

1. ALLGEMEINE ANALYTISCHE CHEMIE

1.1 Grundlagen, Methoden, Apparate, Reagentien, Automation, Datenverarbeitung

Instrumental system for multidimensional spectroscopic characterization of a radio frequency boosted, pulsed hollow cathode lamp. P.B. Farnsworth and J.P. Walters.

Design criteria, characterization data, and sample performance data for a computer-controlled, multidimensional spectrometer are presented. A stepper motor driven 1-m monochromator is operated with a 1200 line/mm grating for low resolution work or with a 300 line/mm echelle grating for high resolution work. With the echelle grating, wavelength resolution is sufficient to monitor atomic line profiles in a hollow cathode discharge. Temporal resolution of 1 μ s is provided by a gated photon counter. A chromatic aberration compensated lens system produces spatial resolution of 50 μ m. These combined capabilities make the instrument a powerful tool for the study of pulsed electrical discharges. — *Anal. Chem.* **54**, 885 - 890 (1982). Dept. Chem., Univ. Madison, WI (USA)

Eichfunktion und Analysenfehler in der spektrochemischen Analytik. I. Regression bei konstanter Standardabweichung für die Meßgröße.

R. Klockenkämper und H. Bubert.

Es werden für fünf Analysenverfahren (OES-ICP, AAS, OES-Laser, ISS und RFA) jeweils die geeignete Eich- bzw. die Analysenfunktion formuliert und die Regression berechnet. Die jeweiligen Funktionen werden diskutiert und die Standardabweichung bestimmt. Bei der Anwendung der Methode auf die Bestimmung von Zn im Trinkwasser mit AAS erhält man einen Wert von 0,2 - 1 μ g/ml Zn. Die Standardabweichung beträgt 0,4 - 0,95%. — *Spectrochim. Acta* **37B**, 127 - 144 (1982). *Inst. Spectrochem. angew. Spektroskopie, Dortmund* (D) W. Schunck

Einsatz eines Mikrocomputers für die Ausgabe und Auswertung von Meßdaten und -ergebnissen eines optischen Emissionsspektrometers.

W. Werner, P. Tschöpel und G. Tölg.

Ein BASIC-Programm für einen TRS-80 Mikrocomputer wurde vorgestellt, das von einem Vielkanalspektrometer der Firma RVS Daten übernimmt, statistisch auswertet und Analysenergebnisse errechnet. Das Programm führt den Benutzer im Bildschirmdialog, so daß zur Bedienung des Gerätes keinerlei Programmierkenntnisse erforderlich sind. — *Mikrochim. Acta* **1982I**, 473 - 481. MPI Metallforsch., Inst. Werkstoffwissensch. Lab., Reinststoffe, Schwäbisch Gmünd (D)

Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and direct sample introduction from a graphite rod.

G.F. Kirkbright and S.J. Walton.

Die bereits für Ar-Plasmen mit höherer Leistung (2,5 kW) eingesetzte Technik der Probeneinführung mit Hilfe eines Graphitstabes wird auf ihre Eignung in Verbindung mit einem weniger leistungsstarken Plasma (< 1,5 kW) überprüft. Die Probe wird flüssig auf den Stab gebracht (ca. 5 nl) und verdampft, dann wird der Stab in das Plasma eingeführt. Die Nachweisgrenzen betragen 19,5, 20,5, 20, 39, 6, 63,5 und 35 pg für Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni bzw. Pb. Mit steigender Benutzung verschlechterte sich die Reduzierbarkeit, lag jedoch für 0,5 nm Mn auch nach 70 Bestimmungen nur bei 0,1% relative Standardabweichung. Die Technik sollte sich ohne große Schwierigkeiten auch für die Analyse von Festproben einsetzen lassen. — *Analyst* **107**, 276 - 281 (1982). Dept. Instrum. Anal. Sci., Univ. of Manchester Inst. Sci. Technol., Manchester (GB) B. Seifert

Modification and optimization of a 50 MHz inductively coupled argon plasma with special reference to analyses in organic solvents. P.W.J.M. Boumans and M.Ch. Lux-Steiner.

Die Lampe und der Nebulator eines bestehenden Argon-ICP-Systems werden modifiziert. Ein pneumatischer Nebulator mit einstellbaren Teflonkapillaren, einer Sprühkammer und einem U-Rohr zum Auffangen verbrauchter Lösungsmittel werden vorgestellt. Dieses System wird mit MIBK getestet. Über Signal-Rauschverhältnis wird berichtet. — *Spectrochim. Acta* **37B**, 97 - 126 (1982). Philips Res. Lab., Eindhoven (NL)

W. Schunck

A critical examination of the analytical significance of extended linear working ranges in inductively coupled argon plasma emission spectrometry. F.J.M.J. Maessen and J. Balke.

Die Linearität analytischer Daten in der induktiv gekoppelten Plasma-Atom-Emissionsspektroskopie wird unter der Annahme von gleichen Gewichten der Standardsubstanzen erstellt. Dies kann ein schwerwiegender Fehler sein. Eine systematische Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Konzentration und der Standardabweichung der erhaltenen Signale zeigt, daß der Konzentrationsbereich, den man auf eins normieren kann, und die zugehörige Gerade auf drei Zehnerpotenzen begrenzt ist. Aus diesen Messungen geht hervor, daß die lineare Skala für geringere Konzentrationen und eine logarithmische Skala für höhere Konzentrationen gilt. — *Spectrochim. Acta* **37B**, 37 - 44 (1982). Lab. Anal. Chem., Univ. Amsterdam (NL) W. Schunck

Stepwise excitation laser enhanced ionization spectrometry. G.C. Turk, J.R. DeVoe and J.C. Travis.

Laser stepwise excitation, utilizing two electronic transitions connected by a common intermediate level, is an effective technique for populating high-energy electronic levels in an atom. Such excitation can be very useful for laser enhanced ionization (LEI) spectrometry since sensitivity is often limited by the ability to populate an excited state which is close enough to the ionization limit to be efficiently ionized. Stepwise excitation LEI is demonstrated for seven elements, yielding improved detection limits over single-photon LEI. For the first time LEI detection of elements with ionization potentials greater than 9 eV is achieved at concentrations as low as 100 pg/ml. Selectivity is improved by the added dimension of a second excitation wavelength. Unalloyed copper and low alloy steel Standard Reference Materials are successfully analyzed. — *Anal. Chem.* **54**, 643 - 645 (1982). Cent. Anal. Chem., US Nat. Bur. Stand., Washington, DC (USA)

Spectral lamps for atomic-absorption spectrometry. S.V. Baranov, I.V. Baranova and N.P. Ivanov.

In einem Übersichtsreferat werden die Arbeitsprinzipien, Konstruktion, sowie die Eigenschaften, Stabilität und Strahlungscharakteristik von Hohlkathoden-, elektrodenlosen Hochfrequenz- und Doppellentladungslampen für die Atom-Absorptions-Spektrometrie diskutiert. Das Referat enthält 102 Literaturhinweise sowie Zeichnungen der wichtigsten Typen von Spektrallampen. — *Z. Prikl. Spektrosk.* **36**, 357 - 369 (1982) (Russisch, mit engl. Zus.fass.) M. Pfißl

Comparison of modulation wave forms for continuum source atomic absorption spectrometry. J.M. Harnly.

The signal-to-noise ratio of a continuum source atomic absorption spectrometer was examined by using a sine wave, a three-step square wave, and a bi-Gaussian wave for wavelength modulation. Below a detection frequency of 80 Hz, the more complex wave forms, the three-step square wave and the bi-Gaussian wave provide signal-to-noise ratios a factor of 1.6 better than those for sine wave modulation. Above 80 Hz, the advantage of the more complex wave forms decreases until at 160 Hz the signal-to-noise ratio advantage is only a factor of 1.1 - 1.2. The decreased advantage arises from the increasing distortion of the more complex wave forms at higher frequencies. The frequency of the optimum signal-to-noise ratio varies with the wave form, the slit parameters,

and the source intensity at the wavelength of the element analyzed. — Anal. Chem. 54, 876 - 879 (1982). Nutrient Composition Lab., Human Nutrition Res. Center, US Dept. Agric., Beltsville, MD (USA)

Macrokinetic theory of volatilization of substances in atomic absorption spectrometry. Volatilization from the surface of electrothermal atomizers. B.V. Lvov, P.A. Bayunov and G.N. Ryabchuk.

Die vorgeschlagene makrokinetische Theorie des Verdampfungsprozesses von der Oberfläche elektrothermischer, aus nichtporösen Materialien (Pyrokohlenstoff, Metall) hergestellten Atomisatoren, beruht auf der Oberflächendiffusion der Probe in kondensierter Phase mit gleichzeitiger Verdampfung der räumlich inhomogenen Probenschicht. Es handelt sich dabei allgemein um drei Varianten: Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird nur durch die zugehörige Diffusionskonstante (kinetische Variante), durch den Wert des Oberflächendiffusionskoeffizienten (Diffusionsvariante) oder durch die Funktion der Geschwindigkeitskonstante der Verdampfung und durch die Größe der ausdampfenden Mikropartikel (quasi-kinetische Variante) limitiert. Alle diese Varianten können aufgrund des Verlaufs von Arrhenius-Kurven erläutert werden, die die Abhängigkeit des $\log x$ -Wertes von $H_{T_0} > Q$ bzw. $H_{T_0} < Q$ sowie die Verdampfung der Probe von offener Oberfläche bei verschiedenen Aktivierungsenergien des Verdampfungsprozesses darstellen. Die theoretischen Folgerungen stimmen mit den experimentellen Daten gut überein. Die vorliegende Theorie bringt einen weiteren Teil der Erläuterung einer Reihe von früher nicht begründeten Effekten und Erscheinungen der elektrochemischen AAS. — Zh. Anal. Khim. 36, 1877 - 1888 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Kalinin Polytechn. Inst., Leningrad (SU) F. Jancik

Graphite furnace atomic absorption spectroscopy with separation of an analysis element by volatilization. A.N. Rcheulishvili.

Zur Beseitigung von nichtselektiven störenden leicht- sowie schwerflüchtigen Komponenten bei der Bestimmung eines bestimmten Elements mittels AAS wird ein Verfahren empfohlen, das auf der Verwendung eines zusätzlichen Verdampfers beruht, der nach der Auftragung und Verdampfung der zu analysierenden Lösung auf eine bestimmte Zeit im Graphitrohrfurn (GRO) angebracht wird; bei einer vorgegebenen Temperatur wird das zu bestimmende Element auf die GRO-Wände abgedampft und danach wie üblich bestimmt. Der zusätzliche Verdampfer wird aus einem U-förmigen Ni-Cr-Draht hergestellt; die Temperatur des elektrisch erhitzten Zusatzverdampfers wird mit Hilfe eines Transformators geregelt (ausführliche Beschreibung und schemat. Abb. s. Original). Die optimalen Bedingungen dieser Modifikation wurden am Beispiel der Bi-Bestimmung ausgearbeitet. 30 μ l einer $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung (0,8 μ g Bi/ml enthaltend) werden auf den Zusatzverdampfer aufgetragen, der Verdampfer wird 60 s auf 100°C erhitzt und in den GRO eingeführt. Durch 3 min Erhitzen auf 1010°C sublimiert Bi_2O_3 auf die GRO-Wände, der Verdampfer wird herausgenommen und das auf den GRO-Wänden kondensierte Bi bei 2300°C atomisiert. Durch Erhitzen auf eine hohe Temperatur wird der Verdampfer wieder gereinigt. Das vorgeschlagene Verfahren erlaubt eine größere Menge der zu analysierenden Probelösung zu verwenden und dadurch auch die relative Nachweisgrenze der AAS-Bestimmung von Elementen zu erhöhen. — Zh. Anal. Khim. 36, 1889 - 1894 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Inst. Physik, Akad. Wiss., Tbilisi (SU) F. Jancik

Improvements in loop atomic absorption spectrometry by application of an iridium loop and a ceramic collection tube. H. Berndt and J. Messerschmidt.

Das von H. Berndt und J. Messerschmidt (Spectrochim. Acta 34B, 241 (1979); 36B, 908 (1981); vgl. auch diese Z. 311, 365 (1982)) beschriebene Verfahren der Probeneinführung in die Flamme eines Atomabsorptions-Spektrometers durch eine bewegliche Vorrichtung mit beheizbarer Metallschlinge und Keramikhalter für diese Schlinge wird verbessert. Es wird gezeigt, daß durch Ersatz von Pt als Schlingenmaterial durch Iridium der Anwendungsbereich dieser Technik erweitert wird. Auf Grund des höheren Schmelzpunktes von Ir können auch Elemente mit höherer Verdampfungstemperatur, z.B. Ag, Cu und Mn, mit sehr guten Ergebnissen bestimmt werden. Eine weitere Verbesserung erzielt man durch Ersatz des Schlingentransports per Elektromagnet durch einen pneumatischen Mechanismus und durch Verwendung einer Alu-

miniumoxid-Keramikröhre in der Flamme als Kollektor. Mit dieser Anordnung können (mit Probenvolumina von 20 μ l) Nachweisgrenzen von 0,06 ng/ml (0,0012 ng abs.) für Ag, 0,5 ng/ml (0,010 ng) für Cu und 0,8 ng/ml (0,016 ng) für Mn erreicht werden. — Anal. Chim. Acta 136, 407 - 411 (1982). Inst. Spektrochem. u. angew. Spektroskopie, Dortmund (D) W. Czysz

Interfacing an atomic absorption spectrometer with an inexpensive desktop computer. D.C. McDonald and R.S. Neil.

Zur Kontrolle und Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten eines Varian-Techtron AA6-Spektrometers wird das Gerät über eine Interface-Einheit und einen IEEE bus an einen Commodore PET Mikrocomputer (5000 byte/sec) sowie einen elektrosensitiven Drucker Duoprint angeschlossen. Funktionsweise und Leistungsfähigkeit des Systems bei der Steuerung und Auswertung der Atomabsorptions- und -emissions-Messungen im AA6 werden erläutert und diskutiert. — Anal. Chim. Acta 138, 145 - 151 (1982). CSIRO Div. Chem. Physics, Clayton, Vic. (AUS) W. Czysz

Broadening of a range of analyte concentration in atomic absorption spectroscopy by automatic control of graphite furnace temperature. D.A. Katskov and I.G. Burtseva.

Die Selbstregelung der Atomisertemperatur (Blockschema der benutzten Apparatur s. Original) kann den Bereich der zu bestimmenden Konzentrationen der Elemente mittels AAS ohne Störung des linearen Verlaufs der Eichkurven verbreitern. Das angegebene Verfahren erlaubt den Wert des Absorptionssignals automatisch zu regulieren und einen konstanten Absorptionswert innerhalb der ganzen Zeit der Verdampfung der zu bestimmenden Elemente einzuhalten. Die Verwirklichung der vorgeschlagenen Methode ist vor allem durch die konstante, durchschnittliche und von der Verdampfungstemperatur unabhängige Dauer (τ) der Anwesenheit der Atome in der analytischen Zone bedingt, was die Konstruktion der verwendeten Graphitrohrküvette erfüllt, die mit einigen zusätzlichen Öffnungen (Durchmesser 3 mm) in 10 mm Entfernung von der Mitte versehen ist. In einer solchen Rohrküvette werden die zu bestimmenden Elemente gleichmäßig atomisiert und es kommt nicht zur Kondensation ihrer Dämpfe auf kühleren Plätzen der Küvette und zur Verdampfung dieses Kondensats bei Erhöhung der Temperatur. Die Verlässlichkeit dieser Methode wurde bei der Bestimmung von 10^{-11} - 10^{-9} g Cd, 10^{-10} - 10^{-8} g Cr, Fe und Mn sowie 10^{-11} - 10^{-8} g Mg und Zn (in Form von Nitrat-Lösungen) nachgeprüft. — Zh. Anal. Khim. 36, 1895 - 1902 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Inst. Angew. Chem., Leningrad (SU) F. Jancik

Alteration of metal release mechanisms in graphite furnace atomizers by chemisorbed oxygen. S.G. Salmon and J.A. Holcombe.

The appearance temperatures of several metals in graphite furnace atomic absorption spectrometry are affected by the presence of O_2 in the sheath gas. Chemisorption of O_2 on the active sites of the graphite surface is responsible for the shift in appearance temperature due to a change in the rate of reduction of the analyte when a stable surface oxide is formed on the graphite. Metal vaporization is preceded either by metal oxide reduction at two major types of graphite active sites or by thermal dissociation of the metal oxide. Blockage of the active sites by chemisorbed O_2 affects the rate of the reduction reaction which determines the appearance temperature of the metal. The appearance temperature may be raised to a point where either the thermal dissociation of the metal oxide becomes favorable or the active reducing sites are made available due to desorption of oxygen as CO or CO_2 from the surface. The metals that exhibit a shift in appearance temperature vaporize within the temperature range of optimum O_2 chemisorption at approximately 850 K and total desorption at approximately 1200 K. The effect of chemisorbed O_2 on the appearance temperatures of Cd, Zn, Pb, Ag, In, Ga and Cu is presented. — Anal. Chem. 54, 630 - 634 (1982). Dept. Chem., Univ. Texas, Austin, TX (USA)

Studies on the mechanism of sample atomization in electrothermal atomic absorption spectrometry by analysis of absolute process rates. Oxygen-containing compounds. B.V. Lvov and G.N. Ryabchuk.

Die vorliegende Untersuchung ist eine Fortsetzung der Applikation der makrokinetischen Theorie des Atomisierungsprozesses in elektrothermi-

scher AAS (cf. B.V. Lvov und Mitarb.: Zh. Anal. Khim. 36, 1877 (1981)) und beschäftigt sich mit der Analyse der absoluten Geschwindigkeiten des Prozesses. Zu diesem Zweck wurden die experimentellen und berechneten Werte der Aktivierungsenergien E_a und Frequenzfaktoren x_0 (x -Wert bei $1/T = 0$) nach den vorausgesetzten Atomisierungsschemata (s. Original) verglichen. Die Schlußfolgerungen der vorliegenden Theorie wurden experimentell am Beispiel der Atomisierung von 15 Metalloxiden nachgeprüft; es wurde nachgewiesen, daß dabei das Verhältnis ihrer Schmelzpunkte und Atomisierungstemperatur der limitierende Faktor ihrer Atomisierung ist. Von diesem Standpunkt aus können die Oxide in drei Gruppen geteilt werden: Die erste bilden die Oxide, bei denen das Metall verdampft wird (Co, Cu, Fe, Ni, Pb und Sn), die zweite diejenigen, die thermisch dissoziiert werden (Ca, Mg, Cd, Mn, Zn, Al und Cr) und die dritte die Oxide, bei welchen während des Atomisierungsprozesses Carbide gebildet werden, die danach ebenfalls thermisch dissoziieren (Mo und V). — Zh. Anal. Khim. 36, 2085 - 2096 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Polytechn. Inst., Leningrad (SU) F. Jancik

Magnesium nitrate as a matrix modifier in the stabilized temperature platform furnace. W. Slavin, G.R. Carnrick and D.C. Manning.

Magnesium, as $Mg(NO_3)_2$, has been added to solutions to be analyzed for Mn and Al to permit charring at higher temperature. The atomization is delayed to a higher temperature which, with the platform technique, permits the tube to reach a stable temperature before atomization of Mn. We believe that Mn, Al and Mg are reduced to the oxide in the solid phase, prior to vaporization of the oxide. The function of the Mg addition is to imbed the analyte in a matrix of Mg oxide, delaying vaporization of the analyte until the Mg oxide is vaporized. With these conditions, interference effects on Mn and Al are greatly reduced. Preliminary data indicate that this matrix modifier is advantageous also for Cr, Ni and Co. — Anal. Chem. 54, 621 - 624 (1982). Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT (USA)

Studies of analytical possibilities of a graphite-cup-flame atomizer in atomic absorption spectroscopy. A.N. Rcheulishvili.

Für die Analyse von Erdölprodukten und biologischen Objekten mittels der ASS-Methode bewährte sich ein Graphitschiffchen in der Kombination mit der Acetylen/Luft-Flamme. Das Schiffchen wird aus einer spektralen Graphitelektrode (Länge 115 mm, Durchmesser 6 mm) hergestellt und mit einem Längskanal (100 x 2 x 3 mm) versehen (schemat. Abb. des ganzen Adapters mit dem Graphitschiffchen und seine ausführliche Beschreibung s. Original). Der Adapter wurde mit dem zweistrahligen Atomabsorptionsspektrometer Beckman 495 verbunden. Schon beim Einsetzen des reinen Schiffchens in die Acetylen/Luft-Flamme entsteht ein falsches Absorptionssignal, das sich durch die Störung der Basislinie bemerkbar macht und einen systematischen Fehler bei der Bestimmung der Metallkonzentration verursacht. Diese unerwünschte Erscheinung kann durch die Wahl eines geeigneten Verhältnisses der Flammenzusammensetzung (P_A/P_L : P_A = Acetylenmenge, P_L = Luftmenge) sowie durch die Höhe der durchleuteten Zone (h) beseitigt werden. Unter Verwendung des Adapters und beim Nullstörnsignal erreicht man eine hohe AAS-Empfindlichkeit unter folgenden Bedingungen (h in cm und P_A/P_L): 2,4 - 0,166; 2,6 - 0,180; 2,8 - 0,180; 3,0 - 0,193; 3,4 - 0,203; 3,8 - 0,210. Diese Bedingungen wurden bei der Cu-Bestimmung anhand der Spektrallinie Cu 248,0 nm mit Hilfe der zugehörigen Hohlkathode experimentell bestätigt. — Zh. Anal. Khim. 36, 2106 - 2110 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Inst. Physik, Akad. Wiss., Tbilisi (SU) F. Jancik

The role of reference solution in recording absorption spectra.

L.P. Kazanskii and E.N. Dorokhova.

Die Änderung des monochromatischen Lichts während der Aufnahme von Absorptionsspektren in nahem UV kann zur Verschiebung der Absorptionsmaxima und dadurch auch zu falschen Analyseergebnissen führen. Bei einem heftigen Absorbanzabfall der analysierten sowie der Vergleichslösung bei gleichzeitiger Erhöhung der Detektorempfindlichkeit können falsche Maxima entstehen, die den chemischen Änderungen in der zu analysierenden Lösung nicht entsprechen. Am Beispiel der Absorbanzmessung einer Vanadiumwolframat- bzw. Molybdatphosphorsäure-Lösung zeigt man ein Verfahren, das die angeführten Schwierigkeiten beseitigen kann. Im ersten Fall muß die Absorbanz der erwähnten Hetero-

polysäure mit Berücksichtigung der Absorbanz von V(V), das eine der Reaktionskomponenten darstellt und allein einen hohen Absorbanzwert aufweist, korrigiert werden; im zweiten Fall muß man eine Korrektur auf das benutzte organische Lösungsmittel (Ethanol, Aceton) einführen. Die Messung der Absorbanz der zu analysierenden Lösung muß gegen die Vergleichslösung und gegen Wasser durchgeführt werden, wobei man ebenfalls die Absorbanz der Vergleichslösung gegen Wasser mißt. Man benutzt daher zur Auswertung der Absorbanz der zu analysierenden Lösung zwei Küvettenpaare, die im Spektrophotometer so angebracht werden, daß der Lichtstrom gleichzeitig durch das erste (Vergleichslösung-Wasser) und das zweite (Probelösung-Wasser) Küvettenpaar hindurchgeht. Aus den angeführten Gründen ergibt sich die Notwendigkeit, die Zusammensetzung der Vergleichslösung immer in den zugehörigen Veröffentlichungen genau anzugeben. — Zh. Anal. Khim. 36, 2067 - 2070 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Inst. Phys. Chem., Akad. Wiss., Moskau (SU) F. Jancik

On a variant of the first derivative technique in spectrophotometry.

Yu.K. Kvaratskheli, V.A. Pchelkin, Yu.V. Demin and G.R. Kukushkin.

Die Selektivität der spektralphotometrischen Bestimmung von Elementen, deren Komplexe mit organischen Reagentien ähnliche Eigenschaften aufweisen, kann durch die erste Differentialquotient-Abtastung in einem gewählten Wellenlängenintervall ($dA/d\lambda$) erhöht werden, wozu ein automatisches sowjetisches Spektrometer (Blockschema und ausführliche Beschreibung s. Original) verwendet wurde, das in einem engen spektralen Intervall nach dem Sinusoidgesetz arbeitet. Die vorgeschlagene Methode wird am Beispiel der spektralphotometrischen Bestimmung von U(VI) mit Arsenazo III neben einer 20fachen Menge von Th, Zr und Fe(III) demonstriert. Die Messung wird mit Hilfe eines Interferenz-Lichtfilters mit Durchlässigkeitsmaximum bei 675 - 665 nm in einer 2 cm-Küvette durchgeführt. Unter diesen Bedingungen kann man 1 - 10 mg U(VI)/l bestimmen; zur Auswertung benutzt man die Eichkurve; Analysendauer 6 min. — Zh. Anal. Khim. 36, 2054 - 2058 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.) F. Jancik

Spectrometer for simultaneous measurement of absorption and circular dichroism spectra. W.R. Mason.

An integrated computer controlled spectrometer which permits the simultaneous measurement of absorption and circular dichroism spectra in the range 190 - 700 nm is described. The absorbance is determined from the log ratio of the intensity of the deviated extraordinary beam emergent from a MgF_2 Rochon polarizer and the undeviated ordinary beam which is passed through the sample. The circular dichroism is obtained by quarter-wave modulation of the plane polarized undeviated beam from the Rochon polarizer using a photoelastic modulator operating at 50 kHz. Circular dichroism in the sample produces an ac signal at 50 kHz which is detected and amplified by a lock-in amplifier. Data acquisition, storage, manipulation, and digital plotting are accomplished by software. — Anal. Chem. 54, 646 - 648 (1982). Dept. Chem., North. Illinois Univ., DeKalb, IL (USA)

Determination of organic substances as impurities in natural and waste water by infrared spectroscopy and complicated spectrum computations.

I.I. Antipova-Karataeva, M.V. Akhmanova, N.S. Safronova, M.Ya. Belousova and N.N. Kazanova.

Am Beispiel des in organischem Lösungsmittel (z.B. CCl_4) mittels der IR-Spektren analysierten Gemisches von Acryl- und Benzoesäure zeigte man die Effektivität der mathematischen Alentsev-Fok-Methode (Zh. Anal. Khim. 34, 610 (1979)). Diese Methode erlaubt mit Hilfe geeigneter Programmierung auf einem Rechner qualitativ und quantitativ komplizierte IR-Spektren mit einer größeren Bandenzahl verschiedener Form und mit verschiedenem Überlappingsgrad zu bewerten; dabei werden komplizierte Spektren der Gemische von organischen Säuren zu einfacheren Spektren einzelner Komponenten aufgelöst. Im Fall von sehr stark sich überlappenden Spektren erlaubt die Methode den Komplikationsgrad der Gemische zu bestimmen und dadurch auch definierte Informationen über die Eigenschaften der Spektren einzelner Stoffe zu erhalten. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von Gemischen organischer Säuren in Ab- und Mineralwässern. — Zh. Anal. Khim. 36, 1801 - 1807 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Vernadskii Inst. Geochem. Anal. Chem., Akad. Wiss., Moskau (SU) F. Jancik

Fluorescence spectroscopy. The refractive index correction factor.

R.F. Chen.

In der Literatur zur Fluoreszenz-Spektroskopie begegnet man einem Korrekturfaktor n^2 in der Form $F_k = n^2 \cdot F$, wobei F und F_k die beobachtete und die korrigierte Fluoreszenzintensität und n = Brechungsindex des Lösungsmittels bedeuten. Anders ausgedrückt: Die beobachtete (gemessene) Fluoreszenzintensität ist umgekehrt proportional dem Quadrat des Brechungsindex des Lösungsmittels. Um diese Formel experimentell zu prüfen, wurden Messungen mit verschiedenen Anordnungen des Meßspaltes und verschiedener Geometrie der Meßküvette durchgeführt. Dazu wurden Lösungsmittel mit Brechungsindices von 1,33 bis 1,63 verwendet. Die Messungen bestätigen die oben genannte Korrekturformel nicht, so daß die Anwendung des Korrekturfaktors n^2 bei den Geometrien der üblichen Spektralfluorimeter zu fehlerhaften Ergebnissen führt. — Anal. Lett. 14A, 1591 - 1601 (1981). Lab. Techn. Developm., Nat. Heart, Lung and Blood Inst., Bethesda, MD (USA) W. Cysz

On the mechanism of influence of surfactants on fluorometric reactions.

A.T. Pilipenko, A.I. Volkova and G.N. Pshinko.

Durch die Einführung von kationischen bzw. anionischen oberflächenaktiven Stoffen (OFAS) in das Reaktionssystem kann die Quantenausbeute der Fluoreszenz der Komplexe von Metallen der III. Gruppe mit einigen basischen oder sauren organischen Fluoreszenzreagentien erhöht werden. Die Änderungen in den Absorptions- oder Fluoreszenzspektren dieser Reagentien und ihrer Komplexe mit Metallen werden durch die Bildung von Ionenassoziaten in mikzellären OFAS-Lösungen unter Einwirkung von stabilisierenden und solubilisierenden OFAS-Mizellen verursacht. Der Einfluß von OFAS auf die Fluoreszenzreaktion wird am Beispiel der Fluoreszenzkomplexe von Al, Ga und In mit Lumogalloin IREA bzw. mit saurem Chromblauschwarz (SCBS) unter Zusatz von Ethonium, Cetyltrimethylammonium, Triton X-100 (TX) und Natriumdodecylsulfat bzw. in 50% Ethanol demonstriert. Im Fall des Al(III)-Komplexes mit SCBS mit Zusatz von TX erreicht man eine Nachweisgrenze von 0,0004 µg Al/ml. Optimale Bedingungen der Komplexbildung: $c_{Al} = 4 \cdot 10^{-6}$ M; $c_{SCBS} = 2 \cdot 10^{-5}$ M; $c_{TX} = 4 \cdot 10^{-3}$ M; pH 5,5 (2,5 ml 10%ige CH_3COONH_4 -Lösung/25 ml); $\lambda = 580$ nm. — Zh. Anal. Khim. 36, 2097 - 2105 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Inst. Kolloidchem. u. Chem. Wasser, Akad. Wiss., Kiev (SU) F. Jancik

Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fulvic acid. D.K. Ryan and J.H. Weber.

We describe a fluorescence titration technique which can be used to determine complexing capacities (C_L) and 1:1 conditional stability constants (K) of fluorescing ligands with paramagnetic metal ions at the micromolar level. An equation, which we derive, allows calculation of the amount of ligand bound for fluorescence quenching curves. Further analysis of the data and fitting to a theoretical equation by a nonlinear regression computer program results in the best fit K and C_L . Fluorescence results for soil fulvic acid (SFA) with Cu(II) at pH 5, 6, and 7 compare well with results for the same material using different techniques. Titrations of the model compound L-tyrosine prove the validity of the technique. The average C_L value is within 7.5% of the experimental concentration and the average K value is within 1.5% of the theoretical value under the conditions used. The combined fluorescence and scattering measurements result in a powerful method that can distinguish between solution phase complexation and processes that may be occurring at the solid-solution interface. — Anal. Chem. 54, 986 - 990 (1982). Chem. Dept., Univ. Durham, NH (USA)

Sensitized room temperature phosphorescence in liquid solutions with 1,4-dibromonaphthalene and biacetyl as acceptors. J.J. Donkerbroek, C. Gooijer, N.H. Velthorst and R.W. Frei.

The potential in analytical chemistry of sensitized phosphorescence in liquid solutions at room temperature (RTPL) is examined. After excitation (before radiationless decay is effective) the analyte molecule transfers its triplet-state energy to an acceptor molecule which subsequently emits phosphorescence. 1,4-Dibromonaphthalene and biacetyl are investigated as acceptors in solvents frequently used in liquid chromatography. Three points are considered: (I) the excitation wavelength ranges for the analytes, limited by the acceptors, (II) the minimum triplet-state energies of the

analyte, necessary to make the energy transfer process diffusion controlled, and (III) the phosphorescence efficiencies of the acceptors at room temperature in various solvents. More favorable excitation properties make biacetyl more widely applicable than 1,4-dibromonaphthalene. Limits of detection obtained for a number of substituted benzophenones and biphenyls in acetonitrile/water (1:1) are on the order of 10^{-8} M. — Anal. Chem. 54, 891 - 895 (1982). Dept. Gen. Anal. Chem., Free Univ., Amsterdam (NL)

Chemical X-ray-fluorescence analysis. (Review). F.I. Lobanov.

Die Methoden der chemischen Röntgenfluoreszenzanalyse (ChRFA), einer Kombination der Methoden der chemischen Zersetzung, Homogenisierung, Einkonzentrierung und nachfolgender Röntgen-Fluoreszenzbestimmung, wurden besprochen. Die ChRFA ermöglicht die Matrixeffekte zu beheben und die Nachweisgrenzen der Bestimmungen herabzusetzen. Die metrologischen Charakteristiken der ChRFA wurden behandelt und Beispiele der Anwendungsgebiete dieser Methode wurden angeführt. 117 Literaturangaben. — Zavodsk. Lab. 47, 1 - 11 (1981) (Russisch) E. Svatek

Semimicro assay of crystalline phases by X-ray powder diffractometry.

L.K. Frevel and W.C. Roth.

Semimicro gravimetric techniques are described for preparing a thin uniform powder layer from 2 to 10 mg of powdered sample. Equations are given for quantitative X-ray powder diffractometry pertaining to a thin powder layer. Both the internal standard method utilizing α -Al₂O₃ and the direct method utilizing a precisely weighed sample of the crystalline phase to be assayed are fully described. Assays of identified crystalline phases can be performed in the presence of unidentified phases. The methods have been applied to the assay of α -quartz in respirable dusts. Accuracy of assay varies from 3% to 50% depending on the applicability of the analyte standard chosen for obtaining calibration constants. — Anal. Chem. 54, 677 - 682 (1982). Dow Corning Corp., Midland, MI (USA)

Structure-sensitive search-match procedure for powder diffraction.

L.K. Frevel.

Current procedures for identifying a crystalline phase involve searching for its standard powder pattern in the comprehensive data base available from the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. To test the efficacy of identifying an isomorphous prototype, a core file of 907 powder patterns has been compiled, the SEARCH FILE being restricted to the common crystalline phases encountered in industry, the ubiquitous crystalline minerals, the simpler intermetallic phases, and prototypes of the more common crystal structures. A detailed search-match procedure is described and illustrated. — Anal. Chem. 54, 691 - 697 (1982). Dept. Chem., Johns Hopkins Univ., Baltimore, MD (USA)

Europium luminescence lifetimes and spectra for evaluation of 11 europium complexes as aqueous shift reagents for nuclear magnetic resonance spectrometry. Ch.C. Bryden and Ch.N. Reilly.

Water coordination numbers and crystal field splittings have been deduced from Eu(III) luminescence measurements and have been shown to govern contact shifts, dipolar shifts, and the symmetry of europium complexes. Small contact shifts, large dipolar shifts, and axial symmetry are all desirable properties of shift reagents in most applications. On the basis of these criteria, the Eu(III) complex of the eight-coordinate macrocycle, 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-N,N',N'',N'''-tetraacetate, is the best aqueous shift reagent. — Anal. Chem. 54, 610 - 615 (1982). Kenan Labs. Chem., Univ. North Carolina, Chapel Hill, NC (USA)

Tetrakis(trimethylsilyl)methane — a new convenient reference sample for measurement of chemical shifts in NMR spectroscopy of ¹H, ¹³C and ²⁹Si. N.N. Zemlyanskii and O.K. Sokolikova.

Anstatt des Tetramethylsilans (TMS), das als Standard in der NMR-Spektroskopie verwendet wird, wird Tetrakis(trimethylsilyl)methan (TTMS) empfohlen, das im Vergleich mit TMS mehrere Vorteile besitzt. U.a. ist es temperaturbeständiger, da sein Siedepunkt 360°C entspricht und seine Zersetzung bis über 400°C verläuft; es kann auch einfach synthetisiert werden. Dabei erfüllt es alle Forderungen, die an einen Standard für NMR-Spektrometrie gestellt werden. Es löst sich gut in Benzol, Cyclo-

hexan, Tetrahydrofuran, Chloroform, Hexafluorbenzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und 1,2-Dichlorbenzol, wobei seine chemischen Verschiebungen von dem verwendeten organischen Lösungsmittel nur wenig abhängig sind. $\delta^1\text{H}$ liegt in den genannten Lösungsmitteln im Bereich 0,207 - 0,264, $\delta^{13}\text{C}$ im Bereich 5,39 - 6,29 und $\delta^{29}\text{Si}$ im Bereich 2,69 - 3,12 (m.d.). Sein Temperaturkoeffizient, berechnet für den Bereich, in dem $\delta^1\text{H}$ gegenüber der Resonanzfrequenz ^{129}Xe gemessen wird, entspricht $3,8 \cdot 10^{-4}$ m.d. pro Grad (bei TMS $4,2 \cdot 10^{-4}$ m.d. pro Grad). — Zh. Anal. Khim. 36, 1990 - 1993 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Lomonosov Univ., Moskau (SU) F. Jancik

High-resolution carbon-13 solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. G.R. Hays.

Es wird der Stand der hochauflösenden C-13-NMR-Spektroskopie für feste Proben hinsichtlich der Einsetzbarkeit für die quantitative Analyse organischer Substanzen dargestellt. Dabei werden zunächst die experimentellen Veränderungen besprochen, die gegenüber den Arbeiten mit Lösungen nötig sind, anschließend werden eine Reihe von Anwendungsfällen aus den Bereichen organische kristalline Substanzen, auf Oberflächen durch Chemisorption gebundene Substanzen, und Polymere besprochen. Bei der quantitativen Bestimmung ist die Berücksichtigung verschiedener Relaxationsvorgänge nötig. Die C-13-Feststoff-NMR-Spektroskopie befindet sich heute annähernd auf dem Stand der C-13-Flüssig-NMR-Spektroskopie vor 10 Jahren. — Analyst 107, 241 - 252 (1982). Shell Research B.V., Amsterdam (NL) B. Seifert

Anion exchange behaviour of several elements in the system: AG 3-X4A[Br⁻]-HBr aq. Comparison with analogous systems involving other weakly and strongly basic anion exchange resins. L. Wodkiewicz and R. Dybczyński.

An dem schwach basischen Ionenaustauscher AG 3-X4A (Bromidform), der tertiäre NH_2 -Gruppen auf Styroldivinylbenzol trägt, wird in 0,01 - 12 N HBr-Lösung das Austauschverhalten von Kationen bestimmt. Die Gleichgewichtseinstellung wurde mit 0,2 g Austauscher und 10 ml der Lösung vorgenommen. Austauschreaktionen wurden an Säulen von 2 mm Durchmesser ausgeführt. Die Versuche zeigen, daß Alkali- und Erdalkali-Verbindungen nicht aufgenommen werden. Wenig, aber mit der HBr-Konzentration steigend, werden Seltene Erden, Cu, Cr(III), Fe(III), Mn(II) und V(IV) adsorbiert. Es kann auch ein Maximum (Zn, Cd, Co, Pb, Ga, In, Sb(V)) oder ein Minimum (U(VI), Zr, Hf, As(III), Sn(IV), Nb(B), W(VI), Mo(VI), Re(VII)) in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration auftreten. Stark adsorbiert werden Tl(III), Au(III), Hg, Pt(IV), Ir(IV) und Ir(III). Auf Grund der Verteilungskoeffizienten konnten die Mischungen Cu-Ag-Au, Zn-Cd-Hg und Ga-In-Tl getrennt werden. Ein Vergleich mit anderen Austauschern zeigt, daß diese Metalle meist etwas besser von Amberlite IRA 68, aber schlechter von dem stärker basischen Dowex 1 adsorbiert werden. — Chem. Anal. (Warsaw) 26, 419 - 429 (1981). Dept. Anal. Chem., Inst. Nucl. Res., Warschau (PL) G. Denk

Transition metal ion exchange in mixed ammonium-sodium X and Y zeolites. P. Fletcher and R.P. Townsend.

Ion-exchange characteristics of hydrated Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) and Zn(II) ions in synthetic faujasites (X and Y) were examined at 25°C and at a total solution normality of 0.1 g equiv. dm^{-3} . The original zeolites were samples of X and Y containing both ammonium and sodium ions. Evidence was found confirming earlier observations of significant irreversible binding of transition metals into the zeolites. Sodium ions which could not be removed by repeated exchange of the zeolite with ammonium chloride solution were removed with relative ease by the transition metals, especially copper. — J. Chromatogr. 238, 59 - 68 (1982). Dept. Chem., City Univ., London (GB)

Structural changes of ion exchangers in the process of ion exchange and their manifestation while studying ion exchange equilibria.

Yu.I. Tarasevich.

Through an example of natural and synthetic zeolites, laminated silicates, alkali-borate glass, zirconyl-phosphate and other ionites it is shown that in the process of ion exchange the structure of an ion exchanger may considerably change. The first- and second-kind phase transitions are considered in the ion exchanger matrix when some cations are replaced by

others. It is shown how both changes of ionites manifest themselves in the isotherm of ion exchange dependence of the improved selective factor on the exchange degree. A recently found phenomenon of segregation (isolation) of exchange cations in separate packets within the structure of laminated silicates is discussed. It is supposed that in the exchange of diverse exchange cations on zeolites there also occurs their segregation in separate crystallographic sites. The segregation phenomenon may be explained if ion exchange is considered as a cooperative phenomenon in terms of molecular-statistical thermodynamics of phase transitions in solids. Data presented in the paper are of interest for a purposeful choice of ion exchangers and conditions for water treatment, separation of ion mixtures, etc. — Khim. Tekhnol. Vody 4, 19 - 28 (1982)

Cation exchange in tartaric acid-nitric acid and in tartaric acid-ammonium tartrate solution. F.W.E. Strelow and T.N. van der Walt.

Cation exchange distribution coefficients are presented for 46 elements in tartaric acid-nitric acid and in tartaric acid-ammonium tartrate mixtures with AG 50W-X8, a sulfonated polystyrene resin. The ion exchange behavior of the elements in tartrate-containing media is discussed. A selectivity series of elements in tartrate media according to their tendency to tartrate complex formation is presented together with three multielement elution curves demonstrating the separation of the element combinations Sn(IV)-In-Zn-Cd, Mo(VI)-U(VI)-Ni(II)-Mn(II), and Ti(IV)-Sc-Al-Ca. — Anal. Chem. 54, 457 - 462 (1982). Nat. Chem. Res. Lab., Pretoria (ZA)

Separation of inorganic and organic anions on reversed-phase liquid chromatography columns. N.E. Skelly.

A novel method for the separation of inorganic and organic anions on reversed-phase liquid chromatographic (LC) columns is presented. The use of an eluent containing the octylamine salt of a mineral acid permits the separation of inorganic anions such as bromide, iodide, nitrite, nitrate, iodate, cyanate, etc. The anions of weak organic acids (acetate, glycolate, oxalate, propionate, formate, monochloroacetate, dichloroacetate, trichloroacetate, acrylate) are also separated. These separations have been applied to the determination of nitrate and nitrite in sulfuric acid, bromide and iodide in brine, glycolate, oxalate, nitrite, and nitrate in nitration wastewater, formic acid in 2,4-D wastewater, and nitrite and nitrate in silage. Separations are made on conventional LC apparatus and monitored by an ultraviolet detector at 205 nm. The mechanism for separation is attributed to ion exchange rather than ion pair partitioning. — Anal. Chem. 54, 712 - 715 (1982). Anal. Labs., Dow Chem. Comp., Midland, MI (USA)

On the statistical independence of various column contributions to band broadening. 2. The non-equilibrium contribution predicted by a slow statistically independent relaxation of concentrations. O. Nilsson.

In einer theoretischen Betrachtung der Vorgänge bei der Gas-Chromatographie bzw. bei der Flüssig-Chromatographie wird das „Stufen-Modell“ von Said und das „Relaxationszeit-Modell“ von Giddings verwendet. Es wird gezeigt, daß die „Stufen“-Länge der wahren theoretischen Bodenhöhe entspricht. Diese ist wiederum eng verknüpft mit dem klassischen Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens (HETP). — J. High Resolut. Chromatog. 5, 143 - 149 (1982). Dept. Techn. Anal. Chem., Chem. Center, Lund (S) B.R. Glutz

Redefinition of basic chromatography terms. R. Delley.

The most important chromatography terms we are concerned with frequently are efficiency and selectivity. Through appropriate redefinitions the relation between these terms and the resolution becomes more obvious. To evaluate a particular separation the measurement of the behaviour of an unretained compound is not required; with common measurements on the actual chromatogram it is easily possible to calculate simple ratios, the efficiency and the selectivity, so that different systems can be compared. — Chromatographia 15, 167 - 171 (1982)

Influence of water content of the mobile phase on chromatographic performance in adsorption chromatography. L. Szepeszy, C. Combellas, M. Caude and R. Rosset.

Silicagel (LiChrosorb Si 60 und Si 100) und Aluminiumoxide (Alox T, Woelm, A5Y Spherisorb) mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen

werden mit Dichlorethan und Chloroform als mobiler Phase untersucht. In einem Konzentrationsbereich von 0 - 600 ppm wird der mobilen Phase Wasser zugesetzt. Der Wassergehalt wird nach der Karl Fischer Methode bestimmt. Die Kapazitätsverhältnisse, die Selektivität, die Anzahl theoretischer Böden und die Auflösung werden bestimmt und als Funktion des Wassergehaltes der mobilen Phase aufgetragen. Die Ergebnisse werden diskutiert. Die Änderungen der chromatographischen Charakteristika mit zunehmendem Wassergehalt der mobilen Phase können qualitativ durch die Wasseradsorptionsisotherme auf den verschiedenen Adsorbentien erklärt werden. — *J. Chromatogr.* 237, 65 - 78 (1982). Lab. Chim. Anal., Ecole Supérieure Phys. Chim. Ind., Paris (F) R.H.S.

Supercritical fluid chromatography with small particle diameter packed columns. D.R. Gere, R. Board and D. McManigill.

Supercritical fluid chromatography is carried out with 10, 5, and 3 μ m particle diameter packed columns. Reduced plate heights between 2.0 and 3.0 are achieved in the region of the van Deemter minimum. Using polycyclic aromatic hydrocarbons as probe molecules, the relationship of density of supercritical carbon dioxide to log capacity factor was studied between 32 and 100°C. It is observed that the efficiency of the columns continually improves as the particle diameter becomes smaller. With a UV detector, minimum detectable quantities are in the range of 1 ng mass injected. Resolution per unit time is 5 - 10 times better than HPLC with the same columns due to more favorable diffusivity in supercritical fluids. Usable regions of temperature, pressure, density, and flow rate are defined. — *Anal. Chem.* 54, 736 - 740 (1982). Hewlett-Packard, Avondale, PA (USA)

Use of conventional instrumentation with microbore columns in high-performance liquid chromatography. W.Th. Kok, U.A.Th. Brinkman, R.W. Frei, H.B. Hanekamp, F. Nooitgedacht and H. Poppe.

Eine Methode zur Bestimmung der säulenexternen Bandenverbreiterung in der Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (HPLC) (Säulendurchmesser ca. 1 mm) wird entwickelt. Die Bandenverbreiterung außerhalb der Säule einiger kommerziell verfügbarer UV-Detektoren werden mit derjenigen eines selbstgebauten elektrochemischen Detektors verglichen. Ein Spurenanreicherungsverfahren (Verwendung einer zu- und abschaltbaren Probeninjektionsschleife) für die Mikro-HPLC mit elektrochemischer Detektion wird vorgeführt und auf die Bestimmung einer Serie von aromatischen Mikroverbindungen (aus Flußwässern) angewandt. Der Effekt der Miniaturisierung auf die Nachweisgrenzen wird diskutiert. — *J. Chromatogr.* 237, 357 - 369 (1982). Dept. Anal. Chem., Free Univ., Amsterdam (NL) B. Podkowik

The deferred standard method. A technique for quantitative analysis in laboratory and process HPLC. C.L. Guillemin, J.C. Gressin and M.C. Caude.

Among the methods of quantitation commonly used in chromatography, the internal standard may be considered as the most useful and accurate; however, use of internal standards in liquid chromatography with UV and fluorometric detectors runs into considerable difficulties because the response factors may differ from each other by several orders of magnitude. Under these conditions, the search for an IS with a response factor similar to that of the analyte and adequately resolved from other peaks may prove very tedious. The deferred standard concept, already used in process and laboratory gas chromatography, is proposed as a solution; its definition, details of instrumentation, operation, and results are described in this paper. The material presented demonstrates its ability to solve this specific problem. In addition, use of the deferred standard approach is seen to save time and money. — *J. High Resolut. Chromatog.* 5, 128 - 133 (1982)

Packing high performance liquid chromatography columns using organic acids as slurry solvents. J.C. Liao and J.L. Ponzio.

Agglomeration of particles in an HPLC packing slurry produces a catastrophic effect on column efficiency. The agglomerative phenomenon is believed to be caused by coulombic attraction forces between particles. Organic acids minimized the particle agglomeration by decreasing such attraction forces through protonation of gel surface negative sites. Column efficiency increased linearly with acid volume until a maximum

value was reached. Two types of stable slurries were developed using specific organic acids as the slurry solvent. A combination of n-heptanoic acid and dichloroacetic acid was used to slurry reversed-phase materials. Dichloroacetic acid was used to slurry normal-phase materials. These two systems resulted in both stable slurries and reproducible, efficient, easily packed HPLC columns when used with a variety of commercial packing materials. — *J. Chromatog. Sci.* 20, 14 - 18 (1982). Miles Lab. Inc., Ames Anal. Serv., Elkhart, IN (USA)

Dimethylformamide as a mobile phase component in reversed-phase liquid column chromatography on octadecylsilica. M. Ryba.

N,N-Dimethylformamide selectively accelerates the elution of weakly basic compounds and reduces their tailing in reversed-phase liquid chromatography with aqueous organic mobile phases. This effect is demonstrated with two types of octadecylsilica packings for representative solutes, covering aromatic amines and N-heterocyclic compounds such as pyridine, pyrimidine and purine derivatives. — *Chromatographia* 15, 227 - 230 (1982). Inst. Org. Chem. Biochem., Acad. Sci., Praha (CS)

Particle volumes in the water-acetonitrile-tetrahydrofuran system.

N.L. Ha and E. S. Kováts.

Bei der Bereitung flüssiger Gemische werden die einzelnen Komponenten häufig eingewogen. Man kann die dadurch bekannten Massenverhältnisse leicht in Molverhältnisse umrechnen, jedoch ist die Berechnung der Volumenverhältnisse umständlich, denn außer der Dichte der Komponenten ist auch die Temperatur zu berücksichtigen. Für die Praxis sind daher graphische Darstellungen geeigneter. Für die Mischungen Wasser-Acetonitril, Wasser-Tetrahydrofuran und Acetonitril-Tetrahydrofuran werden Diagramme für die Temperaturen 20, 30, 40 und 50°C aufgestellt. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit den Berechnungen auf 0,1% überein. Schwieriger sind Dreistoffsysteme zu erfassen, immerhin lassen sie sich mit einem Fehler von 1% darstellen. — *Chromatographia* 15, 61 - 64 (1982). Lab. Chim. Techn., École Polytechn. Fédérale, Lausanne (CH) G. Denk

Sample memory effects on reversed phase columns. R. Smith.

In der HPLC treten starke Peakverbreiterungen und sogar -aufspaltungen auf, wenn sich Eluens und das Lösungsmittel für die Analysenproben in ihrer Polarität stark unterscheiden. Bei der Chromatographie einer Lösung von Alkylbenzolen in Hexan und Acetonitril/Wasser (2:8) als Eluens trat bei nachfolgenden Injektionen ein totaler Verlust der Auflösung ein. Die Säule konnte erst nach 2 h mit dem Eluens regeneriert werden. Es wird angenommen, daß das Hexan als Pfropfen mit $k' = 100$ durch die Säule wandert und bei allen nachfolgenden Injektionen einen Verlust der Auflösung verursacht. — *J. High Resolut. Chromatogr.* 4, 654 - 655 (1981). Dept. Chem., Univ. Technol., Loughborough (GB) M. Meyer zur Heyde

Donor-acceptor complex chromatography (DACC). I. Introduction and nomenclatur. W. Holstein and H. Hemetsberger.

Liquid chromatographic separations by the formation of donor-acceptor complexes (DAC) are reviewed. The article treats these examples, where donor or acceptor compounds are coated on, or chemically bonded to a matrix. The effect of chemical structure of donors and acceptors, the effect of temperature and solvent composition of the mobile phase on retention is discussed. — *Chromatographia* 15, 186 - 190 (1982). Inst. Erdölforsch., Hannover (D)

Donor-acceptor complex chromatography. Reversed-phase chromatography on chemically-bonded acceptor-ligands. H. Hemetsberger and H. Ricken.

The properties of chemically bonded O-propyl-2,4,5,7-tetranitrofluorenoxime (TNF) have been studied under reversed-phase conditions. It is probable that donor-acceptor complex (DAC) formation occurs even in polar media. Comparison with the C18-phase revealed that solvophobic interactions can parallel or counteract the interactions resulting from DAC formation. Heats of adsorption were determined for some solutes by van't Hoff plots for C18- and TNF-phases. The values obtained allow a qualitative picture of the processes involved to be drawn. — *Chromatographia* 15, 236 - 240 (1982). Abt. Chem., Ruhr-Univ., Bochum (D)

Anion-exchange behaviour of a number of metal ions on DEAE-cellulose in hydrobromic and hydroiodic acid media. R. Kuroda, T. Ishida, T. Seki, et al.

The adsorption behaviour of 48 metal ions on DEAE-cellulose layers has been investigated in aqueous hydrobromic and hydroiodic acid media. R_F values are given as a function of the hydrobromic and hydroiodic acid concentration over the ranges 0.01 - 6 mol/l and 0.01 - 3 mol/l, respectively, and are compared with those obtained with Avicel SF. R_F spectra are comparatively simple in both media, reflecting the strong affinity of the bromide and iodide ions to the DEAE-cellulose phase. Pd, Pt, Re, Au and Hg are distributed chromatographically in either system, while most other metal ions exhibit rather extreme R_F values of near unity or zero. Therefore, the selectivity of the system is particularly high for Pd, Pt, Re, Au and Hg, providing the possibility of their excellent selective separations. — *Chromatographia* 15, 223 - 226 (1982). Lab. Anal. Chem., Fac. Engin., Univ. Chiba (J)

Interaction indexes for prediction of retention in reversed-phase liquid chromatography. P. Jandera, H. Colin and G. Guiochon.

A simple model for reversed-phase liquid chromatography is described. It is based on the predominant role of the mobile phase in the retention mechanism. The retention of a solute can be characterized by a single parameter: its interaction index. The derivation, discussion, and verification of the model are presented. The model is simple to use and makes possible the prediction of retention data in various systems. — *Anal. Chem.* 54, 435 - 441 (1982). Dept. Anal. Chem., Univ. Chem. Technol., Pardubice (CS)

New ways to increase the specificity of detection in liquid chromatography. J.L. DiCesare and L.S. Ettre.

Ein Überblick über Verfahren zur Verbesserung der Spezifität des Nachweises nach flüssigchromatographischer Trennung wird anhand von 85 Literaturstellen gegeben. Bei Verwendung von Fluoreszenzspektrometern zum Nachweis von Verbindungen oder derivatisierten Verbindungen kann die Selektivität durch die Wahl geeigneter Wellenlängen oder durch zusätzliche Manipulationen wie Änderung des pH-Wertes nach der Trennung oder gleichzeitiges Scanning erhöht werden. Erfolgreich kann auch die IR-Detektion bei vorgewählten Wellenlängen sein. Optische Isomere können durch Messung ihrer optischen Aktivität bestimmt werden. — *J. Chromatogr.* 251, 1 - 16 (1982). Chromatogr. Div., Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT (USA) R.H.S.

Indirect photometric chromatography. H. Small and T.E. Miller, Jr.

Indirect photometric chromatography is a sensitive single-column ion analysis method developed from the concept that photometers may be used to detect transparent ionic species. The use of light-absorbing eluent ions in an ion-exchange mode enables sample ions to appear as "troughs" in the base line absorbance as transparent sample ions substitute for the light-absorbing displacing ions. The elution times of these troughs vary with the ion injected and their depths (or areas) are proportional to the amount of sample injected. Notable advantages of the new technique are its single column simplicity, its applicability to a wide range of ionic species, and an inherently greater sensitivity than single-column conductometric approaches. — *Anal. Chem.* 54, 462 - 469 (1982). M.E. Pruitt Res. Center, Dow Chem. Comp., Midland, MI (USA)

Reaction detectors in modern liquid chromatography. R.W. Frei.

Reaction detectors are considerably enhancing the application potential of HPLC particularly when dealing with trace analysis in complex matrices. In principle one distinguishes between segmented and non-segmented reactor system. The theory of band broadening of these designs and some criteria for the choice of the proper type are briefly discussed. It seems that with a proper construction of the phase separators segmented systems have a wider range of applicability. Applications of reaction detectors in the areas of pharmaceutical and environmental analysis are discussed. — *Chromatographia* 15, 161 - 166 (1982). Dept. Anal. Chem., FU, Amsterdam (NL)

Spectrophotometric and polarimetric detectors in liquid chromatography for the determination of enantiomer ratios in complex mixtures.

W. Boehme, G. Wagner, U. Oehme and U. Priesnitz.

The combined utilization of UV and polarimetric LC detectors in series for the quantitation of enantiomers of trans-permethrinic acid pentafluorobenzyl ester (PBE) is demonstrated. The chromatographic separation of the enantiomers is not required as the response of the UV detector is proportional to the total amount of enantiomer present, while the response of the polarimetric detector depends on the ratio of enantiomers present. Therefore, the quantitation of the total amount plus the ratio of R and S trans PBE which are coeluting in a liquid chromatographic peak is possible. — *Anal. Chem.* 54, 709 - 711 (1982). Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen (D)

Universal, multi-channel ultraviolet detection in the purity analysis of 2-ethyl-3-(4-hydroxybenzoyl)indolizine by high-performance liquid chromatography. B.F.H. Drenth, R.T. Ghijsen and R.A. de Zeeuw.

Ein Mehrkanaldetektor ist zur Bestimmung unbekannter Verbindungen besonders nützlich. Die Reinheit einer Verbindung kann in kurzer Zeit gecheckt werden, wenn man im UV oder im sichtbaren Bereich absorbierende Verbindungen als Verunreinigungen vorliegen hat. Obwohl der Mehrkanaldetektor einen höheren Untergrund als der konventionelle Detektor aufweist, wird dieser Effekt dadurch kompensiert, daß die Wellenlänge mit der höchsten Empfindlichkeit leichter aufgefunden werden kann. Falls die Verunreinigungen bekannt sind, ist jedoch ein konventioneller Detektor vorzuziehen, da dann eine höhere Empfindlichkeit eingestellt werden kann. Hier wird die Anordnung auf die Reinheitskontrolle von 2-Ethyl-3-(4-hydroxybenzoyl)indolizin eingesetzt. — *J. Chromatogr.* 238, 113 - 120 (1982). Lab. Pharm. Anal. Chem., Dept. Toxicol., State Univ., Groningen (NL) R.H.S.

Liquid-phase photoionization detector for liquid chromatography.

D.C. Locke, B.S. Dhingra and A.D. Baker.

A direct liquid-phase photoionization detector with picogram sensitivity to polycyclic aromatic hydrocarbons eluted with hexane/2-propanol from silica columns is described. Light from a microwave-excited continuum xenon source irradiated the HPLC effluent in a 10- μ l flow cell. The amplified photocurrents are linear with concentration over at least 6 orders of magnitude. No signal is observed for phenols or chlorinated compounds, although nanogram quantities of various O- and N-containing compounds are detectable. — *Anal. Chem.* 54, 447 - 450 (1982). Dept. Chem., City Univ. New York, Queens Coll., Flushing, NY (USA)

Sensitized room-temperature phosphorescence for detection in continuous flow and chromatographic systems. J.J. Donkerbroek, N.J.R. van Eikema Hommes, C. Gooijer, et al.

It is shown that sensitized room-temperature phosphorescence in liquid solutions can be successfully applied as a detection method in continuous flow and chromatographic systems. The limits of detection for a series of halogenated naphthalenes and biphenyls obtained by plug injection are roughly the same as those in batch experiments — in the subnanogram region. Liquid chromatograms of mixtures of PCBs, PCNs and polychlorodibenzofurans are given. — *Chromatographia* 15, 218 - 222 (1982). Dept. Gen. and Anal. Chem., FU, Amsterdam (NL)

Ozone-induced chemiluminescence of organic analytes deposited on solid substrates. E.A. Hill, J.K. Nelson and J.W. Birks.

The analytical potential of ozone-induced chemiluminescence (CL) for the detection of organic compounds deposited on solid substrates is evaluated. In the gas/solid chemiluminescence (GSCL) detector, a 1- μ l sample is pipetted onto a 7 mm disk of silica gel or other substrate and the solvent evaporated. The substrate is then contacted with a stream of ozonized oxygen and the resulting CL detected by photon counting. Detection limits are in the low microgram to low picogram range; the most sensitively detected compounds are fluorescent dyes used as biological stains. GSCL spectra indicate that for such compounds both direct CL and energy transfer processes are operative. A disadvantage of the detection method is that most analytes provide a nonlinear response. Notable exceptions are Rhodamine B, fluorescein, and 1,10-phenanthroline. Results reported here suggest the possibility of developing a dynamic detector of low dead volume for use with a variety of gas-phase CL reagents in high-performance liquid chromatography. — *Anal. Chem.* 54, 541 - 546 (1982). Dept. Chem., CIRES, Univ. Boulder, CO (USA)

Amberlite XAD-2 and XAD-4 as cation-exchange resins of low capacity. An investigation using an atomic fluorescence detector directly coupled to a liquid chromatograph. D.J. Mackey.

A four-channel atomic fluorescence detector, directly coupled to the output of a chromatography column, has been used to monitor the adsorption of magnesium, iron, zinc and copper by Amberlite XAD resins and the subsequent elution of these metals by disodium dihydrogen-ethylenediamine tetraacetate or ammonia. All the metals can be adsorbed from aqueous solution at pH 2.5 but the adsorption of iron is strongly pH dependent and this influences the adsorption of the other metals since iron forms the strongest complexes in the pH range 1.5 - 2.5. The adsorption capacity of XAD-4 is approximately halved by washing with methanolic hydrochloric acid and evidence is presented for the existence of a number of different, but unknown, impurity sites on these resins. These results are of special significance to the use of these resins for studying trace metal speciation in natural waters. — J. Chromatogr. 237, 79 - 88 (1982). Div. Oceanography, CSIRO Marine Lab., Cronulla, NSW (AUS)

High performance liquid chromatography/video fluorometry. II. Applications. D.C. Shelly, M.P. Fogarty and I.M. Warner.

A video fluorometer was used as a detector for HPLC analysis of highly complex samples and the system was applied to the qualitative analysis of a crude oil, ash residue sample. Data reduction techniques, particularly Eigenanalysis and ratio methods, were used for the rapid expanded identification of as many fluorescent components as possible in the highly complex matrix. The video-fluorescence technique identified most of the major, and many of the minor, fluorescent components, and the results agreed with previously published results for crude oil and fly ash samples. Constituents identified included benzo(a)pyrene, anthracene and fluoranthene derivatives, phenanthrene compounds and chrysene-like species. It is concluded that HPLC-VF is a useful complementary technique to GC-MS and LC-MS and holds great promise for trace organic analysis. — J. High Resolut. Chromatogr. 4, 616 - 626 (1981). Dept. Chem., Texas A&M Univ., College Station, TX (USA) C.K. Laird

Laser induced fluorescence detection for conventional and microcolumn liquid chromatography. S. Folestad, L. Johnson, B. Josefsson and B. Galle.

The cell volume of detectors used in HPLC should be kept small to minimize postcolumn band broadening. The effect of band dispersion and dilution in flow-through cells is of extreme importance in connection with miniaturized systems. The effluent from different kinds of columns was studied by a laser induced fluorescence detection technique with respect to postcolumn band broadening, sensitivity, and utility. The effluent from conventional HPLC columns was arranged as a free-falling thin jet. Microcolumn effluents were passed through a quartz capillary to avoid drop formation. The radiation from a krypton ion laser in the UV mode for excitation was focused onto the laminar column effluent. The fluorescent light produced was collected by a lens in a direction optimized with respect to the influence of elastic scattering. By different optical adjustments, the dead volume could be minimized to practically zero (1 nl). The minimum detection limit was 20 fg for fluoranthene. Reversed-phase HPLC was studied with different solvent combinations and gradients. — Anal. Chem. 54, 925 - 929 (1982). Dept. Anal. Marine Chem., Chalmers Univ. Technol., Göteborg (S)

Sequentially excited fluorescence detection in liquid chromatography.

P.B. Huff, B.J. Tromberg and M.J. Sepaniak.

A fluorometric detection technique for liquid chromatography is described, wherein fluorescence is monitored from a highly excited molecular state following sequential resonant excitation using a tunable laser source. Low nanogram minimum detectable injection quantities and linearity over 3 decades of concentration are demonstrated in the separation of derivatized amines and the antitumor drugs adriamycin and daunorubicin. Improvements in spectral selectivity and sensitivity which would result from using state of the art laser and signal recovery equipment are discussed. The highly collimated laser output facilitates the miniaturization of flow cells. The dependence of fluorescence signals on photon density, for techniques involving excitation with two photons, is shown to permit miniaturization of flow cells without loss in signal. — Anal. Chem. 54, 946 - 950 (1982). Dept. Chem., Univ. Knoxville, TN (USA)

Series dual-electrode detector for liquid chromatography/electrochemistry. D.A. Roston and P.T. Kissinger.

By utilization of a dual-electrode detector with the electrodes oriented in series with respect to the flow axis, oxidation products from the upstream detector are detected by reduction at the downstream detector. Exploiting the oxidative-reductive mode allows improvements in three aspects of liquid chromatography/electrochemistry: selectivity, peak identification, and high gain detection at extreme potentials. The above improvements are demonstrated in the context of two pertinent analytical problems: the determination of phenolic constituents in commercial beverages and the determination of the metabolites of the analgesic acetaminophen in urine. Also included is a discussion concerning the factors that are important in determining the magnitude of the fraction of upstream products that are converted at the downstream detector (the so-called collection efficiency). — Anal. Chem. 54, 429 - 434 (1982). Dept. Chem., Purdue Univ., West Lafayette, IN (USA)

Continuous and instantaneous recording method of three dimensional chromatogram in linear photodiode array spectrometer system for liquid chromatography. M. Terada, H. Kawamoto, M. Ichise and T. Kojima.

A novel technique that permits the continuous recording of three dimensional chromatogram (absorbance, wavelength and time) in real time was developed. All absorption data obtained from each pixel of the silicon photodiode array with a sampling rate of 5.8 nm/ms were processed by a microcomputer and complete UV spectra in the 210 - 430 nm wavelength range were displayed instantaneously with a repetition rate of one spectrum/6 s during the chromatographic experiment. The system has the advantage of continuous use without requiring a large volume of computer memory. The capability of the detection system has been demonstrated with an experiment on the gel chromatography of an effluent from a sewage treatment plant. — Bunseki Kagaku 31, 6 - 12 (1982) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). Dept. Ind. Chem., Fac. Engin., Univ. Kyoto (J)

Some techniques for capillary chromatography. T. Tsuda.

Für einige Techniken in der Capillar-GC werden Tipps gegeben. 1. *Mikrobrenner*. Ein Rohr aus rostfreiem Stahl (2,5 cm, 0,3 mm i.D.) wird in einen Teflonschlauch (Länge 1,0 cm) geschoben. Über den Teflonschlauch schiebt man einen zweiten Teflonschlauch (Länge 6,0 cm) von passendem innerem Durchmesser, der auf die Düse eines Taschenfeuerzeuges mit Flammenregler aufgesetzt werden kann. 2. *Ausbohren eines Vespel-Ferrules*. Um den Anschluß der Glascapillarsäule an das GC-System bis 350 bar abzudichten, sollte die Bohrung der Vespel-Dichtung dem äußeren Durchmesser der Glascapillare mit einer Toleranz von $\pm 0,05$ mm entsprechen. Man erreicht dies durch schrittweises Aufbohren mit Bohrern zunehmender Weite. Dabei wird die Vespel-Dichtung mit der Hand gegen den Bohrer gedreht, der mit einer Zange gehalten wird. 3. *Begradigung der Enden von gewundenen Glascapillarsäulen*. Man erhitzt ein Stahlrohr (2,0 mm i.D., 6,3 mm a.D.) auf eine Temperatur, bei der eine Glascapillare erweicht. Man schiebt ein zweites Stahlrohr mit etwas größerem innerem Durchmesser als der äußere Durchmesser der Glascapillare in das erste Stahlrohr und führt die Glascapillare ein. Man erhält so exakt gerade Enden bei der Glascapillare. — J. High Resolut. Chromatogr. 4, 651 - 652 (1981). Lab. Anal. Chem., Nagoya Inst. Technol., Nagoya (J)

M. Meyer zur Heyde

A simple device for straightening the ends of glass capillary columns.

N.B. Smith.

The device consists of a stainless-steel needle (1.5 in. long, 15 - 20 gauge bore) held vertically in a Hoffmann clamp held in a retort stand. The needle is heated just below the tip by a few turns of high-resistance wire heated electrically, or by a micro-Bunsen burner or torch. The end of the glass capillary column is fed through the bevel end of the needle, which acts as a funnel, at ≈ 2 mm/sec, and is thereby softened and straightened. This device is cruder than that described by Grob et al (J. Chromatogr. 205, 1 (1981)) and is made from common inexpensive materials found in the laboratory. — J. Chromatogr. Sci. 19, 643 - 644 (1981). Dept. Biophys., Univ. W. Ontario, Health Sci. Centre, London (CDN) R.F. Smith

Preparation of capillary columns coated with phenylsilicone gum.

J. Buijten, L. Blomberg, K. Markides and T. Wännman.

Die Modifizierung von Glascapillaren durch Silanisierung mit Hexaphenylcyclotrisiloxan wird beschrieben. Säulen, die mit dieser Phase beschichtet sind, sind bis 320°C isothermisch ohne Schwierigkeiten für die GC-Analyse zu verwenden. Die Trennleistung der vorbehandelten Säule wird anhand der Untersuchung einer Mischung von underivatisierten tricyclischen Antidepressiva demonstriert. – *J. Chromatogr.* **237**, 465 - 468 (1982). Dept. Anal. Chem., Univ. Stockholm, Arrhenius Lab., Stockholm (S) B. Podkowik

Polymer materials for forming intermediate layers in capillary chromatographic columns. Ya.L. Khromchenko and B.A. Rudenko.

Durch die Bedeckung der Innenwände von Capillarkolonnen (CK) mit polymeren Stoffen, auf die man unmittelbar darauf die stationäre Phase aufträgt, wird das Trennvermögen erhöht. Es wurden Epoxidharz, PAK-1-Email, Phenolformaldehyd- und Gummi-Leim, Karde-Polymere, lösliches Polytrifluorchlorethylen u.a. verwendet, deren Filme auf die Innenwände der aus Tompak-Kupferlegierung hergestellten CK (10 m x 0,25 mm) aufgetragen wurden. Als die effektivsten zeigten sich dabei CK mit einer Zwischenschicht von ML-12-Email und Polymer GF-020 (GOST 4056-63), das als Grund unter Farbanstriche benutzt wird; diese beiden Zwischenschichten enthalten außer den löslichen polymeren Komponenten feste Mikrodispersionsteilchen von Mineralpigmenten (Metalloxide). Der durchschnittliche Wert des theoretischen Trennungsbodens entspricht im ersten Fall 1,5 mm, im zweiten Fall 1,8 mm unter Einhaltung einer hohen Peaksymmetrie. Die angegebenen Zwischenschichten sowie die stationäre Phase (Ucon LB-550X) werden in Form von Dichlormethan-Lösungen dynamisch aufgetragen (genaues Verfahren der CK-Vorbereitung s. Original). Das Trennvermögen der auf diese Weise hergestellten CK wurde mit Hilfe von n-Hexan, einem Gemisch der C₁₀-C₁₄-Alkane und einem Gemisch von Benzol/Toluol/p-Xylol bzw. Diethylether/Aceton/Methanol unter Verwendung von FID beurteilt. – *Zh. Anal. Khim.* **36**, 2000 -2005 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Zelinskii Inst. Org. Chem., Akad. Wiss., Moskau (SU) F. Jancik

Effect of thickness and structure of intermediate polymer layers on efficiency and sorption characteristics of capillary columns. Ya.L. Khromchenko and B.A. Rudenko.

Die Vorteile von Capillarkolonnen (CK) im Vergleich mit den gefüllten (4 - 5mal höheres Trennvermögen) werden oft durch den Einfluß einer hohen Adsorptionsaktivität ihrer Innenoberfläche erniedrigt. Man kann jedoch diesen Mangel durch die Bedeckung der CK-Innenoberfläche mit polymeren Stoffen beseitigen, die auf den CK-Innenwänden eine Schicht zwischen dem Metall und der stationären Phase bilden. Es bewährten sich dazu ein Carboranpolymer, das durch die Polykondensation des 4,4'-Diacetyldibenzyl-o-carborans mit Acetophenon hergestellt wird (Polymer I), bzw. ein durch die Polykondensation des p-Diacetylbenzols mit Acetophenon hergestelltes Polyphenylen (Acephen-2; Polymer II). Die beiden Polymere sind über 350 - 400°C thermostabil. Sie werden in Form von 0,75 - 1,0%igen Lösungen in Dichlormethan dynamisch auf die Innenwände der Kupfer-CK (10 m x 0,25 mm) aufgetragen, wobei optimal ist, eine einzige Polymerschicht aufzutragen. Sofort danach folgt das Auftragen einer 5%igen Lösung der stationären Phase (Ucon LB-550X) in Dichlormethan. Die Vorteile der auf solche Weise zubereiteten CK machen sich besonders bei der Analyse von aliphatischen und aromatischen Aminen und Pyridinbasen bemerkbar (FID, Trägergas N₂). Ein ausführliches Verfahren der Vorbereitung der CK ist angegeben. – *Zh. Anal. Khim.* **36**, 2006 - 2012 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Zelinskii Inst. Org. Chem., Akad. Wiss., Moskau (SU) F. Jancik

Influence of a sophisticated cold trap on the shape of capillary chromatography peaks. H.U. Buser, R. Soder and H.M. Widmer.

Der Einfluß der Injektionsmethode auf die Trennschärfe (Halbwertsbreite $b_{0,5}$ als Maß) bei der Capillar-GC wird untersucht. Bei isothermen Trennungen wird eine lineare Beziehung zwischen Retentionszeit t_m und $b_{0,5}$ vorausgesetzt. Die Auftragung $b_{0,5} = f(k = \frac{t_{ms} - t_m}{t_m})$ (t_m Mobilzeit) er-

gibt eine Gerade mit Steigungsmaß a . Experimentelles: Proben sind n-KW C₆ bis C₁₂ mit Pentan bzw. Hexan als Lösemittel. Die Kühlfalle am Kopf der Säule kann zwecks Wiederverdampfung der kondensierten Substanzen in rd. 0,1 sec auf 200°C aufgeheizt werden. Es entsteht eine enge Proben-

zone. Ein Vergleich von $b_{0,5}$ -Werten ergibt bessere Werte für Trennungen mit Kühlfalle, H₂ verringert wegen seiner gegenüber He niedrigeren Viskosität die Werte weiter. Ein Vergleich der $b_{0,5}$ -Werte bei Kapselinjektion (11 nl) und „on-column“ Einspritzung (400 nl) nach Grob fiel zugunsten der letzteren aus. Grund: Der Solvent Effekt, der sozusagen das Volumen der stationären Phase im Verhältnis zur mobilen kurzzeitig vergrößert. – *J. High Resolut. Chromatog.* **5**, 156 - 157 (1982). Anal. Lab., Ciba-Geigy Schweizerhalle AG, Schweizerhalle (CH) W. Asche

On-column injection with open tubular columns. K. Knauss, J. Fullemann and M.P. Turner.

A model for cool on-column injection is described for two situations: 1. The column temperature is below the boiling point of the solvent. Above a rapid 2 µl injection volume the peak width depends on the length of the column over which the sample is distributed. 2. The column temperature is above the boiling point of the solvent. The needle length has to be so that the sample is injected in the cool part of the column. – *J. High Resolut. Chromatog.* **4**, 641 - 643 (1981). Hewlett-Packard, Avondale, PA (USA) A. Vandenbranden

Automatic introduction of solid samples in a vapour phase chromatograph. P.H. Gouyon, R. Jaoul, H. Maladière, M. Milhomme and P. Vernet.

Es wird ein Gerät beschrieben, das speziell die automatische Zugabe von bis zu 32 festen Proben nacheinander in einen Gas-Chromatographen ermöglicht. Entwickelt für feste, vor der Chromatographie zu verdampfende Proben, läßt sich das Gerät auch für die Zugabe flüssiger oder gasförmiger Proben benutzen, vorausgesetzt, die Proben können ebenfalls in Indium-Kapseln eingeschlossen werden. Folgende Apparate-Teile sind im Detail beschrieben: 1. Verdampfer, 2. Automatische Probenzugabe, 3. lineare Temperatur-Programmierung, 4. Funktionsablaufprogrammierung mittels Kurvenscheiben. Die Apparatur wurde für die Reihenanalysen eingesetzt, die für die zahlreichen Publikationen auf dem Gebiet der Terpen-Produkte des Thymians auszuführen waren. – *Analisis* **9**, 305 - 310 (1981). C.N.R.S. und U.S.T.L., Montpellier (F) B.R. Glutz

Influence of some inorganic salts on the polarity of apolar polymer phases in capillary gas chromatography. H. Trautler and M. Rossier.

Different stationary phases were prepared by mixing a series of inorganic salts with dimethylsiloxane polymer (SE-30) and then tested by capillary gas chromatography. It was demonstrated that the polarity (as evaluated by measurement of Rohrschneider constants) of the mixed stationary phases, which is inferior or equal to that of a medium-polar OV-25 phase, reached even lower values than SE-30 alone. The influence of NaF, NaCl, NaBr, AgNO₃, and other inorganic salts on the polarity of capillaries is reflected by a better resolution and shorter retention time of cis/trans isomers of fatty acid methyl esters (FAMES) as well as positional isomers of triglycerides. – *J. High Resolut. Chromatog.* **5**, 189 - 191 (1982). Nestlé Res. Dept., La Tour-de-Peilz (CH)

Stationary phase modification by inhibitor additives in gas chromatographic analysis. Z.A. Matrosova.

Die unerwünschten Nebenreaktionen (Oxidation, Polymerisation) der stationären Phasen (SP) in der Gas-Chromatographie können durch Zusatz von polaren Verbindungen, wie z.B. N-Phenyl-N-naphthylamin (Neozon D), Hydrochinon, Dihydroxyparachinon, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (Ionol), β-Naphthol und einem Gemisch ein- und zweiwertiger Phenole (PC-16), unterdrückt werden. Die Effektivität der auf diese Weise modifizierten SP wird am Beispiel von Apiezon L bzw. PEG-400 gezeigt, die mit 0,5% der genannten Modifikatoren versetzt werden; die SP-Modifizierung kann auch durch Sättigung des Trägergases mit den genannten Modifikatoren ausgeführt werden. Die Effektivität des modifizierten Apiezons L (15% Apiezon L auf Spherochrom-2 + 0,5% eines Modifikators) wird bei der Trennung eines Gemisches von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Styrol und die des modifizierten PEG-400 (10% PEG-400 auf Spherochrom-2 + 0,5% des Modifikators) bei der Trennung eines Gemisches von n-Octan, Diethylether, Ethylacetat, Acetaldehyd, Acrolein, Aceton, Methyläthylketon und Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl- sowie sek- und tert-Butylalkohol gezeigt. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengefaßt. – *Zh. Anal. Khim.* **36**, 2166 - 2170 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Allunion Forsch.inst. Organ. Synthese, Moskau (SU) F. Jancik

On the calculation of impurity determination systematic error in the analysis of liquid samples. A.E. Nikolaev and V.A. Krylov.

Bei der Bestimmung von Beimengungen in flüssigen Proben durch die gas-chromatographische Analyse der Gleichgewichtsdampfphase kann es infolge der Unkenntnis des genauen Verteilungskoeffizientenwerts zu systematischen Bestimmungsfehlern kommen. Die Verlässlichkeit der Analyse wird in diesem Fall mit Hilfe von synthetischen Eichgemischen nachgeprüft, wobei der Konzentrationswert aus dem Verhältnis der Einwaagen der Grund- und der Beimengungskomponente berechnet wird. Die Vernachlässigung der Entstehung der Dampfphase über der Flüssigkeit kann einen verborgenen systematischen Fehler verursachen, der vom Verteilungskoeffizienten der Beimengungen in diesem Zweiphasensystem abhängt. Zwecks verlässlicher Bestimmung des Gehaltes von Beimengungen in synthetischen Eichgemischen, die Zweiphasensysteme Dampf-Flüssigkeit bilden, hat man ein Verfahren zur Berechnung des absoluten (relativen) systematischen Fehlers vorgeschlagen (s. Original), das auf dem Verteilungskoeffizienten der Beimengungen zwischen der Flüssigkeit und der Dampfphase beruht und durch zwei nacheinanderfolgende Analysen der mit Beimengungen angereicherten Phase bestimmt werden kann. Die Verlässlichkeit der vorgeschlagenen Methode wurde bei der Analyse von synthetischen Eichgemischen des Trichlorsilans mit Isobutan, Methylchlorid, Methylchlorosilan, Ethan, Propan und Ethylchlorid nachgeprüft. — *Zh. Anal. Khim.* 36, 2120 - 2123 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Inst. Chem., Akad. Wiss., Gorky (SU) F. Jancik

The effect of linear gradients of liquid phase distribution on the column efficiency in gas liquid partition chromatography. B.A. Rudenko.

Die bei GLC auf Kolonnen mit einem Konzentrationsgradienten der flüssigen Phase verlaufenden Prozesse werden theoretisch begründet: man vergleicht dabei die Vor- und Nachteile der Kolonnen mit einem positiven oder negativen Konzentrationsgradienten der flüssigen Phase. Aufgrund theoretischer Berechnungen und experimenteller Daten werden die Vorteile einer Kolonne mit positivem Gradienten hervorgehoben. Außerdem wird festgestellt, daß beliebige Heterogenitäten (ungleichmäßige Verteilung) der flüssigen Phase auf der Kolonne ihre Trennwirkung erniedrigt. Die theoretischen Grundlagen dieser Problematik werden auf mit Chromosorb W-AW-HMDS (60 - 80 mesh) mit Polydimethylsiloxan-SF-96 als flüssiger Phase gefüllten Kupferkolonnen (1 m x 1,7 mm) nachgeprüft; als Detektor benutzt man dabei FID, als Standardisierungssubstanzen n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan und n-Octan, als Trägergase He, CO₂ und N₂. Theoretische sowie experimentelle Einzelheiten sind im Original angegeben. — *Zh. Anal. Khim.* 36, 2180 - 2190 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Zelinskii Inst. Organ. Chem., Akad. Wiss., Moskau (SU) F. Jancik

Programmed temperature gas chromatography using a constant-frequency electron capture detector. M. Takeuchi.

Programmed temperature operation using a constant-frequency electron capture detector (ECD) has been investigated. There are two causes of the base line drift with the elevation of column temperature. One is the bleed of volatile matter from an injection septum made of silicone polymer, and the other from a packed column. The former was removed by using the septum treated. The latter decreased by repeating temperature programming operation. — *Bunseki Kagaku* 31, T 6 - T 10 (1982) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). Tokyo Metropol. Res. Lab. Publ. Health, Tokyo (J)

Zur Vorausberechnung von Bruttorentionszeiten bei temperaturprogrammierter Gas-Chromatographie mit Hilfe isotherm bestimmter Retentionsindices und einer Anpassung an experimentelle Retentionszeiten.

G. Anders, M. Scheller, C. Schuhler und H.G. Struppe.

Es wird eine Methode angegeben, die die Kenntnis des zu trennenden Gemisches mit allen isotherm bestimmten Retentionsindices, deren Temperaturkoeffizienten sowie drei bekannte Stützwerte aus temperaturprogrammierten Analysen voraussetzt. Die gesuchten Bruttorentionszeiten t_{ri} ergeben sich durch Summation der Verweilzeiten t_{rij} über die Länge der Trennsäule, wobei t_{rij} die Verweilzeit der Komponente i im Säulenabschnitt Δj unter Berücksichtigung des Druckabfalls ist. In t_{rij} geht die Mobilzeit (Totzeit) t_m ein, die durch Iteration als Funktion der Temperatur errechnet wird. Außerdem hängt t_{rij} vom Kapazitätsverhältnis k'_{ij} ab, das für jeden der gleichlangen Abschnitte Δj aus den Retentionsindices

und den k' -Werten der benachbarten Stützverbindungen bei der Abschnittsmitteltemperatur \bar{T}_{ij} ermittelt wird. Die Berechnungen werden experimentell mit einer Benzinnischung überprüft. Der mittlere relative Gesamtfehler liegt zwischen 1,3 und 3,8%. Es bleibt offen, ob Retentionsindices aus der Literatur übernommen werden können, oder jeweils selber gemessen werden müssen. — *Chromatographia* 15, 43 - 47 (1982). Zentralinst. Org. Chem., Akad. Wiss. DDR, Bereich org. Grundstoffe, Leipzig (DDR) W. Asche

Hyperbolic relation between retention time and interdiffusion coefficient of nonsorbed solutes in gas chromatography. H. Kaizuma.

The retention time of nonsorbed solutes in gas chromatography differs from one sample to another in regions of low flow. In such cases, a simple hyperbolic relation exists between retention times and interdiffusion coefficients of such samples in the carrier gas. Since the relation can be expressed by a hyperbolic equation as a product of two nondimensional terms, the results obtained with different columns and carriers can be fitted to a line equation of the form $XY = 1$. Absolute retention times can then be estimated. The results pertain to carrier flow only through interstitial space in the column and not through intraparticle pores. — *Anal. Chem.* 54, 732 - 736 (1982). Dept. Chem., Kōnan Univ., Higashinada, Kōbe (J)

Partial explanation of the anomaly in the relationship between the logarithm of retention and the carbon number of monohydric phenols.

P. Buryan and J. Macák.

Es wird der Versuch einer Erklärung der Anomalie der $R_{t(\text{rel})} = f(C_N)$ -Funktion gemacht, Als Gründe werden Komplexbildung und weitere simultane Reaktionen genannt. Anspruch auf vollständige Klärung wird nicht erhoben. Die Bedingungen der Anwendung der $R_{t(\text{rel})} = f(C_N)$ -Funktion zur gas-chromatographischen Identifizierung der n-alkylsubstituierten einwertigen Phenole werden genannt. — *J. Chromatogr.* 237, 381 - 388 (1982). Inst. Chem. Techn., Prag (CS) B. Podkowik

Elemental analysis of gas-chromatographic effluents. V. Rezl.

Anhand von 54 Literaturzitaten wird ein Überblick über die allgemeinen Bedingungen und Möglichkeiten der Identifizierung von gas-chromatographischen Effluaten durch Bestimmung der Elementzusammensetzung gegeben. Verschiedene Methoden wie Kombination von Gas-Chromatographie und Elementaranalyse ohne Wiegen zur Bestimmung von C, H, N; O; C, O; H, O; S; C, N, S; und C, H, N, S sowie mögliche Fehlerquellen werden im Zusammenhang diskutiert. — *J. Chromatogr.* 251, 35 - 60 (1982). Inst. Anal. Chem., Czech Acad. Sci., Brno (CS) R.H.S.

Some N-acyl derivatives of 1-(α -naphthyl)ethylamine as stationary phases for the separation of optical isomers in gas chromatography. N. Oi, H. Kitahara, Y. Inda and T. Doi.

Die chromatographischen Eigenschaften von 4 neuen chiralen Amidien, die sich von (R)- und (S)-1-(α -Naphthyl)ethylamin mit (S)-Mandelsäure und (S)-Prolin als optisch aktiven stationären Phasen ableiten, werden untersucht. Die stationären Phasen werden auf Glascapillarsäulen aufgebracht und zur Trennung von racemischen Gemischen eingesetzt. Alle vier untersuchten Phasen zeigen ausgezeichnete Enantioselektivität. Auf ihnen können Aminosäure-, Amin- und Carboxylsäureenantiomere getrennt werden. Die thermische Stabilität der Verbindungen ist gut, ein Ausbluten der Phasen tritt erst bei Temperaturen über 200°C auf. Die Phasen sind daher zur Trennung weniger flüchtiger Verbindungen geeignet. — *J. Chromatogr.* 237, 297 - 302 (1982). Inst. Biol. Sci., Sumitomo Chem. Ci., Hyogo-ken (J) R.H.S.

Some aspects of application of the fundamental equation in stripping chronopotentiometry with preconcentration under internal electrolysis conditions. A.M. Gevorgyan, M.M. Tabachnikov and Sh.T. Talipov.

Die Grundgleichung der Inversions-Chronopotentiometrie (ICP) (cf. L. Luong und F. Vydra: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 40, 1480 (1975)), die die Abhängigkeit der anodischen Lösedauer (τ) des Metallniederschlags von der Oberfläche der rotierenden Scheibenelektrode von der Konzentration des zu bestimmenden Metalls (c_{Me}) angibt, muß mit Rücksicht auf weitere Parameter, die das analytische Signal beeinflussen können, korrigiert werden. Das betrifft die Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode und

ihre Fläche, sowie die Lösungstemperatur. Die Nichteinhaltung dieser Korrektur führt z.B. bei der Pb(II)-Bestimmung mittels der ICP-Methode zu einem erheblichen Fehler, dessen Wert bei $c_{pb} = 5 \cdot 10^{-4}$ M bis 290,5% beträgt, während unter Ausnutzung der neu vorgeschlagenen Gleichung nur $\sim 13,3\%$ erreicht werden. Außer der Pb(II)-Bestimmung wurde die Verlässlichkeit der beschriebenen Methode bei der Bestimmung von Cd(II), Sn(II), Sb(III), Bi(III), Cu(II) und Hg(II) nachgeprüft; man hat dabei festgestellt, daß Cd, Sn, Sb, Bi und Cu durch die Wirkung des Gesamtstroms, dagegen Hg(II), als das positivste Metall der Spannungsreihe erst durch Einwirkung eines kontrollierten äußeren Stroms, der in einem gegebenen Kreis durchläuft, gelöst werden. — Zh. Anal. Khim. 36, 1922 - 1927 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Lenin Univ., Tashkent (SU)

F. Jancik

Determination of metal ions in a flow electrochemical cell with porous electrodes. E.A. Ostrovikov.

Zur coulometrischen, nichtselektiven Bestimmung von Bi(III), Pb(II), Cu(II), Hg(I) und Ag(I) kann man unter Verwendung einer porigen Silberamalgam-Elektrode in einer elektrochemischen Durchflußzelle die Analyse aus nur 30 μ l Probelösung durchführen. Die Analysendauer ist dabei 2 min und der s_r -Wert beträgt höchstens 0,05. Als Hilfselektrode dient eine Pt- und als Bezugs-Elektrode eine Ag/AgCl-Elektrode (ausführliche Beschreibung der benutzten Zelle inkl. schem. Abb. s. Original). Die zu analysierende Lösung wird durch einen N_2 -Strom vor Luftsauerstoff geschützt. Durch die äußere kathodische Polarisation werden die zu bestimmenden Metallionen auf der Matrize der porigen Durchfluß-Elektrode (PDE) entladen, wobei der dabei entstehende Strom als analytisches Signal dient. Die Bestimmung der Metallionen wird in 0,1 M $HClO_4$ bei einer Durchflußgeschwindigkeit der Probelösung von 0,5 ml/min und bei einem PDE-Matrixpotential - 0,51 V aufgenommen. Die untere Nachweisgrenze der erwähnten Metallionen beträgt 10^{-8} M. — Zh. Anal. Khim. 36, 1692 - 1695 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Nordwestl. Korrespondenz-Polytechn. Inst., Leningrad (SU)

F. Jancik

Stationary porous carbon electrode in a stirred solution. J. Wang and B.A. Freiha.

A stationary porous carbon electrode made of reticulated vitreous carbon (RVC) placed in a stirred solution has been evaluated for exhaustive electrolytic and electroanalytical purposes. The current-time characteristics of a controlled-potential experiment are examined for different solution volumes, stirring rates, and electrode areas and geometries. By use of large electrode surface-to-solution volume ratios complete electrolysis occurs in about 13 min. The electrolysis currents obey the exponential decay (Lingane) law. Sensitive voltammetric measurements are illustrated employing conditions of a small electrode surface-to-solution volume ratio. For dopamine the detection limit is near 35 nM using pulsed-stirring modulation voltammetry. The cell is inexpensive and easy to fabricate. — Anal. Chem. 54, 861 - 864 (1982). Dept. Chem., State Univ., Las Cruces, NM (USA)

Internal reflectance spectroscopy associated with cyclic staircase voltammetry using a microcomputer. T. Hinoue, S. Okazaki, T. Nagaoka, K. Masuda and T. Fujinaga.

Ein Rapid-Scan-Spektrometer zur Messung der inneren Reflexion wird unter Verwendung eines Mikrocomputers mit der cyclischen Stufen-Voltammetrie zu einem Realzeit-System kombiniert, mit dem man multidimensionale in-situ-Beziehungen herstellen kann zwischen Elektrodenpotential, Momentanstrom und innerem Reflexionsspektrum an durchsichtigen Elektroden (Zinnoxid-Elektrode im hier gegebenen Fall). Diese Anordnung erlaubt umfassende Informationen über komplexe Vorgänge an der Grenzfläche von Elektrode und umgebender Elektrolytlösung. So können z.B. Veränderungen im sichtbaren Spektrum von elektroaktiven Spezies in der Reaktionszone im Verlauf der Elektrodenreaktion registriert und damit kurzlebige Zwischenprodukte des elektrochemischen Prozesses festgestellt bzw. nachgewiesen und identifiziert werden. — Anal. Chim. Acta 136, 385 - 388 (1982). Dept. Chem., Fac. Sci., Kyoto Univ., Kyoto (J)

W. Czysz

Mathematical description of anodic peak shape in stripping voltammetry. Equation for asymmetric peaks. A.G. Stromberg and N.P. Pikula.

Die vorliegende Untersuchung stellt eine Fortsetzung der früheren Veröffentlichungen der Verf. dar (cf. Zh. Anal. Khim. 34, 209 (1979); 35, 1253 (1980)). In der vorliegenden Mitteilung wird zur Auswertung von asymmetrischen Peaks in der Methode der inversen Voltammetrie (IVA) eine allgemeine parametrische Gleichung vorgelegt, die erlaubt, eine Korrektur zur Berechnung der Fläche unter dem Anstieg- und Abstiegsweg des anodischen Peaks des zu bestimmenden Elements einzuführen. Die theoretische Begründung dieser Gleichung und ihre allgemeine Gültigkeit werden aufgrund der Auswertung anodischer Peaks von Cu, Sn, Cd und Pb nachgeprüft. Unter Verwendung dieser Methode wird der relative Bestimmungsfehler (s_r) der IVA von 5 - 8% auf 1,5 - 4% erniedrigt. Einzelheiten der mathematischen Transformation der vorgeschlagenen Gleichung und das Verfahren ihrer praktischen Applikation s. Original. — Zh. Anal. Khim. 36, 1911 - 1917 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Kirov Polytechn. Inst., Tomsk (SU)

F. Jancik

A resolution criterion in inversion voltammetry. A.G. Stromberg and N.P. Pikula.

Für die Auswertung des Auflösungsvermögens (ALV) der Inversionsvoltammetrie bei der Überlappung von zwei naheliegenden anodischen Peaks (AP) kann das sog. ALV-Kriterium (ALVK) benutzt werden, das erlaubt, das Grenzverhältnis der AP-Höhen (Konzentrationen) des störenden und des zu bestimmenden Elements auszuwerten. Dieses Verfahren ist jedoch nur auf solche Fälle begrenzt, in welchen der zugehörige Zweig des störenden Elements (SE) durch die Gleichung der Gauss-Kurve genau genug charakterisiert werden kann. Der ALVK-Wert kann anhand der Beziehung $\frac{\Delta E}{\delta_1 + A\delta_2} \geq 1$ berechnet werden (ΔE = Differenz der Potentiale des störenden und des zu bestimmenden Elements; δ_1 = ein Teil der Peakshalbbreite unter dem Anstiegsweg von AP des zu bestimmenden Elements; δ_2 = ein Teil der Peakshalbbreite unter dem Anstiegsweg von AP des störenden Elements; $A = 1,823 \cdot (\log 2)^{1/2}$, wo $j = I_2/I_1$; I_1 = AP-Höhe des zu bestimmenden Elements; I_2 = AP-Höhe des störenden Elements). ALVK kann auch in folgender Form ausgedrückt werden:

$\frac{b}{1 + A\gamma} \geq 1$ ($b = \Delta E/\delta_1$; $\gamma = \delta_2/\delta_1$). Ist das störende Element negativer als das zu bestimmende Element, ist der δ_1 -Wert gleich dem Teil der Peakshalbbreite unter dem Anstiegsweg des zu bestimmenden (positiveren) Elements und δ_2 dem Teil der Peakshalbbreite unter dem Anstiegsweg des störenden Elements. Die Gültigkeit der vorgeschlagenen Beziehungen wurde experimentell bei der Analyse von folgenden Elementenpaaren nachgeprüft: Cd-Pb, Cd-In, Cd-Tl, Pb-In und Pb-Tl. In den meisten Fällen erzielte man eine gute Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Werten der Grenzverhältnisse der AP-Höhen (Konzentration) des zu bestimmenden und störenden Elements. Die Ursachen einiger Abweichungen sind im Original erklärt. — Zh. Anal. Khim. 36, 1685 - 1691 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Kirov Polytechn. Inst., Tomsk (SU)

F. Jancik

A new variant of anodic-cathodic thin-layer inversion voltammetry with two indicator electrodes. A.A. Kaplin, A.E. Geineman, V.E. Saraeva and V.E. Katyukhin.

Es wird eine theoretisch begründete neue Variante von anodisch-kathodischer Dünnschicht-Inversionsvoltammetrie (D-IVA) mit zwei Indicationselektroden vorgeschlagen, die ermöglicht, das Verhältnis analytisches Signal/Störung unter Verwendung von Stoßströmen zu erhöhen. Die Realisierung von D-IVA wird durch die Trennung des Stadiums anodischer Oxidation des Amalgams oder des Niederschlags von der Aufnahme des effektiven Signals ermöglicht, d.h. durch die Durchführung der Analyse in einer speziellen elektrochemischen Zelle mit zwei verschiedenen Indicationselektroden, an die die Spannung unabhängig angelegt werden kann bei unabhängiger Aufnahme des Registrierstroms ($1,85 \cdot 10^{-9}$ - $3,7 \cdot 10^{-9}$ A/min). Das allgemein gültige Verfahren dieser Variante inkl. schemat. Abb. und ausführliche Beschreibung der elektrochemischen Zelle s. Original. Theoretische Berechnungen und experimentelle Ergebnisse bestätigen, daß die vorgeschlagene Methode erlaubt, die störenden Einflüsse unter gleichzeitiger Erhöhung des effektiven analytischen Signals zu erniedrigen; im Vergleich mit der üblichen IVA-Methode ist die neue Variante um eine Ordnung empfindlicher, was bei ihrer praktischen Ausnützung bei der Bestimmung von Pb(II), Cd(II), Bi(III) und Cu(II) (10^{-5} - 10^{-6} mg/ml) nachgewiesen wurde. —

Zh. Anal. Khim. 36, 1903 - 1910 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.).
Kirov Polytechn. Inst., Tomsk (SU) F. Jancik

Automated square-wave anodic-stripping voltammetry with a flow-through cell and matrix exchange. E.B. Buchanan Jr. and D.D. Soleta.

Ein Gerät zur Square-wave-anodic-stripping-Voltammetrie, das eine extrem hohe Empfindlichkeit erreicht, wird vorgestellt. Es arbeitet mit einer Durchflußzelle und ist so eingerichtet, daß man die Lösungsmatrix zwischen Depositions- und Ablöse-Schritt wechseln kann. Als Arbeitselektrode wird eine statische Quecksilbertropfen-Elektrode eigener Konstruktion verwendet. Durchflußzelle und Arbeitselektrode sind als Schemazeichnungen abgebildet. Das ganze System ist mikrocomputergesteuert; es erlaubt sowohl die übliche Variation der Square-wave-Parameter, als auch die Festlegung des Anfangs- und End-Scanpotentials, der Depositionszeit, der Scangeschwindigkeit, der Instrumentempfindlichkeit und der Tropfengröße. Arbeitsweise, Leistungsfähigkeit und Reproduzierbarkeit der Tropfenbildung werden am Beispiel der Erstellung von Eichkurven für Cd in den Bereichen 0,2 - 40 ng/ml und 0,1 - 1 ng/ml demonstriert. Als Anwendungsbeispiel wird die Bestimmung von Cd in einer NaCl-Lösung beschrieben. — *Talanta* 29, 207 - 211 (1982). Dept. Chem., Univ. Iowa, Iowa City, IA (USA) W. Czysz

Pneumatoamperometric determination of various oxidants and total dissolved chlorine. P. Beran, F. Opekár and S. Bruckenstein.

Spuren gelöster Oxidantien wie Nitrit, Chromat, Permanganat, Cer(IV), Bromat, Chlor und Brom werden bestimmt. Man versetzt die Probelösung mit Iodid und bestimmt das dabei entstehende freie Iod mit Hilfe der Pneumatoamperometrie (P. Beran and S. Bruckenstein: *Anal. Chem.* 52, 1183, 2207 (1980); vgl. diese Z. 307, 151 (1981) u. 310, 168 (1982)). Dabei wird das freigesetzte Iod mit Hilfe eines Stickstoffstroms aus der Lösung entfernt und in eine Gassensor-Elektrode überführt. An der gasdurchlässigen, mit Goldresinat behandelten PTFE-Membran wird das Iod durch Elektrooxidation in Iodat umgewandelt. Der dabei auftretende Strom (gegen die Zeit) ist proportional der Konzentration des in der Probe enthaltenen Oxidans. Die Eichkurven für die oben genannten Oxidantien sind linear. Bei 4 ml Lösung liegen die Nachweisgrenzen zwischen 30 und 60 ppb. Proben mit 400 bzw. 30 ppb Cl₂ ergeben rel. Standardabweichungen von 3,3 bzw. 5,4%. Das Verfahren ist empfindlicher als die Standardmethode mit iodometrischer Titration. — *Anal. Chim. Acta* 136, 389 - 393 (1982). Chem. Dept., State Univ., Buffalo, NY (USA) W. Czysz

Binding of pentachloroiridite to plasma polymerized vinylpyridine films and electrocatalytic oxidation of ascorbic acid. J. Facci and R.W. Murray.

Coordination of [IrCl₅(acetato)]²⁻ in acetone/methylene chloride to a film of vinylpyridine radio frequency plasma polymerized on a carbon electrode results in an electrode surface wave at +0.40 V vs. SCE in 1 M H₂SO₄. This potential is more negative than expected for -pyIrCl₅²⁻ coordination. Charge transport in the film is very fast and the film catalyzes the oxidation of ascorbic acid at a diffusion controlled rate. The film electrochemistry is sensitive to the choice of supporting electrolyte cation but not anion. — *Anal. Chem.* 54, 772 - 777 (1982). Kenan Labs. Chem., Univ. North Carolina, Chapel Hill, NC (USA)

Construction of an original printed circuit board ion-selective electrode. A. Laudet, P. Bogard, J.-C. Viré, G.J. Patriarche and G.D. Christian.

Herstellung und Einsatzmöglichkeiten einer neuen Art von Fest-Elektrode mit Silbersulfid-Sensor werden beschrieben. Die Herstellung erfolgt aus leicht zugänglichem Material und ist relativ billig. Die einzelnen Arbeitsschritte werden anhand von schematischen Abbildungen erläutert. Das dazu benötigte Material ist aufgelistet (einschließlich Bezugsquellen). Eine Responsekurve ist für die direkte potentiometrische Bestimmung von Cysteinlösungen (in Essigsäure/Acetat-Puffer) angegeben. — *Anal. Lett.* 14A, 1135 - 1142 (1981). Univ. Libre, Bruxelles (B) W. Czysz

The use of glass electrodes for the determination of formation constants. I. A definitive method for calibration. P.M. May, D.R. Williams, P.W. Linder and R.G. Torrington.

Es wird ein Computerprogramm MAGEC (Multiple Analysis of titration data for Glass Electrode Calibration) beschrieben, mit dessen Hilfe

Titrationparameter, die für die Eichung von Glaselektroden von Bedeutung sind, optimiert werden können. Insbesondere ist es möglich, die Protonierungskonstanten eines Liganden und die Parameter für die Glaselektrode aus einem vorgegebenen einzelnen Satz von Titrationsdaten gleichzeitig zu bestimmen. Verff. geben eine Methode an, durch die man definitive Werte dieser Parameter erhält, wobei sowohl die cyclische Bearbeitung der Titrationsdaten mit MAGEC als auch die Anwendung eines weiteren Computerprogramms MINQUAD herangezogen werden. — *Talanta* 29, 249 - 256 (1982). Dept. Chem., UWIST, Cardiff (GB); Dept. Phys. Chem., Univ. Cape Town, Rondebosch (ZA) W. Czysz

Radiotracer studies on ion-selective electrode membranes containing metal complexes of a nonylphenoxy poly(ethyleneoxy)-ethanol in poly(vinylchloride) matrices. B. Doyle, G.J. Moody and J.D.R. Thomas.

Zur Charakterisierung der Membranpermeabilität von Bariumempfindlichen PVC-Membranen für Ba-ionenselektive Elektroden (und parallel für Ca-ionenselektive Elektroden) wurden Radiotracerexperimente mit ¹³³Ba und ⁴⁵Ca durchgeführt. Die PVC-Membranen wurden durch Einbau des Tetraphenylborats eines Ba- (oder Ca-) Komplexes mit Nonylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanol (NP; Antarox CO880), gelöst in 2-Nitrophenyl-phenylether, sensibilisiert. Die Untersuchungen zeigen, daß nur ein sehr geringer primärer Transport der radioaktiven Ba- und Ca-Ionen durch die Membran stattfindet. Die mit der Zeit fortschreitende Aufnahme von ¹³³Ba-Ionen (weniger ausgeprägt bei ⁴⁵Ca-Ionen) deutet darauf hin, daß in Bezug auf die selektive Elektroden-Response eine Stabilisierung durch Komplexierung der Ionen mit dem NP-Liganden erfolgt. Auf dieser Grundlage kann das Ba-/Ca-Selektivitätsverhalten dieser Membranen erklärt werden. Die Versuchsanordnung ist abgebildet. — *Talanta* 29, 257 - 262 (1982). Chem. Dept., UWIST, Cardiff (GB)

W. Czysz

Electrodes for measuring the xanthate ion activity in aqueous solutions.

A. Kowal, E. Krauss and A. Pomianowski.

Three types of xanthate sensitive electrodes: dioxanthogen/xanthate (X₂/X), silver xanthate (AX) and xanthate-liquid membrane (MTOAX) were constructed. Dependence of the electrode potential on xanthate ion concentration was presented in form of a regression line with slopes of 60.3, 63.3 and 46.4 mV/pX and intercepts equal to 309.4, 523.8 and 537.9 mV for X₂/X, AX and MTOAX electrodes, respectively. Wide range of linear potential-logarithm of activity dependence, confidence intervals for both slope and intercept of the regression line, simplicity of preparation, application, and maintenance indicate that silver xanthate electrode (AX) should be the most convenient for industrial application. Lower limit of applicability of the AX electrode was increased from 8 x 10⁻⁶ mol/l in pure water to 8 x 10⁻⁶ mol/l in 1.0 mol/l KCl solution. Sulphate ions up to the concentration of 0.1 mol/l did not change the concentration range of linear response. — *Chem. Anal. (Warsaw)* 26, 441 - 447 (1981) (Polnisch, mit engl. Zus.fass.). Inst. Catalys. Surface Chem., Krakow (PL)

Electrochemical detectors in flowing liquid systems. An assessment of their use. H.B. Hanekamp, P. Bos and R.W. Frei.

Die Verwendung der elektrochemischen Detektion in fließenden Systemen, z.B. Flüssigkeits-Chromatographie und Autoanalytoren, hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Aufgrund ihrer besonderen Eignung für diesen Verwendungszweck wird sich dieser Trend noch fortsetzen. Verff. geben daher eine kurze Übersicht über das Prinzip dieser elektrochemischen Detektion, über die Besonderheiten der Zellenkonstruktion und über Fragen der Optimierung solcher Detektoren. Die spezifischen Vorteile von Festelektroden und tropfenden Hg-Elektroden (DME) werden ebenso diskutiert wie die Besonderheiten der Anwendung von Puls- und Wechselstrom-Techniken. — *Trends Anal. Chem.* 1, 135 - 140 (1982). Free Univ., Amsterdam (NL) W. Czysz

Theoretical comparison of the performance of electrochemical flow-through detectors. H.B. Hanekamp and H.G. de Jong.

Die Leistung eines elektrochemischen Durchflußdetektors kann mit Hilfe einer allgemeinen Gleichung beschrieben werden. Diese Gleichung, in die neben dimensionslosen Konstanten die Faraday-Konstante, die Zahl der pro Molekül umgesetzten Elektronen, die Konzentration der

elektroaktiven Species, Diffusions-, Viskositäts- und geometrische Daten eingehen, dient als Kriterium für den Vergleich der Leistung von geometrisch verschieden gestalteten Detektoren. So ergibt sich z.B., daß man bei Detektoren mit Festkörperelektrode durch senkrechtes Auftreffen der strömenden Lösung auf die Detektorscheibe die besten Resultate erhält. Die günstigste Geometrie für polarographische Detektion ist die, bei der strömende Lösung und Quecksilberstrom rechtwinklig aufeinandertreffen. — *Anal. Chim. Acta* **135**, 351 - 354 (1982). Dept. Anal. Chem., Free Univ., Amsterdam (NL) W. Czys

Ceramic fiber for replacement of asbestos as filter aid in crude fiber determination. Collaborative study. D.O. Holst.

A commercially available ceramic fiber has been tested collaboratively for replacement of asbestos as a filter aid. Eleven laboratories participated, using 10 samples with crude fiber content from 1 to 40%, one sample high in starch, and 2 samples high in protein. The following data were obtained for asbestos and the proposed ceramic fiber, respectively, on AOAC method 7.061 - 7.065: $s_d = 0.52$ and 0.62 ; $s_r = 0.22$ and 0.28 ; $s_b = 0.47$ and 0.55 ; average range between independent analyses = 0.18 and 0.24% crude fiber; and average maximum spread among laboratories = 1.65 and 2.42% crude fiber. The blank value for ceramic fiber varied considerably among laboratories, necessitating more precise control over size or weight of ceramic filter pad. A ceramic filter pad or material of $1.5 - 2.0$ g dry weight will give a uniform blank of approximately 2 mg. Ceramic fiber is suitable for replacing asbestos and is not known to be carcinogenic. Replacement of asbestos in 7.061 - 7.065 with ceramic fiber has been adopted official first action. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **65**, 265 - 269 (1982). Univ. Missouri, Food Sci. Nutr., Columbia, MO (USA)

The cation-chelation mechanism of metal-ion sorption by polyurethanes.

R.F. Hamon, A.S. Khan and A. Chow.

Der Mechanismus der Sorption von Ionen an Polyurethanen wurde am Modell der Extraktion von Cobalt(II)-thiocyanat und Salzen verschiedener organischer Säuren untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Sorption von Salzen an Polyurethanen auf Polyether-Basis, insbesondere solche, die Polyethylenoxid enthalten, denen auf Polyester-Basis deutlich überlegen ist. Mehrere denkbare Sorptionsmechanismen (Adsorption, Flüssigextraktion, Anionenaustausch und Komplexierung von Metallionen durch das Polymer) erwiesen sich als nicht mit den Ergebnissen der Versuche vereinbar. Deshalb wurde nach einem anderen Mechanismus, der mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen war, gesucht. Positive Übereinstimmung ergab sich mit dem sog. „Kationen-Chelierungsmechanismus“ (CCM). Danach können eine Anzahl von Kationen, darunter Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Übergangsmetall-Kationen, NH_4^+ , RNH_3^+ und evtl. H_3O^+ , durch Teile des Polymers mehrfach komplexiert (chelatisiert) werden und dadurch die Sorption von begleitenden Anionen erleichtern. Eine Übereinstimmung mit dem Verhalten vieler Kronenether und nichtcyclischer Polyether ist deutlich erkennbar. Es wird deshalb angenommen, daß das Sorptionsverhalten durch den Polyetherteil des Polymers bestimmt wird. — *Talanta* **29**, 313 - 326 (1982). Dept. Chem., Univ. Manitoba, Winnipeg, Manitoba (CDN) W. Czys

Preparation and analytical properties of a chelating resin containing phenylalanine groups. A. Sugii, N. Ogawa, I. Katayama and T. Hida.

Durch Umsetzung von chlormethyliertem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit Natriumdiethylacetaminomalonat (gelöst in abs. Ethanol) wurde ein makroretikuläres, Phenylalaningruppen enthaltendes Polystyrolharz synthetisiert. Seine Sorptionseigenschaften für die Abtrennung und Anreicherung von Metallionen wurden untersucht. Das Harz zeigte eine hohe Selektivität für Hg(II)- und Cu(II)-Ionen im pH-Bereich 2 - 3. Eingehend geprüft wurde das Sorptionsverhalten von Cu(II), bei dem das synthetisierte Harz analytisch brauchbare Eigenschaften aufweist: schnelle Gleichgewichtseinstellung, hohe Selektivität und geringe Volumenänderung zwischen der H-Form und Metall-Form. Aufgrund der positiven Batch-Versuche wurden Abtrennungen von Spuren Cu(II) ($10 \mu\text{g/l}$) aus Lösungen, die 500 oder 50 mg anderer Metallionen enthielten, sowie Trennungen Cu(II) von Co(II) oder Ni(II) durchgeführt. Von $600 \mu\text{g}$ Cu(II) neben 6 mg Co(II) oder Ni(II) wurden $98,4\%$ bzw. $98,2\%$ wiedergefunden. — *Talanta* **29**, 263 - 266 (1982). Fac. Pharm. Sci., Univ. Kumamoto (J) W. Czys

Electron density and electrostatic field distribution in molecules of salicylaldehyde and substances modelling LIX65N extractant. N.N. Kazanova, L.A. Gribov and Yu.A. Zolotov.

Man untersuchte die Verteilung der Elektronen und des elektrostatischen Feldes in der Molekel des Salicylaldehyds (I) und seiner 5-Butyl-(II) und 7-Phenyl-(III) substituierten Derivate (Extraktionsmittel des Typs LIX65N). Die Berechnung der Elektronendichte der erwähnten Stoffe wurde mittels der semiempirischen Methode SSP MO LCAO für Valenzorbitale, die sowohl π - als auch σ -Elektronen einschließen, durchgeführt. Karten der Elektronendichte von I, II und III zeigen, daß die größte Elektronendichte den O- und N-Atomen entspricht, d.h. denjenigen Atomen, die sich an der Bildung der Komplexe des Reagens mit Metallen aktiv beteiligen. Die Einführung der obenangegebenen Substituenten in die I-Molekel erhöht noch die Elektronendichte der zugehörigen Atome. Durch das Studieren der Verteilung des elektrostatischen Feldes um die I - III Molekel wird nachgewiesen, daß dieses verhältnismäßig schwach ist und höchstens $0,0025 \text{ nm}^{-1}$ in der Entfernung von stellenmäßig $0,2 \text{ nm}$ von den peripheren Atomen der Molekel beträgt. Bei II ist der Feldgradient größer als bei III. Einzelheiten s. Original. — *Zh. Anal. Khim.* **36**, 2124 - 2131 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Vernadskii Inst. Geochem. Anal. Chem., Akad. Wiss., Moskau (SU) F. Jancik

The role of the solvent in equilibrium and kinetic aspects of metal chelate extractions. K. Akiba and H. Freiser.

Gleichgewichts- und kinetische Daten wurden für die Extraktion von Ni(II) und Cu(II) mit 2-Hydroxy-5-nonylbenzophenonoxim (LIX 65N) in sieben organischen Lösungsmittelsystemen (n-Hexan, n-Heptan, Di-, Tri- und Tetrachlormethan, Chlorbenzol, Toluol) bestimmt, um die Richtigkeit von Hypothesen zu überprüfen, die die Rolle des Lösungsmittels unter Gleichgewichts- und kinetischen Aspekten bei der Extraktion von Metallchelaten beschreiben. Es zeigte sich, daß beim Nickel-LIX-65B-System die Extraktionskonstante unabhängig vom Lösungsmittelsystem ist, im Gegensatz zum Verhalten des Kupfer-LIX-65N-Systems, wo eine solche Abhängigkeit besteht. Daraus kann man schließen, daß die Stöchiometrie des Nickelchelats in allen Lösungsmitteln die gleiche bleibt, während dies beim Kupferchelat nicht der Fall ist. Quantitative Ergebnisse der stöchiometrischen Untersuchungen werden diskutiert. — *Anal. Chim. Acta* **136**, 329 - 337 (1982). Dept. Chem., Univ. Arizona, Tucson, AZ (USA) W. Czys

Optimization of ion-pair extraction by direct measurement of conditional extraction constants with a membrane phase separator. F.F. Cantwell and M. Carmichael.

A method is described which allows the direct measurement of conditional ion-pair extraction constants K'_s . By use of a recently described filter-probe membrane phase separator the necessary extraction and absorbance measurements are conveniently and rapidly made on a continuous flow basis as a function of varying aqueous phase pH. The technique is used to characterize the extraction of the cationic conjugate acids of the drugs promethazine, codeine, and diphenhydramine with picrate reagent and of the latter also with the reagent dipicrylamine. — *Anal. Chem.* **54**, 697 - 702 (1982). Dept. Chem., Univ. Alberta, Edmonton, Alberta (CDN)

Study of extraction properties of binary solvents for extraction of aromatic hydrocarbons. E.I. Grušova and E.I. Ščerbina.

Untersucht wird die Art der Änderung der Extraktionseigenschaften von Sulfolan bei Mischung desselben mit γ -Butyrolacton hinsichtlich des Phasengleichgewichts in den Systemen aromatische Kohlenwasserstoffe - nichtaromatische Kohlenwasserstoffe - binäres Lösungsmittel. Es hat sich gezeigt, daß das Lösungsmittel γ -Butyrolacton-Sulfolan eine günstigere Kombination von selektiven und Lösungseigenschaften besitzt als die herkömmlichen Lösungsmittel (Diethylen glykol, Sulfolan); außerdem kann die Extraktion bei Temperaturen von $30 - 40^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. — *Chim. i Chim. Techn.* **16**, 74 - 76 (1981) (Russisch)

Ebullimetric titrations: A new method of end-point detection.

W.A. de Oliveira.

Die Endpunktsbestimmung bei Titrationen, bei denen Fällungs-, Neutralisations- oder Komplexierungs-Reaktionen benutzt werden, wird durch

ebulliometrische Messungen (Differenzmessung von Siedepunkten mit einem speziell konstruierten Doppelbullometer nach W.A. de Oliveira und L. Meites (Anal. Chim. Acta 93, 3 (1977); vgl. diese Z. 291, 233 (1978)) durchgeführt. Als Beispiele werden Titrations von Natriumchlorid mit Silbernitratlösung, von Schwefelsäure mit Natronlauge und von Natriumfluorid mit Aluminiumchlorid-hexahydrat-Lösung durchgeführt. Der mittlere Fehler aller Titrations lag bei 1,6%. – Anal. Lett. 14A, 1391 - 1402 (1981). Inst. Quim., Univ. Estadual, Campinas, S.P. (BR) W. Cysz

A simple sensor for potentiometric titrations. W. Selig.

Durch die Ummantelung eines für die Spektroskopie verwendbaren Graphitstabes mit einer Lösung von Poly(vinylchlorid) und Dioctylphthalat in Tetrahydrofuran wird ein Sensor für potentiometrische Titrations hergestellt. Als Referenz wird eine Ag/AgCl-single-junction-Elektrode verwendet. Folgende potentiometrischen Titrations sind mit dem Sensor durchführbar: 1.) Präzipitationstitrations, 2.) Säure-Base-Titrations, 3.) Komplextometrische Titrations und 4.) Redox-Titrations. Eine Auswahl der Anwendungen in solchen Titrations wird beschrieben. Die Herstellung des Membran-Graphit Sensors ist einfach, schnell und überdies sehr preisgünstig. Eine Begrenzung der Anwendung auf wäßrige Systeme ist durch die Tatsache der Löslichkeit der Membran in organischen Solventien gegeben. – Anal. Lett. 15, 309 - 329 (1982). Lawrence Livermore National Lab., Univ. California, Livermore, CA (USA) B. Podkowik

Two-parameter Debye-Hückel approximation for the evaluation of mean activity coefficients of 109 electrolytes. P.C. Meier.

Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von ein-/einwertigen (z.B. NaBr) und zwei-/einwertigen Elektrolyten (z.B. CaF₂) in einfachen wäßrigen Lösungen werden Debye-Hückel-Approximationsgleichungen entwickelt, die nur noch die Berücksichtigung von zwei empirischen Parametern erforderlich machen. Dieses Modell setzt die Annahme einer Ionenstärke von weniger als 1 M voraus, was – nach Darstellung des Verf. – eine vertretbare Einengung bedeutet, da in der Praxis gewöhnlich nur solche Ionenstärken in Betracht kommen. Demgegenüber sind bei den in den letzten Jahren durch das National Bureau of Standards (NBS) veröffentlichten Werten bzw. Gleichungen mit Anwendungsmöglichkeiten im Bereich von Ionenstärken über 1 M Debye-Hückelgleichungen mit vier Parametern erforderlich, die nicht mehr mit Taschenrechnern kalkulierbar sind. Die vorgeschlagene vereinfachte Methodik führt zu Ergebnissen, die von denen des korrespondierenden NBS-Modells nur um ca. 1% abweichen. – Anal. Chim. Acta 136, 363 - 368 (1982). Dept. Organ. Chem., ETH Zürich (CH) W. Cysz

Correction of formation constants for ionic strength, from only one or two data points: An examination of the use of the extended Debye-Hückel equation. P.W. Linder and K. Murray.

Bei der Prüfung der Richtigkeit der Ergebnisse, die man für die Korrektur von Bildungskonstanten für Metallkomplexe bei verschiedenen Ionenstärken mit der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung erhält, wenn nur wenige Literaturwerte von Bildungskonstanten bei verschiedenen Ionenstärken zur Verfügung stehen, zeigt sich, daß zwei Werte bei einer höheren Ionenstärke ausreichend sind. Die Gleichung kann auch noch eingesetzt werden, wenn eine Bildungskonstante bei nur einer Ionenstärke aus der Literatur verfügbar ist; dann ist der erhaltene Wert allerdings verbunden mit einem geringeren Grad an Zuverlässigkeit. Mit Hilfe einer statistischen Analyse wird gezeigt, daß die Hauptfehlerquelle für die Voraussage der Bildungskonstanten in der Unsicherheit bzw. Ungenauigkeit der verwendeten Literaturdaten liegt. – Talanta 29, 377 - 382 (1982). Dept. Physic. Chem., Univ. Cape Town, Rondebosch (ZA) W. Cysz

Studies on chelating resins. I. General equation for the calculation of the protonation constants of chelating resins. Ö. Szabadka.

Für die Beschreibung der Protonierungsgleichgewichte von basischen Gruppen, die an eine unlösliche Polymermatrix angegliedert sind, wird eine allgemeine Gleichung abgeleitet. Die Ableitung basiert auf der Anwendung der Ladungs- und Massengleichgewichtsgleichungen. Wenn die dabei erhaltene Beziehung auf wasserlösliche Liganden angewandt wird, führt sie auf die bekannte Schwarzenbach-Gleichung für die Titration mehrbasischer Säuren zurück. – Talanta 29, 177 - 181 (1982). Dept. Anal. Chem., Univ. Chem. Engin., Veszprém (H) W. Cysz

Studies on chelating resins. II. Determination of the protonation constants of a chelating resin containing iminodiacetic acid groups.

Ö. Szabadka.

In Fortführung der vorstehend referierten Arbeit wird die dort entwickelte Gleichung zur Berechnung der Protonierungsgleichgewichte bzw. -konstanten von immobilisierten Liganden an unlöslichen Polymerharzen praktisch angewendet. Berechnet werden die Protonierungsgleichgewichte von Chelatharzen, die Iminodiacetat-Gruppen enthalten. Sie sind unter verschiedenen Handelsnamen (Dowex A-1, Bio-Rad Chelex 100, Permutit S 1005, Reanal Ligandex I) bekannt und werden häufig zur Anreicherung und Trennung von Schwermetallspuren verwendet. Für die drei Protonierungsstufen wurden folgende Werte errechnet: $\log K_1 = 9,12 \pm 0,05$; $\log K_2 = 3,10 \pm 0,07$; $\log K_3 = 1,44 \pm 0,03$. – Talanta 29, 183 - 187 (1982). Dept. Anal. Chem., Univ. Chem. Engin., Veszprém (H) W. Cysz

Potentiometric study of the association constant of isothiocyanic acid.

E.A. Neves, L. Angnes, G.O. Chierice and L.H. Mazo.

Beim Einsatz von Isothiocyanat als Ligand für die Bestimmung von Metallionen ist es oft von Bedeutung, die Assoziationskonstante für die Bildung der Isothiocyansäure zu kennen. Vor diesem Hintergrund wurde die Assoziationskonstante von HNCS potentiometrisch bestimmt. Sie beträgt $0,135 \pm 0,007$ und $0,168 \pm 0,007$ bei Ionenstärken von 2,0 M und 4,0 M NaClO₄. Als Indicatorelektrode wurde ein Hg(SCN)₄²⁻/Hg-System verwendet. Konditionen zur Optimierung von Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse werden diskutiert. – Talanta 29, 335 - 337 (1982). Inst. Quim., Univ. Sao Paulo (BR) W. Cysz

Estimation of acid homo- and heteroconjugation constants in dimethylformamide. K.I. Evstratova, A.A. Kochergina, N.A. Goncharova and V.V. Belozerskaya.

Ähnlich wie in anderen aprotischen dipolaren Lösungsmitteln (ADL), deren Molekel sich bei der Bildung von Wasserstoffbrücken mit Säureanionen nicht beteiligen, entstehen auch in Dimethylformamid (DMF) Komplexe des Typs HA₂⁻ bzw. (HA)_nA⁻ nach der Reaktion HA + A⁻ ⇌ AH...A⁻ bzw. nHA + A⁻ ⇌ (AH)_n...A⁻. Die Reaktion der Säure mit eigenem Anion, die zur Bildung von Wasserstoffbrücken führt, nennt man Homokonjugation. Enthält ADL Protonendonatoren (HR) (Wasser, Ethanol), kommt es zugleich zur Heterokonjugation: A⁻ + HR ⇌ A⁻...HR bzw. A⁻ + 2HR ⇌ A⁻...(HR)₂. Wasser und Ethanol können aber auch als Protonenakzeptoren (OHR) auftreten, was zu folgenden Reaktionen führt: HA + OHR ⇌ AH...OHR bzw. HA + 2OHR ⇌ AH...(OHR)₂. Diese Reaktion untersuchte zuerst Kolthoff (cf. J. Am. Chem. Soc. 93, 3843 (1971)). In der vorliegenden Untersuchung zeigt man ein neues Verfahren potentiometrischer Bestimmung von Konstanten der Homo- und Heterokonjugation von Säuren (KHA₂⁻, KAHR⁻, KAOHR) in reinem DMF sowie in seinem Gemisch mit 4% Ethanol, das auf der Berechnung der pH-Werte von Pufferlösungen von Säuren und ihren Tetraalkylammonium-Salzen bei c_{HA} = c_{A⁻} bzw. c_{HA} < c_{A⁻} beruht. Auf diese Weise bewertete man die KHA₂-Werte der Benzoe-, Nicotin-, Salicyl-, Acetylsalicyl- und Salzsäure und die KAHR- und KAOHR-Werte der Benzoe-, Nicotin- und Acetylsalicylsäure; man hat dabei festgestellt, daß die erstgenannten Werte höher sind. – Zh. Anal. Khim. 36, 2059 - 2066 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Chem. Pharm. Inst., Leningrad (SU) F. Jancik

Minimization of errors in fixed-time reaction rate methods by optimization of measurement time. F.J. Holler, R.K. Calhoun and S.F. McClanahan.

A theoretical development of the effect of random and systematic fluctuation in rate constants on the relative precision of reaction rates for first-order and pseudo-first-order reactions is presented. By the use of propagation of error theory, it is demonstrated that at $t = 1/k = \tau$ reaction rates are essentially independent of small fluctuations in the rate constant. Simulated data support the theoretical predictions. Experimental data collected on the oxidation of iodide by hydrogen peroxide are in excellent agreement with the theory. The relative standard deviation of the rate determined from these data at $t = \tau$ is a factor of 11.3 smaller than that determined for $t = 0$. – Anal. Chem. 54, 755 - 761 (1982). Dept. Chem., Univ. Kentucky, Lexington, KY (USA)

Evaluation of measurements subject to linear drift. G. Svehla and E.L. Dickson.

Zur korrekten Auswertung analytischer Ergebnisse, die einer langsamen, linearen Drift unterliegen, wird ein einfaches mathematisches Modell entwickelt, für dessen Berechnungen die Kapazitäten von programmierbaren Tisch- oder Taschenrechnern ausreichend sind. Anwendungsbeispiele werden für spektrometrische Borbestimmungen mit Anregung im Gleichstromplasma gegeben bzw. durchgerechnet. Ein 335-Schritte-Programm für einen Taschenrechner (Texas Instruments 59) kann von den Autoren angefordert werden. — *Anal. Chim. Acta* **136**, 369 - 372 (1982). Dept. Anal. Chem., Queen's Univ., Belfast, Northern Ireland (GB) W. Czysz

A new mathematical treatment of spectrophotometric data for differentiating mononuclear and polynuclear complexes. H. Xi-Wen and D.P. Poe.

Für die Unterscheidung zwischen einkernigen und mehrkernigen Metallkomplexen in Lösungen wird eine mathematische Ableitung unter Auswertung spektralphotometrischer Daten gegeben. Frühere Methoden basierten auf der Beobachtung des Einflusses der Verdünnung auf den Grad der Dissoziation bzw. auf der Methode des fixierten Logarithmus (z.B. H. Bent und C. French: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 568 (1941)). Obwohl auch bei der hier beschriebenen Methode der Einfluß der Verdünnung auf den Grad der Dissoziation die Grundlage bildet, ist die mathematische Behandlung jedoch verschieden von der früheren Methode. Absorption und molarer Extinktionskoeffizient sind die weiteren experimentellen Faktoren, die in die Berechnung einbezogen werden. — *Anal. Chim. Acta* **136**, 353 - 361 (1982). Dept. Chem., Univ. Minnesota, Duluth, MN (USA) W. Czysz

Drying conditions for potassium dichromate. T. Yoshimori and K. Kamijoh.

In Fortsetzung einer früheren Arbeit über das Trocknen und Wägen von Ursubstanz (T. Yoshimori: *Talanta* **22**, 827 (1975); vgl. diese Z. **280**, 232 (1976)) wird die Behandlung von Kaliumdichromat als Ursubstanz bzw. im Reinheitsgrad von Standardreferenzmaterial (SRM) diskutiert. Dabei wird festgestellt, daß bei Vorhandensein von Spuren organischer Verunreinigungen das Trocknen des im Achatmörser gepulverten Kaliumdichromats bei 150°C bis maximal 200°C durchgeführt werden muß. Wird eine höhere Temperatur als 200°C angewendet, entsteht durch Reduktion des Chrom(VI) grünes Cr(III)-Oxid. Daraus resultiert ein nicht zu vernachlässigender Fehler bei der Verwendung dieses Dichromats als Ursubstanz. — *Talanta* **29**, 343 - 344 (1982). *Fac. Engin., Sci. Univ. Tokyo* (J) W. Czysz

Synthesis and metallochromic properties of some hydrazones of 2-, 3- and 8-hydraziñoquinolines. A.A. Schilt, M.R. Di Tusa and F.H. Case.

Insgesamt 22 Hydrazone wurden synthetisiert und ihre Eignung als Farbagentien für die spektralphotometrische Bestimmung von Spuren Fe, Co, Ni, Cu und Zn geprüft. Einige der dargestellten Hydrazone (Tabelle) führten zu positiven Ergebnissen, z.T. sogar mit der Möglichkeit, zwei und mehr Metalle nebeneinander zu bestimmen. Außer den Strukturformeln sind auch die Absorptionseigenschaften der Chelate mit Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(I) und Zn(II) in Tabellen aufgeführt (Farbe der Chelate, Wellenlänge der Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten). — *Talanta* **29**, 338 - 341 (1982). Dept. Chem., North Ill. Univ., DeKalb, IL (USA) W. Czysz

Preferential solvation of dithizone in chloroform in cyclohexane. S.P. Bag and H. Freiser.

Der molare Extinktionskoeffizient von Dithizon (Diphenylthiocarbazon) in Cyclohexan beim Absorptionsmaximum von 625 nm wird drastisch erhöht, wenn man der Lösung geringe Mengen an Chloroform zugeibt. In der hier beschriebenen systematischen Untersuchung wird festgestellt, daß diese Erhöhung nicht auf ein Verschieben des Gleichgewichts zwischen Thioenol- und Thioketon-Tautomeren, sondern auf die Bildung eines 1:2-Dithizon-Chloroformkomplexes (Bildungskonstante $10^{4,0}$) zurückzuführen ist. Die Bildung dieses Komplexes erklärt u.a. auch die ungewöhnlich hohe Verteilungskonstante ($10^{5,90}$) von Dithizon zwischen Chloroform und Wasser. — *Anal. Chim. Acta* **136**, 439 - 441 (1982). Dept. Chem., Univ. Arizona, Tucson, AZ (USA) W. Czysz

Detection of fluorescein in the presence of background fluorescence.

R.M. Brown and C.S. Creaser.

Der Nachweis des bei Strömungsuntersuchungen als Indikator verwendeten Fluoresceins (F.) ist stark erschwert, wenn andere fluoreszierende Substanzen in der Lösung vorliegen oder mit Quencheffekten zu rechnen ist. Mit den neuen Verfahren wird ein Isopropanol-Extrakt hergestellt, F. methyliert und das Dimethyl-Derivat massenspektrometrisch analysiert ($m/e = 360,0998$), wobei keine quantitative Aussage erfolgte. Als Nachweisgrenze für F. in reinem Wasser wird 1 ppb angegeben; für verunreinigtes Wasser gelten 25 ppb. — *Analyst* **107**, 338 - 340 (1982). Phys.-Chem. Meas. Unit, Harwell, Didcot, Oxfordshire (GB) B. Seifert

Calculation of electronic structures of xanthene fluorescein dyes by means of the CNDO/2 method. V.G. Maslov, Z.N. Turaeva and T.A. Shakhverdov.

Mittels der semiempirischen quantumchemischen Methode CNDO/2 berechnete man die Verteilung der Elektronendichte von fünf zweiwertigen Anionen der Farbstoffe der Fluoresceinreihe: Fluorescein, Dibromfluorescein, Eosin, Eosin B und Phloxin. Die dabei erhaltenen Ergebnisse bestätigen, daß der Übergang von dem sp- zum spd-Niveau in den Molekeln halogensubstituierter Farbstoffe eine Erhöhung der negativen Ladung auf den Halogenatomen und in gewissem Maß auch auf den benachbarten Atomen zur Folge hat. Man hat berechnet, daß sich in den Molekeln der zweiwertigen Anionen der angegebenen Farbstoffe drei Zentren negativer Ladung befinden: Es sind vor allem die zwei Sauerstoffatome der Carboxylgruppe, auf welchen die größte negative Gesamtladung (1,03 - 1,09) konzentriert ist, und dann die zwei seitlichen Sauerstoffatome (0,39 - 0,48); das Zentralsauerstoffatom besitzt keine negative Ladung. Die positive Ladung ist auf den vier oberen Sauerstoffatomen des Xanthenkerns konzentriert. In den Molekeln der Fluorescein-bromderivate erhöht sich — im Vergleich mit Fluorescein allein — der Unterschied in den Werten der Ladung auf der Carboxylgruppe und auf den seitlichen Sauerstoffatomen zum Nachteil der Erniedrigung der negativen Ladung auf den letztgenannten Atomen. Die vorgelegten Berechnungen erlauben die Struktur der Assoziate von Fluorescein-halogenderivaten mit Metallionen in starken Elektronendonatorlösungen vorauszusagen. — *Zh. Anal. Khim.* **36**, 2171 - 2175 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Vavilov Optisches Inst., Leningrad (SU) F. Jancik

Observations on 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetylpyrazolon-5, a promising extracting reagent. E.C. Okafor.

1-Phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-pyrazolon-5 wird durch Reaktion von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 in Pyridin mit Trifluoressigsäureanhydrid und Ansäuern des weinroten Reaktionsgemischs mit 3 M HCl als rosafarbener Niederschlag gewonnen und mit verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert. Bei diesen Umkristallisationsversuchen mit anschließender Strukturuntersuchung der dabei erhaltenen Produkte durch IR- und NMR-Spektroskopie wird festgestellt, daß das Reagens, das im Hinblick auf die Verwendung als Komplexbildner für die Extraktion von Metallionen dargestellt wird, in einer einheitlichen Ketoform vorliegt, beim Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff in wasserfreier Form. Farbe, Löslichkeit und Schmelzpunkt werden für eine Reihe von Metallchelaten mit diesem Reagens bestimmt (Tabellen). — *Talanta* **29**, 275 - 278 (1982). Coordin. Chem. Res., Dept. Chem., Univ. Nigeria, Nsukka (WAN) W. Czysz

Studies of acid-base properties and complex formation ability of alkyl(aryl)benzimidazolylazoketoximes. L.F. Dubinina, L.I. Medvedeva, G.N. Lipunova, N.V. Marina, S.L. Mertsalov and E.P. Darienko.

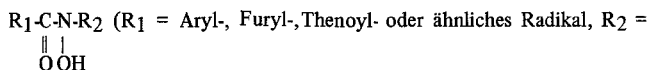
Man untersuchte die acido-basischen Eigenschaften sowie die Komplexbildungsfähigkeit von sechs von Formazanen und Oximen abgeleiteten organischen Reagentien, in deren Molekülen sich neben dem heterocyclischen Ring gleichzeitig eine Azo- und eine Oximgruppierung befinden. Diese Alkyl(Aryl)benzimidazolylazoketoxime verhalten sich als amphotere Verbindungen, deren basische Eigenschaften durch das heterocyclische N-Atom und die sauren Eigenschaften durch das mobile H-Atom der Oximgruppe bedingt sind. Bei der Protonierung verhalten sie sich als eine einwertige Base und bei der Protonenspaltung als eine einwertige Säure ($pK_a = 7,96 - 9,42$). Die erwähnten Reagentien (tabellarische Zusammenfassung s. Original) liefern mit Co, Cu, Ni, Fe(II), Hg(II), Bi, Mn, Cd, Zn, V(V), Pb und Ag in wäßrigethanolischen Lösungen bei $pH > 4$ die zuge-

hörigen Komplexe (Me:R = 1:1 bzw. 1:2, $\lambda_{\max} = 490 - 600 \text{ nm}$; $\epsilon = (0,44 - 2,08) \cdot 10^4$), die sich zur photometrischen Bestimmung der genannten Metallionen eignen. Die Struktur dieser Komplexe wurde mit Hilfe der Elektronen- sowie Infrarotspektren bestätigt. Die Selektivität der erwähnten Reagentien kann durch Verwendung eines zweiten Liganden erhöht werden. So bildet z.B. Phenylbenzimidazolylazoketoxim in Gegenwart von o-Phenanthrolin die Komplexe nur mit Co (pH 4 - 13), Cu (pH 7,2 - 10,8) und V(V) (pH 6,0 - 8,2). Auf diese Weise können diese Elemente photometrisch z.B. in Naturwässern nebeneinander bestimmt werden. — *Zh. Anal. Khim.* 36, 1700 - 1705 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Forsch.inst. Bañeol. Physiotherapie, Sverdlovsk (SU)

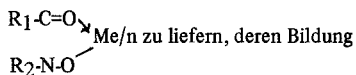
F. Jancik

N-Benzoylphenylhydroxylamine and its analogs in electrochemical analysis (Review). Z.A. Gallai, N.V. Shvedene and N.M. Sheine.

Die vorliegende Übersicht (139 Literaturhinweise) behandelt die elektrochemische analytische Ausnützung einer verhältnismäßig großen Gruppe organischer Reagentien der allgemeinen Formel



Wasserstoffatom, Phenyl-, Toly- oder ein anderes Radikal). Die analytischen Eigenschaften dieser Reagentien sind durch die -CO-N(OH)-Gruppe bedingt, die fähig ist, mit zahlreichen Metallionen schwerlösliche fünfgliedrige Chelate allgemeiner Formel



zu liefern, deren Bildung von der Acidität des Mediums abhängt. Von bis jetzt synthetisierten 150 Reagentien dieser Gruppe benutzt man heutzutage 13 und davon am meisten N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin bzw. N-Cinnamoyl-N-phenylhydroxylamin. In der Übersicht werden die Oxidation der angegebenen Reagentien auf festen Elektroden, ihre Reduktion auf der Hg-Tropfelektrode, das polarographische Verhalten der Extrakte der erwähnten Chelate und die Verwendung von allen 13 angeführten Reagentien besonders zur amperometrischen bzw. potentiometrischen Bestimmung von zahlreichen Metallen (z.B. Ti, Zr, Nb, Hf, Ga, Sc, Ce, Th, La, Y, V(V), Mo(VI), Cu, Pb, In) besprochen. Außerdem können einige Chelate zur Herstellung von Membranen für ionenselektive Elektroden benutzt werden. Die Übersicht enthält zahlreiche Tabellen. — *Zh. Anal. Khim.* 36, 1828 - 1846 (1981) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Lomonosov Univ., Moskau (SU) F. Jancik

Auto-ranging switch for Technicon AutoAnalyzer II spectrophotometers. M.M. Gibbs.

Als Hilfseinrichtung für einen Technicon AutoAnalyzer II wird im Schaltbild eine Anlage gezeigt, mit der automatische Meßbereichumschaltung möglich ist, so daß auch höher konzentrierte Proben gleich beim ersten Durchgang einwandfrei zu analysieren sind und nicht erst eine Verdünnung der Probe mit anschließendem zweitem Durchgang erforderlich ist. Nach jeder nötig gewordenen Umschaltung kehrt das Gerät in den Basis-Meßbereich zurück. — *Analyst* 107, 343 - 346 (1982). Dept. Sci. Ind. Res., Taupo (NZ) B. Seifert

Evaluation of a new multiple-sampling device for room-temperature phosphorimetry. J.L. Ward, R.P. Bateh and J.D. Winefordner.

Zur Vorbereitung mehrerer Proben für die Phosphorimetrie bei Raumtemperatur (RTP) wird ein Probenhalter beschrieben, der gegenüber der RTP-Messung nach Paynter et al. (*Anal. Chem.* 45, 736 (1974)) bei sonst ähnlichen Verfahrenskenngrößen den Vorteil der Zeitersparnis (4 min gegenüber 10 min) und der besseren Probenpositionierung hat. — *Analyst* 107, 335 - 338 (1982). Chem. Univ. of Florida, Gainesville, FL (USA) B. Seifert

Application of personal microcomputers in the analytical laboratory. I. Potentiometric analysis. S. Ben-Yaakov, R. Riviv, H. Gutenman, A. Dayan and B. Lazar.

A novel general-purpose interface-controller unit has been designed and applied in potentiometric analysis. The unit is operated by a personal microcomputer programmed in BASIC. The interface-controller permits direct reading of specific ion-electrodes and can activate, under program control, laboratory instruments such as motor-driven burettes. The inter-

face-controller is expandable to 16 analogue input channels, 16 binary (logic) input lines and 16 control relays but requires only one microcomputer I/O port (a total of 9 I/O lines) to handle all operations. Analogue to digital conversion is realized by counting, with the microcomputer, the output frequency of an analogue-to-frequency converter. This inexpensive method is effective in rejecting interfering signals such as power-line interference. The system has been applied in potentiometric titration analysis for determining the apparent dissociation constants of carbonic acid in sea-water and Dead Sea brines, and for ammonia determination with a gas-sensing electrode. — *Talanta* 29, 267 - 274 (1982). Dept. Electr. Engin., Ben Gurion Univ., Beer Sheva (IL)

Data evaluation in combined gas chromatography-infrared spectroscopy-mass spectrometry. S.S. Williams, R.B. Lam, D.T. Sparks, T.L. Isenhour and J.R. Hass.

In einem „Special Report“ wird eine Einführung in die Problematik der Kombination von Gas-Chromatographie (GC), IR-Spektroskopie (IR) und Massenspektrometrie (MS) für die qualitative und quantitative Analyse gegeben. Während in jüngerer Zeit instrumentelle Schwierigkeiten bei der Kombination GC-IR-MS zur Identifizierung und Strukturaufklärung von Verbindungen in komplexen Gemischen durch Entwicklung geeigneter Interface-Systeme weitgehend ausgeräumt werden konnten, liegt die Hauptschwierigkeit gegenwärtig im Mangel geeigneter Methoden, die große Datenfülle zu verarbeiten und auszuwerten. Einige Arbeiten, in denen dies versucht wird, werden referiert. Sie liegen durchweg in der Richtung, daß die für individuelle GC-IR- und GC-MS-Analysen bereits existierenden Auswertungsmethoden so gegeneinandergesetzt werden, daß sich daraus optimierte GC-IR-MS-Werte ergeben. — *Anal. Chim. Acta* 138, 1 - 10 (1982). Dept. Chem., Univ. North Carolina, Chapel Hill, NC (USA)

W. Czysz

Hierarchical nonhierarchical clustering strategy and application to classification of iron meteorites according to their trace element patterns.

D.L. Massart, L. Kaufman and K.H. Esbensen.

The usefulness of a new advanced clustering strategy (MASLOC) as a general tool in interpretative analytical chemistry is demonstrated. The central algorithm is of a nonhierarchical type but a hierarchical output is provided. The algorithm selects what are called robust („significant“) clusters and detects outliers. Comparison with the hierarchical algorithms that are most often used in analytical chemistry shows that better results are obtained with MASLOC. The algorithm is used in a multistep interactive classification strategy. We evaluate this strategy by carrying out a clustering of the complex iron meteorite data base (major and trace element concentrations), which has been intensely studied and which has a universally agreed upon, genetic classification against which we compare our results. We reproduce all essential features of this standard and even find evidence of possible structure among formerly „ungrouped“ iron meteorites. It is concluded that the proposed strategy offers real advantages for the treatment of large bases of analytical data. — *Anal. Chem.* 54, 911 - 917 (1982). Vrije Univ., Brussel (B)

Alternative k-nearest neighbour rules in supervised pattern recognition. — Part 2. Probabilistic classification on the basis of the kNN method for direct density estimation. — Part 3. Condensed nearest neighbour rules. D. Coomans and D.L. Massart.

Die von D. Coomans und D.L. Massart in *Anal. Chim. Acta* 136, 15 (1982) begonnene Untersuchung über alternative kNN-Regeln (Teil 1: kNN-Klassifizierung mittels alternativer Auswahlregeln) wird fortgesetzt. In Teil 2 geht es um die Prüfung der kNN-Klassifizierung nach D.O. Loftsgaarden und C.P. Quesenberry (*Ann. Math. Stat.* 36, 1049 (1965)). Die Methode der drei Kategorien funktioneller Zustände der Schilddrüse, die in früheren Arbeiten der Verff. schon verschiedentlich zur Darstellung mathematisch-statistischer Klassifikationsmethoden herangezogen wurden (zahlreiche Literaturzitate; vgl. diese Z. 312, 45 (1982)). Die erzielten Ergebnisse sind nicht in allen Punkten zufriedenstellend. — In Teil 3 wird die Untersuchung ausgedehnt auf die sog. „Kondensierten Nächster-Nachbar-Regeln“ (CNN methods), bei denen zur Vereinfachung der Komplexität von Klassifizierungsregeln statt mit dem vollen mit einem reduzierten, kondensierten Datensatz gearbeitet wird. — *Anal. Chim. Acta* 138, 153 - 165 u. 167 - 176 (1982). Vrije Univ., Farmaceut. Inst., Brüssel (B)

W. Czysz