

Praktikum

Grundlagen der Analytik

Pflichtpraktikum für Studenten im Masterstudiengang
Analytische Chemie

Wahlfach für Studenten im Diplomstudiengang Chemie

Aktueller Stand: 30.11.2006

Inhaltsverzeichnis

Praktikumsordnung

Hinweise zur Anfertigung der Protokolle

Versuchsbeschreibungen

Versuch 1	Atomabsorptions- und -emissionsspektroskopie mit Flamme
Versuch 2	Atomabsorptionsspektroskopie mit Graphitrohr
Versuch 3	Atomemissionsspektroskopie ICP-OES
Versuch 4	ICP-MS
Versuch 5	Ionenchromatographie
Versuch 6	Ionenselektive Elektroden (ISE)
Versuch 7	Röntgenfluoreszenzanalyse
Versuch 8	Elektrophorese

+

Praktikumsordnung

für das Praktikum „Grundlagen der Analytik“ im Masterstudiengang Analytische Chemie

Einleitung

In dieser Ordnung werden sämtliche Verfahrensweisen geregelt, die das Praktikum „Grundlagen der Analytik“ betreffen. Sie ist verbindlich und wird mit der Teilnahme am Praktikum anerkannt.

Ziel des Praktikums

Das Praktikum bietet eine praktische Einführung in die allgemeinen methodischen Grundlagen der Analytischen Chemie. Der Umgang mit teilweise komplizierten Laborgeräten und Messapparaturen wird vermittelt. Im Einzelnen werden Versuche zu folgenden Themengebieten durchgeführt und ausgewertet: Elektrochemie, Ionenchromatographie, Elektrophorese, Atomabsorptionsspektroskopie, Atomemissionsspektroskopie, ICP-MS, Röntgenfluoreszenzanalyse. Das Praktikum findet in enger inhaltlicher Anlehnung an die Vorlesung Grundlagen der Analytik I statt.

Die erfolgreiche Teilnahme am Praktikum und das Bestehen der zugehörigen halbstündigen Abschlussprüfung sind Voraussetzungen für die Teilnahme an der Masterprüfung.

Anmeldung zum Praktikum

Den Studenten werden als Gruppe zu zwei oder drei Teilnehmern Versuchstermine zugeteilt, die ihnen rechtzeitig vor Beginn des Praktikums zur Kenntnis gegeben werden, spätestens jedoch auf der Einführungsveranstaltung zum Praktikum. Kann ein Termin nicht wahrgenommen werden hat der Student die Pflicht, dies dem betreuenden Assistenten und dem/den beteiligten Praktikumpartner(n) der Praktikumsgruppe rechtzeitig vor dem Versuchstermin bekannt zu geben.

Art des Praktikums

Das Praktikum ist für Studenten des Masterstudienganges Analytische Chemie ein Pflichtpraktikum. Die Praktikumsversuche sind an festgelegten Labortagen durchzuführen, eine Wiederholung ist in der Regel nur nach Absprache mit dem betreuenden Assistenten möglich.

Durchführung des Praktikums

Verhalten im Labor

Die Anweisungen des Praktikumsleiters und der Assistenten sind in jedem Falle zu befolgen. Es ist nicht gestattet, eigenmächtige Versuche durchzuführen. In den

Laboratorien ist während der Versuche ein Laborkittel oder die durch die Assistenten bereitgestellte Spezialkleidung zu tragen.

Versuchsvorbereitung

Die Studierenden müssen sich auf der Grundlage der Versuchsbeschreibungen, der Vorlesung, und der jeweils zugehörigen Fachliteratur auf die Versuche so vorbereiten, dass sie sie unter Anleitung des Assistenten durchführen können. Vor Beginn des jeweiligen Versuches prüft der verantwortliche Betreuer die Studenten der Praktikumsgruppe auf Vorhandensein der wichtigsten Grundkenntnisse zur Durchführung des Versuches und den dazugehörigen theoretischen Grundlagen. Sollte ein Studierender oder eine Studierende nicht oder nur mangelhaft vorbereitet sein, kann das zum Ausschluss aus dem Praktikum für diesen Tag führen.

Protokolle

Zu jedem Versuch fertigt die Praktikumsgruppe ein ausführliches Protokoll an. Welcher Student/welche Studentin das jeweilige Protokoll anzufertigen hat, wird vor Praktikumsbeginn vom Praktikumsleiter geregelt. Ausführliche Hinweise zum Protokollinhalt sind den Versuchsbeschreibungen beigelegt. Das Protokoll muss spätestens 4 Wochen nach Absolvierung des Versuches beim betreuenden Assistenten abgegeben werden. Wird diese Zeit überschritten, gilt der Versuch als nicht durchgeführt. Der Versuch wird erst dann als erfolgreich abgeschlossen gewertet, wenn der betreuende Assistent dies auf dem Laufzettel zum Praktikum durch Unterschrift beglaubigt hat. Korrekturen am Protokoll, die der betreuende Assistent nach Durchsicht fordert, sind spätestens 2 Monate nach Durchführung des Versuches abzuschließen.

Praktikumsabschluss und Prüfungen

Im Anschluss an die Vorlesung Grundlagen der Analytik I und das Praktikum Grundlagen der Analytik findet eine Abschlussprüfung statt. Diese Prüfung kann nur abgelegt werden, wenn alle Praktikumsversuche erfolgreich abgeschlossen und auf dem Laufzettel für das Praktikum durch die jeweiligen betreuenden Assistenten gegengezeichnet wurden.

Prof. Dr. C. Vogt

Hinweise zur Anfertigung der Protokolle

Kopf

Versuch: XYZ , Bestimmung von ... mit ...

Versuchsteilnehmer: Name1, Name2, Name3

Protokollant: Name1

Betreuer: Name

Datum des Versuchs: TT.MM.JJJJ

Datum des Protokolls: TT.MM.JJJJ

1 Theorie

Der Theorieteil enthält die in der Versuchsbeschreibung geforderten und die im Antestat besprochenen Themen. Alle Themen sollen kurz in eigenen (!) Worten erklärt werden. Es ist nicht zulässig die Theorie oder Teile davon unverändert aus Büchern abzuschreiben oder nur aus Internetquellen zu kopieren!

2 Durchführung

Die Durchführung enthält die tatsächlich durchgeführten Arbeitsschritte, sie wird in eigenen (!) Worten dargestellt und nicht einfach aus dem Skript abgeschrieben. Die Messparameter sind in der Durchführung zu vermerken. Einwaagen der Verdünnungen von Standards und Proben werden ebenfalls hier aufgeführt.

3 Auswertung

Alle in der Kladder zum jeweiligen Versuch und durch den betreuenden Assistenten während des laufenden Versuches geforderten Angaben und Berechnungen werden in übersichtlicher Form (Tabellen, exakt beschriftete Grafiken) dargestellt. Bei Berechnungen wird der Rechenweg durch Angabe der verwendeten Gleichungen (oder Verweis auf entsprechenden Protokollteil, wenn bereits im Theorieteil zitiert) eindeutig beschrieben.

4 Diskussion

Die Diskussion ist der wichtigste Teil des Protokolls und dient dazu, die erhaltenen Ergebnisse in einen Kontext mit der Theorie zu stellen. Alle Ergebnisse werden deshalb im Zusammenhang mit den theoretischen Grundlagen diskutiert (dabei an den Vorgaben des Assistenten bzw. den Hinweisen zum jeweiligen Versuch orientieren). Dabei soll abgeschätzt werden, ob sich die Versuchsergebnisse im Einklang mit der Theorie befinden und wenn nicht, warum dies so ist. Für jeden Versuch werden die wichtigsten potentielle Fehlerquellen diskutiert, die zu einer Verfälschung des Analyseergebnisses führen könnten. Es wird abgeschätzt, ob im

aktuellen Fall eine oder mehrere derartiger Fehlermöglichkeiten während der Messungen aufgetreten sind.

Abschließend werden die Ergebnisse von untersuchten Realproben bewertet (z.B. ob sie durchschnittliche bzw. für diese Probenart typische Gehalte an Spurenelementen enthalten oder ob durch die ermittelten Konzentrationen bestimmte Normwerte überschritten wurden).

5 Literatur

Alle verwendeten Bücher, Zeitschriftenartikel, Internetquellen und sonstige Quellen werden einzeln aufgeführt. Die Nummerierung erfolgt nach der Reihenfolge der Zitierungen im Text. Wird eine Quelle im Text mehrfach zitiert, so erhält sie nur eine Nummer und wird mit dieser im gesamten Text zitiert.

Bei Büchern werden Autoren, Buchtitel, (ggf. Auflage), Verlag, Verlagssitz, Erscheinungsjahr, (evtl. Seitenzahlen) angegeben.

Beispiel: Buchzitierung

[1] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag,

Heidelberg, **2001**

[2] M. Otto, *Analytische Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**

Zeitschriftenartikel werden mit Autoren, (optional Artikeltitle), Zeitschriftenname, Jahr, Band und Seitenzahlen zitiert.

Beispiel: Zitierung eines Zeitschriftenartikels

[3] N. Kokubu, T. Kobayasi, A. Yamasaki, *Bunseki Kagaku*, **1980**, 29, 106-109

Bei Internetquellen werden sofern möglich Autor, Titel, Datum des Seitenaufrufs und URL angegeben.

Beispiel: Zitierung eines PDF-Dokumentes im Internet

[4] *Physikalisch- chemische Beschaffenheit des von der Stadtwerke Hannover AG verteilten Trinkwassers (1. Hj. 2005)*, Stadtwerke Hannover AG, Stand

07.12.2005

http://www.enercity.de/include/Downloads/PK/phys_chem_beschaffenheit.pdf

Normen können durch Angabe von Nummer, Titel und Erscheinungs-/Aktualisierungsdatum zitiert werden.

Beispiel: Zitierung einer Norm

[5] DIN 38402 Teil 51, *Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)*, **1986**

Bei Gesetzen und Verordnungen werden der Name und das Datum der letzten Aktualisierung angegeben.

Beispiel: Zitierung einer Verordnung

[6] *TrinkwV 2001 - Trinkwasserverordnung*, Aktualisierung vom 25.11.2003

6 Formatierung

Die Formatierung des Protokolls sollte einheitlich in einer Schriftart (z.B. Times oder Arial) erfolgen, auch bei Diagrammen und Tabellen ist die Schriftart an das restliche Protokoll anzupassen. Die Schriftgröße des Textes soll 12 Punkt betragen, der Zeilenabstand 1,5 Zeilen. Bei Diagrammen kann es sinnvoll sein die Schriftgröße etwas kleiner (10 Punkt) zu wählen, diese Einstellung muss dann bereits in der Tabellenkalkulation vorgenommen werden.

Versuch 1 - Atomabsorption und –emission mit Flamme (F-AAS, F-AES)

Vorbereitung auf folgende Themen: Absorptions- und Emissionsspektren von Atomen, Aufbau von Atomabsorptions- und emissionsspektrometern (Atomisierungstechniken, Hohlkathodenlampe), Lambert-Beer'sches Gesetz, Flammentemperatur, Untergrundkorrektur, Fehlerquellen (Selbstabsorption, Ionisierung, ...)

Einführung

In der Atomspektroskopie werden die Proben bei 2000 - 8000 K verdampft und die Konzentration der Atome über die Messung ihrer Absorption oder Emission bei charakteristischen Wellenlängen bestimmt. Die hohe Empfindlichkeit der atomspektrometrischen Methoden und die oft einfachen Bedingungen, unter denen viele Proben untersucht werden können haben die Atomspektroskopie zu einem der wichtigsten Analysenverfahren für die routinemäßige Elementanalytik gemacht.

Bei ausreichend hohen Temperaturen werden die meisten Verbindungen in der Gasphase in Atome zerlegt. Die dabei beobachtbaren optischen Absorptions- und Emissionsspektren gasförmiger Atome bestehen aus scharfen Linien mit Linienbreiten um 0.001 nm. Da die Linien so scharf sind, gibt es nur selten Überlappungen zwischen den Spektren verschiedener Elemente in einer Probe.

In der konventionellen Molekülspektroskopie wird die Extinktion einer in einem Lichtstrahl befindlichen Probe gemessen. Eine andere Möglichkeit ist die Anregung der Probe und die nachfolgende Messung ihrer Lumineszenz senkrecht zum einfallenden Strahl. Beide Experimente lassen sich auch mit atomarem Dampf durchführen.

Bei der hohen Temperatur des Gases befinden sich viele Atome bereits in thermisch besetzten, angeregten Elektronenzuständen. Sie können deshalb spontan Photonen emittieren und in einen niedrigeren Zustand übergehen (aus dem sie wiederum durch Kollision angeregt werden). Im Zusammenhang mit diesem Prozess können Absorption, Fluoreszenz und Emission von Photonen beobachtet werden.

Atomabsorptions- und emissionsspektroskopie in einer Flamme

Eine flüssige Probe wird in eine Flamme gesaugt, deren Temperatur 2000-3000 K beträgt. Die Probe wird in der Flamme *atomisiert* (in Atome zerlegt), die Flamme ersetzt die Küvette im konventionellen Spektralphotometer. Die typische Weglänge in der Flamme beträgt 10 cm.

Für die Messung der Extinktion der Analyt-Atome in einer Flamme wird in der Atomabsorption als Lichtquelle eine Hohlkathodenlampe verwendet, die elementspezifisches Licht ausstrahlt. Diese Quelle erzeugt einen Dampf aus Analyt-Atomen, die Licht mit charakteristischen Wellenlängen emittieren. Der Rest der Apparatur unterscheidet sich nur wenig vom Aufbau eines gewöhnlichen Spektralphotometers. In der Atomemission reicht die Temperatur der verwendeten Flamme normalerweise

aus, um die zu bestimmenden Atome anzuregen. Die bei der Rückkehr in den Grundzustand frei werdenden Photonen werden nach Zerlegung des entstandenen Spektrums gemessen.

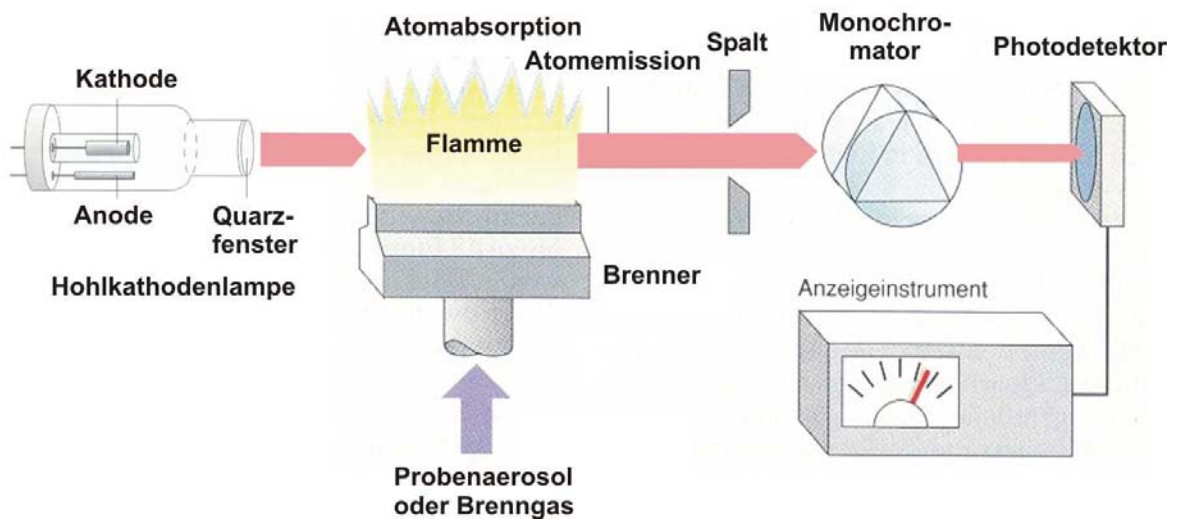


Abbildung 1. Aufbau eines Flammenphotometers für atomspektroskopische Absorptions- und Emissionsmessungen. (Quelle: in Anlehnung an Schwedt, Taschenatlas der Analytik)

Der wichtigste Vorgang in der Atomspektroskopie ist die Atomisierung der Probe in einer Flamme, einem elektrisch beheizten Ofen oder einem Plasma. Sowohl die Empfindlichkeit der Messung als auch die beobachtbaren Interferenzen hängen in der Atomspektroskopie von den Details der Atomisierung ab.

Atomisierung, Absorption und Emission in der Flamme

Die meisten Flammenspektrometer verwenden einen *Vormischbrenner* (Kreuzstrom- oder Injektorbrenner), in welchem Probe, Oxidationsmittel und Brennstoff vor der Einführung in die Flamme gemischt werden.

Die Probelösung (die nicht notwendigerweise wässrig sein muss) wird durch den schnellen Fluss des Oxidationsmittels (meist Luft), das an der Probekapillare vorbeiströmt, in den *Zerstäuber* (Mischkammer) transportiert. Beim Austritt aus der Spitze des Zerstäubers zerfällt die Flüssigkeit in einen feinen Nebel. Das *Spray* oder *Aerosol* trifft mit hoher Geschwindigkeit auf eine Glaskugel (Prallkugel), an der die Tröpfchen in noch kleinere Partikel zerfallen. Die Bildung kleiner Tröpfchen wird als *Zerstäubung* bezeichnet. Die sich am Boden der Sprühkammer sammelnde Flüssigkeit fließt in ein Abfallgefäß ab. Nur ein sehr feiner Nebel, der etwa 5 % der ursprünglichen Probe enthält, erreicht die Flamme.

Die in die Flamme gelangenden Tröpfchen verlieren bei der Verdampfung ihr Wasser. Danach wird die verbleibende Probe verdampft und in Atome zerlegt (Dissoziation). Anregung oder Ionisierung sind in der AAS unerwünscht, da diese Teilchen die eingestrahlte Resonanzlinie nicht absorbieren.

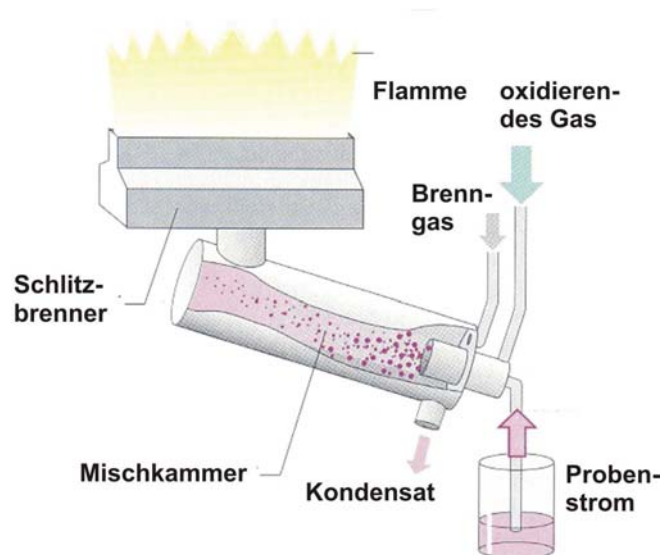


Abbildung 2. Brenner und Probenzufuhr eines AAS-Spektrometers. (Quelle: Schwedt, Taschenatlas der Analytik)

Die gebräuchlichste Kombination von Brennstoff und Oxidationsmittel ist Acetylen/Luft, womit eine Flammentemperatur von ca. 2400-2700 K erzeugt werden kann. Für die Analyse von hochschmelzenden, feuerfesten Elementen (Elemente mit hohen Verdampfungstemperaturen) oder für die Zerstörung von Spezies, wie Metalloxiden, die sich in der Flamme gebildet haben, werden heißere Flammen benötigt (z.B. durch Kombination von Acetylen/Lachgas).

Temperaturen ausgewählter Kombinationen an Brennstoff und Oxidationsmittel

Propan/Luft	1900°C
Acetylen/Luft	2550°C
Acetylen/Lachgas(N ₂ O)	3000°C (besitzt Reduktionszone, in der schon Dissoziation aber kein Oxidbildung erfolgt)

Die Position in der Flamme, an der maximale Atomabsorption oder -emission beobachtet werden kann, hängt sowohl vom zu bestimmenden Element als auch der Probenfließrate, dem Brennstoff und dem Oxidationsmittel ab. Unterschiedliche Elemente haben unterschiedliche Absorptions- und Emissionsprofile. Die Fließraten für Probe und Brennstoff sowie die Beobachtungshöhe in der Flamme kann für jedes Element optimiert werden.

Störungen können auftreten, wenn Elemente der Probe beim Eintritt in den äußeren Flammenkegel Oxide oder Hydroxide bilden. Diese Moleküle besitzen nicht die gleichen Spektren wie die Atome, wodurch das Atomsignal verringert wird.

Hohlkathodenlampen

Um in der AAS eine bestimmte Linie eines Analyten gezielt anzuregen wird Strahlung mit geringer Linienbreite benötigt. Monochromatoren können keine Linien isolieren, die schmalere als 10^{-3} bis 10^{-2} nm sind. Um schmalere Linien einer exakten Frequenz

bzw. Wellenlänge zu erzeugen, werden deshalb Hohlkathodenlampen verwendet, die Dampf des zu analysierenden Elements enthalten.

Eine Hohlkathodenlampe ist mit Ne oder Ar bei einem Druck von ca. 130 - 700 Pa gefüllt. Wenn Hochspannung zwischen Anode und Kathode angelegt wird, wird das Füllgas ionisiert und die positiven Ionen werden in Richtung Kathode beschleunigt. Sie treffen auf die Kathode mit ausreichend Energie, um aus ihr Metallatome in die Gasphase abzusputtern. Dort werden die freien Atome durch Stöße mit hochenergetischen Elektronen angeregt und emittieren dann Photonen, um zum Grundzustand zurückzukehren. Diese atomare Strahlung hat die gleiche Frequenz bzw. Wellenlänge, wie sie durch die Atome des Analyten in der Flamme absorbiert wird. Die Linienbreite ist bezogen auf diejenige des heißen Analyten ausreichend schmal um näherungsweise „monochromatisch“ zu sein. Zum Aufbau einer Hohlkathodenlampe siehe Abb. 1.

Quantifizierung

Für die Quantifizierung verwendet man das Lambert-Beer'sche Gesetz, das sich wie in der Photometrie flüssiger Proben bei monochromatischer Strahlung anwenden lässt.

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot L$$

mit der Extinktion E, dem Extinktionskoeffizienten ε , der Konzentration c und der Breite der Flamme L.

Die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes ist auf verdünnte Proben und monochromatische Strahlung begrenzt. Bei höheren Konzentrationen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich die gebildeten Atome im Gasraum der Flamme gegenseitig beeinflussen und erneut Verbindungen gebildet werden, die dann bei einer Quantifizierung zu Minderbefunden für den Analyten führen. Um die Randbedingung des Arbeitens mit monochromatischem Licht einzuhalten, muss die Linienverbreiterung möglichst gering gehalten sowie Stör- und Streustrahlung ausgeschlossen werden.

Störungen treten auf, wenn der Analyt mit weiteren Probestandteilen geringflüchtige Verbindungen in der Flamme bilden kann (Minderbefunde). Durch Flammen mit höheren Betriebstemperaturen oder Zugabe von Trennmitteln kann dieser Effekt in den meisten Fällen beseitigt werden. Ein weiteres Problem tritt auf, wenn der Analyt sehr leicht ionisiert wird (Minderbefunde) und seine Absorption gemessen werden soll. In diesem Fall ermöglicht die Zugabe von Ionisationssuppressoren mit noch leichter ionisierbaren Elementen die Zurückdrängung des Ionisierungsprozesses beim Analyten. Mit Schutzmitteln lässt sich dagegen verhindern, dass Störungen durch Bildung stabiler, aber flüchtiger Verbindungen durch den Analyten auftreten. In solchen Fällen werden vorzugsweise Komplexbildner eingesetzt, die mit dem zu bestimmenden Element (in kationischer Form) stabile Komplexe bilden können. Bei Messungen der Emissionslinien hat vor allem die Temperatur großen

Einfluss auf das Ergebnis, da gemäß der Boltzmann-Verteilung die Temperatur einen großen Einfluss auf das Verhältnis der Atome im Grundzustand und angeregten Zustand hat.

Boltzmann-Verteilung
$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k \cdot T}}$$

T Temperatur (K), k Boltzmannkonstante (1.380658×10^{-23} J/K).
 g_0, g^* Entartungen eines Niveaus, E Energie eines Niveaus

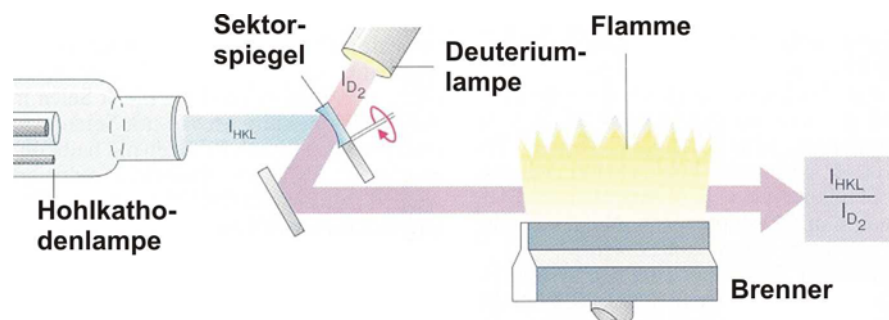
Bei Messungen in Flammen kann vor allem die Eigenabsorption störend sein. Sie beruht auf der Tatsache, dass in den äußeren Bereichen der Flamme niedrigere Temperaturen vorherrschen als im Inneren. Emissionen aus dem heißen Inneren der Flamme können deshalb durch Analytatom, die sich im äußeren Flammenbereich befinden, absorbiert werden, wodurch sich die Intensität des gemessenen Signals im Zentrum der Linie verringert.

Untergrundkorrektur

Eine Untergrundkorrektur ist notwendig, um das Signal des Analyten von optischer Streuung in Probenmatrix und Flamme zu trennen.

Als Methoden zur Untergrundkorrektur werden die Strahlteilung, eine elektrische Modulation der Hohlkathodenlampe, die Korrektur mittels Deuteriumlampe, die Smith-Hieftje-Untergrundkorrektur und die Korrektur mittels Zeeman-Effekt angewendet. Da im Versuch mittels Deuteriumlampe gearbeitet wird, soll hier nur auf dieses Prinzip eingegangen werden.

Bei diesem Korrekturverfahren wird die breitbandige Emission einer Deuteriumlampe alternierend mit dem Licht der Hohlkathodenlampe durch die Flamme geschickt. Die Monochromatorbandbreite ist so breit, dass nur ein unbedeutender Teil der D_2 -Strahlung durch die Atomabsorptionslinie des Analyten absorbiert wird. Das Licht der Hohlkathodenlampe wird durch den Analyten absorbiert und vom Untergrund absorbiert und gestreut. Dagegen wird das Licht der D_2 -Lampe nur vom Untergrund absorbiert und gestreut. Die Differenz zwischen der Extinktion, gemessen mit der Hohlkathodenlampe und der Extinktion, gemessen mit der D_2 -Lampe entspricht der Extinktion des Analyten.



Untergrundkorrektur mittels Deuteriumlampe (Quelle: Schwedt „Taschenatlas der Analytik“)

Vorteil von Zeeman- und Smith-Hieftje-Untergrundkorrektur sind, daß diese Techniken bei der analytischen Wellenlänge arbeiten. Im Gegensatz dazu wird die D₂-Untergrundkorrektur über einen breiten Wellenlängenbereich durchgeführt. Ein strukturierter oder abfallender Untergrund wird bei diesem Vorgang gemittelt und kann zu möglicher Fehlinterpretation des wahren Untergrundsignal bei der analytischen Wellenlänge führen.

Versuchsbeschreibung / Protokollbestandteile

Verwendete Technik:

Einstrahlgerät mit D₂-Untergrundkorrektur AAS 5FLK mit messbarem Wellenlängenbereich von 190-860 nm, Spaltbreiten 0,2;0,5;0,8;1,2 nm;
Hohlkathodenlampe mit Lampenstrom 1,5-20 mA und elektrischer Taktung von 300 Hz
D₂-Lampe 180-360 nm mit max. 35 mA Lampenstrom und 300 Hz elektrischer Taktung

Emissionsmessung:

- Aufnahme einer Kalibration für Na⁺ im Bereich 0-10 ppm und 0-100 ppm
- Herstellung und Messung von Lösungen mit je gleicher Konzentration an Na⁺ aber steigenden Mengen K⁺ sowie je gleicher Konzentration K⁺ aber steigenden Mengen an Na⁺
10 ppm Na⁺ + 0, 10, 50, 100, 200, 500 ppm K⁺
10 ppm K⁺ + 0, 10, 50, 100, 200, 500 ppm Na⁺

Absorptionsmessung:

- Ermittlung der optimalen Beobachtungshöhe für die Bestimmung von Calcium unter Verwendung einer 20 ppm Lösung an Ca²⁺
- Ermittlung des Matrixeinflusses von Phosphat auf die Calcium-Bestimmung sowie der Effektivität zugesetzter Trennmittel zur Beseitigung dieser Störung
Herstellung und Messung von Proben mit konstantem Ca²⁺-Gehalt aber steigender PO₄³⁻-Konzentration
a) 20 ppm Ca²⁺ + 0, 20, 40, 60, 80, 100 ppm PO₄³⁻
b) 60 ppm Ca²⁺ + 80 ppm PO₄³⁻ + 0, 100, 200, 300, 400 ppm La³⁺

Protokollbestandteile

Kurze Theorie der Atomabsorption und Atomemission, Messergebnisse in tabellarischer Form, graphische Auswertung aller Messreihen, ausführliche Diskussion der erhaltenen Ergebnisse, Fehlerbetrachtung

Versuch 2 - AAS mit Graphitrohr (GF-AAS)

Vorbereitung auf folgende Themen: Absorptionsspektren von Atomen, Aufbau von Atomabsorptionsspektrometern (Atomisierungstechniken, Hohlkathodenlampe, Öfen), Lambert-Beer'sches Gesetz, Untergrundkorrektur, Fehlerquellen (Banden, Selbstabsorption, Ionisierung)

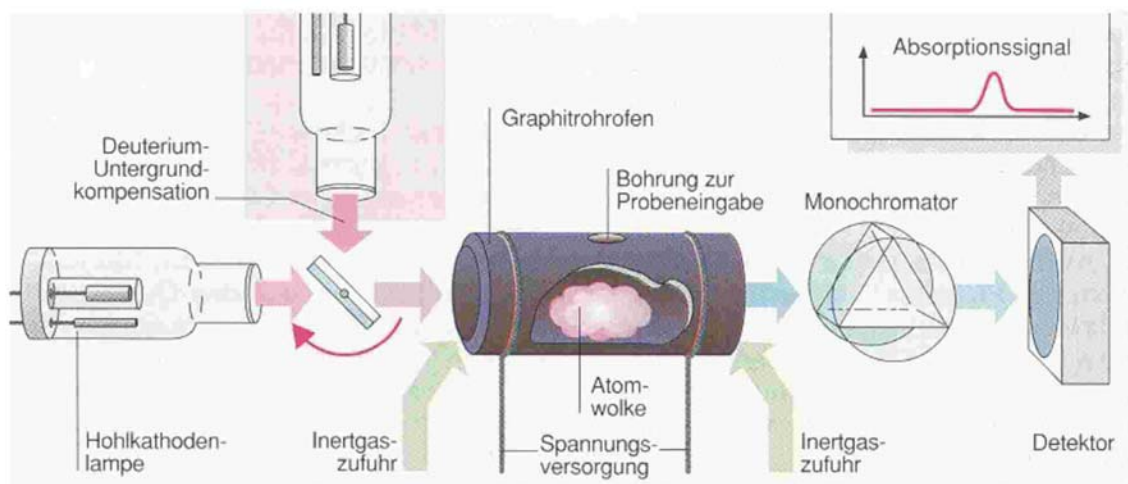
Einführung

Die Theorie zu diesem Versuch ist identisch mit Versuch 6. Im folgenden wird nur auf Unterschiede im Versuchsaufbau im Vergleich zu Versuch 6 eingegangen.

Graphitrohröfen als Atomisierungsquelle für die AAS

Mit einem elektrisch beheizten Ofen lässt sich eine größere Empfindlichkeit als mit Flammen erreichen und es werden bedeutend geringere Volumina an Probe benötigt. 1 bis 100 μl Probe können durch das Loch im Zentrum des Ofens injiziert werden. Der Lichtstrahl tritt durch die Fenster an beiden Enden des Rohres. Die empfohlene Höchsttemperatur für ein Graphitrohr liegt bei 2550°C für eine Dauer von maximal 7 Sekunden. Eine Ar-Atmosphäre hilft dabei, die Graphitoxidation zu verhindern.

Im Graphitrohrföfen wird die atomisierte Probe im optischen Weg für eine Verweilzeit von mehreren Sekunden eingeschlossen, wodurch eine hohe Empfindlichkeit erreicht wird. Bei der Flammenspektroskopie wird die Probe in der Zeit des Zerstäubungsvorganges verdünnt und ihre Aufenthaltszeit im optischen Weg beträgt nur Bruchteile von Sekunden beim Transport durch die Flamme. Für Flammen werden auch bedeutend größere Probevolumina benötigt, da die Probe hier kontinuierlich der Flamme zugeführt wird. Während also für die Flammenanalyse 1-2 mL minimales Volumen notwendig ist, reicht 1 μL für die Graphitrohrföfentechnik aus.



Quelle: Schwedt "Taschenatlas der Analytischen Chemie"

Aufbau einer Graphitrohr-AAS

Der Ofen muss in drei oder mehr Schritten aufgeheizt werden, um die Probe optimal zu atomisieren (z.B. *Trocknung* zur Entfernung des Lösungsmittels, *Veraschung* bei 1400°C zur Zerstörung der organischen Materie, die sonst eine starke Rauchentwicklung hervorrufen und dabei die Bestimmungen stören würde, und *Atomisierung* bei 2100°C für 10 s). Während dieses Vorganges erreicht die Extinktion ein Maximum, ehe sie wieder absinkt, weil der Analyt sich aus dem Ofen verflüchtigt. Die über die Zeit integrierte Extinktion wird als analytisches Signal verwendet.

Bei konstanter Ofentemperatur ist die Fläche des gegen die Zeit aufgetragenen Signals ein zuverlässiges Maß für die Gesamtmenge an Analyt, der aus der Probe verdampft wurde. Eine Aufheizrate von 2000 K/s minimiert die Zeit, die die Probe in einem nichtatomisierten Zustand verbringt und erhöht die Konzentration freier Atome während der kurzen Verweilzeit des Dampfes im Ofen.

Eine Untergrundkorrektur ist bei diesem Verfahren unbedingt notwendig, da beim Veraschungsschritt sehr oft Rauch durch die oxidierte (häufig) organische Matrix entsteht. Da sich der Rauch (Moleküle, die Bandenspektren besitzen !) ebenfalls im Strahlengang der Messung befindet, kann er erheblich zur Erhöhung des spektralen Untergrundes beitragen.

Die zur Veraschung der Probenmatrix erforderliche Temperatur kann zur Verdampfung des Analyten führen. Geeignete *Matrixmodifier* können die Verdampfung des Analyten verhindern, bis die Matrix verascht wurde.

Nachteile der Graphitrohrtechnik gegenüber der Flammen-Technik sind die meist längere Messzeit je Probe und die schlechtere relative Wiederholgenauigkeit der Analysen.

Versuchsbeschreibung / Protokollbestandteile

Im Versuch sollen die Analysenbedingungen für die Spurenbestimmung von Eisen mittels Graphitrohr-AAS optimiert werden. Dazu werden folgende Proben vorbereitet bzw. Messungen vorgenommen:

- Herstellung von Fe^{2+} - Standardlösung mit 15 ppm
- Messung der Standards bei 750°C Pyrolysetemperatur und 1850°C Atomisierungstemperatur unter zwei Bedingungen:
 - a) einmaliger Probengaszuführung (Gasflow-Stop)
 - b) kontinuierliche Probengaszuführung (Gasflow-Max)
- Bestimmung der Abhängigkeit der Extinktion von der Pyrolysetemperatur im Bereich von 550 – 1450°C für 50 ppm Fe^{2+} in 100°C-Schritten
- Bestimmung der Abhängigkeit der Extinktion von der Atomisierungstemperatur im Bereich von 1500 – 2000°C für 50 ppm Fe^{2+} in 50°C-Schritten

Protokollbestandteile

Kurze Theorie der Atomabsorption mit Schwerpunkt Graphitrohrtechnik, Messergebnisse in tabellarischer Form, graphische Auswertung aller Messreihen, ausführliche Diskussion der erhaltenen Ergebnisse, Fehlerbetrachtung

Versuch 3 - Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES)

Vorbereitung auf folgende Themen: Emissionsspektren von Atomen, Aufbau von Atomemissionsspektrometern (Atomisierungsquellen, Monochromatoren, Gitter, Detektoren), Temperatureffekte, Störungen

Einführung

Die induktiv gekoppelte Plasma-optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES) bzw. Atomemissionsspektroskopie ist heute eine der wichtigsten Techniken in der Elementanalytik. Man kann mit ihr bis zu 70 Elemente in unterschiedlichsten Matrices bestimmen. Die ICP-OES ist eine Multielementmethode und zeichnet sich, gegenüber Flammen-AAS und Graphitrohr-AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) - durch ihre Schnelligkeit beim Nachweis von zahlreichen Spurenelementen in einer großen Anzahl von Proben aus. Mit simultanmessenden ICP-Spektrometern und einem hohen Automatisierungsgrad, der auch Qualitätssicherungsanalysen während eines Messzyklus einschließt, gelangt man nach der Methodenentwicklung zu schnellen, abgesicherten Multielementergebnissen. Genau wie Flammen-AAS und Graphitrohr-AAS, ist die ICP-OES eine Vergleichsmethode. Das bedeutet, die Ermittlung des Gehalts der Elemente in der Probelösung erfolgt im Vergleich zu einer Bezugslösung. Diese muss aus speziellen Standards mit hoher Reinheit zusammengestellt werden, weil das Plasma die Spektren aller in der Probe vorhandenen Elemente gleichzeitig emittiert. Ist zum Beispiel bei AAS-Messungen ein Elementstandard durch ein anderes Element kontaminiert, so hat das keine negativen Konsequenzen für das richtige Ergebnis, da nur die von der eingesetzten Hohlkathodenlampe emittierte Atomlinie von dem zu bestimmenden Element absorbiert wird. Eine korrekte Bestimmung setzt voraus, dass die Elemente in der Bezugslösung chemisch sehr ähnlich gebunden sind wie die Elemente in den Standards. Zudem sollte die Matrix der Bezugslösung möglichst der Probe angepasst sein.

Ist die Bindungsform der Elemente in der Probe und der Matrix anders als die der Multielement- Standards, so kann es zu Fehlmessungen kommen. Die Fehlmessungen können auf unterschiedlichen Plasmatemperaturen und Elektronendichten im Vergleich zur Probe beruhen, aber auch auf Viskositätsänderungen, zum Beispiel durch unterschiedliche Säuren und Säuregehalte in Probe und Standard. Letztere beeinflusst vor allem die Zerstäubereffizienz.

Die ICP-OES ist sehr nachweisstark, die Nachweisgrenzen liegen für die meisten Elemente im $\mu\text{g/L}$ -Bereich. Der lineare Kalibrationsbereich kann theoretisch bis zu 6 Größenordnungen betragen. Die relative Meß-Standardabweichung ist kleiner 3 % und die Matrixeffekte lassen sich bei Beachtung der Einflußgrößen stark reduzieren.

Geräteaufbau

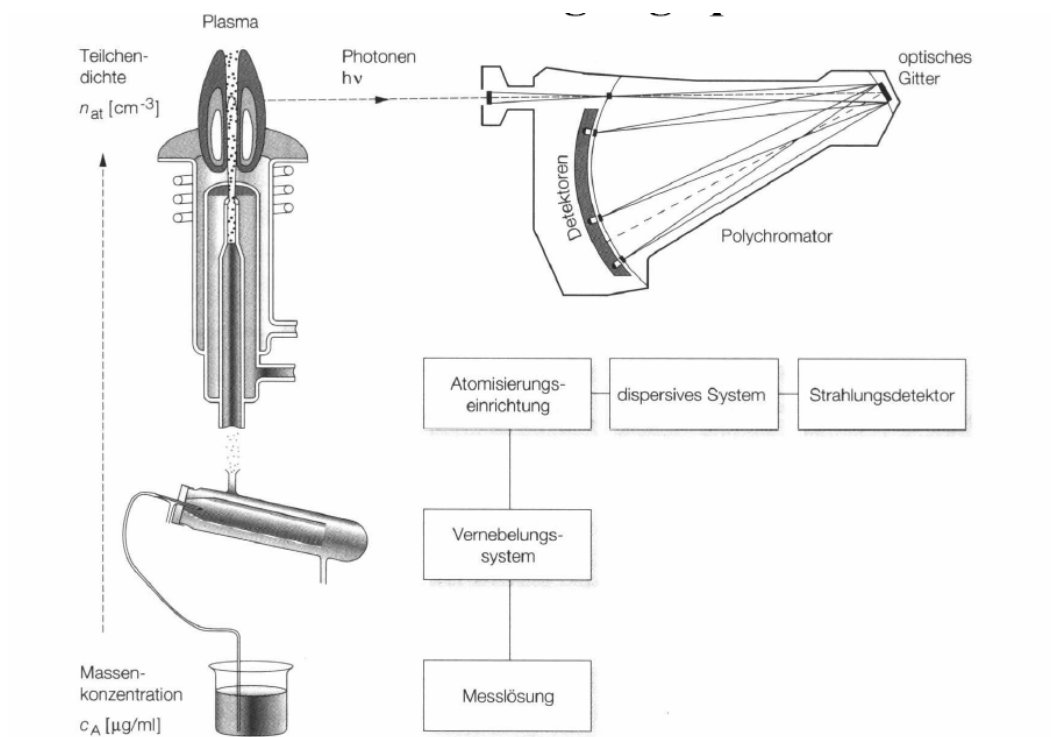
Probenzuführung: Die Zufuhr der Proben erfolgt zumeist als Aerosol, das in einem Zerstäuber aus einer vorgelegten flüssigen Probe erzeugt wird. Die Zerstäubung kann entweder pneumatisch oder mit Ultraschall erfolgen. Der Zerstäuber soll

- eine hohe Effektivität besitzen (kleine Tröpfchen mit ähnlichen Durchmessern, geringer Lösungsverbrauch)
- schnell arbeiten (geringes Totvolumen, geringe Totzeit im Analysensystem)
- hohe Salzlasten verkraften können (keine Verstopfung bzw. Beeinflussung der Reproduzierbarkeit)
- reproduzierbar arbeiten (homogenes Tröpfchenspektrum)

Es gibt verschiedene Zerstäubertypen: Meinhard-, Cross-flow-, Babington- und Ultraschallzerstäuber. Die zerstäubte, flüssige Probe wird mit einem Argonstrom in das Plasma geleitet.

Prinzipiell ist auch die Untersuchung gasförmiger und fester Proben möglich, hierfür sind jedoch andere Probenzufuhrsysteme notwendig.

Hochfrequenzgenerator: Er liefert eine elektrische Leistung (0,5 – 2,5 kW) bestimmter Frequenz (meist 27,12 MHz) an die HF-Spule und erzeugt dort das Argonplasma (ICP).

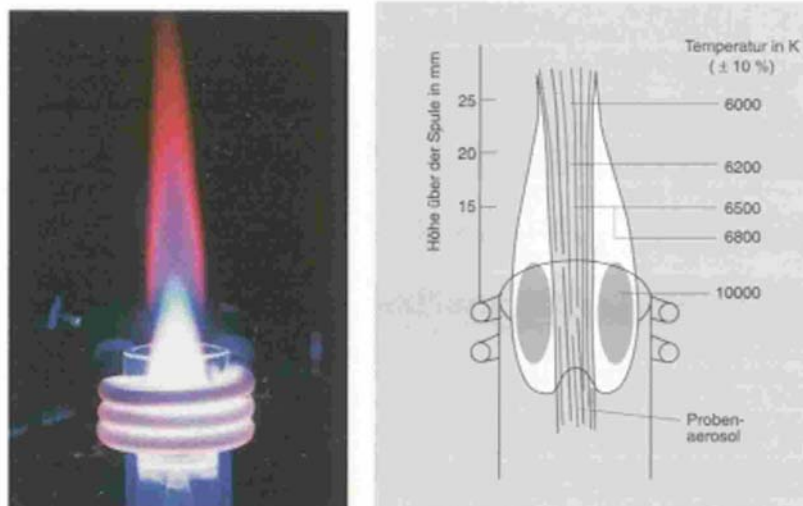


Apparativer Aufbau eines ICP-OES.

Quelle: www.uni-leipzig.de/fernstud/BingsAAS3.pdf

Plasmafackel: Der Plasmabrenner besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren. Im innersten Rohr erfolgt der Transport des Proben-Aerosols im Argonstrom in das Plasma, im mittleren Rohr strömt Argon als Hilfsgas (0-1 L/min) in das heiße Plasma hinein, während der Hauptgasstrom im äußeren Rohr als Plasmagas, mit einer Gesamtfließgeschwindigkeit von 11 bis 17 L/min, zugeführt wird.

Um den oberen Teil dieser Röhre herum ist eine mit Wasser gekühlte Induktionsspule angeordnet, die von einem Hochfrequenzgenerator versorgt wird. Durch den Funken einer Tesla-Spule erfolgt die Anfangsionisierung des Argongasstroms. Die dabei gebildeten Ionen und die dazu gehörigen Elektronen treten mit dem fluktuierenden Magnetfeld in Wechselwirkung, nehmen Energie auf und verursachen eine lawinenartige Erzeugung weiterer Elektronen, Ionen und metastabiler Argon-atome, die ein ringförmiges, torroidales Plasma von 6000 bis 8000 K mit hoher Elektronendichte erzeugen (physikalische Plasmaflamme). Darin bewegen sich die Ionen und Elektronen innerhalb der Spule auf geschlossenen Kreisbahnen, besonders in der axialen Zone des Plasmas. Ihr Widerstand gegen diese Bewegung führt zu ohmscher Aufheizung. Die Anregung der in dieses Plasma als Aerosol transportierten Analyten erfolgt durch energieübertragende Stöße mit metastabilen Argonatomen sowie Argonionen höherer kinetischer Energie. Neben einer senkrechten Einbauposition gibt es auch waagerechte Einbaupositionen des Brenners, bei denen eine axiale Beobachtung des Spektrums erfolgt.



Quelle rechtes Bild: Skoog, Leary "Instrumentelle Analytik"

Aufbau des induktiv gekoppelten Plasmas.

Spektralapparat: Das Plasmalicht gelangt über die Beobachtungsoptik in den Spektralapparat, dort wird es in einzelne Wellenlängen zerlegt und detektiert. ICP-OES-Geräte werden von vielen Herstellern angeboten. Die messbaren Wellenlängenbereiche variieren beträchtlich (von 170 nm bis 900 nm). Einige Geräte sind auch für den Vakuumbetrieb ausgestattet (bis 120 nm).

Das im Plasma erzeugte Emissionsspektrum wird mit Monochromatoren, bei dem die Linien sequentiell abgefahren werden, oder Polychromatoren, mit denen man die Linien mehrerer Elemente simultan messen kann, zerlegt.

Die wichtigsten Elemente eines Monochromators sind Eintrittspalt, Linsensystem oder mehrere Hohlspiegel, Prisma und/oder Gitter als dispersives Element und Austrittspalt. Die beiden gebräuchlichsten Anordnungen für Monochromatoren sind die Ebert- und die Czerny-Turner-Aufstellung. Die durch den Eintrittspalt fallende Strahlung trifft auf einen Kollimator, wo sie in parallele Lichtbündel umgewandelt

wird. Diese fallen danach auf das dispersive Element. Heute werden hauptsächlich Beugungsgitter (mit bis zu 3000 Furchen pro mm) zur Strahlungszerlegung verwendet, da hierbei die Transmissionsverluste der früher verwendeten Prismen entfallen und die Liniendispersion sich mit der Wellenlänge kaum ändert. Ein Scannen des Spektrums wird durch Drehen des Gitters erreicht. Mit dem Ausgangskollimator, meist ein Hohlspiegel, wird die Linie im Austrittsspalt abgebildet bevor die Strahlung mit dem Detektor gemessen wird.

Als klassische Aufstellung für Polychromatoren gilt die Paschen-Runge Anordnung. Nach dem Eintrittsspalt trifft die Strahlung direkt auf das konkave Gitter, wo sie spektral zerlegt wird und von dort auf die Austrittsspalte, welche sich auf dem Rowlandkreis befinden, abgebildet wird. Hinter den Austrittsspalten wird die Strahlung mit Hilfe von Spiegeln zu den Detektoren (je einer pro Austrittsspalt) umgelenkt. In einem solchen System können bis zu 60 Austrittsspalte fest montiert sein. Im Vergleich zum Monochromator bietet ein solcher Polychromator die Möglichkeit der simultanen Bestimmung von 40 und mehr Elementen in 1-3 Minuten. Man muss sich allerdings bereits beim Kauf des Gerätes entscheiden, welche Elemente auf welchen Wellenlänge gemessen werden sollen. In Geräten der neuesten Generation werden deshalb vielfach Echelle-Spektrometer verwendet. Sie besitzen eine wesentlich höhere Auflösung bei sehr kompakter Bauweise. Als dispersives Element wird ein feststehendes Gitter mit nur ca. 50 Furchen je mm verwendet. Um eine genügend hohe Auflösung zu erreichen, wird in hohen Ordnungen gemessen ($n > 50$). Die sich im Spektrum überlappenden Ordnungen werden mit Hilfe eines Prismas getrennt, wodurch man ein zweidimensionales aufgelöstes Spektrum erhält. Für die zweidimensionale Detektion werden in diesen Geräten CDT-Systeme (Charge Transfer Device) verwendet, zu denen CCD's (Charge Coupled Device) und CID's (Charge Injection Device) gehören.

Störungen

Wie bei allen analytischen Methoden treten auch bei den ICP-OES verschiedene Interferenzen auf. Diese lassen sich in spektrale und nichtspektrale Interferenzen unterteilen.

Spektralen Interferenzen kommt in den ICP-OES von allen Störungsmöglichkeiten die größte Bedeutung zu. Dieses liegt an den im Vergleich zu anderen Methoden hochenergetischen Anregungsbedingungen. Dadurch werden von allen in der Probe enthaltenen Elementen zahlreiche Atom- und Ionenlinien emittiert, welche die Analyselinie teilweise oder vollständig überlappen können. Trotz der hohen Temperaturen im Plasma werden nicht alle Verbindungen vollständig atomisiert. Gerade das meist als Lösungsmittel verwendete Wasser wird zu einem merklichen Anteil lediglich in OH-Radikale und Wasserstoffatome aufgespalten. Andere molekulare Spezies wie NO, NH, CN, CO usw. werden erst im Plasma gebildet. Diese Verbindungen werden ebenfalls angeregt und emittieren dann Strahlung in Form von Molekülbanden (Rotations-Schwingungsbanden). Die Bandensysteme erstrecken sich meist über große Spektralbereiche und stören damit oft eine Vielzahl

an Analysenlinien erheblich. Bei einer zu großen Beladung des Plasmas mit Analyten (oder zu großen Tröpfchen im Aerosol) reicht die Energie des Plasmas oft nicht mehr aus, um alle Teilchen zu verdampfen. Die zurückbleibenden Partikel sorgen für eine Streuung des Lichtes. Daraus resultiert ein unstrukturierter erhöhter Untergrund, der das gewöhnliche Kontinuum überlagert. Meist hat der durch Streulicht erzeugte Untergrund Polynom-Charakter, seine Intensität nimmt mit steigender Wellenlänge kontinuierlich ab.

Bei den nichtspektralen Interferenzen handelt es sich um Transport- und Zerstäuberinterferenzen, Chemische und Plasma-Interferenzen. Erstere können auftreten, wenn sich die physikalischen Eigenschaften von Probe und Kalibrationsstandard (Oberflächenspannung, Siedepunkt, Salzfracht usw.) unterscheiden. Chemische Interferenzen spielen bei den ICP-OES nur eine untergeordnete Rolle. Lediglich einige wenige Elemente wie Bor und Silizium neigen zu Immobilisierungen im Proben-transport und Zerstäubersystem. Unter bestimmten Bedingungen können sie verstärkt remobilisiert werden und führen dann zu mehr oder weniger starken Blindwert erhöhungen. Ionisationsinterferenzen treten vor allem in Gegenwart leicht ionisierbarer Elemente auf, haben aber im Vergleich zur AAS nur eine geringe Bedeutung.

Zur Minimierung bzw. Beseitigung der meisten Störungen können für die ICP-OES-Analyse folgende Maßnahmen ergriffen werden:

- Verdünnen der Probe
- Anpassung der Kalibrierfunktion an die Probenmatrix
- Aufstockung
- Verwendung eines internen Standards
- Nutzung von gut charakterisierten Vergleichsmaterialien
- Vergleichsmessung mit unabhängigen Techniken

Aufgabenstellung / Protokollbestandteile

In einer Probe, die die Elemente Ca, Mg, Al und Pb in unbekannter Konzentration enthält, werden die Konzentrationen der Elemente und die Nachweisgrenzen für diese Elemente bestimmt.

Die Bestimmung der Konzentrationen und der Nachweisgrenzen erfolgt durch eine Kalibration mit 5 Standard- sowie drei Blindwertlösungen. Zur Ermittlung des optimalen Kalibrationsbereiches wird mit einer semiquantitativen Messung auf ausgewählten Emissionslinien der Analytelemente zuerst die Größenordnung der Konzentrationen in der Probe ermittelt. Die sich daran anschließende Herstellung der Multielement-Standardlösungen erfolgt so, dass jeweils mindestens zwei Standardwerte unterhalb und oberhalb der Probenkonzentration hergestellt werden sowie ein Standard hergestellt wird, dessen Konzentration sehr nahe an der Konzentration der Probe liegt. Die Standards werden jeweils dreimal gemessen, die Intensitäten (untergrundkorrigiert !) gemittelt und für eine Kalibrationskurve verwendet, aus der nach Messung der Probe sowohl Konzentration der

Analytelemente als auch Nachweisgrenze für das entsprechende Element berechnet werden.

Weitere Messungen dienen der Darstellung apparativer und physikalischer Einflüsse auf das Messsignal. Dazu werden für die Atomlinie und Ionenlinie zweier in der Probe enthaltenen Elemente folgende Untersuchungen durchgeführt:

Untersuchung der Empfindlichkeiten verschiedener Atom- und Ionenlinien eines Elements (Messung von Mg(I)-, Mg(II) und Ca(I)-, Ca(II)-Linie)
Abhängigkeit der Intensität von der Plasmaleistung (Messung von Al(I)-, Mg(I)-, Mg(II)- und Pb (II)-Linien)
Ermittlung der dynamischen Gerätedrift
Einfluss verschiedener Säurekonzentrationen (HNO_3) in einem 1 ppm Standard

Das Protokoll sollte aus folgenden Teilen bestehen: Theorie zur ICP-OES und zum Gerät, spektrale Störungen, Versuchbeschreibung, Liste der verschiedenen verwendeten Reagenzien und Hilfsmaterialien, Auswertungen, Ergebnisse und Diskussion, verwendete Literatur. Im Teil Ergebnisse und Diskussion sind die Kalibrationskurven der Simultanmessungen, die berechneten Nachweisgrenzen und Konzentrationen der Probe aufzuführen. Grafiken, die die Abhängigkeit der gemessenen Linienintensität von der Plasmaleistung, die dynamische Gerätedrift und den Einfluss verschiedener Säurekonzentrationen darstellen, gehören ebenfalls dazu. In der Diskussion sollten die gefundenen Ergebnisse (Nachweisgrenzen, Abhängigkeit der Messwerte von Geräteparametern und physikalischen Größen) ausführlich mit Kenntnissen über die Funktionsweise des Analysenverfahrens in Zusammenhang gebracht werden und Fehlerquellen bei den Messungen diskutiert werden.

Zu folgenden Stichwörtern wird beim Antestat abgefragt:

Grundlagen spektrometrischer Messungen
Messprinzip der ICP-OES
Messgeräte-Aufbau
Interferenzen/Störungen (spektrale und nicht-spektrale)
Auswertung der Ergebnisse

Versuch 4 - ICP-MS

Vorbereitung auf folgende Themen: Induktiv gekoppeltes Plasma als Ionisierungsquelle, Aufbau von Massenspektrometern und Massenspektren, Arbeitsweise für die Spurenanalyse, Reinraumbedingungen,

Einführung

In der Massenspektrometrie werden gasförmige Ionen anhand ihres Masse/Ladungsverhältnisses voneinander getrennt. Mit dieser analytisch vielseitig einsetzbaren Methode können qualitative und quantitative Informationen für organische als auch anorganische Analyten erhalten werden, Strukturen von komplexen molekularen Spezies ermittelt werden, atomare Isotopenverhältnisse bestimmt werden und die Struktur und Zusammensetzung von Festkörperoberflächen analysiert werden. Der allgemeine Aufbau eines Massenspektrometers ist in Abbildung 1 dargestellt.

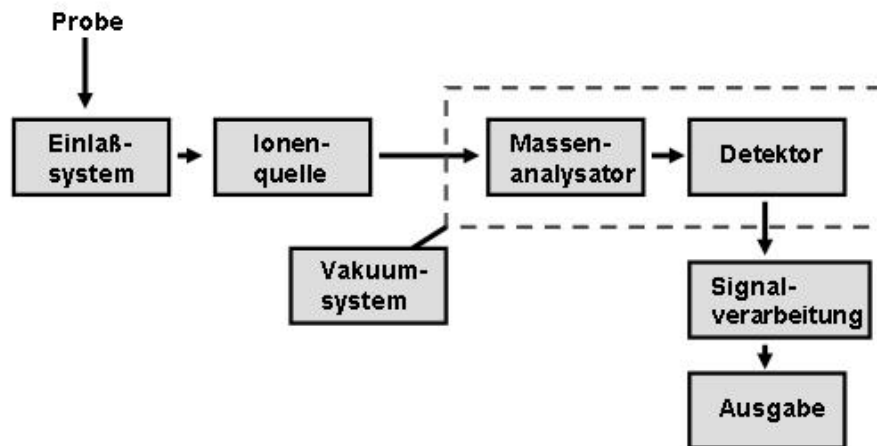


Abbildung 1 Aufbau eines Massenspektrometers

Geräteaufbau und Funktionsweise

Einlaßsystem

Im Einlaßsystem werden kleinste Probenmengen in ein Trägergas eingebracht. Für flüssige Proben, wie in diesem Fall, werden dafür meist Zerstäuber, wie z.B. der Meinhard-Zerstäuber eingesetzt. Größere Tropfen der Analysenlösung werden durch entsprechende Vorrichtungen abgefangen, so dass nur feinste Tröpfchen durch das eingeführte Gas, meist Argon, weiter zur Ionenquelle transportiert werden.

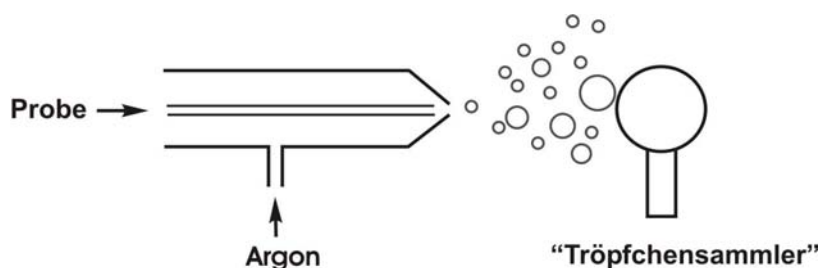


Abbildung 2. Zerstäuber.

Ionenquelle

Die Überführung der kleinen Tropfen in Ionen erfolgt über die Stufen der Verdampfung, Atomisierung und Ionisierung. Dieser Vorgang ist auf verschiedene Arten durchführbar (ETV, EI, CI, FI, FAB, SIMS, Thermo-Spray-Ionisierung usw.), wobei jede Ionisierungsart ihre Vor- und Nachteile besitzt. In unserem Fall wird für die Überführung in Ionen ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) verwendet.

Unter Plasma versteht man eine elektrisch leitende gasförmige Mischung von Kationen und Elektronen. In einem Argonplasma sind die Argonionen und Elektronen die hauptsächlich leitenden Spezies, zu denen sich in geringer Anzahl Kationen aus der Probe addieren. Die im Plasma gebildeten Argonionen sind in der Lage Energie von einer externen Quelle (starkes Hochfrequenzfeld) aufzunehmen. Dadurch wird die Temperatur im Plasma auf einem Niveau gehalten, auf dem weitere Ionisation das Plasma stabilisiert. Es treten dabei Temperaturen von bis zu 10 000 K auf.

Das Plasma wird am Ende des Plasmabrenners erzeugt. Ein Plasmabrenner oder Plasmafackel (engl. torch) besteht aus drei konzentrischen Quarzröhren, durch die Argonströme von bis zu 17 L/min fließen. Am oberen Ende befindet sich die gekühlte Induktionsspule, die von einem Hochfrequenzgenerator versorgt wird. Durch den Funken einer Tesla-Spule erfolgt die Anfangsionisierung des Argonstromes. Die resultierenden Ionen und Elektronen treten mit dem Magnetfeld der Induktionsspule in Wechselwirkung. Die Induktionsspule verursacht eine Bewegung der Ionen und Elektronen auf geschlossenen Kreisbahnen; ihr Widerstand gegen diese Bewegung führt zu ohmscher Aufheizung. Die Temperatur ist dabei so hoch, dass eine Wärmeisolierung gegenüber dem äußeren Glaszylinder nötig wird. Diese Kühlung wird durch einen tangentialen Argonstrom erreicht. Zusätzlich erfolgt dadurch eine radiale Zentrierung des Plasmas. Durch den inneren Quarzzyylinder wird die Probe in das Plasma eingebracht und dort ionisiert. (Abbildung der Plasmafackel siehe Versuch 8). Ein typisches Plasma besteht optisch aus einem sehr intensiven, gleißend weißen, undurchsichtigen Kern mit flammenähnlicher Spitze. Dieser Kern befindet sich wenige Millimeter über dem Quarzzyylinder. 10-30 mm über dem Kern wird das Plasma transparent.

Interface

Zwischen dem ICP, welches bei Atmosphärendruck arbeitet, und dem Massenanalysator, der unter Vakuumbedingungen arbeitet, ist ein Interface notwendig. Das Interface besteht aus einem metallischen, wassergekühlten Sampler Cone und einem Skimmer Cone. Die Öffnung im Sampler Cone hat einen Durchmesser < 1 mm und wird direkt in das Plasma plaziert. Aufgrund der Druckdifferenz strömt das Gas durch die winzige Öffnung auf den zweiten Konus, den Skimmer Cone. Beide Konen bestehen im allgemeinen aus Nickel, das für seine hohe Wärmeleitfähigkeit und Korrosionsfestigkeit bekannt ist.

Massenanalysator

Durch das Interface gelangen Ionen, aber auch neutrale Teilchen und Photonen in das Massenspektrometer, die nicht detektiert werden sollen. Deshalb durchläuft der Gasstrom eine Reihe von „Ionen-Linsen“, die aus einigen Elektroden, zwischen denen unterschiedliche Spannungen anliegen, und einer Metallscheibe, auch Photonen-Stop genannt, besteht. Durch diese Bauteile werden sowohl die Flugbahnen der Analytionen, als auch die der störenden Komponenten beeinflusst.

Die Ionen, welche das Linsensystem passiert haben, werden anhand ihres Masse/Ladungsverhältnisses aufgetrennt. Im Allgemeinen werden dazu Quadrupole oder Sektorfeld-Analysatoren (elektrisch und/oder magnetisch) verwendet. Andere technische Lösungen für die Trennung der Ionen sind Flugzeitspektrometer, Ionenfallen und andere Analysatoren.

In diesem Versuch kommt ein Quadrupol zum Einsatz. Die Vorteile eines Quadrupoles gegenüber z.B. einem Magnetsektorspektrometer bestehen in seiner Kompaktheit, Robustheit, geringen Kosten und den niedrigen Scanzeiten (< 100 ms), die für die Erzeugung eines Massenspektrums benötigt werden. Die Hauptbestandteile eines Quadrupoles sind 4 Metallstäbe, die parallel zueinander angeordnet sind. Gegenüberliegende Stäbe sind miteinander elektrisch verbunden. Ein Paar hat ein positives Potential, das andere ein negatives Potential. Zusätzlich liegen variable Hochfrequenz-Wechselspannungspotentiale an jedem Stäbepaar an.

Je nach Wechselspannungsamplitude V können nur Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis dieses Potential auf einer spiralförmigen Bahn durchlaufen, ohne an den Stäben anzustoßen. Durch Variation dieser Spannung erreicht man, dass nacheinander alle Ionen mit unterschiedlichen m/z -Verhältnissen den Massenseparator passieren und dahinter detektiert werden können. Auch wenn für die Erzeugung eines Massenspektrums nur wenige Millisekunden benötigt werden, handelt es sich hier um eine sequentielle Aufnahme des Spektrums.

Detektor

Als Detektor dient ein duales Detektionssystem (Elektronen-Multiplier). Dieses arbeitet nach dem gleichen Prinzip wie ein Photomultiplier.

Ionen schlagen auf der ersten Dynode Elektronen heraus, die durch Anlegen eines Potentials entlang des Detektors zu weiteren Dynoden beschleunigt werden und beim Aufprall jeweils weitere Elektronen herausschlagen (Elektronenlawine).

Das Signal kann bei diesen Detektoren an 2 Punkten abgegriffen werden. Bei geringen Signalintensitäten (Pulse-Count-Modus) wird das Signal erst am Ende des Detektors registriert. Bei höheren Intensitäten wird zum Schutz des Detektors automatisch bereits nach etwa der Hälfte des Detektors das Signal abgegriffen (Analog-Modus).

Duale Detektionssysteme können somit gleichzeitig im Analog- und im Puls-Modus betrieben werden. Diese Systeme erlauben Messungen über 6 bis 9 Größenordnungen an Elementkonzentrationen.

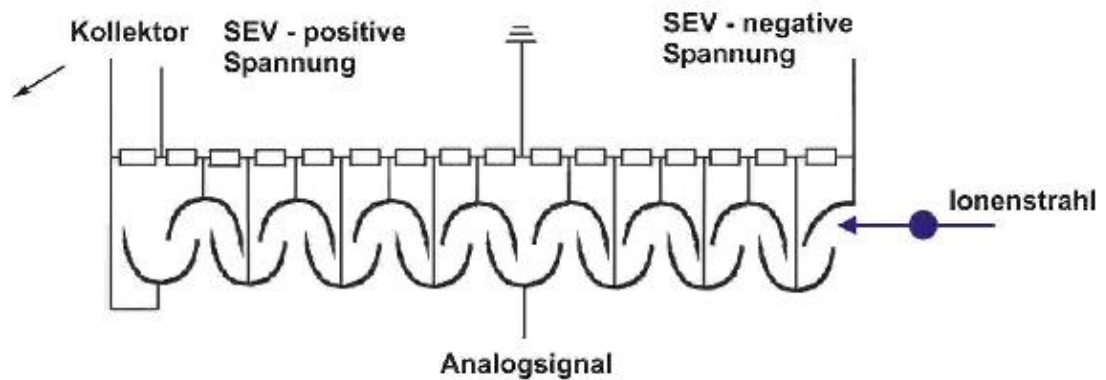


Abbildung 3. Aufbau des Detektors.

Versuchsbeschreibung / Protokollbestandteile

Ziel dieses Versuches ist die Identifizierung und Quantifizierung einiger unbekannter Elemente in einer Regenwasserprobe. Dazu soll eine Kalibrierung (0,5 – 100 ppb) mit einer Multi-Element-Lösung durchgeführt werden. Außerdem sollen für bestimmte Elemente aus dieser Lösung deren Nachweisgrenzen ermittelt werden.

Durchführung:

Es sollen 6 Standard-Lösungen hergestellt werden (0,05, 0,1, 0,5, 1, 5 und 10 ppb). Entsprechende Mengen an Multi-Element-Standard ($c_0 = 1 \text{ ppm}$) werden in 20 g – Gefäße pipettiert. Diese Lösungen sollen 2%-ig HNO_3 -haltig sein. Dafür steht 65%-ige konzentrierte Salpetersäure zur Verfügung. **Vor Versuchsbeginn** sollen bereits die entsprechenden Zugabemengen an Multi-Element-Lösung und HNO_3 für den 0,1 ppb-, den 1 ppb- und den 10 ppb-Standard berechnet werden.

Alle pipettierten Lösungsmengen sind zu notieren und daraus die tatsächlichen Konzentrationen zu berechnen. Mit diesen berechneten Konzentrationen werden später die Kalibriergeraden erstellt.

Nach dem Herstellen der Lösungen erfolgt eine Einweisung am ICP-MS-Gerät und dessen Inbetriebnahme. Eine Methode für die entsprechenden Bestimmungen wird unter Anleitung des Assistenten erstellt.

Auswertung:

Nach gewissenhafter Protokollierung aller verwendeten Parameter (Gasflüsse, Plasmaleistung, Scan-Parameter, Runs pro Probe) werden aus den ermittelten Messwerten und den berechneten Lösungskonzentrationen Kalibrierkurven der ausgewählten Elemente erstellt.

Mittels dieser Kalibriergeraden erfolgt nach der Identifizierung der Analyten in der unbekannt Probe die Quantifizierung dieser Analyten.

Für alle Elemente sind die Nachweisgrenzen zu berechnen.

Alle Ergebnisse (Konzentrationen in der unbekannt Probe; Nachweisgrenzen) sind übersichtlich darzustellen und zu diskutieren! (In welcher Größenordnung liegen die einzelnen Nachweisgrenzen? Warum? Welche Störungsarten können auftreten? An

eigenen Beispielen erläutern! Eventuelle Möglichkeiten für die Beseitigung dieser Störungsarten angeben! Welche Elemente lassen sich gut bestimmen?)

Formeln:

$$S = B + k \cdot s_B$$

$$\begin{aligned} \text{NWG} &= (S - B) / m \\ &= (B + k \cdot s_B - B) / m \\ &= k \cdot s_B / m \end{aligned}$$

S ... kleinstes unterscheidbares analyt. Signal

B ... Mittelwert des Blank-Signals

s_B ... Standardabweichung des Blank-Signals

k ... Signal/Rausch-Verhältnis ($k = 3$)

NWG ... Nachweisgrenze

m Anstieg der Kalibriergeraden

weiterführende Literatur:

D. A. Skoog, J. J. Leary, „Instrumentelle Analytik“,

K. Doerffel, „Statistik in der analytischen Chemie“

Versuch 5 – Ionenchromatographie

Vorbereitung auf folgende Themen: Chromatographische Methoden und Trennprinzipien, Flüssigkeitschromatographie, Ionenaustausch, van-Deemter-Gleichung, Detektionsprinzipien, Leitfähigkeitsmessung, Suppressor-Technik

Einführung

Unter Chromatographie versteht man physikalisch-chemische Trennmethoden, bei denen die Trennung von Stoffgemischen darauf beruht, dass sich zwischen einer stationären und einer mobilen Phase wiederholt Gleichgewichte einstellen. Die Aggregatzustände der mobilen und der stationären Phase können dabei gasförmig, flüssig oder überkritisch bzw. fest oder flüssig sein.

Nach der Ausführungstechnik unterscheidet man Planarchromatographie (Dünnschichtchromatographie) und Säulenchromatographie (GC, HPLC,...). Im folgenden Versuch wird mit einer Chromatographiesäule gearbeitet. Innerhalb der Säulenchromatographie unterscheidet man weiter nach der Versuchsausführung zwischen Frontal-, Verdrängungs- und Elutions-Chromatographie. Für analytische Zwecke ist lediglich die Elutions-Chromatographie relevant.

Des Weiteren kann nach dem Trennmechanismus unterschieden werden.

Trennmechanismen in der Chromatographie

Adsorptionschromatographie

Hier findet eine Anlagerung (*Adsorption*) eines gelösten Stoffes an einen festen Stoff (*Adsorbens*) statt, wobei als Folge eine Anreicherung des gelösten Stoffes auf der Feststoffoberfläche eintritt. Der adsorbierte Stoff wird als *Adsorbat* bezeichnet. Der Vorgang ist ausreichend schnell und reversibel.

Verteilungschromatographie

Die stationäre Phase in der Verteilungschromatographie ist eine mit der mobilen Phase nicht mischbare Flüssigkeit. Zwischen flüssiger stationärer und flüssiger oder gasförmiger mobiler Phase stellt sich für jeden Analyten ein Verteilungsgleichgewicht ein. Die unterschiedlichen Löslichkeiten der Analyten in beiden Phasen sind dabei für die Trennung verantwortlich. Es gilt im Idealfall das Nernst'sche Verteilungsgesetz. Die Lage der Adsorptions- und Verteilungsgleichgewichte ist entscheidend für den Verlauf chromatographischer Trennungen. In der Gaschromatographie spielt dieser Trennmechanismus eine bedeutende Rolle, wenn mit Trennflüssigkeiten beschichtete Kapillaren als stationäre Phasen verwendet werden. Bei der Verwendung von mit unpolaren Kohlenwasserstoffen modifizierten Kieselgelen als stationäre Phasen kann auch in der HPLC die Verteilungschromatographie als Trennmechanismus vorliegen.

Größenausschlusschromatographie

Bei dieser Methode werden Analytmoleküle im Oligomer- und Polymerbereich aufgrund eines Siebeffektes nach der Größe getrennt. Das besondere dieser Methode

liegt darin, dass die Analyten keinerlei physikalische oder chemische Wechselwirkungen mit der stationären Phase eingehen. Als stationäre Phase werden gequollene Polymere oder auch anorganische Materialien mit Porenstruktur verwendet. Große Moleküle können in diese Poren nicht eindringen, sie werden ausgeschlossen und als erste eluiert. Je kleiner die Moleküle sind, desto tiefer dringen sie durch Diffusion in die Poren ein und desto langsamer erfolgt ihre Elution.

Ionenpaarchromatographie (IPC)

Mit Hilfe der IPC können die gleichen Analyten getrennt werden wie mit der Ionenaustauschchromatographie, wobei ein völlig anderer Trennmechanismus vorliegt. Als stationäre Phasen werden die aus der Verteilungschromatographie bekannten unpolaren Reversed-Phase-Materialien verwendet. Dadurch sind nur unpolare Wechselwirkungen möglich. Dem Eluenten wird ein so genanntes Ionenpaarreagenz zugefügt (meist anionische oder kationische Tenside, wie Alkylsulfonsäuren oder Tetraalkylammoniumsalze), das mit den Analytionen, die die entgegengesetzte Ladung tragen, ein ungeladenes Ionenpaar bilden kann. Dieses Ionenpaar kann dann an der stationären Phase durch hydrophobe Wechselwirkungen adsorbiert werden. Eine Stofftrennung erfolgt aufgrund der Bildungskonstanten der Ionenpaare und ihrer unterschiedlich starken Adsorption an der stationären Phase.

Ionenausschlusschromatographie

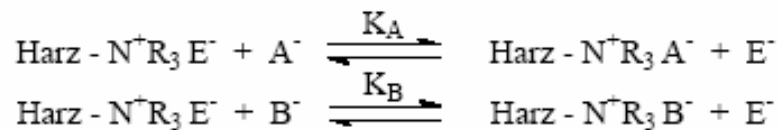
Das Packungsmaterial für die Ionenausschlusschromatographie besteht in der Regel aus einem makroporösen, vollständig oberflächensulfonierten Polymer, welches daher einen stark sauren Kationenaustauscher mit hoher Kapazität darstellt. Die dissoziierten Sulfonsäuregruppen bilden eine negative Ladungsschicht (Donnan-Schicht), welche Anionen aus der umgebenden Lösung abstößt. Kationen können ebenfalls nicht eindringen, da sonst Ladungen getrennt würden. Die Donnan-Schicht kann daher nur von undissoziierten Verbindungen überwunden werden, die dann an der stationären Phase adsorbiert werden. Die Retention richtet sich nach dem pK_S -Wert der Analyten.

Ionenaustauschchromatographie

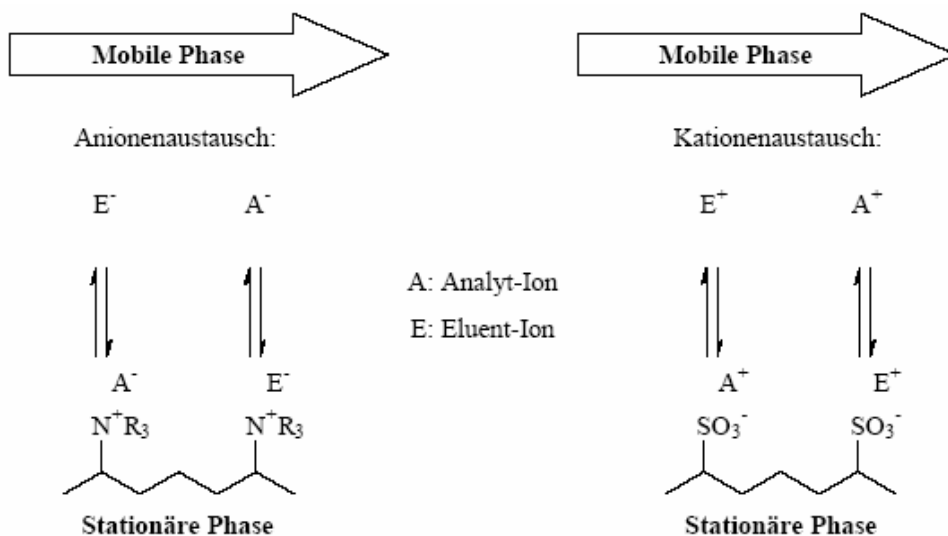
Die stationäre Phase der Ionenaustauschchromatographie besteht aus Austauschergruppen für die zu trennenden Ionen, die auf einem Grundgerüst fixiert sind. Bei der Anionenchromatographie stellen diese funktionellen Gruppen meist stark basische, quartäre Ammoniumgruppen mit unterschiedlichen organischen Resten dar (auch bei diesem Versuch), bei der Kationenchromatographie finden fast ausschließlich stark saure Sulfonsäuregruppen oder schwach saure Carbonsäuregruppen Verwendung. Das Besondere an diesem Trennmechanismus ist das Vorliegen einer definierten Austauschreaktion, die wie jede chemische Reaktion stöchiometrischen Gesetzen unterliegt. Dieser Austauschprozess zwischen mobiler und stationärer Phase und das Trennprinzip werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

Trennprinzip der Anionenchromatographie

Der Prozess des Ionenaustausches führt zu einem Gleichgewichtszustand. Betrachtet man die gleichionische Verdrängung, so befindet sich aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung immer ein entgegengesetzt geladenes Gegenion in der Nähe der funktionellen Gruppe. Das Gegenion stammt aus dem Laufmittel (*Eluent*) und wird deshalb auch als Eluent-Ion bezeichnet. Bei der Aufgabe von zwei Analyt-Ionen A^- und B^- verdrängen diese kurzzeitig die Eluent-Ionen E^- und werden an der fixierten Ladung der stationären Phase zurückgehalten (retardiert), bevor sie ihrerseits wieder durch das Eluent-Ion ausgetauscht werden. Für die Anionenchromatographie ergeben sich beispielsweise folgende Gleichgewichte:



Durch die unterschiedlichen Affinitäten von A^- und B^- zu den funktionellen Gruppen des Austauschers ist eine Trennung der Komponenten möglich.



Schematische Darstellung des Ionenaustauschprozesses in der Ionenchromatographie

Detektionssysteme

Mit dem Detektor wird registriert, wann eine Substanz aus der Säule eluiert. Dazu müssen die Änderungen der Zusammensetzung der mobilen Phase gemessen werden können, diese Information in ein elektrisches Signal umgewandelt werden und das Signal dem Integrator oder PC zur Verfügung gestellt werden. Die Auswahl eines Detektors erfolgt in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Analyten, der mobilen Phase und der geforderten Nachweisgrenze. Die wichtigsten Detektortypen in der Ionenchromatographie sind *Leitfähigkeits-* und *UV-Detektor*.

Für die Messungen im vorliegenden Versuch wird ein Leitfähigkeitsdetektor verwendet. Man misst damit die Leitfähigkeit des Eluenten, welche proportional zur Gesamt-

konzentration der enthaltenen Ionen ist. Es handelt sich um eine unspezifische und damit universell einsetzbare Detektionsart.

Die elektrische Leitfähigkeit κ einer Lösung hängt von folgenden Faktoren ab:

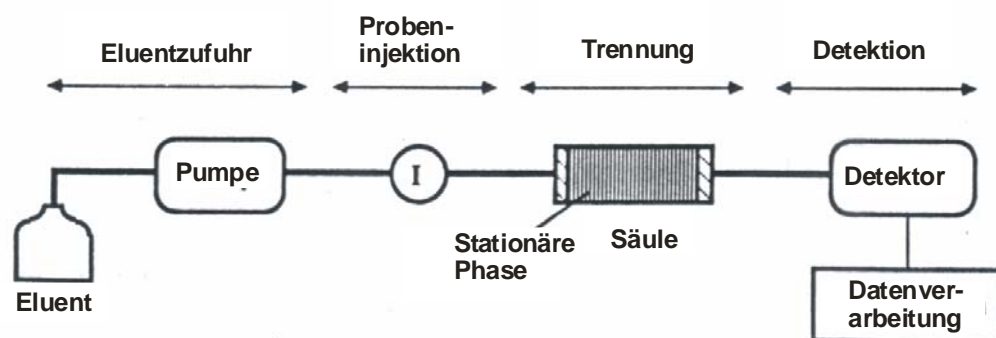
- Konzentration der Ionen
- Ladung der Ionen
- Ionenbeweglichkeit

Leitfähigkeitsmessungen werden in der Ionenchromatographie in zwei technischen Varianten durchgeführt: mit und ohne *Suppressor*-Technik. Der Einsatz der Suppressor-Technik lohnt sich vor allem dann, wenn die Trennung von schlecht leitenden Analyten mit gut leitenden Eluenten durchgeführt wird und niedrige Nachweisgrenzen erforderlich sind. Bei der Suppression wird die Leitfähigkeit des Eluenten durch chemische Reaktionen vor der Detektorzelle herabgesetzt und die Leitfähigkeit der Analyten erhöht indem die Gegenionen aus der Probe gegen H^+ -Ionen ausgetauscht werden. Dadurch werden empfindlichere Messung möglich, weil insgesamt ein geringeres Rauschen im Messsystem vorliegt und so ein extrem verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis erhalten wird.

Aufbau der Apparatur

Eine Ionenchromatographie-Apparatur kann in fünf Hauptkomponenten unterteilt werden:

- Pumpe
- Injektor zur Probenaufgabe
- Trennsäule
- Detektor
- Datenauswertung



Pumpe

Durch die kleine Partikelgröße der stationären Phasen baut sich ein erheblicher Staudruck auf, der von der Pumpe kompensiert werden muss. Dabei sollte die Pumpe die mobile Phase mit konstantem Druck und konstanter Strömungsgeschwindigkeit durch die Säule fördern. Aufgrund des hohen Staudruckes kommen praktisch nur Kolbenpumpen in Frage, die trotz ausgeklügelter Kolbensteuerung immer eine

gewisse Restpulsation erzeugen. Daher wird in der Praxis noch ein Pulsationsdämpfer nachgeschaltet, um diese zu minimieren.

Injektionsventil

Das Probeneinlasssystem hat die Aufgabe, die Probe in das unter hohem Druck stehende System zu bringen. Dieser Vorgang darf keine Druck- oder Strömungsschwankungen hervorrufen. Eine Probenschleife bekannten Volumens wird mit Hilfe einer Spritze in drucklosem Zustand befüllt. Durch das Umstellen eines Mehrwegeventils wird die Probe dann in das System gebracht und durch die mobile Phase in die Säule transportiert. Das Volumen der Probenschleife bewegt sich üblicherweise zwischen 10 und 50 µl.

Versuchsbeschreibung

Eine Trinkwasserprobe und zwei Mineralwasserproben ohne Kohlensäurezusatz werden auf ihren Gehalt an Fluorid, Chlorid, Nitrat und Sulfat untersucht. Die Ionen werden auf einer Anionenaustauschersäule unter Verwendung eines basischen Eluenten getrennt und durch Nachschaltung eines Suppressors wird die Hintergrundleitfähigkeit des Eluats minimiert. Bei der Detektion mittels eines Leitfähigkeitsdetektors sind dadurch auch sehr geringe Analytgehalte vom Untergrundrauschen unterscheidbar.

Meßparameter

Anionenaustauschersäule: Metrosep Anion Dual 2; Flußrate: 0,8 ml/min; Druckbereich: 0,5 - 7 MPa (ca. 5,5 MPa); Eluent: 2 mmol/l NaHCO₃ / 1,3 mmol/l Na₂CO₃
Injektionsvolumen: 20 µl

Durchführung

Aus einer Stammlösung, die die Anionen in den in Tab. 1 aufgeführten Anteilen enthält, werden 6 Verdünnungen von 1:100 bis 1:10 hergestellt, indem entsprechende Mengen (0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 ml) mit einer Eppendorfpipette abgenommen und auf ca. 10 g mit Reinstwasser aufgefüllt werden. Die Massen der Abnahmen und der Lösungen werden zur genauen Gehaltsberechnung der Standards notiert. In gleicher Weise werden die drei Proben 1:10 verdünnt.

Tab. 1 Gehalte im Ausgangsstandard

Analyt	w [mg/kg]
Fluorid	5
Chlorid	200
Nitrat	10
Sulfat	200

Von allen Standards, den verdünnten Proben und den unverdünnten Proben werden jeweils Chromatogramme von 25 min Dauer aufgenommen, dabei wird mindestens 4 min vor Beginn jeder Messung der Suppressor weiterschaltet. Die Chromato-

gramme werden von der Gerätesoftware automatisch integriert, falls nötig sind die Integrationsgrenzen manuell zu korrigieren; die Zuordnung der Peaks zu den Analyten erfolgt anhand der Retentionszeiten.

Protokoll/Auswertung

Das Protokoll besteht aus folgenden Teilen:

- Theorie
- Durchführung
- Auswertung/Ergebnisse
- Diskussion
- Literatur

Im Theorieteil sollen die im Antestat besprochenen Punkte behandelt werden, dies sind insbesondere: Chromatographische Methoden, Trennprinzip bei der Anionenchromatographie, Vor- und Nachteile der Ionenchromatographie, Detektorsysteme, Leitfähigkeitsdetektion, Aufbau und Funktion des Suppressors

Zur Auswertung werden die Peakflächen der Standards gegen die Standardgehalte aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Aus den erhaltenen Parametern der Geradengleichung werden die Gehalte in den Probenlösungen berechnet, außerdem werden die Vertrauensbereiche der Gehalte sowie die Verfahrensstandardabweichungen und Verfahrensvariationskoeffizienten der Kalibrierungen nach DIN 38402 Teil 51 ermittelt. Es sind jeweils entweder die Werte der verdünnten oder der unverdünnten Probe zugrunde zu legen, je nachdem, bei welcher Lösung die Werte innerhalb der Kalibrierung liegen. Die in mg/kg erhaltenen Massenanteile w werden unter der Annahme einer Dichte von $0,998 \text{ g/cm}^3$ für die Proben in Massenkonzentrationen β (mg/l) umgerechnet. Die Formatierung der Endergebnisse erfolgt so, dass die Vertrauensbereiche zwei zählende Stellen aufweisen und die Anzahl der Nachkommastellen der Probengehalte denen der dazugehörigen Vertrauensbereiche entsprechen.

Die Konzentrationen der Analytionen in den Proben werden anhand der Grenzwerte der Trinkwasserverordnung 2001 bzw. der Mineral- und Tafelwasser-Verordnung in der jeweils aktuellen Fassung diskutiert. Hierzu sind §6 und §7 der Trinkwasserverordnung bzw. §6a, §8 und §9 der Mineral- und Tafelwasser-Verordnung jeweils mit den entsprechenden Anhängen heranzuziehen. Die in §15 (2) der Trinkwasserverordnung geforderten und in Anlage 5 Nr. 2 festgelegten Werte für die Präzision eines Messverfahrens werden mit der zweifachen Verfahrensstandardabweichung verglichen. In gleicher Weise wird, sofern anwendbar, mit den in §6a (2) der Mineral- und Tafelwasser-Verordnung geforderten und in Anlage 5 festgelegten Werten für die Präzision verfahren. Die Verfahrensvariationskoeffizienten werden verwendet, um die Kalibrierungen untereinander zu vergleichen.

Alle Meßwerte sind dem Protokoll als tabellarischer Anhang beizufügen, die Chromatogramme werden ebenfalls angehängt. Die Kalibrierungen werden graphisch im Protokoll dargestellt, die Parameter der Kalibrierungen und die berechneten Werte werden tabellarisch aufgeführt und den Grenzwerten sowie den Angaben der Hersteller gegenübergestellt.

Literatur

- [1] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **2001**
- [2] M. Otto, *Analytische Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**
- [3] H.P. Latscha, G.W. Linti, H.A. Klein, *Analytische Chemie*, 4. Aufl., Springer, Berlin, **2004**
- [4] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer, Berlin, **1996**

Links zu den Verordnungen

<http://www.umwelt-online.de/regelwerk/lebensmt/uete.htm#w> (nur aus dem Uni-Netz)

http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/BML_index.html

Trinkwasserzusammensetzung in Hannover

http://www.enercity.de/include/Downloads/PK/phys_chem_beschaffenheit.pdf

Versuch 6 – Ionenselektive Elektroden – Potentiometrische Fluoridbestimmung

Vorbereitung auf folgende Themen: Grundlagen der Elektrochemie, Nernst'sche Gleichung, Aktivität, Elektrodenarten, elektrochemische Messprinzipien, Potentiometrie, Bezugselektroden, Ionenselektive Elektroden, Fluoridelektrode, Aufbau, Funktionsweise, Störungen, Fehlerfortpflanzung

Einführung – Ionenselektive Elektroden

Potentiometrische Messungen werden in elektrochemischen Zellen in Abwesenheit eines nennenswerten Stromflusses (stromlos) durchgeführt. Für potentiometrische Messungen benötigt man 2 Elektroden, die ionenselektive Elektrode selbst und eine Bezugselektrode, sowie ein Spannungsmessgerät. Beide Elektroden sind über das Spannungsmessgerät miteinander verbunden. Während das Potential der Bezugselektrode konstant bleibt, verändert sich das der ionenselektiven Elektrode in Abhängigkeit von der Aktivität des entsprechenden Ions in der Lösung. Die daraus resultierende Spannungsänderung zwischen den beiden Elektroden kann über die Nernst'sche Gleichung zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad \text{bzw.} \quad E = E^0 + \frac{R \cdot T \cdot \ln(10)}{z \cdot F} \cdot \log_{10} \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1)$$

$$\text{für } 20^\circ\text{C gilt } E = E^0 + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (2)$$

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T \cdot \ln(10)}{z \cdot F} \cdot \lg(a_{\text{Kation}}) \quad \text{bzw.} \quad E = E^0 - \frac{R \cdot T \cdot \ln(10)}{z \cdot F} \cdot \lg(a_{\text{Anion}}) \quad (3)$$

Gleichung (3) beschreibt dabei das Potential an der Messelektrode und nicht am Messgerät (Ablesewert). Dieser kommt durch die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden zustande. Da bei der Potentiometrie stromlos gemessen wird, kompensiert das Messgerät die erzeugte Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden. Die dafür notwendige Spannung wird registriert.

Vom Messaufbau her unterscheidet man Einstab-Messketten, bei denen Mess- und Bezugs- oder Referenzelektrode zu einer Baueinheit zusammengefasst sind, und Zweistab-Messketten, bei denen beide Elektroden eigenständige Bauelemente sind. Die bekannteste ionenselektive Elektrode nach dem Einstab-Prinzip ist die pH-Elektrode, die wichtigste ionenselektive Elektrode nach dem Zweistab-Prinzip ist die Fluorid-Elektrode.

Selektivität ionenselektiver Elektroden

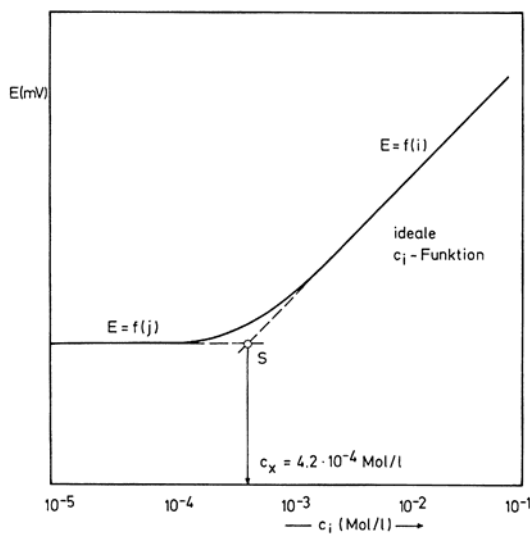
Eine ionenselektive Elektrode besteht aus einem Material, welches im wesentlichen nur den Übergang der zu bestimmenden Ionensorte zwischen Lösung und Elektrodenmaterial erlaubt und dabei keine Elektronenleitfähigkeit aufweist.

Die Nikolskij-Gleichung (4) stellt eine Erweiterung der Nernst'schen Gleichung für potentiometrische Messelektroden in Anwesenheit von Störionen dar:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T \cdot \ln(10)}{z \cdot F} \cdot \lg(a_i + K_{ij} \cdot a_j^{z_i/z_j}) \quad (4)$$

Dabei sind a_i und a_j die Aktivitäten der beiden Ionenarten i (Analytion) und j (Störion) und K_{ij} der Selektivitätskoeffizient, der angibt, in welchem Maß die Elektrode auf ein Störion anspricht. Je kleiner der Selektivitätskoeffizient für ein Störion ist, um so kleiner ist auch die Störempfindlichkeit bei der Messung. Eine ideale ionenselektive Elektrode für die Ionenart i würde deshalb ein $K_{ij} = 0$ aufweisen, praktische Werte liegen jedoch zwischen 10^{-1} und 10^{-5} .

Zur Bestimmung der Selektivitätskonstante können verschiedene Verfahren angewandt werden. Eines davon basiert auf der Messung von Lösungen, in denen sich Störion und Analytion gleichzeitig befinden. Ausgegangen wird dabei von einer Lösung, die das Störion j in konstanter Konzentration enthält. Dieser Lösung werden steigende Konzentrationen des zu messenden Ions i zugesetzt. Dabei geht die anfangs gültige Funktion $E = f(j) = \text{const.}$ in die Funktion $E = f(i)$ über. Durch Anlegen von Tangenten an die beiden Kurvenabschnitte und Fällung des Lots im Schnittpunkt beider Geraden auf die Konzentrationsachse erhält man den Wert c_x , der folgendermaßen zu K_{ij} umgerechnet werden kann:



$$K_{ij} = \frac{c_x}{c_j} \quad (5)$$

Abb. 1 Graphische Bestimmung des Selektivitätskoeffizienten durch Konzentrationsvariation des Messions

Ein weiteres Problem bei ionenselektiven Messungen liegt in der Abhängigkeit der Aktivitäten von der Gesamtionenstärke. Hiergegen werden TISAB-Lösungen (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) eingesetzt, die die Ionenstärke und somit den Aktivitätskoeffizienten konstant halten und zudem einen pH-Puffer enthalten.

Festkörpermembranelektroden

Eine spezielle Konstruktionsform ionenselektiver Elektroden stellen die Festkörpermembranelektroden dar, bei denen als ionenselektives Material ein ionenleitender Einkristall oder ein ionenleitendes polykristallines Material Verwendung finden. Unter

diesen stellt die Fluorid-Elektrode die wahrscheinlich wichtigste ionenselektive Elektrode neben der pH-Elektrode in der Routineanalytik dar. Die Festkörpermembran besteht aus einem LaF_3 -Einkristall, der zur Erhöhung der Fluoridionenleitfähigkeit mit Europium(II)-Ionen dotiert ist, so dass über Gitterfehlstellen Fluoridionen wandern können.

Breite Anwendung finden auch Elektroden auf der Basis von Ag_2S aufgrund der guten Silberionenleitfähigkeit. Mit Ag_2S -Membran-Elektroden lassen sich für Silberionen Nachweisgrenzen bis zu 10^{-20} mol/l erreichen, wobei jedoch bei Silberionenkonzentrationen $< 10^{-7}$ mol/l die Stabilisierung der zu analysierenden Silberionenaktivitäten durch Silberionenpuffer erforderlich ist. Durch das Einbeziehen verschiedener Silberionenpuffer lassen sich auf Basis von Ag_2S einige weitere Ionen bestimmen, indem man die jeweiligen Löslichkeitsprodukte miteinander verknüpft. Ag_2S ist selbst entsprechend seines Löslichkeitsprodukts ein Silberionenpuffer, dessen Silberionenaktivität durch die Aktivität der Sulfidionen bestimmt wird. D. h., es können mit Ag_2S als Membran auch Sulfidionenaktivitäten bestimmt werden. Durch Beimischung von schwerlöslichem Silberhalogenid zur Membran, welches ein etwas größeres Löslichkeitsprodukt als Silbersulfid aufweist und damit als Silberionenpuffer wirkt, kann die jeweilige Halogenidionenaktivität ermittelt werden. Schwerlösliche Metallsulfide wie CuS , PbS oder CdS fungieren jeweils als Sulfidionenpuffer, so dass über die jeweiligen Löslichkeitsprodukte dieser sowie des Ag_2S Zusammenhänge zwischen der messbaren Silberionenaktivität und der jeweiligen Metallionenaktivität resultieren. Auch Cyanidionenaktivitäten lassen sich mit Ag_2S oder $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$ als Membranmaterial bestimmen.

Störungen können bei Festkörpermembranelektroden durch Ionen hervorgerufen werden, die mit den Ionen der jeweiligen Elektrodenmaterialien Verbindungen eingehen, insbesondere wenn diese größere Stabilität aufweisen als die in der Anordnung vorkommenden Verbindungen. Zum Beispiel können Blei(II)-Ionen die Kupfer(II)-Ionen-Messung stören, da die Blei(II)-Ionen mit den Sulfidionen im CuS -Kristall reagieren können, so dass sich nach einiger Zeit ein Mischpotential einstellt, das anteilig von den Kupfer(II)- und den Blei(II)-Ionen verursacht wird.

Durchführung der Messungen

Es wird eine Fluoridelektrode mit einer Ag/AgCl -Bezugselektrode verwendet. Alle Lösungen besitzen durch einen zugesetzten Acetatpuffer den gleichen pH-Wert, die Ionenstärke wird durch Zugabe einer Natriumnitratlösung konstant gehalten.

Die Lösungen werden in 250 ml Kunststoffflaschen angesetzt, wobei jeweils auf 200 g aufgefüllt wird. Die Dichte der Lösungen wird näherungsweise als 1 g/cm^3

angenommen. Allen Lösungen werden vor dem Auffüllen 10 g Acetatpufferlösung (0,2 mol/l) und 4 g Natriumnitratlösung (5 mol/l) zugesetzt.

Zur Kalibrierung werden aus einer 0,5 mol/l Natriumfluoridstammlösung Verdünnungen der Konzentrationen 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l hergestellt. Von einer Zahnpastaprobe werden 0,5 g eingewogen und in gleicher Weise wie die Kalibrierlösungen aufgefüllt.

Zur Bestimmung des Selektivitätskoeffizienten mit Oxalat als Störion werden Kalibrierlösungen mit 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} und 10^{-4} mol/l Fluorid angesetzt, denen außerdem 20 g Natriumoxalatlösung (0,1 mol/l) zugesetzt werden.

Alle Einwaagen werden notiert, um daraus in der Auswertung die genauen Konzentrationen zu berechnen.

Bei der Messung der Lösungen wird nach einer Wartezeit von einigen Minuten, wenn die Spannungsanzeige konstant ist, die Potentialdifferenz abgelesen und notiert.

Auswertung / Protokollbestandteile

Die Theorie zur Fluoridelektrode enthält im wesentlichen folgende Punkte:

- Erläuterung der Begriffe Potentiometrie, Messelektrode, Bezugselektrode, Elektroden
 1. Art, Elektroden 2. Art
- Beispiele für gebräuchliche Bezugselektroden, Aufbau der Ag/AgCl-Bezugselektrode
- Nernst'sche Gleichung (in der Form mit natürlichem Logarithmus und derjenigen mit dekadischem Logarithmus)
- Herleitung der Abhängigkeit des Potentials der Ag/AgCl-Elektrode von der Cl⁻-Aktivität mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes von AgCl
- Übertragung der Gleichung auf die Abhängigkeit des Potentials der Fluoridelektrode von der F⁻-Aktivität analog dazu
- Zusammenhang zwischen der Aktivität und der Stoffmengenkonzentration
- Herleitung der konzentrationsabhängigen Form der Nernst'schen Gleichung inkl. Zusammenfassung des Standardpotentials, des Aktivitätskoeffizienten sowie des Potentials der Bezugselektrode und sonstiger konstanter Potentiale zur Konstante a und der Zusammenfassung von R , T , z , F und $\ln(10)$ zur Konstante b
- Erklärung, warum der Aktivitätskoeffizient im vorliegenden Versuch als konstant betrachtet werden kann
- Erweiterung der konzentrationsabhängigen Nernst'schen Gleichung um den Term der Nachweisgrenze c_{NG}
- Beschreibung des sich ergebenden Kurvenverlaufs bei hohen bzw. bei sehr niedrigen Fluoridkonzentrationen
- Methoden zur Bestimmung der Nachweisgrenze bei ionenselektiven Elektroden

- Erweiterung der konzentrationsabhängigen Nernstschen Gleichung um den Störterm $K_{i,j} \cdot c_j^{z_i/z_j}$ zur Nikolskij-Gleichung
- Beschreibung des sich ergebenden Kurvenverlaufs bei hohen bzw. bei sehr niedrigen Fluoridkonzentrationen
- Erklärung der Bedeutung eines kleinen oder großen Selektivitätskoeffizienten
- Methoden zur Bestimmung des Selektivitätskoeffizienten
- Aufbau und Funktionsweise der Fluoridelektrode
- Eigenschaften der Kristallmembran
- Störungen der Fluoridbestimmung mit der ionenselektiven Elektrode
- Gründe für die Verwendung einer TISAB-Lösung (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) und Beispielkomponenten einer solchen Lösung
- In der Theorie zur Auswertung werden die Berechnung des Vertrauensbereichs des als $-\lg(c)$ erhaltenen Ergebnisses nach DIN 38402 Teil 51, sowie die Berechnung der Verfahrensstandardabweichung und des Verfahrensvariationskoeffizienten der Kalibrierung erläutert
- Die Berechnung des Vertrauensbereichs der Konzentration aus dem Vertrauensbereich von $-\lg(c)$ wird hergeleitet
- Es wird hergeleitet, wie stark sich ein absoluter Messfehler in mV (am Beispiel 1 mV) als relativer Fehler der Konzentration in mol/l auswirkt

Die Messwerte der Kalibrierungen werden jeweils in einem Diagramm als Funktion von $-\lg(c_{F^-})$ aufgetragen.

Zur Auswertung werden die Messwerte der Standards gegen die Standardkonzentrationen aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Aus den erhaltenen Parametern der Geradengleichung wird der Gehalt in der Probe berechnet, außerdem werden der Vertrauensbereich des Gehalts sowie die Verfahrensstandardabweichung und der Verfahrensvariationskoeffizient der Kalibrierung nach DIN 38402 Teil 51 ermittelt. Der Probengehalt wird anhand des Grenzwertes der Kosmetikverordnung diskutiert.

Aus der Kalibrierung wird außerdem die Nachweisgrenze in der für ionenselektive Messungen gültigen Form ermittelt. Die Kalibrierung unter Oxalatzusatz wird herangezogen, um den Selektivitätskoeffizienten zu berechnen. Es ist zu diskutieren, ob eine Störung durch Oxalat vorliegt bzw. ob diese eindeutig vom Untergrund, welcher die Nachweisgrenze verursacht, unterschieden werden kann.

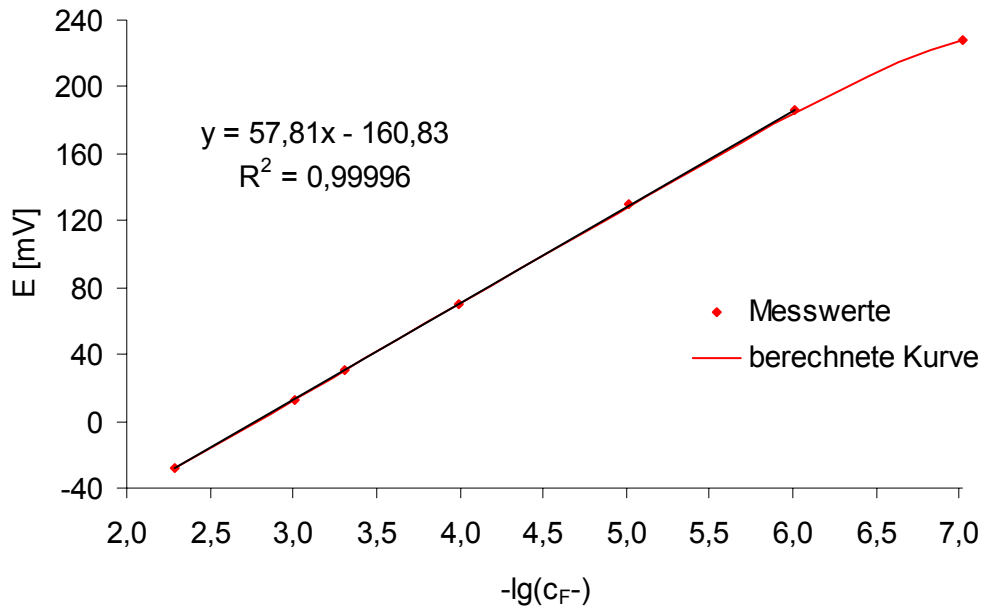


Abb. 2 Beispiel für eine Kalibriergerade bei der potentiometrischen Fluoridbestimmung

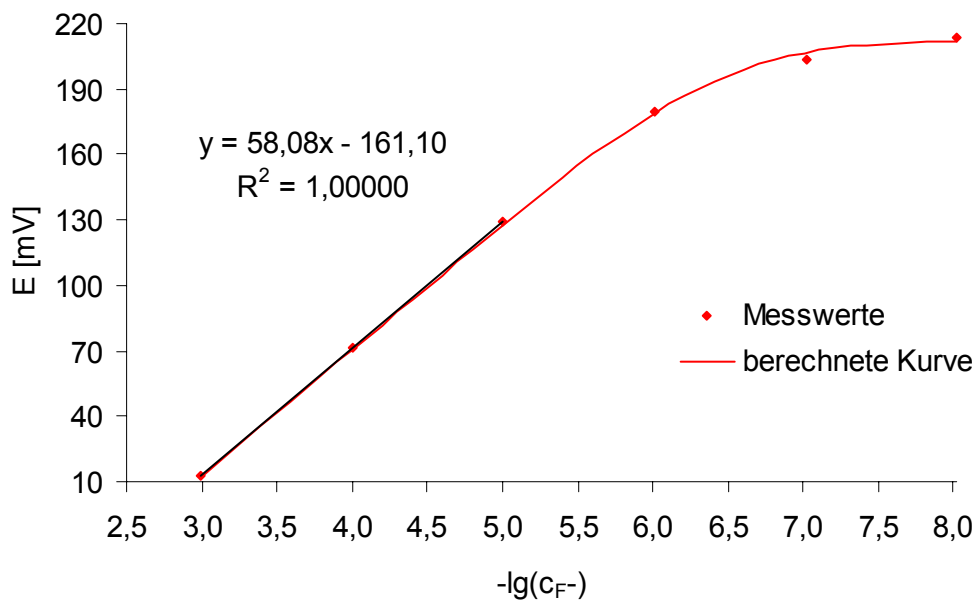


Abb. 3 Kalibration nach Oxalatzusatz

Literatur

- [1] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **2001**
- [2] M. Otto, *Analytische Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**
- [3] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer, Berlin, **1996**
- [4] F. Oehme, *Ionenselektive Elektroden*, 2. Aufl., Hüthig Verlag, Heidelberg, **1991**

Versuch 7 - Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Vorbereitung auf folgende Themen: Fluoreszenzprozess; Röntgenspektren und ihre Nomenklatur; Aufbau von Röntgenfluoreszenzgeräten; Funktionsweise von Röntgenröhren und Halbleiterdetektoren; Moseleysches Gesetz; Gesetz von Duane-Hunt; Einsatzgebiete der Technik; Matrixeffekte; welche Elemente sind messbar, warum andere nicht;)

Theoretische Grundlagen

Die RFA ist eine atomspektroskopische Analysetechnik für die qualitative und quantitative Bestimmung der Elemente von Natrium bis Uran. Obwohl typischerweise in der Festkörperanalytik angesiedelt, kann man mit ihr ebenfalls Stäube, Aerosolpartikel und sogar Flüssigkeiten untersuchen. Die besonderen Vorteile der Methode liegen in der unkomplizierten Probenvorbereitung, der geringen Messzeit und der zerstörungsfreien Messung.

Messprinzip

Die RFA basiert auf der Anregung der Probe durch den Beschuss mit Röntgenphotonen. In der Folge emittieren die Probenatome ihrerseits die sog. charakteristische Röntgenstrahlung, deren Energien für die jeweils enthaltenen Elemente spezifisch sind. Die Anzahl der emittierten Röntgenphotonen ist der jeweiligen Elementkonzentration proportional. Durch Detektion der verschiedenen Energien und Intensitäten der charakteristischen Strahlung lässt sich die elementare Zusammensetzung sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmen.

Der Fluoreszenzprozess

Röntgenfluoreszenz basiert auf der Anregung von Atomen durch die Einstrahlung von Röntgenphotonen, die genügend Energie besitzen, um Elektronen der innersten Schalen herauszulösen. Dieser photoelektrische Absorptionsprozess hinterlässt ein hochangeregtes und daher extrem instabiles Ion. Die Rückkehr in einen stabilen Zustand kann über den Übergang eines Elektrons einer höheren Schale in die

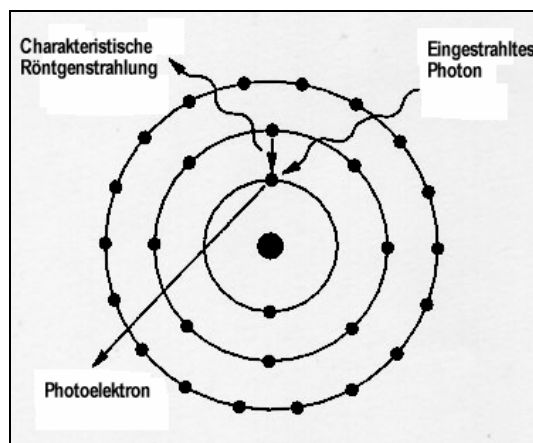


Abbildung 1. Der Fluoreszenzprozess.

entstandene Lücke erfolgen. Die Energiedifferenz dieser beiden elektronischen Zustände wird dabei als Röntgenphoton emittiert, dessen Energie charakteristisch für die Konfiguration der inneren Schalen des Atoms und demzufolge für das jeweilige Element ist. Dies ist die Basis für die qualitative Analyse mit RFA.

Von analytischer Bedeutung sind drei Serien von Röntgenlinien, die auf die Ionisierung der K-, L- bzw. M-Schale zurückgehen, und daher auch als K-, L- und M-Linien bezeichnet werden.

Da der Fluoreszenzprozess ausschließlich in den innersten Elektronenschalen abläuft, spielt der Bindungszustand des Atoms für die Position der charakteristischen Röntgenlinien keine Rolle. Deren Frequenzen ν_{char} lassen sich über das *Moseley-Gesetz* mit der Ordnungszahl Z des Elementes verknüpfen [4]:

$$\nu_{\text{char}} = \text{const} \cdot (Z - \sigma)^2$$

Dabei ist σ die sog. Abschirmungskonstante.

Als Konkurrenzprozess tritt der *Auger-Effekt* auf. Dabei überträgt das angeregte Atom seine überschüssige Energie auf eines seiner weniger stark gebundenen Elektronen, welches als sog. Auger-Elektron das Atom verlässt. Dies hat zur Folge, dass die Anzahl an emittierten Röntgenphotonen geringer als erwartet ist. Das Verhältnis von emittierten Röntgenphotonen zu erzeugten Elektronenlücken ist die Fluoreszenzausbeute ω . Der Auger-Effekt tritt vor allem bei den leichteren Elementen auf und bedingt bei diesen Elementen eine geringe Fluoreszenzausbeute. Daher sind die Nachweisgrenzen der RFA bei kleineren Ordnungszahlen größer als bei höheren.

Instrumenteller Aufbau der RFA

Die RFA lässt sich nach der Art der Detektion der Probenstrahlung in Wellenlängendispersive-RFA (WD-RFA) und Energiedispersive-RFA (ED-RFA) unterteilen. Bei der WD-RFA wird die Fluoreszenzstrahlung durch Bragg-Reflexion an einem Analysatorkristall in die einzelnen Wellenlängen zerlegt (Wellenlängen-Dispersion), die dann dem Detektor einzeln zugeführt werden. Die ED-RFA hingegen registriert alle Strahlungsenergien gleichzeitig, im Detektor erfolgt die Separation der Linien nach den unterschiedlichen Energien (Energie-Dispersion). Das in diesem Versuch verwendete System ist eine energiedispersive RFA, daher wird auch nur auf dieses System näher eingegangen.

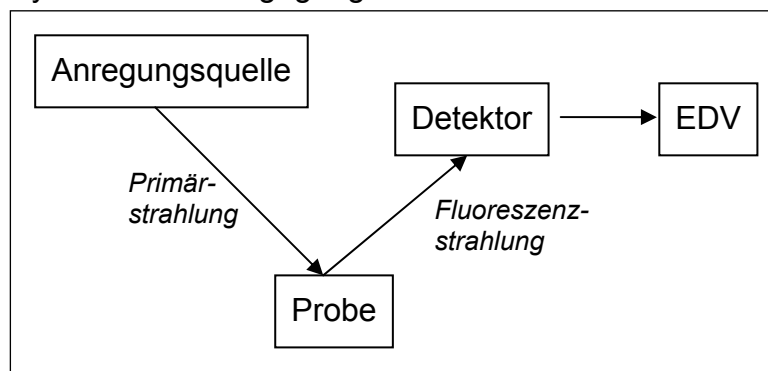


Abbildung 2. Schema der ED-XRF.

Die vier wesentlichen Bestandteile von energiedispersiven Röntgenspektrometern sind im folgenden Schema dargestellt:

Die primäre Anregungsquelle

Als Primärquellen dienen in der überwiegenden Anzahl der Fälle Röntgenröhren. Weitere Quellen sind radioaktive Isotope, die in erster Linie in kleinen, tragbaren RFA-Geräten untergebracht sind, und die in Teilchenbeschleunigern erzeugte hochenergetische Synchrotron-Strahlung.

Eine Röntgenröhre besteht im Wesentlichen aus einer evakuierten Röhre, in die ein Wolframheizdraht als Kathode und ein hochreines Metalltarget (z.B. Mo, Rh, W) als Anode eingebaut sind. Der Kathodendraht wird durch Anlegen einer Spannung erhitzt und es kommt zu thermionischer Emission von Elektronen, die durch eine zwischen den Elektroden angelegte Spannung in Richtung der Anode beschleunigt werden. Beim Aufprall wird das Metalltarget zur Emission des Röhrenspektrums angeregt. Dabei lässt sich über den Heizstrom die Intensität, über die Beschleunigungsspannung die Energie der Primärstrahlung regulieren.

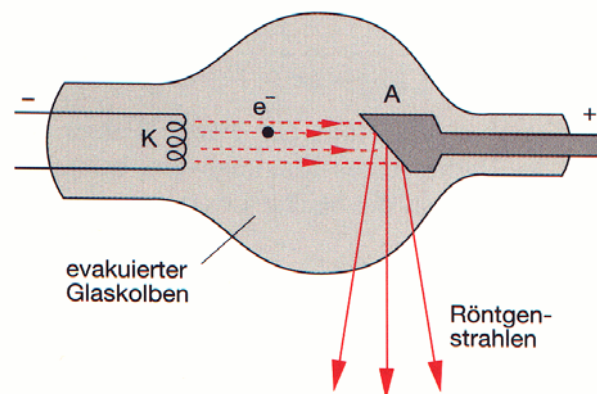


Abbildung 3. Prinzip einer Röntgenröhre.

Quelle: www.physik.vwth-aachen.de \ ... \XRaytube.gif

Das Spektrum einer Röntgenröhre besteht aus der Überlagerung der charakteristischen Strahlung des Metalltargets und einem kontinuierlichen Strahlungsspektrum, das auch als Bremsstrahlungs-Spektrum bezeichnet wird. Letzteres wird erzeugt, wenn hochenergetische Partikel wie Elektronen oder Protonen durch das elektrische Feld eines Kerns abgebremst werden. Dabei wird ein Röntgenphoton abgestrahlt, dessen Energie der Differenz der kinetischen Energien des Teilchens vor und nach dem Stoß entspricht. Durch die große Anzahl an abgebremsten Teilchen wird jeder mögliche Abbremsvorgang verwirklicht, was zu einer kontinuierlichen Verteilung der emittierten Energien führt. Die maximale Photonenenergie entspricht dem schlagartigen Abbremsen des Teilchens auf die kinetische Energie Null während eines einzigen Stoßvorgangs. Die entsprechende minimale Wellenlänge λ_{\min} der Strahlungsenergie ergibt sich nach dem Gesetz von *Duane-Hunt* aus der Beschleunigungsspannung U_0 , der das Teilchen unterworfen war:

$$\lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot U_0}$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit c und der Elementarladung e . Eine maximale Wellenlänge existiert nicht, da das Elektron jeden noch so kleinen Energieverlust erleiden kann.

Die charakteristische Strahlung der Anode ist auf einen dem Fluoreszenzprozess analogen Vorgang zurückzuführen. Die Träger der photoelektrischen Energie sind in diesem Fall die eingestrahelten Elektronen.

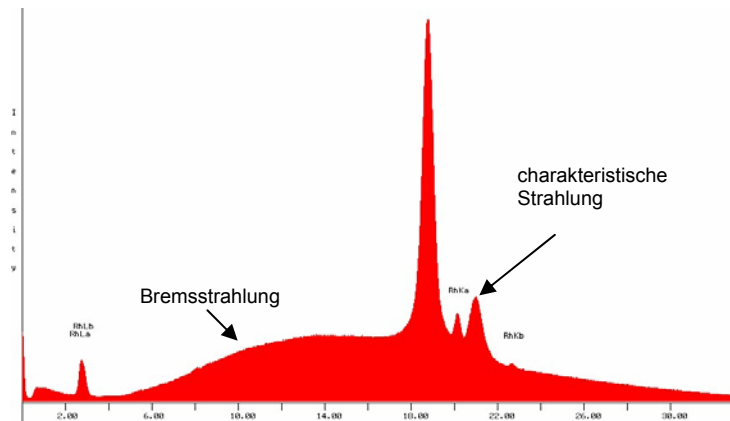


Abbildung 4. Röhrenspektrum der AK-RFA

Der Detektor

Während die qualitative Analyse auf der Energie der Fluoreszenzstrahlung basiert, wird die Quantifizierung durch die Messung ihrer Intensitäten durchgeführt. In ED-Spektrometern erfolgt die Selektion der verschiedenen Energien (Dispersion) und das Auszählen der Röntgenquanten in einem Schritt. Das verwendete Detektorsystem besteht aus einem Halbleiter, in dem die charakteristische Röntgenstrahlung durch einen ihrer Energie entsprechenden Energieverlust nachgewiesen wird.

Das am weitesten verbreitete Detektormaterial ist Silicium. Da die Produktion von rein eigenleitendem Silicium technisch noch nicht möglich ist, werden in den Si-Kristall Li-Atome eindiffundiert, die unerwünschte elektronische Effekte von Fremd-Atomen kompensieren, man spricht auch von einem Si(Li)-Detektor. Eingestrahelte Röntgenphotonen werden vom Detektormaterial absorbiert und erzeugen dort ein hochenergetisches Photoelektron. Dieses verliert seine kinetische Energie, indem es mehrere Tausend Elektronen aus dem Si-Valenzband in das Si-Leitungsband anhebt. Daraus resultiert eine der Energie des ursprünglichen Röntgenphotons proportionale Erhöhung der Leitfähigkeit, die bei Anlegen einer Spannung an den Kristall einen entsprechenden Stromimpuls verursacht. Dieser Strom dient als eigentliches Detektorsignal. Die Leistungsfähigkeit des Detektors wird vor allem durch thermische Anregung der Elektronen begrenzt, das sich als elektronisches Rauschen äußert. Aus diesem Grund wird der Detektor im Betrieb durch flüssigen Stickstoff gekühlt.

Versuchsbeschreibung / Protokollbestandteile

Schwerpunkt des Versuches ist es, das Gerät, seine Einsatzgebiete und Grenzen der Technik kennen zu lernen. An einfachen Proben werden dabei Einflüsse von Geräteparametern, Detektorauflösung, Position des Elements im Periodensystem (Z) und Matrixzusammensetzung der Proben auf die erhaltenen Röntgenspektren untersucht.

Folgende Proben werden analysiert:

- a) Ti-Al-Legierung mit jeweils 50 at% beider Elemente (*Probe 98 019*)
- b) Multielement-Probe mit einer Vielzahl von Elementen in niedrigen Konzentrationen (*Probe 2000-65*)
- c) Al-Cr-Ni-Legierung (*Probe 98 069*)
- d) Ag-Pd-Au-Legierung (*Probe 98 024*)
- e) Messung einer eigenen Probe (z.B. eigenen Schmuck oder Münzen mitbringen)

Das Protokoll soll neben einer knappen Darstellung der Theorie der Methode eine ausführliche Diskussion der Messergebnisse (stets mit Bezug zur Theorie) enthalten sein.

Insbesondere sollte diese Diskussion enthalten:

- Qualitative Analyse: Stärken und Schwierigkeiten, Bedeutung der Energieauflösung (z.B. Proben 98 019 und 2000-65)
- Wo liegen die ungefähren Nachweisgrenzen des Verfahrens (anhand Probe 2000-65)
- Welche Arten an "Störpeaks" gibt es und wo liegen diese (z.B. anhand Probe 98 019)
- Was sind Matrixeffekte, welchen Einfluss haben diese auf die Quantifizierung (Probe 98 069)
- Einfluß der Peaküberlappung und der Linienauswahl auf die Quantifizierung (Probe 98 024)
- Literaturvergleich der gemessenen Werte für die eigene Probe (bei Schmuck z.B. auf gängige Legierungen eingehen, welche für die Probe verwendet...)

Diese Punkte sind anhand der beigelegten Röntgenspektren zu belegen!

Vorbereitung für das Kolloquium

Grundlagen (Wechselwirkungen Röntgenstrahlung mit Materie: Streuung, Fluoreszenzprozess, Auger..., Nomenklatur der Linien)

Aufbau eines RFA-Gerätes (WD / ED, Anregungsquellen – insbesondere Röntgenröhre, Probenkammer, Besonderheiten der „Mikro“-RFA, Detektoren – vor allem Halbleiter)

Was ist (nicht) messbar (worauf basiert die qualitative / quantitative Analyse, welche Elemente und warum, welche Konzentrationsbereiche, welche Proben...)

Quantifizierung und ihre Probleme (Matrixeffekte und wie man damit umgeht,
Sekundäranregung, Matrixabsorption, Probenvorbereitung,
Fundamentalparametermodell)
Störpeaks in Spektren (Escape, Pile-up-peaks, Satellitenpeaks)
...sowie alles weitere aus der Vorlesung!!!

Bitte für den Versuch eine eigene Probe mitbringen, von der Ihr schon immer wissen wolltet, was drin ist (Ring, alte Münze, Edelstein...)

Literatur

Skoog, Leary, Instrumentelle Analytik, Springer-Verlag, 1996

Autorenkollektiv, Encyclopedia of Analytical Science, Vol. 9, Academic Press, 2000,
S. 5601-5623

Autorenkollektiv, Encyclopedia of Analytical Chemistry, Vol. 15, Wiley & Sons, 2000,
S. 13316-13327

G. Schwedt, Analytische Chemie, Wiley-VCH, 1995

Versuch 8 - Elektrophorese

Vorbereitung auf folgende Themen: elektrophoretische Trennprinzipien, Grundgleichungen der Elektrophorese, Elektrophorese in Kapillaren, Elektroosmose, Eigenschaften von Tensiden, Mizellbildung, Mizellare Elektrokinetische Kapilarchromatographie (MEKC)

Einführung

In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau einer Kapillarelektrophorese dargestellt. Hauptbestandteil des Gerätes ist die mit Puffer gefüllte Kapillare, die mit ihren Enden in zwei separate Puffergefäße taucht. Zur Injektion wird eines dieser Puffergefäße kurzzeitig gegen ein Probengefäß getauscht. In die Puffergefäße tauchen gleichzeitig die Elektroden der Hochspannungsquelle ein. Ein Detektor mit Datenverarbeitungssystem ergänzt die Anordnung, er kann kurz vor oder hinter dem Kapillarende geschaltet sein.

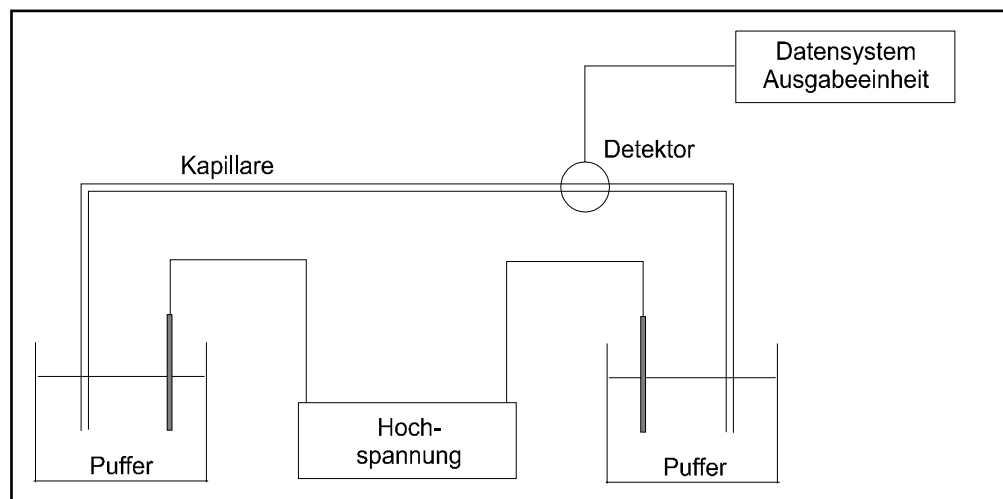


Abbildung 1. Schematischer Aufbau der Kapillarelektrophorese.

Die eingesetzten Trennkapillaren bestehen größtenteils aus mit Polyimid beschichtetem Quarz (Fused silica), das auf Grund seiner mechanischen Robustheit und besseren Handhabbarkeit den Vorzug gegenüber Teflon- oder Glaskapillaren erhält. Übliche Abmessungen sind Innendurchmesser zwischen 25 und 200 μm und Kapillarlängen von 20 bis 100 cm. Neben Kapillaren aus unbehandeltem Fused silica ist der Einsatz von Kapillaren mit unterschiedlichst beschichteten Oberflächen (sogenanntem „Coating“) möglich. Das Coating dient der Reduzierung des elektroosmotischen Flusses sowie der Vermeidung von Adsorptionserscheinungen an der Kapillarwand.

Typische Trennspannungen in der CE liegen zwischen 1 und 30 kV, die dabei in der Kapillare auftretenden Ströme können bis zu 350 μA erreichen. Die durch den Stromfluss entstehende Wärme erfordert eine Kühlung der Kapillare. Im Gegensatz zu anderen elektrophoretischen Trenntechniken ermöglicht die CE durch das

günstige Verhältnis von Oberfläche zu Volumen beim Einsatz von Kapillaren eine effektivere Kühlung und somit eine Trennung bei höheren Feldstärken.

Die Injektion der Proben erfolgt hydrodynamisch (Druckdifferenz), hydrostatisch (Druckdifferenz) oder elektrostatisch (Spannungsdifferenz).

Auf Grund der sehr geringen Kapillardurchmesser von 10 bis 100 µm und der daraus resultierenden geringen Detektionsvolumina im pL- bis nL-Bereich stellt die CE spezielle, sehr hohe Anforderungen an verwendbare Detektionssysteme. Es sind in der CE kürzere Ansprechzeiten und höhere Empfindlichkeiten erforderlich als bei chromatographischen Methoden. Hauptsächlich kommen optische Systeme (UV, Fluoreszenz) zum Einsatz, da diese kommerziell verfügbar und die Anpassung an das Kapillarsystem technisch gut gelöst sind. Zunehmend werden aber auch elektrochemische und massenspektrometrische Detektoren eingesetzt.

Analog zur Chromatographie kann auch in der CE die Trennleistung der Methode durch die Auflösung zweier Komponenten im Elektropherogramm beschrieben werden. Die Auflösung zweier Peaks ist definiert als der Abstand der Peakmaxima geteilt durch die mittlere Peakbreite :

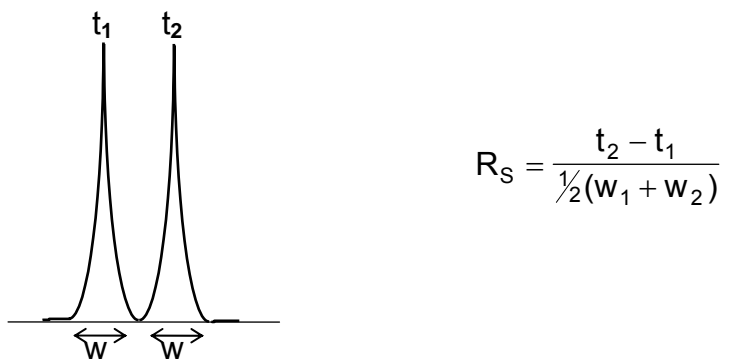


Abbildung 2. Berechnung der Auflösung.

Die Migrationszeit t_i einer Komponente wird bestimmt durch die Migrationsgeschwindigkeit, die von der elektrophoretischen Migration der Komponente und dem elektroosmotischen Fluss in der Kapillare abhängt. Die Peakbreite w_i einer Komponente wird bestimmt durch Dispersions- und Konvektionsvorgänge in der Kapillare.

Die Migrationsgeschwindigkeit eines Ions im elektrischen Feld ist definiert als das Produkt aus Mobilität des Ions und der angelegten Feldstärke:

$$v_i = \mu_i \cdot E \quad \mu_{ep} = \frac{q}{6\pi\eta r_i} \quad E = \frac{U}{L}$$

Tritt im Trennsystem kein elektroosmotischer Fluss auf, so wird die Geschwindigkeit des Ions allein durch dessen elektrophoretische Mobilität μ_{ep} bestimmt. Die elektrophoretische Mobilität ist eine stoffspezifische Größe, die im wesentlichen von der Ladung q und dem Radius r_i des hydratisierten Ions abhängt:

Haben zwei Ionen unterschiedliche elektroforetische Mobilitäten, lassen sie sich mittels CE trennen. Allerdings hat auch der eingesetzte Trennpuffer über den pH-Wert und seine Viskosität Einfluss auf die elektroforetische Mobilität eines Ions.

Bestimmend für die Migrationsgeschwindigkeit eines Ions ist außerdem die elektrische Feldstärke. Wenn in der CE homogene Puffer zum Einsatz kommen (Zonenelektrophorese), ist die Feldstärke über die gesamte Kapillarlänge L konstant.

Die in der CE eingesetzten Quarzkapillaren verfügen an ihrer inneren Oberfläche über ionisierbare Silanolgruppen ($pI > 2.0$). Wird die Kapillare mit einem Puffer gefüllt, dissoziieren die Silanolgruppen in Abhängigkeit vom pH-Wert des eingesetzten Puffers und laden somit die Kapillaroberfläche negativ auf.

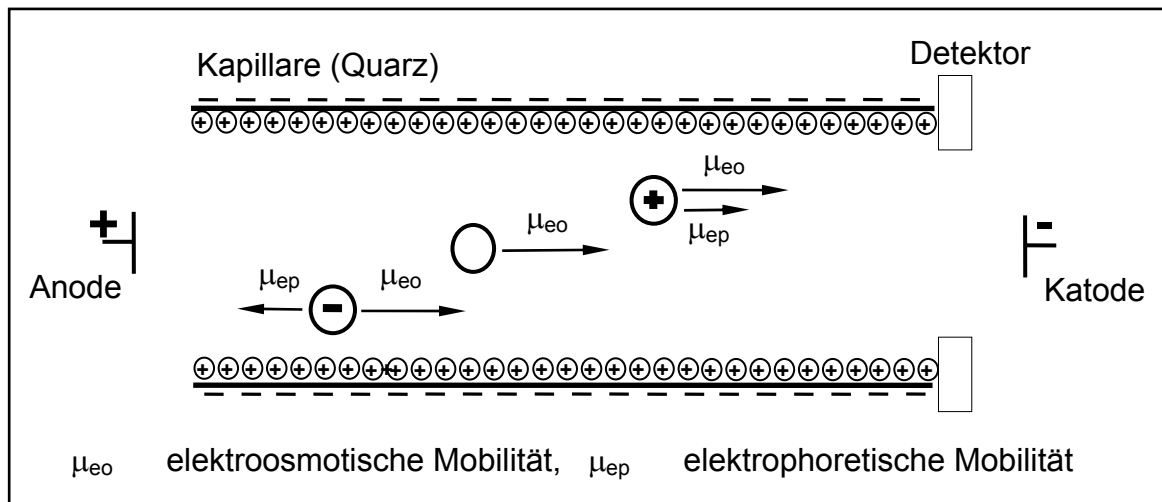


Abbildung 3. Elektroosmotischer Fluß.

Auf Grund elektrostatischer Wechselwirkungen lagern sich Kationen aus dem Puffer an der Kapillarwand an und bilden eine elektrochemische Doppelschicht aus. Diese elektrochemische Doppelschicht wird durch das Zeta-Potential ζ beschrieben. Wird nun über die Kapillare eine Spannung angelegt, migrieren Kationen aus dem diffusen Teil der Doppelschicht zur Katode. Dabei transportieren diese Kationen in ihrer Hydrathülle Wassermoleküle mit zur Katode. Es entsteht ein Nettofluss des Puffers in der Kapillare zur Katode, der als elektroosmotischer Fluss (EOF) bezeichnet wird. In Abbildung 3 wird dieser Vorgang schematisch dargestellt.

Beschrieben wird die Größe des EOF durch die elektroosmotische Mobilität:

$$\mu_{eo} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{4\pi\eta} \quad \mu_i = \mu_{ep} + \mu_{eo}$$

Aus der Gleichung geht hervor, dass der EOF wesentlich von der Art des eingesetzten Puffers, seiner Dielektrizitätskonstanten und Viskosität, abhängt. Das Zeta-Potential wird weiterhin durch den Dissoziationsgrad der Silanolgruppen und somit durch den pH-Wert des Puffers bestimmt. Es hängt außerdem von der Konzentration des Trennpuffers ab.

Für die zu trennenden Ionen setzt sich somit die tatsächliche Mobilität aus der Summe von elektrophoretischer und elektroosmotischer Mobilität zusammen: Überwiegt der Betrag der elektroosmotischen Mobilität gegenüber der elektrophoretischen, wandern selbst Anionen zur Katode. Außerdem können sich durch den EOF auch Neutralteilchen durch die Kapillare bewegen, allerdings erfolgt hier keine Auftrennung (siehe Abbildung 3). Somit können durch den EOF unter bestimmten Bedingungen Anionen, Kationen und Neutralteilchen in einer Analyse getrennt werden.

Ein weiterer Vorteil des EOF ist, dass auf Grund des elektrisch erzeugten Flusses ein stempelförmiges Fließprofil und kein parabolisches wie bei druckbetriebenen Systemen auftritt (siehe Abbildung 4). Dieses flache Fließprofil wirkt sich günstig auf die Peakbreite aus.

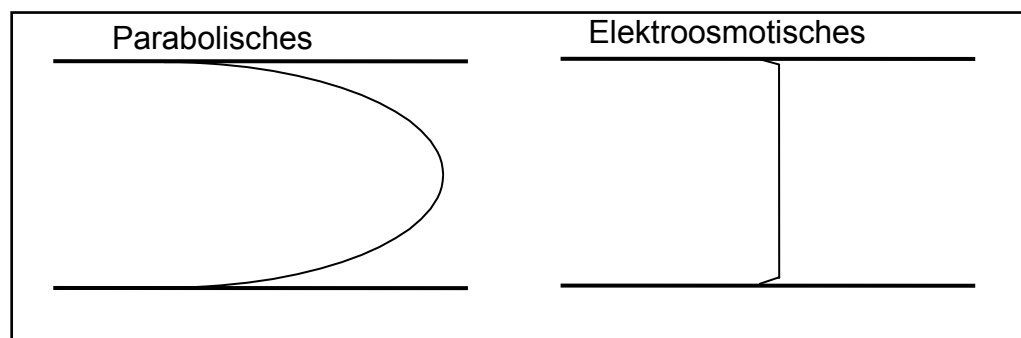


Abbildung 4. Kapillare Fließprofile in Chromatographie und Elektrophorese.

Die elektrophoretische Trennung beruht auf der Wanderung geladener Teilchen im elektrischen Feld. Durch das Anlegen einer Spannung über die Trennstrecke kommt es im Puffer zu einem Stromfluss. Dieser bewirkt auf Grund des elektrischen Widerstandes des Puffers eine Wärmeentwicklung in der Trennstrecke, die als Joulesche Wärme bezeichnet wird. Näherungsweise kann die Wärmeentwicklung durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\kappa U^2}{L^2} \cdot$$

Hohe Trennspannungen und kurze Trennstrecken führen somit zu einer großen Wärmeentwicklung. Außerdem ist eine möglichst geringe Leitfähigkeit κ des Puffers für eine geringe Wärmeentwicklung vorteilhaft. Je höher die Pufferkonzentration und somit die Ionenstärke des Puffers ist, um so größer werden die im Trennsystem auftretenden Ströme und damit auch die Wärmeentwicklung sein. Um reproduzierbare Trennungen zu erzielen, ist es deshalb unbedingt notwendig, über eine leistungsstarke Kühlung die Temperatur in der Kapillare und damit die Mobilitäten der Ionen konstant zu halten. Außerdem sollte eine zu starke Wärmeentwicklung in der Kapillare durch kleine Innendurchmesser und nicht zu hohe Pufferkonzentrationen vermieden werden.

Negativ auf die Trenneffizienz in der CE wirkt sich im wesentlichen die Dispersion $\sigma_{\text{ges}}^2 = \sum \sigma_i^2$ oder Peakverbreiterung aus. Die Dispersion kann verschiedene Ursachen haben.

- Peakverbreiterung durch molekulare Diffusion σ_D^2 (wichtigster Beitrag)

$$\sigma_D^2 = 2 D_i t_i \quad \text{mit } D \dots \text{ Diffusionskoeffizient}$$
- Dispersion durch das parabolische Temperaturprofil $\sigma_{\Delta T}^2$ (bedingt durch Joulesche Wärme)
- Dispersion durch das Injektionsvolumen σ_I^2
- Dispersion durch Wechselwirkungen mit der Kapillarwand σ_W^2
- Dispersion durch hydrodynamische Effekte $\sigma_{\Delta h}^2$ (Höhendifferenzen der Kapillarenden oder unterschiedliche Flüssigkeitsstände in den Pufferreservoirs)
- Dispersion durch Leitfähigkeitsunterschiede $\sigma_{\Delta k}^2$

Die Effizienz einer Trennmethode kann durch die bei einer Trennung erzielte Anzahl theoretischer Böden N beschrieben werden. In der CE ist N wie folgt definiert:

$$N = \frac{L^2}{\sigma_{\text{ges}}^2} \quad \cdot \quad N = \frac{\mu_i U}{2 D_i}$$

Unter der vereinfachten Annahme, dass nur die molekulare Diffusion einen signifikanten Einfluss auf die Peakverbreiterung ausübt, erhält man für die Anzahl der theoretischen Böden den oberen Ausdruck. Daraus geht hervor, dass für hohe Trennspannungen und Analytmoleküle mit kleinem Diffusionskoeffizienten (Makromoleküle) hohe Trenneffizienzen erreicht werden.

Um die Trennleistung der CE beurteilen zu können, ist nicht nur die Effizienz der Methode von Bedeutung, sondern auch die Selektivität für zwei unterschiedliche Probekomponenten. Beide Kriterien sind in der Definition der Auflösung enthalten:

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N} \frac{\Delta \mu_i}{\bar{\mu}} \quad \cdot$$

Die Selektivität in der CE wird bestimmt durch die Mobilitäten der Analyte. Ist die Differenz der Mobilitäten zweier Analyte groß, so wird bei der Trennung eine gute Auflösung erreicht. Eine Steigerung der Trenneffizienz und damit die Erhöhung von N hat nur eingeschränkten Einfluss auf die Auflösung, da N nur als Quadratwurzel in obige Gleichung eingeht. Das heißt, um die Auflösung zu verdoppeln, müsste die Effizienz vervierfacht werden. Um die Qualität einer Trennung zu verbessern, sollte deshalb die Selektivität, also die Mobilitätsdifferenz $\Delta \mu$ erhöht werden.

Selektivitätsveränderung

Um die Selektivität einer Trennung zu verändern, werden im Trennpuffer zusätzliche Substanzen gelöst. Man kann bei geschickter Auswahl der eingesetzten Chemikalien

zusätzliche Wechselwirkungen zwischen Pufferzusatz und Analyt nutzen, um eine bessere Auftrennung der Analyten zu erreichen. Die Wechselwirkungsarten, die dafür in der Praxis Anwendung gefunden haben, sind Ionenpaarbildung, Komplexbildung, Verteilung zwischen Lösungsmittel und Mizelle sowie die Ausbildung von Wirt-Gast-Komplexen.

Folgende Substanzklassen finden dabei als Pufferzusatz Anwendung:

- Tenside (anionisch, kationisch, neutral)
- Zwitterionen
- Lineare hydrophile Polymere
- Organische Lösungsmittel
- Chirale Selektoren
- Komplexbildner

Mizellare Elektrokinetische Kapillarchromatographie (MEKC)

Bei dieser speziellen Form der Trennung in der Kapillare werden geladene Tenside in Konzentrationen oberhalb ihrer Kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) im Puffer gelöst. Die Analyten können sich zwischen dem Inneren der Mizelle und dem Puffer verteilen. In Abhängigkeit von der Lage dieses Verteilungsgleichgewichtes wird die Wanderung der Analyten von der Wanderung der Mizelle beeinflusst.

Bei wässrigen Puffersystemen erfolgt häufig eine Verteilung nach der Hydrophobizität. Da das Innere der Mizelle selbst hydrophob, die zum Puffer gerichteten Strukturbestandteile der Mizelle aber hydrophil sind, erfolgt mit hydrophoben Molekülen oder Molekülbausteinen eine besonders intensive Wechselwirkung im Inneren der Mizelle und damit auch eine merkliche Beeinflussung von deren Wanderungsgeschwindigkeit. Dieser Effekt kann auch zur Trennung ungeladener Analyten genutzt werden.

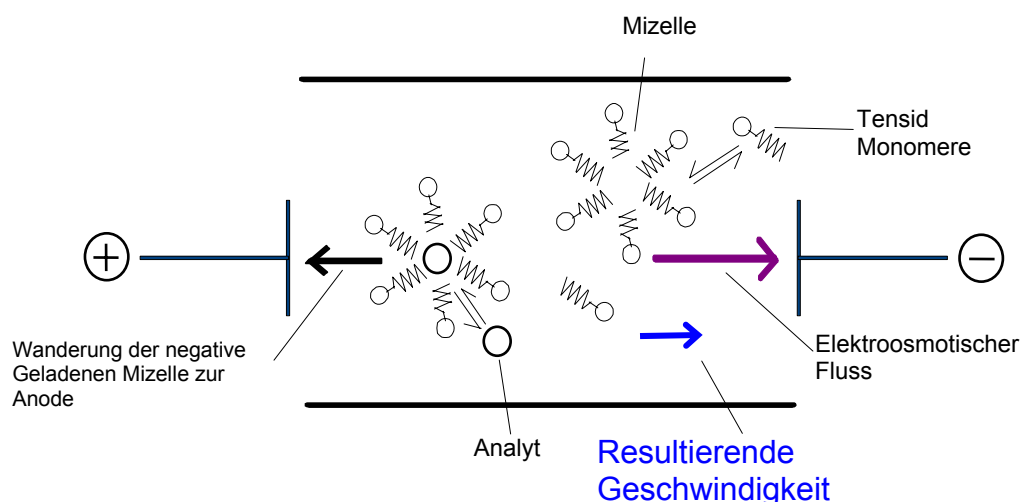


Abbildung 5. Trennprinzip der Mizellaren Elektrokinetischen Kapillarchromatographie.

Werden Tenside in Konzentrationen unterhalb ihrer CMC im Puffer gelöst, können ebenfalls Wechselwirkungen der Tensidmonomere mit den Probenkomponenten

stattfinden, wenn strukturelle und/oder elektronische Voraussetzungen dafür gegeben sind. Die dabei gebildeten Aggregate zwischen einem Probemolekül und einem Tensidmonomeren werden als Assoziationskomplex bezeichnet. Durch die Assoziatbildung kann wiederum die elektroforetische Wanderung des Analytmoleküls beeinflusst werden, da entweder ein höheres Molekulargewicht und/oder zusätzliche Ladung die Wanderung des Analyten im Assoziat verändern.

Versuchsbeschreibung / Protokollbestandteile

Ein Gemisch aus aromatischen Mono- und Dicarbonsäuren soll mittels CE getrennt werden. Dabei werden Einflüsse von Pufferzusammensetzung, Pufferkonzentration, pH, Trennungsspannung und von Pufferzusätzen auf die Trenneffizienz untersucht.

Durchführung:

Herstellung einer Serie unterschiedlicher Puffer (exakte Zusammensetzung als Datenblatt am Arbeitsplatz);

Trennung einer Probe bekannter Zusammensetzung in allen hergestellten Puffern, Identifizierung der einzelnen Komponenten durch Standardaddition in separaten Läufen;

Bestimmung der Migrationszeiten der Probenkomponenten in allen Läufen;

Auswertung einer Kalibrationsreihe (Messung von t_M und A); Identifizierung der Probenkomponenten und Quantifizierung in einer Multikomponentenprobe unbekannter Zusammensetzung;

Protokollbestandteile:

Knappe Darstellung der Theorie (mit Trennprinzipien Zonenelektrophorese und MEKC, Elektroosmose);

ausführliche Diskussion der Trennergebnisse und Korrelation derselben mit der Theorie, darunter Auswirkung von Pufferzusammensetzung und pH sowie der verschiedenen Pufferzusätze auf die Trenneffizienz und die Migrationsreihenfolge;

tabellarische Zusammenstellung der Migrationszeiten und Peakbreiten aller getrennten Komponenten in allen Puffern;

Berechnung der Auflösung für das Paar Benzoesäure – Salicylsäure in jedem Puffer;

Kalibrationsgeraden mit Regressionsgleichung für alle Probenkomponenten;

Berechnung der Konzentrationen aller in der unbekannt Probe identifizierten Substanzen aus den Kalibrationsdaten;

die Abbildungen der durchgeführten Trennungen und das Versuchsprotokoll des Analysengerätes sind dem Protokoll beizulegen.