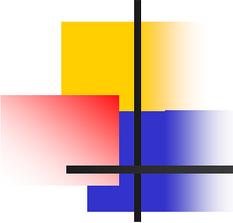


# Messtechnik in der Analytik – instrumentelle Chemie

---

Sylvia Paul



# Übersicht

---

- **1.** Einführung und Anwendungen der instrumentelle Chemie
- **2.** physikalische Grundlagen / Gesetzmäßigkeiten
- **3.** allg. Aufbau und verschiedene Arten von Detektoren
- **4.** spezifische Geräte und Verfahren

# 1.1 Einführung

## Wo liegen die Einsatzgebiete?

---

- Strukturanalyse bzw. Identifizierung von Verbindungen  
z.B. in der Forschung, Kontrolle bei Synthesen
- Qualitätskontrolle bzw. Sicherung  
z.B. Reinheitsbestimmung,  
Konzentrationsbestimmung,  
Inhaltsstoffdeklarierung
- Umweltgifte in Wasser und Boden  
sehr geringe Konzentrationen nachweisbar

## 1.2 Einführung

### Was kann alles bestimmt werden?

---

- Gifte und Schadstoffe  
z.B. Dioxin, Schwermetalle, Benzole...
- Pharmazeutische Produkte  
Neuentwicklungen sowie Qualitätskontrolle
- Lebensmittelindustrie  
Zusammensetzungen für die  
Verpackungsbeschriftung
- Materialbestimmung  
z.B. Bauindustrie - Kontrolle

# 1.3 Einführung

## Welche Messverfahren gibt es?

---

- *Optische Verfahren*
  - AAS (Atomabsorptionsspektrometrie)
  - Photometrie
  - Infrarotspektroskopie (IR)
  - Fluoreszenzanalyse
  
- *Trennverfahren*
  - Gaschromatographie
  - HPLC (Hoch-Druck-Flüssig-Chromatographie)
  - Massenspektroskopie

# 1.4 Einführung

## Probenarten und Nachweisgrenzen

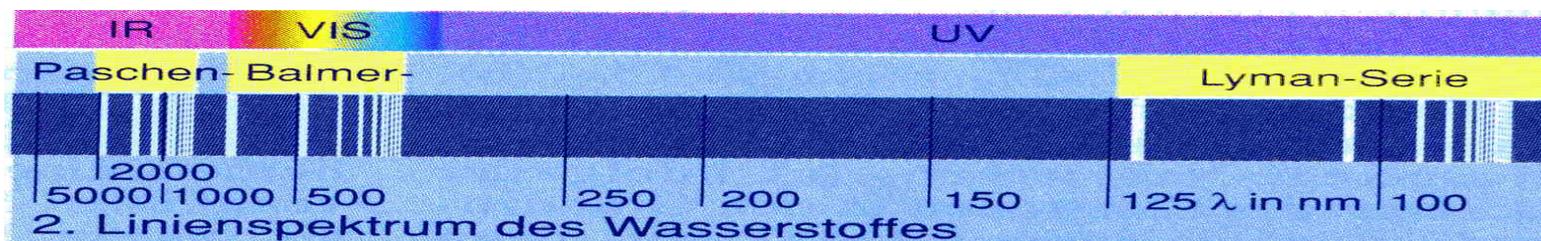
---

- Proben aller Aggregatzustände, organisch oder anorganisch, können je nach Verfahren und Aufarbeitung gemessen werden
- Generell ist die Nachweisgrenze, je nach Trennmethode und Detektor, sehr klein  $> 0,05 \text{ pg}$  (Piko  $10^{-12}$  )

# 2.1 Grundlagen

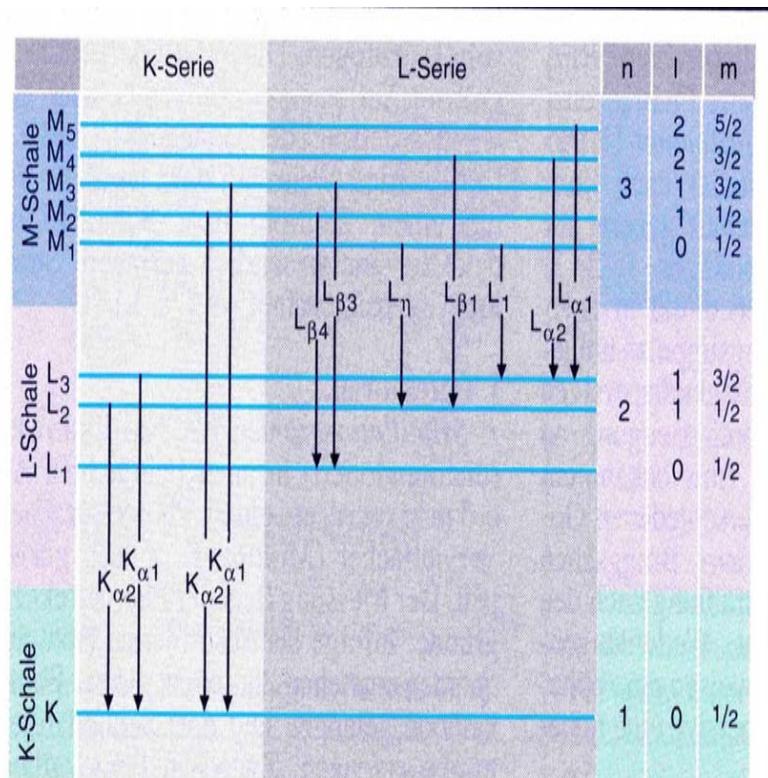
## physikalische Grundlagen

- **Grundlage der Spektralanalyse:**
- die Elektronen eines einzelnen Atoms sind nur auf bestimmten Energieniveaus stabil
- durch Energiezufuhr können sie auf ein höheres Energieniveau angehoben werden – dieser Zustand ist instabil
- beim zurückspringen wird die überschüssige Energie in Form von Licht oder Röntgenquanten frei
- die Wellenlängen der entstehenden Strahlen sind charakteristisch für den Atomkern – ein Linienspektrum entsteht
- die Strichstärke ist dabei der Intensität der einzelnen Spektrallinien proportional
- mit optischen Mitteln (Gittern, Prismen) ist die spektrale Zerlegung des von angeregten Atomen eines Elementes emittierten Lichtes möglich



# 2.1 Grundlagen

## physikalische Grundlagen

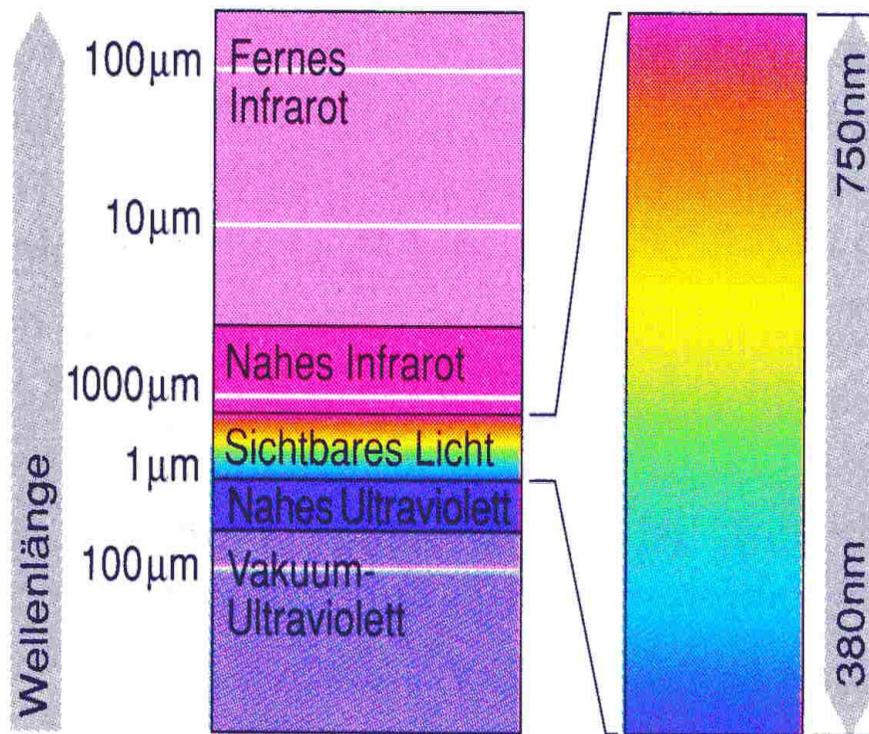


A. Termübergänge in den inneren Elektronenschalen

- **Entstehung von Spektrallinien:**
- trifft eine Strahlung mit hoher Energie auf Atome höherer Kernladungszahl, so können Elektronen aus inneren Schalen herausgeschleudert werden
- die entstandenen Lücken werden durch Elektronen aus weiter außenliegenden Schalen aufgefüllt
- infolge dieses Vorgangs treten Spektrallinien (entspricht der Differenz zwischen zwei Energiezuständen eines Elektrons) auf
- Bild : wird ein Elektron aus der K-Schale herausgeschlagen, entsteht das K-Spektrum

# 2.2 Grundlagen

## physikalische Grundlagen

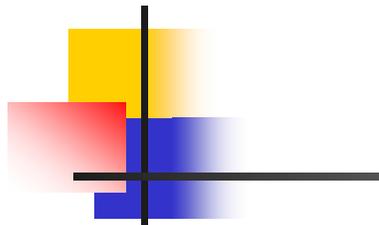


**A. Vis-Spektrometrie**

- das Spektrum des sichtbaren Lichts erstreckt sich von 380 bis 750 nm
- das Gemisch aller Wellenlängen ergibt die Farbe „weiß“
- mit Hilfe von Gittern und Prismen ist es möglich, Strahlungen bestimmter Wellenlängen und Farben zu erzeugen (rot 650-750; orange 595-650; gelb 560-595; grün 490-560; blau 435-490 und violett 380-435nm )

# 2.2 Grundlagen

## physikalische Grundlagen



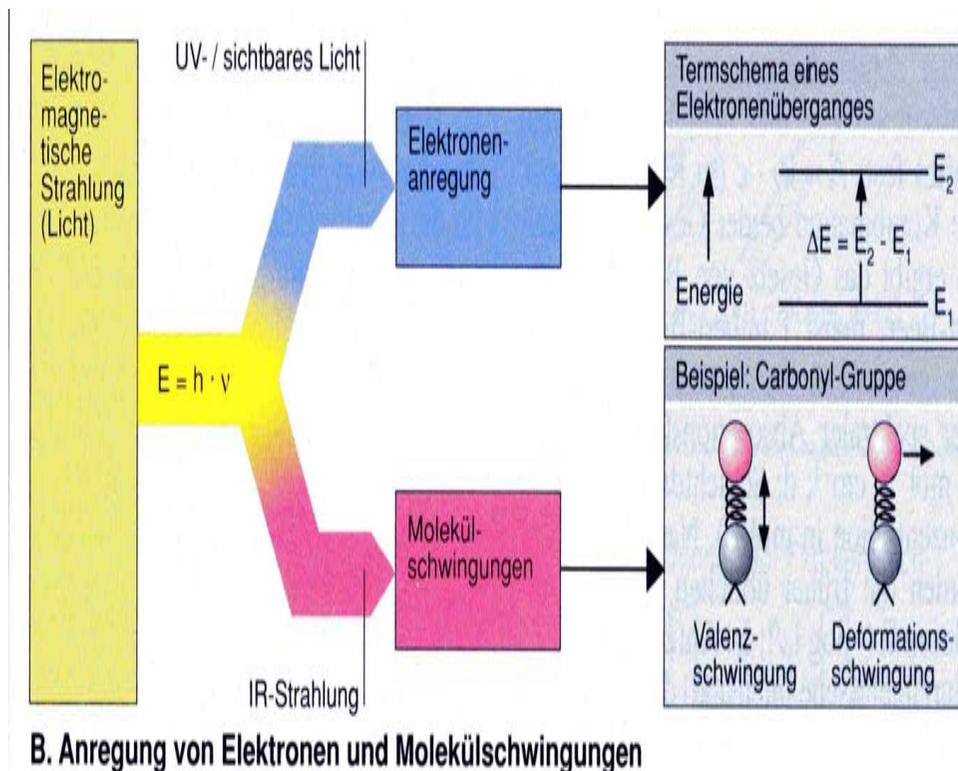
Art des Übergangs		Molekül-Rotation	Molekül-schwingung	Elektronen-anregung	
Spektroskopische Methode		Mikrowellen-Absorption	Infrarot-Spektroskopie	UV- / Vis-Spektroskopie	
Spektralbereich	Radiowellen	Mikrowellen	Infrarot (IR) F M N	Vis UV	Röntgenstrahlen
Wellenlänge [m] $\lambda = \frac{c}{\nu}$	10 1	$10^{-1}$ $10^{-2}$ 1 cm	$10^{-3}$ $10^{-4}$ $10^{-5}$ $10^{-6}$ 1 $\mu$ m	$10^{-7}$ $10^{-8}$ $10^{-9}$ $10^{-10}$	$10^{-9}$ 1 nm 1 Å
Frequenz [Hz] $\nu = \frac{c}{\lambda} = c \cdot \tilde{\nu}$	$10^{-7}$	$10^{-9}$	$10^{-11}$ $10^{-13}$	$10^{15}$	$10^{17}$
Wellenzahl $\tilde{\nu}$ $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$10^3$	$10^1$	10 $10^3$	$10^5$	$10^7$

A. Elektromagnetisches Spektrum

- Licht wird physikalisch als transversale elektromagnetische Wellenbewegung definiert – mit periodischen Änderungen elektrischer und magnetischer Felder
- elektromagnetische Wellen unterscheiden sich in ihrer Frequenz  $\nu = c / \lambda$  bzw. Wellenlänge  $\lambda = c / \nu$
- die Frequenz  $\nu$  gibt die Zahl der Schwingungen eines elekt. bzw. magnet. Feldes pro Zeiteinheit an ( $s^{-1} = \text{Hz}$ )
- die Analysenmethoden beruhen auf Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Lichtquanten mit unterschiedlicher Energie
- daraus folgten unterschiedliche Wirkungen auf die Moleküle (Elektronenanregung, Molekülschwingung oder Rotation)

# 2.2 Grundlagen

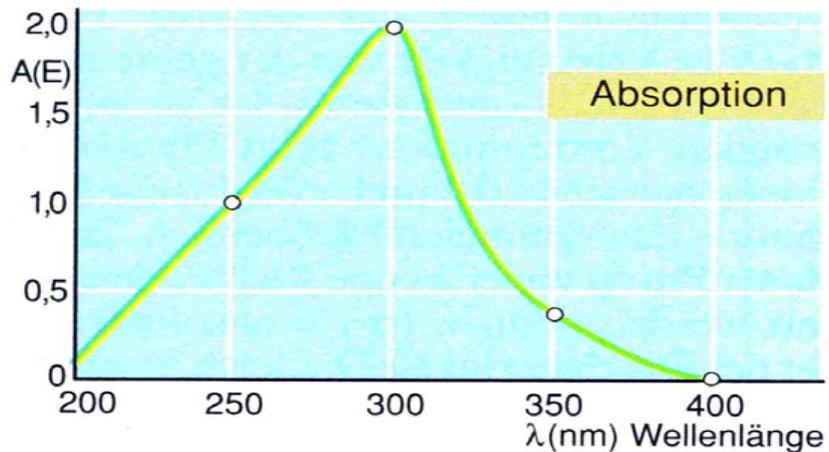
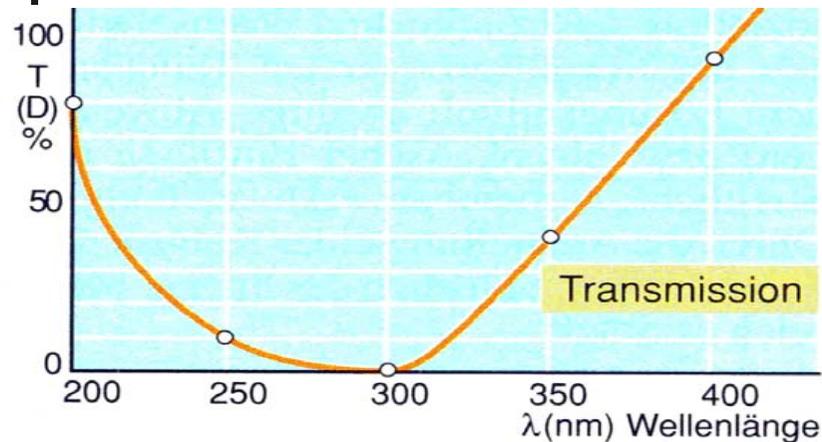
## physikalische Grundlagen



- Die Absorption von UV- oder sichtbarem Licht (160 – 8000 KJ/mol) durch org. Moleküle führt zur Anregung von  $\pi$ -Elektronen (Doppel bzw. Dreifachbindung) oder der n-Elektronen (bei Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen). Die Energieaufnahme führt zu einer Anhebung aus dem Energieniveaus  $E_1$  zum höheren  $E_2$
- IR-Strahlung (160 – 2400 KJ/mol) bewirkt Molekülschwingungen d.h. mechanische Schwingungen zwischen den Atomen

# 2.2 Grundlagen

## physikalische Grundlagen

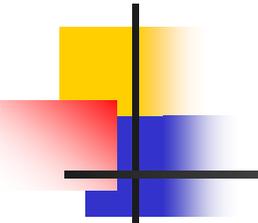


E. Transmission und Absorption

- bei einem Transmissionsspektrum ermittelt man die Durchlässigkeit  $T$  einer Lösung in % des einfallenden Lichtes in Abhängigkeit von der jeweiligen Wellenlänge
- bei einem Absorptionsspektrum wird der neg. Logarithmus der Transmission als Absorption  $A$  aufgezeichnet

# 3.1. Detektor

## - allgemein



---

- Als Detektoren bezeichnet man allgemein Nachweisgeräte für Teilchen oder Strahlung – Strahlungsempfänger
- Sie benutzen optische Strahlung als Indikator für Zustände oder deren Veränderungen z.B. die Fotozelle, Fotodiode

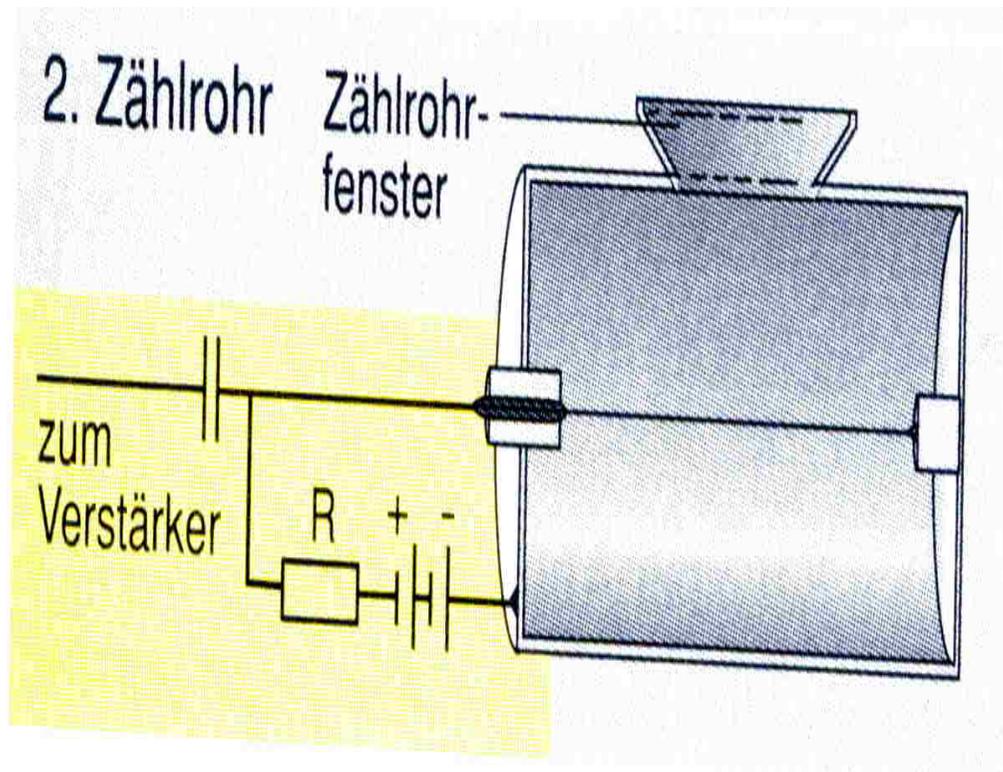
## 3.2. Detektor

# Grundlagen

- **Fotozellen:**
- arbeiten nach dem Prinzip des äußeren lichtelektrischen Effekts
- die auffallende Strahlung löst Elektronen aus der lichtempfindlichen Kathode, falls die Energie der Lichtquanten größer als die Austrittsarbeit des Kathodenmaterials ist (nach Einstein:  $h \cdot \nu = m/2 \cdot v^2 + W$ )
- die Kathode ist auf der Innenwand (Glas) des Zellgefäßes aufgebracht, im Abstand dazu befindet sich die Anode als Draht, Bügel oder Netz
- die herausgelösten Elektronen werden im elektrischen Feld zwischen Anode und Kathode beschleunigt und erzeugen einen Strom (Fotostrom)
- Anodenspannung liegt bei 20-30V
- ist als Strahlungsempfänger in vielen Detektoren zu finden

## 3.3. Arten Detektoren

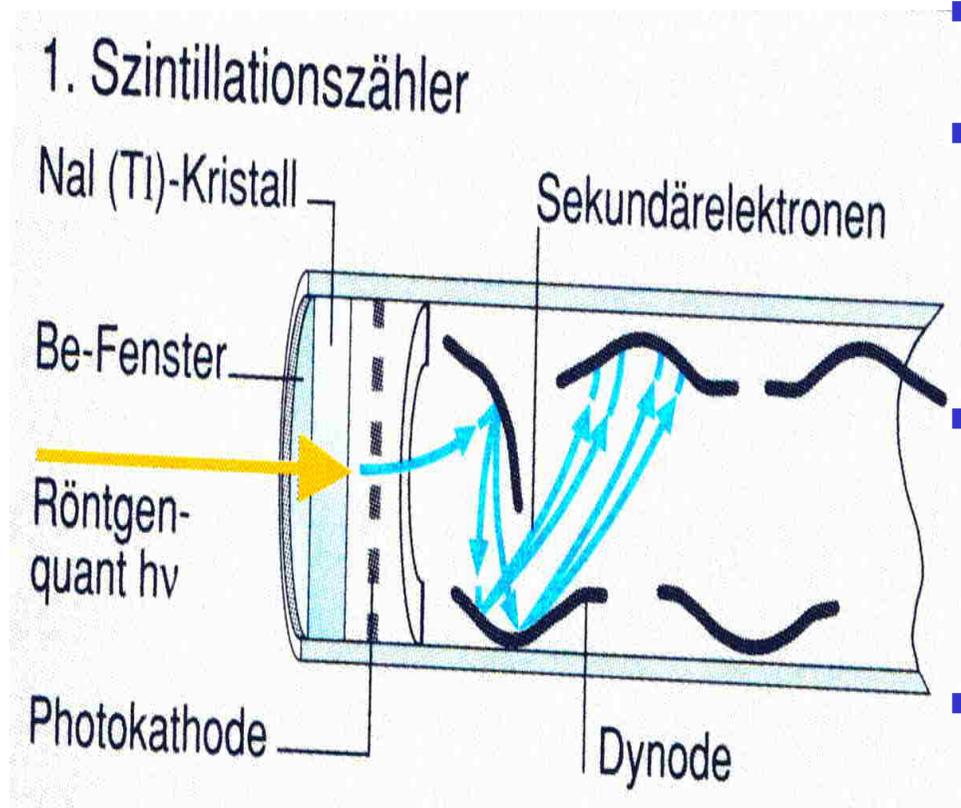
### 1. Zählrohr



- die durch den *Photoeffekt* erzeugten Elektronen produzieren in einem Gas (z.B. Argon) Sekundärionen und -elektronen
- infolge des starken elektrischen Feldes in der Umgebung des dünnen Drahtes erreichen die Elektronen so hohe Energien, dass durch Stoßionisation eine große Zahl von Ionen und Elektronen gebildet und gezählt werden kann

# 3.3. Arten Detektoren

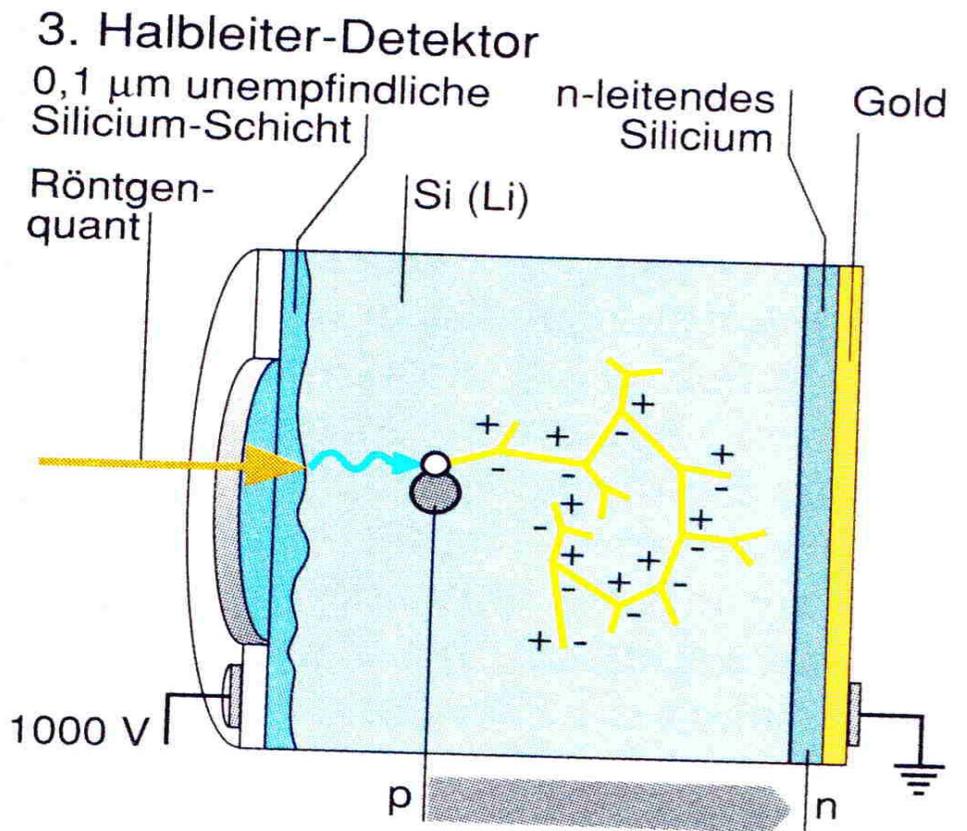
## 2. Szintillationszähler



- Der Messung liegt der *Photoeffekt* zugrunde:
- Infolge der absorbierten Röntgenquanten entstehen Photonen, die zur Photokathode gelangen und dort Sekundärelektronen erzeugen
- Zwischen Photokathode und Anode liegt eine Hochspannung (bis 1000V) an, diese ist m-fach von einer Widerstandskette unterteilt (Dynode)
- Aus m Dynoden werden durch die sich bewegenden Sekundärelekt. jeweils zwei bis vier Elektronen herausgeschlagen = Verstärkung

## 3.3. Arten Detektoren

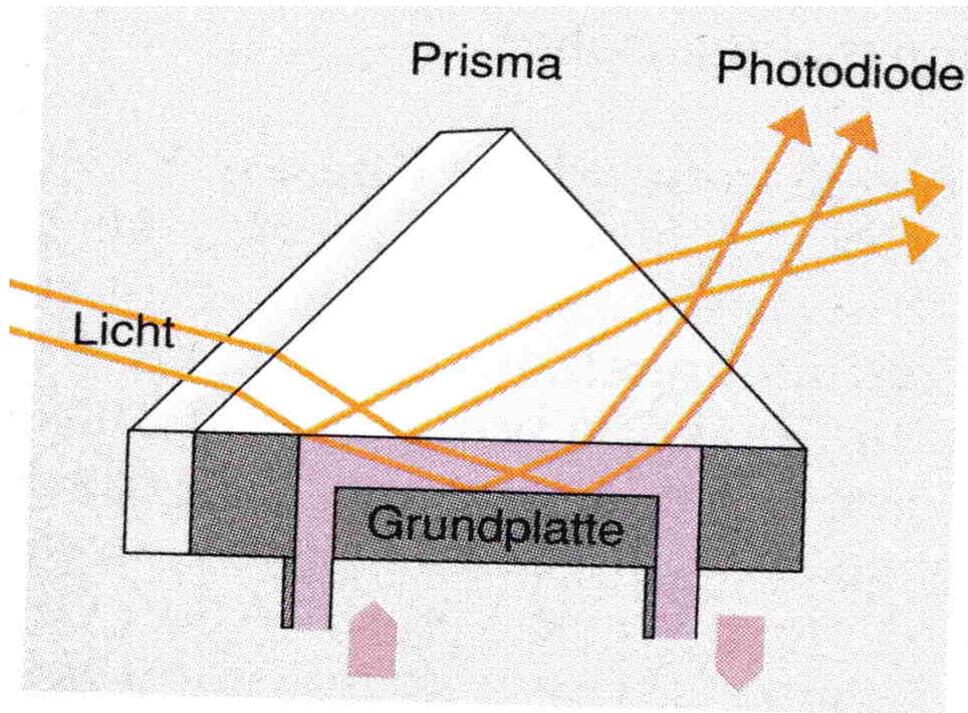
### 3. Halbleiter-Detektor



- Funktionsprinzip: *p-n Übergang (Halbleiterprinzip)*
- bei einer Spannung von 1000V sind keine freien Ladungsträger im Detektorvolumen vorhanden
- die einfallende Strahlung ionisiert das Detektormaterial (Photoeffekt)
- die entstehenden Ladungsträger werden im elektrischen Feld abgesaugt, der bewirkte Stromimpuls ist proportional der im Halbleiter umgesetzten Energie

## 3.3. Arten Detektoren

### 4. RI-Detektor

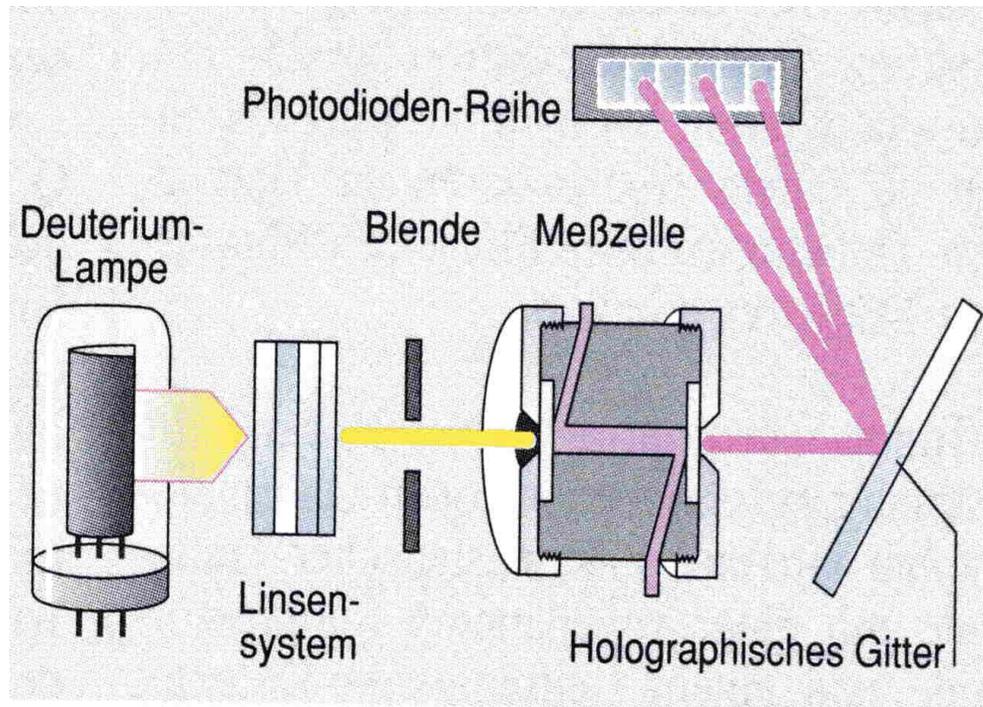


L. RI-Detektor

- Funktionsprinzip: **Brechungsindex-Änderung**
- befindet sich eine Substanz im Eluentenstrom, tritt eine Änderung des Brechungs (Refraktions)- Indexes auf
- das eingestrahlte Licht zerfällt in einen im Prisma reflektierten und einen weiteren Anteil, der in die Messzelle und von dort nach Reflexion zur Photodiode gelangt

## 3.3. Arten Detektoren

### 5. Photodiodenarray-Detektor

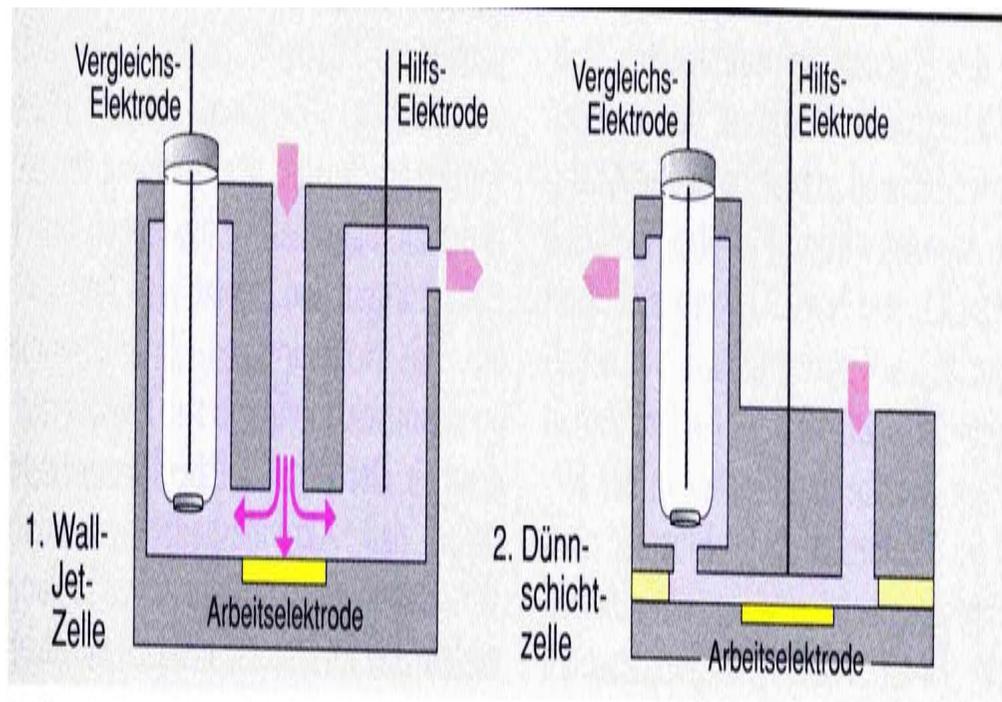


V. Photodiodenarray-Detektor

- Funktionsprinzip: *Lichtabsorptionsmessung*
- die Probe absorbiert in der Messzelle das einfallende Licht
- durch große Anzahl kleiner Photodioden kann gleichzeitig bei verschiedenen Wellenlängen gemessen werden

## 3.3. Arten Detektoren

### 6. Amperometrische Detektor

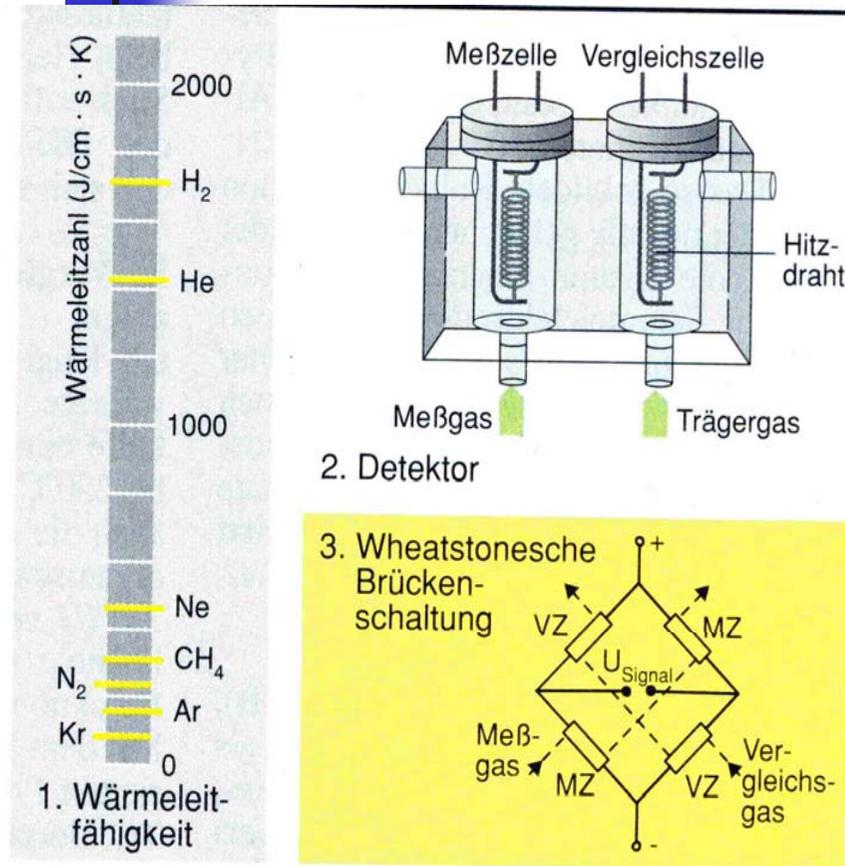


N. Amperometrische Detektoren

- zur anodischen Bestimmung (Oxidation) organischer Stoffe
- Glaskohlenstoff als Elektrodenmaterial (Arbeitselektrode) in einer Durchflusszelle
- bei einem konstanten Potential der Arbeitselektrode wird die Stromstärke in Abhängigkeit von der Zeit gemessen

# 3.3. Arten Detektoren

## 7. Wärmeleitfähigkeits- Detektor

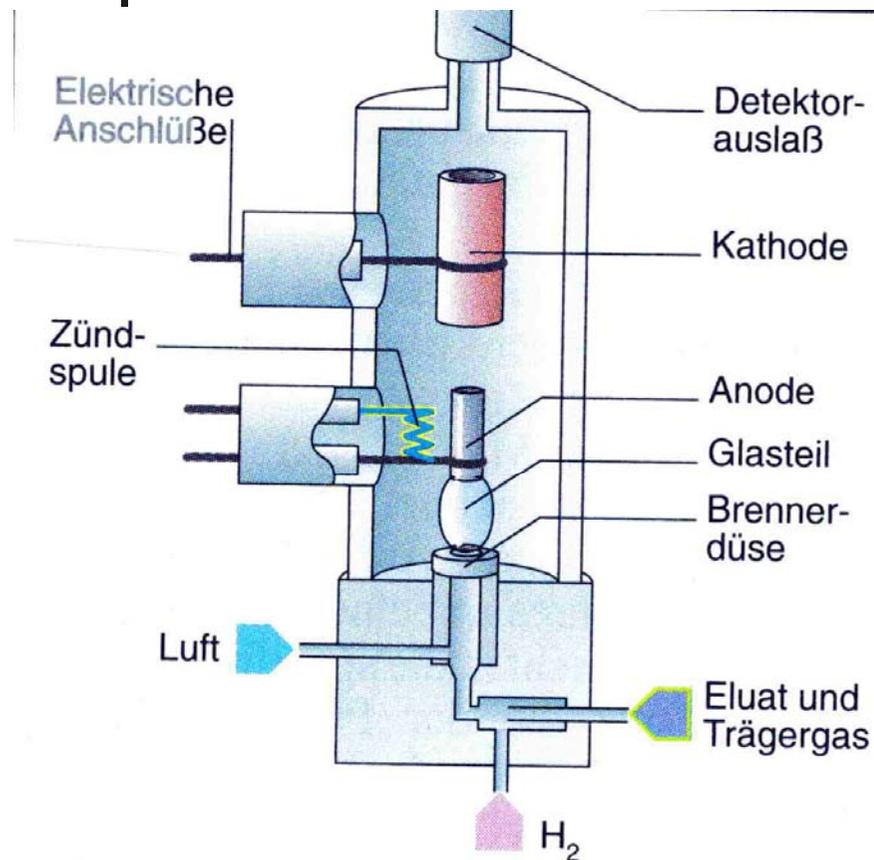


N. Wärmeleitfähigkeits-Detektor

- Funktionsprinzip: Unterschiede in den **Wärmeleitfähigkeiten**
- in den Zellen befinden sich Hitzdrähte aus Platin oder Wolfram, die an eine Wheatstonesche Brückenschaltung angeschlossen ist
- fließt nur Trägergas durch beide Zellen wird die Wärme in gleicher Menge (entsprechend der Wärmeleitfähigkeit) an das Trägergas abgegeben
- tritt die Probe mit geringerer Leitfähigkeit in die Messzelle, so leitet dieser Dampf die Wärme schlechter
- es entsteht ein Wärmestau am Hitzdraht, die Temperatur des Drahtes erhöht sich und damit auch der messbare Widerstand

## 3.3. Arten Detektoren

### 8. Flammenionisations- Detektor

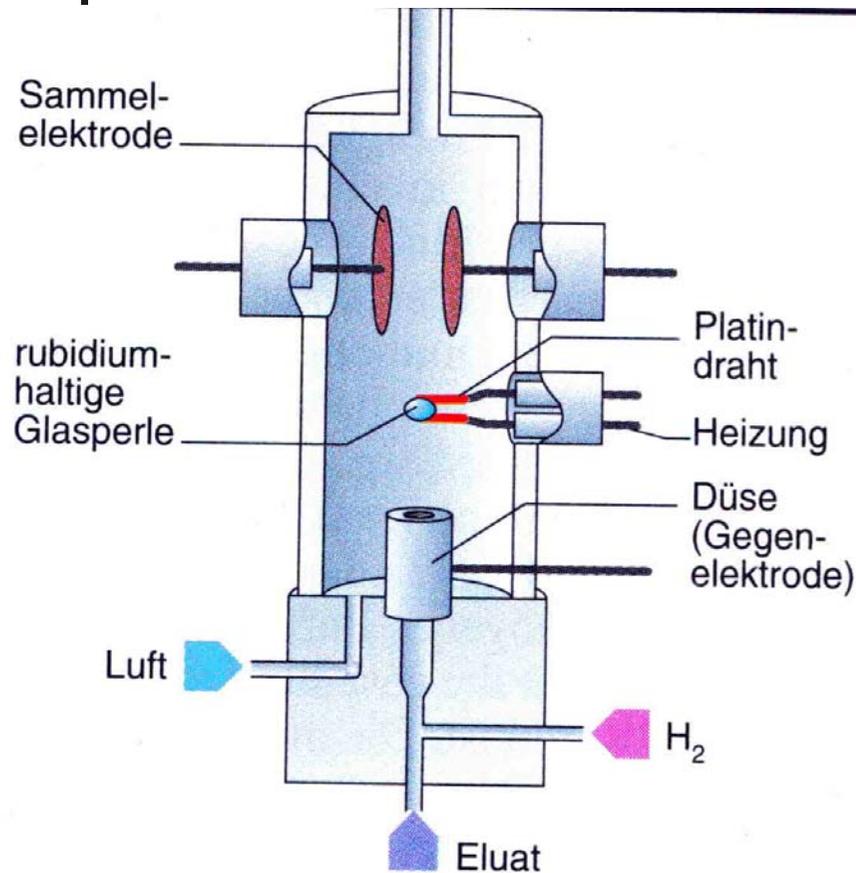


O. Flammenionisations-Detektor (FID)

- in einer Luft/ Wasserstoff-Flamme werden bei der Verbrennung von Stoffen mit C-C oder C-H Bindungen zwischen der Anode und der Kathode **Radikale Ionen** wie CHO<sup>+</sup> und Elektronen gebildet
- der bei einer bestimmten Spannung zwischen Anode und Kathode fließende Strom wird als Signal registriert

## 3.3. Arten Detektoren

### 9. Thermionischer Detektor



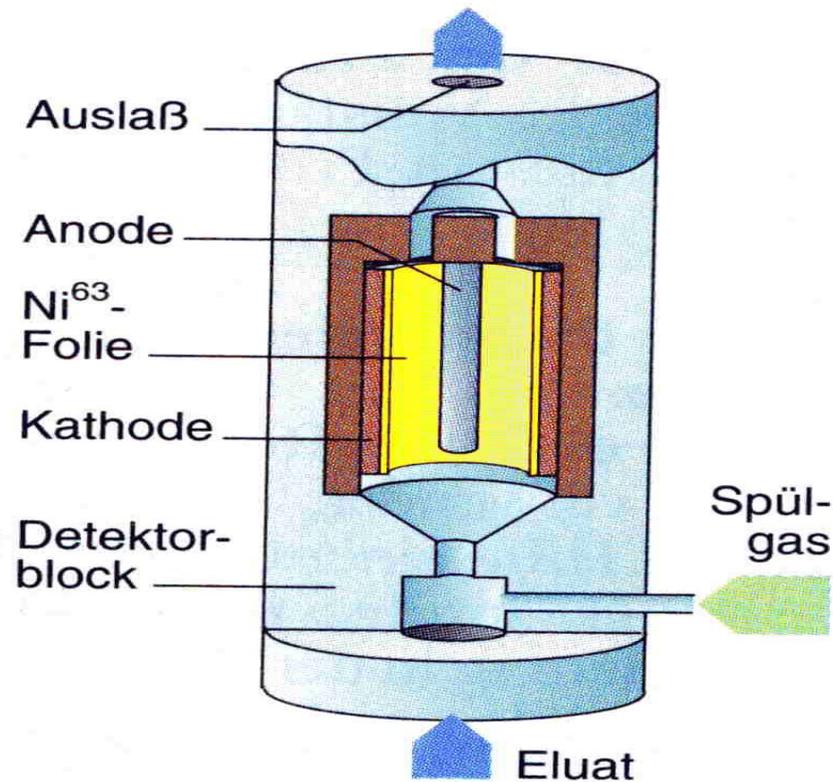
P. Thermionischer Detektor (TID)

- Vorwiegend für phosphor- und stickstoffhaltige Verbindungen (selektiv für Pflanzenschutzmittel)
- Niedrigtemperaturplasma durch die Salzquellenheizung (glühender Platindraht, rubidiumhaltige Glasperle und Wasserstoffstrom 3ml/min)
- durch ein Potential von 300V an der Sammelelektrode gegenüber der Alkalisalzquelle findet in dem Plasma ein *thermische Pyrolyse* zu Radikalen statt
- $^{\circ}\text{C}\equiv\text{N} + \text{Rb}^{\circ} \Rightarrow \text{CN}^{-} + \text{Rb}^{+}$
- das Rubidium-Kation wird an der neg. geladenen Perle entladen und die Cyanid-Ionen wandern zur Sammelelektrode = Stromfluss

## 3.3. Arten Detektoren

### 10. Elektroneneinfang Detektor

#### 1. Detektoraufbau

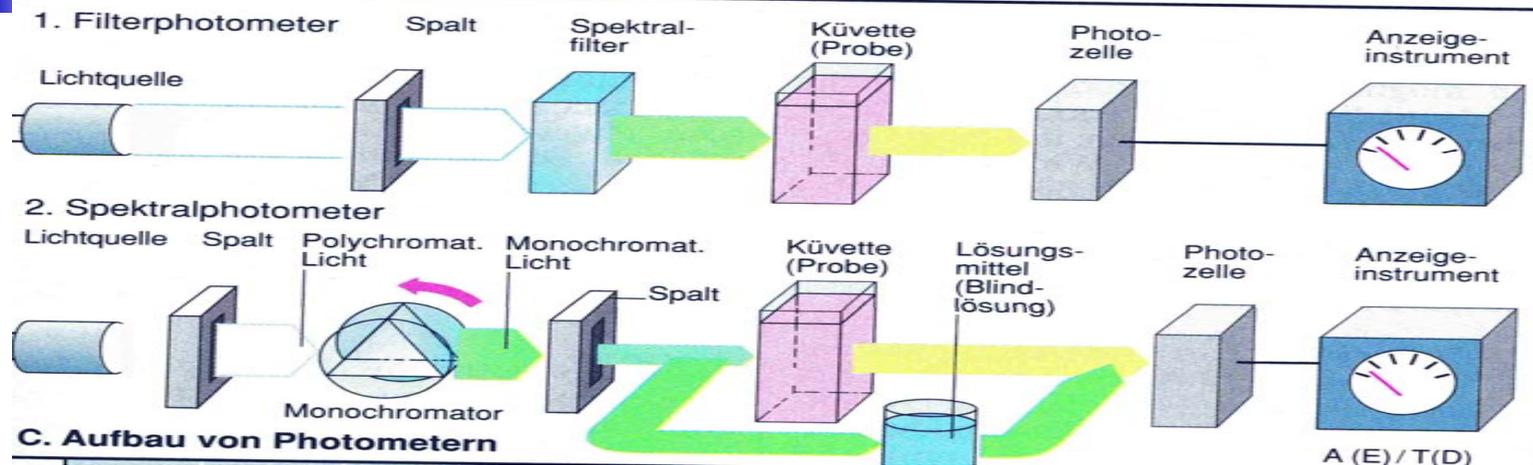


#### Q. Elektroneneinfang-Detektor

- selektiv für Halogen-, Schwefel-, Schwermetall- und Nitritverbindungen
- der  $\beta$ -Strahler ( $\text{Ni}^{63}$ ) ionisiert das Trägergas (Helium), wobei langsame Elektronen freigesetzt werden
- diese Elektronen besitzen nur geringe (thermische) Energie und werden aufgrund der angelegten Beschleunigungsspannung zur Anode geführt (Nullstrom)
- die Probe verringert den Nullstrom durch Elektronenaufnahme

# 4. spezifische Geräte und Verfahren

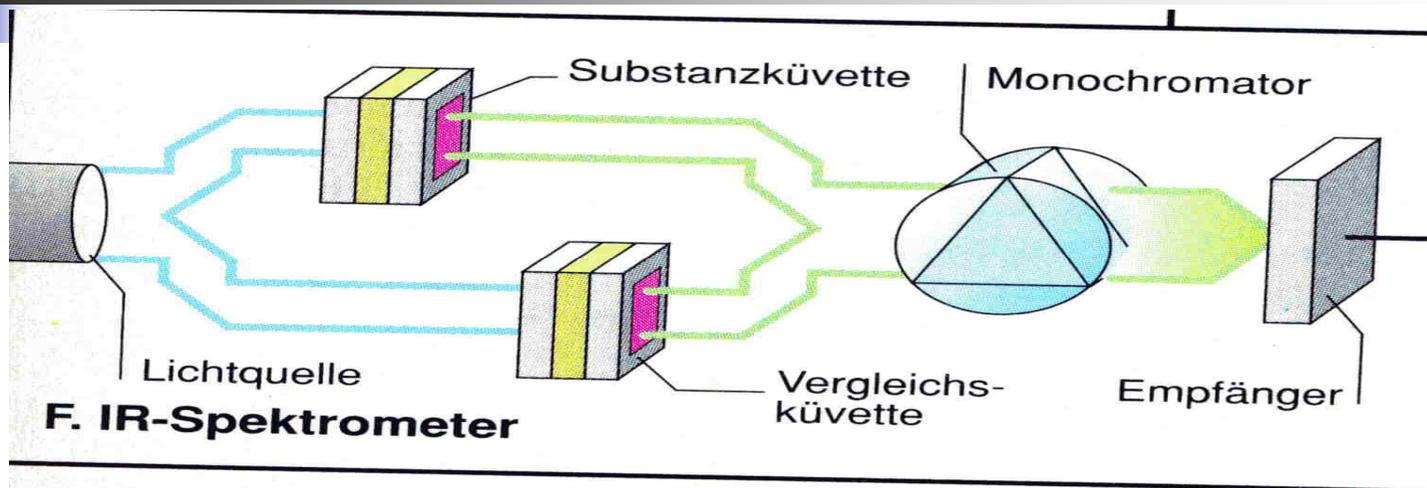
## 1. Photometrie



- Messung der **Lichtabsorption** bzw. –durchlässigkeit
- Voraussetzung sind gefärbte Lösungen
- 1. Filterphotometer: kontinuierliche Lichtquelle wird mittels Filter auf eine bestimmte Wellenlänge selektiert (z.B. bei orangearbender Lösung blauer Filter (Komplementärfarbe))
- 2. Spektralphotometer: Messung im VIS und UV – Bereich mittels Monochromator (Gitter oder Prisma) möglich

# 4. spezifische Geräte und Verfahren

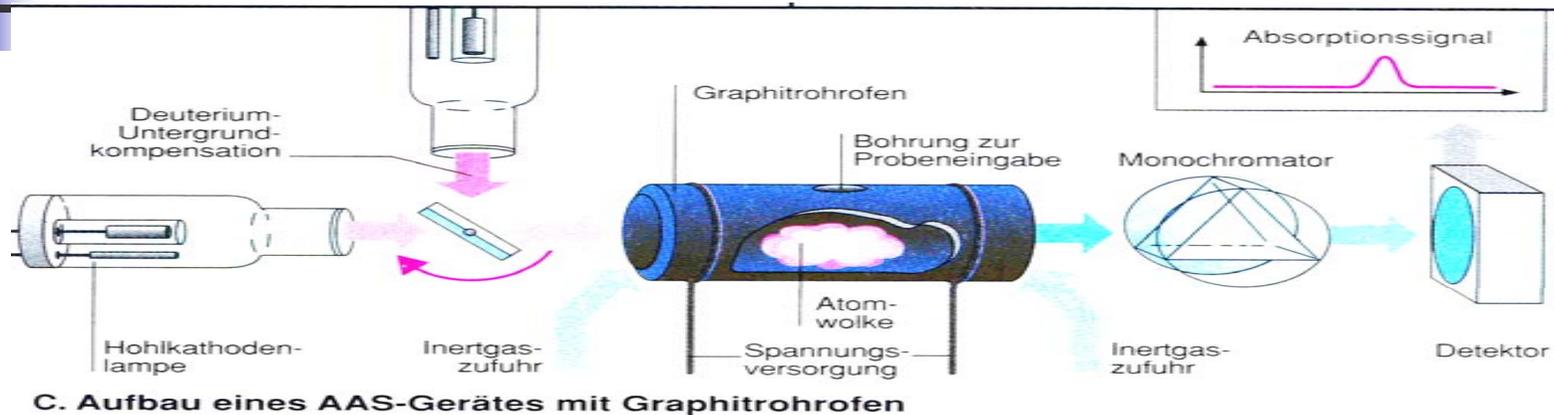
## 2. Infrarot- Spektroskopie



- die durchstrahlte Substanz absorbiert die Strahlungsfrequenzen, die mit den Eigenschwingungsfrequenzen der Moleküle übereinstimmt
- jede Molekülart absorbiert Licht einer anderen Wellenlänge  
⇒ IR-Spektrum der Substanz entsteht, durch „abfahren“ aller Wellenlängen
- Spektrum: die Lage der Absorptionsbanden gibt Auskunft über die Struktur der Substanz und die Tiefe über die Substanzmenge

## 4. spezifische Geräte und Verfahren

### 3. Atomabsorbtions- Spektroskopie (AAS)



- eine Hohlkathodenlampe mit dem zu bestimmenden Element als Kathode erzeugt aufgrund einer elektrischen Glimmentladung das Emissionsspektrum des Elementes
- die Atome der gasförmigen Probe absorbieren das Licht
- die Schwächung der Resonanzlinie wird registriert und in einem reziproken Spektrum gezeigt
- entsprechend des Lambert-Beerschen Gesetz kann so die Konzentration bestimmt werden