



EUROPA-FACHBUCHREIHE
für Chemieberufe

Instrumentelle Analytik

Theorie und Praxis

Heinz Hug

VERLAG EUROPA-LEHRMITTEL · Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG
Düsseldorfer Straße 23 · 42781 Haan-Gruiten

Europa-Nr.: 72116

1	Emission/Absorption elektromagnetischer Strahlung	9
1.1	Entstehung elektromagnetischer Strahlung und Influenz	9
1.2	Frequenz, Wellenlänge, Lichtgeschwindigkeit und Wellenzahl	11
1.3	Das Quantenprinzip und die <i>Plancksche</i> Strahlungsgleichung	15
1.4	Fotometrische Grundgrößen	19
1.5	Das <i>Bouguer-Lambert-Beersche</i> Gesetz	20
1.6	Spektrenarten	26
1.6.1	Linienpektren	27
1.6.2	Bandenspektren	29
1.6.3	Kontinuierliche Spektren	29
	Übungen zu Kapitel 1	30
2	UV/VIS-Spektroskopie	32
2.1	Elektronenübergänge in Molekülen	32
2.2	UV/VIS-Spektren	35
2.3	Chromophore, Auxochrome und Lösemiteleinflüsse	37
2.4	Fotometrie als quantifizierende UV/VIS-Spektrometrie	41
2.5	Funktion und Aufbau von Spektralapparaten	44
2.5.1	Das Auflösungsvermögen dispersiver Spektralapparate	50
2.6	Küvetten und Lösemittel	51
2.7	Detektoren in der UV/VIS-Spektrometrie	52
2.8	Vorgänge nach der Absorption	58
2.9	Fluoreszenz-Spektrometrie und Trübungsmessung	61
	Übungen zu Kapitel 2	64
3	Infrarot-Spektroskopie	68
3.1	Rotationsspektroskopie und Rotationsquantenzahl	69
3.2	Schwingungs-Rotationsspektroskopie	74
3.2.1	Schwingungsquantenzahl	76
3.2.2	Feinstruktur von Schwingungs-Rotations-Spektren	79
3.2.3	Kombinationen und Wechselwirkungen von Molekülschwingungen	82
3.2.4	Bandenbreite und Faltung	84
3.3	Spektrometer im Mikrowellen- und IR-Bereich	87
3.3.1	Mikrowellenspektrometer	87
3.3.2	Dispersive IR-Spektrometer	88
3.3.3	Strahlungsquellen	91
3.3.4	Detektoren in der IR-Spektroskopie	92
3.3.5	Präparationsmethoden	93
3.3.6	Nichtdispersive IR-Spektrometrie (NDIR)	94
3.3.7	<i>Fourier-Transform-Infrarotspektrometer</i> (FT-IR-Spektrometer)	98
3.3.7.1	<i>Fourier-Transformation</i>	98
3.3.7.2	<i>Michelson-Interferometer</i>	100
3.3.7.3	Signalverarbeitung in einem FT-IR-Spektrometer	103
3.3.7.4	Vorteile der FT-IR-Spektrometer	106
3.4	Interpretation von IR-Spektren	106
3.4.1	Kurze Anleitung zur IR-Spektreninterpretation	108
3.5	Quantifizierende IR-Spektrometrie	113

3.6	IR-Emissionsspektroskopie	115
3.7	Ferninfrarotspektroskopie (FIR)	117
3.8	NIR-Spektroskopie	117
	Übungen zu Kapitel 3	122

4 Kernresonanz-Spektroskopie 128

4.1	Physikalische Grundlagen der Kernresonanz	128
4.1.1	Resonanzbedingungen	130
4.1.2	Besetzungshäufigkeit, Auflösung und Empfindlichkeit	132
4.2	Chemische Verschiebung	134
4.3	NMR-Spektrometer	138
4.3.1	CW-NMR-Spektrometer	138
4.3.2	FT-NMR-Spektrometer	141
4.3.3	Relaxation, FID-Kurve und Fourier-Transformation	142
4.3.4	Faltung des NMR-Spektrums	146
4.3.5	Vorteile der FT-NMR-Spektroskopie	147
4.4	NMR-Spektren	147
4.4.1	Spin-Spin-Kopplung (Skalare Kopplung, <i>J</i> -Kopplung)	150
4.4.2	Lösemittel und Lösemittelleffekte	154
4.4.3	Aromatenprotonen	156
4.4.4	Äquivalente Kerne und stereochemische Einflüsse	158
4.4.5	Skalare Kopplung und NMR-Spektrenordnung	162
4.4.6	Maßnahmen bei Spektren höherer Ordnung	167
4.5	Kern- <i>Overhauser</i> -Effekt	169
4.6	¹³ C-NMR-Spektroskopie	171
4.7	Zweidimensionale FT-NMR-Spektroskopie	176
4.8	Anwendungsbeispiele der Kernresonanz	179
	Übungen zu Kapitel 4	182

5 Massenspektrometrie 186

5.1	<i>Aston</i> -Massenspektrometer	187
5.2	Klassifizierung der Massenspektrometer entsprechend der Analysatoren	188
5.2.1	Einfach fokussierende Massenspektrometer	189
5.2.2	Doppelfokussierende Massenspektrometer	190
5.2.3	Quadrupol-Massenspektrometer	191
5.2.4	Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS)	193
5.2.5	Ioneneinfang-Analysator	195
5.2.6	<i>Fourier</i> -Transform-Massenspektrometer (FT-MS und FT-ICR-MS)	196
5.2.7	Orbitrap-Analysator	199
5.3	Ionisierung	201
5.3.1	Elektronenstoßionisation, Elektronenionisierung (EI)	201
5.3.2	Chemische Ionisierung im Vakuum (CI)	203
5.3.3	Vergleich harter und weicher Ionisierungsarten	203
5.3.4	Elektrospray-Ionisation (ESI)	204
5.3.5	Chemische Ionisierung unter Atmosphärendruck (APCI)	205
5.3.6	MALDI	207
5.3.7	Fast Atomic Bombardement (FAB) und Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	210
5.3.8	Feldionisation (FI) und Felddesorption (FD)	211

5.4	Probenzuführung	213
5.5	Detektoren	214
5.6	Vergleichende Übersicht der Massenspektrometer (MS)	217
5.7	Tandem- und Hybrid-Massenspektrometer	218
5.8	Interpretation von Massenspektren	220
	Übungen zu Kapitel 5	226

6	Atom-spek-trometrie	228
6.1	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	228
6.1.1	Physikalische Grundlagen der Atomabsorption	228
6.1.2	Aufbau des Atomabsorptionsspektrometers	231
6.1.3	Strahlungsquellen	233
6.1.3.1	Hohlkathodenlampe (HKL)	233
6.1.3.2	Elektrodenlose Entladungslampen	234
6.1.3.3	Kontinuierliche Strahlungsquellen	234
6.1.4	Atomisierung	235
6.1.4.1	Atomisierung in der Flamme (F AAS)	235
6.1.4.2	Elektrothermische Atomisierung (ET AAS, GF AAS)	236
6.1.4.3	Atomisierung durch Kalddampftechnik (CV AAS)	237
6.1.4.4	Atomisierung durch Hydridbildung (HG AAS)	237
6.1.5	Monochromatoren	238
6.1.6	Systematische Fehler und Störungen der AAS-Messung	239
6.1.7	Korrektur der Untergrundabsorption und Kalibrierung	240
6.1.8	Hochauflösende Atomabsorptionsspektrometrie mit Kontinuumsstrahlern (HR-CS AAS)	243
6.2	Optische Emissionsspektrometrie (OES)	245
6.2.1	Flammenfotometrie	246
6.2.2	Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)	247
6.2.2.1	Plasmabrenner und optische Emission	248
6.2.2.2	Polychromatoren in der ICP-OES	250
6.2.3	Vergleich AAS und ICP-OES	250
6.3	Plasmabrenner und Massenspektrometer (ICP-MS)	251
6.4	Röntgenfluoreszenz (RFA)	252
6.4.1	Röntgenröhre und Bremsspektrum	253
6.4.2	Röntgenspektrallinien und Röntgenfluoreszenz	253
6.4.3	Röntgenfluoreszenzspektrometer	255
6.4.4	Quantifizierung mittels RFA	257
	Übungen zu Kapitel 6	259

7	Elektroanalytik	261
7.1.	Physikalisch-chemische Grundlagen der Elektroanalytik	261
7.1.1	Elektrolyse	261
7.1.2	Elektrochemische Spannungsreihe und freie Enthalpie (ΔG)	263
7.1.3	Elektrolyse, Polarisation und Überspannung	268
7.1.4	Nernstsche Gleichung	272
7.1.5	Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	276
7.1.5.1	Ionenbeweglichkeit, Ionenleitfähigkeit und Grenzleitfähigkeit	280
7.1.5.2	Überführung	282
7.1.6	Physikalisch-chemischer Steckbrief der Elektroanalytik	283

7.2	Elektrogravimetrie	284
7.3	Potentiometrie	286
7.3.1	Bezugselektroden	286
7.3.2	Indikatorelektroden und Messelektroden	289
7.3.3	Potentiometrische Titration	292
7.4	Konduktometrie	294
7.5	Voltametrie und Voltammetrie	296
7.5.1	Voltametrie oder die Polarisationsspannungsindikation	296
7.5.2	Polarographie – ein voltammetrisches Verfahren	299
7.5.2.1	Messtechniken in der Polarographie	303
7.5.2.2	Anwendungen der Polarographie	304
7.5.3	Zyklische Voltammetrie (Cyclovoltammetrie)	305
7.5.4	Voltammetrische Sensoren	307
7.5.5	Dead-Stop-Titration	308
7.5.6	Coulometrie	310
	Übungen zu Kapitel 7	314
8	Trennmethoden der Instrumentellen Analytik	316
8.1	Wurzeln der Chromatographie und erste Grundbegriffe	316
8.2	Physikalisch-chemische Grundlagen der Chromatographie	319
8.2.1	Adsorptionsgleichgewicht und Adsorptionsisotherme	320
8.2.2	Das <i>Henry-Dalton</i> -Gesetz	321
8.2.3	<i>Nernst</i> scher Verteilungssatz	322
8.3	<i>Craig</i> -Verteilung und Flüssig-Flüssig Chromatographie	324
8.4	Chromatogramm	328
8.4.1	Inneres und äußeres Chromatogramm	328
8.4.2	Retention	329
8.4.3	Verteilungskonstante und Retentionsfaktor	332
8.4.4	Trennfaktor	333
8.4.5	Peakauflösung, Trennvermögen und Zahl der Trennstufen	334
8.4.6	Lineargeschwindigkeit und Bandenbreite	338
8.5	Merkmale stationärer Phasen	340
8.6	Merkmale mobiler Phasen	342
8.7	Gradientenelution	343
8.8	Wege zur verbesserten Auflösung	346
8.9	Peaksymmetrie, Peakschiefe	347
8.10	Detektoreigenschaften	348
8.11	Qualitative Analyse	350
8.12	Quantitative Analyse	350
8.12.1	Methode des externen Standards	352
8.12.2	Methode der 100%-Normierung	354
8.12.3	Quantifizierung mittels internen Standards	355
8.12.4	Additionsverfahren	356
8.13	Papierchromatographie	357
8.14	Dünnschichtchromatographie	358
8.14.1	Stationäre und mobile Phasen in der DC	360
8.14.2	Zweidimensionale Entwicklung	362
8.14.3	Detektion in der DC	362

8.14.4	Quantifizierung in der DC	364
8.14.5	Gängige Anwendungen der Dünnschichtchromatographie	366
8.15	Gaschromatographie	367
8.15.1	Auswahlkriterien für Trägergase	368
8.15.2	Probeneinlasssysteme in der Gaschromatographie	369
8.15.3	Trennsäulen in der Gaschromatographie	372
8.15.4	Temperaturprogramm statt Fließmittelgradient	378
8.15.5	Detektoren in der Gaschromatographie	378
8.15.6	Make-up-Gas	382
8.15.7	Anwendungsbeispiele der Gaschromatographie	382
8.16	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	384
8.16.1	Eluentförderung bei der HPLC	386
8.16.2	Säulen in der HPLC	388
8.16.3	Detektoren in der HPLC	390
8.17	Anwendungsbeispiele der HPLC	395
8.18	Spezielle chromatographische Methoden	396
8.19	Klassische Elektrophorese	402
8.20	Kapillarelektrophorese	405
	Übungen zu Kapitel 8	409

9	Probenbehandlung und Qualitätsmanagement in der Analytik	414
9.1	Probenahme	415
9.2	Probenvorbereitung	418
9.3	Qualitätsmanagement in der Analytik	422
9.3.1	Gute Laborpraxis (GLP)	424
9.3.2	Auditierung, Zertifizierung, Akkreditierung	426
9.3.3	LIM-Systeme (LIMS)	427
9.4	Qualitätssicherung und Statistik	428
9.4.1	Lageparameter	430
9.4.2	Streuparameter	431
9.4.3	Vertrauensbereich des Mittelwerts	433
9.4.4	Ausreißertests	435
9.5	Methodenvalidierung	437
9.5.1	Präzision und Richtigkeit	438
9.5.2	Linearität, Arbeitsbereich	440
9.5.3	Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	441
9.5.4	Robustheit	442
9.5.5	Spezifität und Selektivität	443
9.6	Regelkarten	444
	Übungen zu Kapitel 9	447

Anhang	450
Auswahl marktgängiger Geräte 2010	450
Lösungen zu den Übungsaufgaben	471
Sachwortverzeichnis	505