Hattori, E. Takashima, T. Yamada and O. Suzuki.

Das für sekundäre und tertiäre Amine, die dissoziierte Verbindungen bei relativ niedrigen Ionisationspotentialen bilden, besonders spezifische Nachweisverfahren der Oberflächen-Ionisierung (SID) wird hier zum Nachweis einiger tricyclischer Antidepressiva, die aus Humanurin, Plasma und Gesamtblut extrahiert wurden, nach GC-Trennung eingesetzt. Die Isolierung der Verbindungen aus den physiologischen Matrices erfolgt über eine Sep-pak C18-Kartusche und die GC auf einer SPB-1 Capillarsäule. Die Empfindlichkeit liegt etwa 2000mal höher als die bei Verwendung von FID und einer gepackten Säule. — *J. Chromatogr.* **529**, 189–193 (1990). Dept. Legal Med., Univ. School Med., Hamamatsu (J) R.H.S.

**Liquid chromatographic separation of some common benzodiazepines and their metabolites.** F.T. Noggle, Jr., C.R. Clark and J. De Ruiter.

A series of benzodiazepines commonly encountered in forensic samples were separated using isocratic reversed-phase liquid chromatography. These compounds display a wide range of capacity factors on a C<sub>18</sub> stationary phase in a pH 8 phosphate buffer and methanol mobile phase. Clorazepate must be analyzed under basic mobile phase conditions to prevent its decomposition to N-desmethyldiazepam. The separation of common parent benzodiazepines such as chlordiazepoxide, diazepam and flurazepam from their corresponding metabolites was achieved under a variety of reversed-phase conditions. — *J. Liquid Chromatogr.* **13**, 4005–4021 (1990). Alabama Dept. Foren. Sci., Auburn, AL (USA)

**Assay of m-chlorophenylpiperazine in plasma and brain of rat by capillary gas chromatography-mass spectrometry.** O. Andriollo, C. Lartigue-Mattel, J.L. Chabard, M.J. Galmier, H. Bargnoux, J. Petit, J.A. Berger and J.F. Pognat.

Verbindungen, die auf das Zentralnervensystem wirken, wie Trazodon, Etoperidon und Mepiprazol metabolisieren zu m-Chlorphenylpiperazin (mCPP). Zur pharmakokinetischen Untersuchung von mCPP wird ein hoch spezifisches und empfindliches Capillar-GC-Verfahren mit massenselektiver Detektion vorgeschlagen. Dazu werden die mit m-Trifluoromethylphenylpiperazin in Methanol als interner Standardlösung versetzten alkalischen Plasmaproben zweimal mit Isoamylalkohol/Hexan (2:98) extrahiert, die Extrakte eingedampft und mit Ethylacetat/Trifluoressigsäureanhydrid durch 30 min Erhitzen auf 60°C derivatisiert. Der Rückstand des eingedampften Derivatisierungsgemisches wird in Methanol aufgenommen und auf einer CP-SIL-19CB-Quarzcappillarsäule mit einem Temperaturprogramm von 80–240°C analysiert. Der MS-Nachweis wird in EI-Arbeitsweise ausgeführt und die Moleküllionen  $m/z$  326 für den internen Standard und  $m/z$  292 für mCPP registriert. Ein Aufarbeitsverfahren für Hirngewebeproben wird ebenfalls angegeben. Das Verfahren ist für Konzentrationen bis hinunter zu 1 ng mCPP/ml Plasma und 12 ng mCPP/g Hirngewebe einsetzbar. Die Extraktionsausbeuten liegen bei 86% im 80 ng/ml Bereich aus Plasma und bei 62% im 900 ng/g Bereich in Hirn. Eichkurven sind von 4 ng/ml bis 0,64 µg/ml für Plasma und von 12 ng/g bis 10 µg/g für Hirngewebe linear. — *J. Chromatogr.* **533**, 215–223 (1990). Lab. Chim. Anal., Fac. Pharm., Clermont-Ferrand (F) R.H.S.

**Determination of marplan in human plasma using high-performance liquid chromatography.** M.L. Powell, C. Town, L. Henderson and C. Buck.

Ein Reversed-Phase HPLC-Verfahren mit UV-Detektion bei 230 nm wird zur quantitativen Bestimmung des Monoaminoxidase Inhibitors

Marplan in Plasmaproben entwickelt. Dazu werden die mit einem strukturverwandten internen Standard versetzten Plasmaproben mit 2 mol/l NaOH alkalisch gemacht und mit Ethylacetat/Hexan (2:8) extrahiert. Dann wird in 2 mol/l HCl rückextrahiert, die saure Phase mit K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> versetzt und diese Lösung direkt auf einer Supelco LC-18-Säule isokratisch mit 0,005 mol/l Octansulfonsäure/Methanol (50:50) als mobiler Phase chromatographiert. Der UV-Nachweis wird bei 230 nm ausgeführt. Die Nachweisgrenze für quantitative Bestimmungen liegt bei 100 ng/ml bei Verwendung von 0,5 ml Plasmaproben, im Konzentrationsbereich von 100–5000 ng/ml wird eine lineare Eichkurve erhalten. — *J. Chromatogr.* **529**, 237–244 (1990). Anal. Dept. Roche Biomed. Lab., Raritan, NJ (USA) R.H.S.

**High-performance liquid chromatographic assay to determine midazolam and flumazenil simultaneously in human plasma.** A. Vletter, A.G.L. Burm, L.T.M. Breimer and J. Spierdijk.

Ein HPLC-Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Midazolam und Flumazenil in Plasma wird beschrieben. Dazu werden die mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (pH 10,5) alkalisch gemachten Plasmaproben mit Clomazepam als internem Standard versetzt und mit Diethylether/Dichlormethan (60:40) extrahiert. Die organische Phase wird eingedampft und der Rückstand in mobiler Phase aufgenommen. Diese Lösung wird auf einer Microspher C18 (3µm)-Säule mit einem Gradienten zwischen 6,20–97,50% Methanol/Wasser (4:1) in Methanol/Phosphat-Puffer + 1 ml/l Triethylamin (pH 7) (1:2) chromatographiert. Der Nachweis wird bei 220 nm im UV ausgeführt. Im Bereich von 2–200 ng/ml Flumazenil und 30–800 ng/ml Midazolam wird eine lineare Eichkurve erhalten. Die Wiederfindungsraten liegen bei 90 bzw. 77%. Die Nachweisgrenzen werden mit 0,3 ng Flumazenil und 1 ng Midazolam pro ml Plasma angegeben. Die praktischen unteren Bestimmungsgrenzen liegen bei 2 ng Flumazenil und 30 ng Midazolam pro ml Plasma. — *J. Chromatogr.* **530**, 177–185 (1990). Res. Lab. Dept. Anaesthesiol., Univ. Hosp., Leiden (NL) R.H.S.

**Determination of a potential antiasthmatic compound, tibenelast, and its application to phase I clinical trials.** A.L. Peyton and E.A. Ziege.

A sensitive and selective high-performance liquid chromatographic (HPLC) assay was developed for the determination of tibenelast, 5,6-diethoxybenzo[b]thiophene-2-carboxylic acid, in plasma and urine. The plasma assay involves protein precipitation with 4% trichloroacetic acid, while the urine assay is an automated solid-phase extraction procedure that utilizes the Waters Millilab™ workstation. The analysis was achieved by reversed-phase HPLC with ultraviolet detection at 313 nm. The quantitation limit of the assay was 50 ng/ml in plasma and 100 ng/ml in urine. The intra-day coefficient of variation for the plasma analysis was between 2.2 and 8.4%, while the overall inter-day coefficient of variation was 5.5 and 6.0% for the high and low calibration curves, respectively. The intra-day coefficient of variation for the urine analysis was between 0.3 and 3.0%, while the inter-day coefficient of variation was 2.1% for both the low and high validation samples. — *J. Chromatogr.* **529**, 377–387 (1990). Lilly Lab. Clinical Res., Eli Lilly Comp., Indianapolis, IN (USA)

**Determination of the 5-lipoxygenase inhibitor (CGS 8515) in plasma by high-performance liquid chromatography using reductive electrochemical detection.** S.K. Kuwahara, W.F. Brubaker, E. Williams, S. Tripp, F.L. Douglas and A.N. Kotake.

Der neue wirksame 5-Lipoxygenaseinhibitor CGS 8515, der in vorklinischen Untersuchungen für die Behandlung von Asthma, Psoriasis und rheumatischer Arthritis eingesetzt wird, kann mit Hilfe eines HPLC-Verfahrens mit elektrochemischem Nachweis sowohl in oxidativer als auch in reduktiver Arbeitsweise bestimmt werden. Dazu werden die Plasmaproben mit Phosphatpuffer auf pH 7 gebracht, mit Ethylacetat extrahiert, der Rückstand des Extraktes in Methanol aufgenommen und auf einer µBondapak C<sub>18</sub>-Säule unter Vorschaltung einer Guard-Pak Schutzsäule mit Methanol in 0,15 mol/l Natriumacetat/HCl-Puffer (pH 4,5) (60:40) als mobiler Phase chromatographiert. Der Nachweis wird durch cyclische Voltammetrie im Bereich von +1,3 bis –0,3 V ausgeführt. Bei Verwendung der reduktiven Arbeitsweise werden weniger Störungen durch endogene Verbindungen beobachtet. Im Bereich von 5–

100 ng/ml erhält man lineare Eichkurven, die Nachweisgrenze wird für  $S/N=3$  mit 1 ng/ml angegeben. — *J. Chromatogr.* **534**, 260–266 (1990). Dept. Clin. Pharmacol., John Hopkins Univ., Baltimore, MD (USA) R.H.S.

**Rapid determination of serum oxatomide levels with on-line pre-column solid-phase extraction.** J. Fujii, N. Inotsume, M. Nakano, I. Matsukane, A. Higashi, I. Matsuda, Y. Sudo and Y. Takahata.

Das neue oral aktive Antiallergicum und Antihistaminicum Oxatomid kann mit Hilfe eines einfachen HPLC-Verfahrens durch direkte Injektion der Serumprobe nach Filtration auf einer ISPR-Säule bestimmt werden. Die ISRP-Säule dient zur Deproteinisierung, diese wird mit 0,01 mol/l Ammoniumacetat und die angeschlossene analytische RP-18-Säule wird mit 0,01 mol/l Ammoniumacetat/Methanol (20:80) betrieben. Der fluorimetrische Nachweis wird bei 180/309 nm ausgeführt. Das Verfahren ist empfindlich genug, um für pharmakokinetische Untersuchungen eingesetzt zu werden. — *J. Chromatogr.* **530**, 469–473 (1990). Dept. Pharm. Serv., Univ. Hosp., Kumamoto (J) R.H.S.

**Determination of a new anti-allergenic agent, 1-[4-[3-[4-bis(4-fluorophenyl)hydroxymethyl]-1-piperidinyl]propoxy]-3-methoxyphenyl]ethanone(I), and its active acidic metabolite in plasma by high-performance liquid chromatography.** S.V. Greene, H.A. Krebs, R.E. Lemieux and L.K. Cheng.

Ein HPLC-Verfahren zur Analyse von neuen antiallergisch wirkenden Substanzen vom Typ I sowie deren aktiven sauren Metaboliten in Plasma wird entwickelt. Dazu werden die alkalischen Proben mit Methylchlorid/Hexan (1:4) extrahiert, der Rückstand des eingedampften Extraktes in mobiler Phase unter Zusatz von wenig Isopropanol in Hexan aufgenommen und durch HPLC auf einer  $\mu$ Bondapak C<sub>18</sub>-Säule mit Acetonitril/0,05 mol/l Natriumphosphat (pH 3) (45:55) chromatographiert. Der saure Metabolit von I wird aus sauren Plasma-proben über eine C18-SPE-Säule extrahiert, die mit Methanol/Wasser (1:9) und Methyl-tert.-butylether gewaschen und mit Acetonitril/0,5% HCl in Methanol (1:4) eluiert wird. Der Rückstand des eingedampften Eluats wird in mobiler Phase aufgenommen und auf einer Novapak C<sub>18</sub>-Säule mit Acetonitril/0,05 mol/l Natriumphosphat (pH 3) (1:1) chromatographiert. I wird bei 220 nm im UV und der saure Metabolit fluorimetrisch bei einer Anregungswellenlänge von 220 nm nachgewiesen. Im Bereich von 0–500 ng/ml bzw. 0–200 ng/ml erhält man für I bzw. den sauren Metaboliten lineare Eichkurven. Das Verfahren wird auf Hunde- und Humanplasma angewandt. — *J. Chromatogr.* **527**, 397–405 (1990). Drug Metabol. Dept., A.H. Robins Comp., Richmond, VA (USA) R.H.S.

**High-performance liquid chromatography of sulfapyridine and its acetyl and glucuronide metabolites in rat and human urine.** T.B. Vree, M. Martea and L.M. Lewin.

Ein einfaches HPLC-Verfahren zur Trennung und Analyse des zur Behandlung von Morbus Crohn eingesetzten Sulfapyridins, seiner Hydroxymetabolite und der N<sup>4</sup>-Acetyl- und o-Glucuronidkonjugate wird beschrieben. Dazu werden die Plasmaproben mit 0,33 mol/l Trichloressigsäure deproteinisiert und der Überstand auf einer CP-Spher C<sub>8</sub>-Säule unter Vorschaltung einer Schutzsäule mit einer mobilen Phase aus Acetonitril und Puffer und Diethylamin chromatographiert. Das verwendete stufenweise Gradientenprogramm ist angegeben. Der UV-Nachweis wird bei 272 nm durchgeführt. Urinproben werden vor der Analyse enzymatisch hydrolysiert. Das Verfahren wird für pharmakokinetische Untersuchungen eingesetzt. — *J. Chromatogr.* **534**, 214–222 (1990). Dept. Clin. Pharm., Acad. Hosp. Nijmegen Sint Radboud, Nijmegen (NL) R.H.S.

**Rapid liquid chromatographic method for the estimation of isoniazid and pyrazinamide in plasma and urine.** C.D. Gaitone and P.V. Pathak.

Die Antituberkulosemittel Isoniazid und Pyrazinamid können aus Plasma- und Urinproben nach Zusatz von 2-Propanol/Chloroform (1:1) und Rifampicin als internem Standard durch einfache SPE-Extraktion über eine CN-gebundene Extraktionskartusche isoliert werden. Das Eluat kann direkt auf einer C18-CN-Säule unter Verwendung von Methanol/0,005 mol/l Tetra-n-butylammoniumhydroxid (80:20) (pH 3) als mobiler Phase chromatographiert werden. Der Nachweis wird bei

265 nm im UV ausgeführt. Eine vollständige Analyse mit Extraktion und Trennung dauert nur 12 min, die Extraktionsausbeuten liegen bei 99% und die Eichkurven sind von 200–800 ng/ml linear. Die Nachweisgrenzen werden mit 250 ng Pyrazinamid/ml und 200 ng Isoniazid/ml in Plasmaproben und 225 ng Pyrazinamid/ml und 250 ng Isoniazid/ml in Urinproben angegeben. — *J. Chromatogr.* **532**, 418–423 (1990). Appl. Methods Developm. Lab., Anamed Instr., New Bombay (IND) R.H.S.

**High-performance liquid chromatographic analysis of chlorambucil tert.-butyl ester and its active metabolites chlorambucil and phenylacetic mustard in plasma and tissue.** N.H. Greig, P.L. Stahle, H.U. Shetty, S. Genka, V. John, T.T. Soncrant and S.I. Rapoport.

Ein empfindliches und einfaches HPLC-Verfahren zur schnellen quantitativen Bestimmung des zur Behandlung von Hirntumoren eingesetzten Chlorambucil-tert.-butylesters (TBC) sowie seines aktiven Metaboliten der 2-[4-bis(2-Chlorethyl)aminophenyl]essigsäure in biologischen Proben wird beschrieben. Dazu werden mit strukturverwandtem internen Standard versetzte Plasmaproben mit Acetonitril, Methylchlorid und Hexan zentrifugiert, die organischen Extrakte zur Trockne eingedampft, in Methanol/Hexan (3:1) aufgenommen und auf einer Partisil 5 ODS-Säule mit einem Gradienten zwischen Wasser/Essigsäure (98:2) und Acetonitril/Essigsäure (98:2) chromatographiert. Der Nachweis kann bei 254 nm im UV ausgeführt werden. Die Extraktionsausbeuten aus Plasma und Hirngewebe liegen bei 77 bzw. 94% und für den aktiven Metaboliten bei 63 bzw. 92%. Die untere Nachweisgrenze wird mit 100 ng/ml oder ng/mg für TBC und 50 ng/ml oder ng/g für den Metaboliten angegeben. — *J. Chromatogr.* **534**, 279–286 (1990). Lab. Neurosci., Nat. Inst. Aging, Nat. Inst. Health, Bethesda, MD (USA) R.H.S.

**High-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection of serum levels of pre-column derivatized fluoropyrimidine compounds.** S. Yoshida, K. Urakami, M. Kito, S. Takeshima and S. Hirose.

7-(Diethylamino)-3-[4-(iodoacetyl)amino]phenyl]-4-methylcoumarin (DCIA) and 4-(bromomethyl)-7-methoxycoumarin have been evaluated as fluoropyrimidine-derivatizing agents to be detected using peroxyoxalate chemiluminescence with high-performance liquid chromatography. The derivatization procedure required only one step. No chemiluminescence was observed from the bromo derivatives, and the detection limits of fluoropyrimidine compounds derivatized with the iodo compound and detected with peroxyoxalate chemiluminescence were in the low femtomole range. — *J. Chromatogr.* **530**, 57–64 (1990). Kyoto Pharm. Univ., Yamashina-ku, Kyoto (J)

**Quantitation of busulfan in plasma by high-performance liquid chromatography.** J.J. MacKichan and T.P. Bechtel.

Das Verfahren von W.D. Henner, E.A. Furlong, M.D. Flaherty, T.C. Shea und W.P. Peters [*J. Chromatogr.* **416**, 426 (1987)] zur HPLC-Bestimmung von Busulfan in Form seines Diethylthiocarbamat-Derivates wird modifiziert. Der Proteinfällungsschritt kann entfallen. Durch Verwendung eines internen Standards (CGA-112913) wird die Genauigkeit vor allem im unteren Konzentrationsbereich verbessert. Störungsfreie Chromatogramme werden durch einen SPE-Schritt vor der HPLC erhalten. Außerdem wird eine erhöhte Empfindlichkeit durch optimierte chromatographische Bedingungen erreicht. Es wird hier isokratisch auf einer C18-Reversed-Phase Säule Acetonitril/Wasser/Tetrahydrofuran (55:25:20) als mobiler Phase und UV-Nachweis bei 278 nm gearbeitet. — *J. Chromatogr.* **532**, 424–428 (1990). Coll. Pharm., Div. Pharm., Ohio State Univ., Columbus, OH (USA) R.H.S.

**Quantitation of busulfan in plasma by high-performance liquid chromatography using postcolumn photolysis.** J. Blanz, C. Rosenfeld, B. Proksch, G. Ehninger und K.-P. Zeller.

Das gegen Leukämie eingesetzte Alkylierungsmittel Busulfan kann mit Hilfe eines neuen HPLC-Verfahrens mit einer Selektivität vergleichbar der, die mit GC-Verfahren mit SIM-MS- oder ECD-Detektion erreicht werden, bestimmt werden. Das Verfahren beruht auf einer nukleophilen Substitution des Methansulfonat-Anteils von Busulfan durch Iodid in einem pre-column Derivatisierungsschritt. Das gebildete 1,4-Diiodbutan wird auf einer Lichrosorb CN-Säule unter Vorschaltung

einer gleichen Schutzsäule isokratisch mit Wasser/Methanol (80:20) chromatographiert. Das Effluat wird dann in post-column Arbeitsweise bestrahlt, dabei findet eine Photodissoziation der Kohlenstoff-Iod-Bindung statt, die zur Bildung von Iodionen führt, die dann UV-spektrometrisch bei 226 nm nachgewiesen werden können. Zur Bestimmung von Busulfan in Plasmaproben werden diese über eine SPE-Extraktionssäule aufgearbeitet. Die Ausbeute aus Plasmaproben liegt bei 83%. Die Nachweisgrenze wird mit 1 ng für 1,4-Diiodbutan angegeben. — *J. Chromatogr.* **532**, 429–437 (1990). Med. Univ.-Klinik, Tübingen (D)R.H.S.

**Chromatographic analysis of anticancer drugs.** U.R. Tjaden and E.A. de Bruijn.

Anhand von 446 Literaturstellen wird ein Überblick über Analysenverfahren zur Bestimmung von Antikrebs-Wirkstoffen in biologischen Proben gegeben. Dieser Review ist eine Fortschreibung des von S. Eksborg und E. Ehrsson in *J. Chromatogr.* **340**, 31 (1985) veröffentlichten umfassenden Berichts. Stil und Format wurden dieser Veröffentlichung angeglichen, der Hauptschwerpunkt liegt wiederum auf chromatographischen Techniken. Eine Reihe wichtiger Gruppenstrukturen sind abgebildet. Über Verfahren zur Bestimmung von alkylierenden Agentien, Platinverbindungen, Antitumor-Antikörper, Antimetaboliten, Alkaloiden, Suramin, 1-Hydroxy-3-aminopropyliden-1,1-bisphosphonat und Tamoxifen wird berichtet. — *J. Chromatogr.* **531**, 235–294 (1990). Div. Anal. Chem., Center. Bio.Pharm. Sci., Univ., Leiden (NL) R.H.S.

**Measurement of 4-hydroxyanisole in serum by direct injection high-performance liquid chromatography.** C.M. Dawson, H.J.C.R. Belcher, S.J. Rainbow and T.R. Tickner.

Das zur Behandlung von bösartigem Melanom eingesetzte 4-Hydroxyanisole kann aus Serumproben nach Zusatz von 4-Ethoxyphenol in mobiler Phase direkt auf einer ISRP-Säule mit 0,01 mol/l Kaliumphosphatpuffer (pH 6,8) + 2,5% Methanol als mobiler Phase chromatographiert werden. Der Nachweis wird bei 280 nm aufgeführt. Bis hinauf zu 400 mg/l wird eine lineare Eichkurve erhalten. — *J. Chromatogr.* **534**, 267–270 (1990). Dept. Chem. Pathol., Norfolk Norwich Hosp., Norwich (GB) R.H.S.

**Rapid and simple high-performance liquid chromatographic assay for 5'-fluorouracil in plasma for bioavailability studies.** W. Jäger, M.J. Czejka, J. Schüller, U. Fogl, E. Czejka and H. Lackner.

Ein einfaches HPLC-Verfahren zur Untersuchung der absoluten und relativen Bioverfügbarkeit des antineoplastisch wirkenden 5'-Fluorouracils in Plasmaproben wird entwickelt. Dazu werden die Proben mit Ethanol deproteinisiert und der Überstand direkt auf einer Spherisorb RP-8-Säule unter Vorschaltung einer LiChrosorb RP-8-Schutzsäule mit Wasser (pH 5,5 mit Essigsäure)/Methanol (90:10) als mobiler Phase chromatographiert. Der Nachweis wird bei 276 nm im UV ausgeführt. Die Wiederfindungsraten liegen zwischen 95 und 98%. Im Bereich von 0,3–32 µg/ml wird eine lineare Eichkurve erhalten, die Nachweisgrenze bei Injektion von 40 µl-Proben wird mit 0,15 µg/ml angegeben. Die gesamte Analyse dauert nur 30 min. — *J. Chromatogr.* **532**, 411–417 (1990). Inst. Pharm. Chem., Univ., Wien (A) R.H.S.

**High-performance liquid chromatographic bio-analysis and preliminary pharmacokinetics of the experimental antitumour drug vintriptol.** O. van Tellingen, H.R. van der Woude, J.H. Beijnen, K.S.P. Bhushana Rao, W.W. ten Bokkel Huinink and W.J. Nooyen.

A high-performance liquid chromatographic procedure, including sample pretreatment, is presented for the analysis of the experimental antitumour drug vintriptol in plasma. The sample pretreatment involved liquid-liquid extraction of the buffered (pH 3) sample with chloroform. Vinblastine was used as internal standard. Separation was achieved on a Hypersil ODS (5 µm) column with a mobile phase of acetonitrile/phosphate buffer. Electrochemical detection (at +0.70 V) was used, giving a detection limit of 2 µg/l. — *J. Chromatogr.* **529**, 329–338 (1990). Dept. Clin. Chem., Netherlands Cancer Inst., Amsterdam (NL)

**Determination of isoniazid, acetylisoniazid and isonicotinic acid in human urine by high-performance liquid chromatography coupled with postcolumn photochemical reaction and fluorescence detection.** K. Mawatari, F. Iinuma and M. Watanabe.

A high-performance liquid chromatographic method involving postcolumn photochemical reaction and fluorometric detection has been developed for the determination of isonicotinic acid, acetylisoniazid and isoniazid in human urine. These compounds are separated by reversed-phase chromatography using 0.07 M phosphate buffer (pH 6.8) containing 100 mM hydrogen peroxide as a mobile phase. The compounds in the column effluent are irradiated with ultraviolet light to give fluorescence. The fluorescence is monitored with excitation at 316 nm and emission at 418 nm. The calibration curves for isonicotinic acid, acetylisoniazid and isoniazid are linear over the ranges of 0.1–120, 1.0–180 and 0.5–200 ng, respectively. The mean recoveries of isonicotinic acid, acetylisoniazid and isoniazid from urine are more than 92%. This method can be applied for acetylator phenotyping. — *Anal. Sci.* **6**, 515–518 (1990). Fac. Pharm. Sci., Teikyo Univ., Kanagawa (J)

**Ion-paired liquid chromatographic determination of phenylglyoxalbis(guanylylhydrazone) in serum and urine.** A. Negro, A.E. Fernández, A. Ortiz, R. Balaña and D. Ordóñez.

Der Diaminoxidasehemmer Phenylglyoxalbis(guanylylhydrazon) kann in Serum und Harn mittels HPLC bestimmt werden. 0,2 ml Harn oder Serum werden mit 0,2 ml einer Mischung aus Ethanol/Acetonitril/Wasser [40:10:50] versetzt, 20 sec gemischt (Vortex), durch ein Millipore-Ultrafree-MC, UFC3TTKOO-Filter gepreßt und zentrifugiert. Als Säule diente 250 × 4 mm C<sub>18</sub>-Spherisorb ODS 2, 10 µm, als Eluens Phosphatpuffer 0,05 M pH 3,5/Methanol = 83:17 + 1,5 mM Na-Butansulfonat, Fluß 1 ml/min, λ = 280 nm, Einspritzvolumen 20 µl, Standardbereich 0,01–300 µg/ml. Die Nachweisgrenzen liegen bei 1,0 µg/ml (Harn) bzw. 0,1 µg/ml (Serum), der VK bei 5,0 bzw. 3,0%. Die Wiederfindungsraten betragen 97–99%, die Retentionszeit ca. 7 min. Die genannte Verbindung hemmt die Polyaminbiosynthese in Tumoren und ist weniger toxisch als die analoge Methylverbindung. — *J. Liquid Chromatogr.* **13**, 3861–3889 (1990). Dept. Bioquím. Biol. Mol., Univ., León (E)

F. Kreuzig

**Determination of ibafloxacin, a new quinolone antibacterial, in human and dog plasma and urine by high-performance liquid chromatography.** A.L. Miller, R.L. McQuinn, G.L. Carlson and S.F. Chang.

Ein einfaches, selektives und empfindliches HPLC-Verfahren zur Bestimmung des tricyclischen Chinolon-Antibakterikums Ibafoxacin in Plasma und Urinproben von Menschen und Hunden wird beschrieben. Nach Zusatz eines strukturverwandten internen Standards wird die alkalisch gemachte Probe mit Chloroform extrahiert. Der Rückstand des eingedampften Extraktes wird in mobiler Phase aufgenommen und auf einer PRP-1-Säule mit 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH 10)/Acetonitril (83:17) als mobiler Phase chromatographiert. Der Nachweis wird mit einem 313 nm Filter im UV durchgeführt. Im Bereich von 0,1 (untere Nachweisgrenze)–50 µg/ml wird eine lineare Eichkurve erhalten. — *J. Liquid Chromatogr.* **13**, 3507–3514 (1990). Drug Metabol. Dept. 3 M Pharm., St. Paul, MN (USA) R.H.S.

**Simultaneous determination of cefamandole and cefamandole nafate in human plasma and urine by high-performance liquid chromatography with column switching.** H.S. Lee, O.P. Zee and K.I. Kwon.

A high-performance liquid chromatographic method with column switching has been developed for the simultaneous determination of cefamandole and cefamandole nafate in plasma and urine. The plasma and urine samples were injected onto a precolumn packed with Corasil RP C<sub>18</sub> (37–50 µm) after simple dilution with an internal standard solution in 0.05 M phosphoric acid. Polar plasma and urine components were washed out using 0.05 M phosphoric acid. After valve switching, the concentrated drugs were desorbed in back-flush mode and separated by a reversed-phase C<sub>8</sub> column with methanol/5 mM tetrabutylammonium bromide (45:55, v/v) as the mobile phase. The method showed excellent precision with good sensitivity and speed, and a detection limit of 0.5 µg/ml. The total analysis time per sample was less than 30 min, and the mean coefficients of variation for intra- and inter-assay were both less than 4.9%. The method has been successfully applied to plasma and urine samples for human volunteers after intravenous injection of cefamandole nafate. — *J. Chromatogr.* **528**, 425–433 (1990). Dept. Pharmacol., Korea Res. Inst. Chem. Technol., Daedeog Danji, Daejeon (Korea)



**Development and validation of a gas chromatographic/mass spectrometric procedure for the identification and quantification of residues of chloramphenicol.** L.A. van Ginkel, H.J. van Rossum, P.W. Zoontjes, H. van Blitterswijk, G. Ellen, E. van der Heeft, A.P.J.M. de Jong and G. Zomer.

A method for the identification and quantification of residues of the antibiotic chloramphenicol was developed and validated. The method is based on combined gas chromatography/mass spectrometry with negative-ion chemical ionization and the use of [ $^{37}\text{Cl}_2$ ]chloramphenicol as an internal standard. A set of identification criteria, in accordance with guidelines of the European Community, is described. For urine, muscle and eggs limits of detection and quantification of  $0.1 \mu\text{g kg}^{-1}$  are obtained. The method shows good repeatability and reproducibility. Results for urine were compared with those obtained with a radioimmunochemical procedure and an enzyme immunoassay (Quik-Card). Screening with an immunochemical procedure followed by confirmation with gas chromatography/mass spectrometry was found to be an effective strategy for monitoring residues of chloramphenicol in biological matrices. — *Anal. Chim. Acta* **237**, 61–69 (1990). Nat. Inst. Public Health and Environ. Protect., Lab. Residue Anal., Bilthoven (NL)

**Determination of the enantiomers of mefloquine in plasma and whole blood using a coupled achiral-chiral high-performance liquid chromatographic system.** F. Gimenez, R. Farinotti, A. Thuillier, G. Hazebroucq and I.W. Wainer.

A coupled achiral-chiral high-performance liquid chromatographic system has been developed for the determination of the enantiomers of mefloquine, (+)-MFQ and (–)-MFQ, in plasma and whole blood. The MFQ was separated from the interfering components in the biological matrix and quantified on a cyano-bonded phase, and the enantiomeric composition was determined on an (*S*)-naphthylurea chiral stationary phase. The two columns were connected by a switching valve equipped with a silica precolumn. The precolumn was used to concentrate the MFQ in the eluent from the achiral column before backflushing onto the chiral phase. — *J. Chromatogr.* **529**, 339–346 (1990). Pharm. Div., St. Jude Children's Res. Hosp., Memphis, TN (USA)

**Determination of ornidazole and its main metabolites in biological fluids.** P. Heizmann, R. Geschke and K. Zinapold.

Das gegen Trichomonaden wirksame Ornidazol (Tiberal) und seine wichtigsten Metabolite können quantitativ mit Hilfe eines HPLC-Verfahrens aus biologischen Flüssigkeiten bestimmt werden. Zur Bestimmung aus Plasma und Cerebrospinalflüssigkeit wird ein strukturwandter interner Standard zugefügt, mit Phosphatpufferlösung (pH 8) leicht alkalisch gemacht und mit Dichlormethan extrahiert. Der Rückstand der eingedampften organischen Phase wird in mobiler Phase aufgenommen und auf einer Nucleosil5 C18-Säule mit Methanol/0,067 mol/l Phosphatpuffer (pH 6) (80:20) als mobiler Phase chromatographiert. Der Nachweis wird bei 312 nm im UV ausgeführt. Die Wiederfindungsraten besonders für die Metabolite können durch Extraktion über eine Extrelut-1-Säule unter Verwendung von gesättigten  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als Puffer verbessert werden. Die Nachweisgrenzen liegen je nach Matrix zwischen 0,5 und 0,6  $\mu\text{g/ml}$  und 0,05 und 0,3  $\mu\text{g/l}$  für die Metabolite. — *J. Chromatogr.* **534**, 233–240 (1990). Pharm. Res., Preclin. Developm., Hoffmann-La Roche Ltd., Basel (CH) R.H.S.

**Simultaneous determination of allopurinol and oxypurinol by liquid chromatography using immobilized xanthine oxidase with electrochemical detection.** E.J. Eisenberg, P. Conzentino, G.G. Liversidge and K.C. Cundy.

A novel liquid chromatographic method using an immobilized xanthine oxidase reactor and an electrochemical detector was developed for the simultaneous determination of allopurinol and oxypurinol in rat plasma, intestinal wash and bile. Xanthine oxidase was immobilized on 5- $\mu\text{m}$  aldehyde silica (prepacked into a 2 mm  $\times$  10 mm cartridge) in a simple procedure. Allopurinol eluted from an analytical column was converted to oxypurinol in the enzyme reactor with the eluent as the reaction medium and detected with high selectivity using an amperometric detector with a glassy carbon electrode at the applied potential of +0.85 V. High specificity of the enzymatic reaction combined with selectivity of the electrochemical detection eliminated the

need for an extensive sample preparation. The assay was linear in the range 15–500 ng/ml of rat plasma, intestinal wash and bile with a low limit of detection of 10 pg on-column (signal-to-noise ratio = 4) for both allopurinol and oxypurinol. — *J. Chromatogr.* **530**, 65–73 (1990). Dept. Drug Delivery, Sterling Res. Group, Great Valley, PA (USA)

**Determination of glibenclamide and its two major metabolites in human serum and urine by column liquid chromatography.** T. Rydberg, E. Wåhlin-Boll and A. Melander.

A simple reversed-phase liquid chromatographic method for the measurement of low concentrations of glibenclamide (glyburide) and its two major metabolites, 4-*trans*- and 3-*cis*-hydroxyglibenclamide, in human serum and urine has been developed. The compounds were extracted with *n*-hexane/dichloromethane (1:1). The UV detection wavelength was 203 nm. The minimum detectable serum level of glibenclamide was 1 ng/ml (2 nM), and the relative standard deviation was 8.9% ( $n=9$ ). When maximum sensitivity was desired the metabolites were chromatographed separately. Metabolites in urine were measured by the same method after five-fold sample dilution. — *J. Chromatogr.* **564**, 223–233 (1991). Hosp. Pharm., Univ. Hosp., Lund (S)

**Determination of dexamethasone in bovine tissues by coupled-column normal-phase high-performance liquid chromatography and capillary gas chromatography/mass spectrometry.** L.G. McLaughlin and J.D. Henion.

A new method for the determination of dexamethasone in bovine liver and muscle tissues has been developed. Crude tissue extracts were obtained by means of a three-phase liquid-liquid extraction scheme. The resulting residue was subjected to coupled-column normal-phase high-performance liquid chromatography which served to isolate the drug for the purpose of screening and quantification. Sample was injected onto the first column of the system, a phenyl column, from which a heart-cut was diverted to a short silica column which retained dexamethasone. The contents of this column were backflushed onto a cyanopropyl column which isolated dexamethasone. Mobile phases consisted of hexane modified with 2-propanol, acetic acid, and water. Analysis of each sample was completed in 15 min. Quantitation was performed by external standard calibration of ultraviolet response at 239 nm. Limits of detection were estimated to be 4 and 6 ppb in muscle and liver, respectively. — *J. Chromatogr.* **529**, 1–19 (1990). Drug Testing Toxicol., NYS Coll. Veterinary Med., Cornell Univ., Ithaca, NY (USA)

**Determination of metrifonate and dichlorvos in whole blood using gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry.** T. Villén, Y. Aden Abdi, Ö. Ericsson, L.L. Gustafsson and F. Sjöqvist.

Analytical methods for determining metrifonate and dichlorvos in whole blood and a sampling procedure suitable for pharmacokinetic studies in man are described. Metrifonate concentrations were determined after chloroform extraction using gas chromatography/nitrogen-phosphorus detection. The within-assay coefficients of variation were 4 and 9% at 19.4 and 0.8  $\mu\text{mol/l}$  (limits of determination), respectively. Dichlorvos was determined using gas chromatography/mass spectrometry of toluene extracts. The within-assay coefficients of variation were 2 and 5% at 225 and 50 nmol/l (limits of determination), respectively. Since both substances are chemically unstable, the blood was collected by dripping it directly from the vein into 0.74 M phosphoric acid. — *J. Chromatogr.* **529**, 309–317 (1990). Dept. Clin. Pharmac., Karolinska Inst., Huddinge Univ. Hosp., Huddinge (S)

**Analysis of pentoxifylline in rabbit plasma using a Hisep high-performance liquid chromatography column.** M.R. Lockemeyer and C.V. Smith.

Das hämorrhheologisch wirkende Agens Pentoxifyllin kann in Kaninchenplasma mit Hilfe eines HPLC-Verfahrens unter Verwendung einer Hisep-Säule bestimmt werden. Dazu werden die Proben mit Acetophenon als internem Standard versetzt und mit Methanol deproteinisiert. Die HPLC erfolgt auf der Hisep-Säule isokratisch mit Acetonitril/Wasser (10:90). Die Nachweisgrenze ( $S/N=2,5$ ) liegt bei 3,95 nmol/l und die Wiederfindungsrate um 100%. — *J. Chromatogr.* **532**, 162–167 (1990). Dept. Pediatrics, Baylor Coll. Med., Houston, TX (USA) R.H.S.

**Simple high-performance liquid chromatographic method for the analysis of quinine in human plasma without extraction.** A.R. Zoest, S. Wanwimolruk and C.T. Hung.

A simple, rapid and sensitive assay, capable of quantitating quinine (Q) in human plasma samples is reported. The assay uses a reversed-phase C18 HPLC column packed with 5 µm ODS Hypersil. The chromatographic separations was accomplished with an isocratic mobile phase comprising acetonitrile/aqueous phosphate buffer pH 2 (50:50, v/v) containing 25 mM sodium dodecyl sulfate and 3 mM tetrabutylammonium bromide at a flow rate of 0.5 ml/min. The eluant was monitored by a fluorescence detector (excitation wavelength at 350 nm and emission wavelength at 450 nm). The assay was based on a simple plasma protein precipitation technique. To 200 µl of plasma sample, 400 µl of internal standard (cinchocaine 30 µg/ml in methanol) was added. After brief vortexing and centrifugation, the clear supernatant was injected onto the HPLC column. The inter- and intra-assay coefficients of variation were found to be less than 10%. The lowest limit of detection for Q in plasma was 18 ng/ml. — *J. Liquid Chromatogr.* **13**, 3481–3491 (1990). Dept. Pharm., Univ. Otago Med. School, Dunedin (NZ)

**Automated analysis of oxolinic acid and flumequine in salmon whole blood and plasma using dialysis combined with trace enrichment as on-line sample preparation for high-performance liquid chromatography.** T. Agasøster and K.E. Rasmussen.

The use of dialysis as sample clean-up for high-performance liquid chromatography makes fully automated determination of drugs in whole blood and plasma possible. High recoveries of the analytes oxolinic acid and flumequine and the internal standard nalidixic acid are obtained after a short time of dialysis (7.3 min). The dilute dialysates are enriched on a small column packed with polystyrene. When dialysis is discontinued, the analytes are eluted by mobile phase to the analytical column. With UV detection the limit of detection was 50 ng/ml for both oxolinic acid and flumequine. Validation showed good precision and accuracy and good correlation between determinations in plasma and whole blood. — *J. Chromatogr.* **564**, 171–179 (1991). Inst. Pharm., Univ. Oslo, Blindern, Oslo 3 (N)

**Determination of mefloquine in blood, filter paper-absorbed blood and urine by 9-fluorenylmethyl chloroformate derivatization followed by liquid chromatography with fluorescence detection.** D.L. Mount, F.C. Churchill and Y. Bergqvist.

We describe a method for determination of mefloquine (MQ) in 100-µl samples of urine, whole blood, and capillary blood collected on filter paper; quantification is by liquid chromatography with fluorescence detection at 475 nm of the 9-fluorenylmethyleneoxycarbonyl derivative. Whole blood and urine samples were prepared by extraction of MQ and internal standard from aqueous base with methyl *tert*-butyl ether (MTBE), separation and evaporation of the MTBE layer, and derivatization using a solution of 9-fluorenylmethyl chloroformate in acetonitrile. Filter paper spots were immersed for 16 h in 0.1 M hydrochloric acid, followed by extraction with MTBE from aqueous sodium carbonate. The separated and evaporated organic layer was treated with the derivatizing solution. An aliquot was injected onto a high-performance liquid chromatography system using a C<sub>18</sub> reversed-phase column and acetonitrile/water (72:28) mobile phase for filter paper spot extracts as for whole blood and urine extracts. The method has a limit of determination in blood, blood spots, and urine of 50 ng/ml with 100 µl sample size (coefficient of variation = 16%). Linearity and precision (within-day and between-day) for the method are good. The MQ derivative was isolated and characterized spectroscopically. — *J. Chromatogr.* **564**, 181–193 (1991). Control. Technol. Branch, Div. Parasitic Dis., Public Health Serv. US. Dept. Health, Human Serv., Atlanta, GA (USA)

**Rapid method for the detection and determination of artemisinin by gas chromatography.** A.T. Sipahimalani, D.P. Fulzele and M.R. Heble.

Artemisinin ist der natürlich vorkommende Antimalaria-Wirkstoff in *Artemisia annua* L. Dieser ist thermisch instabil und zersetzt sich bei der gaschromatographischen Analyse in zwei Peaks. Ein einfaches und schnelles Verfahren zur direkten Bestimmung von Artemisinin im Nanogramm-Bereich sowohl in Pflanzen als auch in Gewebekulturen von

Pflanzen wird beschrieben. Die GC wird auf einer mit 3% OV-17 auf Gas Chrom Q (80–100 mesh) gepackten Säule isotherm im Temperaturbereich von 200–240°C oder temperaturprogrammiert von 100–240°C ausgeführt. Der Nachweis wird mit einem Stickstoff-empfindlichen Detektor und massenspektrometrisch in EI-Arbeitsweise ausgeführt. Es wird eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration von Artemisinin und den Peaks der zwei durch thermischen Abbau entstandenen Reaktionsprodukte beobachtet. — *J. Chromatogr.* **538**, 452–455 (1991). Bio-Organ. Div., Plant Biotechnol. Sect., Bhabha At. Res. Centre, Trombay, Bombay (IND)  
R.H.S.

**Determination of sulfalene in plasma, red blood cells and whole blood by high-performance liquid chromatography.** V.K. Dua, R. Sarin and V.P. Sharma.

A normal phase high-performance liquid chromatographic method using dichloromethane/methanol/perchloric acid (1 M) (96:9:1, v/v) at a flow rate of 1 ml/min on a Nucleosil 100-7 column (250 × 8 × 4 mm) and UV detection at 254 nm, has been developed to determine the concentration of sulfalene in plasma, red blood cells and whole blood after oral administration of the antimalarial drug metakelfin. The coefficient of variation was 7.1% and the extraction recovery was 82%. Mean concentrations of sulfalene on days 1, 7 and 15 were: 49.56, 10.46 and 2.24 µg/ml in plasma. 25.02, 4.34 and 0.84 µg/ml in red blood cells and 21.12, 4.44 and 1.00 µg/ml in whole blood, respectively. Quinine, chloroquine, desethylchloroquine, mefloquine, primaquine, sulfadoxine, pyrimethamine and dapsone did not interfere in the detection of sulfalene. — *J. Chromatogr.* **563**, 333–340 (1991). Malaria Res. Centre (Field Station), BHEL Complex, Ranipur, Hardwar (IND)

**Sub PPB level determination of eperison in human plasma by GC/MS.** A. Cappiello, F. Mangani, P. Palma, E. Sisti and F. Bruner.

Very low concentrations (down to 0.2 ng/ml) of an antispasmodic drug (Eperison) can be extracted from human plasma and analyzed by GC/MS. For sample preparation and preconcentration, solid phase extraction (SPE) has been employed. A double focussing mass spectrometer was interfaced with a capillary GC column for the GC/MS analysis. The gas chromatography was equipped with an on-column injector to avoid thermal decomposition. — *Chromatographia* **30**, 357–360 (1990). Istit. Sci. Chim., Univ., Urbino (I)

**Determination of alcuronium in plasma and urine by high-performance liquid chromatography.** F. deBros, R. Okutani, E. Inada and K. Lawrence.

Das Muskelrelaxans Alcuronium (Alloferin oder Diallyl-bisnortoxiferindichlorid) kann mit Hilfe eines HPLC-Verfahren in einem weiten Konzentrationsbereich aus Plasma- und Urinproben bestimmt werden. Dazu werden die biologischen Flüssigkeiten über eine BondElut-Säule gegeben, die mit NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + konz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> eluiert wird. d-Tubocurarin wird als interner Standard eingesetzt. Die Extrakte werden direkt auf einer C18-Reversed-Phase Säule mit einer wäßrigen Natriumlaurylsulfatlösung unter Zusatz von wenig Eisessig eluiert. Der Nachweis erfolgt im UV. Die Wiederfindungsraten liegen bei 92% aus Plasma und 88% aus Urin, die für den internen Standard entsprechend bei 79 und 75%. Das Verfahren kann für klinische, pharmazeutische und forensische Zwecke angewandt werden. — *J. Chromatogr.* **529**, 449–454 (1990). Beecher Lab., Dept. Anesth., Massachusetts Gen. Hosp., Boston, MA (USA)  
R.H.S.

**High-performance liquid chromatographic determination of cilastatin and its major metabolite N-acetylcilastatin in rat plasma, urine and bile.** I.-Wu Chen, J.Y.-K. Hsieh, J.H. Lin and D.E. Duggan.

Der gegenüber Nieren-Dipeptidase I und Dehydropeptidase I wirkende Inhibitor Cilastatin und sein Hauptstoffwechselprodukt, das N-Acetylcilastatin, können mit Hilfe eines neuen HPLC-Verfahrens nach SPE auf einer C8-Säule gleichzeitig aus Plasma-, Urin- und Gallenproben von Ratten bestimmt werden. Die angesäuerte biologische Probe kann direkt auf die Extraktionssäule gegeben werden, die mit Wasser gewaschen und mit Methanol/Wasser (80:20) eluiert wird. Der Rückstand des eingedampften Eluats wird in mobiler Phase aufgenommen und auf einer 5 µm Partisil ODS-3 RAC 2-Säule mit einem Gemisch aus Acetonitril/0,05 mol/l Natriumphosphatpuffer + 0,005 mol/l PIC B8-

Ionenpaarungsreagens (pH 4) chromatographiert. Der Nachweis kann bei 210 nm im UV ausgeführt werden. Die Wiederfindungsraten liegen über 80%. Eichkurven sind von 1–40 µg/ml linear und die Nachweisgrenze in allen drei Matrices liegen bei 1 µg/ml. – *J. Chromatogr.* **534**, 119–126 (1990). Merck Sharp & Dohme Res. Lab., West Point, PA (USA) R.H.S.

**Determination of onapristone and its N-desmethylmetabolite in human plasma or serum by high-performance liquid chromatography.** C. Zurth and F. Kagels.

Ein automatisiertes HPLC-Verfahren zur Bestimmung des Antiprogestins Onapriston und seines N-Desmethylmetaboliten in Humanplasma oder -serum wird beschrieben. Dazu werden die Proben in die Anlage injiziert, mit mobiler Phase I [Acetonitril/Wasser (5:95)] zur Lichrosorb RP18-Schutzsäule transportiert, dann werden die Plasmaproteine und Salze ausgewaschen und Onapriston und der Metabolit auf der Säule zurückgehalten. In der Zwischenzeit wird die analytische Radial-Pak Novapak C<sub>18</sub>-Säule mit mobiler Phase II [Acetonitril/0,05 mol/l Phosphatpuffer, pH 7,2 (40:60)] äquilibriert, dann die zu analysierenden Verbindungen von der Schutzsäule mit mobiler Phase II eluiert und auf der analytischen Säule getrennt. Der UV-Nachweis wird bei 315 nm ausgeführt. Bei S/N=3 wird eine untere Nachweisgrenze von 1 ng/ml erreicht. Die Genauigkeit liegt > 7%. – *J. Chromatogr.* **532**, 115–123 (1990). Schering AG, Pharmacokin., Berlin 65 (D) R.H.S.

**Determination of glycyrrhetic acid (GA) in human serum by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection.** S. Takeda, H. Ono, Y. Wakui, A. Asami, Y. Matsuzaki, H. Sasaki, M. Aburada and E. Hosoya.

GA, die entzündungshemmende Eigenschaften und einen inhibitorischen Einfluß auf den Metabolismus von Steroidhormonen aufweist, kann in biologischen Flüssigkeiten mit guter Empfindlichkeit mit Hilfe eines HPLC/UV-Verfahrens bestimmt werden. Die Methode wird für pharmakokinetische Untersuchungen von „Kampo Arzneien“ eingesetzt. Dazu werden die mit Acetatpuffer (pH 3) und ethanolischer interner Standardlösung (Glycyrrhetinsäuremethylester) versetzten Proben über eine Extraktionskartusche gegeben, die mit Wasser und Benzol gewaschen und mit Aceton eluiert wird. Der Rückstand des eingedampften Eluates wird mit 0,1 mol/l Phosphatpuffer (pH 8) versetzt und mit Ethylacetat extrahiert. Der Rückstand des eingedampften Extrakts wird in Methanol aufgenommen und auf einer Inertsil OFDS-2-Säule mit Methanol/2% Essigsäure (4:1) chromatographiert. Das Effluat wird bei 254 nm im UV ausgewertet. Die Nachweisgrenze für S/N=3 wird mit 10 ng/ml angegeben und die Wiederfindungsrate liegt um 93%. – *J. Chromatogr.* **530**, 447–451 (1990). Res. Inst. Pharmacol., Tsumura & Co., Inashiki-gun, Ibaraki (J) R.H.S.

**High-performance liquid chromatography for the determination of tacrine and its metabolites in plasma.** R.S. Hsu, E.M. DiLeo and S.M. Chesson.

Ein selektives und empfindliches HPLC-Verfahren zur Bestimmung des Cholinester-Inhibitors Tacrin und seiner aktiven 2- und 4-Hydroxymetabolite wird vorgeschlagen. Dazu werden die mit N-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydroacridin-9-(10H)-imin als internem Standard versetzten alkalischen Plasmaproben mit Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) extrahiert. Der Rückstand der eingedampften organischen Phase wird auf einer 3 µm Phenylsäule mit Acetonitril/0,02 mol/l Ammoniumformiatpuffer (pH 2,75) (70:30) chromatographiert. Der Nachweis wird bei 240 nm im UV ausgeführt. Für den 2-Hydroxymetaboliten wird nur eine sehr geringe Wiederfindungsrate (32–35%) gefunden, sonst liegen die Wiederfindungsraten für THA bei 92–96%, für 4-OH-THA bei 83–86% und für den internen Standard über 95%. Im Bereich von 1 ng/ml (Nachweisgrenze für S/N=3) bis 500 ng/ml Plasma erhält man lineare Eichkurven für die Verbindungen. – *J. Chromatogr.* **530**, 170–176 (1990). Chem. Res. Dept., Hoechst-Roussel Pharm. Inc., Somerville, NJ (USA) R.H.S.

**Analysis of gossypol enantiomers in human serum.** S.A. Matlin, A. Belanguer, P.M. Vince and R. Stein.

Es wird ein HPLC-Bestimmungsverfahren für die beiden Gossypol-Enantiomeren im Serum nach Derivatisierung mit Phenylalaninmethylester (Bildung einer Schiffischen Base) beschrieben. Dazu werden 0,4 ml

Serum mit 0,5 ml gesättigter EDTA Na<sub>2</sub>-Lösung versetzt, nach 10 min mit konz. NaOH auf pH 8,0 eingestellt und anschließend mit 50 µl des Derivatisierungsreagens L-Phenylalaninmethylester (1 g/ml Acetonitril) versetzt. Nach 10 min wird der pH-Wert mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 7,0 eingestellt, ehe 2mal mit 2 ml Ether extrahiert wird. Nach Abdampfen des org. Lösungsmittels wird der Rückstand in 500 µl Acetonitril gelöst, davon werden 50 µl in den Chromatographen injiziert. HPLC-Bedingungen: Säule (250 × 4,5 mm) mit ODS-Hypersil (5 µm); mobile Phase: Acetonitril/0,01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Puffer (pH 2,35)/Tetrahydrofuran (76:22:2); Fließgeschw.: 2,5 ml/min; Meßwellenlänge: 250 nm. Es sind verschiedene Chromatogramme abgebildet. – *J. Liquid Chromatogr.* **13**, 2261–2268 (1990). Dept. Chem., City Univ., London (GB)

W.H. Mennicke

**Quantitation of didanosine in human plasma and urine by high-performance liquid chromatography.** C.A. Knupp, F.A. Stancato, E.A. Papp and R.H. Barbhaya.

Das zur Behandlung von AIDS zur Zeit getestete Didanosin (2',3'-Dideoxyinosin) kann mit Hilfe eines HPLC-Verfahrens aus Plasma und Urinproben von AIDS-Patienten bestimmt werden. Alle Proben werden vor der Extraktion zur Inaktivierung des HIV-Virus auf 57°C erhitzt. Die Plasmaproben werden über eine SPE-Säule extrahiert, die mit Puffer und Wasser gewaschen und mit Methanol eluiert wird. Der Rückstand der eingedampften Eluate wird in mobiler Phase (pH 7) aufgenommen und auf einer Ultrasphere ODS-Säule unter Vorschaltung einer analogen Schutzsäule mit einer mobilen Phase aus 15% Methanol in 50 mol/l Kaliumphosphatpuffer + 0,05% Triethylamin (pH 4) chromatographiert. Urinproben können nach Puffern auf pH 8 mit Kaliumphosphatpuffer auf einer Zorbax C8-Säule unter Vorschaltung einer Schutzsäule mit 3,9% Methoxyethanol in 18,3 mmol/l Kaliumphosphatpuffer (pH 7,9) als mobiler Phase chromatographiert werden. Der Nachweis wird bei 254 nm mit UV ausgeführt. Die untere Nachweisgrenze liegt in Plasma bei 0,025 µg/ml und für Urin bei 1 µg/ml. Im Bereich von 0,025–10 µg/ml erhält man für Plasma und von 1–400 µg/ml für Urin eine lineare Eichkurve. Eine Reihe von anderen pharmazeutischen Wirkstoffen wird bezüglich der Störung des Verfahrens untersucht, die nichtstörenden Verbindungen sind tabelliert. – *J. Chromatogr.* **533**, 282–290 (1990). Dept. Metabol. Pharmacokin., Pharm. Res. Developm. Div., Bristol-Myers Squibb Comp., Syracuse, NY (USA) R.H.S.

**Simple and rapid assay for zidovudine and zidovudine glucuronide in plasma using high-performance liquid chromatography.** F. Kamali and M.D. Rawlins.

Ein einfaches und schnelles Verfahren zur quantitativen Bestimmung des zur Behandlung von AIDS getesteten Zidovudins und von Zidovudinglukuronid in Plasmaproben wird beschrieben. Dazu werden die Proteine mit Trichloressigsäure aus den biologischen Proben abgefällt und die Proben 1 h bei 60°C inkubiert, um den HIV-Virus zu deaktivieren. Anschließend wird im Überstand durch HPLC auf einer Reversed-Phase C18-Säule unter Verwendung von Acetonitril/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (20 mmol/l, pH 2,7) (15:85) chromatographiert. Zidovudin, Zidovudin-Glukuronid und der interne Standard β-Hydroethylthioephyllin werden bei 267 nm im UV nachgewiesen. Die Wiederfindungsraten liegen um 97% im linearen Bereich der Eichkurve 0,43–97,4 µmol/l Zidovudin bzw. 0,22–43,0 µmol/l Zidovudinglukuronid. Die Nachweisgrenzen werden mit 0,04 µmol/l Zidovudin und 0,02 µmol/l Zidovudinglukuronid angegeben. – *J. Chromatogr.* **530**, 474–479 (1990). Dept. Pharmacol. Sci., Wolfson Unit Clin. Pharmacol., Univ., Newcastle Upon Tyne (GB) R.H.S.

**Determination of 3'-azido-2-deoxythymidine (AZT), 2',3'-dideoxycytidine (ddC), 3'-fluorodeoxythymidine (FT) and 2',3'-dideoxyinosine (ddI) in biological samples by high-performance liquid chromatography.** N. Frijus-Plessen, H.C. Michaelis, H. Foth and G.F. Kahal.

Ein einfaches und schnelles HPLC-Verfahren zur Bestimmung der gegen den HIV-Virus wirksamen Verbindungen AZT, ddC, FT und ddI in komplexen biologischen Matrices wird beschrieben. Die Proteine aus den Plasmaproben werden vor der Bestimmung mit Ammoniumsulfat abgefällt und der Überstand des Zentrifugats kann direkt auf einer Phenyl Hypersil NC-04-Säule mit einem Gemisch aus Natriumacetat (1,4 g/l) und Methanol chromatographiert werden. Die Zusammensetzung der mobilen Phase richtet sich nach dem Trennproblem. Der Nachweis kann

bei 267 nm für AZT und FT bei 250 nm für ddI und bei 271 nm für ddC durchgeführt werden. Die Nachweisgrenze für S/N = 3 liegt bei 0,05 µg/ml. Aufarbeitungsverfahren für Rattenleberperfusionsproben und Hepatocyten-Inkubationsproben werden gegeben. — J. Chromatogr. **534**, 101–107 (1990). Dept. Pharmacol. Toxicol., Univ., Göttingen (D)  
R.H.S.

**Simultaneous determination of caffeine and antipyrine in plasma and saliva using high-performance liquid chromatography.** G.M. de Roche, B.S. Portz, W.G. Rector and G.T. Everson.

Ein schnelles und empfindliches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Coffein und Antipyrin in Plasma und Speichel wird beschrieben. Dazu werden Coffein, Antipyrin und Phenacetin (als interner Standard) aus den alkalisch gemachten Proben in Dichlormethan extrahiert. Nach Eindampfen des organischen Lösungsmittels wird der Rückstand durch HPLC auf einer C<sub>18</sub>-Reversed-Phase Säule mit 25% Acetonitril in 0,02 mol/l Phosphatpuffer (pH 6,5) (75:25) als mobiler Phase mit einer Durchflußrate von 1,5 ml/min getrennt. Der Nachweis wird im UV bei 254 nm ausgeführt. In weniger als 10 min wird für alle drei Verbindungen eine Grundlinientrennung erreicht. Endogene Verbindungen oder Metabolite stören die Bestimmung nicht. Die Wiederfindungsraten liegen um 91 ± 2%. — J. Liquid Chromatogr. **13**, 3492–3505 (1990). Dept. Med., Univ. Colorado Health Sci. Center, Denver, CO (USA)  
R.H.S.

**A rapid and specific high-performance liquid chromatographic assay for theophylline in biological fluids.** J. Blanchard, S. Harvey and W.J. Morgan.

A rapid, specific high-performance liquid chromatographic analysis of theophylline in plasma, serum, and saliva is described. Proteins present in the biological samples are precipitated with 6% perchloric acid and the clear supernatant is chromatographed on a reversed-phase column. Only 100 µl of serum is required and concentrations as low as 0.07 µg/ml can be measured accurately. Other xanthines do not interfere in the assay. Within- and between-day variation is ≤ 2.2%. The method shows less bias and greater precision than the TDx (Abbot Diagnostics) procedure commonly used in clinical laboratories. — J. Chromatogr. Sci. **28**, 303–306 (1990). Dept. Pharmaceut. Sci., Coll. Pharm., Univ. Arizona, Tucson, AZ (USA)

**Semiquantitation of cannabinoid immunoassays? A reexamination of the EMIT 20-ng/ml assay.** V.M. Haver, J.L. Romson and S.M.H. Sadrzadeh.

Die Autoren haben die Genauigkeit der Cannabinoid-Bestimmung im Harn nach Drogenmißbrauch mit dem Syva EMIT d.a.u. Cannabinoid 20-ng/ml Assay (Syva Co), ausgeführt auf dem COBAS Biocentrifugal-analyzer (Roche Diagnostic Systems), geprüft. Zum Vergleich wurden die Proben auch durch TLC (Toxi-Lab; Marion Laboratories Inc.) und durch GC/MS analysiert. Insbesondere bei höheren Cannabismengen wurden falsch positive Ergebnisse erhalten, welche auf Verschleppung, Nichtlinearität und „hook-effect“ zurückgeführt werden. Die Autoren folgern aus ihren Untersuchungen, daß der EMIT-Immunoassay eine gute qualitative, aber keine quantitative Prüfung darstellt. — J. Anal. Toxicol. **15**, 98–100 (1991). Lab. Serv. Veterans Adm. Med. Center, Seattle, WA (USA)  
A. Niemann

**Determination of ring- and N-substituted amphetamines as heptafluorobutryl derivatives.** P. Lillsund and T. Korte.

Für die Hydrochloride von Amphetamin, Methamphetamin, N-Ethyl-, 4-Methoxy-, 2,5-Dimethoxy-, 3,4,5-Trimethoxy-, 2,5-Dimethoxy-4-ethyl-, 4-Brom-2,5-dimethoxy-, 3,4-Methylendioxy-, N-Ethyl-3,4-methylendioxy-, 3-Methoxy-4,5-methylendioxyamphetamin und 3,4-Methylendioxyamphetamin in Blut, Urin und Substanz wurde eine GC-Bestimmungsmethode entwickelt. In Substanz werden 100 µg/100 µl in Methanol gelöst, mit 5 µl 0,5 mol/l KOH und 0,5 ml Toluol, das 38 µg/100 ml 4-Chloramphetamin (C) als inneren Standard enthält, gemixt. Nach Zentrifugieren und Trennen werden zur Toluolphase 5 ml Heptafluorbuttersäureanhydrid (HFBA) und 0,5 ml 10% NaHCO<sub>3</sub> gegeben, gemixt und zentrifugiert, 0,5 mol NaOH und 5 ml Toluol mit 3 µg/100 ml C versetzt und weiter wie oben verfahren. 10 ml Urin werden mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> auf pH 8–9 eingestellt, an Chem Elut adsorbiert und mit

2 × 12 ml Dichlormethan/Isopropanol (90:10) eluiert. Für Screeningzwecke wird ohne, für die Bestimmung mit Zusatz von C mit HFBA wie oben derivatisiert. Das Screening erfolgt an 2% SP-2110/1% SP 2510 auf 100/120 Supelcoport 1 m, 1 min 120°C, dann mit 10<sup>3</sup>/min auf 280°C, die Bestimmung an einer 25 m × 0,3 mm Säule mit SE 54 mit gleichem Temperaturprogramm. Die Detektion wird mit ECD/NPD oder MS durchgeführt. — Forensic. Sci. Int. **49**, 205–213 (1991). Nat. Publ. Health Inst., Dept. Biochem., Lab. Pharmacol. Toxicol., Helsinki (SF)  
K.F. Becker

**Determination of methamphetamine and amphetamine in urine by headspace gas chromatography/mass spectrometry.** H. Tsuchihashi, K. Nakajima, M. Nishikawa, S.-i. Suzuki, K. Shiomi and S. Takahashi.

The sensitivity of combined headspace gas chromatography (HSGC) and mass spectrometry (MS) for a stimulant (methamphetamine) and its urinary metabolite (amphetamine) was investigated. The analytical methods consisted of a combination of (1) HSGC and electron impact (EI)-MS, (2) HSGC, on column trifluoroacetyl (TFA) derivatization of stimulants and EI-MS and (3) HSGC and chemical ionization (CI)-MS using isobutane as a reagent gas. The combination of HSGC and EI-MS after on-line TFA-derivatization of stimulants (2) was the most informative method in these three procedure, but HSGC/CI-MS (3) was the most sensitive method. Detection limits of methamphetamine (MA) and amphetamine (AP) in urine by HSGC/CI-MS were found to be about 10 ng/ml (S/N > 10) by monitoring quasisimolecular ions of these compounds; m/z 150 and 136 observed on their mass spectra, respectively. Furthermore, the most sensitive CI-MS method was applied to quantitative analysis of these drugs excreted in urine by the selected ion monitoring (HSGC/CI-SIM). — Anal. Sci. **7**, 19–22 (1991). Forensic Sci. Lab., Osaka Prefect. Police Head-Quarters, Otemae, Osaka (J)

**High-performance liquid chromatography-chemiluminescence determination of methamphetamine in human serum using N-(4-aminobutyl)-N-ethylisoluminol (ABEI) as a chemilumigen.** K. Nakashima, K. Suetsugu, S. Akiyama and M. Yoshida.

Das Verfahren von H. Yuki, Y. Azuma, N. Maeda and H. Kawasaki [Chem. Pharm. Bull. **36**, 1905 (1988)] der Derivatisierung mit ABEI und Nachweis der Derivate durch HPLC-CL wird hier auf die Bestimmung von Methamphetamin in Humanserum angewandt. Dazu werden die Serumproben mit Aceton zentrifugiert und der Überstand derivatisiert. Die Reagenzlösung wird durch Reaktion von ABEI in Methanol mit N,N'-Disuccinimidylcarbonat in Acetonitril durch 2 h Reaktion bei Zimmertemperatur hergestellt. Zu dieser ABEI-DSC-Lösung wird die methanolische Probe gegeben und 0,5% Triethylamin in Methanol zugefügt. Nach 30 min Reaktion bei 80°C wird direkt auf einer C18-Trennsäule mit einer mobilen Phase aus Methanol/Wasser (56:46) + 30 mol/l Na-1-Octansulfonat chromatographiert. Der CL-Nachweis der ABEI-Derivate wird nach Zusatz von 1,5 × 10<sup>-2</sup> mol/l K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] in 2,5 mol/l NaOH und 0,3 mol/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 10 mol/l β-Cyclodextrin ausgeführt. Die Nachweisgrenze liegt bei 20 fmol für Methamphetamin (S/N = 3) und die Eichkurve ist von 0,05–5 pmol linear. Die Reproduzierbarkeit im 5000 fmol-Bereich wird mit 3,32% angegeben. — J. Chromatogr. **530**, 154–159 (1990). Fac. Pharm. Sci., Univ., Nagasaki (J)  
R.H.S.

**Improved high-performance liquid chromatographic determination with amperometric detection of α-amanitin in human plasma based on its voltammetric study.** F. Tagliaro, G. Schiavon, G. Bontempelli, G. Carli and M. Marigo.

A sensitive and simple method is described for the selective determination in human plasma of α-amanitin, the most poisonous and prevalent toxin in the lethal fungi of species *Amanita*, using high-performance liquid chromatography with amperometric detection. After an extraction of plasma with disposable C<sub>18</sub> silica cartridges, the extracts were separated by isocratic reversed-phase chromatography using a macro-porous poly(styrene-divinylbenzene) column and a mobile phase of 0.05 M phosphate buffer/acetonitrile (91:9) at the apparent pH of 9.5. Amperometric detection was performed by applying an oxidation potential as low as +350 mV (vs. Ag/AgCl) to a glassy carbon electrode, in a thin-layer flow-cell. The linear range for α-amanitin was 3–200 ng/ml, and the relative limit of detection in plasma was 2 ng/ml at a signal-to-noise ratio of 2. The intra-assay precision was evaluated at levels of

10 and 200 ng/ml; the coefficients of variation were 4.5 and 2.6% ( $n=5$ ), respectively. — *J. Chromatogr.* **563**, 299–311 (1991). Inst. Forensic Med., Univ., Verona (I)

**High-performance liquid chromatographic determination of 4,4'-methylenedianiline in human urine.** J.C. Peterson, E.C. Estiva, D.S. Lyttle and R.M. Harris.

A method is described for the determination of urinary 4,4'-methylenedianiline (MDA) by high-performance liquid chromatography (HPLC). MDA was extracted from hydrolyzed urine using  $C_{18}$  solid-phase extraction columns. The extract was analyzed by reversed-phase HPLC with electrochemical detection at a cell potential of 0.8 V. The method was very sensitive (detection limit 2.5  $\mu\text{g/l}$ ) and quantitation using 4,4'-ethylenedianiline as an internal standard correlated well with results by gas chromatography/mass spectrometry. Run-to-run precision ( $n=25$ ) averaged 8.9%. In analysis of more than 160 potentially exposed workers, MDA was detected in less than 20% of the urines and concentrations ranged up to 210  $\mu\text{g}$  MDA per g of creatinine. — *J. Chromatogr.* **564**, 205–212 (1991). Pacific Toxicol. Lab., Los Angeles, CA (USA)

**Comparison of the measurement of serum cotinine levels by gas chromatography and radioimmunoassay.** I.G.M. Anderson, C.J. Proctor and L. Husager.

Standard cotinine solutions, controls and human serum samples containing cotinine have been measured by both radioimmunoassay (RIA) and gas chromatographic (GC) techniques. Cross-checks on standards and controls showed good agreement. However, for samples containing  $>50 \text{ ng ml}^{-1}$  of cotinine, RIA gave results on average 60% higher than GC. Determinations by using RIA and GC on samples containing  $<7 \text{ ng ml}^{-1}$  of cotinine gave no significant correlation. The importance of the age of the serum sample has been investigated, and it is suggested that the age may affect the determination when dealing with low levels of cotinine. — *Analyst* **116**, 691–693 (1991). BAT Fund., Southampton (GB)

**Gas chromatographic and spectral properties of pentafluorobenzyl derivatives of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and phenolic pesticides and metabolites.** R.E. Cline, G.D. Todd, D.L. Ashley, J. Grainger, J.M. McCraw, C.C. Alley and R.H. Hill, Jr.

Eleven phenols and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, compounds that may be found in body fluids of humans exposed to pesticides, are derivatized with pentafluorobenzyl bromide and characterized by gas chromatography with electron capture detection. These derivatives are further characterized by positive and negative chemical ionization mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy. Negative chemical ionization mass spectra of all derivatives have an anionic base peak derived from the parent analyte. In the positive mode the nonchlorinated derivatives have base peaks indicative of the analyte, while chlorinated derivatives are cleaved to give the pentafluorobenzyl cation as base peak. The possibility is explored that ortho-substituted phenols might be formed as byproducts in these derivatizations. — *J. Chromatogr. Sci.* **28**, 167–172 (1990). Div. Environ. Health Lab. Sci., US Dept. Health Human Serv., Atlanta, GA (USA)

**Gas chromatographic determination of aldicarb and its metabolites in urine.** D.X. Lian, L. Yang, W.X. Yun, S. Hua and C. Hu.

A method is described for the determination of aldicarb and its metabolites (the sulphoxide and sulphone) in urine by GC-FPD. The sample was concentrated with a column containing activated charcoal and Florisil, and then eluted with dichloromethane/acetone (1:1, v/v). The aldicarb and aldicarb sulphoxide in the eluate solution were oxidized to aldicarb sulphone and the total sulphone concentration was determined

by GC-FPD after extraction with dichloromethane and clean-up with an activated charcoal column. The detection limit was 0.0024 mg/l. The mean recoveries from spiked urine in the range 0.04–0.12 mg/l were 90.9%, 86.6%, 92.6% for aldicarb, aldicarb sulphoxide and aldicarb sulphone, respectively. — *J. Chromatogr.* **542**, 526–530 (1991). Shandong Acad. Med. Sci., Jinan, Shandong (RC)

**Analysis of 3-hydroxybenzo[a]pyrene (3-OHBAp) by high-performance liquid chromatography using a post-column method.** M. Yoshikawa, K. Arashidani and Y. Kodama.

Eine HPLC/Fluorimetrie-Technik unter Verwendung einer post-column Reaktion mit NaOH wird zur Bestimmung von 3-OHBAp in Tiergewebe eingesetzt. Damit wird die Wirkung von Arylkohlenwasserstoffhydroxylase überwacht. Zur Bestimmung werden die mit dem Enzym inkubierten Homogenate nach Abbruch der enzymatischen Reaktion mit Aceton mit Ethylacetat extrahiert. Der Rückstand des eingedampften Extraktes wird auf eine Lichrosorb RP-18-Säule injiziert, die mit 70% wäßrigem Acetonitril als mobiler Phase betrieben wird. Dem Effluat wird 0,5% NaOH zugesetzt und dann fluorimetrisch bei 394/520 nm nachgewiesen. Die Analysenzeit für die Metabolite von BaP liegt unter 40 min, die Eichkurve ist bis hinauf zu 150 ng linear und die Nachweisgrenze ( $S/N=2$ ) wird mit 0,2 ng für 3-OH-BaP angegeben. Damit liegt die Nachweisgrenze für die Enzymaktivität bei 2 pmol/min/mg Protein. Die Wiederfindungsraten werden zwischen 95 und 97% bestimmt. — *J. Chromatogr.* **532**, 155–161 (1990). Div. Occup. Hyg., School Med. Technol., Univ. Environ. Health, Kitakyushu (J) R.H.S.

**Determination of oximes 2-hydroxyimino-methyl-3-methyl-1-[2-(3-methyl-3-nitrobutyloxymethyl)]imidazolium chloride (oxime A) and 1-[1-(3-butyloxymethyl)-2-hydroxyimino-methyl-3-methylimidazolium chloride (oxime B)] in plasma by high-performance liquid chromatography.** S. Ferraris and D.W. Korte, Jr.

Die Oxime A und B werden zur Behandlung von Vergiftungen mit phosphororganischen Substanzen, wie Nervengiften, eingesetzt, weil sie in der Lage sind, die phosphorylierte Cholinesterase zu regenerieren. Zur Bestimmung dieser Verbindungen in Humanplasma werden die Proben nach Zusatz eines internen Standards, 0,1 mol/l Pikrinsäure (pH 7) und 0,1 mol/l  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  mit Dichlormethan extrahiert und dann in 0,001 mol/l Tributylammoniumhydrogensulfat rückextrahiert. Die Analyse dieser Lösung erfolgt auf einer Silicagel-Säule mit Acetonitril/0,01 mol/l  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  + 0,0020 mol/l Trimethylammoniumchlorid in Wasser (18:82) als mobiler Phase. Der Nachweis kann bei 270 nm mit einer Vergleichswellenlänge von 400 nm ausgeführt werden. Im Bereich von 10–500 und 100–1000 ng/ml erhält man lineare Eichkurven. Die Nachweisgrenze wird mit 10 ng/ml ( $S/N>10$ ) angegeben. Die Wiederfindungsraten liegen in allen Konzentrationsbereichen über 86%. — *J. Chromatogr.* **527**, 361–370 (1990). Div. Toxicol., Letterman Army Inst. Res., Presidio San Francisco, CA (USA) R.H.S.

**High-performance liquid chromatographic method for the determination of 3-methylcholanthrene (3MC) in channel catfish.** S. Choudhury, A.H. Karara, L.N. Ace and V.A. McFarland.

Ein einfaches, schnelles und reproduzierbares Verfahren wird zur Bestimmung von 3 MC im Plasma von Welsen entwickelt. Die Plasmaproben werden über eine  $C_{18}$  Reversed-Phase SPE-Säule extrahiert.  $\beta$ -Naphthoflavon wird als interner Standard zugegeben. Nach Waschen mit Wasser/Isopropanol (80:20) werden 3MC und  $\beta$ -Naphthoflavon mit Methylchlorid eluiert, das Eluat eingedampft, in Acetonitril aufgenommen und auf einer Ultramex ODS-Säule mit Acetonitril als mobiler Phase chromatographiert. Der Nachweis wird bei 295 nm im UV ausgeführt. Im Bereich von 0,04–10,0  $\mu\text{g/ml}$  wird eine lineare Eichkurve erhalten. Die Probenvorbereitung erfordert nur wenig Zeit und die chromatographische Trennung kann in 10 min ausgeführt werden. — *J. Chromatogr.* **534**, 208–213 (1990). Div. Pharm. Med. Chem., School Pharm., Northeast Louisiana Univ., Monroe, LA (USA) R.H.S.