

Folie 2

Übersicht:

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

Folie 3

Wo liegen die Einsatzgebiete?

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

Folie 4

Was kann alles bestimmt werden?

- Gifte und Schadstoffe **Umweltlabor**
z.B. Dioxin, Schwermetalle, Benzole...
- Pharmazeutische Produkte
Neuentwicklungen sowie Qualitätskontrolle
- Lebensmittelindustrie
Zusammensetzungen für die Verpackungsbeschriftung
- Materialbestimmung
z.B. Bauindustrie – Kontrolle **z.B. Betonzusammensetzung – Haltbarkeit des Bauwerks**

Folie 5

Welche Messverfahren gibt es?

Optische Verfahren

- AAS (Atomabsorptionsspektrometrie)
- Photometrie
- Infrarotspektroskopie (IR)
- Fluoreszenzanalyse

Trennverfahren

- Gaschromatographie
- HPLC (Hoch-Druck-Flüssig-Chromatographie)
- Massenspektroskopie

Folie 6

Probenarten und Nachweisgrenzen

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

Folie 7

Grundlage der Spektralanalyse:

- die Elektronen eines einzelnen Atoms sind nur auf bestimmten Energieniveaus stabil
- durch Energiezufuhr können sie auf ein höheres Energieniveau angehoben werden – dieser Zustand ist instabil
- beim zurückspringen wird die überschüssige Energie in Form von Licht oder Röntgenquanten frei
- die Wellenlängen der entstehenden Strahlen sind charakteristisch für den Atomkern – ein Linienspektrum entsteht
- die Strichstärke ist dabei der Intensität der einzelnen Spektrallinien proportional

mit optischen Mitteln (Gittern, Prismen) ist die spektrale Zerlegung des von angeregten Atomen eines Elementes emittierten Lichtes möglich

Linienspektrum Wasserstoff:

Serien: Spektrallinien aus Übergängen mit einem gemeinsamen atomaren Niveau

Lyman – wenn Elektronen aus verschiedenen angeregten Zuständen wieder aufs Grundniveau zurückspringen (Resonanzlinien)

Paschen/ Balmer – Übergang auf das zweite bzw. dritte Energieniveau

- die Zahl aller Elektronenübergänge (die Zahl der Linien) wird durch die Zahl und Anordnung der äußeren Elektronen bestimmt
- geringe Anzahl an Außenelektronen = linienarmes Spektrum

Folie 8

Entstehung von Spektrallinien:

- Trifft eine Strahlung mit hoher Energie auf Atome höherer Kernladungszahl, so können Elektronen aus **inneren** Schalen **K** herausgeschleudert werden
- Die entstandenen Lücken werden durch Elektronen aus weiter **außenliegenden** Schalen **M,L** aufgefüllt
- Infolge dieses Vorgangs treten Spektrallinien (entspricht der Differenz zwischen zwei Energiezuständen eines Elektrons) auf
- Bild 1: wird ein Elektron aus der K-Schale herausgeschlagen, entsteht das K-Spektrum **jeder Strich ergibt eine Linie beim Linienspektrum**

N: Hauptquantenzahl; l: Nebenquantenzahl; m: magnetische Quantenzahl

Elektron aus K-Schale weg – Elektronen aus M,L Schale rücken nach

Folie 9

Visueller Bereich des Lichtes

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

Folie 10

Licht – elektromagnetisches Spektrum

- Licht wird physikalisch als transversale elektromagnetische Wellenbewegung definiert – mit periodischen Änderungen elektrischer und magnetischer Felder
- elektromagnetische Wellen unterscheiden sich in ihrer Frequenz $\nu = c / \lambda$ bzw. Wellenlänge $\lambda = c / \nu$
- die Frequenz ν gibt die Zahl der Schwingungen eines elekt. bzw. magnet. Feldes pro Zeiteinheit an ($s^{-1} = \text{Hz}$)

- Kleine Wellenlängen entsprechen energiereichen Strahlungen und umgekehrt
- Die Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vakuum ist für alle Wellen gleich groß ($c=2,99 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
Lichtgeschwindigkeit
- Die Analysenmethoden beruhen auf Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Lichtquanten mit unterschiedlicher Energie
- Daraus folgten unterschiedliche Wirkungen auf die Moleküle (Elektronenanregung –VIS, UV, Molekülschwingung - IR oder Rotation - Mikrowellen)

Folie 11

- Die Absorbtion von UV- oder sichtbaren Licht (160 – 8000 KJ/mol) durch org. Moleküle führt zur Anregung von π -Elektronen C=C (Doppel bzw. Dreifachbindung) oder der n-Elektronen freien elektronen \ O-C (bei Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen). Die Energieaufnahme führt zu einer Anhebung aus dem Energieniveau E_1 zum höheren E_2
- IR-Strahlung (160 – 2400 KJ/mol) bewirkt Molekülschwingungen d.h. mechanische Schwingungen zwischen den Atomen = kann registriert werden

Folie 12

Transmission / Absorbtion

Bild: bei 300nm gehen 0% des einfallenden Lichtes durch – alles wird absorbiert (aufgenommen) – UV Bereich

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

Folie 13

Detektor – allg.

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

Folie 14

Detektor – Grundlagen

Fozelle:

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

Folie 15

3.3. Arten Detektoren

1. Zählrohr

Geiger-Müller-Zählrohr für Radioaktivität

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

Folie 16

2. Szintillationszähler

Der Messung liegt der Photoeffekt zugrunde:

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

Folie 17

3. Halbleiter-Detektor

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

Folie 18

4. RI-Detektor

- Funktionsprinzip: Brechungsindex- Änderung
- Befindet sich eine Substanz im Eluentenstrom, tritt eine Änderung des Brechungs (Refraktions) –index auf
- Das eingestrahelte Licht zerfällt in einen im Prisma reflektierten und einen weiteren Anteil, der in die Messzelle und von dort nach Reflexion zur Photodiode gelangt

Folie 19

5. Photodiodenarray-Detektor

- Funktionsprinzip: Lichtabsorptionsmessung
- Die Probe absorbiert in der Meßzelle das einfallende Licht
- Durch große Anzahl kleiner Photodioden kann gleichzeitig bei verschiedenen Wellenlängen gemessen werden – ein Spektrum entsteht

Folie 20

6. Amperometrische Detektor

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

Folie 21

7. Wärmeleitfähigkeits- Detektor

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

Folie 22

8. Flammenionisations- Detektor

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

Folie 23

9. Thermionischer Detektor

- Vorwiegend für phosphor- und stickstoffhaltige Verbindungen (selektiv für Pflanzenschutzmittel z.B. Lindan)
- Niedrigtemperaturplasma durch die Salzquellenheizung (glühender Platindraht, rubidiumhaltige Glasperle und Wasserstoffstrom 3ml/min)
- Durch das Potential von 300V an der Sammelelektrode gegenüber der Alkalisalzquelle findet in dem Plasma eine thermische Pyrolyse zu Radikalen statt
- $^{\circ}\text{C}\equiv\text{NI} + \text{Rb}^{\circ} \Rightarrow \text{IC}\equiv\text{NI} + \text{Rb}^{+}$ Rubidium 1.Hauptgruppe – Cyanid-Gruppe vom HCN nimmt Elektron von Rb – CN neg. geladen und Rb pos.
- das Rubidium-Kation wird an der neg. geladenen Perle entladen und die Cyanid-Ionen wandern zur Sammelelektrode

Folie 24

10. Elektroneneinfang Detektor

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

Folie 25

4. spezifische Geräte und Verfahren

1. Photometrie

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

Folie 26

2. Infrarot- Spektroskopie

Bilder rumgeben

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

Folie 27

3. Atomabsorptions- Spektroskopie (AAS)

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