

— Zusammenfassung — Quantitative Analytische Chemie

Sommersemester 2006

Werner Schwalbach

Unkorrigierte und unvollständige 1. Fassung
(mit der üblichen Menge an Tippfehlern)

26. Juni 2006

Werner Schwalbach <schwalbach@chemie-mainz.de> <http://www.chemie-mainz.de>

Dieses Dokument darf ohne das Einverständnis des Autors nicht auf anderen Seiten veröffentlicht oder gegen Bezahlung verbreitet werden. Der Autor übernimmt keine Garantie dafür, dass dieses Dokument fehlerfrei ist und ist für Verbesserungsvorschläge und Korrekturhinweise dankbar.

Grundlage für diese Zusammenfassung war das Script zur Vorlesung »Analytische Chemie« im Sommersemester 2006 von Prof. Dr. Thorsten Hoffmann.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	3
3	Säure-Base Chemie	3
3.1	Starke und schwache Säuren und Basen	3
3.2	Titration	5
3.3	Indikatoren	5
3.4	Puffer	6
4	Komplexometrie	7
4.1	Komplexe	7
4.2	Komplexometrische Titration (mit EDTA)	9
5	Redox titrationen	10
6	Elektroanalytische Methoden	11
6.1	Grundlagen	11
6.2	Elektrodensysteme	12
6.3	Elektroanalytische Methoden	14
7	Atomspektroskopie	16
7.1	Allgemeines	17
7.2	Methoden der Atomspektroskopie	18
7.3	Strahler in der AAS	18
7.4	Atomisierung	20
7.5	Linienbreite und Linienprofil	21
7.6	Störungen und Korrekturen	22
8	Chromatographische Techniken	23
8.1	Grundlagen und Chromatographische Kenngrößen	23
8.2	Gaschromatographie (GC)	25
8.3	Andere Arten der Chromatographie	26
8.4	Phasen	26

1 Einleitung

Bei dieser Zusammenstellung handelt es sich um eine grobe Zusammenfassung der meiner Meinung nach wichtigsten Inhalte des Scriptes zur Vorlesung Analytische Chemie von Professor Hoffmann. Sie ist nicht zwingend vollständig und es wurde auf das Einfügen von Bildern verzichtet.

2 Grundlagen

- **SI-Einheiten:** Die sieben SI-Einheiten sind: Kilogramm (kg), Meter (m), Sekunde (s), Ampere (A), Candela (cd), Kelvin (K) und Mol (mol).
- **Molarität:** Stoffmenge eines Stoffes in Mol bezogen auf ein bestimmtes Volumen (mol/L).
- **Molalität:** Stoffmenge eines Stoffes in Mol pro Kilogramm des Lösungsmittels und nicht der ganzen Lösung. Der Vorteil dieser Angabe ist die Temperaturunabhängigkeit der Molalität (mol/kg).
- **Mischungsverhältnisse:** ppm = part per million (Teile pro eine Million Teile); ppb = parts per billion (Teile pro eine Milliarde Teile). Wird von ppmv oder ppbv gesprochen, so bezieht man sich nicht auf eine Masse, sondern auf ein Volumen (üblich bei Gasen).

3 Säure-Base Chemie

3.1 Starke und schwache Säuren und Basen

Die Kenntnis des chemischen Gleichgewichtes und die Autoprotolyse des Wassers werden als bekannt vorausgesetzt.

- **pH-Wert:** Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration (H^+) und der pOH-Wert der negative dekadische Logarithmus der Hydroxidionkonzentration (OH^-). Es gilt:

$$pH + pOH = pK_W = 14$$

- **Säure- und Basenkonstante:** Für Säuren (z.B. HX) wird der K_S bzw. dessen negativen dekadischen Logarithmus der pK_S definiert als

$$K_S = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \quad \text{bzw.} \quad pK_S = -\log(K_S)$$

Analog gilt für Basen (z.B. XOH) der K_B bzw. dessen negativen dekadischen Logarithmus der pK_B mit

$$K_B = \frac{[OH^-][X^+]}{[XOH]} \quad \text{bzw.} \quad pK_B = -\log(K_B)$$

Beide Reaktionen laufen in wässrigem Medium ab. Die Konzentration des Wassers wird, bedingt durch den großen Überschuß, als konstant angesehen und ist in K_S bzw. K_B eingeflossen. Je niedriger der pK_S , desto stärker die Säure. Dies gilt analog für Basen. Allgemein gilt weiterhin:

$$pK_S + pK_B = 14 = pH + pOH \quad \text{bzw.} \quad K_S \cdot K_B = 10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$$

- **Nivellierender Effekt:** In wässrigem Medium ist H_3O^+ die stärkste Säure. Stärkere Säuren dissoziieren in Wasser vollständig unter Bildung von H_3O^+ , weshalb sehr starke Säuren alle, unabhängig von ihrem pK_S Wert, in Wasser das gleiche saure Verhalten zeigen. Dies wird als *nivellierender Effekt* des Wassers bezeichnet.
- **Protolysekonstante einer zweiprotonigen Säure:** Die Protolysekonstante einer zweiprotonigen Säure oder Base ist näherungsweise gegeben durch:

$$[H_3O^+] \approx 2 \cdot [Säure] \quad \text{bzw.} \quad [OH^-] \approx 2 \cdot [Base]$$

- **Lösungen mit mehreren starken Säuren oder Basen:** Enthalten Lösungen mehrere starke Säuren oder Basen, so erfolgt die Protolyse unabhängig voneinander, d.h. die H_3O^+ Konzentration bzw. OH^- Konzentration bilden die Summe der einzelnen Protolyte:

$$[H_3O^+]_{\text{gesamt}} = \sum_{i=1}^N [H_3O^+]_i \quad \text{bzw.} \quad [OH^-]_{\text{gesamt}} = \sum_{i=1}^N [OH^-]_i$$

- **Starke Säuren und Basen:** Bei $-1,74 < pK_S < 4,5$ ist die Protolysereaktion unvollständig: $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$. Im Gleichgewicht gilt $[H_3O^+] = [A^-]$:

$$K_S = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad \Rightarrow \quad K_S = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]}$$

Im Gleichgewicht ist die momentane Konzentration an undissoziierter Säure die Ausgangskonzentration c_0 abzüglich des bereits dissoziierten Anteils: $[HA] = c_0 - [H_3O^+]$. Setzt man diesen Ausdruck für $[HA]$ ein und löst die entstehende Gleichung mit Hilfe der p-q-Formel, so folgt als Ergebnis die Näherung:

$$[H_3O^+] = \frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot c_0}$$

- **Mittelstarke/schwache Säuren:** Bei $4,5 < pK_S < 9,5$ ist die Konzentration der undissoziierten Säure viel Größer als die der protolysierten und im Gleichgewicht gilt: $[H_3O^+] = [A^-] \ll [HA]$. Näherungsweise kann daher die Gesamtkonzentration $[HA]$ mit der Ausgangskonzentration c_0 gleichgesetzt werden: $[HA] = c_0$. Es folgt:

$$K_S = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad \Rightarrow \quad K_S = \frac{[H_3O^+]^2}{c_0} \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_S \cdot c_0}$$

- **sehr schwache Säuren:** Bei $pK_S > 9,5$ sehr schwachen Säuren und Basen kann die Autoprotolyse des Wassers nicht mehr vernachlässigt werden und es folgt mit $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_W$ und der Elektroneutralitätsbedingung $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$:

$$K_S = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_S \cdot c_0}{[A^-]} = \frac{K_S \cdot c_0}{[H_3O^+] - [OH^-]} = \frac{K_S \cdot c_0}{[H_3O^+] - \frac{K_W}{[H_3O^+]}}$$

Aufgelöst nach der H_3O^+ -Konzentration ergibt sich:

$$[H_3O^+] = \sqrt{c_0 \cdot K_S + K_W}$$

- **Übersicht über die Gleichungen zur Berechnung der H_3O^+ -Konzentration:**

Art	pK_S -Bereich	Gleichung
starke Säure	$-1,74 < pK_S < 4,5$	$[H_3O^+] = \frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot c_0}$
mittelstarke/schwache Säure	$4,5 < pK_S < 9,5$	$[H_3O^+] = \sqrt{c_0 \cdot K_S}$
sehr schwache Säure	$pK_S > 9,5$	$[H_3O^+] = \sqrt{c_0 \cdot K_S + K_W}$

- **Dissoziations- bzw. Protolysegrad:** Nur starke Säuren protolysieren vollständig. Zur Beschreibung der quantitativ nicht vollständig dissoziierenden Elektrolyte wird der Dissoziationsgrad α eingeführt, der quasi den prozentualen Anteil an dissoziierten Molekülen in Bezug auf die Ausgangskonzentration c_0 angibt:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{[A^-]}{c_0}$$

3.2 Titration

- **Titration einer starken Säure mit einer starken Base:**
- **Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base:**
- **Titritationsgrad τ :** Es gilt (mit B=Base, S=Säure, V=Volumen)

$$\tau (\text{Analyt} = \text{Base}) = \frac{[B] \cdot V_B}{[S] \cdot V_S} \quad \text{bzw.} \quad \tau (\text{Analyt} = \text{Säure}) = \frac{[S] \cdot V_S}{[B] \cdot V_B}$$

Ist $\tau = 1$, so entspricht dies dem Neutralisationsäquivalent.

3.3 Indikatoren

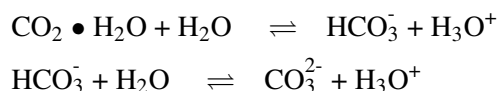
- **Indikatoren:** Indikatoren sind selbst Säuren oder Basen, deren verschiedenen protonierte Spezies unterschiedlich gefärbt sind. Die Farbreaktion ist in der Regel reversibel und es handelt es sich häufig um organische Farbstoffe. Bekanntestes Beispiel ist Phenolphthalein, das im basischen ein System konjugierter Doppelbindungen ausbildet und dadurch Licht im sichtbaren Bereich absorbiert bzw. reflektiert.

- **Indikatorexponenten:** Der pK_S -Wert eines Indikators wird als Indikatorexponent bezeichnet. Es gilt für die Reaktion $\text{HInd} \rightleftharpoons \text{Ind}^- + \text{H}^+$ mit dem protonierten Indikator HInd und der Indikatorbase Ind^- :

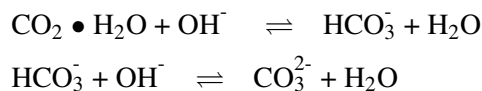
$$K_{S,\text{Ind}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \Rightarrow \text{pH} = pK_{S,\text{Ind}} + \log \left(\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \right)$$

Für $\text{pH} < pK_{S,\text{Ind}}$ liegt das Gleichgewicht auf der Seite von HInd, für $\text{pH} > pK_{S,\text{Ind}}$ liegt das Gleichgewicht auf der Seite von Ind^- und für $\text{pH} = pK_{S,\text{Ind}}$ sind beide Formen gleich konzentriert. Bei zweifarbigen Indikatoren ist der Umschlagsbereich unabhängig von seiner Konzentration, da der Farbton durch das Verhältnis von $[\text{Ind}^-]$ zu $[\text{HInd}]$ bestimmt wird. Bei einfarbigen Indikatoren bestimmt auch die Indikatorkonzentration die Farbintensität (Extinktion).

- **Universalindikatoren und der Einfluß von Kohlendioxid:** Bei Universalindikatoren handelt es sich um Mischungen verschiedener Indikatoren. Das in der Luft vorhandene CO_2 wirkt in Wasser als mittelstarke Säure, wobei nur geringe Mengen von CO_2 zur Kohlensäure reagieren:



Im alkalischen liegt das Gleichgewicht auf Seiten der Kohlensäure d.h. ein Teil der OH^- -Ionen ist in Carbonationen überführt worden:



Wird diese Lösung zur Titration eines Indikators mit einem Umschlagsbereich im alkalischen verwendet, so ist der wirksame OH^- -Gehalt der Lösung geringer als ihr wahrer Gehalt (HCO_3^- wirkt hierbei nicht als Base). Handelt es sich bei dieser Lösung um eine MgO -Lösung, die mit einer Säure titriert werden soll, so werden zu hohe Werte erhalten. Analog werden bei der Titration von Basen zu niedrige Werte erhalten. Dieser Fehler wird als » CO_2 -Fehler« bezeichnet.

3.4 Puffer

- **Puffer:** Puffer besitzen die Eigenschaft den pH-Wert von Lösungen bei Zugabe von Säuren und Basen (nahezu) stabil zu halten. Er besteht aus der Mischung einer Säure und ihrer konjugierten Base. Ein prominentes Beispiel ist der Essigsäure/Natriumacetat-Puffer. Zentrale Gleichung zur Bestimmung von pH-Werten von Puffersystemen ist die Henderson-Hasselbalch Gleichung:

$$\text{pH} = pK_S + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

Herleitung: Es gilt $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$.

$$K_S = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

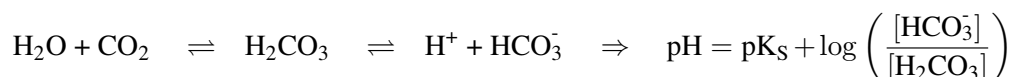
$$\Rightarrow \text{p}K_S = -\log \left(\frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \right) = \underbrace{-\log [\text{H}^+]}_{\text{pH}} - \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_S + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

Der nutzbare Bereiche eines Puffers liegt etwa bei $\text{p}K_S \pm 1$ weshalb möglichst ein Puffersystem gewählt werden sollte, dass nahe am geforderten pH-Wert liegt. Die Pufferkapazität β lässt sich durch hohe Pufferkonzentrationen verbessern. Ihr Maximum liegt bei $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$. Es gilt (mit B=Base und S=Säure).

$$\beta = \frac{dC_B}{d\text{pH}} = \frac{dC_S}{d\text{pH}}$$

Neben dem HA/NaAC Puffer sind auch $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ und $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ wichtige Puffersysteme. Im Blut findet man zudem das Kohlensäure-Bicarbonatsystem:



4 Komplexometrie

4.1 Komplexe

- **Grundlagen:** Komplexe sind Moleküle oder Ionen mit einem Zentralatom Z, um das entsprechend seiner Koordinationszahl n mehrere Liganden L angeordnet sind. Sowohl die Liganden als auch das Zentralatom können geladen oder ungeladen sein und man unterscheidet zwischen kationischen, anionischen und neutralen Komplexen. Die Ladung eines Komplexes ergibt sich aus den Ladungen seiner Bestandteile. Die Bindung zwischen Ligand und Zentralatom ist eine Donor-Akzeptorbindung zwischen einer Lewissäure (Zentralatom, Elektronenpaarakzeptor) und Lewisbasen (Liganden, Elektronenpaardonatoren).

Zentralteilchen	Liganden	Art des Komplexes
anionisch	neutral	anionischer Komplex
neutral	neutral	neutraler Komplex
kationisch	neutral	kationischer Komplex
kationisch	anionisch	anionischer Komplex

- **Zähnigkeit:** Je nachdem wieviele koordinative Bindungen ein Ligand eingehen kann wird seine Zähnigkeit angegeben. Ein Ligand, der nur eine Bindung eingehen kann wird einzähnig (unidental), ein Ligand mit zwei möglichen Bindungen zweizähnig (bidental) und so weiter. Sind mehrzählige Liganden an der Bildung eines Komplexes beteiligt, so spricht

man auch von einem Chelatkomplex. Prominente Beispiele für mehrzählige Liganden sind Ethylendiamin ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) (zweizählig) und Ethylendiamintetracetat (EDTA)¹

• **Nomenklatur:** Es gelten folgende Regeln

1. Zentralteilchen und Liganden werden gemäß folgender Tabelle benannt.

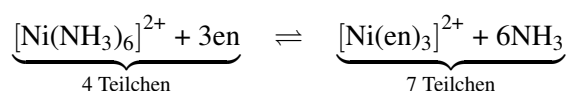
Ladung	Zentralteilchen	Liganden
anionisch	erhält seinen lateinischen Namen und endet auf »-at«	endet auf »-o«
kationisch	erhält seinen normalen deutschen Namen	erhält seinen normalen deutschen Namen
neutral	erhält seinen normalen deutschen Namen	erhält seinen normalen deutschen Namen

2. Zuerst werden die Liganden in alphabetischer Reihenfolge genannt. Treten sie mehrfach im Komplex auf, so wird ihnen bei einfach Molekülen ein Zahlwort der Form di, tri, tetra. . . zugewiesen. Handelt es sich um Liganden, die aus mehreren Atomen bestene (z.B. Ethylendiamin), so verwendet man bis, tris,. . . als Zahlwort. Zahlworte werden beim alphabetischen Ordnen ignoriert.
3. Als nächstes wird der Ligand mitsamt seiner Oxidationszahl genannt.
4. Sind an den Komplex noch Anionen gebunden (im Fall eines kationischen Komplexes), so werden diese in normaler Benennung ans Ende gestellt (z.B. -chlorid). Sind an den Komplex noch Kationen gebunden (im Fall eines anionischen Komplexes), so werden diese normal benannt (z.B. Kalium) und an den Anfang des Namens gestellt

Beispiele: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Kaliumhexacyanoferrat(III) (anionischer Komplex mit anionischem Liganden und positivem Zentralion sowie Kaliumkationen); $[\text{Cd}(\text{en})_2]\text{SO}_4$ Bisethylendiamincadmium(II)sulfat (kationischer Komplex mit neutralem Liganden und kationischem Zentralion sowie Sulfation); $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ Tetraamminkuper(II)-Tetrachloroplatinat(II) (Kopplung aus kationischem Komplex mit neutralen Liganden und positivem Zentralion und anionischem Komplex aus anionischen Liganden und positivem Zentralion).

• **Chelateffekt:** Der Chelateffekt beschreibt die Fähigkeit mehrzähliger Liganden stabilere Komplexe zu bilden als vergleichbare einzählige Liganden. Als Grund für dieses Verhalten können zwei Effekte herangezogen werden:

1. **Entropiezunahme:** Ein Beispiel



Durch die Zugabe von Ethylendiamin (en) gehen mehr Teilchen in Lösung. Dies ist ein Entropiegewinn, weshalb die Bildung des Trisethylendiaminnickel(II) Komplexes begünstigt ist. Da eine Ersetzung des Ethylendiamin in diesem neuen Komplex

¹In der Klausur ist häufig verlangt das EDTA Molekül aufzuzeichnen!

z.B. durch die freigewordenen Ammoniakmoleküle eine abnahme der Entropie bedeuten würde, ist die Rpkreaktion nicht begünstigt.

2. **Statistik:** Hat ein mehrzähliger Ligand bereits eine koordinative Bindung mit einem Zahn ausgebildet, so ist es wahrscheinlich, dass auch die übrigen Zähne an das Zentralatom binden.
- **Thermochemie (Thermodynamik):** Um die Richtung einer Reaktion bestimmen zu können, kann die Gibbs-Helmholtz-Gleichung herangezogen werden:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta S$$

Ist die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G < 0$, so läuft die Reaktion freiwillig in Richtung der Produkte ab (exergonisch), ist $\Delta_R G > 0$, so läuft die Reaktion freiwillig in Richtung der Edukte ab (endergonisch). Mit Hilfe der freien Reaktionsenthalpie kann auch die Gleichgewichtskonstante bestimmt werden über die Beziehung:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_R G}{R \cdot T}\right)$$

4.2 Komplexometrische Titration (mit EDTA)

- **Ethlendiamintetraacetat:** In Abbildung 1 ist die Struktur eines protonierten EDTA Moleküls gezeigt. Es ist der in der analytischen Chemie am häufigsten verwendete Chelatbildner. Es handelt sich um ein sechsprotoniges System der Form $[H_6 Y^{2+}]$ und wird häufig in Form eines Natriumsalzes ($Y=Na$) eingesetzt. Der Anteil der verschiedenen protonierten Spezies (quasi der Dissoziationsgrad) von EDTA ist Abhängig vom pH-Wert. Es gilt allgemein:

$$\alpha_{Y^{2-i}} = Y^{2-i} \cdot \left(\sum_{j=6}^0 \sum_{i=0}^6 (H_j Y^{2-i}) \right)^{-1} \equiv \alpha_{Y^i} = \frac{Y^i}{c_0}$$

- **Titrationenkurven:**
- **Hilfskomplexbildner:** Durch Zugabe von EDTA fallen enthaltene Metallhydroxide aus, wodurch sich der pH-Wert nicht mehr problemlos einstellen lässt. Durch Zugabe eines anderen sogenannten Hilfskomplexbildners wie NH_3 , der lösliche Komplexe mit den Hydroxiden der Metalle eingeht, bleiben diese in Lösung bis EDTA zugegeben wird.
- **Metallindikatoren:** Zur Endpunktsbestimmung von Titrationen mit EDTA werden Indikatoren eingesetzt, die mit den Metallionen farbige Chelatkomplexe bilden, aber eine schwächere Bindung mit den Metallionen eingehen als das EDTA. Beispiele sind Eriochromschwarz T oder Murexid (Abbildung: Script S. 59). Bei den Indikatoren handelt es sich häufig auch um Säure-Base Indikatoren, die nur in einem bestimmten pH-Wert einsetzbar sind.

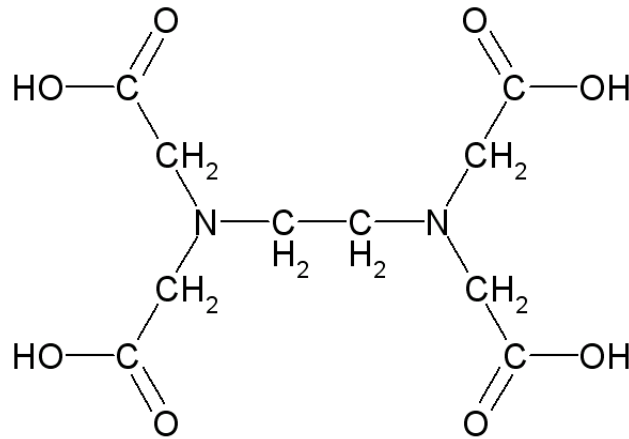


Abbildung 1: Protoniertes EDTA-Molekül (Quelle: Wikipedia)

- **Direkte Titration:** Der Analyt wird direkt mit einer eingestellten EDTA-Lösung titriert. Voraussetzung hierfür ist, dass der Analyt auf einen bestimmten pH-Wert gepuffert wird und zwischen Indikatorkomplex und freiem Indikator ein Farbunterschied sichtbar ist.
- **Rücktitration:** Es wird ein definierter Überschuss EDTA zugegeben und mit einer Metallionenlösung titriert, wobei das Titrationsion das Analyt nicht aus seinem EDTA-Komplex verdrängen darf. Die Rücktitration wird eingesetzt, wenn der Analyt bei Abwesenheit von EDTA ausfällt.
- **Verdrängungstitration:** Ein Überschuss eines EDTA Komplexes wird zugegeben, dessen Metall durch den Analyten verdrängt wird. Die durch den Analyten freigesetzten Metallionen werden durch Titration mit einer eingestellten EDTA-Lösung titriert. Die Verdrängungstitration wird eingesetzt, wenn kein geeigneter Indikator zur Verfügung steht.
- **Maskierung:** Stören Komponenten die Titration mit EDTA, so werden diese in stabile Komplexe überführt, so dass sie keinen Komplex mehr mit EDTA eingehen. Dieser Vorgang wird als Maskierung bezeichnet. Prominentes Beispiel ist Cyanid CN^- , das mit vielen Metallkationen extrem stabile Komplexe ausbildet. Daneben wird zur Bestimmung der Wasserhärte auf Fluorid eingesetzt.

5 Redox titrationen

- **Begriffe:** Oxidation = Elektronenabgabe, Reduktion = Elektronenaufnahme
- **Redoxgleichungen:**
- **Manganometrie:**
- **Cerimetrie:**

- **Endpunkterkennung:**
- **Redoxindikatoren:** Redoxindikatoren sind zum Beispiel Diphenylamin, das abhängig von den Redoxpotentialen (und nicht vom Oxidation- oder Reduktionsmittel) von farblos zu grün zu blauviolett umschlägt. Ein weiteres Beispiel ist Ferroin, das einen reversiblen Farbumschlag von rot nach hellblau vollzieht. (siehe auch Script S. 69).

6 Elektroanalytische Methoden

6.1 Grundlagen

- **Redoxpotential:** Jedes System besitzt ein sogenanntes Redoxpotential. Diese Redoxpotentiale sind nicht direkt messbar, sondern nur zwischen zwei galvanischen Halbzellen. Es wird daher die Normalwasserstoffelektrode willkürlich auf Null gesetzt und alle anderen Halbzellen gegen diese gemessen. Je niedriger (negativer) das Redoxpotential eines Redoxsystems ist, desto schwächer ist seine Oxidationskraft (= desto stärker ist seine Reduktionskraft) und je größer (positiver) das Redoxpotential ist, desto stärker ist seine Oxidationskraft (=desto schwächer ist seine Reduktionskraft). Man nennt das Element mit dem höheren Redoxpotential auch »edler« und der mit dem niedrigeren Redoxpotential »unedler«.
- **Nernstsche Gleichung:** Zentrale Gleichung der Elektrochemie. Sei folgende Reaktion gegeben:



Folgende Variante der Nernstschen Gleichung gilt, sofern die Reaktion als *Reduktion* aufgestellt wird.

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln(K)$$

Hierbei ist E das Zellenpotential, E^{\ominus} das Standardpotential der Zelle, R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur in Kelvin, z die Anzahl der übertragenen Elektronen und F die Faradaykonstante. Im Argument des Logarithmus steht die Gleichgewichtskonstante K der *Reduktion*. Es ist zu beachten, dass die Aktivitäten reiner Stoffe auf 1 gesetzt werden und anstatt der Aktivität auch die Fugazität in die Gleichgewichtskonstante eingehen kann.

Achtung: Bei $T = 298,15\text{K}$ ist der Bruch $RT/F = 0,059$, wenn der natürliche Logarithmus in den dekadischen umgerechnet wird (Umrechnungsfaktor = $(\log e)^{-1}$)!

- **Anwendung der Nernstgleichung:** In der Regel bildet man die Differenz der Redoxpotentiale zweier Halbzellen, indem das höhere vom niedrigeren Redoxpotential abgezogen wird. Allgemein gilt jedoch, dass eine Redoxreaktion spontan nach rechts (zur Seite der Produkte) abläuft, wenn $\Delta E > 0$ ist und spontan nach links (zur Seite der Edukte) abläuft, wenn $\Delta E < 0$ ist.

6.2 Elektrodensysteme

- **Allgemeine Elektrodenarten:** Elektroden sind Mehrphasensysteme, in denen zwischen zwei Phasen heterogene Reaktionen ablaufen. Je nach Art der Ladungsträger, die an der Durchtrittsreaktion beteiligt sind unterscheidet man zwischen Ionenelektroden (Durchtritt von Ionen) und Redoxelektroden (Durchtritt von Elektronen). Neben den eigentlichen Durchtrittsreaktionen können auch Folgereaktionen ablaufen.
- **Elektroden 1. Art:** Erfolgt neben der Durchtrittsreaktion keine Folgereaktion, so spricht man von einer Elektrode erster Art. Ein Beispiel ist ein einfacher Silberdraht in einer Silberazidlösung.
- **Elektroden 2. Art:** Neben der Durchtrittsreaktion findet auch noch eine Folgereaktion statt. Prominente Beispiele sind die Ag/AgCl und die Kalomel (Hg₂Cl₂) Elektrode. Bei der Ag/AgCl (bzw. Kalomel) Elektrode wird das Elektrodenpotential nur von der Cl⁻-Konzentration bestimmt, welche zum Beispiel durch festes KCl *konstant* gehalten wird.
- **Redoxelektroden:** Eine Redoxelektrode besteht aus einer Spezies in zwei verschiedenen Oxidationsstufen wie zum Beispiel Fe²⁺/Fe³⁺
- **Ionenselektive Elektroden:** Ionenselektive Elektroden weisen nur eine Ionensorte nach. Es wird eine Membran, die nur eine bestimmte Ionensorte passieren lässt, also ionenselektiv ist, verwendet. Dies funktioniert zum Beispiel durch Komplexierung des Ions durch die Elektrode. Der Komplex wird dann durch die Membran transportiert (Begriff »Carrier«). Zu Beginn sind die beiden Lösungen unterschiedlich konzentriert, aber neutral und ist die Potentialdifferenz gleich null. Durch dieses Konzentrationsgefälle wandern nun die Ionen, die die Elektrode durchlässt auf die Seite mit der niedrigeren Konzentration, wodurch eine Potentialdifferenz aufgebaut wird. Diese Wanderung erfolgt so lange, bis der Gewinn an freier Enthalpie durch die Konzentrationsdifferenz gleich dem Verlust an freier Enthalpie durch elektrostatische Abstoßung ist. Thermodynamisch wird das beschrieben durch:

1. Freie Enthalpieänderung durch Aktivitäts/Konzentrationsunterschiede:

$$\Delta G = -RT \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right)$$

2. Freie Enthalpieänderung durch elektrostatische Wechselwirkungen:

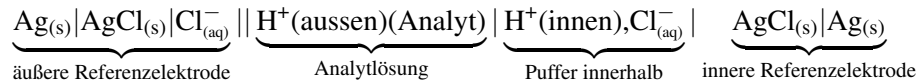
$$\Delta G = -zFE$$

Durch gleichsetzen beider Beziehungen wird für das *konstante* Potential im Gleichgewicht erhalten, dass gilt

$$E = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right)$$

Dieser »Befund« lässt sich auch direkt aus der Nernstschen Gleichung für eine Konzentrationszelle herleiten, da sich in diesem Fall die identischen Standardpotential gegenseitig wegheben.

- **Ionenselektive Elektrode – Fluoridelektrode (Festkörperelektrode):** Bei einer Ionenselektiven Elektrode wird Lanthanfluorid mit geringen Mengen an Europium(ii)fluorid dotiert. Im Inneren der Elektrode befindet sich eine Fluoridlösung bekannter Konzentration (z.B. NaF) und außen wird die Elektrode in Kontakt mit der Analytlösung gebracht. Durch den Konzentrationsunterschied an Fluoridionen, wandern diese durch den Kristall und bauen damit eine Potentialdifferenz auf.
- **Ionenselektive Elektrode – Glaselektrode:** Die Glaselektrode ist die am häufigsten verwendete ionenselektive Elektrode. Ein typischer Aufbau einer Glaselektrode ist:



Es kennzeichnet | eine Phasengrenze und || eine Salzbrücke. In der Regel besteht der pH-empfindliche Teil einer Glaselektrode aus einer dünnen kugelförmigen Glasmembran am unteren Ende der Elektrode. Diese Glasmembran besteht aus SiO₂, Na₂O und CaO.

Anwendung: Durch Kontakt mit wässrigem Medium lösen sich an der Glasoberfläche (der sogenannten Quellschicht) Na⁺-Ionen und werden durch H⁺-Ionen ausgetauscht (Si–O[−] Na⁺ wird zu Si–O[−] H⁺). Es stellt sich ein reproduzierbares Gleichgewicht, das nur noch von der H⁺-Ionenkonzentration abhängt, zwischen der Glasoberfläche und der Lösung ein. Bei der Glaselektrode werden nun durch eine solche Membran zwei Lösungen mit unterschiedlicher H⁺-Ionenkonzentration getrennt. Im Inneren befindet sich eine Pufferlösung und außen die Analytlösung. Die freien Natriumionen werden auf beiden Quellschichten vollständig verdrängt und befinden sich nur zwischen ihnen. Um den Konzentrationsunterschied auszugleichen versuchen die Natriumionen auf die Seite zu wandern, die die geringere H⁺-Ionenkonzentration ausweist (weniger positive Ladung). Hierdurch entsteht eine messbare Potentialdifferenz.

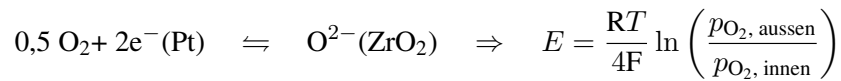
Die Nernstgleichung, wie sie oben aufgestellt wurde, findet für solche Konzentrationszellen Anwendung. In der Praxis wird allerdings noch berücksichtigt, dass es sich um gekrümmte Flächen handelt, wodurch die Quellschichten auf beiden Seiten unterschiedlich groß sind (unterschiedliche Oberfläche im Inneren und Äußeren einer Kugel). Man addiert daher eine Konstante *A*, die als »Asymmetriepotential« bezeichnet wird und multipliziert die Nernstgleichung mit der »elektromotomotorischen Effizienz *β*« (auch »Steilheit« genannt), so dass gilt:

$$E = A - \beta \cdot \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+(\text{innen})}}{a_{\text{H}^+(\text{aussen})}} \right)$$

- **Lambda-Sonde:** Lambdasonden werden unter anderem zur Messung der Sauerstoffkonzentration in Autoabgasen verwendet, damit die Kraftstoffzufuhr derart reguliert werden kann, dass gleichzeitig CO und kurzkettige Kohlenwasserstoffe vollständig oxidiert bzw. Stickoxide vollständig reduziert werden. Sie bestehen aus mit CaO oder Y₂O₃ dotierten ZrO₂. Das dotierte Zirconiumdioxid ist ein Sauerstoffionenleiter (Festelektrolyt). Es wird eine Konzentrationskette folgender Form aufgebaut:



Durch die hohen Temperaturen stellt sich an der Grenze Atmosphäre|Elektrode|Festelektrolyt folgendes Gleichgewicht ein:



Bei einem Unterschied der beiden Partialdrücke kann somit eine Potentialdifferenz gemessen werden. Es wird als Referenzwert der Sauerstoffgehalt von Luft verwendet und mit dem von der Lambdasonde gemessenen Wert verglichen. Bei einem Restsauerstoffgehalt von 2% wird etwa 0,1V gemessen. Ist der Restsauerstoffgehalt höher, so wird auch eine höhere Spannung registriert.

6.3 Elektranalytische Methoden

- **Potentiometrie:** In der Potentiometrie werden Elektroden verändert, deren Potentiale sich in Abhängigkeit der Konzentrationsänderung des Analyten ändern. Einige Begriffe:
 - *Potentiometrie:* Messung der Zellespannung zwischen zwei Halbzellen.
 - *Elektroaktive Komponente:* Abgabe oder Aufnahme von Elektronen gegenüber der Elektrode
 - *Indikator- oder Meßelektrode:* Stellt die erste Halbzelle dar und ist in Kontakt mit der elektroaktiven Komponente.
 - *Referenz- oder Bezugselektrode:* Stellt die zweite Halbzelle dar. Ihr Potential soll konstant und bekannt sein.
 - *Zellspannung:* Potentialdifferenz zwischen beiden Halbzellen.
- **Potentiometrische Fällungstitrations, Argentometrie:** Script S.83
- **Potentiometrische Reoxtitration:** Script S.94
- **Konduktometrie:** Die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung ist durch die Wanderung von Ladungsträgern bedingt.
 - *Wandlungsgeschwindigkeit:* Ionen der Ladung $z \cdot e$ werden durch die elektrische Feldstärke zwischen zwei Elektroden beschleunigt, aber durch die Stokessche Reibungskraft $F_R = 6\pi\eta rv$ abgebremst (η = Viskosität des Mediums, r =Ionenradius im Medium). Die maximale Geschwindigkeit ergibt sich über:

$$v_{\text{max}} = \frac{zeE}{6\pi\eta r}$$

- *Leitfähigkeit:* Die Leitfähigkeit ist definiert als

$$I = \frac{1}{R} \cdot U$$

Hierbei wird der reziproke Widerstand als Leitfähigkeit bezeichnet. Es sind I der Strom und U die Spannung.

- *Spezifische Leitfähigkeit*: Häufig wird die spezifische Leitfähigkeit κ verwendet:

$$\kappa = \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{R}$$

Hierbei ist A/l die sogenannte Zellkonstante. Die Leitfähigkeit ist abhängig von der Konzentration, der Anzahl der Ladung, die jedes Ion transportiert, der Wanderungsgeschwindigkeit, der Polarität des Lösungsmittels (beeinflusst den Dissoziationsgrad der Elektrolyten) und der Temperatur (beeinflusst Viskosität des Lösungsmittels). Die Summe der Einzeleleitfähigkeiten ergibt die Gesamtleitfähigkeit.

- *Molare Leitfähigkeit*: Um die elektrischen Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolyte miteinander vergleichen zu können, werden diese in bezug auf die Konzentration c ausgedrückt:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Die Konduktometrie wird eingesetzt um Säure/Base-Konstanten zu bestimmen, Ionenaustauscher zur Herstellung von entionisiertem Wasser zu prüfen, für Leitfähigkeitsdetektoren (insbesondere in der Ionenchromatographie) und für konduktometrische Titrationsen.

- **Elektrogravimetrie und Coulometrie**: Bei der Coulometrie werden (im Gegensatz zur Potentiometrie) stromdurchflossene Zellen betrachtet. Es findet hierbei Stofftransport und Stoffumsatz statt. Wird Strom durch eine elektrochemische Zelle erzeugt, so wird diese als galvanische Zelle bezeichnet, wird hingegen Strom von aussen hinzugeführt, so spricht man von einer elektrolytischen Zelle. Bei Entnahme von Strom sinkt die Zelle-spannung, grund hierfür sind das Ohmsche Potential der Zelle, Konzentrationspolarisation und Überspannung:
 - *Ohmsches Potential*: Der Ohmsche Widerstand der Zelle wirkt sich auf die Zelle-spannung aus. Es gilt das Ohmsche Gesetz $U = R \cdot I$. Die abnehmbare Spannung (galvanische Zellspannung) nimmt ab, die erforderliche Zellspannung zur Elektrolyse nimmt zu.
 - *Konzentrationspolarisation (Konzentrationsüberspannung)*: An der Elektrodenoberfläche wird die elektroaktive Komponente erzeugt bzw. verbraucht, wodurch ein Konzentrationsunterschied entsteht. Die Spannung einer galvanischen Zelle wird hierdurch gesenkt und die für eine Elektrolyse erforderliche Spannung erhöht.
 - *Überspannung*: Sind der elektrochemischen Reaktion weitere gehemmte Gleichgewichtsreaktionen vor- oder nachgelagert, so beeinflussen diese ebenfalls das Potential. Überspannung ist ein kinetisches Phänomen. Für technische Elektrolyseprozesse und Energiegewinnung aus galvanischen Zellen sind Überspannungen nachteilig, für Elektrolysen und analytische Anwendungen (in wässrigem Milieu) sind besonders die Sauerstoffüberspannung und die Wasserstoffüberspannung wichtig.
- **Elektrogravimetrie**: Der Analyt wird als Festkörper auf einer Elektrode mit bekanntem Gewicht abgeschieden und durch Wägung nach der Abscheidung bestimmt. Probleme hierbei sind die mögliche Mitfällung anderer elektroaktiver Komponenten und eventuelle Gasentwicklung bei zu hoher Klemmspannung.

- **Coulometrie:** Es wird die Zahl der Elektronen, die bei einer chemischen Reaktion umgesetzt werden, anhand der Faradayschen Gesetze bestimmt:

1. Faradaysches Gesetz: $m \sim Q = I \cdot t$

Die Masse m ist proportional zur Ladung Q und es ist Ladung gleich Strom I mal Zeit t .

2. Faradaysches Gesetz: $n = \frac{Q}{z \cdot F} \Rightarrow \frac{m}{M} = n = \frac{Q}{z \cdot F}$

Es ist n die Stoffmenge und z die Anzahl der ausgetauschten Elektronen. Wichtig ist hierbei, dass nur die interessierende Komponente Elektronen aufnimmt bzw. abgibt. Gasentwicklung würde zum Beispiel zu einer Überbestimmung führen.

Da direkte coulometrische Verfahren in der Regel unpraktisch sind, wird häufig indirekt gearbeitet. So wird die anodische Oxidation von Arsenit zu Arsenat in Anwesenheit einer großen Konzentration von Iodid durchgeführt. Dieses wird bei entsprechend höherer Spannung zu Iod reduziert, das seinerseits das Arsenit zu Arsenat oxidiert. Der Vorteil hierbei ist, dass die Konzentration des Arsenits zum Ende der Reaktion zwar abnimmt (d.h. es erfolgt kein 100%iger Stromumsatz mehr und andere Reaktionen können stattfinden), aber durch den Überschuss an Iod die Reaktion dennoch quantitativ abläuft.

- **Polarographie:** Bei der Polarographie handelt es sich um eine voltammetrische Analyse-methode. Es werden Strom-Spannungskurven gemessen und als Arbeitselektrode wird häufig eine Quecksilbertropfelektrode verwendet. Es wird eine variable Gleichspannung zwischen Topfelektrode und Gegenelektrode angelegt. Es wird der durch die Tropelektrode fließende Strom als Funktion des angelegten Potentials (Polarogramm) ermittelt.

Häufig wird eine Quecksilbertropfelektrode wegen folgender Vorteile verwendet:

- Bei jedem Tropfen steht eine frische Oberfläche zur Verfügung, was eine »Vergiftung« der Elektrode verhindert.
- Für die Reduktion von H^+ besteht eine sehr hohe Überspannung, wodurch auch schwerer als H^+ reduzierbare Analyten (z.B. Alkaliionen) bestimmbar sind.
- Durch Amalgambildung wird das Potential zur Reduktion von Metallen reduziert
- Da die durch die Elektrode fließenden Ströme bedingt durch die kleine Oberfläche nur einige μA groß sind, ändern die Umsätze während des Versuches nichts an der Zusammensetzung.
- Quecksilber ist relativ edle und verhält sich damit den meisten Lösungen gegenüber als chemische inert.

7 Atomspektroskopie

Folgende Stichworte sind von Bedeutung für das Verständnis der Atom(absorptions)spektroskopie, die nachfolgend genauer erläutert wird:

1. Methoden

- Atomabsorptionsspektroskopie AAS
- Atomfluoreszenzspektroskopie AFS
- Atomemissionsspektroskopie AES

2. Strahler

- Linienstrahler: Hohlkathodenlampe HKL, Elektrodenlose Entladungslampe EDL
- Kontinuumstrahler: Deuteriumlampe, Halogenglühlampe

3. Atomisierung

- Flammenatomisierung F-AAS
- Elektrochemische Atomisatoren ET AAS (z.B. Graphit-AAS)

4. Linienbreite und Linienprofil

- natürliche Linienbreite
- Dopplerverbreiterung
- Stoßverbreiterung
- Selbstabsorption und Selbstumkehr

5. Störungen und Korrekturen

- spektrale Störungen
- chemische Störungen
- Untergrundkorrektur: mit Kontinuumstrahler, durch Zeemann-Effekt, nach Smith-Hieftje

7.1 Allgemeines

- **Bunsen und Kirchhoff:** Das erste Experiment zur Atomspektroskopie wurde von Bunsen und Kirchhoff 1859 durchgeführt, indem durch eine Linse Licht gebündelt und durch einen Bunsenbrenner geleitet wurde. In den Brenner wurde Natriumchlorid eingebracht. Hinter dem Brenner wurde das durchgeleitete Licht mit Hilfe eines Prismas aufgespalten und auf einen Schirm projiziert. Es waren schwarze Unterbrechungen des kontinuierlichen Spektrums zu erkennen – das Linienspektrum des Natriums.
- **Beschreibung der Spektren:** Die Beschreibung der Linienspektren gelang mathematisch durch die von Balmer veröffentlichte Formel:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{mit } n_2 > n_1 \quad (7.1)$$

Hierbei ist: $R_{\infty} = 1,0973731568525 \cdot 10^7 \text{ 1/m}$ die Rydbergkonstante, λ die Wellenlänge, $n_1 \in \mathbb{N}$ und n_2 angibt auf welche »Schale« das betrachtete Elektron angeregt wird.

- **Lambert-Beersches Gesetz:** Wird Licht mit der Strahlungsleistung P_0 durch eine Probe mit der Konzentration c und der Dicke b geleitet, so verringert sich die Strahlungsleistung auf P . Der Teil des Lichtes, der von der Probe durchgelassen d.h. transmittiert wird, lässt sich über den Transmissionsgrad T ausdrücken:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Die Extinktion (Absorption) E wird beschrieben über

$$E = -\log(T) = \log\left(\frac{P_0}{P}\right)$$

Lambert und Beer formulierten für die Exinktion folgenden Zusammenhang:

$$E = a \cdot b \cdot c$$

Hierbei ist a der Extinktionskoeffizient. Wird die Konzentration c in mol/L und die Dicke b in cm angegeben, so nennt man a auch den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ .

7.2 Methoden der Atomspektroskopie

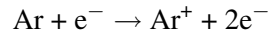
- **Grundlage:** Die Atomspektroskopie ermöglicht es über die spezifischen Linienspektren Aussagen über den Atombau von Elementen zu machen. Grundlage hierfür ist die Anregung der äußeren Elektronen. Linienspektren in der Atomabsorptionsspektroskopie (kurz AAS) sind im Vergleich zur Atomemissionsspektroskopie (kurz AES) linienärmer, da nur eine begrenzte Anzahl von Übergängen aus dem Grundzustand möglich ist. Bei der AES hingegen können zusätzlich Anregungen zwischen dem angeregten Atom und anderen Atomen erfolgen, wodurch ein Zurückfallen auf andere Niveaus möglich ist.
- **AAS:** Bei der AAS erfolgt die Anregung durch optische Strahlung, wobei die Atome definierte Energiebeiträge dieser Strahlung aufnehmen. Es wird das Absorptionsspektrum beobachtet.
- **AES:** Bei der AES erfolgt die Anregung der Atome durch thermische oder elektrische Energie d.h. durch Zusammenstöße von Teilchen. Es wird zumindest ein Teil der aufgenommenen Energie in Form von Strahlung wieder abgegeben und das entstehende Emissionsspektrum beobachtet.
- **AFS:** Eine dritte Art der Atomspektroskopie ist die Atomfluoreszenzspektroskopie (kurz AFS) bei der die aufgenommene Strahlungsabsorption zu einem Teil wieder in Form von Strahlung abgegeben wird.
- **Ausbau:** Der grundlegende Aufbau umfasst im Fall der AAS eine Strahlungsquelle, einen Atomisator, einen Monochromator und einen Detektor.

7.3 Strahler in der AAS

Gängige Strahler in der AAS sind Linienstrahler, wie die Hohlkathodenlampe (kurz HKL) und die elektrodenlose Entladungslampe (kurz EDL), und Kontinuumstrahler.

- **Linienstrahler: Hohlkathodenlampe HKL:**
 - Am häufigsten eingesetzter Strahler in der AAS

- Aufbau: Es wird das zu untersuchende Element als Kathode zusammen mit einer Anode, die in der Regel aus Wolfram besteht, in einen mit einem Edelgas unter geringem Druck (ca. 1kPa) gefüllten Glaszylinder eingeschmolzen, der an der Strahlungsaustrittsseite ein Quarzfenster besitzt. Um den Aufwand zur Bestimmung verschiedener Elemente zu verringern werden häufig Mehrelementlampen verwendet.
- Funktion: Durch Anlegen einer Spannung von 100-200V zwischen den Elektroden kommt es zu Glimmentladungen. Elektronen treten aus der Kathode aus und bewegen sich in Richtung der Anode. Auf ihrem Weg stoßen sie auf Edelgasatome (z.B. Argon) und ionisieren diese:



Die Edelgaskationen werden ihrerseits im elektrischen Feld beschleunigt und schlagen beim Auftreffen auf die Kathodenoberfläche Metallatome heraus. Diese Metallatome werden durch Wechselwirkung mit den vorhandenen Elektronen ihrerseits zur Strahlung angeregt.

- Anwendung: HKL lassen sich für praktisch alle über AAS bestimmbare Elemente herstellen. Dazu zählen praktisch alle Metalle und auch einige Halb- und Nichtmetalle, wie Arsen, Bor, Phosphor und Silizium, aber teilweise nur mit schlechten Nachweisgrenzen.

- **Linienstrahler – Elektrodenlose Entladungslampe EDL:**

- Bei EDL wird Strahlung mit Hilfe eines elektromagnetischen Hochfrequenzfeldes erzeugt. Das betreffende Element wird durch eine induktiv gekoppelte Ladung angeregt.
- Anwendung: Verwendet werden EDL vor allem für leichtflüchtige Elemente wie Arsen, Rubidium, Cäsium oder Phosphor.

- **Kontinuumstrahler:**

- Sendet kontinuierlich einen bestimmten Wellenlängenbereich.
- Analyt absorbiert bestimmte Wellenlänge(n), die als Abfall der Intensität im kontinuierlichen Spektrum sichtbar werden.
- Deuteriumlampe: Einsatz vor allem im kurzwelligen Bereich. Folgt nach dem Prinzip, dass es zur Bildung einer angeregten molekularen Spezies kommt, die durch Dissoziation in zwei atomare Spezies und ein Photon zerfällt.
- Halogenglühlampe: Besteht aus einer geheizten Metallwendel zum Beispiel aus Wolfram in einem mit Halogenspuren gefüllten Glaskolben (z.B. aus Quarz). Liefert Strahlungsintensitäten oberhalb von 300nm.
- Deuteriumlampe und Halogenglühlampe ergänzen sich in ihren Einsatzbereichen.

7.4 Atomisierung

7.4.1 Grundlage

Ziel ist es möglichst viele freie Atome im Grundzustand zu erzeugen und diese möglichst lange im Absorptionsvolumen zu halten. Die Analytlösung wird hierbei zunächst zerstäubt, das Spray desolvatisiert und der erhaltene Feststoff / das Gas-Aerosol verdampft. Die gasförmigen Moleküle werden dann durch (reversible) Dissoziation in Atome aufgegespalten.

7.4.2 Flammenatomisierung F-AAS

- **Flammen:** Die Flammen in der F-AAS müssen folgende Anforderungen erfüllen:
 - Temperatur muss so hoch sein, dass der Analyt atomisiert, aber nicht (merklich) ionisiert wird.
 - Die Flamme soll transparent für die Absorptionsstrahlung sein und nur geringe Strahlungsemission haben.
 - der Analyt soll möglichst lange in der Flamme bleiben, d.h. die Brenngeschwindigkeit sollte minimal sein.
 - Eine möglichst große Länge sorgt für ein größeres Absorptionsvolumen und für eine größere Empfindlichkeit
 - Die Flamme sollte möglichst nicht explodieren. . .
- **Flammenbereiche:** Wichtige Bereiche der Flamme sind:
 - *Primäre Verbrennungszone:* blau leuchtend, kälter, kein thermisches Gleichgewicht, selten analytisch genutzt
 - *Kegelzwischenzone:* heißester Bereich, oft reich an freien Atomen, am häufigsten verwendeter Flammenteil.
 - *Außenkegel:* sekundäre Verbrennungszone, oft Ort der Oxidbildung der Analyten.
- **Brenngas-Oxidants Gemische:** Häufig werden Acetylen/Luft oder Acetylen/Distickstoffoxid-Flammen eingesetzt. Je nach Verhältnis von Brenngas und Oxidants können unterschiedliche Effekte erzielt werden, So eignen sich brenngasreiche (reduzierende) Flammen zur Bestimmung von Elementen mit hoher Sauerstoffaffinität.
- **Temperatureinfluss:** Der Einfluss der Temperatur auf die Atomspektren wird durch die Boltzmann-Gleichung beschrieben. Es sind N_j die angeregten Atome, N_0 die Atome im Grundzustand, P_j und P_0 statistische Faktoren (=Anzahl der Quantenzustände, Bei 3s z.B. 2, bei 3p z.B. 6), E_j die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur in Kelvin:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)$$

- **Probeneintrag:** Die Probe wird in der Regel in Lösung gebracht und über einen pneumatischen Zerstäuber zerstäubt. Das Aerosol wird mit dem Brenngas gemischt, an einer Reihe von Prallflächen vorbeigeleitet um größere Tröpfchen herauszufangen und schließlich verbrannt.
- **Vorteile der F-AAS:** gute Reproduzierbarkeit, isotherme Bedingungen, geringer Untergrund, wenig Interferenz und preisgünstiges Verfahren.

7.4.3 Elektrochemische Atomisierung ET-AAS:

- **Graphitrohr-AAS (GF-AAS):** Anstatt einer Flamme wird ein beheiztes Graphitrohr zur Atomisierung verwendet. In das Graphitrohr werden wenige Mikroliter eingegeben, durch Temperaturerhöhung eingedampft, schließlich durch Steigerung der Temperatur verascht und durch schnelles Aufheizen auf 2300-3300K atomisiert. GF-AAS wird unter Schutz- bzw Spülgas betrieben, um die Oxidation des Graphitrohres zu vermeiden und die bei der Trocknung/Veraschung entstehenden Gase aus dem Absorptionsvolumen zu verdrängen.
- **Vorteile gegenüber F-AAS:** bessere Nachweisgrenzen, da längere Aufenthaltszeit der Atome im Absorptionsvolumen und keine Verdünnung durch Brenngase (ca 2-3 Größenordnungen besser).
- **Nachteile gegenüber F-AAS:** schlechter reproduzierbar, starke Matrixeffekte (organische Begleitsubstanzen haben einen Einfluss auf die Signalhöhe).
- **Graphitrohrvarianten:** Neben den längsbeheizten Atomisatoren werden auch querbeheizte Atomisatoren verwendet. Erste haben eine schlechtere Reproduzierbarkeit und einen »Memoryeffekt«.

7.5 Linienbreite und Linienprofil

- **Begriffe:** Spektrallinien sind nicht klar auf eine Frequenz beschränkt, sondern weisen eine gewisse Breite (ein Linienprofil) auf. Man betrachte eine Auftragung der Intensität I gegen die Frequenz ν :
 - *zentrale Frequenz* ν_0 : Lage des Maximums des Linienprofils
 - *Peakamplitude* I_p : Maximale Intensität der Linie
 - *Halbwertsbreite* $\Delta\nu_{eff}$: Breite der Linie bei halber Peakamplitude. Wird auch »full width at half maximum« (FWHM) genannt.
- **Natürliche Linienbreite:** Ein angeregtes Atom bleibt nur eine sehr kurze Zeit Δt in einem angeregten Zustand, bevor es die Anregungsenergie in Form von Licht wieder abstrahlt. Die Energieniveaus eines angeregten Zustandes sind nur mit einer bestimmten Unsicherheit ΔE bestimmbar (folgt aus Heisenbergscher Unschärferelation). Damit folgt

$$\Delta E \cdot \Delta t = \hbar$$

Je kürzer die Lebensdauer im angeregten Zustand ist (Relaxationszeit), desto breiter wird die Linie.

- **Dopplerverbreiterung:** Aufgrund der Eigenbewegung ist die emittierte Wellenlänge gegenüber einem ruhenden Teilchen entweder zu kurzen oder langen Wellenlängen hin verschoben. Wegen der großen Zahl von Teilchen ergibt sich in der statistischen Betrachtung insgesamt eine breitere Frequenzverteilung im Spektrum, welche die Form einer Gaußkurve hat. (Wikipedia)
- **Stoßverbreiterung:** Je höher die Temperatur (und/oder der Druck) ist, desto mehr Stöße erlebt ein Teilchen mit anderen Teilchen. Bei unelastischen Stößen von angeregten Atomen kann die Anregungsenergie teilweise oder auch vollständig auf den Stoßpartner übertragen werden, was einen ein strahlungsloser Übergang (»Quenching«) darstellt. Elastische Stöße können keine Änderung der Energieniveaus hervorrufen. Die Größenordnung der Stoßverbreiterung 1pm.
- **Selbstabsorption und Selbstumkehr:** Während des Betriebes bildet sich vor einer Hohlkathode einer HKL eine Atomwolke mit relativ hoher Konzentration aus, welche einen Teil der Strahlung, wodurch eine »Einbuchtung« beim Maximum des Linienprofils zu sehen ist.

7.6 Störungen und Korrekturen

Es besteht die Möglichkeit von spektralen und chemischen Störungen.

- **Spektrale Störungen:** Die Absorption einer störenden Spezies überlappt mit der des Analyten. Liegen zwei Linien derart dicht beieinander, dass der Monochromator sie nicht trennen kann, so sollte wenn möglich auf eine andere Linie des Spektrums ausgewichen werden. Überlappen die Linien und hat die störende Spezies ein breiteres Profil mit höherer Amplitude, so kann es zur Überbestimmung kommen.
- **Chemische Störungen:** Zum Beispiel Bildung von schwererzsetzbaren thermisch stabilen Verbindungen.
- **Untergrundkorrekturmethode:** Es werden parallel mit Hilfe eines Messstrahles und eine Referenzstrahles getrennte Messungen durchgeführt. Der Referenzstrahl soll im Gegensatz zum Messstrahl nicht durch die atomare Absorption geschwächt werden. Beide Strahlen sollen durch nichtspezifische (breitbandige) Absorptionen gleich stark absorbiert werden.
- **Untergrundkorrektur mit Kontinuumstrahler:** Anwendung bei der F-AAS und ET-AAS. Es wird eine Deuteriumlampe verwendet. Messstrahl aus der HKL (i.d.R. nur eine Wellenlänge) und die Deuteriumlampe (kontinuierliches Spektrum) werden durch einen Chopper abwechselnd durch den Atomisator geschickt. Es kann angenommen werden, dass die Deuteriumlampe nur den Untergrund absorbiert und der Anteil, der vom Analyten absorbiert wird vernachlässigbar klein ist. Am Ende wird von der Absorption der HKL die Absorption der HKL abgezogen.

- **Untergrundkorrektur mit Hilfe des Zeemann-Effektes:** Anwendung bei der ET-AAS. Durch Anlegen eines starken Magnetfeldes werden die Elektronenenergieniveaus der Atome aufgespalten, wobei die Summe der Extinktionen gleich bleibt. Es entsteht ein zentrales π -Signal und zwei σ -Sattelitenlinien. Das π -Signal absorbiert nur Strahlung, die parallel zum externen Magnetfeld polarisiert ist und die σ -Signale absorbieren nur Strahlung, die senkrecht zum externen Magnetfeld polarisiert ist. Es wird durch einen rotierenden Polarisator abwechselnd senkrecht und parallel polarisiertes Licht durchgeleitet. Das π -Signal des Analyten absorbiert nur parallele Strahlung. Es absorbieren demnach sowohl Analyt als auch Untergrund. Die σ -Signalen des Analyten absorbieren die senkrechte Strahlung. Da die Wellenlänge aus der HKL allerdings zu weit weg liegt um den Analyten anzuregen absorbiert ausschließlich der Untergrund. Die Absorption während des senkrecht polairierten Lichtes wird von der Absorption während des parallel polarisierten Lichtes abgezogen.

8 Chromatographische Techniken

8.1 Grundlagen und Chromatographische Kenngrößen

- **Grundlage aller chromatographischen Trennmethoden:** Es stellen sich zwischen einer stationären und einer mobilen Phase Verteilungsgleichgewichte ein. Da sich die Phasen gegeneinander bewegen, kommt es zur wiederholten Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes. Optimal wird die Trennung von Substanzen, wenn möglichst viele Phasenübergänge bei möglichst geringer Verbreiterung der ursprünglich aufgegebenen Zonen stattfinden. In der Regel werden Säulen verwendet in denen sich eine stationäre Phase befindet und durch die die mobile Phase geleitet wird.
- **Messgröße:** Detektorsignal als Funktion der Bruttorententionszeit $t(B)$.
- **Bruttorententionszeit $t(B)$:** Zeit, die zwischen dem Aufbringen der Komponenten auf die Säule (Injektion) und der Detektion (Peakmaximum) vergeht.
- **Totzeit τ :** Kleinste mögliche Retentionszeit für Substanzen, die keine Wechselwirkung mit der stationären Phase eingehen (z.B. Luft in der Gaschromatographie). (Wird im Script t_T genannt)
- **Nettoretentionszeit t' :** Die Nettoretentionszeit ist die Differenz aus Bruttorententionszeit und Totzeit

$$t' = t(B) - \tau$$

- **Kapazitätsfaktor k' :** Wird auch Retentionsfaktor genannt und gibt an wieviel länger sich eine Substanz in dr stationären als in der mobilen Phase aufhält. Ideale Werte liegen zwischen 1 und 5. Es gilt:

$$k' = \frac{t'}{\tau}$$

- **Trennfaktor α :** Der Trennfaktor (auch Selektivität genannt) gibt die relative Retention zweier Substanzen an. Per Definition gilt immer $\alpha \geq 1$. Bei $\alpha = 1$ eluieren die beiden Substanzen gleichzeitig und es erfolgt keine Auftrennung. Es gilt für die Substanzen A und B :

$$\alpha = \frac{k'(A)}{k'(B)}$$

- **Phasenverhältnis β :** Das Phasenverhältnis gibt das Volumenverhältnis zwischen mobiler Phase V_{mobil} und stationärer Phase $V_{\text{stationär}}$ an:

$$\beta = \frac{V_{\text{mobil}}}{V_{\text{stationär}}}$$

- **Trennstufenzahl und Bodenhöhe (HEPT):** Der eigentliche dynamische chromatographische Trennvorgang lässt sich in nacheinander ablaufende Teilschritte zerlegen, die man als theoretische Böden bezeichnet. In jedem dieser Böden kommt es zur Einstellung der Verteilungsgleichgewichtes zwischen mobiler und stationärer Phase. Je mehr Böden vorhanden sind, desto besser ist auch die chromatographische Auftrennung. Die theoretische Trennstufenzahl N_{th} lässt sich aus der Halbwertsbreite eines Signals $b_{1/2}$ oder der Basislinienbreite b_{basis} bestimmen. Es gilt:

$$N_{\text{th}} = 16 \cdot \left(\frac{t(B)}{b_{\text{basis}}} \right)^2$$

Die Höhe einer theoretischen Trennstufe (HETP, height equivalent to a theoretical plate) ergibt sich über

$$\text{HETP} = \frac{1}{N_{\text{th}}}$$

- **Auflösung (Resolution) R :** Die Auflösung berücksichtigt im Gegensatz zum Trennfaktor auch die Form des Signals. Es gilt mit A als Substanz A und B als Substanz B :

$$R = \frac{t(B)_B - t(B)_A}{\frac{1}{2} (b_{\text{basis}, B} - b_{\text{basis}, A})}$$

Die Grundgleichung zur chromatographischen lautet:

$$R = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k'(B)}{1 + k'(B)} \frac{\sqrt{N_{\text{th}}}}{4}$$

Das Säulenmaterial bestimmt die Selektivität (α), die Menge an stationärer Phase den Retentionsfaktor (k') und die Länge der Säule die Anzahl der theoretischen Böden (N_{th}).

8.2 Gaschromatographie (GC)

- **Anwendung:** Die GC ist die am weitesten verbreitete analytische Technik. Sie wird für die Trennung flüchtiger anorganischer oder organischer Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 2 bis über 1000 verwendet.
- **Säulentypen:** Es existieren gepackte oder mikrogepackte Säulen, die vollständig mit stationärer Phase gepackt sind, Dünnschicht-Kapillarsäulen, deren Wände mit stationärer Phase besetzt sind und Dünnschicht-Kapillarsäulen, auf deren Wänden nur ein sehr dünner Film aus stationärer Phase sitzt. Die Durchmesser der Säulen liegen im Millimeterbereich. Heutzutage werden fast nur noch (Dünnschicht)kapillarsäulen in der organischen Spurenanalytik eingesetzt.
- **Dünnschichtsäulen:** Dünnschichtsäulen erlauben einen guten Stoffaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase. Sie haben eine hohe Permeabilität d.h. einen geringen Druckabfall, was den Einsatz langer Säulen ermöglicht. Dadurch haben sie eine hohe Trennstufenzahl N_{th} . Es bestehen geringere Anforderungen an die Selektivität der Säule und die Säulen sind universell anwendbar.
- **Van-Deemter-Gleichung:** Die van-Deemter-Gleichung lautet:

$$HETP = A + \frac{B}{v} + C \cdot v$$

Es beschreibt A die Eddy Diffusion, B die Longitudinaldiffusion und C den Massentransfer.

- *Eddy-Diffusion:* Die Moleküle müssen beim Durchlaufen einer gepackten Säule unterschiedliche Wegstrecken durch das Packungsmaterial zurücklegen und erreichen daher unterschiedlich schnell den Detektor. Dies hat eine Peakverbreiterung zur Folge. Dieser Effekt tritt bei Kapillarsäulen nicht auf.
- *Longitudinaldiffusion:* Die zufällige Bewegung der Moleküle (molekulare Diffusion) entlang der Säulenachse bewirkt eine Peakverbreiterung.
- *Massentransfer:* Die Einstellung des Gleichgewichtes an der Phasengrenze benötigt Zeit und da die mobile Phase in Bewegung ist, kann sich der Gleichgewichtszustand nicht vollständig einstellen. Die Höhe eines theoretischen Bodens (HETP) nimmt zu.

Betrachtet man die Auftragung der van-Deemter-Gleichung, so ist die optimale mittlere Geschwindigkeit der mobilen Phase an dem Punkt erreicht an dem die Kurve ein Minimum aufweist. Die Trennung ist an diesem Punkt am effizientesten.

- **Mobile Phasen:** In der GC werden hauptsächlich Helium, aber auch Stickstoff und Wasserstoff verwendet. Stickstoff ist inert und billig, hat aber eine geringe optimale mittlere Geschwindigkeit. Helium ist besser, aber teurer und Wasserstoff ist am besten, aber birgt auch ein großes Explosionsrisiko mit sich.

8.3 Andere Arten der Chromatographie

- **Flüssigkeitschromatographie (LC):** es existieren mehrere Varianten (siehe Script S.167 für eine Liste)
- **Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC):** Im Gegensatz zur GC hängt die Selektivität nicht nur von der stationären Phase, sondern auch vom Laufmittel (mobile Phase) ab. Der Stofftransport in flüssiger Phase ist wesentlich langsamer (kleinerer Diffusionskoeffizient). Sie findet Anwendung, wenn die Analyten nicht unzerstört für die GC in die Gasphase überführt werden können.

8.4 Phasen

- **Begriffe Normalphasen- und Umkehrphasenchromatographie:** Bei der Normalphasenchromatographie eluieren unpolare Analyten zuerst, bei der Umkehrphasenchromatographie hingegen eluieren zuerst die polaren Analyten.
- **Normalphasenchromatographie (früher):** Früher wurden vor allem polare stationäre Phasen wie Wasser oder Triethylenglycol adsorptiv an poröse anorganische Träger gebunden und als mobile Phase unpolare Laufmittel wie Hexan oder Isopropylether verwendet. In diesem Fall eluieren unpolare Analyten zuerst. Nachteil hierbei ist, dass stationäre und mobile Phase (praktisch) unlöslich ineinander sein müssen. Die großen Polaritätsunterschiede der beiden Phasen schränken den Anwendungsbereich stark ein.
- **Normalphasen- und Umkehrphasenchromatographie (heute):** Heutzutage finden vorwiegend chemisch gebundene Phasen Verwendung und es wird die Umkehrphasenchromatographie bevorzugt.
- **Kieselgel als stationäre Phase:** Silicagel ist einfach herzustellen, hat eine große spezifische Oberfläche, ist inert gegenüber polaren und unpolaren Lösungsmitteln (quillt nicht auf), ist druckstabil und die Oberfläche lässt sich einfach modifizieren. Für Normalphasenchromatographie werden an der Oberfläche polare Gruppen, wie NH_2 angebracht, für die Umkehrphasenchromatographie unpolare Gruppen.
- **Mobile Phasen:** siehe Script S. 172