

Analytikum

Methoden der analytischen Chemie
und ihre theoretischen Grundlagen

Herausgegeben von
K. Doerffel, R. Geyer und H. Müller

9., stark überarbeitete Auflage

Mit 345 Bildern und 138 Tabellen



Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
Leipzig · Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

1	Zum Wesen des Gebietes »Analytik«	15
1.1	Zufallsfehler bei analytischen Messungen	15
1.2	Grundbegriffe der Informationstheorie	18
1.3	Das analytische Signal	20
1.3.1	Meßparameter	20
1.3.2	Signaldetektion	22
1.4	Dynamikbereich	23
1.5	Der Signalkomplex	25
1.6	Kalibrieren	29
1.6.1	Die Kalibrierfunktion	29
1.6.2	Die Analysenfunktion	31
1.7	Das Analyseergebnis	33
1.7.1	Qualitative Analyse	34
1.7.2	Quantitative Analyse	34
	Weiterführende Literatur zum Abschnitt 1	35
2	Methoden auf der Grundlage chemischer Reaktionen	36
2.1	Theoretische Grundlagen	36
2.1.1	Vollständigkeit der Umsetzung	36
2.1.2	Reaktionsgeschwindigkeit	39
2.1.3	Reaktionstypen	41
2.1.3.1	Protolyse	42
2.1.3.2	Redoxreaktionen	44
2.2	Nachweismethoden (Qualitative Analyse)	46
2.3	Gravimetrische Analyse	51
2.3.1	Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung	51
2.3.2	Der Niederschlag	54
2.3.3	Phasentrennung	54
2.3.4	Arbeitstechnik	55
2.3.5	Die analytische Aussage	56
2.4	Volumetrische Analyse von Lösungen	58
2.4.1	Titrationen	58
2.4.2	Indikatorsysteme	63
2.4.2.1	Visuelle Indikation	63
2.4.2.2	Physikalisch-chemische Indikation	68
2.4.3	Maßanalytische Geräte	69
2.4.4	Durchführung der Maßanalysen	70
2.4.5	Maßanalytische Verfahren	71

2.4.5.1	Ionenkombinationsverfahren	72
2.4.5.2	Redoxtitrationen	76
2.5	Volumetrische Gasanalyse	79
2.6	Kinetisch-katalytische Methoden	82
2.6.1	Grundlagen kinetisch-katalytischer Methoden	83
2.6.2	Indikatorreaktion und Indikatorstoff	83
2.6.3	Bestimmung von Katalysatorkonzentrationen	83
2.6.4	Katalytische Titrationsen	84
2.6.5	Kontrolle der Indikatorstoffkonzentration	85
2.6.6	Indikatorreaktionen	86
2.6.7	Primäre katalytische Effekte	87
2.6.8	Sekundäre katalytische Effekte	88
2.6.9	Nachweisvermögen und Selektivität	88
2.6.10	Anwendungen kinetisch-katalytischer Methoden	89
Weiterführende Literatur zum Abschnitt 2		89
3	Elektroanalytische Methoden	90
3.1	Theoretische Grundlagen	90
3.1.1	Klassifizierung und Nomenklatur	90
3.1.2	Galvanispannung und elektrochemische Doppelschicht	91
3.1.3	Die elektrochemische Reaktion	92
3.1.3.1	Das elektrochemische Gleichgewicht	92
3.1.3.2	Überspannung und Polarisation	93
3.1.3.3	Reversibilität und Irreversibilität einer elektrochemischen Reaktion	95
3.1.4	Ersatzschaltbild einer Meßzelle	96
3.1.5	Strom-Spannungs-Kurven	98
3.1.6	Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	104
3.1.7	Dielektrisches Verhalten	105
3.2	Voltammetrische Methoden	108
3.2.1	Potentiometrische Messungen	109
3.2.1.1	Grundlagen	109
3.2.1.2	Meßtechnik	115
3.2.1.3	Anwendung potentiometrischer Messungen	116
3.2.2	Polarographie	119
3.2.2.1	Grundlagen	119
3.2.2.2	Meßtechnik	125
3.2.2.3	Anwendung polarographischer Messungen	127
3.2.3	Voltammetrie an Festelektroden mit linear ansteigender Spannung (Peak-Voltammetrie)	128
3.2.3.1	Grundlagen	129
3.2.3.2	Meßtechnik	130
3.2.3.3	Analytische Anwendungen	130
3.2.4	Voltammetrie mit Dreieckspannung (cyclische Voltammetrie)	131
3.2.4.1	Grundlagen	131
3.2.4.2	Anwendungen	132
3.2.5	Inverse Voltammetrie	132
3.2.5.1	Grundlagen	132
3.2.5.2	Arbeitselektroden und Meßtechnik	133
3.2.5.3	Analytische Anwendungen	134

3.2.6	Chronopotentiometrie (Voltammetrie bei konstantem Strom)	135
3.2.6.1	Grundlagen	135
3.2.6.2	Meßtechnik	136
3.2.6.3	Anwendung der Chronopotentiometrie	136
3.2.7	Voltammetrische Titrationsen	137
3.2.7.1	Potentiostatische Polarisations-titrationsen (Amperometrische Titrationsen)	137
3.2.7.2	Galvanostatische Polarisations-titrationsen	142
3.3	Amperometrie, Elektrogravimetrie	146
3.3.1	Amperometrie	146
3.3.2	Elektrogravimetrie	146
3.3.2.1	Grundlagen	146
3.3.2.2	Elektrolytische Trennung	148
3.3.2.3	Elektrogravimetrische Bestimmung bei kontrolliertem Potential	148
3.3.2.4	Innere Elektrolyse	148
3.3.3	Coulometrische Methoden	149
3.3.3.1	Grundlagen	149
3.3.3.2	Coulometrie bei konstantem Potential	150
3.3.3.3	Coulometrische Titration (Coulometrie bei konstantem Strom)	151
3.4	Polarographische Wechselstrommethoden	152
3.4.1	Grundlagen	152
3.4.2	Wechselstrompolarographie	154
3.4.3	Pulsverfahren	157
3.5	Leitfähigkeits- und dielektrische Messungen	158
3.5.1	Leitfähigkeitsmessungen (Konduktometrie)	158
3.5.1.1	Grundlagen und Meßtechnik	158
3.5.1.2	Anwendung konduktometrischer Messungen	160
3.5.2	Dekametrie	161
3.5.2.1	Grundlagen und Meßtechnik	161
3.5.2.2	Anwendung dielektrischer Messungen	163
3.6	Betrachtung zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit elektroanalytischer Methoden	166
Weiterführende Literatur zum Abschnitt 3		167
4	Angewandte Spektroskopie	168
4.1	Theoretische Grundlagen	168
4.1.1	Das elektromagnetische Spektrum	168
4.1.2	Wechselwirkungsmechanismen	169
4.1.3	Spektren und spektroskopische Methoden	172
4.2	Atomspektroskopie	176
4.2.1	Optische Atomspektroskopie	176
4.2.1.1	Das optische Atomspektrum	176
4.2.1.2	Apparative Grundlagen	182
4.2.1.3	Atomemissionsspektroskopie (AES)	186
4.2.1.4	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	191
4.2.1.5	Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS)	194
4.2.1.6	ICP-Massenspektrometrie	195
4.2.2	Röntgenspektroskopie	196
4.2.2.1	Das charakteristische Röntgenspektrum	197

4.2.2.2	Experimentelle Grundlagen	202
4.2.2.3	Probenpräparation	207
4.2.2.4	Analytische Anwendungen	207
4.3	Optische Molekülspektroskopie	212
4.3.1	Schwingungsspektren	213
4.3.1.1	IR-Spektren kleiner Moleküle	213
4.3.1.2	IR-Spektren großer Moleküle	219
4.3.1.3	RAMAN-Spektren	224
4.3.2	Elektronenspektren	228
4.3.2.1	Elektronenzustände und Absorptionsspektren	228
4.3.2.2	Chromophore	233
4.3.3	Experimentelle Grundlagen	238
4.3.3.1	Dispersive Spektrometer	238
4.3.3.2	FOURIER-Transform-Spektrometer	241
4.3.3.3	Probenpräparation	244
4.3.4	Analytische Anwendungen	247
4.3.4.1	Qualitative Analyse	247
4.3.4.2	Quantitative Analyse	252
4.4	Magnetische Resonanzspektroskopie	259
4.4.1	Physikalische Grundlagen	259
4.4.1.1	Der Resonanzeffekt	260
4.4.1.2	Experimentelle Methoden	263
4.4.2	Kernmagnetische Resonanz (NMR)	266
4.4.2.1	Spektrum und Molekülstruktur	266
4.4.2.2	Dynamische Vorgänge	277
4.4.2.3	Probenpräparation	281
4.4.2.4	Analytische Anwendungen	281
4.4.3	Paramagnetische Elektronenresonanz	285
4.4.3.1	Spektrum und Molekülbau	285
4.4.3.2	Probenpräparation	289
4.4.3.3	Analytische Anwendungen	290
4.5	Massenspektrometrie	292
4.5.1	Physikalisch-chemische Grundlagen	292
4.5.2	Experimentelle Grundlagen	299
4.5.3	Meßtechnik	303
4.5.4	Analytische Anwendungen	304

Weiterführende Literatur zum Abschnitt 4	313
--	-----

5 Beugungsmethoden 316

5.1	Beugung von Wellen an Gittern	316
5.2	Röntgenbeugung	317
5.2.1	Kristallographische Grundlagen	317
5.2.2	Röntgeninterferenzen	320
5.2.3	Experimentelle Grundlagen	326
5.2.4	Anwendungen	327
5.2.4.1	Pulvermethoden	327
5.2.4.2	Einkristallmethoden	335
5.3	Elektronenbeugung	343

5.4	Neutronenbeugung	344
5.5	Low-energy electron diffraction (LEED-Technik)	345
	Weiterführende Literatur zum Abschnitt 5	346
6	Radiochemische Analysenmethoden	347
6.1	Kernphysikalische Grundlagen	347
6.1.1	Der radioaktive Zerfall	347
6.1.2	Gesetzmäßigkeiten bei Zerfallsprozessen	349
6.1.2.1	Abklingvorgänge	349
6.1.2.2	Gehaltsabhängigkeit	351
6.2	Messung radioaktiver Strahlung	352
6.2.1	Metrologie	352
6.2.2	Detektoren	354
6.3	Analytische Anwendungen	359
6.3.1	Arbeits- und Präparationsbedingungen	359
6.3.2	Auswertung natürlicher Radioaktivität	360
6.3.3	Anwendung radioaktiver Isotope	361
6.3.4	Kernspektrometrische Methoden	364
6.3.4.1	γ -Spektrometrie	364
6.3.4.2	MÖSSBAUER-Spektroskopie	365
6.3.5	Aktivierungsanalyse	367
6.3.6	Absorptionsanalyse	370
	Weiterführende Literatur zum Abschnitt 6	371
7	Thermische Analyse	372
7.1	Theoretische Grundlagen	372
7.1.1	Klassifizierung und Nomenklatur	372
7.1.2	Thermodynamische Grundlagen	374
7.1.3	Meßmethodik und apparative Voraussetzungen	380
7.2	Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)	382
7.2.1	Allgemeine Bemerkungen	382
7.2.2	Differenzthermoanalyse (DTA)	384
7.2.3	Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC)	388
7.3	Thermogravimetrie	397
7.4	Thermomechanische Analyse	402
7.4.1	Meßprinzipien	402
7.4.2	Statische Messungen	402
7.4.3	Dynamische Messungen	404
7.5	Spezielle und gekoppelte Meßverfahren	406
	Weiterführende Literatur zum Abschnitt 7	408
8	Trennmethoden	409
8.1	Allgemeines	409
8.2	Extraktion	409

8.2.1	Grundlagen	409
8.2.2	Einfache Extraktion	411
8.2.3	Multiplikative Verteilung	411
8.3	Chromatographie	414
8.3.1	Grundlagen	414
8.3.2	Theorie	416
8.3.3	Flüssigchromatographie	422
8.3.3.1	Übersicht, Durchführung und Probenvorbereitung	422
8.3.3.2	Ausschlußchromatographie	424
8.3.3.3	Adsorptionschromatographie	431
8.3.3.4	Umkehrphasenchromatographie	434
8.3.3.5	Ionenchromatographie	439
8.3.3.6	Affinitätschromatographie	444
8.3.4	Dünnschichtchromatographie	444
8.3.5	Gaschromatographie	453
8.3.5.1	Übersicht und Durchführung	453
8.3.5.2	Gaschromatographie an gepackten Säulen	460
8.3.5.3	Kapillargaschromatographie	463
8.3.6	Superkritische Fluidchromatographie	468
8.3.7	Kopplung chromatographischer und spektrometrischer Methoden	471
8.4	Sonstige Trennmethoden	477
8.4.1	Einführung	477
8.4.2	Membrantrennungen	477
8.4.3	Elektrophorese	477
8.4.4	Feldflußfraktionierung	482
Weiterführende Literatur zum Abschnitt 8		483
9	Chemometrische Methoden	485
9.1	Signalverarbeitung	485
9.1.1	Untergrundkorrektur	486
9.1.2	Präzisierung der Intensitätsmessung	486
9.1.3	Verbesserung des Auflösungsvermögens	489
9.2	Bewertung von Analyseergebnissen	491
9.2.1	Mittelwert und Vertrauensintervall	491
9.2.2	Statistische Prüfverfahren	494
9.2.3	Zusammenhänge zwischen Meßdaten	498
9.3	Validierung von Analyseverfahren	501
9.3.1	Zufallsfehler	501
9.3.2	Systematische Fehler	503
9.3.3	Selektivität	505
9.3.4	Nachweis- und Bestimmungsgrenze	507
9.4	Multivariate Methoden der Datenanalyse	508
9.4.1	Grundlagen	509
9.4.2	Mustererkennung	511
9.4.2.1	Clusteranalyse	512
9.4.2.2	Hauptkomponentenanalyse	516
9.4.3	Multivariate Kalibrierung	520
9.5	Rechnergestützte Spektreninterpretation	522
9.5.1	Spektrendarstellung	525

9.5.2	Strukturcodierung	525
9.5.3	Datenbankarchitekturen und Recherchestrategien	528
9.5.4	Rechnergestützte Strukturgenerierung	533
9.5.5	Partielle Spektrensimulation	535
Weiterführende Literatur zum Abschnitt 9		537
10	Das analytische Problem	538
10.1	Problemanalyse und systematischer Lösungsweg	538
10.1.1	Die analytisch-chemische Aufgabenstellung	538
10.1.2	Analysenplanung	539
10.1.3	Das analytisch-chemische Experiment und seine Bewertung	540
10.2	Die Probe	541
10.2.1	Probenahme	541
10.2.2	Mechanische Probenvorbereitung	544
10.2.3	Lösen und Aufschließen	546
10.3	Durchschnittsanalyse	550
10.3.1	Haupt- und Nebenbestandteile	550
10.3.2	Spurenanalyse	555
10.4	Zeit- und ortsabhängige Analyse	562
10.4.1	Analyse von Prozessen	563
10.4.2	Verteilungsanalyse	567
10.5	Synoptische Strukturanalyse organischer Verbindungen	572
Weiterführende Literatur zum Abschnitt 10		577
11	Automatisierung von Analysenverfahren	579
11.1	Einführung	579
11.2	Klassifikation von automatisierten Analysenverfahren	579
11.3	Diskontinuierliches Analysenprinzip (diskrete Analysatoren)	581
11.3.1	Einzelprobenanalysatoren	581
11.3.2	Zentrifugal-Parallel-Analysatoren (Zentrifugalsystem)	582
11.4	Durchflußanalysatoren	583
11.4.1	Grundlagen	583
11.4.2	Luftsegmentierte Fließsysteme (CFA)	583
11.4.3	Fließinjektionssysteme (FIA)	586
11.4.3.1	Grundlagen	586
11.4.3.2	Instrumentierung	589
11.4.3.3	Spezielle FIA-Techniken	594
11.4.3.4	Anwendungen	598
Weiterführende Literatur zum Abschnitt 11		599
12	Sensorik	600
12.1	Einleitung	600
12.2	Definition eines Sensors	601

12.3	Chemosensoren	602
12.4	Direkte Wandlung der Meßgröße	602
12.4.1	Elektrochemische Sensoren	602
12.4.1.1	Potentiometrische Sensoren	603
12.4.1.2	Amperometrische Sensoren	607
12.4.1.3	Konduktometrische Sensoren	608
12.4.2	Optische Sensoren	612
12.4.3	Thermische Sensoren	616
12.4.4	Massesensoren	617
12.5	Indirekte Sensoren	618
12.5.1	Chemische Erkennungsreaktionen	618
12.5.2	Biosensoren	620
12.6	Integration mikroelektronischer Bauelemente in chemische Sensoren	623
12.6.1	Ionenselektive Feldeffekttransistoren	623
12.6.2	Ionenselektive Dioden	626
12.6.3	Sensorarrays	626
12.6.4	Intelligente Sensoren	627
12.7	Sensorsysteme	629
12.8	Ausblick	630
	Weiterführende Literatur zum Abschnitt 12	630
	Sachwörterverzeichnis	631