Fresenius Z. Anal. Chem. 306, 173–177 (1981)

Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie

© Springer-Verlag 1982

# Pb- und Tl-Spurenbestimmung im ppm- bzw. ppb-Bereich in biologischem Material durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse*

Klaus G. Heumann**, Peter Kastenmayer und Heinz Zeininger

Inst. f. Anorg. Chemie der Univ. Regensburg, Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

## Pb and Tl Trace Determination in the ppm and ppb Range in Biological Samples by Mass Spectrometric Isotope Dilution Analysis

**Summary.** An analytical procedure for the determination of lead in the ppm range and for that of thallium in the ppb range in biological samples by mass spectrometric isotope dilution analysis is described. The decomposition of the samples is carried out in a closed glass apparatus by a mixture of $HNO_3$ and $H_2O_2$. Lead is separated by ion-exchange chromatography with a strongly basic anion-exchanger resin, thallium by electrolytic deposition. The isotope ratios are measured by thermal ionization mass spectrometry using the silicagel technique. In samples of different plants the lead content has been determined to be within the range from 20–70 ppm with relative standard deviations of 0.6–4.5%, in plant samples and one milk powder sample the thallium content to be within the range from 8–250 ppb with relative standard deviations of 4.7–16%.

**Zusammenfassung.** Ein Verfahren zur Bleibestimmung im ppm-Bereich bzw. zur Thalliumbestimmung im ppb-Bereich in biologischen Proben durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse wird beschrieben. In einer geschlossenen Glasapparatur wird ein Naßaufschluß mit einer $HNO_3/H_2O_2$-Mischung durchgeführt. Blei wird über einen Anionenaustauscher, Thallium durch elektrolytische Abscheidung abgetrennt. Die Isotopenverhältnismessung erfolgt mit der Silicageltechnik in einem Thermionen-Massenspektrometer. In verschiedenen Pflanzenmaterialien werden Bleigehalte im Bereich von 20–70 ppm mit relativen Standardabweichungen von 0,6–4,5%, in Pflanzenmaterialien und einer Milchpulverprobe Thalliumgehalte im Bereich von 8–250 ppb mit relativen Standardabweichungen von 4,7–16% analysiert.

**Key words:** Spurenbest. von Blei, Thallium in biolog. Material; Massenspektrometrie; Isotopenverdünnungsanalyse

## Einleitung

Die Spurenbestimmung der toxischen Schwermetalle Blei und Thallium hat gerade in der letzten Zeit durch die allgemeine Diskussion von Umweltkontaminationen dieser Elemente aktuelle Bedeutung gewonnen. In diesem Zusammenhang ist vor allem auch die Aufnahme von Blei und Thallium durch Pflanzen sowie deren Verteilung in Lebensmittelproben von Interesse. Während in einer großen Zahl von Pflanzenmaterialien heute ein Bleigehalt zwischen 10 und 100 ppm erwartet werden kann, liegt der Thalliumgehalt häufig zwischen 10 und einigen hundert ppb.

Es wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit die Entwicklung eines analytischen Verfahrens angestrebt, mit dem bei Verwendung der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungstechnik in den angegebenen Konzentrationsbereichen Blei- und Thalliumbestimmungen sowohl in pflanzlichen als auch anderen biologischen Materialien durchgeführt werden können. Dabei sollte die Aufarbeitung der Proben mit möglichst geringem apparativen und chemischen Aufwand unter gleichzeitig günstigen Blindwertbedingungen erfolgen.

Da die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MS-IVA) vom Prinzip her als Absolut-

* Herrn Prof. Dr. E. Blasius zum 60. Geburtstag gewidmet

** Korrespondenz-Anschrift

0016-1152/81/0306/0173/$01.00

methode angesehen werden kann, sind mit dieser Methode vergleichsweise „richtige" Ergebnisse zu erwarten. Dies hat die MS-IVA vor allem als Eichmethode für andere analytische Verfahren als auch für die Standardisierung von Referenzmaterialien interessant gemacht. So sind gerade in der letzten Zeit verstärkt Bemühungen im Gang, u. a. die toxischen Schwermetalle in verschiedenen biologischen Referenzmaterialien zu zertifizieren [4, 5]. Das Prinzip der MS-IVA wurde bereits an mehreren Stellen [2, 6, 7] ausführlich erläutert. Dabei wird die Probe mit einer bekannten Menge an einem stabilen, angereicherten Isotop als Indicator versetzt, wobei wir einen $^{206}$Pb- bzw. $^{203}$Tl-Indicator verwendet haben. Der Aufschluß der Proben muß sicherstellen, daß sich das zu analysierende Probenelement und der Indicator vollständig vermischen. Nach dieser Vermischung haben jedoch Substanzverluste bei der Aufarbeitung keinerlei Einfluß mehr auf das Analysenergebnis, was einen großen Vorteil für das Verfahren darstellt. Nach der Isolierung des isotopenverdünnten Elementes wird dieses massenspektrometrisch vermessen, wobei aus dem Isotopenverhältnis $R(= {}^{206}\mathrm{Pb}/{}^{208}\mathrm{Pb}$ bzw. $^{203}\mathrm{Tl}/{}^{205}\mathrm{Tl})$ mit Hilfe der Gl. (1) die Elementmenge in der Probe berechnet werden kann:

$$N_{Pr} = N_I \cdot \frac{h_I^l - R \cdot h_I^s}{R \cdot h_{Pr}^s - h_{Pr}^l}. \qquad (1)$$

$N$ Zahl der Atome
$h$ Isotopenhäufigkeit [%]
Index $Pr$ Probe, $I$ Indicator,
$l$ leichtes Isotop ($^{206}$Pb bzw. $^{203}$Tl),
$s$ schweres Isotop ($^{208}$Pb bzw. $^{205}$Tl)

Während beim Thallium bisher keinerlei Isotopenvariationen in natürlichen Proben bekannt sind und damit die natürlichen Isotopenhäufigkeiten für $h_{Pr}$ eingesetzt werden können ($h_{Pr}^{203} = 29{,}50\,\%$, $h_{Pr}^{205} = 70{,}50\,\%$ [11]), muß für genaue Bleibestimmungen wegen möglicher Isotopenvariationen [3] die Bleiisotopenverteilung in der Probe jeweils getrennt bestimmt werden.

## Experimenteller Teil

*1. Aufschluß der Proben*

Etwa 1 g des homogenisierten Probenmaterials wird 24 h bei 90° C (Pflanzenmaterialien) bzw. bei 105° C (Milchpulverprobe) getrocknet. Die Homogenisierung der Proben und die Überprüfung der Homogenisierung erfolgte am „Joint Research Centre" in Ispra [10]. Die Proben werden in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben zuerst mit einer genau eingewogenen Menge von 1 – 2 g der jeweiligen Indicatorlösung versetzt. Zur Bestimmung der Bleiisotopenhäufigkeiten in der Probe wird der nachfolgend beschriebene Aufarbeitungsprozeß ohne Indicatorzugabe durchgeführt. Die Indicatorlösungen werden durch Auflösen von angereichertem, metallischen $^{206}$Pb bzw. $^{203}$Tl (Rohstoff-Einfuhr GmbH) in halbkonz. $HNO_3$ und anschließendem Verdünnen mit $H_2O$ hergestellt. Die Isotopenhäufigkeiten ergeben sich bei Anwendung der beschriebenen massenspektrometrischen Meßtechnik für Blei zu $h_I^{206} = (92{,}29 \pm 0{,}02)\,\%$, $h_I^{208} = (2{,}65 \pm 0{,}01)\,\%$ und für Thallium zu $h_I^{203} = (87{,}27 \pm 0{,}02)\,\%$, $h_I^{205} = (12{,}73 \pm 0{,}02)\,\%$. Der Gehalt der Indicatorlösungen wird mit einer Pb-bzw. Tl-Standardlösung natürlicher Isotopenzusammensetzung durch MS-IVA zu $(3{,}64 \pm 0{,}01) \cdot 10^{17}$ Atome Pb/g Lösung bzw. zu $(3{,}64 \pm 0{,}08) \cdot 10^{15}$ Atome Tl/g Lösung ermittelt.

Entsprechend den gesetzten Randbedingungen für eine einfache apparative und chemische Aufarbeitungsweise wird einerseits die Naßveraschung der Proben einer solchen im $O_2$-Strom vorgezogen und andererseits werden käufliche suprapure Chemikalien (E. Merck) verwendet, bis auf die $H_2O_2$-Lösung, wo nur eine p.a. Reinheit erhältlich war. Das benutzte Wasser ist tetradest. $H_2O$. Abbildung 1 zeigt die benutzte Apparatur für die Naßveraschung. Diese Apparatur besteht aus einem großen Glascylinder, an den über Anschlußstücke mit Schliff drei 250 ml-Erlenmeyer-Kolben angeschlossen werden können. Am unteren Teil des Glascylinders befindet sich ein Auffangkolben für das Kondensat. Das im schräg angebrachten Anschlußstück zurücklaufende Kondensat der Aufschlußlösung kann durch Veränderung des angelegten Wasserstrahlpumpenvakuums reguliert werden, was die Einstellung variabler Aufschlußzeiten vereinfacht. Die Schrägstellung des Anschlußstükkes verhindert zudem Verluste von Proben- und Indicatorsubstanz durch mögliches Verspritzen während des Aufschlusses. Die in Sandbädern stehenden Proben werden über einen Magnetrührer mit Heizplatte sowohl auf Siedetemperatur des Aufschlußgemisches gehalten als auch während des Aufschlußprozesses fortlaufend gut durchmischt. Vor der Benutzung werden alle Glasteile der Apparatur mehrfach in heißer, ca. 2 M $HNO_3$ behandelt, um den Blindwertanteil aus der Apparatur zu senken. So konnte in unabhängigen Versuchen gezeigt werden, daß nach dieser Konditionierung z. B. der Tl-Blindwert aus dieser Apparatur konstant bleibt und mit ca. 1 ng pro Aufschluß mit demjenigen einer sonst gleichen Quarzapparatur vergleichbar ist. Die geschlossene Apparatur verhindert während des Aufschlußschrittes weitgehend eine Kontamination aus der Umgebung.

Da die Proben beim ersten Abrauchen stark schäumen, wird zuerst portionsweise mit 10 ml halbkonz. $HNO_3$ versetzt und zur Trockne eingedampft. Anschließend wird bis zur vollständigen Mineralisierung der Proben mit 25 – 30 ml eines Aufschlußgemisches aus 5 Vol.-Anteilen halbkonz. $HNO_3$ und 4 Vol.-Anteilen 30 %-iger $H_2O_2$-Lösung behandelt. Versuche mit niedrigerem $H_2O_2$-Anteil ergeben längere Aufschlußzeiten, Versuche mit höherem $H_2O_2$-Anteil beschleunigen die Mineralisierung nicht. Danach wird mit einer Mischung aus 20 ml $H_2O$ und 0,2 ml konz. $HNO_3$ aufgenommen, wobei beim Aufschluß der Olivenbaumblätter sowie des Milchpulvers eine klare Lösung entsteht. Beim Aufschluß der beiden Wasserpflanzen verbleibt etwas braungefärbter Rückstand, wobei die Färbung durch Zugabe einiger Tropfen $H_2O_2$ entfernt wird (Reduktion von Braunstein zu löslichem $Mn^{2+}$-Salz). In diesen Fällen wird dann der geringe, noch verbleibende silicathaltige Rückstand über einem PVC-Filter abfiltriert. Dabei kann davon ausgegangen werden, daß während des Aufschlußprozesses Isotopenaustausch zwischen Indicatorlösung und dem möglicherweise in geringen Anteilen noch im Rückstand vorhandenen Pb bzw. Tl stattgefunden hat, wodurch eine Verfälschung des analytischen Ergebnisses verhindert wird. Die verbliebenen Lösungen werden für die Abtrennung mit einer Ionenaustauschersäule auf 2 – 3 ml eingeengt, für die elektrolytische Abscheidung des Thalliums direkt weiterverarbeitet.

*2. Abtrennung von Pb und Tl*

Nach Mineralisierung der Proben ist bei Pflanzenmaterialien neben der Abtrennung von den Alkalien und Erdalkalien auch diejenige von

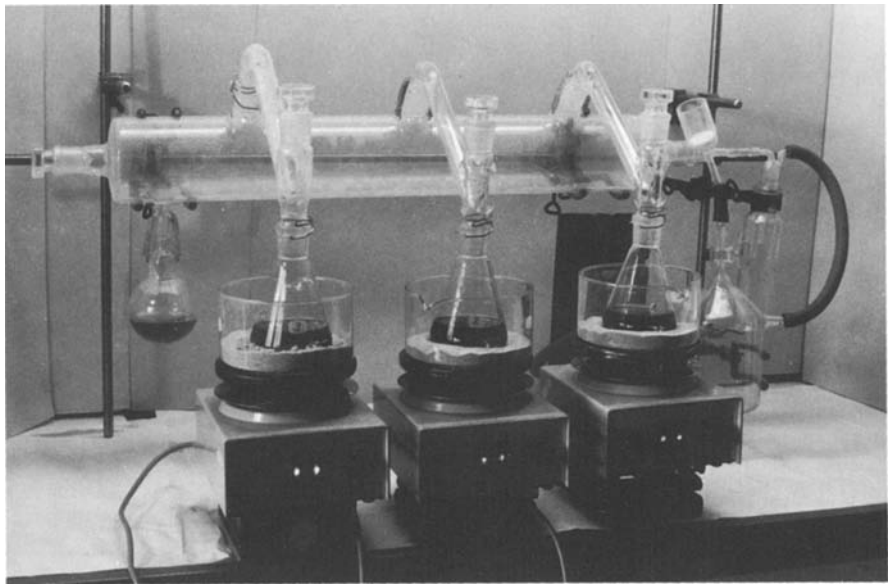

**Abb. 1**
Aufschlußapparatur für den Naßaufschluß biologischer Materialien

Kupfer, Mangan und Zink zu beachten, da diese Elemente in merklichen Mengen enthalten sein können. Für die säulen-chromatographische Trennung bei Raumtemperatur wird eine Kunststoffsäule von 1,3 cm Durchmesser verwendet, die 19 cm hoch mit dem stark basischen Anionenaustauscher AG1-X10 (200–400 mesh, Bio-Rad) gefüllt ist. Nachdem die Säule mit 1,5 M HCl konditioniert ist, wird die Probenlösung, die zuvor zur vollständigen Oxidation von Tl(I) zu Tl(III) mit 1–2 Tropfen $Br_2$-Lösung behandelt wurde, aufgetragen und mit 100 ml 1,5 M HCl werden die Alkalien, Erdalkalien, Kupfer und Mangan eluiert. Anschließend wird das Elutionsmittel auf 8 M HCl umgestellt, was zwischen 25–45 ml 8 M HCl zur vollständigen Elution des Bleis führt. Soll im gleichen Trennungsgang auch Thallium und eventuell Cadmium isoliert werden, so können anschließend Zink und Cadmium mit 120 ml Wasser eluiert werden. Thallium wird danach durch ca. 30 ml schwefelige Säure [5–6%ige $SO_2$-Lösung; Reduktion von Tl(III) zu Tl(I)] eluiert. Die entsprechenden Fraktionen des Eluats werden eingedampft und dann massenspektrometrisch vermessen.

Zur elektrolytischen Abscheidung des *Thalliums* werden die ca. 20 ml der $HNO_3$-sauren Lösung, die aus dem Aufschlußprozeß stammen, in ein 50 ml-Becherglas überführt und bei Raumtemperatur bei 2 V Spannungsdifferenz und 200 mA Stromstärke einige Stunden elektrolysiert. Dabei wird das Thallium anodisch an einem Draht (Länge 7 cm, Durchmesser 1 mm) aus reinem Platin (Heraeus) abgeschieden. Davon unabhängige Versuche von uns haben gezeigt, daß die Auswahl des Platindrahtes den Thalliumblindwert entscheidend beeinflußt. Während die in den Analysen verwendeten Platindrähte einen Blindwertbeitrag von nur etwa 0,3 ng Tl pro Elektrolyse liefern, können andere Platinelektroden einen Blindwert von 100 ng Tl und mehr pro Elektrolyse ergeben, was eine Bestimmung im unteren ppb-Bereich unmöglich macht. Dabei ist schon Voraussetzung, daß die Elektroden jeweils durch Auskochen in verd. $HNO_3$ gereinigt werden. Bei größeren Kupfergehalten in der Elektrolyselösung wird unter den genannten, $HNO_3$-sauren Bedingungen Thallium nur zu einem kleinen Teil abgeschieden. Hier empfiehlt sich, die Aufschlußlösung durch Zugabe von $NH_3$ ammoniakalisch zu machen, wobei sich dann unter den zuvor angegebenen Elektrolysebedingungen das Thallium größtenteils anodisch abscheidet [8]. Bei unseren Analysen wird diese Art der Abscheidung des Thalliums bei der Wassermoosprobe, die etwa 600 ppm Kupfer enthält, durchgeführt. Bei den anderen Proben mit Kupfergehalten von zum Teil wesentlich unter 100 ppm wird die anodische Isolierung des Thalliums aus $HNO_3$-saurer Lösung benutzt.

*3. Massenspektrometrische Messung*

Die Messungen werden mit einem einfachfokussierenden Thermionen-Massenspektrometer (Varian MAT, Typ CH5-TH) bei Verwendung eines Faraday-Käfigs als Ionenauffänger durchgeführt. Mit einer Einbandionenquelle (Re-Band) erfolgt in Anlehnung an die von Barnes u. Mitarb. [1] entwickelte Silicageltechnik die Ionisation der Proben. Für Blei kann nur mit dieser Technik ein für genaue Isotopenverhältnisbestimmungen ausreichend hoher Ionenstrom erzeugt werden. Für Thallium hat nach unseren Untersuchungen die Silicageltechnik mit Einbandionenquelle gegenüber der direkten Auftragung der Probe auf das Verdampferband einer Zweibandionenquelle den Vorteil, daß erstere Methode keine Abhängigkeit des gemessenen Isotopenverhältnisses $^{203}Tl/^{205}Tl$ von der Oxidationsstufe bzw. der chemischen Form zeigt, in der das Thallium in der Probe vorliegt. Dagegen haben wir mit der Zweibandtechnik Isotopenverhältnisse gemessen, die sich je nach Probenform bis zu etwa 0,4% voneinander unterscheiden. Außerdem ist die Standardabweichung der Isotopenverhältnismessung bei Verwendung der Silicageltechnik um etwa den Faktor zwei besser.

10–20 µl der nach Literaturvorschrift [1] aus Kieselgel 60 HR (E. Merck) hergestellten Silicagellösung werden in Portionen von 1 µl auf die Mitte des Re-Bändchens der Ionenquelle aufgetragen und durch einen durch das Band fließenden Heizstrom langsam zur Trockne eingedampft. Anschließend werden einige µl der in verd. $HNO_3$ aufgenommenen Bleifraktion der chromatographischen Trennung aufgetragen bzw. mit einigen µl verd. $HNO_3$ das Tl von der Elektrode abgelöst und auf das Re-Band übertragen. Danach werden ca. 3 µl einer etwa 0,25 M $H_3PO_4$ aufgegeben und nach dem Eindampfen wird das Bändchen an der Luft durch einen Stromstoß kurz auf Rotglut erhitzt. Ein zu langes Erhitzen kann vor allem beim Thallium zu Verdampfungsverlusten führen. In der Ionenquelle des Massenspektrometers wird anschließend das Re-Band für eine Thalliummessung auf etwa 700° C, für eine Bleimessung auf 1200–1350° C erhitzt. Bei Probenmengen von etwa 0,2 µg des zu analysierenden Elementes erhält man dabei am Faraday-Käfig Ionenströme von $^{208}Pb^+$ bzw. $^{205}Tl^+$, die zwischen $10^{-11}$–$10^{-12}$ A liegen. Die Ionenstromintensitäten von $^{206}Pb$ und $^{208}Pb$ bzw. $^{203}Tl$ und $^{205}Tl$ werden 10mal cyclisch hintereinander aufgezeichnet (1 Meßserie), woraus sich je 10 Isotopenverhältnisse berechnen lassen. Unter den angegebenen Bedingungen beträgt die relative Standardabweichung innerhalb einer Meßserie für $^{206}Pb/^{208}Pb$ 0,2%, für $^{203}Tl/^{205}Tl$ 0,02%.

## Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Blei- und Thalliumanalysen in zwei Wasserpflanzen, in Olivenbaumblättern sowie in Milchpulver wiedergegeben[1]. Die angegebenen Standardabweichungen beziehen sich beim Blei auf jeweils fünf, beim Thallium auf jeweils vier voneinander unabhängige Analysen. Dabei wurde bei allen Bestimmungen das Blei chromatographisch, das Thallium elektrolytisch abgetrennt. Das Ergebnis zeigt, daß mit der MS-IVA sowie den beschriebenen Aufarbeitungs- und Isolierungsprozessen Blei im Bereich von 20 – 70 ppm mit relativen Standardabweichungen von 0,6 – 4,5 %, Thallium vom unteren bis zum oberen ppb-Bereich mit solchen von 4,7 – 16 % in biologischen Materialien bestimmt werden kann. Durch Anwendung der MS-IVA zur Bleianalyse in anderen organischen Materialien konnten Machlan u. Mitarb. [9] zeigen, daß die angewandte Methode vergleichsweise richtige Werte liefert und ein Teil der Standardabweichung durch Probeninhomogenität bedingt ist. Diese Annahme ist auch auf unsere Analysen übertragbar.

Mit der verwendeten Aufschlußapparatur und dem Aufarbeitungsprozeß der Proben wurde von uns eine wenig aufwendige Methode angewandt, die man ohne zusätzliche Vorsichtsmaßnahmen bezüglich Kontamination in jedem analytischen Labor zur Bleibestimmung in biologischen Materialien bis in den unteren ppm-, zur Thalliumbestimmung bis in den unteren ppb-Bereich hinein durchführen kann. Die Limitierung des beschriebenen Verfahrens für die Bestimmung noch niedrigerer Gehalte wird vor allem durch die Schwankung des Blindwertes verursacht. In Tabelle 2 sind die Pb- und Tl-Blindwerte mit Standardabweichung für den Aufschlußprozeß mit chromatographischer Abtrennung sowie der Tl-Blindwert für denjenigen mit elektrolytischer Abscheidung angegeben. In erster Näherung gilt somit für die Nachweisgrenze $Q$:

$$Q = 3 \cdot s_{Bl} \qquad (2)$$

mit $s_{Bl}$ als Standardabweichung des Blindwertes. Mit Gl. (2) errechnet sich auch der in Tabelle 1 für die Bleibestimmung in Milchpulver angegebene Wert von $< 0{,}6$ ppm unter der Annahme von 1 g Probeneinwaage. Bei der Thalliumanalyse wurde wegen des günstigeren Blindwertes (s. Tabelle 2) und der etwas einfacheren Durchführung die elektrolytische der chromatographischen Abtrennung vorgezogen.

Grundsätzlich ist jedoch das von uns entwickelte chromatographische Verfahren mit einem Anionenaustauscher geeignet, aus einer Aufschlußlösung von Pflanzenproben die drei toxischen Schwermetalle Blei, Cadmium und Thallium der Reihe nach abzutrennen. Dies zeigt Abb. 2, wobei hier eine Modellösung verwendet wurde, die bezüglich der Konzentration an Alkalien und Erdalkalien sowie Cu, Mn, Pb, Cd, Zn und Tl größenordnungsmäßig derjenigen entspricht, die nach dem Aufschluß einer Pflanzenprobe vorliegt (Angaben $\times 2/\times 5$ in Abb. 2 bedeuten entsprechend vorgenommene Vergrößerungen der eingezeichneten Elutionskurven). Für die heute oft geforderte Spurenbestimmung dieser toxischen Elemente in biologischen Proben ist dieses Abtrennungsverfahren deshalb von allgemeiner Bedeutung.

Zusammenfassend kann man sagen, daß ein Verfahren zur Bestimmung von Blei- und Thalliumspuren bis in den unteren ppm- bzw. ppb-Bereich in biologischen Proben beschrieben wird, welches mit guter Reproduzierbarkeit arbeitet. Wegen des Charakters der verwendeten MS-IVA als Absolutmethode, eignet sich dieses Verfahren vor allem auch zur Standardisierung analytischer Werte bzw. als Eichmethode. Die Nachweisgrenze des Verfahrens wird durch die Schwankung des Blindwertes verursacht. Deshalb können nur durch aufwendigere Vorkehrungen, die Kontaminationen im Vergleich zu dem einfacheren Vorgehen dieser Arbeit noch weitgehender verhindert, die analysierbaren Gehalte weiter gesenkt werden.

**Tabelle 1.** Bestimmung von Pb und Tl in drei Pflanzenmaterialien und Milchpulver durch MS-IVA

| Probe | Metallgehalt | |
|---|---|---|
| | Pb [ppm] | Tl [ppb] |
| Wasserpest | 65,4 ± 0,4 | 232 ± 11 |
| Wassermoos | 61,1 ± 0,3 | 129 ± 10 |
| Olivenbaumblätter | 26,9 ± 1,2 | 35 ± 4 |
| Milchpulver | < 0,6 | 8,2 ± 1,3 |

**Tabelle 2.** Blindwertanalysen für die Aufarbeitungsprozesse zur Pb- und Tl-Bestimmung

| Aufarbeitungsverfahren | Blindwert | |
|---|---|---|
| | Pb [µg] | Tl [ng] |
| Aufschluß und Ionenaustauscherabtrennung | 0,8 ± 0,2 | 16,5 ± 1,2 |
| Aufschluß und elektrolytische Abscheidung | | 5,5 ± 1,0 |

[1] Die untersuchten Proben sind vom BCR der Europäischen Gemeinschaften als Standard-Referenzmaterialien vorgesehen.

Herrn W. Schrödl danken wir für die Durchführung ergänzender Bleianalysen.

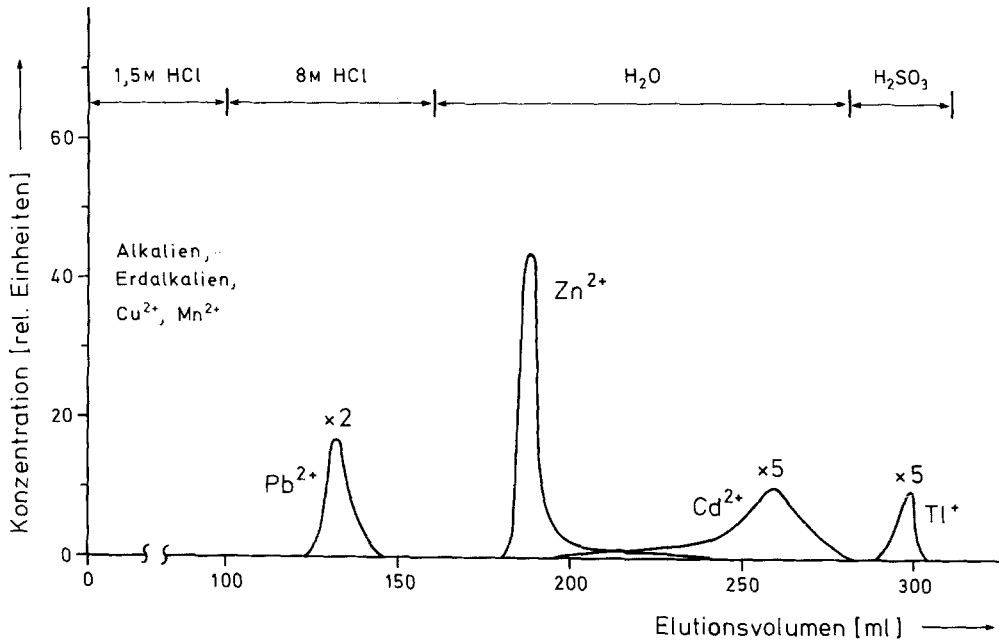


**Abb. 2.** Elutionschromatographische Abtrennung von Pb und Tl mit einem Anionenaustauscher aus einem Aufschlußgemisch einer Pflanzenprobe

## Literatur


1. Barnes, L., Murphy, T. J., Gramlich, J. W., Shields, W. R.: Anal. Chem **45**, 1881 (1973)
2. de Bièvre, P.: Adv. Mass Spectrom. **7**, 395 (1978)
3. Birkenfeld, H., Haase, G., Zahn, H.: Massenspektrometrische Isotopenanalyse, S. 135. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1969
4. Dybczyński, R., Veglia, A., Suschny, O.: A new IAEA reference material for trace and other element analysis. Vortrag Int. Work Shop Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology, Neuherberg, April 1980
5. van der Eijk, W.: Fresenius Z. Anal. Chem. **297**, 10 (1979)
6. Heumann, K. G.: Toxicol. Environ. Chem. Rev. **3**, 111 (1980)
7. Heumann, K. G., Kubassek, E., Schwabenbauer, W.: Fresenius Z. Anal. Chem. **287**, 121 (1977)
8. Koch, O. G., Koch-Dedic, G. A.: Handbuch der Spurenanalyse, Teil 2, S. 1226. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1974
9. Machlan, L. A., Gramlich, J. W., Murphy, T. J., Barnes, I. L.: Proc. 7th IMR Symposium, S. 929. Gaithersburg 1974
10. Muntau, H.: Five years of environmental candidate reference material production at the joint research centre ispra. Vortrag 1st Int. Symposium on Production and Use of Reference Materials. Berlin 1979
11. Seelmann-Eggebert, W., Pfennig, G., Münzel, H.: Nuklidkarte, 4. Aufl. München: Gersbach u. Sohn 1974


Eingegangen am 30. Oktober 1980