

Atomspektrometrische Methoden

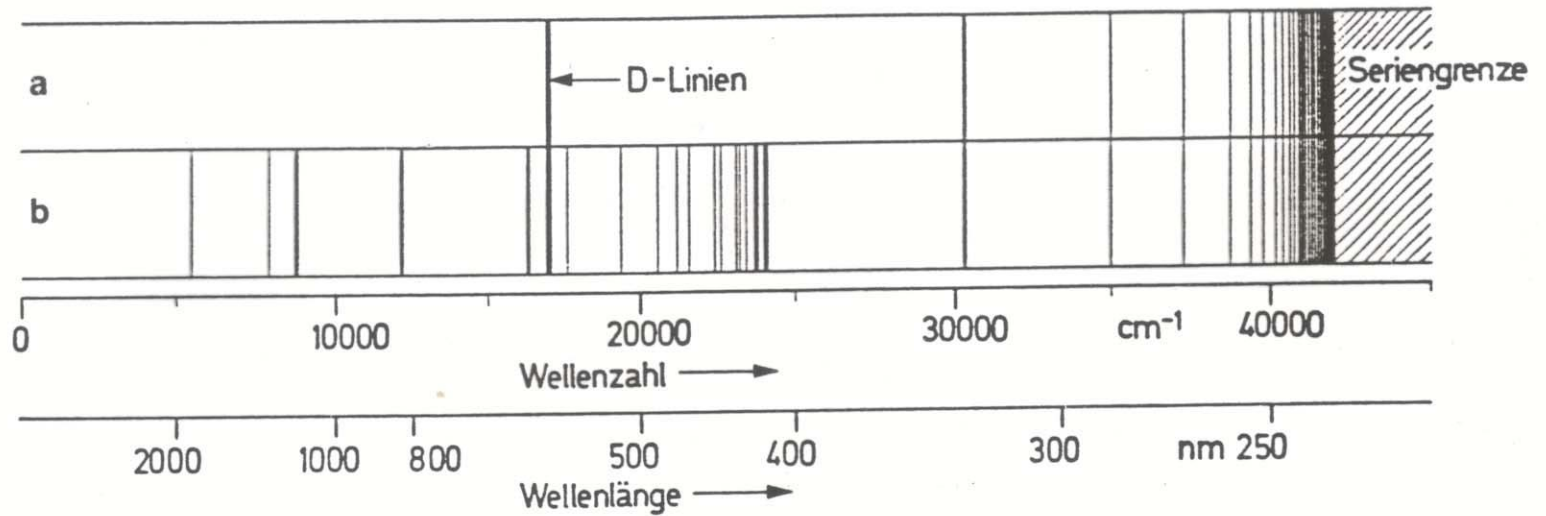
**Messung der Wechselwirkungen zwischen
elektromagnetischer Strahlung und Materie (Atome)**

- Entstehung von Atomspektren: Energieaufnahme/-abgabe
- führt im Atom zu Änderungen von Quantenzahlen
- damit verbunden: Signale im optischen bzw. Röntgenspektrum
- Ausnutzung für qualitative und quantitative Analyse

Atomabsorption

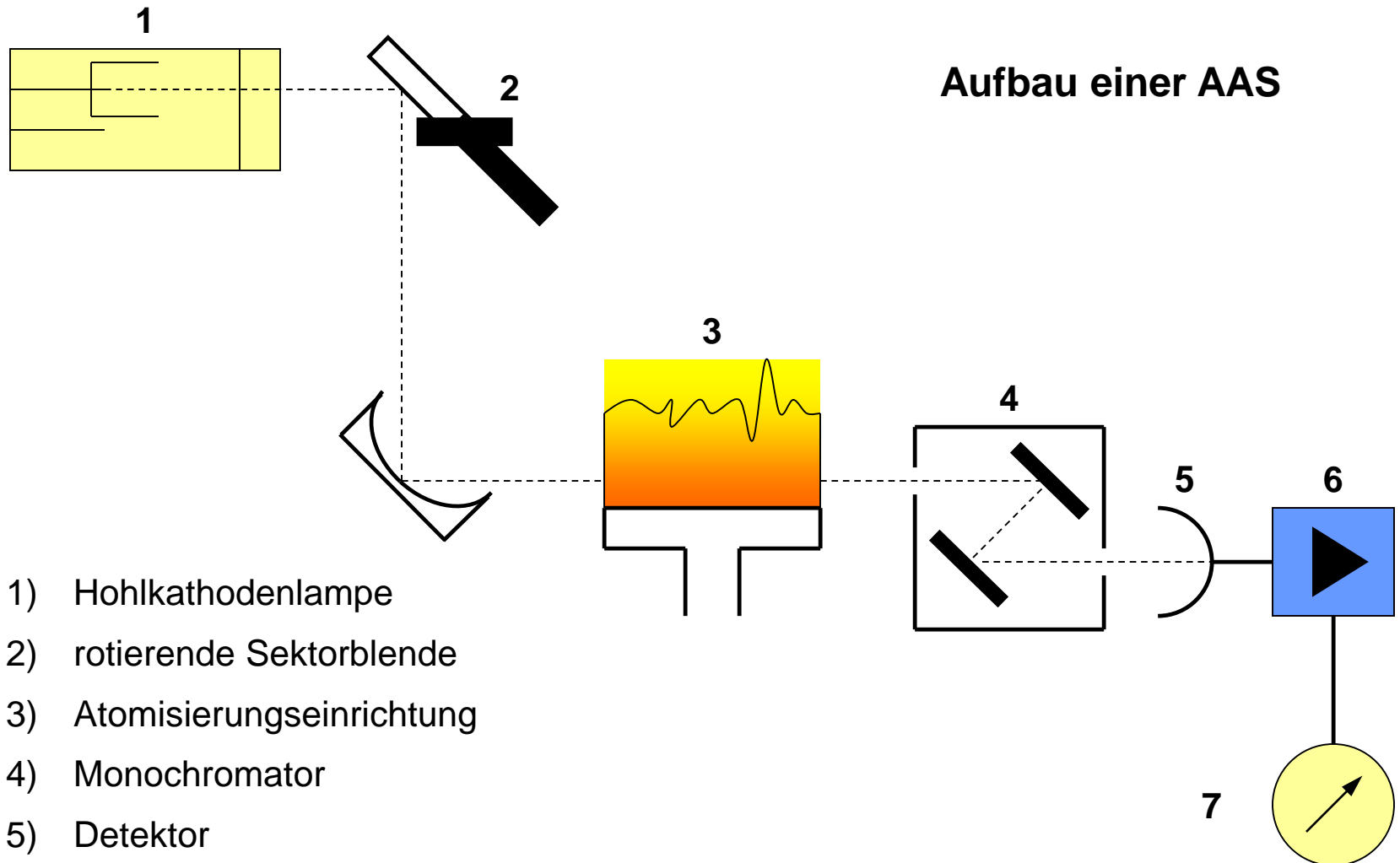
Messung der Absorption optischer Strahlung durch Atome

1. Wirksamkeit LAMBERT-BEERsches Gesetz
2. Zusammenhang Emission – Absorption



a) Absorptions- und b) Emissionsspektrum des Natriums

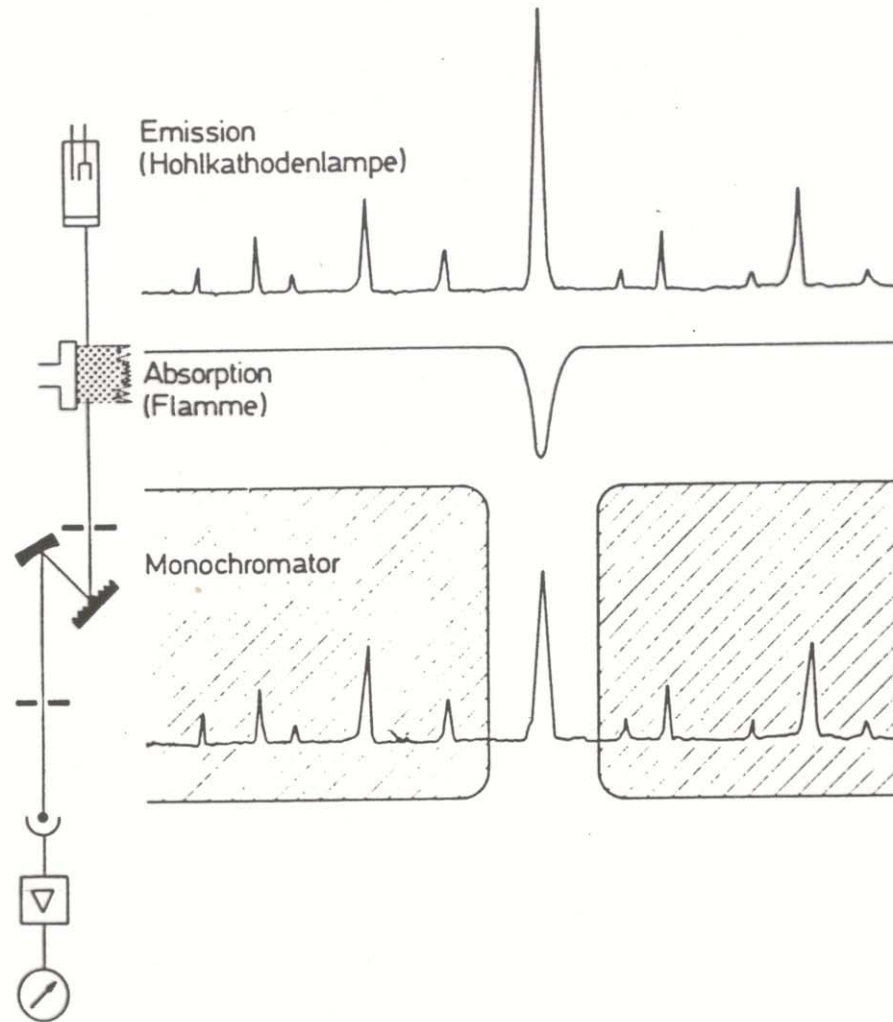
Aufbau einer AAS



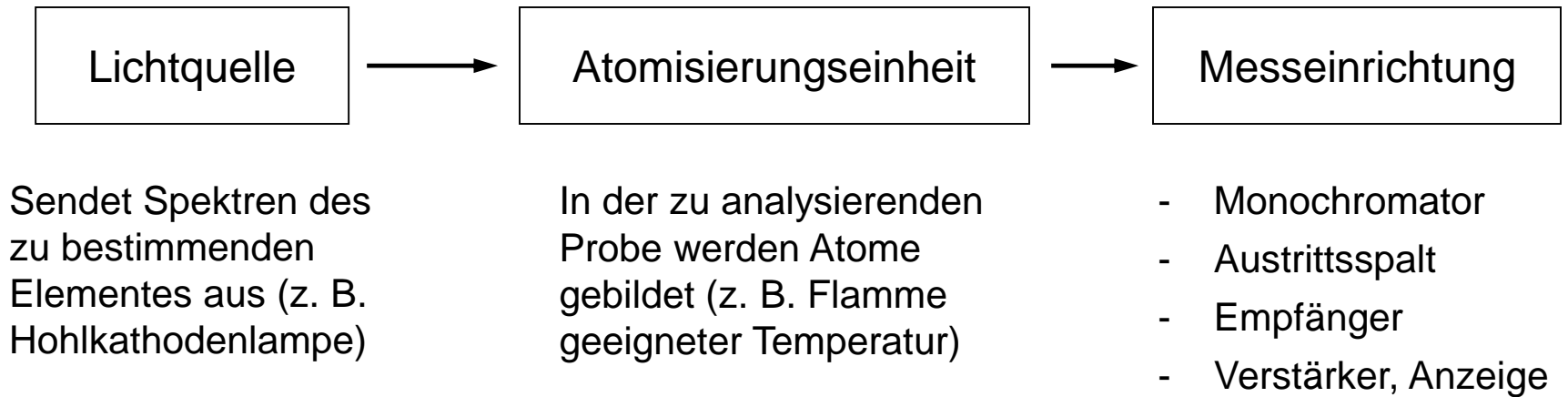
- 1) Hohlkathodenlampe
- 2) rotierende Sektorblende
- 3) Atomisierungseinrichtung
- 4) Monochromator
- 5) Detektor
- 6) Verstärker
- 7) Anzeigegerät

Prinzip der Atomabsorption:

- mit verschiedenen Verfahren erfolgt Atomisierung der Analysenprobe
- Entstehung eines atomaren Gases (Mehrzahl Atome im Grundzustand)
- Atome im Grundzustand in der Lage, Licht bestimmter Wellenlänge zu absorbieren
- dabei die Wellenlänge, die es selbst emittiert
- d. h., dies für jedes Element verschieden
- Absorption von Licht:
 - exakt definierte Wellenlänge
 - eng begrenzter Spektralbereich
- praktisch: für jedes Element wird bei der Bestimmung eine eigene Lichtquelle verwendet (besteht aus dem selben Element)



Messung der Absorption

Allgemeiner Aufbau:

Strahlungsquellen:

- hauptsächlich Hohlkathodenlampen
- Aufbau:
 - Glaszylinder
 - Kathode: Hohlzylinder aus zu analysierendem Element oder mit ihm gefüllt
 - Anode: Wolfram- oder Nickeldraht
 - mehrere 100 V Spannung → Glimmentladung
- elektrodenlose Entladungslampe: intensiver, geringere Linienbreite, höhere Lebensdauer

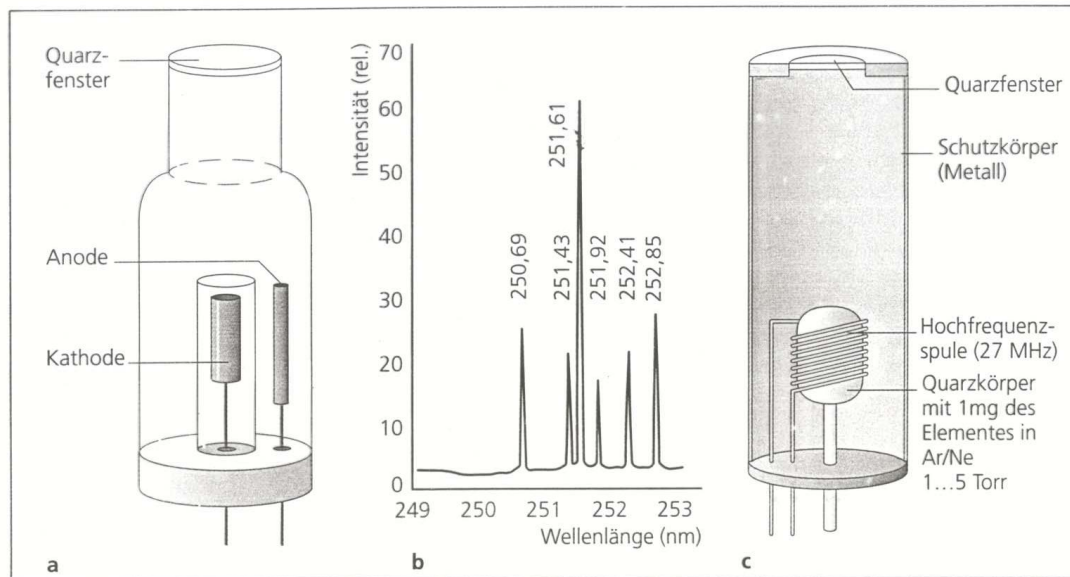


Abb. 6.4 (a) Hohlkathodenlampe (HKL). (b) Emissionsspektrum einer Si-HKL, (c) elektrodenlose Entladungslampe (electrodeless discharge lamp, EDL).

Atomisierungseinrichtung

Flammentechnik

Graphitrohren

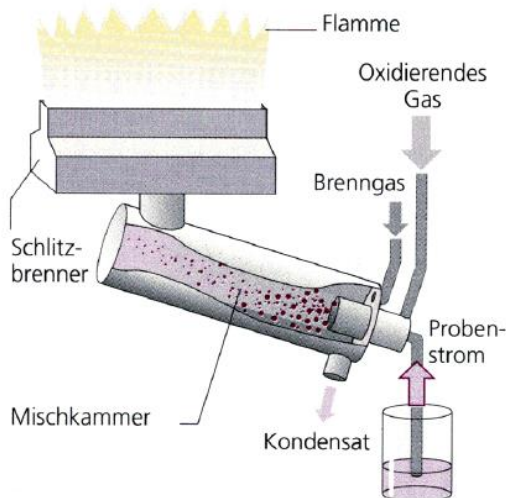
Hydridtechnik

Kaltdampfverfahren

Ziel: Erzeugung von Atomen im **Grundzustand**

Flammentechnik:

- sehr verbreitet
- Probe wird direkt mit pneumatischem Zerstäuber in Flamme versprüht
- allgemein Wasserproben, Aufschlusslösungen, auch Feststoffe
- Anforderungen:
 - möglichst rasche Atomisierung
 - Extinktionsmessung an Stelle, wo möglichst vollständige Atomisierung auftritt
 - möglichst geringe Eigenextinktion der Flamme
 - Vermeidung Folgenreaktionen
 - Unterbindung oxidativer Prozesse
 - langer Absorptionsweg



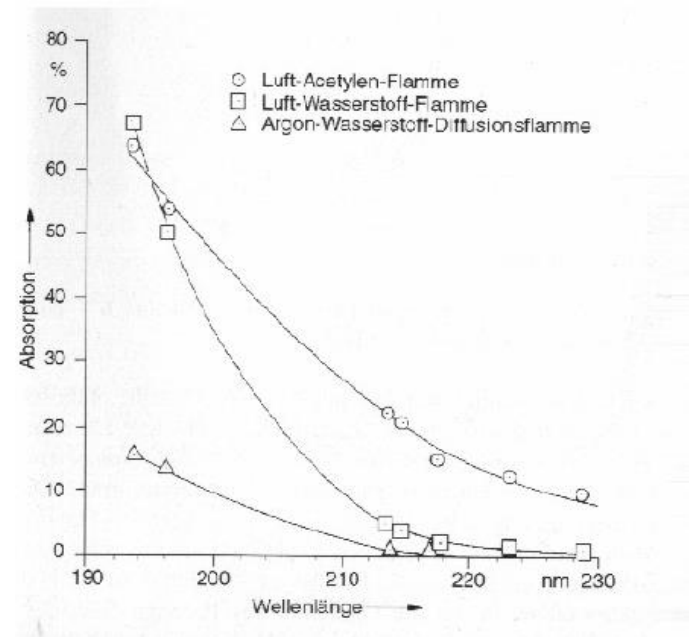
Schwedt, Analyt. Chemie, Abb. 6.12

wichtige Flammen

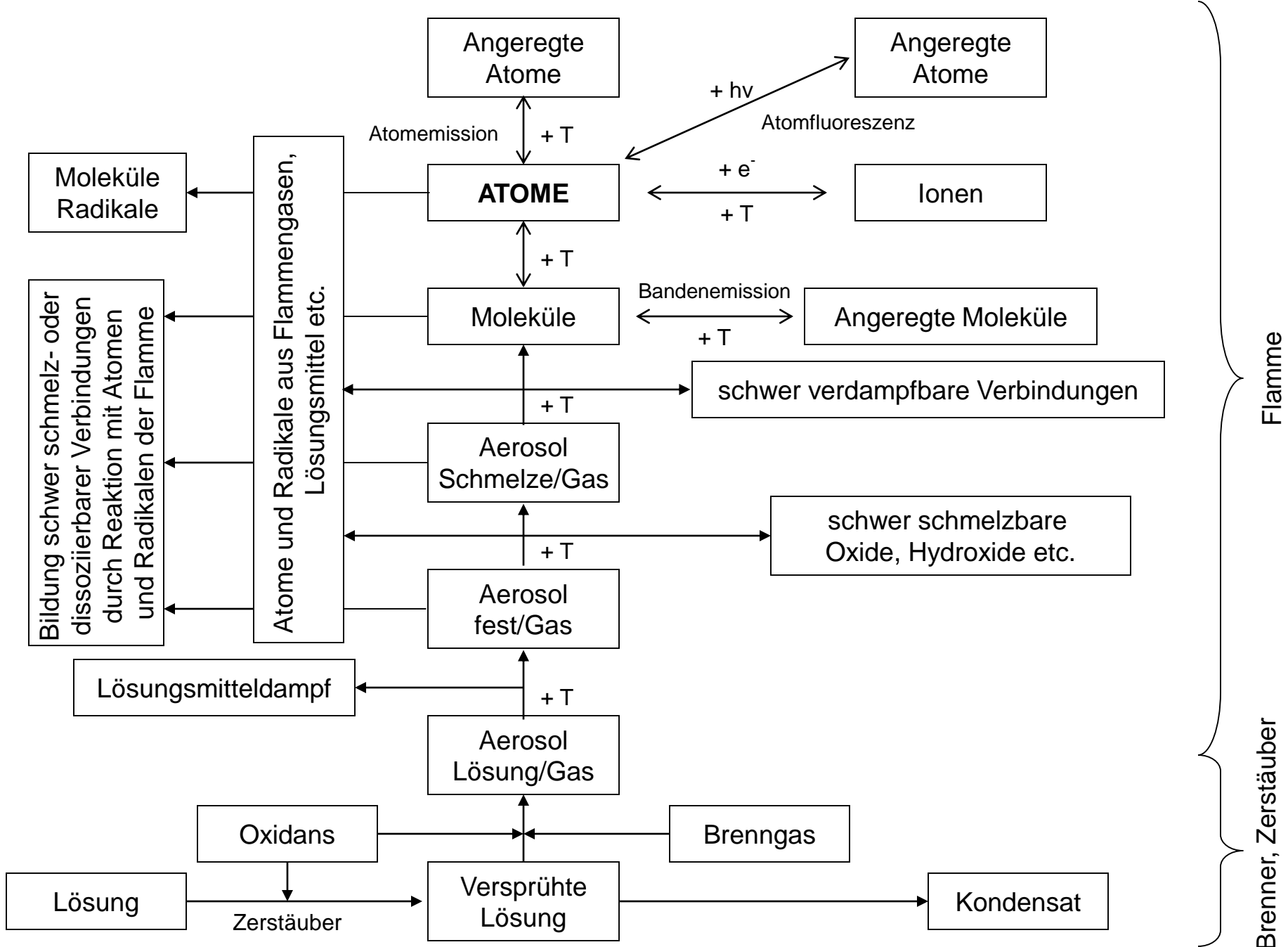
Luft/Acetylen	Distickstoffmonoxid/Acetylen
<ul style="list-style-type: none"> - ca. 2300 °C - > 230 nm geringe Eigenabsorption - Störungen bei Bestimmung einiger Metalle (Mo, Sn, Cr) - Ionisation Alkalimetalle 	<ul style="list-style-type: none"> - ca. 2750 °C - weitgehend frei von chemischen Interferenzen - relativ starke Eigenemission - Tendenz Ionisation

weitere Flammen:

- Argon/Wasserstoff
- Luft/Wasserstoff
- Luft/Kohlengas



<http://www.ak-hoffmann.chemie.uni-mainz.de/pdf/script/AnalytC-Teil-4-folien.pdf>



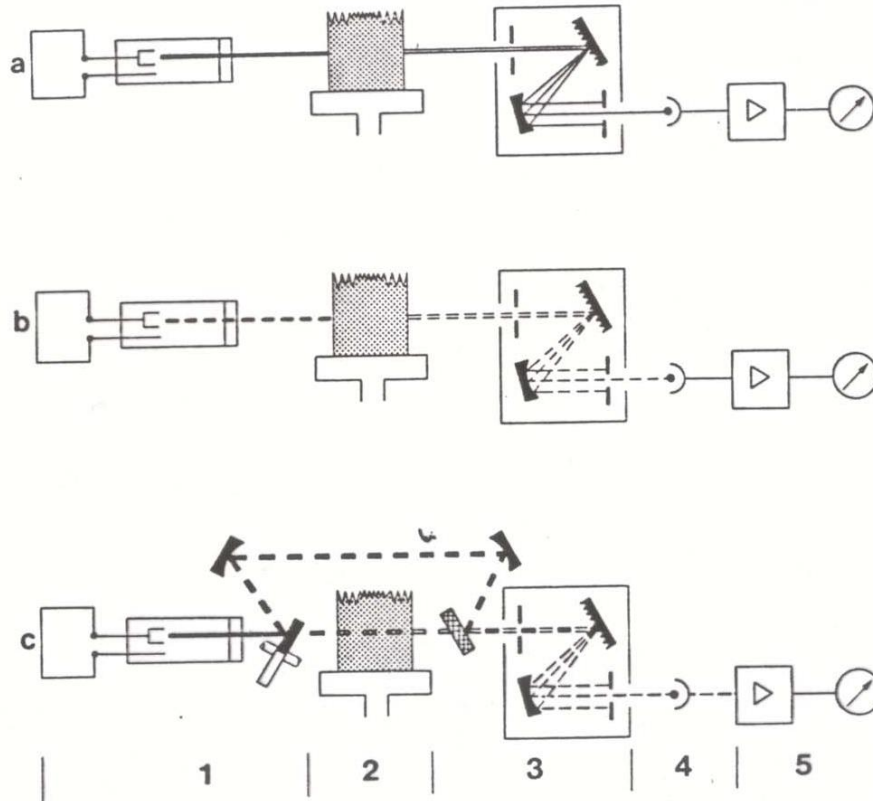
Interferenzen in der AAS

Spektrale Interferenzen unvollständige Isolierung der vom Analyt absorbierten Strahlung von anderer Strahlung oder Strahlungsabsorption

- Adsorption von Strahlung der Strahlungsquelle durch **Überlappung von Atomlinien / Molekülbanden** der Begleitsubstanzen
- **Streuung von Strahlung** der Strahlungsquelle an nicht verdampften Partikeln der Probenmatrix
- indirekte Beeinflussung der Eigenabsorption oder Streuung des Atomisierungsmediums (z. B. Flamme) durch Begleitsubstanzen
- **Absorption einer Fremdstrahlung**, wenn die betreffende Strahlung von der Strahlungsquelle zusätzlich zur Analysenlinie innerhalb der spektralen Bandbreite des Monochromators emittiert wird (insbesondere bei Kontinuumstrahler)

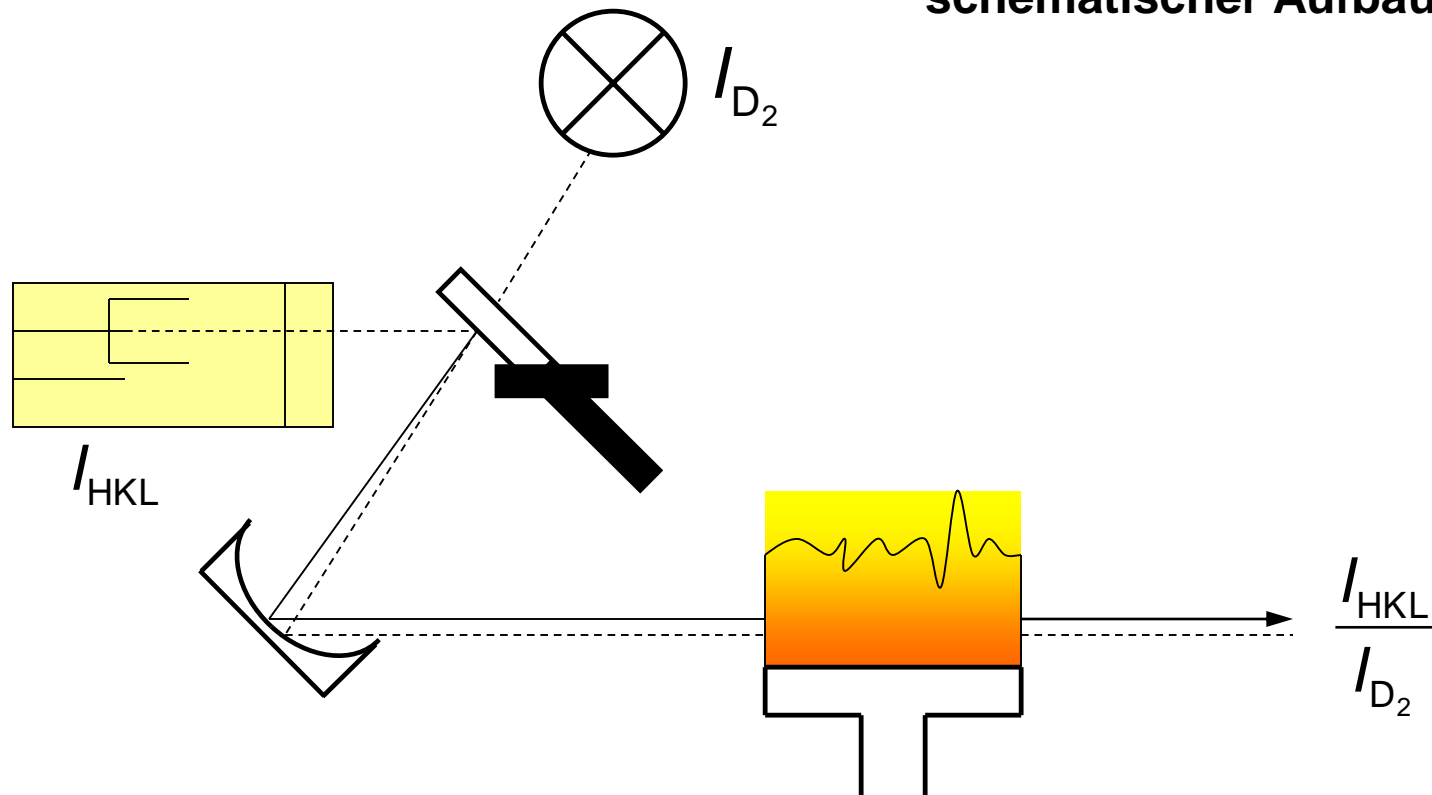
Emissionslinie [nm]		Absorptionslinie Störelement [nm]		Verhältnis der Signale
Al	308,215	V	308,211	200 : 1
Ca	422,673	Ge	422,657	-
Cd	228,802	As	228,812	-
Co	252,136	In	252,137	-
Cu	324,754	Eu	324,753	500 : 1
Fe	271,903	Pt	271,904	500 : 1
Ga	403,298	Mn	403,307	3 : 1
Hg	253,652	Co	253,649	8 : 1
Mn	403,307	Ga	403,298	-
Pr	492,495	Nd	492,453	-
Sb	217,023	Pb	216,999	10 : 1
Sb	231,247	Ni	231,097	-
Si	250,690	V	250,690	8 : 1
Zn	213,856	Fe	213,859	-

Spektrale Interferenzen durch direktes Überlappen von Analysenlinien in der AAS

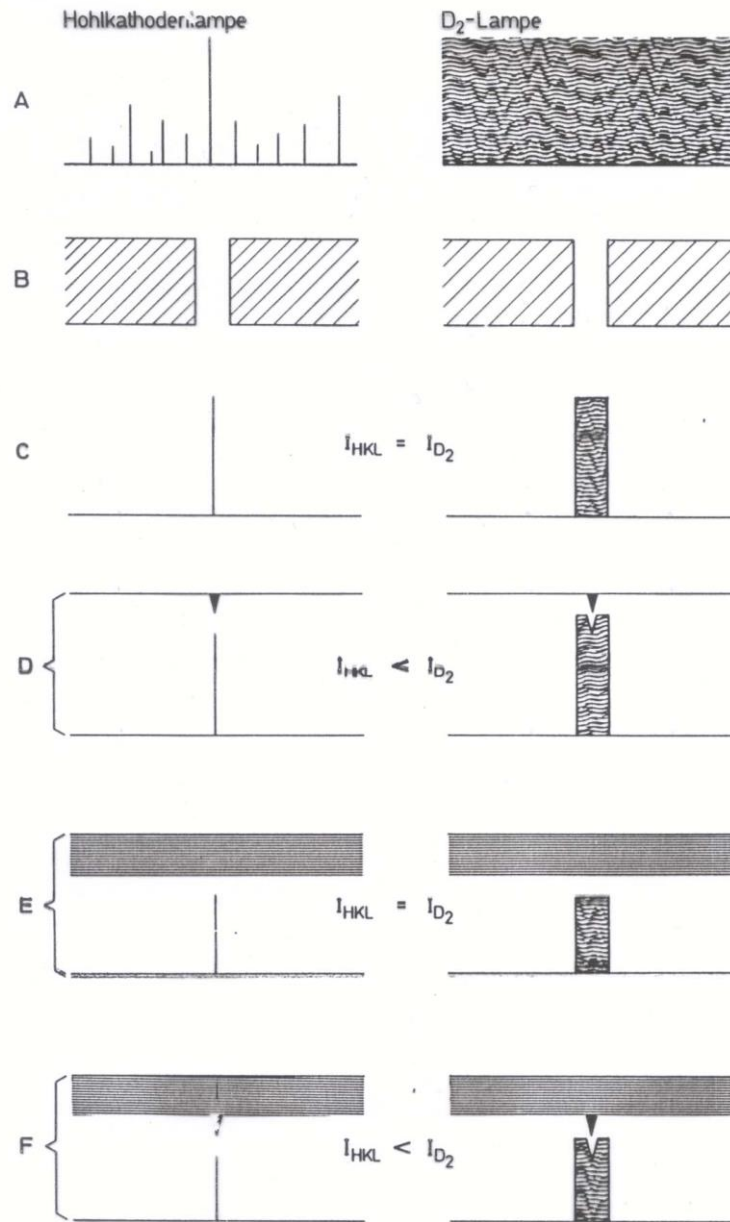


Schematischer Aufbau von AAS-Systemen: a – Einstrahl-Gleichlicht; b – Einstrahl-Wechsellicht; c- -Zweistrah-Wechsellicht

Deuterium-Untergrundkompensator, schematischer Aufbau

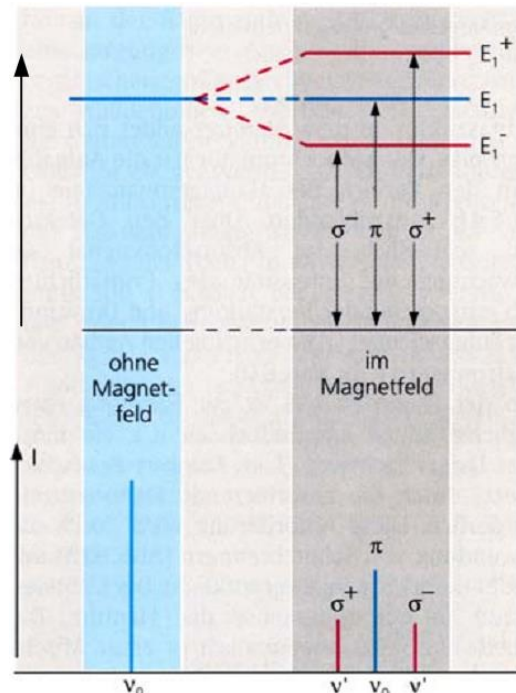


Durch einen rotierenden Sektorspiegel wird abwechselnd Strahlung aus einer Hohlkathodenlampe (I_{HKL}) und Strahlung einer Deuteriumlampe (I_{D_2}) durch die Flamme geschickt.

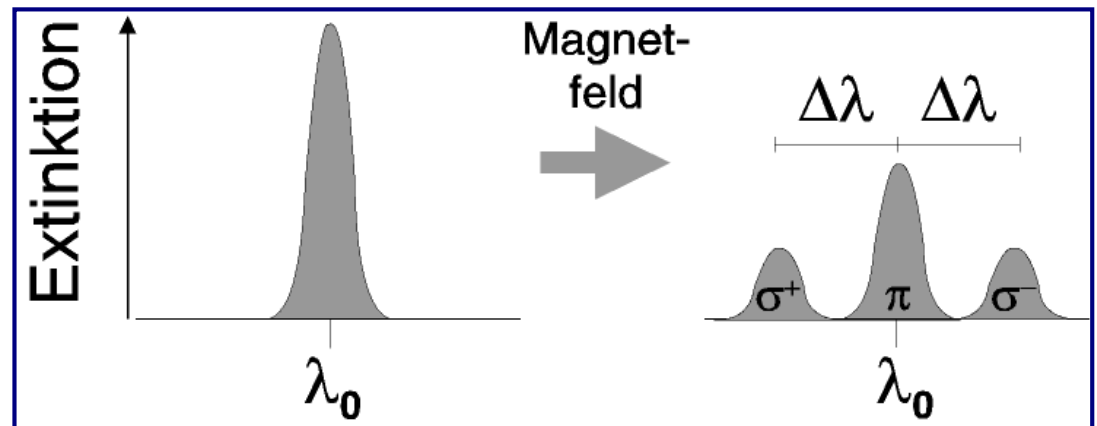


Untergrundkompensation unter Ausnutzung des Zeeman-Effekts

- Einfluss starkes Magnetfeld (~ 1 Tesla): Aufspaltung der von Atomen absorbierten / emittierten Spektrallinien („Termaufspaltung“)
- Summe der Extinktionen bleibt gleich; Grad der Aufspaltung abhängig von Magnetfeldstärke
- Effekt ausschließlich für atomare Spektrallinien



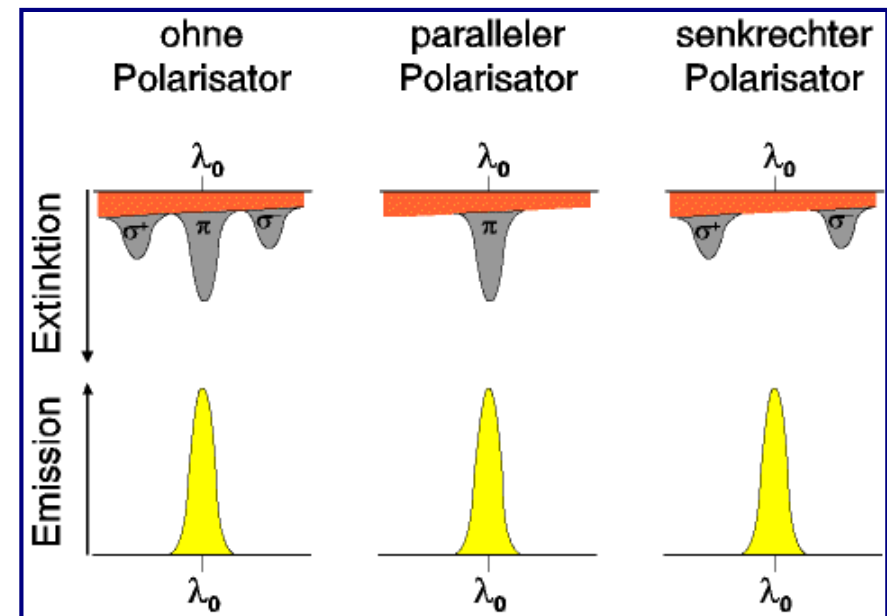
Quelle: N091_Atomabsorptionsspektrometrie1_a_BA.pdf



Aufspaltung von Spektrallinien im magnetischen Feld

Untergrundkompensation unter Ausnutzung des Zeeman-Effekts

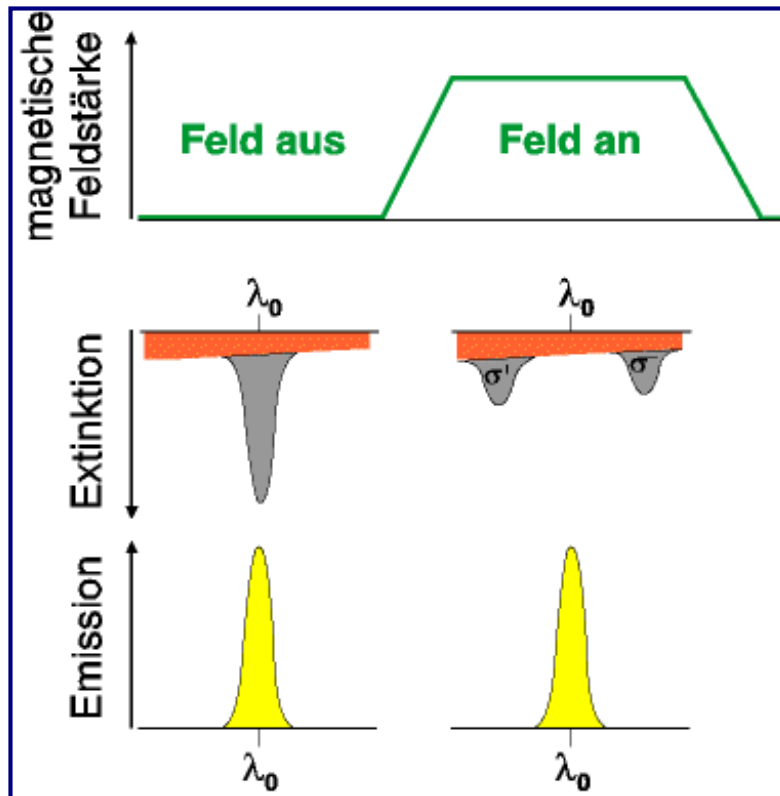
- **transversal:** Magnetfeld senkrecht zur optischen Achse - Aufspaltung der Resonanzlinie in die polarisierten π - und σ -Komponenten (normaler Zeeman-Effekt)
- π -Signal: Absorption von Strahlung, die parallel zum externen Magnetfeld polarisiert ist
- σ -Signale: Absorption von Strahlung, die senkrecht zum externen Magnetfeld polarisiert sind
- Einsatz eines rotierenden Polarisators (Ausblendung π -Signal): senkrechter Polarisator – nur Untergrund, paralleler Polarisator: Untergrund + Analyt



Einsatz eines Polarisators: Blockade der parallel zum Magnetfeld polarisierten Strahlung

Untergrundkompensation unter Ausnutzung des Zeeman-Effekts

- **longitudinal:** Magnetfeld parallel zur optischen Achse – keine Absorption auf der Atomlinie, die beiden verschobenen σ -Signalen bleiben unberücksichtigt
- pulsierendes Magnetfeld: an – Messung Untergrund, aus – Messung Untergrund + Analyt



pulsierendes Magnetfeld: Feld aus – Gesamtabsorption; Feld an nur Untergrundabsorption

Nachteile der Flammentechnik:

- spektrale Interferenzen, da Flamme auch immer Ort der Emission (Lösung: spezielle Systeme, z. B. Wechsellichtprinzip, Zweistrahltechnik)
- Bildung unerwünschter Moleküle/Ionen/angeregte Atome/Radikale/Oxide
- z. T. ungenügende Nachweisgrenzen (elementspezifisch), „diffuse“ Atomwolke

Graphitrohrtechnik:

- Graphitrohrküvette (3 – 5 cm) ca. 5 mm i. D
- durch Widerstandsheizung ca. 3000 °C im Inneren
 1. Schutzgasspülung
 2. Schutz Graphit vor Oxidation
- Schutz Analyt (Nebenreaktionen)
- Probe mit Dosierspritze (automatisiert) von oben ins Rohr (Öffnung)
- Temperaturprogramm:
 - Trocknung, Veraschung Organika
 - Atomisieren
 - Ausheizen

Graphitrohrtechnik

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none">- Konzentrieren des atomaren Dampfes und somit bessere Nachweisgrenze- Entfernung störender Bestandteile während des Temperaturprogramms- geringes Probenvolumen	<ul style="list-style-type: none">- Lichtweg kürzer als in Flamme- höherer Zeitbedarf

Zusatz von **Modifizierern**, um:

- Flüchtigkeit des Analyten zu verringern
- Matrix zu verflüchtigen
- Analyt auf ein und dieselbe Oxidationsstufe zu überführen

Beispiele für relative Nachweisgrenzen [in $\mu\text{g/L}$], wie sie mit der Graphitrohrofen- und Flammen-Technik erzielt werden können. Die Werte der Graphitrohr-Technik sind auf 100 μL Probenvolumen bezogen.

Element	Nachweisgrenze [$\mu\text{g/L}$] Graphitrohrofen (100 μL Messlösung)	Flamme	Element	Nachweisgrenze [$\mu\text{g/L}$] Graphitrohrofen (100 μL Messlösung)	Flamme
Ag	0,005	1	Cu	0,02	1
Al	0,01	30	Fe	0,02	5
As	0,2	20	Hg	2	200
Au	0,1	6	K	0,002	1
B	15	1000	Li	0,2	0,5
Ba	0,01	10	Mg	0,004	0,1
Be	0,03	2	Mn	0,01	30
Bi	0,1	20	Mo	0,02	30
Ca	0,05	1	Na	0,01	0,2
Cd	0,003	0,5	Ni	0,2	4
Co	0,02	6	P	30	50000
Cr	0,01	2	Pb	0,05	10

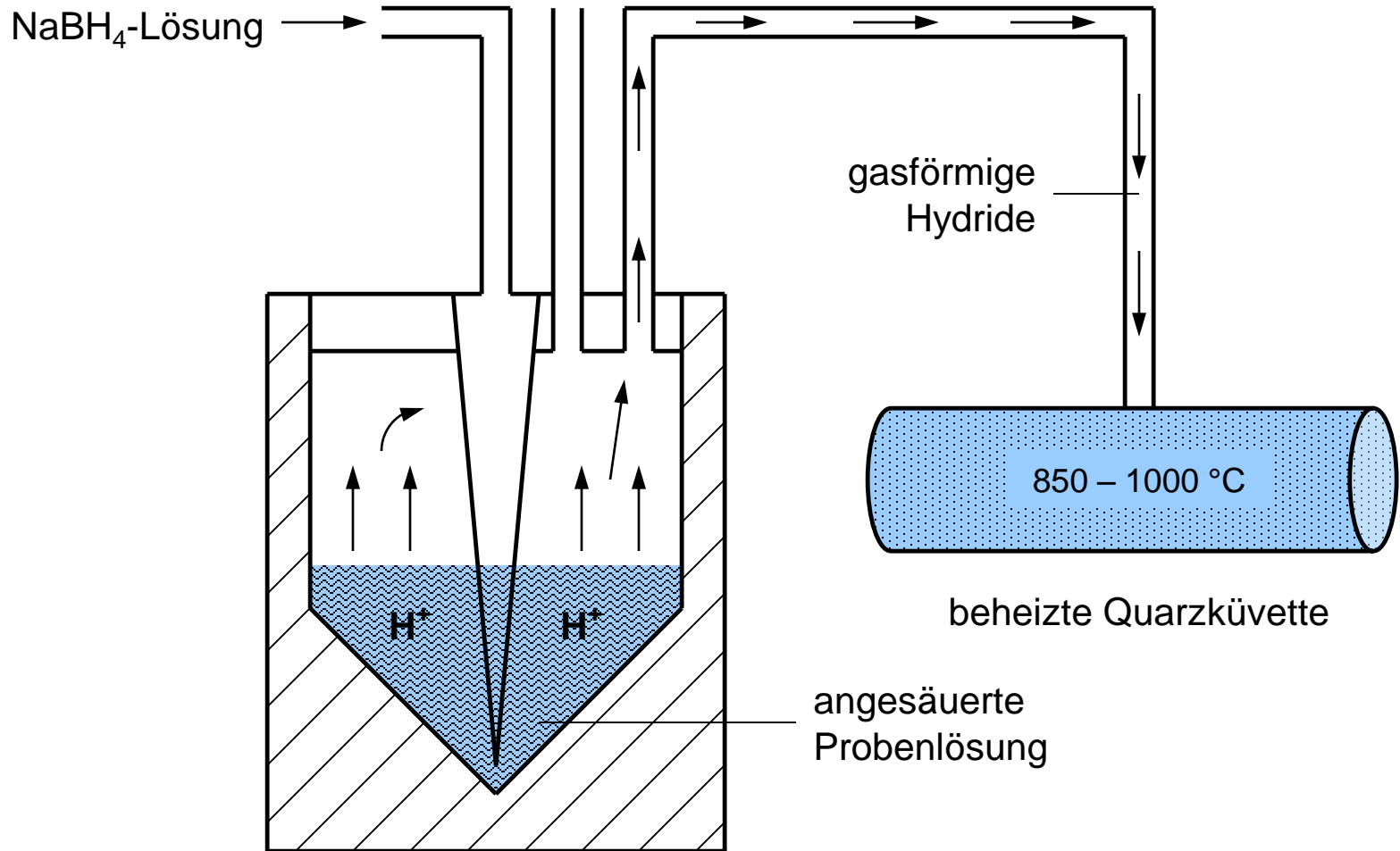
Hydridtechnik:

- beheizte Quarzküvette (850 – 1000 °C)
- Erfassung hydridbildender Elemente:
 - Arsen
 - Antimon
 - Bismut
 - Selen
 - Zinn
 - Tellur
 - (Germanium)
 - (Blei)
- Reaktion mit Natriumborhydrat – Bildung flüchtiger Hydride – Abtrennung von übriger Matrix
- Einsatz größerer Probenvolumina – höhere Empfindlichkeit

Kaltdampftechnik:

- atomspektroskopische Bestimmung von Quecksilber
- Hg: hohe Flüchtigkeit, hoher Dampfdruck (bei Raumtemperatur atomar, zunächst Reduktion Quecksilber (Zinnchlorid, Natriumborhydrid))
- Anreicherung: **Amalgamierung** (Sammeln Hg an einem Goldnetz)
- rasches Erhitzen: Freisetzung, scharfes Signal
- äußerst empfindlich und selektiv (bis 1 ng/L)

Schematische Darstellung des Hydridsystems



Bestimmungsgrenzen der Hydridtechnik im Vergleich zur Graphitrohrtechnik

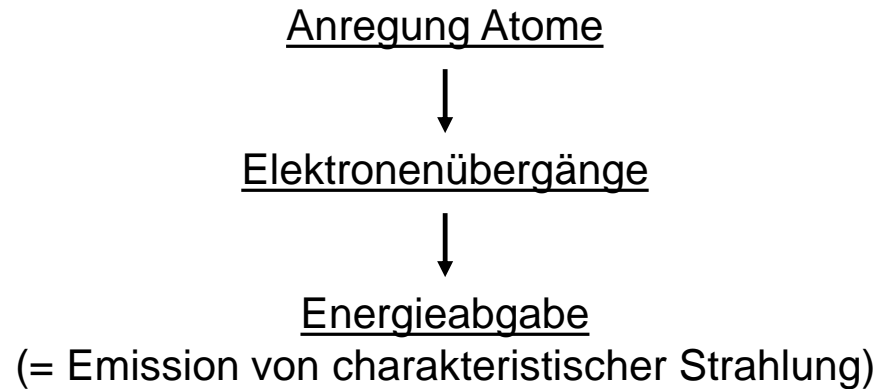
Element	Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g/L}$] Hydrid-Technik	Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g/L}$] Graphitrohrföfen-Technik
As	0,02	0,3
Bi	0,02	0,2
Sb	0,1	0,2
Se	0,02	1,0
Sn	0,5	0,2
Te	0,02	0,2

Anwendung der AAS

- **sehr verbreitet: Spurenelementuntersuchung, Wasserproben, Aufschlusslösungen, z. T. auch Feststoffe direkt**
- **leistungsstarke, verfeinerte und anpassungsfähige Methodik**
- **teilweise physikalisch-chemische Störmöglichkeiten (Interferenzen)**
- **keine Multimethode (= Bestimmung mehrerer Komponenten in einem Analysengang), i. a. 1 Element (selten bis 3 Elemente)**
- **insgesamt 57 Elemente direkt bestimmbar, + Schwefel, Iod, Phosphor indirekt**
- **neu: HR – CS AAS (Xenon-Kurzbogenlampe; hochauflösender Echelle-Monochromator)**

Atomemissionsspektroskopie (AES)

- historisch: ca. 1860 BUNSEN, KIRCHHOFF: Flammenfärbung
- Grundlagen:



- optische Atomemissionsspektroskopie: ca. 200 – 800 nm
- Spektrallinie = Differenz zwischen zwei Energiezuständen
- Einteilung nach λ (emittierte Strahlung):

Optische Atomspektren

Röntgenspektren

Atomemissionsspektroskopie (AES)

- Einteilung nach Art der Anregung:

Flamme

Funken

Bogen

Plasma

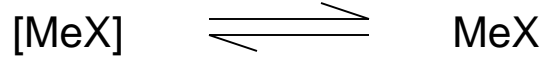
Laser

Röntgen

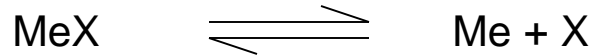
- Anzahl Spektrallinien → abhängig von Zahl Elektronenübergängen (Zahl der Außenelektronen)
- Atome mit wenig Außenelektronen – linienarme Spektren
- mit steigender Temperatur Erhöhung der Linienzahl
- Resonanzlinie = Übergänge auf das Grundniveau
- unterschiedliche Energie zur Anregung Resonanzlinien – Atomart
- höhere Energiezufuhr als bei AAS notwendig
- gebräuchlich: Anregung durch Flamme (historisch) oder Plasma

Prozesse in der Flamme:

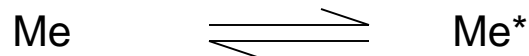
(1) Verdampfung



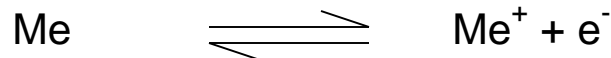
(2) Dissoziation



(3) Anregung



(4) Ionisation



Gleichgewichte
temperaturabhängig

Ziel AAS: hohe Anzahl Me

Ziel AES: hohe Anzahl Me*

- **Me* → Me:** für jedes Element definierte, charakteristische Wellenlängen (Linienspektrum) **QUALITATIVE ANALYSE**
- Zusammenhang Intensität der Strahlung – Konzentration des Elements **QUANTITATIVE ANALYSE**

Anregung mittels Plasmen

Plasma:

- höhere Temperaturen als Flamme (Praxis 6000 – 8000 K)
- elektrisch leitendes, gasförmiges System
- besteht aus Atomen, Molekülen, Ionen, Elektronen
- Wechselwirkungen zwischen elektrisch geladenen Teilchen und Atomen, Molekülen
- nach außen quasi neutral
- Erzeugung durch Übertragung elektrischer Energie auf Gasstrom
- Plasmaeinschluss durch magnetische, elektrische oder elektromagnetische Wellen

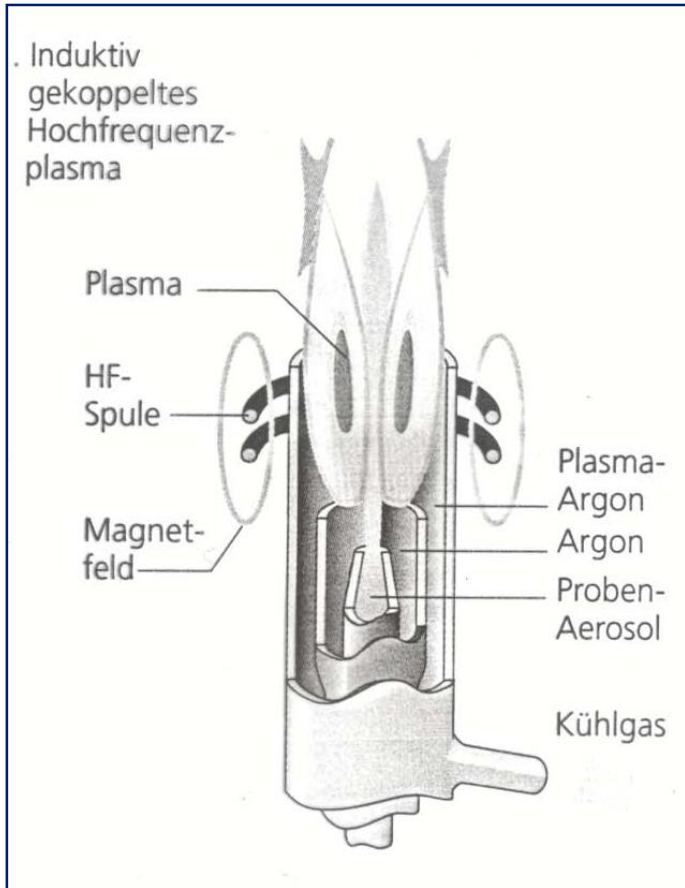
Einteilung nach Art Plasmaerzeugung

**Gleichstrom-
plasma**

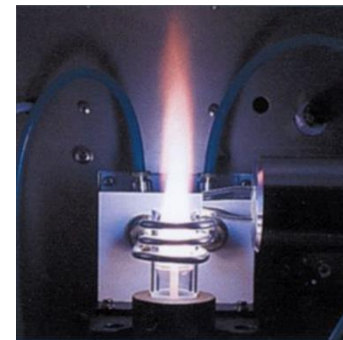
**Mikrowellen-
plasma**

**Hochfrequenz-
plasma**

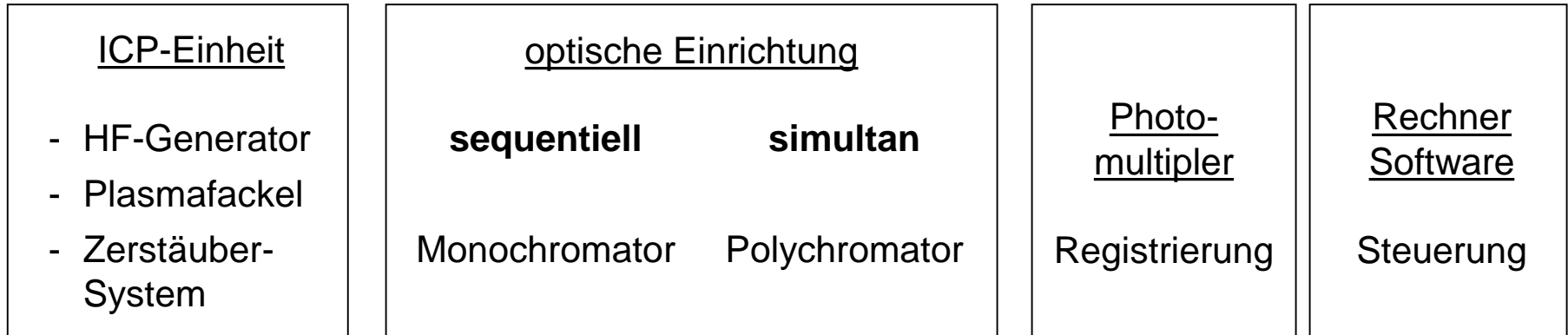
Kennzeichen des induktiv gekoppelten Plasmas:



- Plasmagas Argon (leicht ionisierbar)
- Ionisierung des Gases in der Induktionsspule eines HF-Generators
- ringförmiges Plasma
- effektive Energieübertragung vom ionisierten Gas auf Probe
- Probe gelangt in Kern des Plasmas
- relativ lange Verweilzeit der Probe im Plasma
- chemisch inerte Umgebung
- kaum Verdampfungs- und Gasphaseninterferenzen
- hohe Elektronendichte – Unterbindung Ionisation

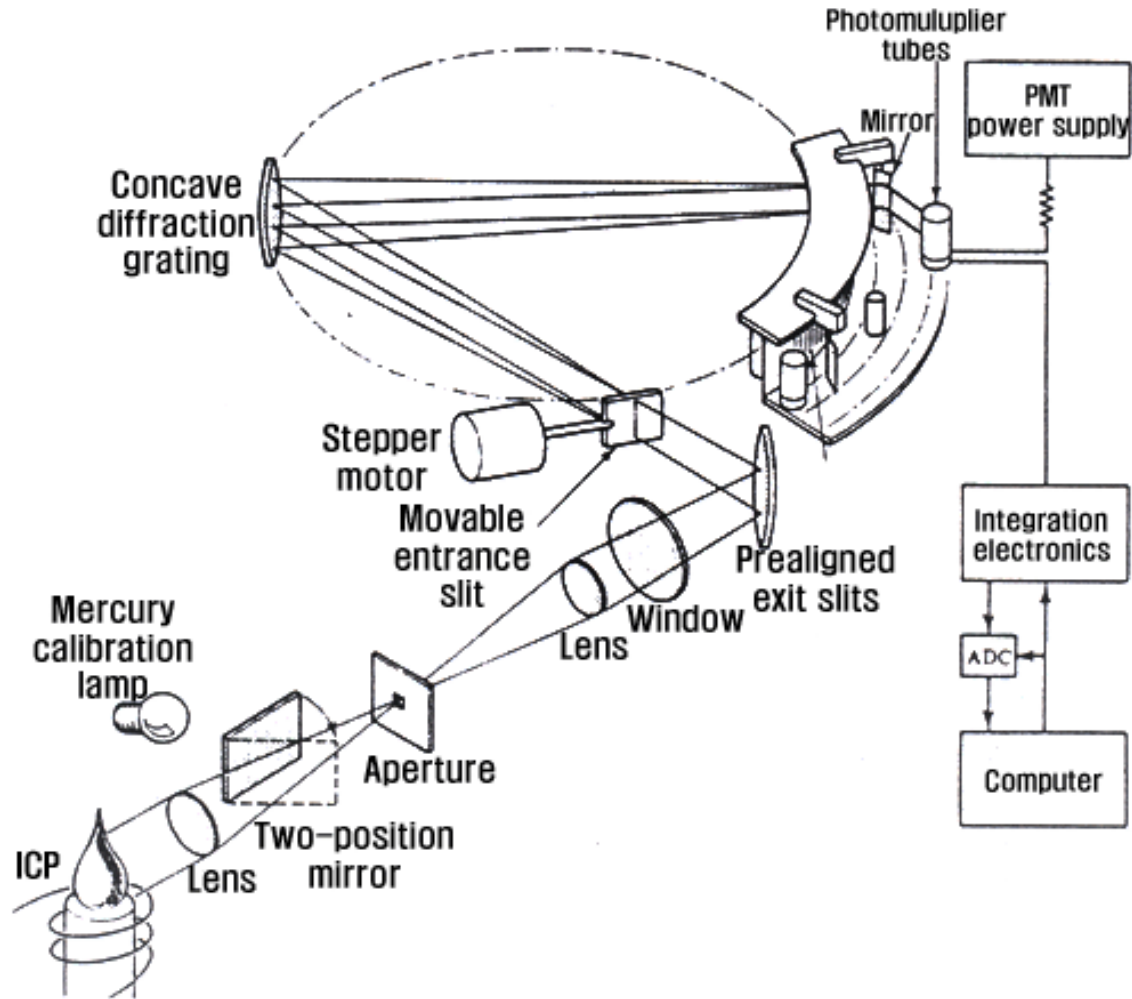


Zusammensetzung einer ICP – AES – Anlage:



optische Einrichtung:

- Ziel: Aussonderung der Analysenlinie aus Gesamtheit der Emissionslinien/Fremdstrahlung
- im Vergleich zur AAS (0,2 – 2 nm) kleine Spaltbreiten (untere Grenze 0,02 nm)
- bei erheblichen Überlagerungen – Auswahl einer anderen elementspezifischen Linie

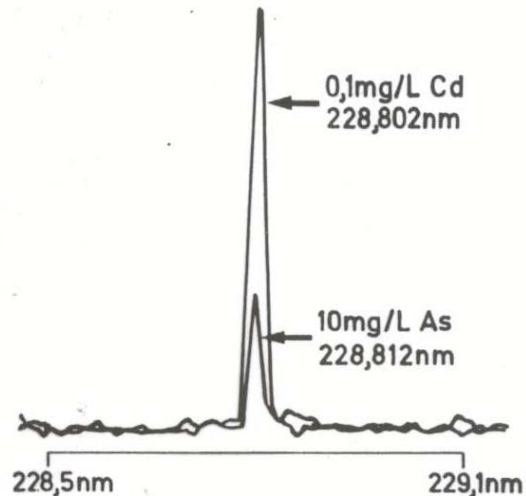
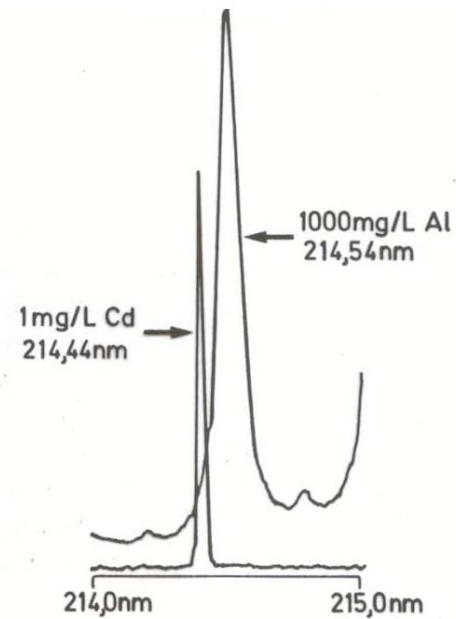
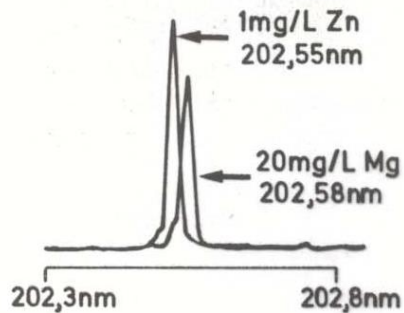


Sequenzspektrometer

Untere Grenzen des Anwendungsbereiches häufig verwendeter Emissionslinien des ICP – OES

Element	Linie [nm]	Untere Grenze des Anwendungsbereiches [mg/L]	Element	Linie [nm]	Untere Grenze des Anwendungsbereiches [mg/L]
Ag	328,068 338,289	0,02 0,02	Ca	315,887 317,933 393,366	0,1 0,01 0,0002
Al	308,215 396,152	0,1 0,1	Cd	214,438 226,502 228,802	0,01 0,01 0,01
As	193,696 197,197	0,1 0,1	Co	228,616	0,01
B	208,959 249,678 249,773	0,005 0,005 0,01	Cr	205,552 267,716 283,563 284,325	0,01 0,01 0,01 0,01
Ba	233,527 455,403 493,409	0,004 0,002 0,003	Cu	324,754 327,396	0,01 0,01
Be	313,042 234,861	0,002 0,005	Fe	259,940	0,02
Bi	223,061 306,772	0,04 0,08	K	766,490	2

Spektrale Interferenz in der Atomemissionsspektrometrie durch direktes Überlappen von zwei sehr nahe beieinander liegenden Linien unterschiedlicher Elemente



Praktische Gesichtspunkte

Matrixeffekte

- i. a. geringer als bei AAS (höhere Temperatur)
- Störungen durch Alkalisalze > 1 g/L (Meerwasser)
- Störungen konz. H_2SO_4 – Eichlösung anpassen

Flexibilität

- hoch, Umgebung einer Spektrallinie vermessbar (Erkennung spektraler Störungen)

Probenvorbereitung

- Probe soll völlig gelöst sein (Verstopfung des Zerstäubers)
- oft Aufschlüsse (Königswasser)

Empfindlichkeit

- abhängig vom Gerät (Spektrometer)
- meist besser als Flammen-AAS, etwas schlechter als Graphitrohr-AAS
- Hg: Kaltdampftechnik weit überlegen
- für die meisten Elemente Nachweisgrenzen zwischen 0,2 – 20 $\mu\text{g/L}$

Anzahl der nachgewiesenen Elemente

- 25 bis 60 Elemente simultan (abhängig vom Gerätetyp)

Praktische Gesichtspunkte

Konzentrationsbereich	<ul style="list-style-type: none">- Linearität gegeben (4 – 6 Dekaden)- parallele Bestimmung von Spuren- und Hauptbestandteilen
Analysenfrequenz	<ul style="list-style-type: none">- sehr hoch, z. B. Angabe 20 s für eine Simultanmessung
Störungen durch Salzgehalt	<ul style="list-style-type: none">- möglich, da Verstopfung Zerstäubersystem- eventuell Vorbehandlung (Ionenaustausch)
Interferenzerscheinungen	<ul style="list-style-type: none">- wesentliche Störung (hohe Temperatur – sehr viele Linien)
Kosten	<ul style="list-style-type: none">- sehr hoch: $n \cdot 10^6$ Euro (AAS $n \cdot 10^5$ Euro)

- Vergleich AAS – AES: beide Techniken ergänzen sich, ein optimal ausgerüstetes Labor besitzt beide Geräte

UV/VIS-Spektroskopie

Gottwald, Wolfgang, Heinrich, Kurt Herbert, „UV/VIS-Spektroskopie für Anwender“, Wiley-VCH: Weinheim, 1. Auflage 1998

AES/AAS

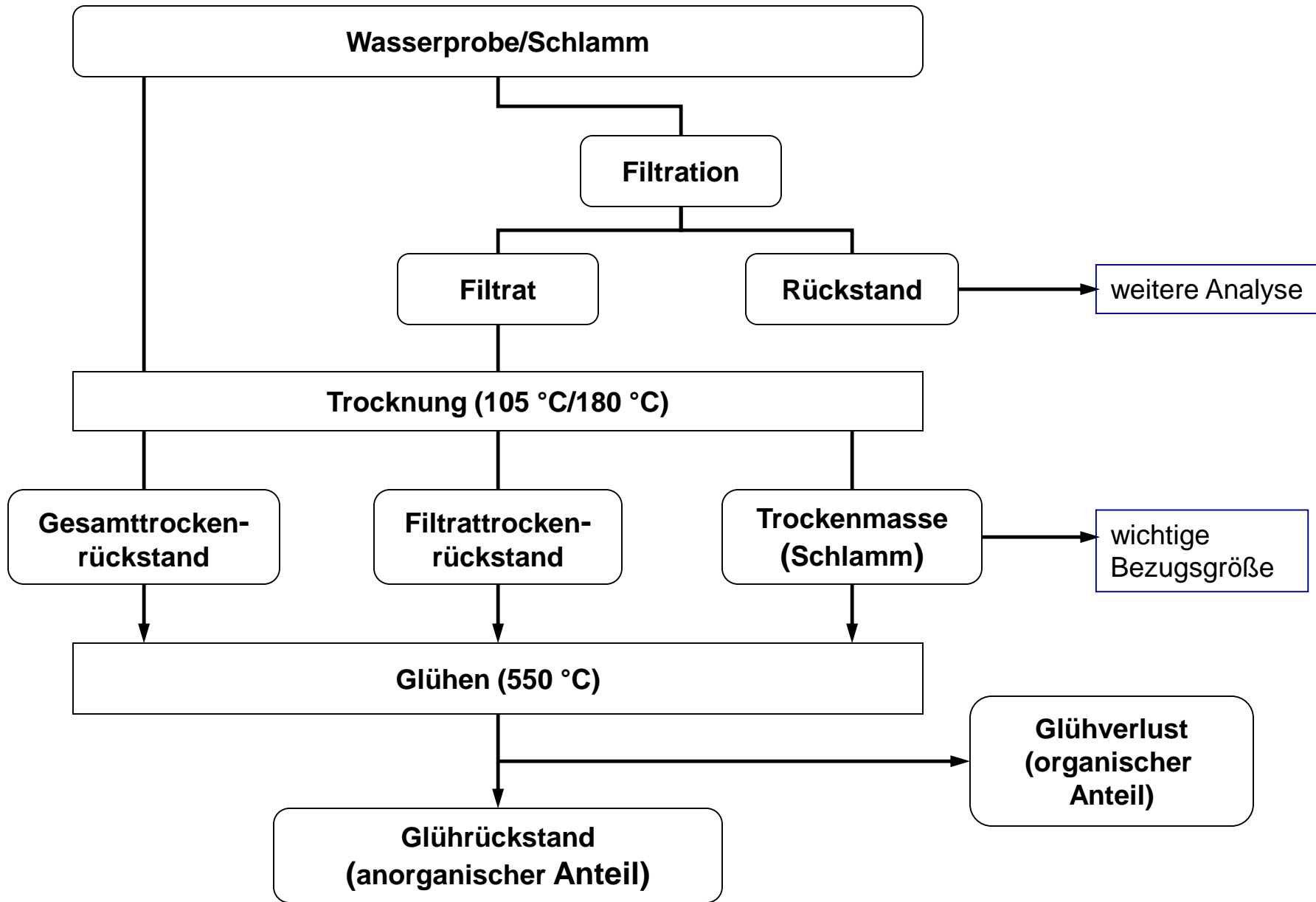
Welz, Bernhard, Sperlich, Michael, „Atomabsorptionsspektroskopie“, Wiley-VCH: Weinheim, 4. Auflage 1997

Broekaert, José A. C., „Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasma“, Wiley-VCH: Weinheim, 2. Auflage 2005

Anwendung der Gravimetrie in der Wasseranalytik

Gesamtrockenrückstand	ist die volumenbezogene Masse, die nach einem definierten Trocknungsverfahren aufgrund von gelösten und ungelösten Wasserinhaltsstoffen resultiert
Filtratrockenrückstand	ist die volumenbezogene Masse, die nach einem definierten Filtrations- und Trocknungsverfahren aufgrund von gelösten Wasserinhaltsstoffen resultiert
Glühverlust	Masseanteil an zersetzbaren, zumeist organischen Stoffen, der durch Glühen des Trockenrückstandes erfasst wird
Glührückstand	Masseanteil an unzersetzbaren, zumeist anorganischen Stoffen, der durch Glühen des Trockenrückstandes erfasst wird

Deutsche Einheitsverfahren zur WASU: DIN 38 409-H1



Maßanalyse

Begriff: Quantifizierung von Stoffen/Stoffgruppen durch Volumenmessung einer Reagenzlösung
Reagenzlösung: definierte Stoffmengenkonzentration

Vorraussetzungen:

- 1) definierte, vollständige und möglichst rasche Reaktion von geeigneten Reagenz mit Zielanalyt
- 2) Indikation des Endpunktes

Systematik: Ionenreaktionen (Säure/Base-Titration, Fällungstitration, Kompleximetrie)
Redoxreaktionen (Iodometrie)

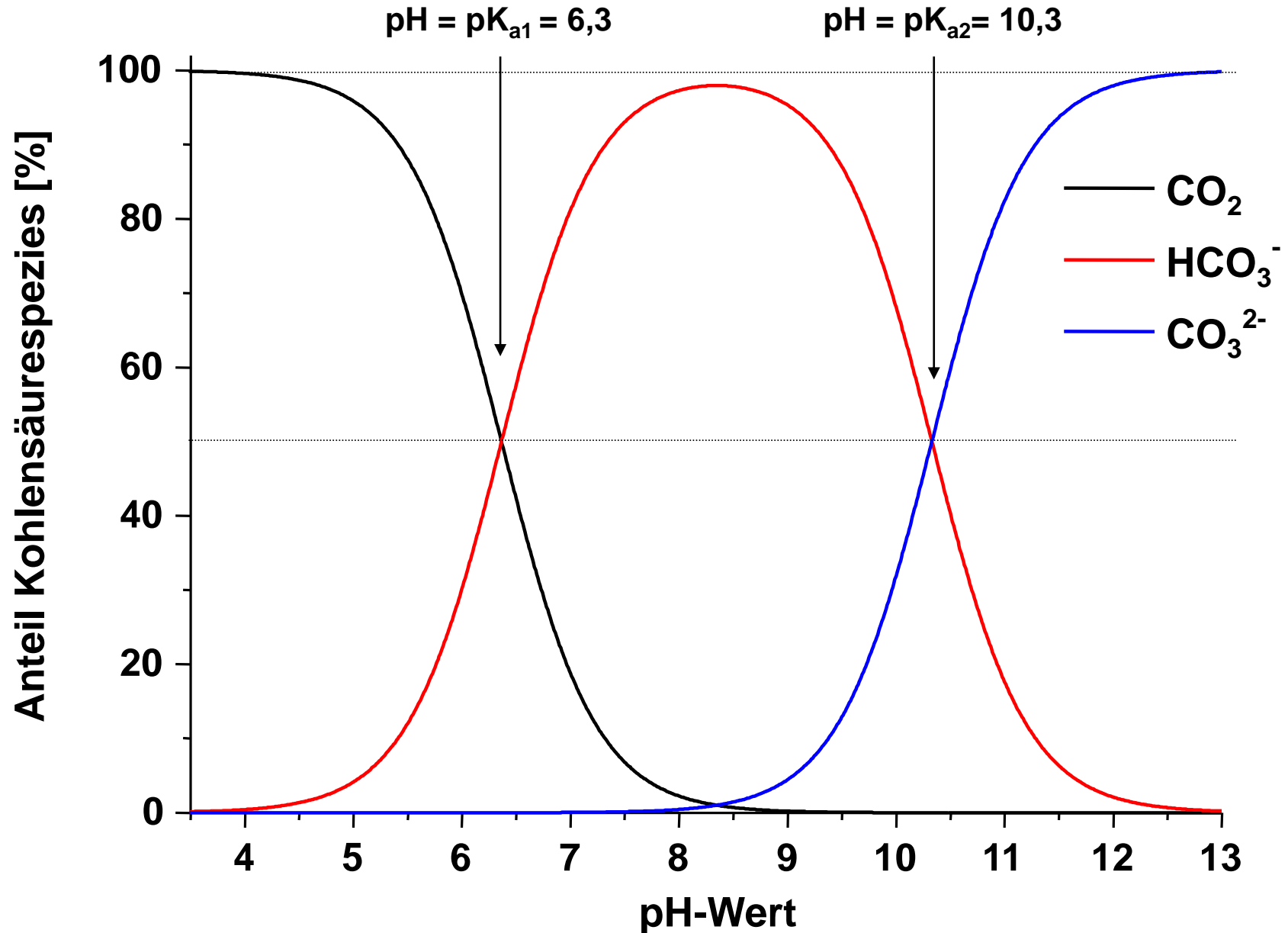
Indikation:

- optisch visuell – Farbindikatoren
- Messung physikalisch/chemischer Eigenschaften (photometrisch, kalorimetrisch)

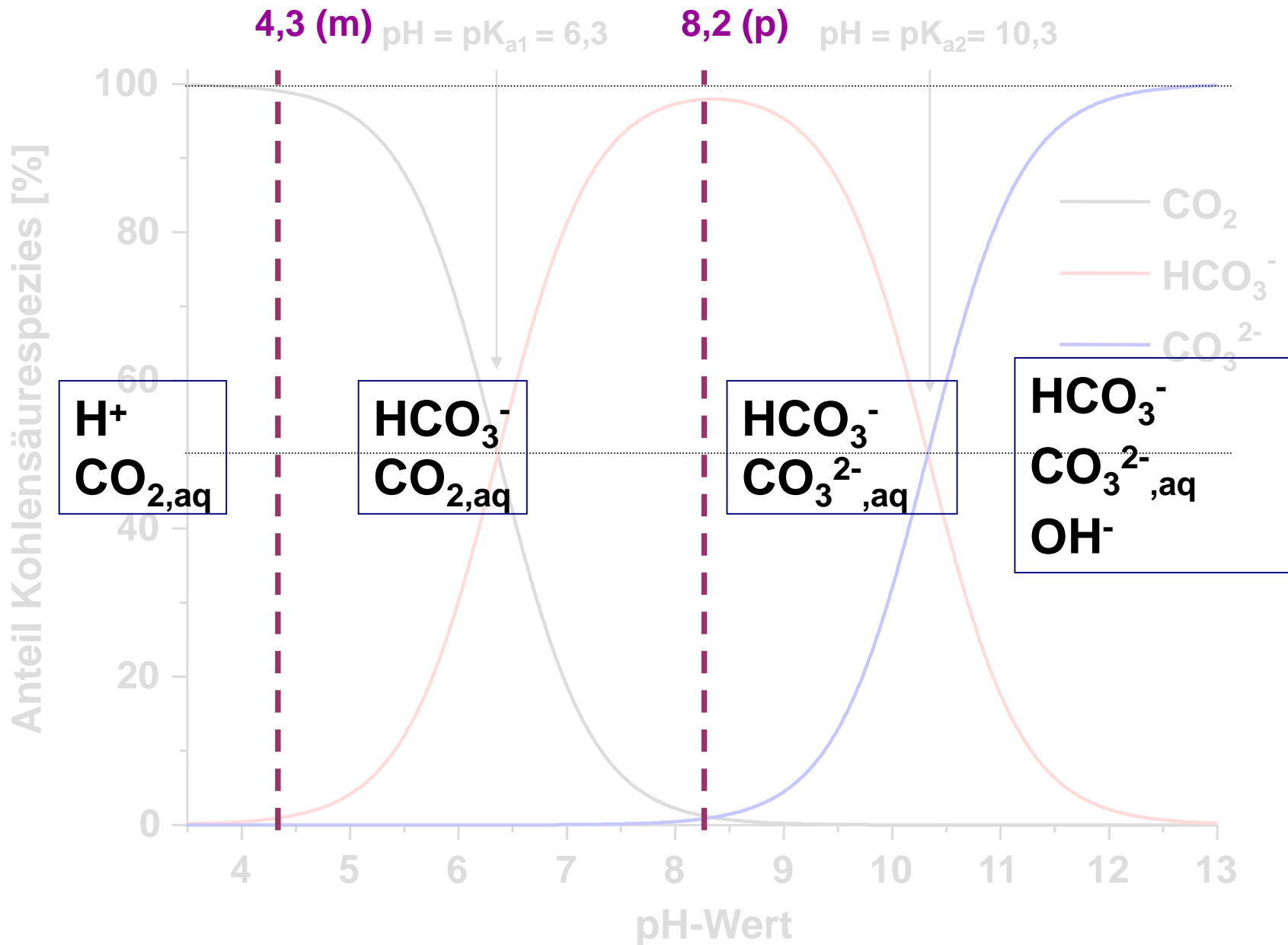
Anwendung der Maßanalyse in der Wasserchemie

Analyt/Prinzip	Reagenzlösung	Indikation	Bemerkung
Säurekapazität (Säure/Base-Titration)	0,1 M HCl	Farbindikator potentiometrisch	Bestimmung von HCO_3^-, CO_3^{2-}
Basekapazität (Säure/Base-Titration)	0,1 M NaOH	Farbindikator potentiometrisch	Erfassung von CO_2
Calcium, Magnesium (Komplextitration)	EDTA	Farbindikatoren	pH-Einstellung auf 10 bzw. 12 – 13
Sauerstoff (Redoxreaktion)	Thiosulfat	Entfärbung Iod- Stärke-Komplex	O_2 oxidiert MnCl_2 , dieses oxidiert I^- zu I_2
Chlorid (Fällungtitration)	Silbernitrat	visuell (Bildung von rotbraunem Silberchromat)	pH 7 – 9
Cyanid (Fällungtitration)	Silbernitrat	A) Bildung AgI B) Farbindikator	komplexe Cyanide vorher aufschließen

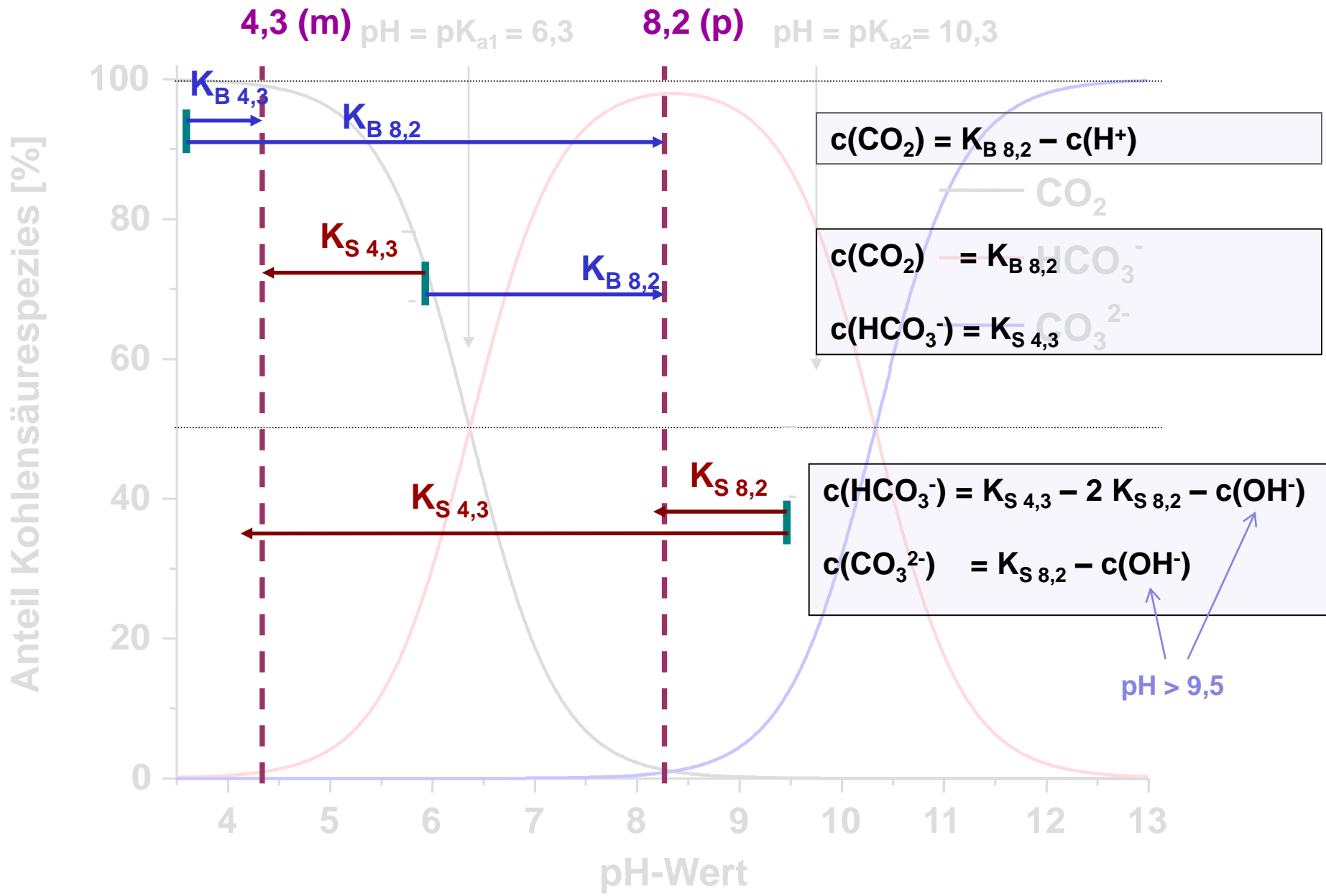
Säure- und Basekapazität



$\vartheta = 25^\circ\text{C}$, $\mu = 0 \text{ mol/L}$

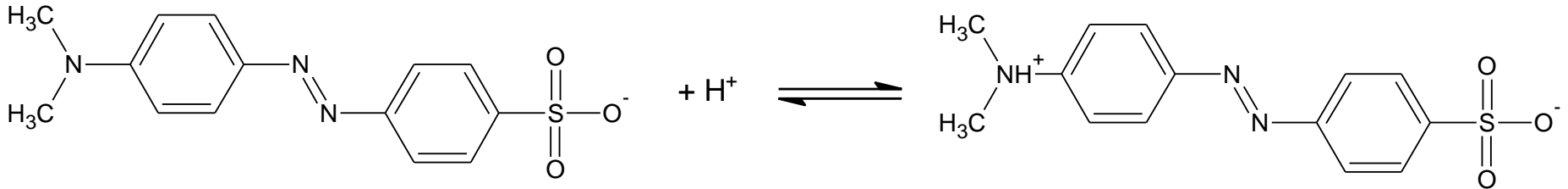


$\text{I} = 25^\circ\text{C}, \mu = 0 \text{ mol/L}$



Indikatoren

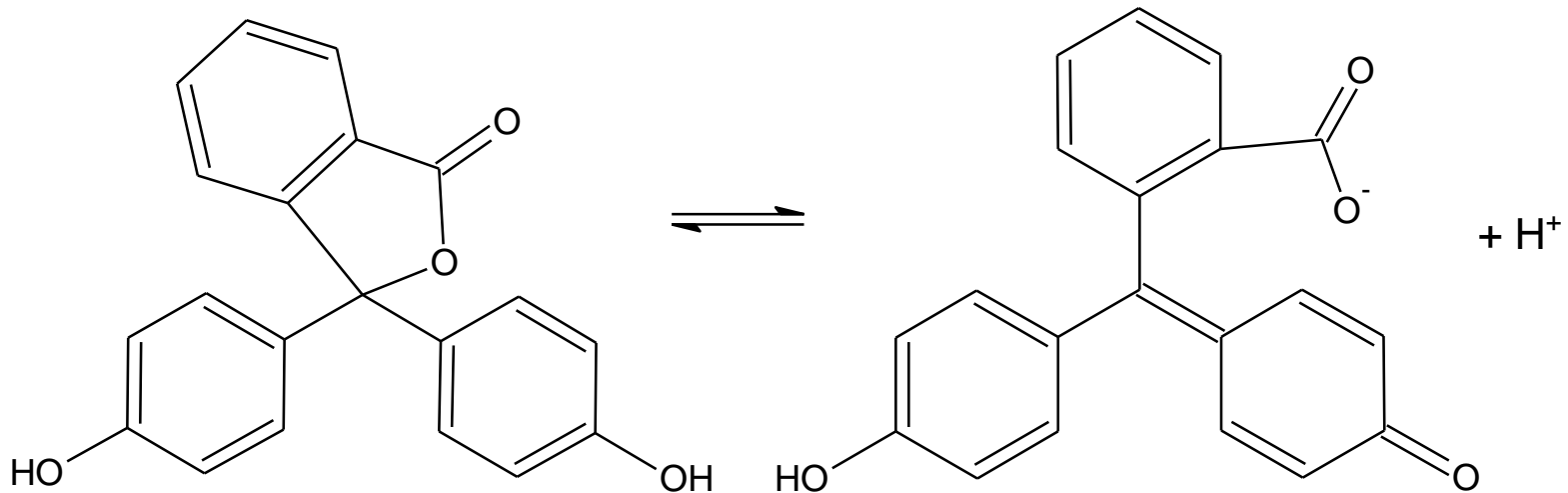
Methylorange: Umschlagsbereich pH = 4,3 ... 3,0



gelborange

rot

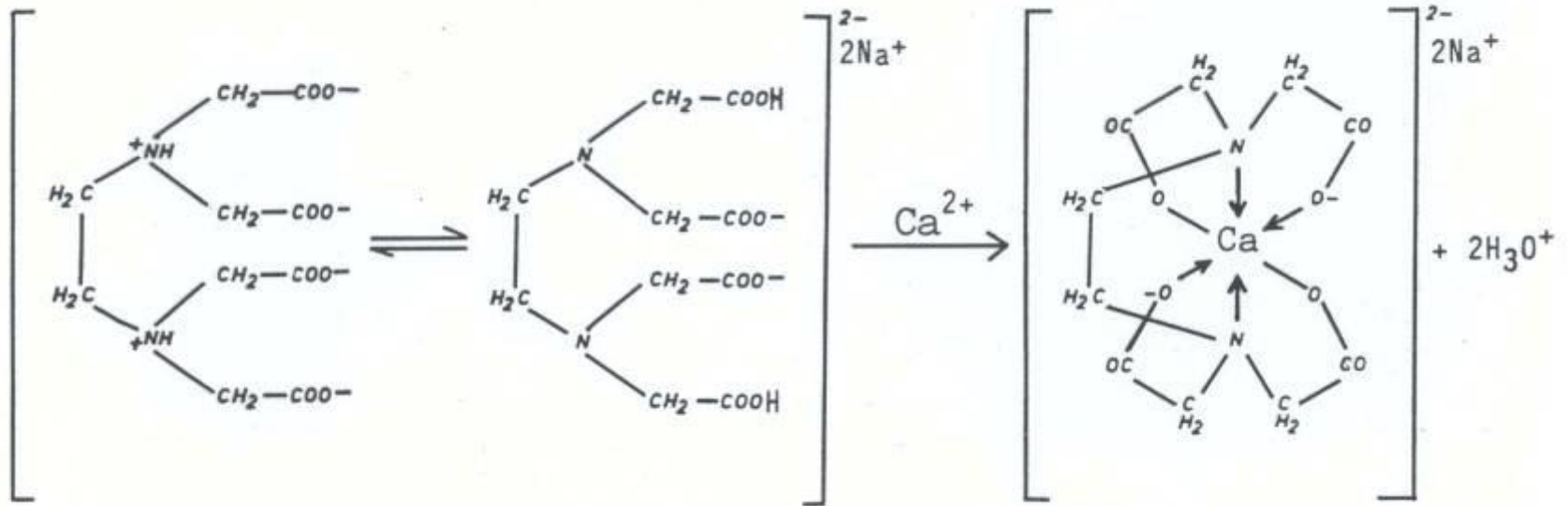
Phenolphthalein: Umschlagsbereich pH = 8,2 ... 9,8



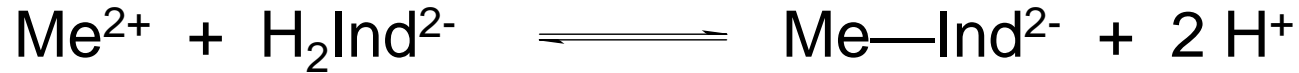
farblos

rotviolett

Komplexometrie

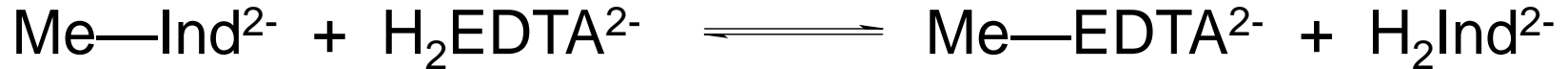


Komplexometrie



farbig

farbig

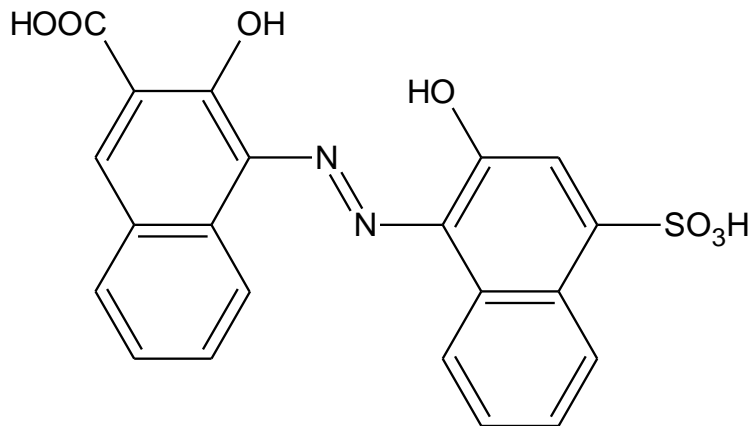


farbig

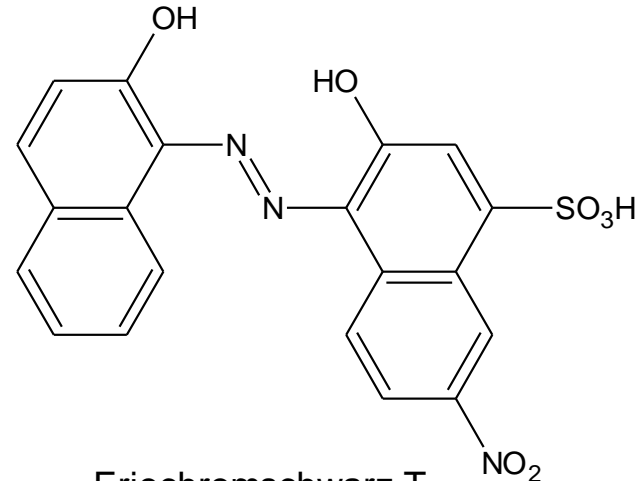
farblos

farblos

farbig



Calconcarbonsäure



Eriochromschwarz T

für Ca^{2+} : Ind: blau

Ca—Ind: rot

für $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$: Ind: blau

Ca—Ind: weinrot/violett

Absorptionsspektroskopie - Molekülanalytik

Kolorimetrie

Farbvergleich Analyt
mit Standardlösung

Photometrie

direkte Messung
Extinktion

Spektrometrie

Aufnahme von
Extinktionsspektren

Grundlage: absorbierendes Medium (Analyt) schwächt Lichtintensität

BOUGOUER – LAMBERT – BEER'sches Gesetz:

$$E(\lambda) = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d = \log \frac{I_0}{I}$$

I : Lichtintensität

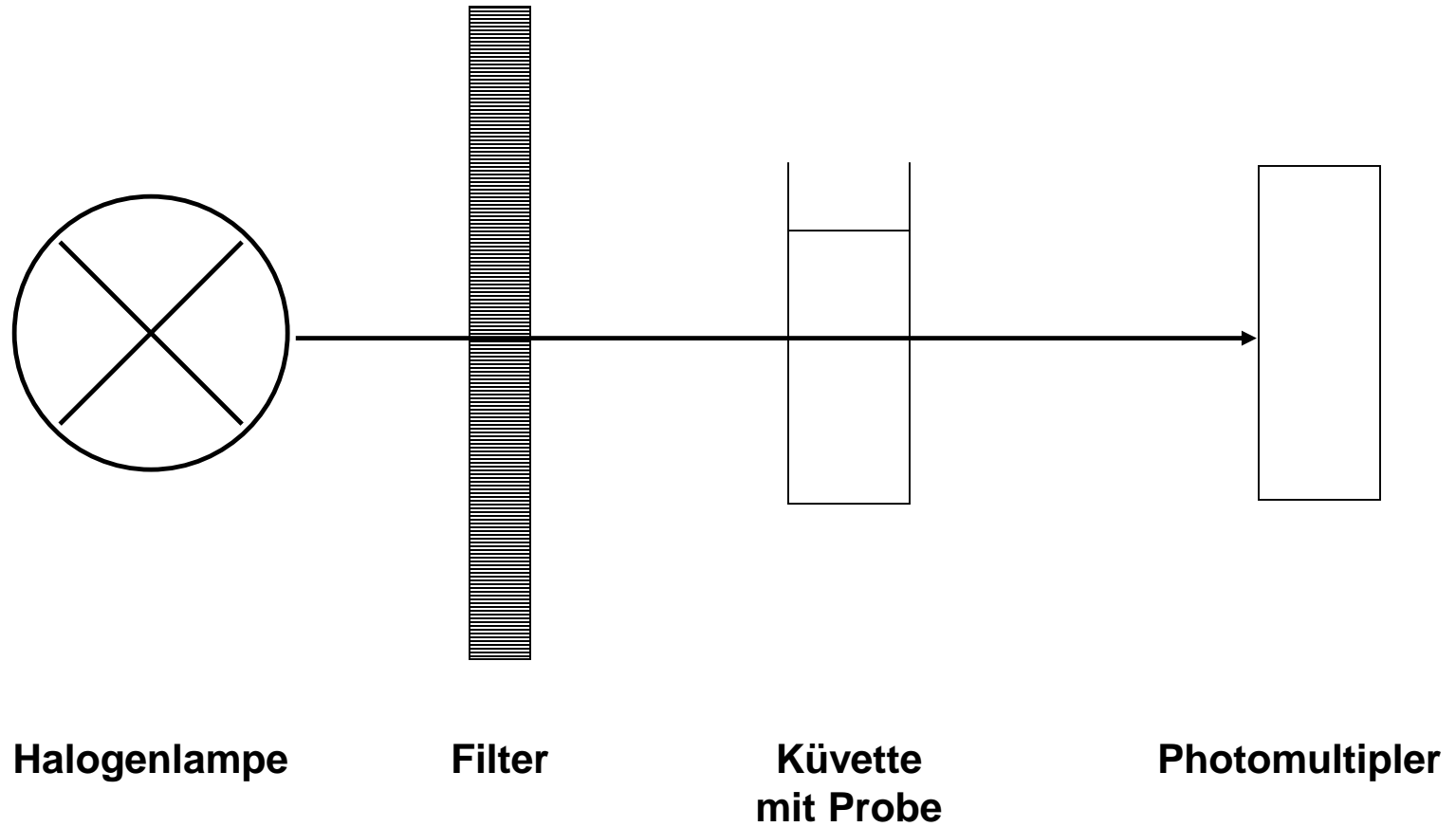
E : Extinktion

ε_{λ} : spektraler Extinktionskoeffizient

c : Konzentration

d : Schichtdicke

- Absorption elektromagnetischer Strahlung (UV/VIS-Bereich) bewirkt Anregung von Elektronen der äußeren Orbitale eines Moleküls (freie Elektronenpaare, Mehrfachbindungen)



Instrumentelle Analysemethoden

Photometrie – Spektralphotometrische Analysemethoden

➤ **Geräte:**

	Spektralphotometer	Photometer
Lichtquelle	<ul style="list-style-type: none"> • Kontinuumsstrahler (UV: Deuteriumlampe, VIS: Wolframlampe) 	<ul style="list-style-type: none"> • Spektrallampe (z. B. Quecksilberdampfampe) mit bestimmten Emissionsmaxima
Wellenlängenselektion	<ul style="list-style-type: none"> • Monochromatoren (Gitter, Prismen) 	<ul style="list-style-type: none"> • durch Filter

Halogen-(W-)Lampe

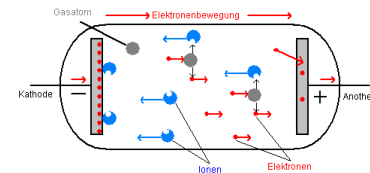


- Wolfram & I₂ bzw. Br₂ unter niedrigem Druck
- ohne Halogen: Schwärzung bzw. hoher Rotanteil
- W-halogenid stabil im Bereich 250 – 1450 °C
- konstante Energie; empfindlich bei Erschütterungen

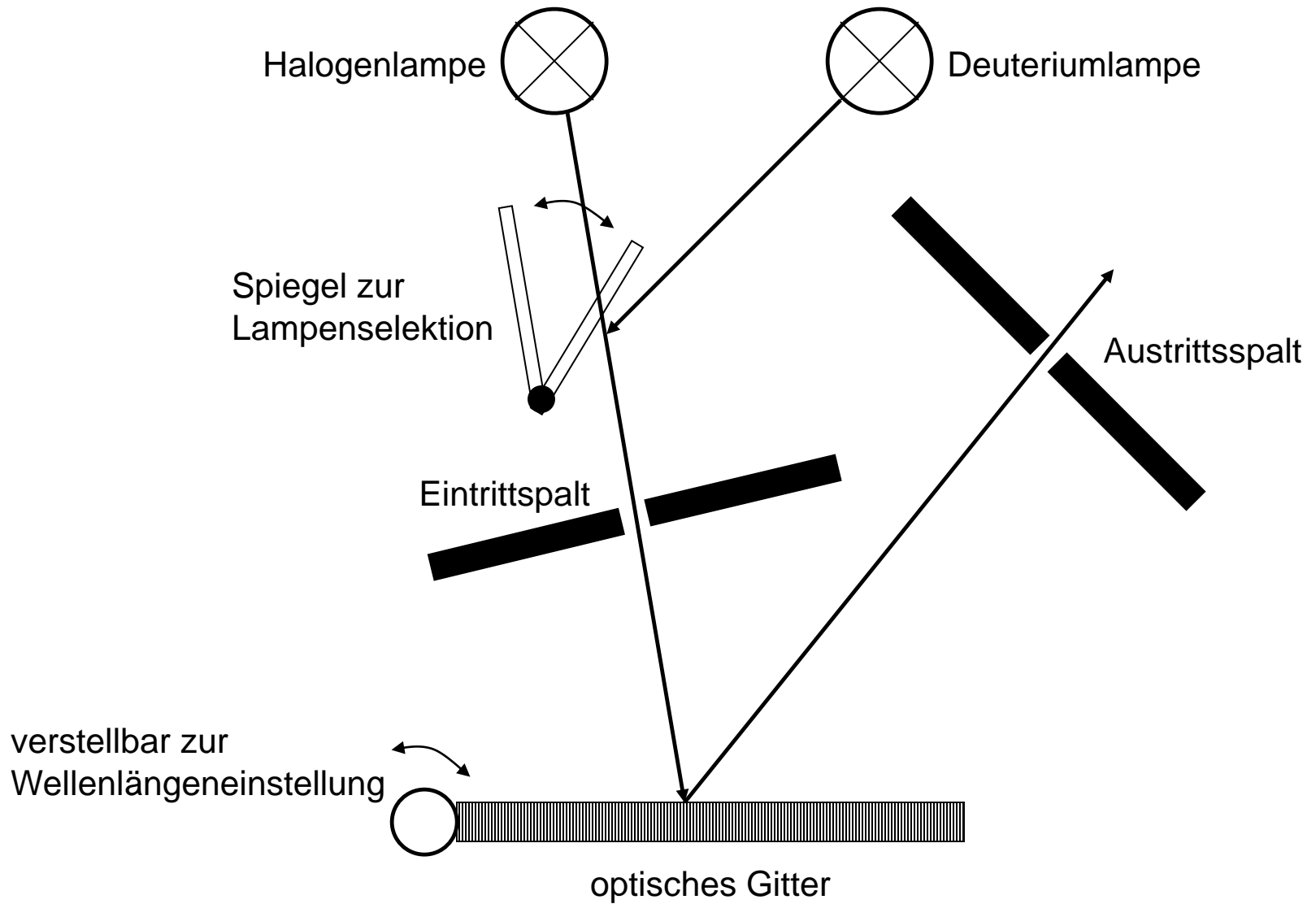
Deuterium-Lampe



- Stromdurchgang durch Gase (niedriger p): Leuchten
- Spannung 80 – 100 V
- Druck ca. 10 mbar
- Zündung: Spannungsimpuls
- D₂ – konstante E-abgabe
- „Einbrennen“, kritisch: ein-ausschalten kurz hintereinander



Bildquelle: www.elektro-wissen.de/



➤ **Praxis:**

- direkte Messung von organischen Substanzen möglich (besonders nicht-sichtbarer UV-Bereich) – z. B. SAK₂₅₄
- Messung nicht-absorbierbarer Stoffe (z. B. Metallionen): Reaktion mit Reagenzien zu farbigen Metallkomplexen (Voraussetzung Selektivität, Unterschied zum Reagenz)
- Verwendung von Quarzküvetten (keine Absorption von UV-Licht)
- optimaler Messbereich bei Extinktion von 0,2 bis 1,0 (außerhalb dieser Grenzen Schichtdicke variieren oder verdünnen)
- für quantitative Bestimmungen möglichst im Extinktionsmaximum messen (eventuell Spektrum aufnehmen)
- Zweikomponentenanalyse: Messung an zwei Maxima (Lösung Gleichungssystem) oder Derivativspektroskopie (Ableitung bilden)

➤ **Fehlerquellen:**

- ungeeignete Küvetten (Schichtdicke, Material)
- Lichtstreuung an verschmutzten/feuchten Küvettenfenstern
- Störungen durch Staub, Schwebstoffe, Luftbläschen, trübe Probelösungen
- Verfälschung der Messwerte durch Lichtreflexion an der Küvettenwandung und durch Eigenabsorption des Lösungsmittels
- Temperatureinflüsse
- falsche Wahl Wellenlängeneinstellung/Messbereich
- ungenügende Auflösung des Gerätes

➤ **Bedeutung:**

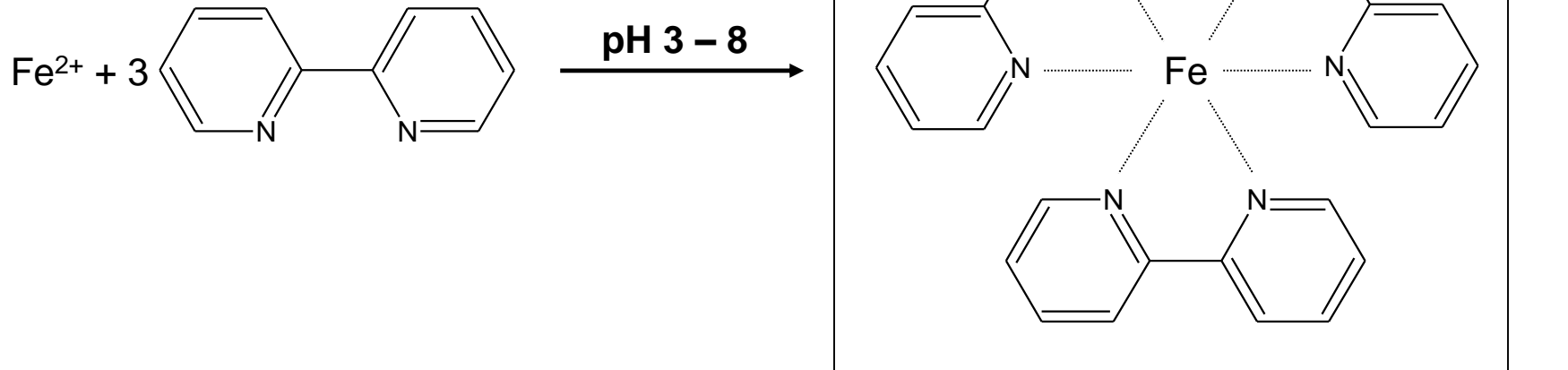
- wichtiges Verfahren: industrielle Produktion, Qualitätskontrolle, Trink- und Abwasserüberwachung
- Anwendung bei vielen DIN-Verfahren
- einfacher, zeitsparender als andere Methoden (AAS, Maßanalyse), zuverlässig, mobiler Einsatz „Vor-Ort“
- Schnelltestverfahren – Küvettentest (Nicht-DIN)

➤ **Anwendung in der Wasseranalytik:**

Analyt/Bezeichnung	Prinzip/Praxis	Beispiel/Bedeutung
Spektraler Absorptionskoeffizient (z. B. SAK_{254})	Messung UV-Absorption im Bereich 230 – 280 nm, besonders 254 und 280 nm (Festlegungen), gute Korrelation zu DOC oder CSB	summarische Erfassung von Carbonylgruppen, Aromaten, Heterocyclen, ungesättigte aliphatische Verbindungen

Analyt	Anfärbreagenz	Analyt	Anfärbreagenz
Aldehyde	2-Thiobarbitursäure	Kupfer	BCO
Alkohole	3,5-Dinitrobenzylchlorid	Magnesium	Titangelb
Aluminium	Alizarin S	Mangan	Formaldioxim
Aminosäuren	Ninhydrin	Nickel	Diacetyldioxim
Ammoniumsalze	Thymol	Nitrate	Phenoldisulfonsäure
Antimon	Rhodamin B	Nitrite	Diazotierung mit Aminen
Aromatische KWs	Formaldehyd/Schwefelsäure	Nitroverbindungen	Methylketone/Alkalien
Blei	Dithizon	Phenole	Eisen(III)salze
Bor	Chinalizarin	Phosphate	Molybdat und Vanadat
Bromide	Phenolrot	Phosphorverbindungen	Molybdat/Mineralisierung
Cadmium	Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)	Proteine	Biuret-Reaktion
Calcium	Pikrolonsäure	Quecksilber	Dithizon
Chloride	o-Toluidin	Saccharide	Anthron
Chrom	1,5-Diphenylamid	Silber	Dithizon
Eisen	2,2'-Diphenylbipyridin	Sulfide	Methylenblau
Fettsäuren	Kupfersalze	Vanadium	8-Oxichinolin
Harnstoff	4-Dimethylaminobenzaldehyd	Wismut	Thioharnstoff
Jodide	o-Toluidin	Wolfram	Toluol-3,4-dithiol
Ketone	Vanillin	Zink	Dithizon
Kobalt	1-Nitroso-2-naphthol	Zinn	Dithiol

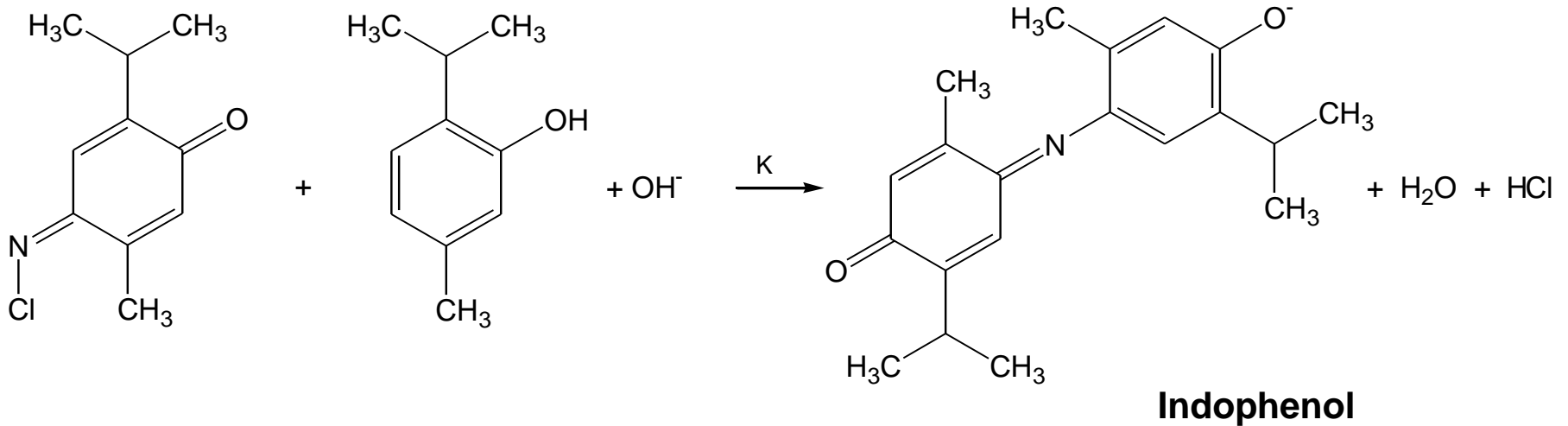
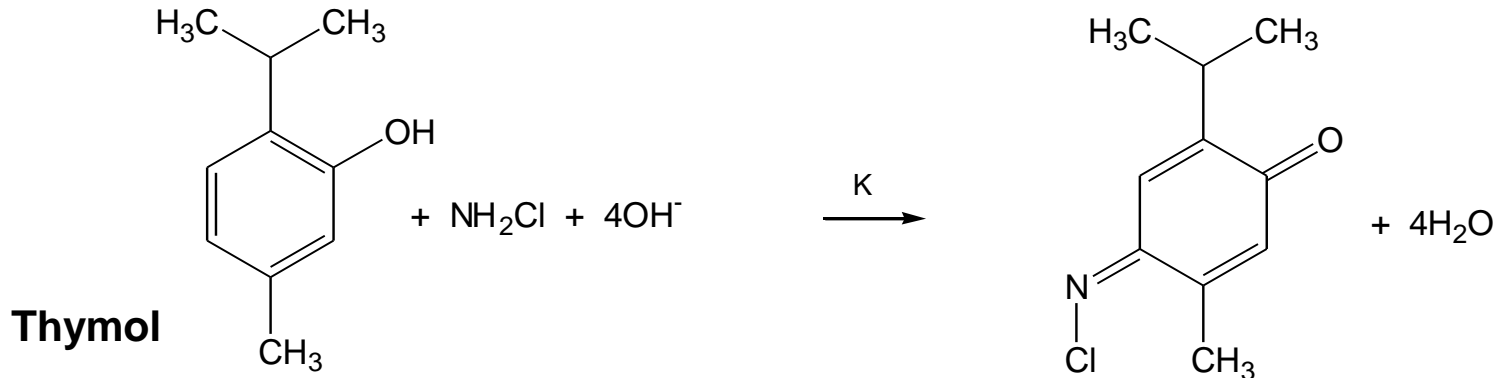
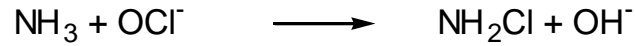
Analyt	Prinzip der Durchführung	Bemerkungen
Eisen (Fe^{2+} , Fe^{3+})	Komplexbildung mit aromatischen Verbindungen (2,2'-Bipyridin-karminrot) oder Ferrospektral nach Reduktion zu Fe(II)	Fe(II) und Fe(III) können getrennt erfasst werden, Gesamteisen: sofort nach Probenahme H_2SO_4 – Zugabe
Mangan	Reaktion mit Formaldoxim ($\text{CH}_2=\text{N-OH}$) zum rotbraunen Komplex $[\text{Mn}(\text{CH}_2=\text{N-OH})_6]^{2-}$	ab Mangangehalt von 30 $\mu\text{g/L}$ anwendbar
Kupfer	Bildung eines königsblauen Cuprizon-Farbkomplexes im alkalischen Medium	ab 50 $\mu\text{g/L}$ Cu^{2+} , Zerstörung von Komplexen durch Eindampfen/Abrauchen mit H_2SO_4
Chrom	Reduktion zu Cr(III), Bildung eines rotvioletten Chrom(III)-Diphenylcarbazon-Farbkomplexes	Arbeitsbereich 0,005 – 3,0 mg/L Chrom (VI)
Nickel	Oxidation mit Iod, Reaktion mit Diacetaldioxim zu rotbraunem Komplex	ev. Aufschluss hydrolisierter/komplexierter Anteile: mit HCl/Chlorsäure eindampfen



- Reaktion auch mit 1,10-Phenanthrolin möglich
- Aufschluss mit Peroxodisulfat
- Reduktion Fe(III) mit Hydroxylammoniumchlorid

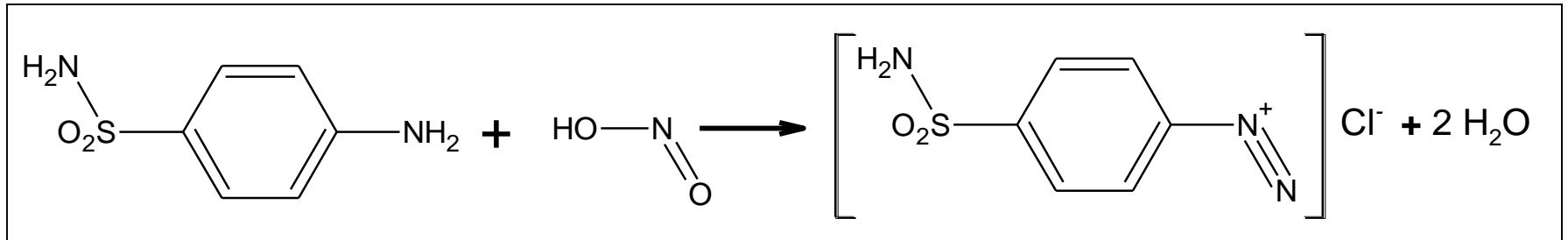
Analyt	Prinzip der Durchführung	Bemerkungen
Ammonium	Reaktion bei pH 13 mit Thymol zu einem blauen Indophenol-Farbstoff	10 µg/L – 3,5 mg/L NH ₄ ⁺ Katalysator: Na-Nitroprussid
Nitrit	Zugabe von Sulfanilsäure (Diazotierung) und NEDA (Kupplung), Bildung eines roten Azofarbstoffes	Anwendbarkeit: 0,005 bis 3 mg/L NO ₂ ⁻
Nitrat	Reaktion mit Natriumsalizylat und H ₂ SO ₄ , gelber 3- und 5-Nitrosalizylsäure	Nachweisgrenze ca. 3 µg/L
„	Reaktion mit 2,6-Dimethylphenol in schwefel-/phosphorsaurer Lösung zu 4-Nitro-2,6-dimethylphenol	0,5 – 25 mg/L, Störungen durch Nitrit, Chlorid, Messung bei 324 nm
Cyanid	Bildung von Chlorcyan, Reaktion mit Pyridin zu Glutacondialdehyd, Kondensation zu einem violetten Polymethinfarbstoff	0,002 – 0,5 mg/L CN ⁻
Phosphat	Bildung von reduzierter α-Phosphor-molybdänsäure im stark sauren Milieu	0,1 bis 5 mg/L P, Gesamtphosphat: Aufschluss mit Peroxodisulfat, Extinktionsmaximum im IR-Bereich (880 nm)

Photometrische Ammoniumbestimmung (Berthelot-Reaktion)



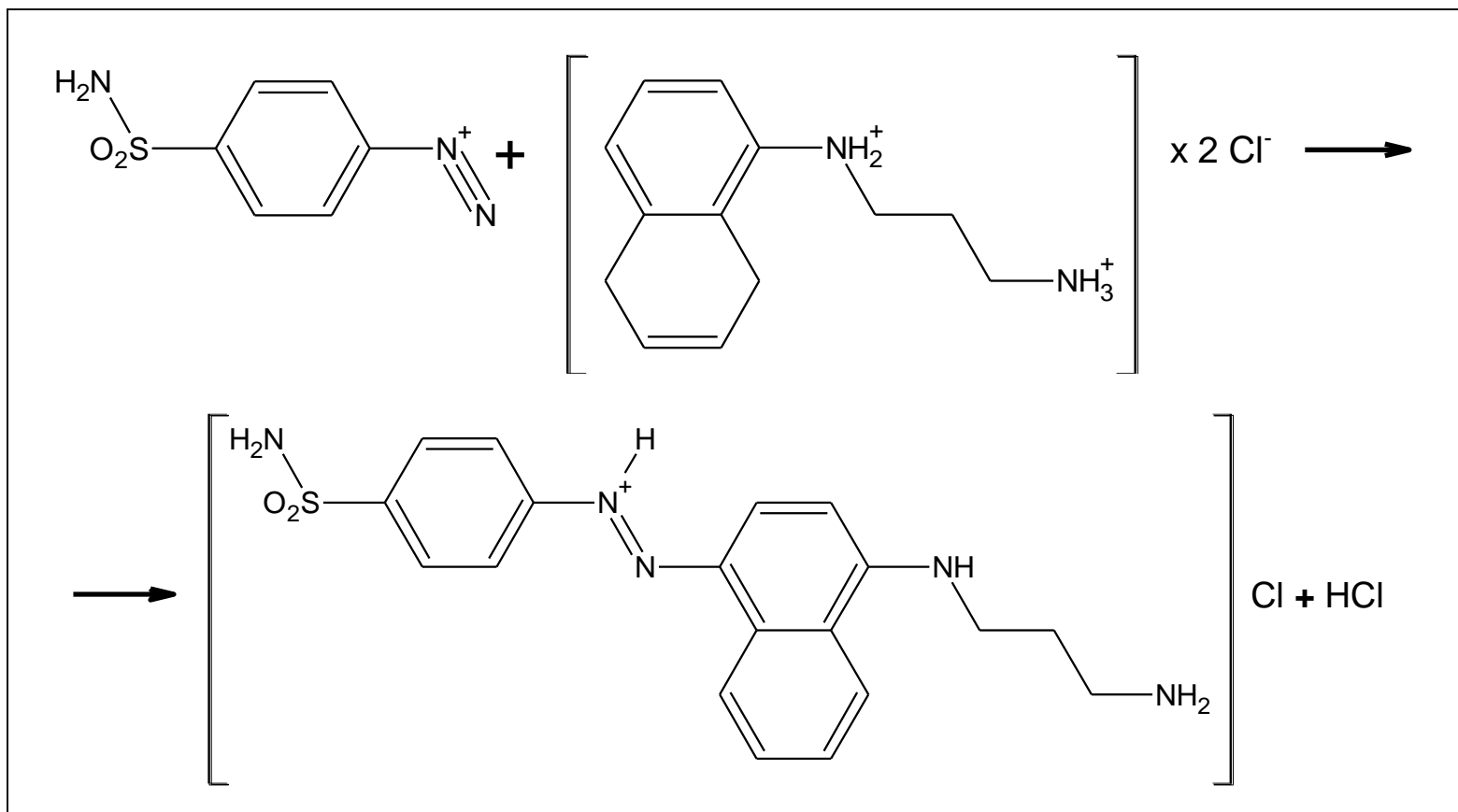
Photometrische Bestimmung von Nitrit

1. Nitrite reagieren in saurer Lösung mit primären aromatischen Aminen, z. B. **Sulfanilamid** unter Bildung von Diazoniumsalzen:



Photometrische Bestimmung von Nitrit

2. Kupplung mit N-(1-Naphthyl)-ethylendiamindihydrochlorid unter Bildung von intensiv (rot) gefärbten **Azofarbstoffen**



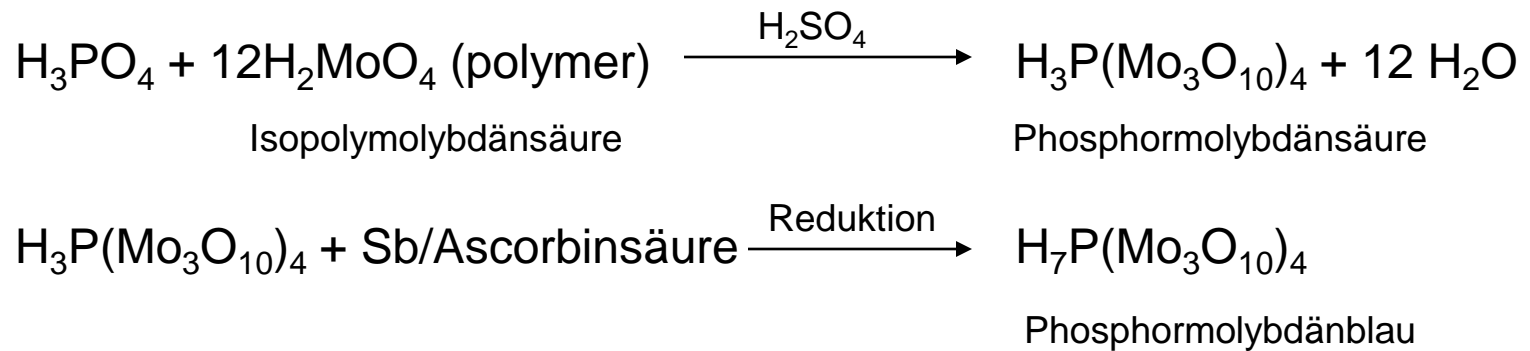
Bestimmung von Phosphat

- Vorkommen der Phosphorverbindungen in natürlichen Wässern und Abwässern:



Bestimmung von Phosphat

- Grundlagen des Verfahrens nach DIN 1189:



Schnelltests / Screening – Methoden, Biochemische Analysenverfahren

Chemisch-physikalische Testmethoden

- naßchemische, photometrische Verfahren
- Tests

- *Allgemeine Kennzeichen:*
- kostengünstig (Komplettsysteme)
- enorme Zeitersparnis gegenüber etablierten Verfahren
- Vielzahl von Proben schnell meßbar
- einfache Bedienung (auch von "Nichtanalytikern")
- vor Ort anwendbar
- teilweise sehr selektiv (Immunoassays)
- nicht gerichtsfest, keine DIN
- Einhaltung von Grenzwerten steht im Vordergrund (nicht exakte Zusammensetzung von Umweltproben)
- Empfindlichkeit/Genauigkeit für die meisten Fragestellungen ausreichend

Biochemische Methoden

- äußerst selektiv
- häufig mit einfachen Aufschlußverfahren gekoppelt

Biochemische Verfahren zur Analytik von Wasserinhaltsstoffen

- **Ziel:** - Aufklärung lebender Strukturen und Funktionen auf molekularer Ebene
- Nutzung von Reaktionen der biologischen Makromoleküle für Analytik
- **Grundlage:** molekulare Erkennungsprozesse
- Nutzung der Reaktions- und Ligandenspezifität von Makromolekülen
- wirkungsbezogene Analytik, hohe Selektivität (vorteilhaft bei hochkomplexen Proben)
- Proteine = „molekulare Sonden“
- Je nach Problemstellung Einsatz von Enzymen, Antikörpern oder Rezeptoren

Enzymtests

zur Bestimmung von
Substraten und Nährstoffen
(in vivo bzw. in vitro)

Enzymhemmtests

zur Analyse von
Umweltschadstoffen
(z. B. Cholinesterase-Hemmtest)

Immunoassays

hochselektive Bestimmungsmethoden
für beliebige Wasserinhaltsstoffe
durch Einsatz von Antikörpern

Immunochemische Analysemethoden

Immunoassays: Analysemethode, die sich zur Bestimmung biologisch aktiver Substanzen der Antigen-Antikörper-Reaktion bedienen
Antikörper wird als Reagenz eingesetzt

- erste Anwendungen im Bereich der klinischen Diagnostik
- Ausnutzung der Fähigkeit von Antikörpern, aus einer komplexen Mischung eine bestimmte Substanz sicher zu erkennen und selektiv zu binden (Schloss-Schlüssel-Prinzip)
- Antigen: Proteine/Polysaccharide ($M > 1000 \text{ g/mol}$), die vom Körper (Mensch, Tier) als fremd erkannt werden
- Analyt i.a. keine Antigene (geringe Molmasse) = Haptene
- durch Kopplung an größere Moleküle erwerben diese Immunogenität (es werden Antikörper gebildet, diese werden isoliert und analytisch eingesetzt)
- diverse Methoden, wichtig: ELISA-Verfahren (enzyme linked immuno-adsorbent assay)
- ELISA: Festphasen-gebundene Antikörper und enzymatische Farbreaktion werden zu einem empfindlichen analytischen System gekoppelt