



EUROPA-FACHBUCHREIHE
für Chemieberufe

Instrumentelle Analytik

Theorie und Praxis

4. Auflage

Heinz Hug

VERLAG EUROPA-LEHRMITTEL · Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG
Düsseldorfer Straße 23 · 42781 Haan-Gruiten
Europa-Nr.: 72116

Autor:

Dr. rer. nat. Heinz Hug

Diplom-Chemiker

Wiesbaden

Verlagslektorat:

Dr. Astrid Grote-Wolff

Bildbearbeitung:

Grafische Produktionen Jürgen Neumann, 97222 Rimpar

Zeichenbüro des Verlags Europa-Lehrmittel, 73760 Ostfildern

4. Auflage 2020

Druck 5 4 3 2 1

Alle Drucke derselben Auflage sind parallel einsetzbar, da sie bis auf die Behebung von Druckfehlern untereinander unverändert sind.

ISBN 978-3-8085-2960-7

Alle Rechte vorbehalten. Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwendung außerhalb der gesetzlich geregelten Fälle muss vom Verlag schriftlich genehmigt werden.

© 2020 by Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG, 42781 Haan-Gruiten
<http://www.europa-lehrmittel.de>

Satz: Grafische Produktionen Jürgen Neumann, 97222 Rimpar

Umschlaggestaltung: braunwerbeagentur, Radevormwald unter Verwendung eines Fotos der Bruker Optik GmbH, Ettlingen

Druck: optimal media GmbH, 17207 Röbel/Müritz

Vorwort

Die Entwicklung moderner, hoch wirksamer Pharmazeutika, leistungsfähiger Werkstoffe, spezifisch wirkender Pflanzenschutzmittel und zahlreicher anderer spezialisierter Chemieprodukte setzt nicht nur eine effiziente Forschung sowie Entwicklung aufwändiger Synthesetechniken und Trennmethoden voraus. Sie stellt auch hohe Ansprüche an die Methoden der instrumentellen Analytik, denn immer komplexere Molekülstrukturen müssen aufgeklärt und gesichert werden. Auch ist die Messung von Ultraspuren im Submikrogrammbereich innerhalb kürzester Zeit Voraussetzung für die kontinuierliche Qualitätssicherung hoch spezialisierter Produkte (z. B. Halbleiter für Computerchips) und unabdingbar für eine moderne, zeitgemäße Umweltpolitik.

Mit den stetig steigenden Anforderungen an chemische und pharmazeutische Produkte geht eine rasante Weiterentwicklung der instrumentellen Analytik einher. Bestehende Analysemethoden werden verfeinert, neue Methoden entwickelt, und durch moderne Gerätetechnik werden innerhalb kurzer Zeit genaue Informationen über die Zusammensetzung einer Probe erzielt. Wegen der anspruchsvollen Aufgabenstellung muss sich der Mitarbeiter eines chemisch-analytischen Labors auf seinem fundierten Grundwissen aufbauend permanent aktuelles Fachwissen aneignen, um den an ihn gestellten Anforderungen gerecht zu werden.

Das vorliegende Buch „**Instrumentelle Analytik – Theorie und Praxis**“ richtet sich an **Studierende an Fachschulen, Schwerpunkt Chemietechnik**, sowie an **Hochschulen**. Darüber hinaus ist es für den im Beruf stehenden **Praktiker** bestens geeignet, der sich einen Überblick über die Methoden der modernen instrumentellen Analytik verschaffen will oder auch sich eingehend in einen Teilbereich einarbeiten möchte.

Aufgrund seiner an der beruflichen Praxis ausgerichteten Struktur und der besonderen didaktischen Darstellungsweise eignet sich das Buch gut zum **Selbststudium**. Eine **reichhaltige vierfarbige Bebilderung**, **zahlreiche Merksätze**, **Tabellen** und **Musteraufgaben** tragen zum Verständnis und zum Lernerfolg der oftmals anspruchsvollen naturwissenschaftlich-technischen Zusammenhänge bei. **Zahlreiche Übungsaufgaben mit vollständigen Lösungen** im Anhang ermöglichen das Vertiefen und praktische Anwenden des erlernten Stoffes. Aufgrund des **umfangreichen Sachwortverzeichnis** stellt das Buch darüber hinaus einen wertvollen aktuellen Wissensspeicher dar. Fachbegriffe können zügig nachgeschlagen werden. Dadurch kann Fachwissen im Hinblick auf konkrete Aufgabenstellungen in der beruflichen Praxis zielgerichtet wieder aufgefrischt werden.

Schwerpunktthemen des Buches sind: UV/Vis-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Atomspektroskopie, Elektroanalytik sowie Chromatographie. Auch solche Themen werden behandelt, die oft wegen ihrer Komplexität gemieden werden: die präzise Unterscheidung von kontinuierlichen Spektren, Linien- und Bandenspektren, das *Jablonski*-Schema, die *Fourier*-Transformation, die Faltung und die Auswahlregeln in der Spektroskopie. Ziel des Autors ist es, ein fundiertes und umfassendes Verständnis für die **Theorie der instrumentellen Analytik** zu schaffen. Auch der **Praxis der instrumentellen Analytik** kommt in dem Buch eine große Bedeutung zu. Deshalb wird auf die Schritte der **Probenvorbereitung** genauso intensiv eingegangen wie auf die Prinzipien der **Qualitätssicherung** und ihre gesetzlichen Grundlagen (z. B. GLP). Aufbau und Funktion klassischer Apparate, aber auch von Neuentwicklungen wie das Orbitrap-Massenspektrometer, werden eingehend beschrieben. Zusätzlich vermittelt eine Auswahl moderner, marktgängiger Geräte im Anhang des Buches dem Leser einen guten Überblick über die **aktuelle Gerätetechnik**.

In der **4. Auflage** wurden Leserhinweise aufgegriffen und Text sowie Bilder nach gründlicher Durchsicht optimiert. Darüber hinaus wurde die Auswahl marktgängiger Geräte im Anhang aktualisiert.

Wir wünschen unseren Leserinnen und Lesern viel Erfolg und Freude beim Einstieg und der Vertiefung seines Fachwissens zur aktuellen instrumentellen Analytik. Hinweise und Ergänzungen, die zur Verbesserung und Weiterentwicklung des Buches beitragen, werden unter der Verlagsadresse oder per E-Mail (lektorat@europa-lehrmittel.de) dankbar entgegengenommen.

1	Emission sowie Absorption elektromagnetischer Strahlung	9
1.1	Entstehung elektromagnetischer Strahlung und Influenz	9
1.2	Frequenz, Wellenlänge, Lichtgeschwindigkeit und Wellenzahl	11
1.3	Quantenprinzip und <i>Plancksche</i> Strahlungsgleichung	15
1.4	Fotometrische Grundgrößen	19
1.5	Das <i>Bouguer-Lambert-Beersche</i> Gesetz	20
1.6	Spektrenarten	26
1.6.1	Linienpektren	27
1.6.2	Bandenspektren	29
1.6.3	Kontinuierliche Spektren	29
	Übungen zu Kapitel 1	30
2	UV/Vis-Spektroskopie	32
2.1	Elektronenübergänge in Molekülen	32
2.2	UV/Vis-Spektren	35
2.3	Chromophore, Auxochrome und Lösemiteleinflüsse	37
2.4	Fotometrie als quantifizierende UV/Vis-Spektrometrie	41
2.5	Funktion und Aufbau von Spektralapparaten	44
2.5.1	Das Auflösungsvermögen dispersiver Spektralapparate	50
2.6	Küvetten und Lösemittel	51
2.7	Detektoren in der UV/Vis-Spektrometrie	52
2.8	Vorgänge nach der Absorption	58
2.9	Fluoreszenz-Spektrometrie und Trübungsmessung	61
	Übungen zu Kapitel 2	64
3	Infrarot-Spektroskopie	68
3.1	Rotationsspektroskopie und Rotationsquantenzahl	69
3.2	Schwingungs-Rotations-Spektroskopie	74
3.2.1	Die Schwingungsquantenzahl	76
3.2.2	Feinstruktur von Schwingungs-Rotations-Spektren	79
3.2.3	Kombinationen und Wechselwirkungen von Molekülschwingungen	82
3.2.4	Bandenbreite und Faltung	84
3.3	Spektrometer im Mikrowellen- und IR-Bereich	87
3.3.1	Mikrowellenspektrometer	87
3.3.2	Dispersive IR-Spektrometer	88
3.3.3	Strahlungsquellen	91
3.3.4	Detektoren in der IR-Spektroskopie	92
3.3.5	Präparationsmethoden	93
3.3.6	Nichtdispersive IR-Spektrometrie (NDIR)	94
3.3.7	<i>Fourier</i> -Transform-Infrarotspektrometer (FT-IR-Spektrometer)	98
3.3.7.1	Die <i>Fourier</i> -Transformation	98
3.3.7.2	Das <i>Michelson</i> -Interferometer	100
3.3.7.3	Die Signalverarbeitung in einem FT-IR-Spektrometer	103
3.3.7.4	Die Vorteile der FT-IR-Spektrometer	106
3.4	Interpretation von IR-Spektren	106
3.4.1	Kurze Anleitung zur IR-Spektreninterpretation	108
3.5	Quantifizierende IR-Spektroskopie	113
3.6	IR-Emissionsspektroskopie	115
3.7	Ferninfrarotspektroskopie (FIR)	117
3.8	NIR-Spektroskopie	117
	Übungen zu Kapitel 3	122

4	Raman-Spektroskopie	128
4.1	Strahlungslose Relaxation, <i>Stokes</i> -Verschiebung, <i>Rayleigh</i> -Streuung und <i>Raman</i> -Effekt	128
4.2	<i>Raman</i> -Verschiebung und <i>Raman</i> -Spektrum	130
4.3	Auswahlregeln der <i>Raman</i> -Spektroskopie	133
4.4	Interpretation von <i>Raman</i> -Spektren	137
4.5	Steckbrief der <i>Raman</i> -Spektroskopie	141
4.6	<i>Raman</i> -Spektrometer	143
4.6.1	Dispersive <i>Raman</i> -Spektrometer	144
4.6.2	<i>Fourier</i> -Transform- <i>Raman</i> -Spektrometer	147
4.7	Anwendungsbeispiele der <i>Raman</i> Spektroskopie	148
4.7.1	Strukturaufklärung und Identifizierung	148
4.7.2	<i>Raman</i> -Mikroskopie	150
4.7.3	<i>Raman</i> -Diagnostik in der Medizin	151
4.7.4	Untersuchung von Molekülschwingungen	151
4.7.5	Anwendungen in der Industrie	152
4.7.6	UV-Resonanz- <i>Raman</i> -Spektroskopie	153
	Übungen zu Kapitel 4	155
5	Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)	156
5.1	Physikalische Grundlagen der Kernresonanz	156
5.1.1	Resonanzbedingungen	158
5.1.2	Besetzungshäufigkeit, Auflösung und Empfindlichkeit	160
5.2	Chemische Verschiebung	162
5.3	NMR-Spektrometer	166
5.3.1	CW-NMR-Spektrometer	166
5.3.2	FT-NMR-Spektrometer	169
5.3.3	Relaxation, FID-Kurve und <i>Fourier</i> -Transformation	170
5.3.4	Faltung des FT-NMR-Spektrums	174
5.3.5	Vorteile der FT-NMR-Spektroskopie	175
5.4	NMR-Spektren	175
5.4.1	Spin-Spin-Kopplung (Skalare Kopplung, <i>J</i> -Kopplung)	178
5.4.2	Lösemittel und Lösemittleffekte	182
5.4.3	Aromatenprotonen	184
5.4.4	Äquivalente Kerne und stereochemische Einflüsse	186
5.4.5	Skalare Kopplungsmöglichkeiten und NMR-Spektrenordnung	190
5.4.6	Maßnahmen bei Spektren höherer Ordnung	195
5.5	Der Kern- <i>Overhauser</i> -Effekt	197
5.6	¹³ C-NMR-Spektroskopie	199
5.7	Zweidimensionale FT-NMR-Spektroskopie	204
5.8	Anwendungsbeispiele der Kernresonanz	207
	Übungen zu Kapitel 5	210
6	Massenspektrometrie	214
6.1	Das <i>Aston</i> -Massenspektrometer	215
6.2	Klassifizierung der Massenspektrometer entsprechend der Analysatoren	216
6.2.1	Einfach fokussierende Sektorfeldgeräte	217
6.2.2	Doppelfokussierende Massenspektrometer	218
6.2.3	Quadrupol-Massenspektrometer	219
6.2.4	Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS)	221
6.2.5	Ioneneinfang-Analysator (Ion Trap)	223
6.2.6	<i>Fourier</i> -Transform-Massenspektrometer (FT-MS und FT-ICR-MS)	224

6.2.7	Der Orbitrap-Analysator	227
6.3	Ionisierung	229
6.3.1	Elektronenstoßionisation, Elektronenionisierung (EI)	229
6.3.2	Chemische Ionisierung im Vakuum (CI)	231
6.3.3	Vergleich harter und weicher Ionisierungsarten.	231
6.3.4	Elektrospray-Ionisation (ESI)	232
6.3.5	Chemische Ionisierung unter Atmosphärendruck (APCI)	233
6.3.6	MALDI	235
6.3.7	Fast Atomic Bombardement (FAB) und Sekundärionen- Massenspektrometrie (SIMS)	238
6.3.8	Feldionisation (FI) und Felddesorption (FD)	239
6.4	Probenzuführung	241
6.5	Detektoren	242
6.6	Vergleichende Übersicht der Massenspektrometer (MS)	245
6.7	Tandem- und Hybrid-Massenspektrometer	246
6.8	Interpretation von Massenspektren	248
	Übungen zu Kapitel 6	254

7	Atomspektrometrie	256
7.1	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	256
7.1.1	Physikalische Grundlagen der Atomabsorption	256
7.1.2	Aufbau des Atomabsorptionsspektrometers	259
7.1.3	Strahlungsquellen	261
7.1.3.1	Die Hohlkathodenlampe (HKL)	261
7.1.3.2	Elektrodenlose Entladungslampen (EDL)	262
7.1.3.3	Kontinuierliche Strahlungsquellen	262
7.1.4	Atomisierung	263
7.1.4.1	Atomisierung in der Flamme (F AAS)	263
7.1.4.2	Elektrothermische Atomisierung (ET AAS, GF AAS)	264
7.1.4.3	Atomisierung durch Kaltdampftechnik (CV AAS)	265
7.1.4.4	Atomisierung durch Hydridbildung (HG AAS)	265
7.1.5	Monochromatoren	266
7.1.6	Systematische Fehler und Störungen der AAS-Messung	267
7.1.7	Korrektur der Untergrundabsorption und Kalibrierung	268
7.1.8	Hochauflösende Atomabsorptionsspektrometrie mit Kontinuumstrahlern (HR-CS AAS)	271
7.2	Optische Emissionsspektrometrie (OES)	273
7.2.1	Flammenfotometrie	274
7.2.2	Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)	275
7.2.2.1	Plasmabrenner und optische Emission	276
7.2.2.2	Polychromatoren in der ICP-OES	278
7.2.3	Vergleich AAS und ICP-OES	278
7.3	Plasmabrenner und Massenspektrometer – die ICP-MS	279
7.4	<i>Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)</i>	280
7.4.1	<i>Röntgenröhre und Bremsspektrum</i>	281
7.4.2	<i>Röntgenspektrallinien und Röntgenfluoreszenz</i>	281
7.4.3	<i>Das Röntgenfluoreszenzspektrometer</i>	283
7.4.4	<i>Quantifizierung mittel RFA</i>	285
	Übungen zu Kapitel 7	287

8	Elektroanalytik	289
8.1	Physikalisch-chemische Grundlagen der Elektroanalytik	289
8.1.1	Elektrolyse	289

8.1.2	Elektrochemische Spannungsreihe und Freie Enthalpie (ΔG)	291
8.1.3	Elektrolyse, Polarisation, Diffusion und Überspannung	296
8.1.4	Die <i>Nernstsche</i> Gleichung	300
8.1.5	Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	304
8.1.5.1	Ionenbeweglichkeit, Ionenleitfähigkeit und Grenzleitfähigkeit	308
8.1.5.2	Überführung	310
8.1.6	Physikalisch-chemischer Steckbrief der Elektroanalytik	311
8.2	Elektrogravimetrie	312
8.3	Potentiometrie	314
8.3.1	Bezugselektroden	314
8.3.2	Indikatorelektroden und Messelektroden	317
8.3.3	Potentiometrische Titration	320
8.4	Konduktometrie	322
8.5	Voltammetrie und Voltammetrie	324
8.5.1	Voltammetrie oder die Polarisationsspannungsindikation	324
8.5.2	Die Polarographie – ein voltammetrisches Verfahren	327
8.5.2.1	Messtechniken in der Polarographie	331
8.5.2.2	Anwendungen der Polarographie	332
8.5.3	Zyklische Voltammetrie (Cyclovoltammetrie)	333
8.5.4	Voltammetrische Sensoren	335
8.5.5	Dead Stop-Titration	336
8.5.6	Coulometrie	338
	Übungen zu Kapitel 8	342

9 Trennmethoden der Instrumentellen Analytik 344

9.1	Wurzeln der Chromatographie und erste Grundbegriffe	344
9.2	Physikalisch-chemische Grundlagen der Chromatographie	347
9.2.1	Adsorptionsgleichgewicht und Adsorptionsisotherme	348
9.2.2	Das <i>Henry-Dalton</i> -Gesetz	349
9.2.3	<i>Nernstscher</i> Verteilungssatz	350
9.3	<i>Craig</i> -Verteilung und Flüssig-Flüssig Chromatographie	352
9.4	Chromatogramm	356
9.4.1	Inneres und äußeres Chromatogramm	356
9.4.2	Retention	357
9.4.3	Verteilungskonstante und Retentionsfaktor	360
9.4.4	Trennfaktor	361
9.4.5	Peakauflösung, Trennvermögen und Zahl der Trennstufen	362
9.4.6	Lineargeschwindigkeit und Bandenbreite	366
9.5	Merkmale stationärer Phasen	368
9.6	Merkmale mobiler Phasen	370
9.7	Gradientenelution	371
9.8	Wege zur verbesserten Auflösung	374
9.9	Peaksymmetrie, Peakschiefe	375
9.10	Detektoreigenschaften	376
9.11	Qualitative Analyse	378
9.12	Quantitative Analyse	378
9.12.1	Methode des externen Standards	380
9.12.2	Methode der 100 %-Normierung	382
9.12.3	Quantifizierung mittels internen Standards	383
9.12.4	Additionsverfahren	384
9.13	Papierchromatographie	385