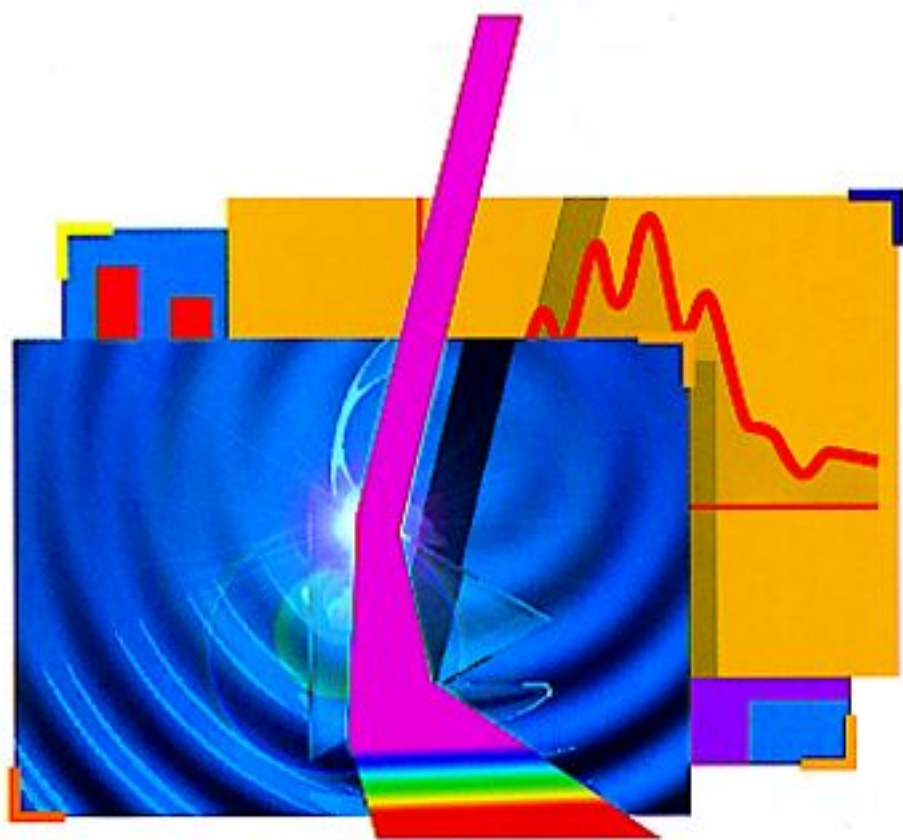


LaborPraxis

Jürgen Böcker

# Spektroskopie



**VOGEL**



Dr.-Ing. Dipl.-Chem. Jürgen Böcker

# Spektroskopie

Instrumentelle Analytik  
mit Atom- und Molekülspektrometrie

Vogel Buchverlag

Dr.-Ing. Dipl.-Chem. JÜRGEN BÖCKER  
Jahrgang 1949, studierte Chemie an der Universität Hamburg. Am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA) in Stuttgart baute er unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke ein instrumentelles Analysenlabor für die Oberflächentechnik. Promovierung zum Dr.-Ing. der Fakultät Fertigungstechnik.  
1985 Wechsel in die Industrie. Derzeit zuständig für die Wissenschaftsbeziehungen der IBM zu den deutschen Hochschulen und Universitäten und Leitung des Dozentenprogramms der IBM.

---

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

**Böcker, Jürgen:**

Spektroskopie : instrumentelle Analytik mit Atom- und Molekülspektrometrie /

Jürgen Böcker. – 1. Aufl. – Würzburg : Vogel, 1997

(LaborPraxis)

ISBN 3-8023-1581-2

---

ISBN 3-8023-1581-2

1. Auflage. 1997

Alle Rechte, auch der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie, Mikrofilm oder einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden. Hiervon sind die in §§ 53, 54 UrhG ausdrücklich genannten Ausnahmefälle nicht berührt.

Printed in Germany

Copyright 1997 by Vogel Verlag und Druck GmbH & Co. KG, Würzburg

Umschlaggrafik: Michael M. Kappenstein, Frankfurt

Herstellung: ProduServ GmbH Verlagsservice, Berlin

# Geleitwort

Die instrumentelle Analytik hat infolge der Fortschritte in der Meßtechnik allgemein und insbesondere auch in der Mikroelektronik in den letzten zehn bis zwanzig Jahren eine sehr rasche Fortentwicklung erfahren und einen hohen Leistungsstand erreicht. Mit diesen Entwicklungen sind auch die Anforderungen an den Kenntnisstand des Benutzers, des Analytikers als Anwender der Analysenmethoden und -techniken gestiegen. Ein optimaler, d.h. auch problem- und praxisorientierter, Einsatz von spektroskopischen Methoden nach dem Stand der Analysentechnik ist daher nur möglich, wenn dem Anwender die methodischen Grundlagen, die gerätetechnischen Möglichkeiten und auch die Grenzen der eingesetzten Analysengeräte bzw. Analysensysteme bekannt sind.

Herr Dr. JÜRGEN BÖCKER hat als Industrieanalytiker und langjähriger Lehrbeauftragter an einer Fachhochschule in seinem Buch, das die heute wichtigsten und am verbreitetsten Methoden der Spektrometrie behandelt, dafür das Grundlagenwissen bereitgestellt. Das Buch vermittelt den neuesten Stand von Methodik und Analysentechnik - sowohl die wichtigsten theoretischen Grundlagen als auch die analysen- und gerätetechnischen Details - in einer sehr verständlichen und praxisorientierten Form. Jedes Kapitel führt den Leser von den physikalischen Grundlagen bis zu den Details der analytischen Praxis. In seiner kritischen Darstellung der Vor- und Nachteile sowie der Grenzen von Methoden und Gerätetechniken fördert dieses Buch den verantwortungsbewußten Einsatz hochinstrumentalisierter mit Computersoftware ausgerüsteter Analysenmethodik - mit dem Ziel, zuverlässige und richtige Daten zu gewinnen.

Mit dem Wissen dieses Buches wird der Analytiker nicht mehr nur Bediener eines Black-box-Systems sein, der sich sonst häufig auch einer reglementierenden Software ausgeliefert fühlt. Er wird die Zusammenhänge verstehen und damit sein «analytisches Handwerkszeug», sprich die «High-performance»-Gerätetechnik, optimal einsetzen können. Ich wünsche diesem Buch eine weite Verbreitung mit der Hoffnung, daß die von J. BÖCKER vermittelten Grundlagen und das umfangreiche Detailwissen über Methodik und Technik zu einem verantwortungsvollen Umgang mit der instrumentellen Analysenmethodik unserer Zeit beitragen.

Professor GEORG SCHWEDT, TU Clausthal



# Vorwort

Die analytische Chemie mit ihrer traditionellen Fragestellung nach der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung von Substanzen ist diejenige Disziplin, die die Chemie vor Jahrhunderten begründet und danach zu einer Wissenschaft gemacht hat. Anfang dieses Jahrhunderts rückte sie gegenüber der synthetischen Chemie mit ihren bedeutenden Entwicklungen immer mehr in den Hintergrund. Durch revolutionierende Entdeckungen und den stetig steigenden Anforderungen in den Naturwissenschaften, der Medizin, Materialwissenschaften, Technik und der Umwelt hat sie einen überwältigenden Aufschwung erfahren. Dabei hat sich in der Vergangenheit eine Akzeptanzkrise eingestellt, die die Ablehnung von Industrie und von der chemischen Industrie im besonderen zum Inhalt hat. Die analytische Chemie wird aber mit großer Geschwindigkeit ein immer bedeutenderer wirtschaftlicher Faktor, dem es nicht an Akzeptanz in der Bevölkerung mangelt. Viele Probleme etwa beim Kampf gegen Krankheiten, beim Umweltschutz und beim sparsamen Umgang mit Rohstoffen und Energie können nur mit Hilfe der Chemie gelöst werden. War die Analytik früher eher eine Dienstleistung für andere Wissenschaftsbereiche, so hat sie sich inzwischen zu einer eigenständigen Disziplin mit wachsendem Bedarf entwickelt.

Gravimetrie und Maßanalyse als die klassischen Analysenmethoden waren rein naßchemischer Natur. Die stürmische Entwicklung der Elektronik und Apparatetechnologie führte dazu, daß immer mehr chemisch-analytische Verfahren durch präzisere und schnellere physikalische Nachweis- und Bestimmungsmethoden ersetzt wurden. Die chemische Analytik ist heute weitgehend instrumentell orientiert. Die Entwicklung der instrumentellen Analytik im Verbund mit der elektronischen Datenverarbeitung hat nicht nur die Anwendungsbreite analytischer Verfahren vorangetrieben, sondern auch zu Nachweisgrenzen in nicht mehr vorstellbare Dimensionen geführt. Gleichzeitig sind die Analysenzeiten drastisch gesenkt worden. Das heißt aber nicht, daß eine aufwendige Gerätetechnik den Erfolg garantiert, aber ohne ein geeignetes Instrument geht nichts mehr. Besonders die verschiedenen spektroskopischen Methoden, wie etwa Kernresonanz-, IR- oder Massenspektrometrie werden heute genutzt, um nahezu sämtliche Fragestellungen zum strukturellen Aufbau von Molekülen oder zur qualitativen und quantitativen Zusammensetzung von Materie zu beantworten.

Von dieser Kunst der Analyse hängt der Fortschritt in der Chemie und allen ihr näher oder ferner verwandten Disziplinen ab. Jeden Tag wird uns klar, wie stark die Analytik zum technologischen Fortschritt beiträgt. Andererseits ist sie ebenso unentbehrlich, um Gefahren für die Umwelt und unsere Gesundheit zu erkennen und abzuwehren. Damit ist kurz und allgemein die Einsatzbreite der modernen Analytik umrissen, die in jedem Bereich der Wissenschaft, der Industrie und in al-

len Tätigkeitsfeldern der Menschen in den hochzivilisierten Staaten die Entwicklung vorantreibt.

Prüfergebnisse von Laboratorien sind in wachsendem Umfang die Grundlage für nationale und internationale Verordnungen mit Auswirkungen unter anderem auf Wirtschaft, Gesundheit und Umweltschutz. Für qualifizierte Entscheidungen sind aber zuverlässige Meßergebnisse die Voraussetzung, falsche Resultate können erhebliche Folgen haben. Deshalb definieren in der Analytik immer häufiger Schlagworte wie Qualität, Qualitätssicherung und GLP (gute Laborpraxis) die Bedingungen, unter denen die Labors arbeiten müssen. Dabei steigen die Anforderungen an die Analytik immer mehr, die Kosten für die Analysen dürfen aber aufgrund des starken Wettbewerbs und des dadurch entstehenden Kostendrucks nicht größer werden. Daher wird im allgemeinen das Ziel verfolgt, in der Analytik mit minimalem Aufwand die größtmögliche Qualität zu sichern. Das ist der Grund für einen tiefgreifenden Wandel, der derzeit in den Labors begonnen hat. Führungskräfte und Mitarbeiter im Labor müssen ihre Arbeit mehr und mehr unter Rationalisierungs-, Produktivitäts- und betriebswirtschaftlichen Aspekten sehen. Der Trend zu Automatisierung und Rationalisierung macht auch in der instrumentellen Analytik nicht halt. Die Gerätehersteller bieten hierfür immer empfindlichere, deutlich schnellere, genauere und wesentlich bedienerfreundlichere Apparate auf dem Markt an, die durch einen hohen Automatisierungsgrad von der Probenaufgabe bis zur Datenverarbeitung gekennzeichnet sind.

Computer mit entsprechender Software zur Qualitätssicherung können dabei helfen, dieses Ziel zu erreichen. Die Akkreditierung, die eine eindeutige Qualitätssicherung voraussetzt, hat sich mittlerweile etabliert. Multimedia wird auch Einzug in die Analysentechnik halten und dadurch die Möglichkeit der Fernkontrolle und -bedienung, die Aufsicht und Steuerung von komplexen Analysensystemen erlauben. Weltweite Hochgeschwindigkeits-Netzwerke werden den globalen Datenaustausch zwischen den Unternehmenseinheiten sicherstellen.

Während die Tätigkeit eines Analytikers sich früher im wesentlichen auf die Qualitätskontrolle der Produkte und die Strukturaufklärung neuer Substanzen beschränkte, ist heute die Analytik in den gesamten Produktionsprozeß integriert, um schnell eingreifen und optimieren zu können. Die früher selbständigen Abteilungen «Produktion» und «Analytik» müssen enger zusammenarbeiten, denn besonders die Optimierung von ganzen Abläufen verbessert die Wertschöpfung. Trends zur Produktivitätssteigerung in der Routineanalytik wie Kostensenkung pro Analyse, weitere Automatisierung, Bedienerfreundlichkeit, maßgeschneiderte Lösungen, schnellere Ergebnisse, Prüfmittelüberwachung und ständige Weiterbildung sind nur einige Beispiele. Durch Automatisierung können komplexe Verfahren sehr einfach und sicher ausgeführt werden. Der Analytiker muß dabei aber mit immer mehr unterschiedlichen Technologien arbeiten, die Ansprüche an das Know-how steigen. Der Trend, Analysenverfahren methodisch und technisch zu verbinden, nimmt deutlich zu. Mit den Kopplungstechniken wird die anwendungsorientierte Analytik einen bedeutenden Schritt vorankommen.

Seit der Mensch begonnen hat, industriell zu wirtschaften, belastet er seine Umwelt mehr oder minder dauerhaft mit Abgasen, Abwässern und Ablagerungen. Die nicht abbaubaren Abfallstoffe reichern sich in Boden, Wasser und Luft an, gelangen früher oder später in die Nahrungskette und erreichen irgendwann



auch den Menschen. Derlei Schadstoffe ausfindig zu machen, ist Aufgabe der Umweltanalytik. Umweltfragen werden verstärkt unter Kostengesichtspunkten betrachtet, ohne die darin liegenden Entwicklungschancen für Umwelt, Wirtschaft und Gesellschaft zu sehen. Der Markt für analytische Dienstleistungen rund um den Umweltschutz ist in den letzten Jahren von großen Änderungen betroffen, der Informationsbedarf für Unternehmen ist ständig gestiegen. Die Umweltverträglichkeit von Produkten ist zum Wettbewerbsfaktor auf internationaler Ebene geworden. Bedingt durch wachsende Umweltschutzaufgaben geht auch der Trend bei der Gerätetechnik durch Miniaturisierung hin zu verbrauchsarmen Analysemethoden.

Noch immer besteht eine offenkundige Diskrepanz zwischen der steigenden Bedeutung der chemischen Analytik und den entsprechenden Ausbildungsangeboten der Hochschulen. Traditionell ist die analytische Chemie in der Bundesrepublik Deutschland mit der anorganischen Chemie verbunden. Die analytische Chemie ist eine typisch anwendungsbezogene Wissenschaft. Die Vielfalt der analytischen Fragestellungen erfordert ein hohes Maß an interdisziplinärer Zusammenarbeit, das häufig über das Gebiet der Chemie hinausgeht. Analytische Chemie fordert eigene spezifisch-analytische Kenntnisse, Denkweisen und Strategien. Diese beginnen mit der richtigen Probennahme und der kontaminationsfreien Probenbehandlung und -aufarbeitung, umfassen selbstverständlich die optimale instrumentelle Vermessung und enden mit der Datenauswertung und -interpretation. Anders als bei den klassischen chemischen Fächern findet die Entwicklung der analytischen Methoden nicht nur an den Hochschulen statt, sondern auch bei den Gerätefirmen und außerdem in den Industrielabors.

Die analytischen Instrumente sind einfacher, handlicher und kleiner geworden. Automatisierte und computergesteuerte Instrumente sollen den Analysenablauf für den Anwender stark vereinfachen und damit eine Bedienbarkeit durch angelegene Mitarbeiter ermöglichen. Aus Mangel an erfahrenem und damit teurem Personal sowie notwendiger Zeit werden Analysemethoden nicht mehr in anwendungsreife Verfahren umgesetzt. Die Einsparung von Arbeitskraft durch Schnelligkeit und Automatisierung der Methoden werden als wirtschaftlicher Vorteil heute leider oft höher bewertet als die Richtigkeit der Ergebnisse. Es muß jedoch immer deutlich bleiben, daß die letztendliche Beurteilung der Methode und der Ergebnisse dem jeweiligen Anwender obliegt und ein Computer nur die Arbeit unterstützt. Für qualifizierte Entscheidungen aufgrund von Analysewerten sind aber zuverlässige Meßergebnisse die Voraussetzung. Analysen mit hoher Zuverlässigkeit und globaler Vergleichbarkeit sind nicht möglich ohne gut ausgebildete Analytiker.

Aus diesen Überlegungen heraus ist das vorliegende Lehrbuch verfaßt worden. Instrumentelle Analytik darf nicht von Menschen betrieben werden, die Automaten nach Anweisung bedienen und nicht wissen, was sie tun. Es ist von einem Praktiker für die anwendungsorientierte instrumentelle Analytik verfaßt worden. Der Autor hat in seinem Chemiestudium noch die «klassischen» Gerätetechniken ohne Computerunterstützung bedient und später am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA) in Stuttgart ein instrumentelles Analysenlabor mit allen gängigen Methoden konsequent für die Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Oberflächentechnik aufgebaut. Danach flossen

seine analytischen Kenntnisse bei der Entwicklung und beim Produktionsanlauf von Produkten der Hochtechnologie bei der Firma IBM ein.

Seit 1984 lehrt er das Fachgebiet instrumentelle Analytik an der Hochschule für Technik in Aalen im Fachbereich Oberflächentechnik und Werkstoffkunde. Die ursprünglich verteilten Handouts sind zu einem Vorlesungsmanuskript zusammengefloßen und über die letzten Jahre ständig erweitert und vervollständigt worden. Das nun vorliegende Buch gibt den aktuellen Stand der Gerätetechnik und deren Anwendungsmöglichkeiten wider. Sowohl die Gerätetechnik als auch die zugrundeliegenden Anwendungstechniken und -verfahren der instrumentellen Analytik sind außerordentlich innovationsfreudig und erfordern von allen Anwendern, für die ständige Erweiterung und Auffrischung früher erworbener Kenntnisse zu sorgen. Ziel ist es, dem Leser einen fachlich fundierten Einblick von den Grundlagen bis hin zu den neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der instrumentellen Analytik zu vermitteln. Qualifiziertes Laborpersonal in Analytik-Laboratorien, Schüler von Fachhochschulen und Auszubildende der Chemie können sich einen Überblick über die verschiedenen instrumentellen Analysemethoden und die Vielfalt der analytischen Fragestellungen verschaffen.

Auch Einsteigern in diese Technik werden die umfangreichen und oft komplizierten Sachverhalte in leichtverständlicher Form nahegebracht. Deshalb ist der theoretische Hintergrund auf das Notwendigste zum Verständnis der einzelnen Methoden beschränkt, alle gängigen Verfahren werden praxisnah mit ihren verschiedenen Anwendungen, Vorteilen und Fehlermöglichkeiten beschrieben. Der an Analytik interessierte Wissenschaftler wird mit einer breiten Palette unterschiedlicher instrumenteller Analyseverfahren vertraut gemacht und erhält Hinweise und Orientierungen über die verschiedenen Gerätschaften.

Ausführliche Quellenangaben und zahlreiche Hinweise auf weiterführende Literatur ermöglichen dem spezieller Interessierten, noch tiefer in die Materie einzudringen.

Stuttgart

JÜRGEN BÖCKER

# Inhaltsverzeichnis

Geleitwort .....	5
Vorwort .....	7
<b>1 Einführung</b> .....	<b>19</b>
1.1 Historie .....	21
1.2 Warum instrumentelle Analytik? .....	23
1.2.1 Spurenanalytik .....	24
1.2.2 Hoher Probendurchsatz .....	25
1.3 Spektroskopie .....	26
1.4 Auf der Suche nach dem «Nichts» .....	29
1.4.1 Beispiel Platin .....	33
1.4.2 Grenzen der Spurenanalytik .....	33
1.4.3 Der Weg zu brauchbaren Spurenanalysen .....	35
1.4.4 Probennahme .....	37
1.5 Stand und Trends in der Umweltanalytik .....	38
<b>2 Wechselwirkung zwischen Licht und Materie</b> .....	<b>45</b>
2.1 Innere und äußere Wechselwirkungen .....	46
2.2 Absorptions- und Emissionsspektroskopie .....	47
2.3 Atom- und Molekülspektroskopie .....	48
2.4 Anregungsbedingungen .....	50
2.5 Einteilung der Spektralbereiche .....	52
2.6 Maßsysteme der Spektroskopie .....	53
2.6.1 Absorptionsstelle .....	53
2.6.2 Absorptionsintensität .....	54
2.6.2.1 Besetzungsverhältnis .....	54
2.6.2.2 Übergangswahrscheinlichkeit .....	54
2.6.2.3 Lambert-Beersches Gesetz .....	55
2.7 Qualitative und quantitative Analyse .....	56
2.7.1 Qualitative Analyse .....	56
2.7.2 Quantitative Analyse .....	57
2.8 Konventionelles Spektrometer .....	59
2.8.1 Einstrahl-Spektrometer .....	60
2.8.2 Zweistrah-Spektrometer .....	60
<b>3 UV/Vis-Spektroskopie</b> .....	<b>63</b>
3.1 Klassifizierung der Elektronenübergänge .....	64
3.1.1 Franck-Condon-Prinzip .....	65
3.2 Theoretische Berechnung von Elektronenübergängen .....	66
3.2.1 Dissoziationsenergie und Ionisierungspotential .....	68
3.2.2 Chromophore .....	68

3.3	Erlaubte und verbotene Übergänge . . . . .	71
3.4	Meßprinzip . . . . .	72
3.4.1	Lichtquellen . . . . .	73
3.4.2	Monochromator . . . . .	75
3.4.3	Detektor . . . . .	75
3.4.4	Küvetten . . . . .	77
3.5	Messung des Spektrums . . . . .	77
3.5.1	Schwingungs-Feinstruktur . . . . .	78
3.6	Konzentrationsbestimmung über die Eigenfärbung . . . . .	79
3.7	Mehrkomponentenanalyse . . . . .	81
3.8	Doppelwellenlängen-Messung . . . . .	82
3.9	Differenzspektren . . . . .	85
3.10	Derivativspektren . . . . .	86
3.11	Anforderungen an ein modernes Spektrometer . . . . .	86
3.12	Diodenarray-Technologie in der UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	89
3.12.1	Konventionelles Spektralphotometer . . . . .	91
3.12.2	Diodenarray-Spektralphotometer . . . . .	91
3.12.3	Vorteile der Diodenarray-Technologie . . . . .	92
3.12.3.1	Einstrahl-Geräte . . . . .	93
3.12.3.2	Schnelle Erfassung spektraler Daten . . . . .	94
3.12.3.3	Simultane Messung eines Spektrums . . . . .	94
3.12.3.4	Wellenlängen-Reproduzierbarkeit . . . . .	94
3.12.3.5	Meßbereich . . . . .	95
3.12.3.6	Statistik der Meßdaten . . . . .	96
3.13	Einkopplung von Lichtleitern . . . . .	96
3.13.1	Theorie der Lichtleiter . . . . .	96
3.13.2	Anwendung des Lichtleitersystems . . . . .	98
3.14	Schnelltests zur Wasseruntersuchung . . . . .	99
3.14.1	Beispiel: Photometrische Cu-Bestimmung im Spurenbereich . . . . .	100
3.14.2	Teststäbchen . . . . .	101
3.14.3	Komparator-Testbestecke (Kolorimetrie) . . . . .	102
3.14.4	Kleinphotometer mit Fertigprogrammen . . . . .	103
3.14.5	Referenzstrahl-Technik . . . . .	105
3.15	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	105
<b>4</b>	<b>Fluorimetrie . . . . .</b>	<b>109</b>
4.1	Grundlagen der Lumineszenzstrahlung . . . . .	109
4.2	Fluoreszenz . . . . .	111
4.3	Phosphoreszenz . . . . .	114
4.4	Meßparameter . . . . .	116
4.4.1	Fluoreszenz-Quantenausbeute . . . . .	116
4.4.2	Quantitative Analyse . . . . .	117
4.4.3	Fluoreszenzlöschung . . . . .	118
4.4.4	Fluoreszenz-Labeling . . . . .	119
4.5	Fluoreszenz-Spektrometer . . . . .	119
4.5.1	Verschiedene Spektrenarten . . . . .	121
4.5.2	Spektrenkorrektur . . . . .	122
4.5.3	Lichtstreuung . . . . .	123
4.5.4	Weitere Fehlermöglichkeiten . . . . .	125
4.6	Probenhalterung . . . . .	125
4.7	Temperatureinfluß . . . . .	126
4.8	Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) . . . . .	127

4.9	Zeitaufgelöste Fluorimetrie	128
4.10	Zusammenfassung und Ausblick	129
<b>5</b>	<b>Infrarot-Spektroskopie</b>	<b>131</b>
5.1	Historie	132
5.2	Prinzip	133
	5.2.1 Auswahlregeln	134
5.3	IR-Spektrum	135
5.4	Spektrenauswertung	137
	5.4.1 Theoretische Betrachtung	137
	5.4.1.1 Harmonischer Oszillator	137
	5.4.1.2 Anharmonischer Oszillator	140
	5.4.1.3 Mehratomige Moleküle	142
	5.4.2 Empirische Betrachtung	143
5.5	Aufnahmetechnik	147
	5.5.1 Konventionelle IR-Spektrometer	148
	5.5.2 Fourier-Transform(FT-IR)-Spektrometer	150
	5.5.2.1 Michelson-Interferometer	150
	5.5.2.2 Vorteile des FT-IR-Spektrometers	152
	5.5.3 Qualitative Analyse	153
	5.5.4 Quantitative Analyse	154
5.6	Präparationsmethoden	154
	5.6.1 Flüssigkeiten und Lösungen	155
	5.6.2 Festkörper	157
	5.6.2.1 KBr-Preßtechnik	157
	5.6.2.2 Nujol-Technik	159
	5.6.3 Gase	159
5.7	IR-Reflexionsspektroskopie	162
	5.7.1 ATR-Technik	163
	5.7.1.1 Prinzip	163
	5.7.1.2 Anwendungen	166
	5.7.2 Äußere Reflexion in der IR-Spektroskopie	167
	5.7.2.1 Gerichtete Reflexion	168
	5.7.2.2 Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)	169
	5.7.2.3 Diffuse Reflexion (DRIFT)	170
	5.7.2.3.1 Kramers-Kronig-Transformation	172
	5.7.2.3.2 Quantitative Analyse bei diffuser Reflexion	173
	5.7.2.4 Anwendungen der Reflexionsspektroskopie	174
	5.7.2.5 Kopplung mit Lichtleitern	174
5.8	Photoakustischer Detektor	175
5.9	Infrarot-Mikroskopie	177
	5.9.1 Funktionsweise	178
	5.9.2 Proben	179
5.10	Kopplungstechniken	180
	5.10.1 GC-FT-IR-Kopplung	180
	5.10.2 TGA-FT-IR-Kopplung	181
5.11	Rechnereinsatz in der IR-Spektroskopie	183
5.12	Zusammenfassung und Ausblick	184
<b>6</b>	<b>NIR-Spektroskopie</b>	<b>187</b>
6.1	Unterschiede zwischen NIR- und MIR-Spektroskopie	187
6.2	NIR-Spektrometer	189

6.3	Anwendungen	190
6.3.1	Bestimmung des Wassergehaltes	191
6.3.2	Einsatz beim Recycling von Kunststoffen	193
6.4	Zusammenfassung und Ausblick	193
<b>7</b>	<b>Raman-Spektroskopie</b>	<b>195</b>
7.1	Theorie	196
7.2	Auswahlregeln	198
7.3	Raman-Spektrometer	200
7.4	Anwendungen	202
7.5	Zusammenfassung und Ausblick	203
<b>8</b>	<b>Mikrowellenspektroskopie</b>	<b>205</b>
8.1	Theorie der Rotationsspektren	206
8.2	Mikrowellenspektrometer	209
8.3	Anwendungen	210
8.3.1	Bestimmung von Atomabständen und Valenzwinkeln	210
8.3.2	Bestimmung von Dipolmomenten	211
8.3.3	Kernquadrupolkopplung	211
8.4	Zusammenfassung und Ausblick	212
<b>9</b>	<b>Atomabsorptionsspektrometrie</b>	<b>215</b>
9.1	Historie	217
9.2	Prinzip	218
9.3	Linienpektrum	221
9.3.1	Auswahlregeln	222
9.3.2	Auswahl der Linien	223
9.3.3	Empfindlichkeit und Nachweisgrenzen	224
9.4	Atomabsorptionsspektrometer	225
9.4.1	Modulationsprinzip und spektrale Interferenzen	225
9.4.2	Linienbreite	226
9.5	Hohlkathodenlampen	227
9.5.1	Mehrelement-Hohlkathodenlampen	228
9.5.2	Elektrodenlose Entladungslampen	229
9.6	Atomisierung	229
9.6.1	Atomisierung in Flammen	229
9.6.1.1	Luft-Acetylen-Flamme	230
9.6.1.2	Lachgas-Acetylen-Flamme	231
9.6.1.3	Zerstäuber und Mischkammer	231
9.6.1.4	Kalibrierung und Kurvenkorrektur	234
9.6.2	Atomisierung im Graphitrohrföfen	235
9.6.2.1	Extrem schnelle Heizrate	239
9.6.2.2	L'vov-Plattform	240
9.6.2.3	Temperatursprung und Gasstop	241
9.6.2.4	Signalflächenintegration	241
9.6.2.5	Grafische Verfolgung der Atomisierung	242
9.6.2.6	Matrixmodifikation	242
9.6.3	Hydrid- und Kaltdampftechnik	243
9.6.4	Kriterien zur Auswahl der bestgeeigneten AAS-Technik	244
9.7	Interferenzen	245
9.7.1	Chemische Interferenzen	246
9.7.2	Physikalische Interferenzen	246

9.7.3	Ionisations-Interferenzen . . . . .	247
9.7.4	Spektrale Interferenzen . . . . .	248
9.7.5	Additionsmethode . . . . .	248
9.8	Untergrundabsorption . . . . .	249
9.8.1	Kompensation mit Kontinuumstrahlern . . . . .	251
9.8.2	Zeeman-Untergrundkorrektur . . . . .	253
9.8.2.1	Zeeman-Effekt . . . . .	253
9.8.2.2	Verschiedene Zeeman-AAS-Systeme . . . . .	255
9.8.2.3	Grenzen der Zeeman-Untergrundkorrektur . . . . .	260
9.8.3	Smith-Hieftje-System . . . . .	261
9.9	Instrumentation . . . . .	263
9.9.1	Simultane Multielementbestimmung . . . . .	268
9.10	Fließinjektionsanalyse in der Atomabsorptionsspektrometrie . . . . .	270
9.10.1	FI-Quecksilber/Hybrid-AAS . . . . .	271
9.10.2	FI-Flammen-AAS . . . . .	272
9.10.3	FI in Verbindung mit einem Hochdruckzerstäubersystem . . . . .	274
9.10.3.1	Kopplung mit der Ionenchromatographie . . . . .	275
9.10.3.2	Elementanreicherung und Matrixabtrennung . . . . .	276
9.10.4	Zukunftsperspektiven der Fließinjektion in der AAS . . . . .	278
9.11	AAS-Labor . . . . .	279
9.11.1	Abzugsanlage für die Flammen-AAS . . . . .	279
9.11.2	Arbeitsraum . . . . .	280
9.11.3	Brennerdrainage . . . . .	280
9.12	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	280
<b>10</b>	<b>Atomfluoreszenzspektrometrie . . . . .</b>	<b>285</b>
<b>11</b>	<b>Atomspektrometrie mit Plasmen . . . . .</b>	<b>289</b>
11.1	Grundlagen . . . . .	292
11.1.1	Was ist Plasma? . . . . .	294
11.2	Erzeugung von Plasma . . . . .	295
11.2.1	Induktiv gekoppeltes Plasma . . . . .	296
11.2.2	Dreielektroden-Gleichstromplasma . . . . .	298
11.2.3	Mikrowelleninduziertes Plasma . . . . .	299
11.3	Komponenten des ICP-Spektrometers . . . . .	300
11.3.1	Hochfrequenzgenerator . . . . .	301
11.3.2	Plasmabrennersystem . . . . .	301
11.3.2.1	Torches . . . . .	301
11.3.2.2	Verschiedene Betriebsarten . . . . .	303
11.3.2.3	Zerstäubung . . . . .	306
11.3.2.4	Zerstäuberchamber . . . . .	309
11.3.2.5	Verringerung des Argonverbrauchs . . . . .	310
11.4	Aufbau einer ICP-Apparatur . . . . .	311
11.4.1	ICP-Sequenz-Emissionsspektrometer . . . . .	312
11.4.1.1	Monochromator beim sequentiellen Spektrometer . . . . .	313
11.4.1.2	Auflösungsvermögen . . . . .	314
11.4.1.3	Czerny-Turner-Monochromator . . . . .	317
11.4.1.4	ICP-Analytik genau im Linienpeak . . . . .	317
11.4.2	ICP-Multielement-Emissionsspektrometer . . . . .	319
11.4.2.1	Paschen-Runge-Polychromator . . . . .	320
11.4.3	Kombinierte Simultan-Sequenz-ICP-Spektrometer . . . . .	321
11.4.4	ICP-Spektrometer mit Echelle-Gitter . . . . .	321

11.4.4.1	Simultane Messung aller Elemente auf allen Wellenlängen. . . . .	325
11.4.5	Probleme der Multielementbestimmung . . . . .	326
11.4.6	Lichtleiter bei ICP-Spektrometern . . . . .	326
11.4.7	Axiale Plasmabeobachtung . . . . .	327
11.4.8	Verwendung eines inneren Standards. . . . .	328
11.5	Störungen in der ICP-OES . . . . .	328
11.5.1	Untergrundstörungen . . . . .	329
11.5.1.1	Streulicht. . . . .	329
11.5.1.2	Spektrale Interferenzen . . . . .	330
11.5.2	Erkennung und Kompensation von Untergrundstörungen. . . . .	331
11.5.2.1	Messung einer Blindlösung . . . . .	332
11.5.2.2	Übersichtsanalyse . . . . .	332
11.5.2.3	Ausweichen auf andere Linien. . . . .	333
11.5.2.4	Messung des Untergrundes neben der Analysenlinie . . . . .	334
11.6	Standardlösungen für die Atomemissionsspektrometrie . . . . .	335
11.7	Hydridsystem. . . . .	335
11.8	Analyse fester Proben. . . . .	336
11.8.1	Funkenemissionsspektrometrie . . . . .	336
11.8.2	Glimmentladung . . . . .	338
11.8.3	Laserinduzierte Mikroplasmen . . . . .	339
11.8.4	Graphitrohrtechnik. . . . .	339
11.9	AAS oder ICP? Die Wahl des richtigen Spektrometers für die Elementanalyse . . . . .	340
11.9.1	Nachweisgrenzen . . . . .	341
11.9.2	Linearer dynamischer Arbeitsbereich. . . . .	342
11.9.3	Meßgeschwindigkeit . . . . .	343
11.9.4	Interferenzen. . . . .	344
11.9.5	Reproduzierbarkeit . . . . .	344
11.9.6	Weitere wichtige Punkte . . . . .	344
11.10	Plasmamassenspektrometrie. . . . .	345
11.10.1	Verfahrensprinzip der ICP-MS. . . . .	346
11.10.2	ICP-Einheit . . . . .	346
11.10.3	ICP-MS-Interface . . . . .	347
11.10.4	Massenspektrometer . . . . .	348
11.10.5	Vorteile der ICP-MS . . . . .	348
11.10.5.1	Semiquantitative Analyse . . . . .	349
11.10.5.2	Bestimmbare Elemente . . . . .	349
11.10.5.3	Analytische Beschränkungen . . . . .	350
11.10.6	Neue Anwendungen . . . . .	351
11.11	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	352
<b>12</b>	<b>Massenspektrometrie . . . . .</b>	<b>357</b>
12.1	Grundlagen . . . . .	358
12.2	Massenspektrum . . . . .	359
12.2.1	Stabilität von Bruchstücken. . . . .	360
12.2.2	Umlagerungsprozesse . . . . .	361
12.2.3	Metastabile Ionen . . . . .	361
12.3	Ionenerzeugung . . . . .	362
12.3.1	Elektronenstoßionisation. . . . .	362
12.3.2	Chemische Ionisierung . . . . .	363
12.3.3	Ionen-Molekül-Reaktionsmassenspektrometrie. . . . .	363
12.3.4	MALDI-MS. . . . .	364



12.3.5	MS-Analyse schwerflüchtiger Verbindungen . . . . .	365
12.3.6	Massenspektrometrie mit negativen Ionen. . . . .	366
12.4	Massenspektrometer . . . . .	367
12.4.1	Quadrupol-Massenspektrometer . . . . .	368
12.4.2	Magnetfeld-Massenspektrometer . . . . .	370
12.4.3	Flugzeit-Massenspektrometer . . . . .	371
12.4.4	Tandem-Massenspektrometer . . . . .	372
12.5	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	373
<b>13</b>	<b>Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie. . . . .</b>	<b>375</b>
13.1	Grundlagen . . . . .	377
13.2	Chemische Verschiebung . . . . .	381
13.3	Spin-Spin-Kopplung . . . . .	384
13.4	Aufnahme von NMR-Spektren . . . . .	387
13.4.1	Empfindlichkeit. . . . .	387
13.4.2	Substanzbedarf . . . . .	388
13.4.3	Spektrenakkumulation . . . . .	388
13.4.4	Integration . . . . .	389
13.4.5	Quantitative Analyse. . . . .	390
13.4.6	Magnetfeld . . . . .	390
13.5	NMR-Spektrometer . . . . .	391
13.5.1	CW-Spektrometer . . . . .	392
13.5.2	PFT-NMR-Spektrometer. . . . .	393
13.5.3	Relaxationsmessungen . . . . .	395
13.6	Doppelresonanz-Technik . . . . .	396
13.7	Zweidimensionale NMR-Spektroskopie. . . . .	397
13.8	Kern-Overhauser-Effekt. . . . .	399
13.9	Anwendungen der NMR-Spektroskopie. . . . .	400
13.9.1	<sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie. . . . .	400
13.9.2	Deuterium-NMR-Spektroskopie . . . . .	401
13.9.3	NMR-Tomographie. . . . .	402
13.9.4	NMR-Mikroskopie. . . . .	403
13.9.5	Festkörper-NMR. . . . .	404
13.9.6	Ionen-Cyclotron-Resonanz . . . . .	405
13.10	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	405
<b>14</b>	<b>Röntgenfluoreszenzanalyse . . . . .</b>	<b>409</b>
14.1	Begriff Röntgenfluoreszenz . . . . .	411
14.2	Grundlagen . . . . .	411
14.2.1	Auger-Effekt . . . . .	414
14.2.2	Fluoreszenzausbeute . . . . .	415
14.3	Charakteristische Spektrallinien . . . . .	416
14.3.1	Zinn-K-Spektrum . . . . .	416
14.3.2	Gold-L-Spektrum . . . . .	417
14.4	Gesetz von Moseley . . . . .	418
14.5	Anregung . . . . .	419
14.5.1	Erzeugung von Röntgenstrahlen . . . . .	419
14.5.1.1	Röntgenbremsstrahlung . . . . .	419
14.5.1.2	Charakteristische Strahlung. . . . .	420
14.5.1.3	Wahl des Anodenmaterials . . . . .	420
14.6	Absorption der Röntgenstrahlung . . . . .	421
14.6.1	Anregung der charakteristischen Strahlung. . . . .	423

14.6.2	Primär- und Sekundärabsorption . . . . .	424
14.7	Röntgenröhre . . . . .	425
14.7.1	Anregung durch Radionukleide . . . . .	426
14.8	Röntgenspektrometer . . . . .	426
14.8.1	Wellenlängen-Dispersionsmethode . . . . .	427
14.8.2	Energie-Dispersionsmethode . . . . .	428
14.9	Röntgendetektoren . . . . .	429
14.9.1	Szintillationszähler . . . . .	429
14.9.2	Gaszählrohre . . . . .	430
14.9.3	Halbleiterdetektoren . . . . .	430
14.10	Analytische Anwendungen . . . . .	431
14.10.1	Kalibration . . . . .	432
14.10.2	Nachweisgrenzen . . . . .	433
14.11	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRXRF) . . . . .	433
14.12	Schichtdickenmessung nach dem Röntgenfluoreszenz-Verfahren . . . . .	435
14.12.1	Verwendung von selektiven Absorptionsfolien (Filter) . . . . .	440
14.12.2	Schichtdickenmessung von Deck- und Zwischenschicht . . . . .	441
14.12.3	Schichtdickenmessung einer zweikomponentigen Legierungsschicht . . . . .	443
14.13	Neuere Entwicklungen in der Röntgenspektrometrie . . . . .	445
14.13.1	RFA-Analyse der leichten Elemente . . . . .	445
14.3.2	Pseudokristalle . . . . .	446
14.14	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	446
<b>15</b>	<b>Oberflächenanalytik . . . . .</b>	<b>451</b>
15.1	Methoden . . . . .	452
15.2	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse . . . . .	457
15.2.1	Qualitative Röntgenanalyse . . . . .	459
15.2.2	Quantitative Analyse . . . . .	459
15.3	Protoneninduzierte Röntgenemission . . . . .	460
15.4	Auger-Elektronenspektroskopie . . . . .	460
15.4.1	Scanning Auger Microscope . . . . .	463
15.5	Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse . . . . .	464
15.6	Sekundärionen-Massenspektroskopie . . . . .	468
15.7	Ionenstreu-Spektroskopie . . . . .	470
15.8	Raster-Sonden-Mikroskopie . . . . .	471
15.8.1	STM-Prinzip . . . . .	472
15.8.2	AFM-Prinzip . . . . .	475
15.8.3	Magnetokraft-Mikroskop . . . . .	477
15.8.4	Rasterelektrochemisches Mikroskop . . . . .	477
15.8.5	Anwendungen . . . . .	478
<b>16</b>	<b>Schlußbetrachtung . . . . .</b>	<b>481</b>
	<b>Verzeichnis der Geräteanbieter . . . . .</b>	<b>485</b>
	<b>Quellenverzeichnis . . . . .</b>	<b>491</b>
	<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>503</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis . . . . .</b>	<b>507</b>
	<b>Stichwortverzeichnis . . . . .</b>	<b>511</b>

# 1 Einführung

Analytische Daten sind immer dann involviert, wenn physikalische, chemische oder biologische Eigenschaften eines stofflichen Systems – anorganischer oder organischer Natur –, das wir verstehen, nutzen oder verändern möchten, von den Gehalten der Bestandteile des Systems abhängen. Dies gilt gleichermaßen in allen Bereichen unserer stofflichen Welt und vieler der sich damit befassenden wissenschaftlichen oder technischen Disziplinen. Zwischen vielen dieser Disziplinen existieren Schnittstellen und Verzahnungen. Die stoffliche Palette reicht von Gesteinen, mineralischen und organischen Rohstoffen, aquatischen Systemen, der Atmosphäre, Böden, pflanzlichen und tierischen Matrices bis hin zu unseren stofflichen Bedürfnissen.

In allen Bereichen werden vor allem zur Charakterisierung von eigenschaftsverändernden Verunreinigungen von chemischen Stoffen sehr hohe Anforderungen an das Nachweisvermögen bis an die Grenze des Möglichen gestellt, und dies bei möglichst guter Zuverlässigkeit der Informationen, die natürlich sehr kostengünstig zu erhalten sein müssen. Die drei wichtigsten Gütekriterien der Analytik:

Nachweisvermögen, Richtigkeit und Kosten

sind eng untereinander verknüpft [1.1]. Analytisches Arbeiten ist nicht umsonst, Analysen kosten Geld. Natürlich hängen die Analysenkosten stark von der Problemstellung, den eingesetzten Methoden, dem Sicherheitsgrad der Aussagen, dem Schwierigkeitsgrad der Bearbeitung und vom Gesamtumfang ab. Einfache Routineanalysen werden billiger als komplizierte Problemanalysen sein. Aus Kostengründen darf aber die Analytik nicht in eine Dumping-Preispolitik abgleiten. Stand früher der zuständige Sachbearbeiter mit dem besten, d.h. teuersten Labor bei seinem Arbeitgeber auf der sicheren Seite, so steht er heute oft mit dem billigsten am besten da, denn er spart Geld. Selbst die qualifiziertesten Arbeiten werden heute oft nur noch über den Preis verkauft.

Unter dem Druck steigender Personalkosten und sinkender Analysenpreise leiden besonders die wenig spezialisierten Analysenlabors. Da Routineanalysen nach DIN- oder DEV-Verfahren (Deutsches Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung) ohne spezielle Fachkenntnisse und mit verhältnismäßig wenig Aufwand bei der Probenvorbereitung abgearbeitet werden können, treten zunehmend Billiganbieter aus Nicht-EU-Ländern mit Niedrigangeboten in Erscheinung. Entsprechend dem niedrigen Preis ist dann häufig auch die Qualität des Ergebnisses. Wer nicht nur pro forma irgendwelche Werte vorweisen will, sondern «richtige» Analysen, der sollte von der Probennahme bis zur Ergebnisauswertung möglichst alles in der Hand eines Fachmanns belassen.

Heute haben sich das Spektrum der Nutzer analytischer Methoden, die Fragestellungen und die Methoden enorm erweitert. In der Technologie waren es zunächst die Halbleiter und Reinststoffe, später dann die Licht- und Supraleiter, und heute sind noch die Hochtemperaturkeramiken hinzugekommen, die zu immer besserem Nachweisvermögen herausfordern [1.2]. Die Fähigkeit, Produkte mit reproduzierbarer Qualität zu erzeugen, ist eine der wichtigsten Voraussetzungen moderner Produktionstechniken. Die Zahl der Analysenproben wächst schneller als die Menschheit. Das wird auch so bleiben, denn Verhütungsmittel sind hier nicht in Sicht. Dafür stellen sich die modernen Methoden der Analytik in einem immer komplexeren instrumentellen Gewand dar, verbunden mit einer Multiplikation der sich damit eröffnenden Möglichkeiten.

Der Vielfalt der Methoden, die die analytische Chemie für die Anwender bereithält, entspricht auf der Anwendungsseite eine Vielfalt von wissenschaftlichen Disziplinen wie Chemie, Physik, Biologie und Medizin sowie eine ganze Fülle von aktuellen technologischen Bereichen. Die Wechselwirkungen zwischen der methodischen Seite der Analytik und den anwendungsorientierten Interessen sind der Motor der Innovation in der analytischen Chemie, wobei die Zielsetzung besonders durch die Bestrebungen nach hohem Nachweisvermögen, nach verbesserter Zuverlässigkeit und nach einem günstigen Kosten-Nutzen-Verhältnis bei analytischen Verfahren gegeben ist. Dabei ist generell zu sagen, daß es in der instrumentellen Analytik noch nie möglich war, in so kurzer Zeit so viele Bestandteile in einem so günstigen Preis-Leistungs-Verhältnis zu messen wie heute. Menschliche Unzulänglichkeiten werden bereits bei der Probennahme, Aufbereitung und Probendosierung durch Automatisierung und Roboterunterstützung weitgehend kompensiert. Expertensystemähnliche Software hilft Messungen auszuwerten [1.3].

Für die aktuellen Fragen der stofflichen Charakterisierung ist je nach der gestellten analytischen Aufgabe die Erarbeitung von Verfahren auf der Basis bereits etablierter Methoden genauso gefordert wie die Weiterentwicklung der Methoden, wenn die methodischen Voraussetzungen zur Lösung auftretender Problemstellungen erst noch geschaffen werden müssen. Im Hinblick auf die Entwicklungen in der Elementanalytik sind die Verfahren der Spurenanalyse der Elemente nach wie vor hochaktuell, wobei besonders eine zuverlässige Bestimmung in immer komplizierteren Matrices gefragt ist [1.4]. Das gilt für vielfältige Anwendungsbereiche – von neuen Werkstoffen [1.5] bis hin zu Biologie und Medizin. Analytik wird während des industriellen Prozesses an vielen Stellen in unterschiedlichster Form betrieben. Die Aktivitäten lassen sich in vier Oberbegriffe zusammenfassen: Entwicklung von Wirkstoffen, Sicherheit der Prozesse, Qualitätssicherung und Umweltschutz.

Doch was unsere Gesellschaft viel mehr bewegt als innovative Technologien, die durch das rasche Anwachsen der Weltbevölkerung wohl unverzichtbar geworden ist, sind die damit unabdingbar aufkommenden Risiken für die Umwelt und letztlich für unsere Sicherheit und Gesundheit [1.6]. Leider ist erst wenigen in unserer modernen Industriegesellschaft bewußt, daß es ohne analytische Chemie kaum gelingen wird, sowohl Technologien zu optimieren als auch die damit verbundenen Risiken und Ängste zu minimieren. So avanciert diese Disziplin von der ursprünglichen Dienstmagd der chemischen Industrie zu einem interdisziplinären

när gefragten eigenständigen Wissenschaftszweig, so daß es nicht mehr vermessen ist, von der «analytischen Wissenschaft» (analytical science) zu sprechen.

Viele Arbeiten und Ziele der Chemiker lassen sich auf eine einfache Formel bringen. Es geht darum, für den Menschen nützliche Stoffe zu finden und herzustellen, die als Wirkstoffe in Medizin, Tiermedizin und auch in der Landwirtschaft oder als Werkstoffe für alle Arten von bekannten oder noch zu entdeckenden Anwendungen brauchbar sind [1.7]. Leider steht die Bundesrepublik Deutschland bei den forschungsintensiven Produkten seit einigen Jahren nicht mehr auf Platz 1, sondern ist von Japan und den USA verdrängt worden. Versäumnisse in der Forschung schwächen aber die wirtschaftliche Stellung auf dem Weltmarkt. Dabei ist Deutschland auf dem Gebiet der Umwelttechnologie, die sich zu einem entscheidenden Wettbewerbsfaktor entwickelt hat, international führend [1.8].

## 1.1 Historie

Die Suche nach geeigneten Wirkstoffen läßt sich bis in die vorgeschichtliche Zeit zurückverfolgen. Bei der Zubereitung von Speisen lernten die Menschen zwischen Eßbarem und Giftigem zu unterscheiden. Man beobachtete auch Heilwirkungen von bestimmten Substanzen aus der Natur. Dieser Volksmedizin verdanken wir erste reproduzierbare Erfahrungen über die Anwendung von Naturstoffen in der Therapie.

Während die Einwirkung eines Stoffes auf ein biologisches System – sei es Mensch, Tier oder Pflanze – infolge der Komplexität der Vorgänge heute oft noch nicht ganz verstanden wird und eine multidisziplinäre Forschung beschäftigt, konnten erste definierte Werkstoffe schon in früher Zeit vom Menschen entwickelt und hergestellt werden. Beispiel sind die Metalle, Keramik und Glas, die Entdeckungen von Bronze und Eisen haben ganze Kulturepochen ausgelöst. Früh lernte man auch empirisch Werkstoffe mit besonderen Eigenschaften und Qualitäten herzustellen. Man wußte sie zu formen, zu härten oder zu färben.

Aus diesen prähistorischen Erfahrungen hat sich dann die moderne Wissenschaft analytisch und synthetisch weiterentwickelt. Die verschiedenen Analysemethoden lehrten uns Zusammensetzung, Reinheit, Gitterstrukturen und Oberflächen zu verstehen. Durch das Zusammenwirken von Analyse und Synthese kann man bestimmte Eigenschaften und Strukturen verstehen, und um so gezielter können neue Werkstoffe mit besonderen Merkmalen aufgebaut werden. Die Entwicklung von neuen Hochleistungswerkstoffen mit besonderen mechanischen, thermischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften ist in vollem Gange.

Wenn auch die Arbeiten, die zu neuen Wirkstoffen und zu neuen Werkstoffen führen, grundverschieden sind, so fällt doch auf, daß die Forschung in beiden großen Bereichen gezielter, intelligenter und weniger empirisch wird. Das Wissen über Struktur-Wirkungs- und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erlaubt es, zunehmend maßgeschneidert auf molekularer Ebene die jeweilige Problemlösung anzugehen. Unterstützt von einer leistungsfähigen Analytik können solche Entwicklungen auch zu verbraucherfreundlicheren, umweltverträglicheren und ressourcensparenden Problemlösungen beitragen.

Mit der Einführung der Waage bei chemischen Experimenten durch ANTOINE LORRENT LAVOISIER (1743–1794) wird allgemein der Beginn der modernen Chemie bezeichnet. ROBERT W. BUNSEN (1811–1899) und REMINGUS FRESENIUS (1818–1897) kann man als die Väter der analytischen Chemie in Deutschland bezeichnen. BUNSEN führte bereits Mitte des 19. Jahrhunderts grundlegende Arbeiten über die chemischen Vorgänge durch, die sich in Hochöfen abspielen. Als eines seiner Resultate konnte der spezifische Brennstoffverbrauch maßgeblich reduziert werden. Professor FRESENIUS eröffnete 1848 in Wiesbaden ein Privat- und Unterrichtslaboratorium, um Forschung, Lehre und angewandte Chemie unter einem Dach vereinen zu können. Zu den Schwerpunkten dieses Institutes zählten die Analyse von Wasser, der technischen Produkte und Mineralien, die Bestimmung der Zuckerarten, des Alkohols, die Ermittlung anorganischer Bestandteile in Pflanzen sowie die Analyse der Boden- und Düngerarten und die Untersuchung der atmosphärischen Luft [1.9].

WILHELM OSTWALD (1853–1932) gab 1894 in Leipzig sein Buch mit dem Titel «Die wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie» heraus. Er gab ihr damit ein stärker fundiertes, naturwissenschaftliches Profil und versuchte, den von ihm geprägten Begriff von der «Dienstmagd der Chemie» für die analytische Chemie von ihr zu nehmen. OSTWALD erhielt 1909 für seine grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Katalyse den Nobelpreis für Chemie. Es folgten weitere Erkenntnisse von HENRICUS VAN T'HOFF (1852–1911), S. A. ARRHENIUS (Nobelpreis für Chemie 1903) und WALTER H. NERNST (Nobelpreis für Chemie 1920). Diese klassische Epoche der analytischen Chemie stand überwiegend im Zeichen chemischer Reaktionen, die zum analytischen Trennungsgang vereint wurden, der sich in seiner Basis über viele Jahrzehnte in der angewandten Analytik bewährte.

Die Entdeckung neuer chemischer Elemente war der größte Ansporn für einen Chemiker, wobei jede neu entwickelte Analysetechnik neue Entdeckungen zur Folge hatte. Während das Element Germanium noch mit den damals bereits eingeführten chemischen Fällungsmethoden von CLEMENS WINKLER 1886 entdeckt worden war, gelang die Isolierung der Alkalimetalle Rubidium und Cäsium im Dürkheimer Mineralwasser durch ROBERT BUNSEN mit Hilfe der Emissionsspektalanalyse, die er 1861 zusammen mit dem Physiker KIRCHHOFF (1824–1887) entwickelt hatte. Bei der chemischen Abtrennung wurden die wichtigsten Spektrallinien der beiden Metalle verfolgt und nach jeder durchgeführten Trennung derjenige Teil, in dem sich die Linien am intensivsten zeigten, weiterverfolgt. Es folgten die emissionsspektroskopischen Entdeckungen von Thallium (1861 von CROOKES), Indium (1863 von REICH und RICHTER) und Gallium (1875 von DE BOISBAUDRAN) [1.10].

Weitere Beispiele sind die Entwicklung der radiochemischen Methoden, die zur Entdeckung des Radiums und des Poloniums durch Madame CURIE im Jahre 1898 führten. MARIE CURIE erhielt im Jahre 1911 für die Entdeckung dieser Elemente sowie der Charakterisierung, Isolierung und Untersuchung des Radiums den Nobelpreis für Chemie. 1922 wurde Hafnium durch HEVESY und COSTER und 1925 Rhenium als letztes der noch im periodischen System fehlenden natürlichen Elemente durch TACKE und NODDACK mittels der gerade neu eingeführten Röntgenspektalanalyse gefunden.

Dieser positiven Phase der Erkenntnisgewinnung – Elemententdeckungen, Atomtheorie, Gastheorie, Stöchiometrie, Massenwirkungsgesetz, Kernspaltung

u. a. – überlagerte sich mit dem Aufblühen der chemischen Industrie eine negative, in der die wissenschaftliche Seite der analytischen Chemie gravierend abgewertet wurde. Die analytische Chemie war hier nur noch in erster Linie zur routinemäßigen Kontrolle der Syntheseprodukte gefragt, bei der man die Produkte unter Kostenaufwand wieder zerlegen mußte.

Zur Charakterisierung der organischen Syntheseprodukte stand über eine lange Periode fast nur die organische Elementaranalyse als einziges analytisches Prinzip zur Verfügung. Sie war von JUSTUS VON LIEBIG 1837 entwickelt worden und wurde dann vor allem von FRITZ PREGL in den zwanziger Jahren und später noch von vielen Mikroanalytikern perfektioniert. PREGL erhielt für die Entwicklung der Mikroanalyse organischer Stoffe 1923 den Nobelpreis für Chemie. Benötigte man zu Liebig's Zeiten noch Probenportionen bis zu einem Gramm, so wurden diese bis auf wenige mg reduziert. Dadurch erreichte man nicht nur kürzere Analysenzeiten, sondern ermöglichte auch die Elementaranalyse von sehr kostbaren Naturstoffen. Es fehlte nicht an Bemühungen, die Probeneinwaagen bis in den unteren  $\mu\text{g}$ -Bereich zu reduzieren, jedoch sind die teilweise recht aufwendigen Techniken durch die Massenspektrometrie abgelöst worden.

Überhaupt waren die zwanziger und dreißiger Jahre die Periode der klassischen Mikroanalyse. In der qualitativen Analyse schwörte man auf die Lötrohrprobierkunst und auf Mikrokristallreaktionen, die nicht nur ästhetisch, sondern auch äußerst empfindlich und zuverlässiger waren als Farb- und Tüpfelreaktionen, die allenthalben modern wurden. Die mikroanalytischen Arbeiten in den fünfziger und sechziger Jahren waren aber von einem erheblichen Negativimage der Analytischen Chemie geprägt.

Weit «analysefreundlicher» als die chemische Industrie entwickelte sich in den fünfziger Jahren die Elementanalytik in der Geochemie und Metallurgie. Hier erkannte man bereits viel früher ihre Unentbehrlichkeit für die Optimierung der Eigenschaften der Produkte (z. B. Legierungen, Stähle) und gewann detaillierte Erkenntnisse über den Aufbau der Erdkruste und somit auch für die Gewinnung der dort vorrätigen Rohstoffe. Man setzte auf Bunsens Spektralanalyse und gab viele weitere Impulse für die moderne instrumentelle Analytik. Aber trotz der nun beginnenden Nutzung physikalischer Methoden – der Spektroskopie – ist die analytische Chemie auch heute noch in erster Linie Domäne der Chemie, und sie sollte auch unbedingt federführend bleiben, da nur solide Stoffkenntnisse eine gesunde Basis der analytischen Chemie bilden.

## 1.2 Warum instrumentelle Analytik?

Instrumentelle Direktmethoden sind überwiegend physikalische Relativmethoden, bei denen die analytischen Meßgrößen nicht mehr wie in der klassischen analytischen Chemie z. B. die Masse eines Niederschlags, sondern elektrische Größen sind, die sich bei der Anregung mit z. B. Elektronen-, Photonen-, Neutronen- und Ionenstrahlen ergeben. Die gesuchte Konzentration bzw. die zu bestimmende Absolutmenge eines Elementes bzw. einer Verbindung muß über eine Kalibrierungsfunktion gefunden werden.

Die Vorteile der instrumentellen Analytik liegen – nach erfolgter Kalibrierung des Gerätes – zum einen in der Erfassung sehr geringer Konzentrationen bis in den extremen Spurenbereich unter Einsatz minimaler Probenmengen, zum anderen in der Schnelligkeit des Verfahrens, die einen sehr hohen Probendurchsatz ermöglicht und automatisierbar ist.

### 1.2.1 Spurenanalytik

Die Methoden der klassischen analytischen Chemie, die für Gehaltsbestimmungen bis zu etwa einem 1000stel Prozent sehr genaue Ergebnisse liefern, beruhen größtenteils auf chemischen Reaktionen, wie z. B. Fällungen von schwerlöslichen Reaktionsprodukten (Gravimetrie) oder stark gefärbten Reaktionsprodukten (Titrimetrie). Da die zu bestimmenden Elemente in wässriger Lösung als Ionen vorliegen müssen, spricht man von «naßchemischen» Analysenverfahren. Diese klassischen Verfahren sind für die Bestimmung sehr niedriger Gehalte nicht mehr für eine wirtschaftliche Routineanalytik im Spurenbereich geeignet.

Soll z. B. noch eine Elementkonzentration von 1 ng/g in einer Zelle quantitativ erfaßt werden, so benötigt man bereits eine Bestimmungsmethode mit einem absoluten Nachweisvermögen im Femtogramm-Bereich ( $1 \text{ fg} = 10^{-15} \text{ g}$ ). Selbstverständlich sollen die analytischen Informationen auch dann noch zuverlässig sein. Die Unzuverlässigkeit analytischer Daten gilt heute in allen Bereichen der Analytik, wenn niedrige Konzentrationen im ng/g-Bereich und darunter bestimmt werden müssen. Ursache ist das Auftreten von systematischen Fehlern, die in der herkömmlichen Analyse nur eine untergeordnete Rolle spielen, jedoch mit der Bestimmung immer niedriger werdender Elementgehalte rapide wachsen.

Während die geläufigeren statistischen Fehler den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit gehorchen, sich deshalb mathematisch gut beschreiben und sich durch mehrfaches Wiederholen von Messungen verringern lassen, sind die Quellen für systematische Fehler oft sehr komplexer Natur, so daß selbst erfahrene Spurenanalytiker sie nur äußerst schwer erkennen und vermeiden können. Somit stellt die Minimierung systematischer Fehler das Hauptproblem der extremen Spurenanalyse dar (Bild 1.1). Die möglichst weitgehende Vermeidung dieser systemati-

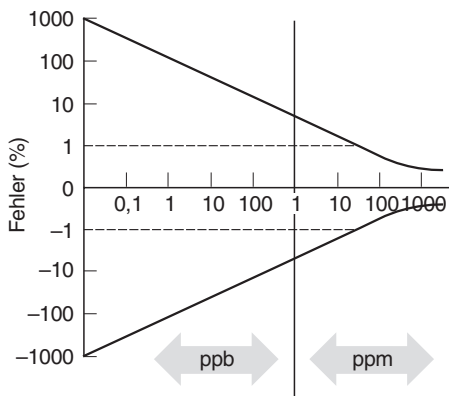


Bild 1.1 Zunahme der Unsicherheit von spurenanalytischen Daten mit kleiner werdenden Gehalten



schen Fehler erfordert sehr große Erfahrung und vor allem geschultes Kritikvermögen.

Hier geht der Trend in Richtung wirtschaftlicherer instrumenteller Direktmethoden mit aufwendigen Geräten, die auf physikalischen Prinzipien beruhen. So lautet das moderne Schlagwort: «instrumentelle Analytik». Im Hinblick auf die verbundenen Kosten spielen schnelle Direktverfahren für den Einsatz in der Routine bis hin zur Online-Prozeßsteuerung eine wichtige Rolle. Die Gerätehersteller bieten dafür eine breite Palette von Meßplätzen vom Hochleistungsforschungsgerät bis zum kleinen, robusten Routinegerät für die «Vor-Ort-Analyse».

### 1.2.2 Hoher Probendurchsatz

Ein Begriff, den man heute überall antreffen kann, ist Produktivität. Die Steigerung der Produktivität ist eine Voraussetzung dafür, daß ein Gesellschaftssystem seinen Bürgern eine höhere Lebensqualität bieten kann. Die private Industrie und viele öffentliche Institutionen suchen daher ständig nach Möglichkeiten, Produkte und Dienstleistungen zu verbessern. Die Hersteller wissenschaftlicher Instrumente waren in den letzten Jahrzehnten diejenigen, die am meisten zur Steigerung der Produktivität beigetragen haben. Man denke nur einmal daran, wie das typische Labor ausgesehen hat, das für die Analytik zuständig war. Es gab riesige Mengen an Glasgeräten – überall Büretten und Pipetten. Unzählige hochqualifizierte Wissenschaftler verbrachten ihren Arbeitstag am Labortisch. Aber das Ergebnis war insgesamt doch recht dürftig: Nur eine kleine Anzahl Proben wurde jeden Tag untersucht.

Heutzutage ist der Probendurchsatz durch moderne, hochproduktive Instrumente enorm gestiegen. Viele Labors untersuchen heute täglich routinemäßig Tausende von Proben, und die zusätzliche Information daraus erlaubt erfolgsversprechendere Explorationsverfahren. Wir können heute Mineralien und Öl sehr viel effizienter aufspüren, sie schneller zu Endprodukten verarbeiten und produzieren dabei weniger Abfall – und das viel kostengünstiger! Die Qualität der Roh- und Endprodukte, die die Industrie verwendet, hat sich so sehr verbessert, daß die Verbraucher zu Recht Lebensmittel, Pharmazeutika und langlebige Konsumgüter weit höherer Qualität erwarten dürfen als in der Vergangenheit.

Die Qualitätssicherung verlangt nach einer leistungsstarken Prozeßanalytik. Statt Stichproben zu nehmen, wird immer mehr dazu übergegangen, jedes einzelne Gebinde z. B. bei der Wareneingangskontrolle zu prüfen. Die Analytik muß dementsprechend mit einem deutlich erhöhten Probenaufkommen rechnen. Größerer Probendurchsatz ist bei gleichbleibendem oder eher reduziertem Personal nur durch Automatisierung und schnellen Analysenmethoden zu erreichen. Da die Probenvorbereitung oftmals die meiste Zeit in Anspruch nimmt, kann durch Verfahren, die keine oder nur geringe Probenvorbereitung brauchen, viel Zeit gewonnen werden. Der Trend geht zu Online- und Inline-Meßmethoden.

Weiter stelle man sich nur einmal die riesige Zahl von Umweltanalysen vor, die heutzutage notwendig sind. Das könnte man mit den manuellen Verfahren der Vergangenheit einfach nicht leisten. Wir könnten den Zustand der Welt, in der wir leben, viel schlechter messen und steuern, wenn wir keine modernen analytischen Instrumente hätten.

Das Abarbeiten größerer Analysenmengen ist nur noch mittels Automaten vertretbar (Routineanalysen). Effektiv arbeitende Analysenautomaten sind in der Regel billiger, als wenn die Analysen mit klassischen Geräten «per Hand» ausgeführt werden. Automaten liefern subjektiv (durch das Bedienerpersonal) nicht beeinflusste Analyseergebnisse. Bei der Verwendung von Automaten in der instrumentellen Analytik müssen folgende Typen unterschieden werden:

- **Teilautomaten** sind automatische Systeme, bei denen jedoch Vorgänge des analytischen Ablaufs noch manuell ausgeführt werden.
- **Vollautomaten** sind Systeme, die völlig selbständig alle zum analytischen Ablauf gehörenden Vorgänge abarbeiten.
- **Logische Automaten** sind Teil- oder Vollautomaten, die imstande sind, anhand der Meßergebnisse den Analysenablauf zu ändern (z. B. zu optimieren).
- **Prozeßautomaten** sind Systeme, die die Analyseergebnisse in einem Mikrocomputer weiterverarbeiten (z. B. Steuerung von Dosierpumpen).

Immer leistungsfähigere, flexiblere automatische Probenvorbereitungs- und Robotersysteme sind gefragt. Die Geräte selber erfordern aufgrund ihrer Computer- und Mikroprozessorsteuerung immer weniger Benutzeraufwand. Zur Vermeidung von Fehlern werden die Geräte mit einer automatischen Ergebniskontrolle ausgestattet. Sie geben Fehlermeldung, wenn Messungen außerhalb eines vorher festgelegten Toleranzbereiches liegen.

### 1.3 Spektroskopie

Die meisten Kenntnisse, die man vom Aufbau der Materie besitzt, stammen aus Experimenten, bei denen Licht – oder allgemein Strahlung – und Materie in Wechselwirkung treten. Seit der ersten, von BUNSEN und KIRCHHOFF durchgeführten praktischen Spektralanalyse hat sich die auf der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie beruhende Spektroskopie in breiter Methodenvielfalt zu einem der wichtigsten Hilfsmittel der modernen Analytik entwickelt. Dies ist sowohl auf die apparativen Fortschritte als auch auf die grundlegenden theoretischen Arbeiten zurückzuführen, die ohne die bahnbrechenden Erkenntnisse der Quantenmechanik nicht möglich wären.

Einige physikalische Erscheinungen, die mit der Wechselwirkung von Licht und Materie zusammenhängen, lassen sich mit Hilfe der Wellennatur des Lichtes beschreiben, andere nur mit Hilfe der korpuskularen Natur. Sichtbares Licht ist ein Beispiel für eine elektromagnetische Strahlung. Andere Beispiele sind die Röntgenstrahlung, die UV(Ultraviolett)- und IR(Infrarot)-Strahlung. Alle diese Strahlungen haben eines gemeinsam: Sie können als elektromagnetische Wellen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen und sich nur in ihrer Frequenz unterscheiden, aufgefaßt werden.

Die Entwicklung der klassischen Spektroskopie und die Nutzung völlig neuer Prinzipien in der spektralen Analytik sind die herausragenden Ursachen für die heutige Bedeutung der Spektroskopie. Sie besitzt ein so hohes Informationsvermögen, daß sich mit der modernen Atom- und Molekülspektroskopie praktisch jede sinnvolle analytische Frage beantworten läßt. Noch vor 30 Jahren wurden

UV- und Raman-Spektren mit Photoplaten registriert und Infrarotspektren Punkt für Punkt mit einem Galvanometer aufgenommen, röhrenbestückte Analog-Rechenverstärker als bedeutender Fortschritt begrüßt und Spektrenlisten durch mechanisches Sortieren von Lochkarten erstellt.

Kernpunkt jeder Qualitätskontrolle ist die Frage nach der Identität. Für die Praxis des Kontrolllabors sind meßtechnische Verfahren erforderlich, die quantifizierbare und reproduzierbare Größen liefern. Eine bestimmte Meßtechnik kann immer nur einen Teil der gesamten Eigenschaften eines Produktes widerspiegeln und sollte im Idealfall selektiv die Merkmale erfassen, an denen sich unterschiedliche Produktqualitäten äußern. Einfache Messungen sind Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkt, Brechungsindex oder Viskosität. Besonders wenn chemische Unterschiede im Spiel sind, ist die Selektivität dieser Verfahren nicht ausreichend. Auf der anderen Seite sind naßchemische Analysen meist langwierig, vor allem, wenn eine quantitative Aussage gewünscht wird.

Spektroskopie ist die Wissenschaft über die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie.

Der Einzug der Spektroskopie in die Analytik hat einen großen Fortschritt gebracht. Eindimensionale Analysenverfahren liefern für jede Substanz einen Meßwert (Schmelzpunkt, Retentionszeit usw.). Die Methoden der Spektroskopie sind mindestens zweidimensionale Analysenverfahren, sie liefern von einer Substanz für jedes auflösbare Wellenlängen- (oder Massen-) Intervall eines Spektrums mindestens einen Intensitätswert. Daher ist ihr Informationsvermögen groß genug, um praktisch jede analytische Frage beantworten zu können. Dies ist wohl eine der Ursachen für die erstaunliche Entwicklung der spektroskopischen Analysemethoden.

Definitionsgemäß befaßt sich die Spektroskopie mit der Charakterisierung von Atomen, Ionen, Radikalen und Molekülen durch Aufnahme und Auswertung ihrer Spektren, die durch unterschiedliche Meßeinrichtungen, wie z.B. Atomabsorptionsspektrometer, Atomemissionsspektrometer oder Spektralphotometer erhalten werden. Im allgemeinen bestehen spektrometrische Instrumente aus den drei Komponenten Strahlungsquelle, Einrichtung zur spektralen Zerlegung und Detektor für die Messung der Strahlung.

Die praktische Spektroskopie hat sich sehr bald in zwei Richtungen entwickelt, in die **Atom-** und in die **Molekülspektroskopie**. Die analytischen Techniken nutzen dazu Übergänge in den Termschemata von Molekülen und von Atomen mit Strahlungsquanten aus Bereichen von der Röntgenstrahlung bis hin zu den Ultrakurzwellen. Bei der Atomspektroskopie geht es um die qualitative und quantitative Bestimmung von Elementen in den unterschiedlichsten Stoffen und Konzentrationsbereichen. Hierzu zählen z.B. die Verfahren der Atomabsorption, der Atomemission und der Röntgenfluoreszenz. Die molekülspektroskopischen Verfahren, wozu die UV/Vis-, IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie gehören, geben Aufschluß über Bindungsfragen und Struktur der Moleküle. Charakteristische Banden oder Bandenkombinationen können zum qualitativen Nachweis, aber auch zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Komponenten genutzt werden.

Auch die Verfahren der Massenspektrometrie sowie der Elektronenspektrometrie werden hier unter dem Oberbegriff Spektroskopie behandelt. Bei strenger De-

definition ist die Massenspektrometrie kein auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie beruhendes spektroskopisches Verfahren, sondern ein Trennverfahren.

Die Vielfalt der verfügbaren Methoden erlaubt es, sehr spezielle Fragestellungen zu beantworten durch Mikro- und Spurenanalyse, Oberflächenanalyse, Untersuchung der Feinstruktur komplexer Systeme und die Analytik reagierender Systeme. Viele spektroskopische Methoden arbeiten zerstörungsfrei, man kann also die gleiche Probe mit verschiedenen Verfahren analysieren und hat sie trotzdem anschließend noch zur Verfügung. Das ist von größtem Wert z.B. für die Untersuchung von Kunstwerken oder der Endkontrolle von Fertigprodukten. Ganz besonders wichtig ist jedoch, daß viele spektroskopische Verfahren am Ort der zu untersuchenden Probe messen und das Analyseergebnis in «Echtzeit» zur Verfügung stellen können, um damit Regelprozesse zu beeinflussen oder auch einen Alarm auszulösen.

Es ist heute überflüssig, auf die Bedeutung physikalisch-chemischer Analysemethoden besonders hinzuweisen. Sie gehören zum täglichen Brot jedes modernen Laboratoriums. Mit spektroskopischen Methoden lassen sich

- Rohstoffe auffinden und gewinnen,
- neue Produkte und Verfahren entwickeln,
- Produktionsprozesse gestalten und optimieren,
- die Qualität der Produkte sichern.

Bedingt durch ihre vielfältigen Einsatzmöglichkeiten, der erreichbaren Genauigkeit und ihrer hohen Nachweisempfindlichkeit sowie des häufig geringen Zeitbedarfs für eine Analyse besitzen die spektroskopischen Methoden einen hohen volkswirtschaftlichen Stellenwert. Ohne sie kann heute keine Tonne Stahl erzeugt und kein elektronisches Bauteil hergestellt werden. Die Qualität von Lebensmitteln, einschließlich Wasser und Luft, sowie von Heilmitteln wird gesetzlich gefordert und mit ihnen überwacht. Mit spektroskopischen Methoden kann man aber auch die Nebenprodukte menschlicher Aktivität kontrollieren: Müll, Abwasser und Abgas. Wissenschaftliche Grundlagenforschung von der Biochemie bis zur Astronomie ist nicht denkbar ohne die modernen spektroskopischen Verfahren.

Generell findet der Computer immer mehr Anwendung in der instrumentellen Analytik, die Apparate sind einfacher zu bedienen, und es erfolgt ein Aufarbeiten der Ergebnisse in der gewünschten Form. Häufig braucht der Operator über gar keine oder nur geringe Kenntnisse hinsichtlich der angewandten Analysemethode zu verfügen. Die große Gefahr dabei aber ist – und das darf nicht vergessen werden –, daß die Güte eines Instruments stets von seiner Kalibrierung abhängt, und folglich muß die Richtigkeit der angegebenen Werte ständig kontrolliert werden. Das Analysengerät darf nicht zu einer «Black box» werden, insbesondere darf man nicht den errechneten Werten eines Computers blind vertrauen, er arbeitet nur das Analyseergebnis auf. Eine «richtige» Analyse wird aber durch die Sorgfalt bei der Probennahme, der Probenvorbereitung und der Wahl der analytischen Bedingungen bestimmt.

Alle in der Spektroskopie verwendeten Geräte enthalten praktisch – oft modular – eine Einheit zur Probenaufnahme und eine zur Anregung des Analysesignals. Dazu kommt ein Spektrometer, um das Spektrum im benützten Wellenlängengebiet

zu erzeugen und das substanzspezifische Signal auszusondern, sowie ein Detektorsystem zur Erfassung des Meßsignals und schließlich eine Anlage, um die Meßdaten zu verarbeiten. Eine wesentliche Rolle kommt aber auch der Steuerung der gesamten Meßabläufe mit Rechnern zu. Besonders der Einsatz des Personal-Computers hat hier in den letzten Jahren die Entwicklung bestimmt. Neben der Integration von leistungsfähigen Computern haben neue Bauteile, wie Laserquellen und Lichtleitfasern, die Entwicklung vieler neuer analytischer Techniken erst ermöglicht.

Heute werden die aufwendigen Schritte der Probennahme, Bereitung und Anordnung der Probe im Gerät automatisiert, und man verwendet Lichtfaser-Bündel, um Proben untersuchen zu können, die sich außerhalb des Spektrometers befinden oder gefährlich, empfindlich oder sehr wertvoll sind. In Zukunft wird man viele Analysen, die noch heute nach Liebigs Verfahren durchgeführt werden (Probennahme, Transport ins Labor, Analyse, Rückmeldung des Ergebnisses), nun in Echtzeit am Ort der Probe entweder mit spezialisierten Kleinspektrometern oder durch optische Wellenleiter ausführen können, die verschiedene Probenorte mit einem zentralen Spektrometer verbinden.

Dieses Werk behandelt das Gebiet der Spektroskopie, es stellt kein Lehrbuch für Spektroskopiker dar. Es wendet sich vielmehr an all diejenigen – Industriechemiker und Ingenieure – die spektroskopische Untersuchungen als Hilfsmittel zur Lösung chemischer Probleme betrachten. Ihnen soll diese Einführung einen Überblick über die spektroskopischen Methoden geben und sie anregen, diese auch in ihren eigenen Arbeiten anzuwenden.

## 1.4 Auf der Suche nach dem «Nichts»

Von Stuttgart bis zum Roten Platz in Moskau ist es wahrhaftig kein Katzensprung. Etwa 2000 km Luftlinie liegen dazwischen. Zwei Millimeter dieser Strecke würden dabei einem ppb (parts per billion), nämlich einem Milliardstel, der Gesamtstrecke entsprechen. Schon hier – bei einer Zahl mit «nur» neun Nullen – stößt die menschliche Vorstellungskraft an ihre Grenzen. Das Vorstellungsvermögen des Menschen für Maß und Zahl ist eben auf seine täglich erlebte Umwelt bezogen: Jeder hat das Gefühl, wie schwer ein Kilogramm wiegt. Kaum jemand hat Schwierigkeiten, mit beiden Händen einen Meter anzuzeigen. Und wie lange eine Stunde dauert, weiß jeder, der einmal hat warten müssen. Bei tausend Tonnen, einem Hundertstel-Millimeter und 4000 Jahren spürt man bereits die Grenzen der Vorstellbarkeit, und bei Lichtjahren, Nanosekunden und ppb kapituliert das Begriffsvermögen völlig.

Früher war der Gebrauch derart seltener Maßeinheiten nur den Naturwissenschaftlern geläufig. Heutzutage verwendet man aber diese Bezeichnung in allen Medien, wenn von Megawatt für die Kraftwerksleitung, von Mikrogramm bei der Entdeckung eines neuen Hormons oder von 3,7 ppb einer Verunreinigung im Grundwasser berichtet wird.

Mit der Welt weit hinter dem Komma beschäftigt sich die moderne Analytik. Kaum eine Wissenschaft hat im Verlauf der letzten zwei Jahrzehnte eine so atemberaubende Entwicklung durchgemacht wie die Analytik, die Wissenschaft vom Nachweis der Stoffe und der Bestimmung von Konzentrationen. Während man

vor mehr als 40 Jahren noch alle Stoffmengen jenseits von einem Zehntel Promille als «Null» betrachten mußte, können heute in einigen Bereichen Billiardstelgramm aufgespürt werden. Damit ist die Wissenschaft in Spurenbereiche vorgedrungen, die sich der Vorstellungskraft völlig entziehen – eine Leistung, die besonders der Umweltdiskussion eine ganz neue Dimension eröffnet hat. Es ist praktisch nicht mehr möglich, nichts nachzuweisen. Das gilt dann auch für die vielzitierten Rückstände in Boden, Wasser, Luft und damit in den Nahrungsmitteln.

Den «Null-Rückstand» gibt es nicht, weist doch die Analytik auch noch die Spur einer Spur nach. Null bleibt eine theoretische Größe, der man sich zwar nähern, die man aber niemals ganz erreichen kann. Bild 1.2 zeigt anschaulich die Konzentrationsangaben im Ultraspurenbereich. Der reinste Stoff, den man heute herstellen kann, ist Silizium. Trotz aufwendiger Zonenschmelzverfahren erreicht man bestenfalls eine Reinheit mit  $10^9$  Fremdatomen pro  $\text{cm}^3$ . Das entspricht,



Bild 1.2 Veranschaulichung von Konzentrationsangaben