

Fachtheorie nach Lernfeldern für **Chemielaboranten**

Teil 2

3. und 4. Ausbildungsjahr

Prof. Dr. Franz Katzer

Dr. Gisela Katzer

Dr. Uwe-Falko Kuhn

Dipl.Ing. ök. (FH) Jens Lamm

Holland + Josenhans • Stuttgart

Handwerk und Technik • Hamburg

Eine Auswahl der verwendeten Zeichen finden Sie am Schluss des Buches auf Seite 304

ISBN: 978-3-7782-1610 (H+J); 978-3-582-01610 (HT)

Das Werk und seine Teile sind urheberrechtlich geschützt. Jede Nutzung in anderen als den gesetzlich zugelassenen Fällen bedarf der vorherigen schriftlichen Einwilligung des Verlages.

Hinweis zu § 52 a UrhG: Weder das Werk noch seine Teile dürfen ohne eine solche Einwilligung eingescannt und in ein Netzwerk eingestellt werden. Dies gilt auch für Intranets von Schulen und sonstigen Bildungseinrichtungen.

© Holland+ Josenhans GmbH & Co., Postfach 102352, 70019 Stuttgart, Tel.: 0711/6 14 39 20, Fax: 0711/6 14 39 22, E-Mail: verlag@huj.03.net, Internet: www.holland-josenhans.de

© Handwerk und Technik GmbH, Postfach 630500, 22331 Hamburg, Tel.: 040/5 38 08 -134, Fax: 040/5 38 08 -101, E-Mail: info@handwerk-technik.de, Internet: www.handwerk-technik.de

Computersatz: comSet Helmut Ploß, 21031 Hamburg

Druck: Boss-Druck, 47574 Goch

Inhaltsverzeichnis

LERNFELD: Durchführung spektroskopischer Analysen I

1	Atomabsorptions- spektroskopie (AAS)	9
1.1	Grundlagen	9
1.2	Probenvorbereitung	9
1.3	Geräteaufbau	9
1.3.1	Prinzip der AAS	9
1.3.2	Primärstrahlungsquellen	12
1.3.3	Atomisierungseinrichtungen	13
1.3.4	Monochromator	13
1.3.5	Detektor	14
1.4	Verfahren der AAS	14
1.4.1	Flammentechnik (F-AAS)	14
1.4.2	Grafitrohrtechnik (GF-AAS)	15
1.4.3	Hydridtechnik (HG-AAS)	16
1.4.4	Kaltdampftechnik (CV-AAS).....	17
1.4.5	Vergleich der Verfahren	17
1.5	Durchführung der AAS	17
1.5.1	Allgemeine Arbeitsschritte	17
1.5.2	Kalibrierung	18
1.5.3	Störungen und Interferenzen	19
1.6	Anwendung	21
1.7	Auswertung	21
1.8	Aufgaben zur Wiederholung von Kapitel 1	22
2	Atomemissionsspektro- skopie (AES bzw. OES)	23
2.1	Grundlagen und Proben- aufbereitung	23
2.2	Geräteaufbau	24
2.2.1	Prinzip der OES	24
2.2.2	Emissionsquellen eines OES-Gerätes	24
2.2.3	Optik eines OES-Gerätes	26
2.3	Durchführung der OES	27
2.3.1	Allgemeine Arbeitsschritte	27
2.3.2	Kalibrierung	27
2.3.3	Störungen und Interferenzen	27
2.4	Anwendung	28
2.5	Auswertung	29
2.6	Aufgaben zur Wiederholung von Kapitel 2	31

LERNFELD: Strukturaufklärung organischer Verbindungen

3	Infrarotspektroskopie	32
3.1	Charakterisierung des Verfahrens	32
3.2	Probenvorbereitung	34
3.3	Aufbau des Spektroskops	36
3.4	IR-Spektrum und Interpretation	37
3.5	Anwendung und Bedeutung	42
3.6	Aufgaben zur Wiederholung von Kapitel 3	42
4	Kernresonanz- spektroskopie	44
4.1	Charakterisierung des Verfahrens und Messprinzip	44
4.2	Aufbau des Spektroskops und Messprinzip	45
4.3	Kernresonanzspektrum und Interpretation	45
4.4	Anwendung des Verfahrens	48
4.5	Aufgaben zur Wiederholung von Kapitel 4	49
5	Massenspektrometrie	50
5.1	Charakterisierung des Verfahrens	50
5.2	Aufbau des Massenspektro- meters	52
5.3	Massenspektrum und Interpretation	53
5.4	Anwendung	54
5.5	Aufgaben zur Wiederholung von Kapitel 5	57

**LERNFELD:
Anwendung von Stoffsynthesen**

6 Laborsynthesen 58

6.1 Syntheseprozesse – Überblick 58

6.2 Reaktionstypen – Reaktionsmechanismen 58

6.3 Molekularität der Reaktionen 60

6.3.1 Monomolekulare Reaktionen 60

6.3.2 Biomolekulare Reaktionen 61

6.4 Reaktionsgeschwindigkeit – Reaktionsordnung 61

6.5 Synthese von Verbindungen 62

6.5.1 Syntheseverfahren 62

6.5.2 Anorganische Synthesen 63

6.5.3 Organische Synthesen 64

6.6 Schutz funktioneller Gruppen bei Synthesen 71

6.7 Syntheseplanung 72

6.8 Synthesevorschriften 74

6.9 Präparations-/Arbeitstechniken 75

6.10 Syntheseapparaturen 76

6.11 Protokollierung 77

6.12 Qualitätssicherung im Labor 77

6.13 Aufgaben zu Wiederholung von Kapitel 6 78

7 Chemisch-technische Prozesse – Erzeugung von Grundchemikalien und Metallen 79

7.1 Erzeugung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren 79

7.2 Erzeugung von Ammoniak aus Luftstickstoff nach dem HABER-BOSCH-Verfahren 80

7.3 Erzeugung von Salpetersäure nach dem OSTWALD-Verfahren 81

7.4 Erzeugung von Soda nach dem Solvay-Verfahren 82

7.5 BOUDOUARDSches Gleichgewicht 84

7.6 Gewinnung von Roheisen im Hochofenprozess 85

7.6.1 Vorbehandlung der Eisenerze 85

7.6.2 Beschickung des Hochofens 86

7.6.3 Chemische Vorgänge im Hochofen .. 87

7.6.4 Produkte des Hochofenprozesses 87

7.6.5 Weiterverarbeitung des Roheisens zu Stahl 87

7.7 Gewinnung von Kupfer 88

7.8 Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse 90

7.9 Überblick über die Gewinnung weiterer Metalle durch Redoxprozesse 92

7.10 Weiterverarbeitung der Erdölfractionen – Gewinnung von Verbindungen 93

7.10.1 Raffination 93

7.10.2 Erhöhung der Benzinausbeute durch Cracken („Molekülverkleinerung“) 94

7.10.3 Qualitätsverbesserung der Benzine durch Reforming-Prozesse („Molekülumbau“) 94

7.10.4 Aufarbeitung der atmosphärischen Rückstände 95

7.10.5 Gewinnung einiger Olefine und ihre weitere Verwendung 95

7.10.6 Gewinnung von BTX-Aromaten 96

7.10.7 Synthese von Methanol 96

7.11 Kunststoffsynthesen 97

7.11.1 Polymerisation 97

7.11.2 Synthese von Polyethylen 98

7.11.3 Synthese von Kautschuk 99

7.11.4 Synthese von Polykondensaten durch Polykondensation 99

7.11.5 Synthese von Polyaddukten durch Polyaddition 101

7.12 Aufgaben zur Wiederholung von Kapitel 7 103

**LERNFELD:
Überwachung von Produktionsprozessen**

8 Messen, Steuern, Regeln der Produktion 104

8.1 Diskontinuierliche und kontinuierliche Produktionsverfahren 104

8.2 Fliebschemata für chemische Anlagen 108

8.2.1 Darstellung von verfahrenstechnischen Anlagen als Fliebschemata 108

8.2.2 Grundfliebschemata 108

8.2.3 Verfahrensfliebschemata 108

8.2.4 Rohrleitungs- und Instrumentenfliebschemata 110

8.3	Steuerung, Regelung, Prozessleitsysteme	119
8.3.1	Steuerung und Regelung chemischer Prozesse	119
8.3.2	Darstellung der Prozessleittechnik für verfahrenstechnische Anlagen	119
8.4	Messen	123
8.4.1	Messungen bei chemischen Verfahren	123
8.4.2	Temperaturmessungen	123
8.4.3	Druckmessungen	124
8.4.5	Volumenmessungen	124
8.4.5	Füllstandsmessungen	125
8.4.6	Durchflussmessungen	125
8.4.7	Beispiele für die Erfassung von Messgrößen an einer Laborapparatur	126
8.5	Bedeutung der Überwachung von chemischen Prozessen	127
8.6	Qualitätssicherung und statistische Auswertung	128
8.7	Aufgaben zur Wiederholung von Kapitel 8	130

**LERNFELD:
Bestimmung von Werkstoffeigenschaften**

9	Werkstoffe	131
9.1	Begriffsabgrenzung	131
9.2	Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften – Werkstoffauswahl	132
9.3	Werkstoffe im Labor	132
9.4	Metalle und Metalllegierungen	133
9.4.1	Einteilung und Verwendung der Metalle	133
9.4.2	Kristallstruktur	135
9.4.3	Gefüge	137
9.4.4	Bildung der Primärstruktur – Keimbildung und Kristallisation	138
9.4.5	Vorgänge bei mechanischer Beanspruchung – Kaltumformung	140
9.4.6	Warmumformung	143
9.4.7	Legierungen – binäre Legierungstypen	144
9.4.8	Zustandsvariable und Zustandschaubilder (Phasendiagramme)	146
9.4.9	Eisen-Kohlenstoff- bzw. Eisen-Zementit-Diagramm (EKG)	153
9.4.10	Eisenwerkstoffe – Stähle, Gusseisen, Temperguss	156

9.4.11	Wärmebehandlung von Stählen und Gusseisen	161
9.4.12	Nichteisenmetalle	168
9.5	Anorganisch nicht metallische Werkstoffe	172
9.5.1	Überblick	172
9.5.2	Glas – Glasstruktur und Glaszustand	172
9.5.3	Glaseigenschaften und Glasarten	174
9.5.4	Keramiken – Sinterwerkstoffe	175
9.6	Kunststoffe	176
9.6.1	Makromolekulare Stoffe – Begriffsbestimmung und Einteilung der Kunststoffe	176
9.6.2	Normung der Kunststoffe	178
9.6.3	Allgemeine Eigenschaften der Kunststoffe	178
9.6.4	Spezielle Eigenschaften thermoplastischer Polymerisate und Polykondensate	180
9.6.5	Spezielle Eigenschaften duroplastischer Polykondensate	188
9.6.6	Spezielle Eigenschaften der Polyaddukte	190
9.7	Aufgaben zur Wiederholung von Kapitel 9	191

10	Werkstoffprüfung	192
10.1	Aufgaben der Werkstoffprüfung	192
10.2	Beanspruchungsarten	193
10.3	Statisch-mechanische Prüfverfahren	194
10.3.1	Zugversuch an Metallen	194
10.3.2	Zugversuch an Kunststoffen	197
10.3.3	Härteprüfung von Metallen	198
10.3.4	Härteprüfung von Kunststoffen und Gummi	200
10.4.5	Weitere statische Prüfverfahren	200
10.4	Dynamisch-mechanische Prüfverfahren	201
10.4.1	Kerbschlagzähigkeit von Metallen	201
10.4.2	Schlag- und Kerbschlagzähigkeit von Kunststoffen	203
10.5	Technologische Prüfverfahren	203
10.5.1	Tiefungsversuch an Blechen nach ERICHSEN	203
10.5.2	Stirnabschreckversuch nach JOMINY	203
10.5.3	Prüfung der Schweißbarkeit – Prüfung von Schweißnähten	204
10.5.4	Prüfung der Gießbarkeit	204
10.6	Wärmeformbeständigkeit von Kunststoffen	204

10.7	Zerstörungsfreie Prüfung von Metallen	205
10.7.1	Kapillarverfahren.....	205
10.7.2	Magnetische Rissbildung	205
10.7.3	Ultraschallprüfung	205
10.7.4	Prüfung mit Röntgenstrahlen	207
10.8	Untersuchung der Zusammensetzung	207
10.9	Strukturuntersuchungen – Metallografie und Plastografie	208
10.10	Aufgaben zur Wiederholung von Kapitel 10	210

**LERNFELD:
Elektrochemische Untersuchung von Stoffen**

11 Elektrochemie 211

11.1	Elektrochemische Vorgänge	211
11.2	Spannungsreihe der Metalle	211
11.3	Halbelemente	212
11.4	Galvanisches Element	213
11.5	Normalwasserstoffelektrode und Standardpotenziale	214
11.6	NERNST'sche Gleichung	216
11.7	Polarisation, Überspannung und Passivität	217
11.8	Primär- und Sekundärelemente	217
11.8.1	Galvanische Spannungsquellen	217
11.8.2	Sammler und Akkumulatoren	218
11.8.3	Brennstoffzellen	221
11.9	Elektrolyse	221
11.9.1	Prinzip der Elektrolyse	221
11.9.2	Zersetzungsspannung	222
11.9.3	Erzeugung von Chlor und Natriumhydroxid im Diaphragma-Verfahren ..	223
11.9.4	Erzeugung von Chlor und Natriumhydroxid im Amalganverfahren	224
11.9.5	Gefahren bei der Realisierung der Chlor-Alkali-Elektrolyse	225
11.10	Korrosionsvorgänge	226
11.10.1	Definition	226
11.10.2	Elektrochemische Korrosion zwischen zwei verschiedenen Metallen	226
11.10.3	Rosten des Eisens	226
11.10.4	Korrosionsschutz	228

12 Elektrochemische Analyse-Verfahren 229

12.1	Überblick	229
12.2	Potenziometrie – direkte Messung von Zellspannungen mithilfe von Spannungselektroden	229
12.3	Potenziometrische Titration	232
12.4	Konduktometrische Titration	233
12.5	Voltammetrie	234
12.5.1	Polarisierbarkeit der Elektroden	234
12.5.2	Polarografie	235
12.5.3	Voltametrische und amperometrische Titration	237
12.6	Elektrogravimetrie	238
12.7	Coulometrische Analyse	239
12.8	Aufgaben zur Wiederholung von Kapitel 11 und 12	240

**LERNFELD:
Anwendung umweltbezogener Arbeitstechniken**

13 Schutz der Umwelt vor Schädigungen 241

13.1	Umwelt und Ökologie	241
13.2	Aufgaben von Natur- und Umweltschutz	241
13.3	Schadstoffe – Gefahrstoffe	245
13.3.1	Definitionen	245
13.3.2	Anorganische Schadstoffe	246
13.3.3	Organische Schadstoffe	247
13.3.4	Abbau von Schadstoffen	249
13.4	Luft	249
13.4.1	Wirkung von Luftverunreinigungen ...	249
13.4.2	Umweltrecht Luft – Reinhaltung der Luft	250
13.4.3	Verfahren zur Luftreinigung	252
13.4.4	Probennahme und Messung von Luftschadstoffen	253
13.5	Wasser	255
13.5.1	Abwasserbelastungen	255
13.5.2	Technologie der Abwasserbehandlung in kommunalen Kläranlagen	256
13.5.3	Umweltrecht Wasser – Wassergüteklassen, Wassergefährdungsklassen, Einwohnerequivalent	259
13.5.4	Industrielle Abwässer – Senkung der Abwassermenge.....	261

13.5.5 Behandlung industrieller Abwässer.... 261

13.5.6 Schlammbehandlung und Schlamm-
verwertung 263

13.5.7 Probennahme und Messung
von Abwasserbelastungen 263

13.6 Boden..... 265

13.6.1 Bodenschädigung 265

13.6.2 Bodenschadstoffe 266

13.6.3 Maßnahmen des Bodenschutzes
und der Boden sanierung 267

13.6.4 Probennahme und Boden-
untersuchung 269

13.6.5 Abfall, Müll, Sonderabfall 269

13.6.6 Umweltrecht Boden und Abfall 270

13.7 Abfall- und Kreislaufwirtschaft 270

13.7.1 Rechtliche Festlegung
für die Verwertung von Abfällen 270

13.7.2 Biogas 272

13.7.3 Recycling 272

13.7.4 Müllverbrennung 275

**13.8 Aufgaben zur Wiederholung
von Kapitel 13** 277

Anhang 295

A: Gesetze, Verordnungen,
Technische Regeln 295

B: Gefahrensymbole 296

Warnhinweise 296

Sachwortverzeichnis 297

Bildquellenverzeichnis 303

Verwendete Zeichen 304

Periodensystem der Elemente
(Ausschlagtafel) nach Seite 304

**LERNFELD:
Durchführung elektrotechnischer
Arbeiten**

**14 Elektrotechnik –
Elektronik** 278

14.1 Grundbegriffe 278

14.2 Gesetzmäßigkeiten im Gleich-
stromkreis 280

14.3 Gesetzmäßigkeiten im Wechsel-
stromkreis 282

14.4 Bauelemente in der Elektrotechnik
und Elektronik 282

14.4.1 Widerstände 282

14.4.2 Kondensatoren 283

14.4.3 Halbleiterbauelemente 286

14.5 Grundsaltungen in der
Elektronik 290

14.5.1 Stromversorgung von Geräten 290

14.5.2 Verstärker von Signalen 291

14.5.3 Filterschaltungen 292

14.6 **Aufgaben zur Wiederholung
von Kapitel 14** 294

Vorwort

Die Fachtheorie für Laboranten Teil 2 folgt auf das gleichnamige Lehrbuch Teil 1, das ebenfalls gemeinschaftlich in den Verlagen Handwerk und Technik und Holland + Josenhans erschienen ist. Grundlage ist der Rahmenlehrplan für den Ausbildungsberuf Chemielaborantinnen/Chemielaboranten. Beide Buchtitel sind als eine Einheit anzusehen. Die Autoren haben sich bezüglich Aufbau, Gliederung, Diktion und Gestaltung an Teil 1 orientiert. Das geht auch aus den Verweisen auf Kapitel und Abschnitte im ersten Buch hervor. Sie sollen auf Zusammenhänge aufmerksam machen sowie den Lernenden dazu anhalten, immer wieder im Verlauf der Behandlung neuer Sachgebiete Fakten, Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten vorangegangener Ausbildungsabschnitte selbstständig zu wiederholen und Wissen zu festigen. Bewusstes und eigenverantwortliches Handeln, wie es im Rahmenlehrplan mehrfach gefordert wird, baut auf Wissen und Können, auf Fähigkeiten und Fertigkeiten auf. Sachverstand befähigt zum Planen, Auswählen, Entscheiden, Durchführen und Auswerten von Tätigkeiten, wie sie von Laborantinnen und Laboranten auszuführen sind. Die geistige Auseinandersetzung mit den im Lehrbuch behandelten Themen soll helfen – wie im Rahmenlehrplan ausdrücklich formuliert und in den Zielsetzungen der Qualifizierung gefordert wird –, bei den Auszubildenden für die Erfüllung künftiger beruflicher Aufgaben die notwendige fachtheoretische Kompetenz zu entwickeln. Darüber hinaus könnte das Buch auch für die schnelle Auffrischung von fachtheoretischen Zusammenhängen bei bereits im Beruf stehenden Laborantinnen und Laboranten dienlich sein. Auch an Fachhochschulen ist die Benutzung beider Bücher durch Hörer, die Chemie im Rahmen der Grundausbildung belegen müssen, denkbar. In dem vorliegenden Band sind die Lernfelder der Wahlqualifikation, die chemische Themen beinhalten und nach dem 2. Ausbildungsjahr gelehrt werden, aufgenommen worden. Wie aus dem Inhaltsverzeichnis ersichtlich ist, wurde die Abfolge der Lernfelder, wie sie der Rahmenlehrplan vorsieht, eingehalten. Die einzelnen Kapitel sind in sich abgeschlossen, so dass sie je nach detailliertem Plan der jeweiligen Ausbildungseinrichtung auch ausgetauscht werden können. Die biochemisch orientierten Lernfelder 14 und 17 bis 19 wurden nicht berücksichtigt. Ihre Aufnahme hätte zu einem unververtretbaren Umfang des Buches geführt. Mikrobiologische, immunologische und diagnostische Inhalte besitzen eigene fachtheoretische Grundlagen. Die Handlungen im biochemischen Labor sind durch spezifische Tätigkeiten geprägt, die zumindest zu einem größeren Teil von den Inhalten und Arbeiten im chemischen Labor abweichen. Die Autoren danken beiden Verlagen für die Unterstützung und die vertrauensvolle Zusammenarbeit. Sie bitten die Benutzer beider Buchtitel um kritische Hinweise.

Die Verfasser

I Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

1.1 Grundlagen

Nach DIN 51009 „Optische Atomspektalanalyse Allgemeine Grundlagen und Begriffe“ ist die **Atomabsorptionsspektrometrie** (AAS – atomic absorption spectrometry) eine „optische Spektrometrie unter Ausnutzung der Schwächung (Absorption) einer Primärstrahlung durch Wechselwirkung mit freien Atomen“.

Sie stellt also ein spektral-analytisches Verfahren zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Elementen mithilfe der Absorption optischer Strahlung durch freie Atome im Gaszustand dar.

Die **Spektrometrie** dient zur Untersuchung von qualitativen und quantitativen Eigenschaften einer Probe, indem ein Spektrum mit einem **Spektrometer** vermessen wird. Im Gegensatz dazu ist ein **Spektroskop** ein Gerät, mit dem ein Spektrum erzeugt wird, ohne es vermessen zu können (z. B. Handspektroskop bei der Betrachtung von Flammenfärbungen). Mit der **Spektroskopie** kann das Absorptions- und Emissionsverhalten von Proben untersucht werden. Da bei der AAS ein **Absorptionsspektrum** vermessen wird und qualitativ und quantitativ ausgewertet wird, ist es richtiger, von einem spektrometrischen Verfahren zu sprechen. Im Alltag hat sich aber der Begriff **Atomabsorptionsspektroskopie** durchgesetzt und wird im Weiteren verwendet.

Ein Atom im Grundzustand kann durch Energiezufuhr in einen angeregten Zustand übergehen. Dies geschieht z. B. durch Wärmezufuhr, indem ein Valenzelektron auf ein höheres Energieniveau – eine weiter entfernte Schale – transferiert wird. Das Elektron nimmt dabei Energie auf, es absorbiert die Energie (vgl. Teil 1, Abschnitt 6.5 und 13.3). Dieser Zustand ist jedoch nur etwa 10^{-9} bis 10^{-8} Sekunden stabil. Danach geht das Elektron wieder in seinen Urzustand zurück, und die Energie wird durch die Emission eines Photons abgegeben (Abb. 1-1).

Schon um 1860 hat Gustav Robert KIRCHHOFF (1824 – 1887, dt. Physiker) erkannt, dass jedes Atom durch Anregung Licht derjenigen Wellenlänge absorbiert (Absorption vom Grundzustand aus), bei der es auch Strahlung emittiert (KIRCHHOFF'sches Prinzip der Resonanzstrahlung). Das heißt, die absorbierte und somit auch emittierte Energiemenge ist für das Element spezifisch. Jedes Element besitzt charakteristische Elektronenübergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus. Dadurch ist

es möglich, Elemente qualitativ zu bestimmen. Durch die unterschiedlichen Energieniveaus der Atome der verschiedenen Elemente entsteht Licht mit entsprechend unterschiedlichen Wellenlängen bzw. Frequenzen und somit mit verschiedenen Energiebeträgen. Diese Energie kann nach der Quantentheorie von Max PLANCK (1858–1947, dt. Physiker) als Energie eines Strahlungsquants berechnet werden:

$$E = h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

E = Energie eines Strahlungsquants in J,
 h = PLANCK'sches Wirkungsquantum
= $6,626176 \cdot 10^{-34}$ J · s (s. Teil 1, Abschnitt 6.5.2),
 f = Frequenz des Strahlungsquants in Hz,
 c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
= $2,99792458 \cdot 10^8$ m · s⁻¹,
 λ = Wellenlänge des Strahlungsquants im Vakuum in m.

Mithilfe der AAS ist es möglich, die durch Atome im Grundzustand absorbierte Energiemenge zu messen und dadurch qualitative und quantitative Aussagen über eine Probe zu erhalten.

Aufgabe

Informieren Sie sich im Internet über weitere Grundlagen der Atomabsorptionsspektroskopie!

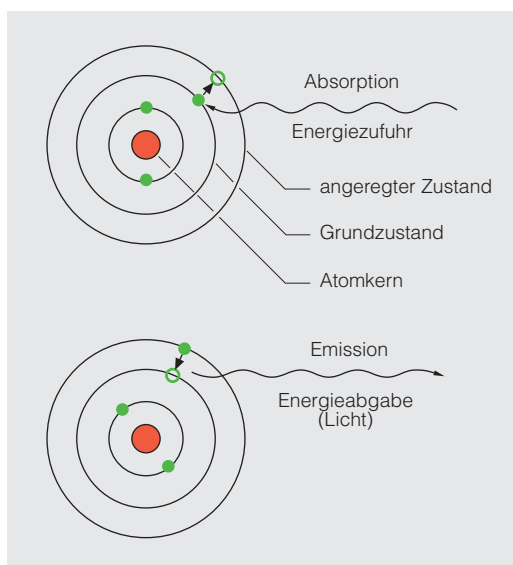


Abb. 1-1 Absorption und Emission von einem Atom

1.2 Probenvorbereitung

Entsprechend der verwendeten Atomisierungseinrichtung (siehe Abschnitt 1.3.4) sind Proben in unterschiedlicher Art verwendbar. Die Probe muss zunächst als Lösung aufgeschlossen werden oder als Flüssigkeit vorliegen. Bei der Verwendung eines Grafitrohrfens kann man auch Suspensionen, Emulsionen und Feststoffe mit sehr kleinen Korngrößen einsetzen. Nach der Entfernung des Lösungsmittels durch Eintrocknen wird die Probe in der Atomisierungseinrichtung bei sehr hoher Temperatur verdampft. Vorrangig sprüht man aber die Lösungen als sehr feines Aerosol in die heiße Flamme der Atomisierungseinrichtung ein (siehe Abschn. 1.4.1). Zur Überführung von Proben in Lösungen sind verschiedene Aufschlussmethoden möglich. Im einfachsten Fall genügt eine Lösung in destilliertem Wasser oder eine Extraktion mit einer Calciumchloridlösung. Sehr gebräuchlich sind aber auch Aufschlüsse mit Flusssäure oder Königswasser sowie mithilfe einer Mikrowelle oder nach der WICKBOLD-Methode (DIN EN 41).

Aufgabe

Informieren Sie sich mithilfe der DIN EN 41 oder im Internet über den Probenaufschluss nach der WICKBOLD-Methode!

In der Regel sind entsprechend den jeweiligen Anforderungen und Laborbedingungen Anweisungen zur Durchführung der Probenvorbereitung vorhanden. Als Beispiel wird hier eine Probenaufbereitung mittels Königswasseraufschluss beschrieben. Festlegungen hierzu gibt es in der DIN ISO 11466 und der DIN EN 13346.

In einen Aufschlusskolben sind 3 g Probensubstanz (in der Regel fein gemahlene Trockenmasse) auf 0,001 g genau bzw. die genaue Masse der Probe (z. B. bei einem Filter) einzuwiegen. Das Absorptionsröhrchen ist mit 7 ml 0,5 mol/l HNO_3 zu füllen und auf den Rückflusskühler aufzusetzen. Die Probe wird im Reaktionsgefäß mit 21 ml 12,0 mol/l HCl und 7 ml 15,8 mol/l HNO_3 versetzt, dabei ist ein Aufschäumen nach Möglichkeit zu vermeiden. Anschließend ist der Kühler auf die Apparatur zu setzen und die Probe 16 Stunden bei Raumtemperatur ruhen zu lassen. Dadurch sollen organische Inhaltsstoffe langsam oxidiert werden. Nach Ablauf dieser Zeit wird 2 Stunden unter Rückflussbedingungen erwärmt (ca. 130 °C), wobei die Kondensationszone nicht mehr als $\frac{2}{3}$ der Kühlerhöhe erreichen soll. Nach dem Abkühlen wird der Absorptionsgefäßinhalt durch den Kühler in die Apparatur gefüllt und das Gefäß und der Kühler mit 10 ml 0,5 mol/l HNO_3 gespült. Das Reaktionsge-

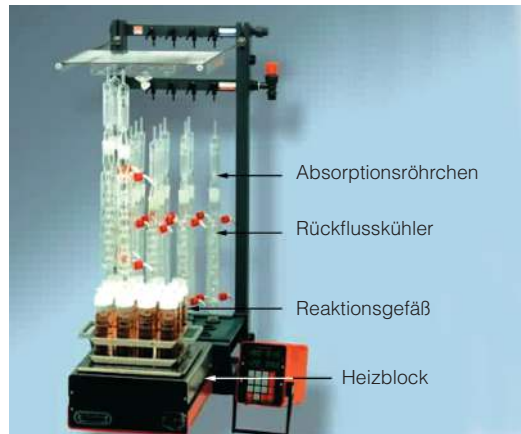


Abb. 1-2 Apparatur für Königswasseraufschluss

misch soll nach dem Absetzen in einen 100 ml Maßkolben filtriert werden. Dabei ist mit 0,5 mol/l HNO_3 nachzuwaschen und dann bis zur Eichmarke aufzufüllen. Die Probe kann jetzt zur Messung verwendet werden.

1.3 Geräteaufbau

1.3.1 Prinzip der AAS

Entsprechend der Anzahl der Hersteller gibt es eine große Vielfalt an Geräten (Abb. 1-3). Im nachfolgenden Abschnitt werden der allgemeine Aufbau eines Gerätes und die allgemeinen technischen Grundlagen behandelt. Die Besonderheiten der einzelnen Geräte in der Praxis können den Bedienungsanleitungen entnommen werden.

Ein Atomabsorptionsspektroskop besteht aus vier Grundbausteinen (Abb. 1-4):

1. einer **Primärstrahlungsquelle**;
2. einer **Atomisierungseinrichtung**;
3. einem **Monochromator**;
4. einem **Detektor**.



Abb. 1-3 Gesamtansicht eines AAS-Gerätes mit Probengeber und Sampler

Hinzu kommen bei modernen Geräten eine Auswert- und Steuerelektronik sowie Untergrundkompensatoren.

Mit der AAS wird eine Probe vermessen, indem man das Licht der Primärstrahlungsquelle, indem man das Licht der Primärstrahlungsquelle durch eine Atomisierungseinrichtung schickt, wobei es durch die in den Gaszustand überführte Probe teilweise absorbiert wird. Im Monochromator wird die für die Auswertung benötigte Resonanzstrahlung von der Störstrahlung getrennt. Über eine Eichkurve kann mit dem Detektor die Schwächung der Lichtintensität der Primärstrahlungsquelle durch die Resonanzstrahlung der Probe gemessen und ausgewertet werden.

Dieses Prinzip liegt allen AAS-Geräten zugrunde. Unterschiede können in den einzelnen Gerätekomponenten auftreten, da es verschiedene Möglichkeiten zur Atomisierung der Proben gibt, z. B. Erhitzen in der heißen H_2/O_2 -Flamme, elektrisches Erhitzen im Grafitrohrföfen, Erhitzen in der Lachgasflamme. Zur Kompensation von Störungen und zur Verbesserung der Auswertung gibt es auch Geräte, die nach dem Zweistrahlprinzip aufgebaut sind. Dazu wird mit einer Kombination von Spiegeln ein Referenzstrahl an der Atomisierungseinrichtung vorbeigeleitet und im Detektor mit dem eigentlichen Messstrahl vergleichend gemessen (Abb. 1-5).

Im Weiteren werden die einzelnen Bestandteile ausführlicher behandelt, wobei durch die ständige tech-

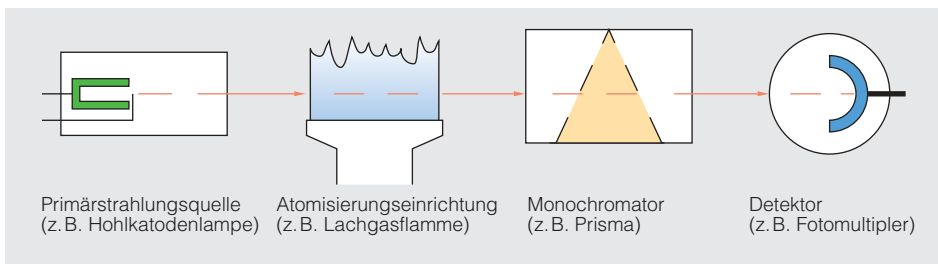


Abb. 1-4 Grundaufbau eines Atomabsorptionsspektroskops

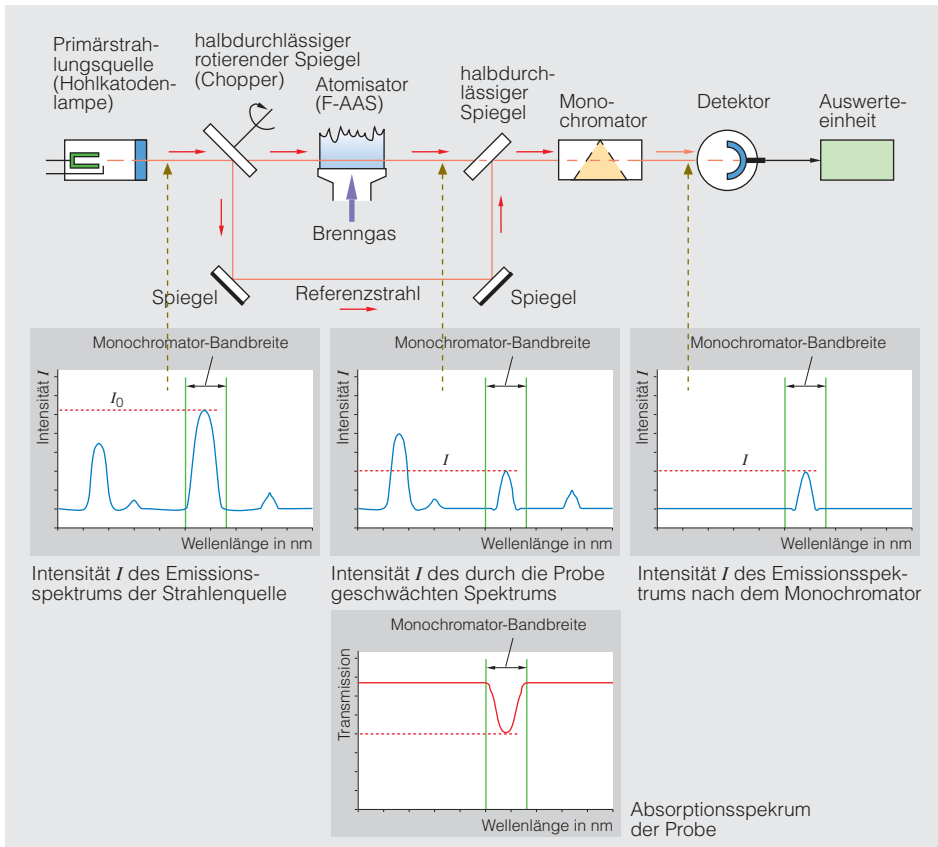


Abb. 1-5 Funktionsprinzip eines Atomabsorptionsspektrometers

nische Weiterentwicklung der Geräte kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden kann. Es sei darauf hingewiesen, dass bei einem praktischen Umgang mit AAS-Geräten, schon auf Grund der Komplexität und der Kosten, eine fachgerechte Einweisung und ein gründliches Studium der Betriebsanweisung unerlässlich sind.

1.3.2 Primärstrahlungsquellen

Als Primärstrahlungsquelle kommen **Hohlkatodenlampen (HKL)** oder HCL – hollow cathode lamp) oder **elektrodenlose Entladungslampen (EDL)** – electrodeless discharge lamp) zum Einsatz.

Eine **Hohlkatodenlampe** besteht aus einem mit Schutzgas (Neon oder Argon) gefüllten Glaszylinder, in dem Anode und Katode eingeschmolzen sind. Die Gasfüllung hat einen Unterdruck von wenigen Hektopascal. Die Anode besteht aus Wolfram. Die Katode besteht aus dem Element, welches qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden soll, d. h., es müssen zum Nachweis elementspezifische Lampen verwendet werden. Sie besitzen die Form eines Hohlzylinders (Abb. 1-6).

Durch das Anlegen einer Spannung von einigen hundert Volt kommt es zwischen den Elektroden zu einer Glimmentladung. Dies bewirkt einen Gasionenstrom (Ne^+ oder Ar^+). Dadurch werden aus der Hohlkatode Atome herausgeschlagen und zur Emission angeregt. Somit wird durch eine HKL die charakteristische Strahlung des jeweiligen Elements und des Füllgases ausgesandt (Abb. 1-7). Entsprechend der Wellenlänge des abgestrahlten Lichts besteht das Austrittsfenster der HKL aus Quarz oder Pyrexglas (Abb. 1-8).

Das Emissionsspektrum des zu bestimmenden Elements, das von der HKL ausgesendet wird – besonders die Hauptresonanzlinie –, kann durch das Spektrum des Füllgases gestört werden. Eine entsprechende Auswahl – z. B. Argon oder Neon – hilft, diese Störungen zu vermeiden. Durch Ablagerungen von Metallatomen der Katode am Glaszylinder und Absorption des Gases von Metall- und Glasanteilen der HKL haben die Lampen nur eine begrenzte Lebensdauer. Da HKL nur für ca. 60 Elemente und durch Mischungen oder Legierungen für einige Elementkombinationen hergestellt werden können, ist dadurch der Anwendungsbereich eingeschränkt. Hier wird der Einfluss der Primärstrahlungsquelle auf das Verfahren deutlich. Dies ist auch daran zu erkennen, dass bei älteren Geräten nur ein Element bestimmt werden konnte, und danach musste die HKL für das nächste Element umgerüstet und neu justiert werden. Eine Verbesserung stellen hier Geräte mit einer Vorrichtung für

mehrere Lampen dar. Diese können durch Drehung in die entsprechende Position gebracht werden. Es ist möglich, mit den vorhandenen Primärstrahlungsquellen einen Spektralbereich zwischen 193,7 nm (Arsen-Resonanzlinie) und 852,1 nm (Cäsium-Resonanzlinie) zu erfassen. Außerhalb dieses Bereichs treten Störungen durch die Atmosphäre oder heiße Flammengase auf. Die Katode einer HKL verändert bei längerem Betrieb ihre Form. Durch Ablagerungen von Metallteilchen entsteht eine Hohlkugel, ähnlich einem Rundkolben.



Abb. 1-6 Verschiedene Bauformen von Hohlkatodenlampen



Abb. 1-7 Beispiel für eine HKL für das Element Aluminium

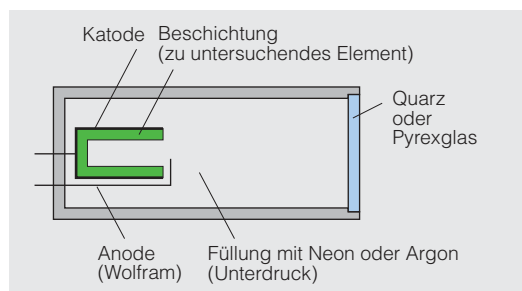


Abb. 1-8 Prinzip einer Hohlkatodenlampe

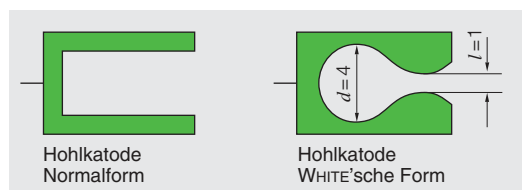


Abb. 1-9 Hohlkatodenformen

Neben der Normalform der HKL werden sogenannte WHITE'sche Hohlkatoden verwendet. Sie besitzen ein Durchmesser-Öffnungs-Verhältnis von 4:1. Dadurch kann aus der Katode kein weiteres Metall verdampfen (Abb. 1-9). Mit ihrer Hilfe kann die Glimmentladung auf das Katodeninnere beschränkt werden, und man erhält neben einer größeren Strahlungsdichte ein sauberes Spektrum, da weniger Störungen durch nicht gewünschte Emissionen auftreten. HKL können unterhalb 300 nm eine Verringerung der Intensität der Emission zeigen. Die Emissionsintensität einer HKL ist vom angelegten Betriebsstrom (wenige mA bei ca. 400 V) abhängig. Mit steigender Stromstärke nimmt die Emission zu. Es ist allerdings zu beachten, dass bei höherem Strom eine Selbstabsorption in der HKL auftritt.

Aufgabe

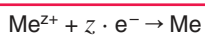
Informieren Sie sich im Zusammenhang mit Selbstabsorption in einer HKL zum Thema SMITH-HIEFTJE-Untergrundkorrektur (z. B. im Internet unter den Stichpunkten: „Untergrundkorrektur AAS Smith Hieftje“!)

Durch spezielle Katodenbeschichtung können auch Lampen für die Mehrelementbestimmung hergestellt werden. Diese besitzen aber nicht die Leistung von Einelement-HKL.

Eine **elektrodenlose Entladungslampe** besteht aus einem, von einer Hochfrequenzgeneratorspule umgebenen, Quarzzyylinder. Dieser ist bei Unterdruck mit Argon und einigen Milligramm des zu untersuchenden Elements gefüllt. Bei Anregung der Spule entsteht ein Hochfrequenzfeld, durch welches im Kolben das Gas ionisiert und die Metallatome angeregt werden. Diese Lampen sind stabiler und haben eine höhere Lebensdauer und Strahlungsdichte als HKL. Durch höhere Lichtintensität ist eine bessere Nachweisgrenze für Elemente, die im UV-Bereich absorbieren (Hg, Pb, Cd, Ag u. a.) möglich. Nachteilig ist, dass nur Lampen für wenige leichter verdampfbare Elemente oder Halogenide hergestellt werden können.

1.3.3 Atomisierungseinrichtungen

Durch die **Atomisierungseinrichtung** werden die in der Probe vorhanden Ionen (Me^{z+}) in Atome im Grundzustand (Me) überführt. Nur so ist es möglich, dass das von der Primärstrahlungsquelle ausgestrahlte Licht absorbiert werden kann.



Atomisierung von Metallionen

Die Atomisierung ist mit verschiedenen Techniken (siehe Abschnitt 1.4) möglich:

- **Flammentechnik;** **F-AAS (flame atomic absorption spectro-metry)**
- **Grafitrohrtechnik;** **GF-AAS (graphite furnace aas)**
- **Hydridtechnik;** **HG-AAS (hydride generation aas)**
- **Kaltdampftechnik;** **CV-AAS (cold vapour aas).**

Ziel jeder Technik ist es, zuerst die Probe vom evtl. vorhandenen Lösungsmittel zu trennen. Danach wird die Probe in den Gaszustand überführt und in den Strahlengang des Lichts der Primärstrahlungsquelle eingebracht.

Eine Atomisierungseinrichtung dient zur Erzeugung von gasförmigen Atomen im Grundzustand und besteht neben dem eigentlichen Atomisator aus Hilfs- und Versorgungseinrichtungen (z. B. Zerstäuber).

1.3.4 Monochromator

Die Atome werden in der Atomisierungseinrichtung durch das Licht bestimmter Wellenlängen kurzzeitig angeregt (vgl. Abschnitt 1.1). Diese Wellenlängen werden bei der Rückkehr in den Grundzustand wieder emittiert. Die Abstrahlung erfolgt aber in alle Raumrichtungen, so dass nur ein sehr geringer, sich nicht auswirkender Anteil in den Strahlengang fällt. Die Atomisierungseinrichtung sendet somit praktisch ein Licht, d. h. ein Spektrum, ohne die von der Probe absorbierten Wellenlänge aus.

Zum leichteren Verständnis der Lichtaufspaltung im Monochromator soll zunächst eine einfache, überschaubare Detektion des Spektrums, die aber zeitaufwendig und nicht mehr üblich ist, erwähnt werden: Das Licht der Atomisierungseinrichtung soll dazu in einem Prisma zerlegt und das Spektrum von einem lichtempfindlichen Film registriert werden. Die von der Probe nicht absorbierten Wellenlängen ergeben eine Schwärzung und die durch die Absorption fehlenden Wellenlängen weiße Linien auf dem Film.

Die Aufspaltung des Spektrums sowie der Nachweis der absorbierten Wellenlängen erfolgt in den modernen AAS-Spektrometern mithilfe von Monochromatoren und fotosensiblen Detektoren, wie nachfolgend beschrieben wird.

Der Monochromator dient der Zerlegung der polychromatischen, d. h. der vielfarbigem – also aus

verschiedenen Wellenlängen bestehenden – Strahlung, welche sich aus der Lichtstrahlung der Strahlungsquelle und der Strahlung der in der Atomisierungseinrichtung angeregten Probe sowie dem Leuchten der Flamme des Brenners zusammensetzt. Ziel ist es, die für ein Element charakteristische und empfindlichste Spektrallinie zu isolieren.

Mit einem Monochromator wird aus einem Strahlungsspektrum der zur Analyse element-spezifische Wellenlängenbereich herausgefiltert.

Es können zwei Typen von Monochromatoren unterschieden werden – **Prismenmonochromatoren** und **Gittermonochromatoren**. Beide Typen bestehen aber aus sehr ähnlichen optischen Elementen. Das auftreffende Licht wird in einem Eingangsspalt fokussiert, der ein rechteckiges Bild des Strahles erzeugt. Dieser Strahl trifft auf den nachfolgenden Kollimator und wird dort parallelisiert (Prisma = Linse; Gitter = Spiegel). Der parallele Strahl kann jetzt mit einem Prisma oder einem Gitter in die einzelnen Wellenlängen zerlegt werden. Der Strahl wird dispersiert, deshalb werden Prisma oder Gitter auch dispersierendes Element genannt. Der Kollimator (Prisma = Linse; Gitter = Spiegel) stellt aus der zerlegten Strahlung wieder ein rechteckiges Bild her und bündelt es auf eine Brennebene mit Austrittsspalt. Dabei befindet sich aber jede Wellenlänge an einer anderen Stelle der Ebene. Durch den Austrittsspalt gelangt nur die zur Analyse wichtige Wellenlänge, welche von der Stellung des Prismas bzw. vom Drehwinkel des Gitters abhängig ist.

In moderneren Geräten werden in der Regel geritzte Gitter verwendet, wobei das Auflösungsvermögen der Spektrometropoptik mit der Zunahme der Gitterfurchen verbessert wird (siehe Abschnitt 2.2.4).

Aufgabe

Informieren Sie sich, welcher Monochromatortyp in Ihrem Lehrgerät eingebaut ist und über dessen Wirkungsweise!

1.3.5 Detektor

Die aus dem Monochromator in Form von Lichtenergie austretende Strahlung wird im Detektor in elektrische Energie umgewandelt und dann zur Auswerteinrichtung weitergeleitet. Hierzu werden meist **Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)** – auch als **Fotomultiplier (FMT)** bezeichnet – verwendet. Der SEV bzw. FMT besitzt eine Fotokato-

de. Beim Auftreffen von Photonen setzt Letztere Elektronen frei (äußerer fotoelektrischer Effekt), die zur Anode hin beschleunigt werden. Dort erzeugen sie einen Fotostrom, der elektronisch weiterverarbeitet werden kann. Durch Verstärkung entstehen aus einem Photon ca. 10^6 bis 10^8 Elektronen. Die Empfindlichkeit eines FMT ist vom Material der Fotokatode abhängig, da verschiedene Wellenlängenbereiche abgedeckt werden müssen. Moderne FMT können durch eine Ga-As-Fotokatode einen Bereich zwischen 190 nm bis 900 nm erfassen.

Als Detektor können auch Halbleiter-Fotodioden eingesetzt werden. Diese bestehen aus einer Kombination von Überschuss-Halbleiter (Silizium mit Arsen dotiert) und einem Mangelhalbleiter (Silizium mit Aluminium dotiert; vgl. dazu Kapitel 14). Zwischen den beiden Halbleitergebieten bildet sich, durch einen Mangel an freien Ladungsträgern, eine Sperrschicht aus, die durch das Anlegen einer Spannung vergrößert werden kann. Durch auf die Sperrschicht auftreffende Photonen werden Elektronen freigesetzt, und es entsteht ein messbarer Photonenstrom.

Weiterhin können als Detektoren Fotodiodenarrays (PDA – Photodiode array), eine zweidimensionale Kombination von Fotodioden oder CCD-Detektoren (charge coupled device – ladungsgekoppeltes Halbleiterelement – siehe dazu auch Digitalkamera; Pixel pro cm^2) verwendet werden.

Aufgabe

Informieren Sie sich über Art und Wirkungsweise des Detektors in Ihrem Ausbildungsgerät!

1.4 Verfahren der AAS

1.4.1 Flammentechnik (F-AAS)

Wie unter 1.3.3 bereits erwähnt, gibt es zur Atomisierung der Proben verschiedene Möglichkeiten. Einerseits sind diese abhängig von den nachzuweisenden Elementen und andererseits von Nachweisgrenzen und der Beschaffenheit der Proben. Dazu können verschiedene Techniken angewandt werden.

Bei der **Flammentechnik** wird die flüssige Probe durch einen Zerstäuber (Abb. 1-10) in ein Aerosol überführt. In die Flamme gelangen nur die sehr fein zerstäubten Bestandteile. Der Rest scheidet sich an der Zerstäuberwandung ab.

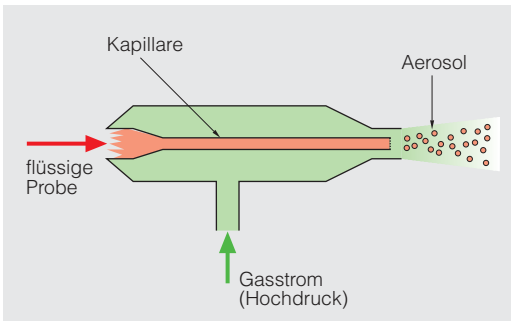


Abb. 1-10 Prinzip eines Zerstäubers



Abb. 1-11 a Schlitzbrenner



Abb. 1-11 b Schlitzbrenner mit Flamme

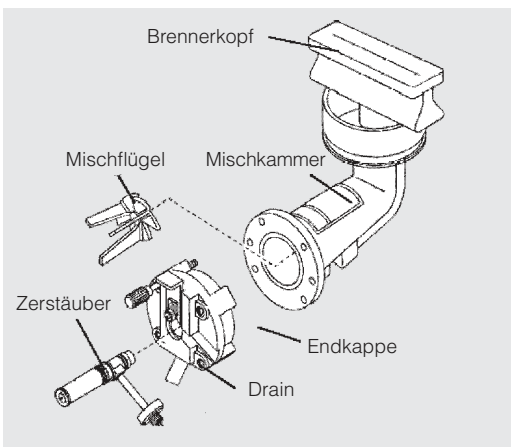


Abb. 1-11 c Brenner mit Zerstäubersystem

Im Zerstäuber wird das Aerosol mit dem Brenngas vermischt. Diese Mischung strömt zu einem Schlitzbrenner (ca. 5 bis 10 cm langer und 0,5 bis 1,5 mm breiter Schlitz; Abb. 1-11 a und 1-11 b).

Hier erfolgt die Verbrennung. Dabei verdampft zuerst das Lösungsmittel. Anschließend schmelzen und verdampfen die entstandenen Feststoffteilchen. Dabei zerfallen letztendlich durch die hohen Temperaturen die Verbindungen in Atome. Die angeregten, Licht absorbierenden Atome, die sich im Strahlengang des Spektrometers befinden, werden durch den Monochromator erfasst. Die Verweilzeit der Atome in der Flamme ist relativ gering, und somit wird die Empfindlichkeit der Flammtechnik eingeschränkt. Je nach Element liegt sie bei einigen mg/l bis zu einigen $\mu\text{g/l}$. In der Regel wird als Brenngas ein Acetylen/Luft-Gemisch verwendet, mit dem Temperaturen bis 2500 K erreicht werden. Für einige Elemente (Al, Si, Ti, Cr u. a.) muss ein Acetylen/Lachgas-Gemisch benutzt werden. Damit werden Temperaturen von 3000 bis 3500 K erreicht. An eine ideale Flamme für die AAS werden folgende Anforderungen gestellt:

- Es muss genügend thermische Energie zur Atomisierung vorhanden sein, ohne die Probe merklich zu ionisieren.
- Die Flamme muss für das Licht der Primärstrahlungsquelle transparent sein und selbst wenig Strahlung aussenden.
- Um eine längere Aufenthaltszeit der Probe zu erreichen, soll die Brenngeschwindigkeit möglichst niedrig sein.
- Für eine hohe Empfindlichkeit ist ein großes Absorptionsvolumen, also eine möglichst lange Flamme, Voraussetzung.
- Die Flamme soll sicher sein, um Explosionsgefahren zu minimieren.

Bei der F-AAS wird die Probe kontinuierlich in gleicher Menge als sehr feines Aerosol über einen Zerstäuber dem Brenner zugeführt, um über die gesamte Zeit ein gleichmäßiges Signal zu erreichen.

1.4.2 Graphitrohrtechnik (GF-AAS)

Bei der **Graphitrohrtechnik** (Elektrothermische Atomisierung) erfolgt die Atomisierung der Probe in einem ca. 18 mm langen Graphitrohr mit ca. 6 mm Innendurchmesser. Dieses Graphitrohr befindet sich in einem Graphitrohrföfen, der durch eine geringe Spannung (etwa 8 V) bei Stromstärken bis zu

500 A auf maximal 3000 °C aufgeheizt werden kann (Abb. 1-12).

Um eine Verbrennung des Rohres zu vermeiden, wird Argon als Schutzgas eingesetzt. Im Gegensatz zur Flammtechnik erfolgen die Schritte bei der Atomisierung der Probe nicht nahezu gleichzeitig, sondern in programmierbaren Einzelschritten. Das Verdampfen des Lösungsmittels, das Schmelzen und Verdampfen der Feststoffteilchen und deren Atomisierung umfasst Zeiträume von mehreren Sekunden (Abb. 1-13). In der Regel laufen in einem Programm folgende Einzelschritte ab:

- Erwärmung der Probe, um das Lösungsmittel zu entfernen.
- Weitere Temperaturerhöhung, um Matrix abzutrennen und zu veraschen.
- Sprunghafter Temperaturanstieg zur Atomisierung der Probe.
- Weitere Temperaturerhöhung, um Proben- und Matrixreste aus dem Grafitrohr zu entfernen.

Solche Programme sind als Standardbedingungen für jedes mögliche Element in der Gerätesoftware gespeichert. Sie können aber auch vom Anwender optimiert werden.

Bei der GF-AAS wird die Probe nicht kontinuierlich, sondern nur einmal zugeführt, und es wird das Maximum des Signals gemessen.

Das Einbringen der Probe in das Grafitrohr erfolgt durch automatische Probengeber in Dosen von 20 bis 100 µl. Neben Flüssigkeiten können mit dieser Methode auch Feststoffe, Emulsionen und Suspensionen untersucht werden. Allerdings müssen die Proben hierbei sehr kleine Korngrößen und eine sehr feine Verteilung aufweisen. Durch die höhere Verweilzeit der Atome im Strahlengang sind im Gegensatz zur Flammtechnik deutlich höhere Nachweisgrenzen möglich (einige µg/l bis einige ng/l).

1.4.3 Hydridtechnik (HG-AAS)

Bei der **Hydridtechnik** wird die Probelösung mit einer Natriumborhydridlösung (NaBH₄) versetzt. Durch Reaktion mit naszierendem Wasserstoff entsteht ein flüchtiges Hydrid des nachzuweisenden Elements, welches mit einem Trägergas aus der Lösung in ein beheiztes Quarzrohr (Küvette) überführt und dort atomisiert wird (Abb. 1-14), wie z. B. bei dem Nachweis von Arsen:

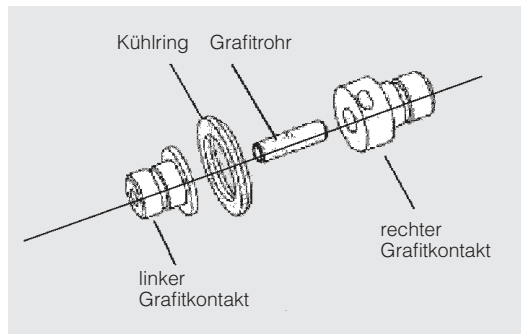
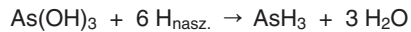
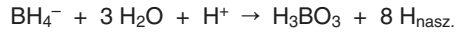


Abb. 1-12 Grafitrohr mit Kontakten

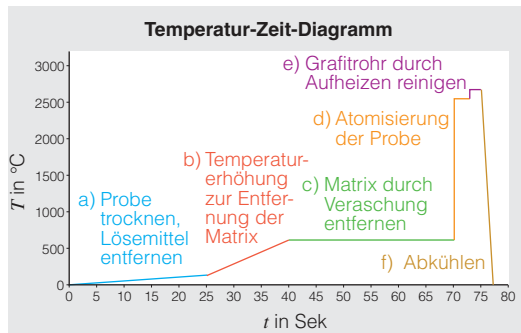


Abb. 1-13 Beispiel für ein Temperatur-Zeit-Programm zur Atomisierung einer Probe im Grafitrohr

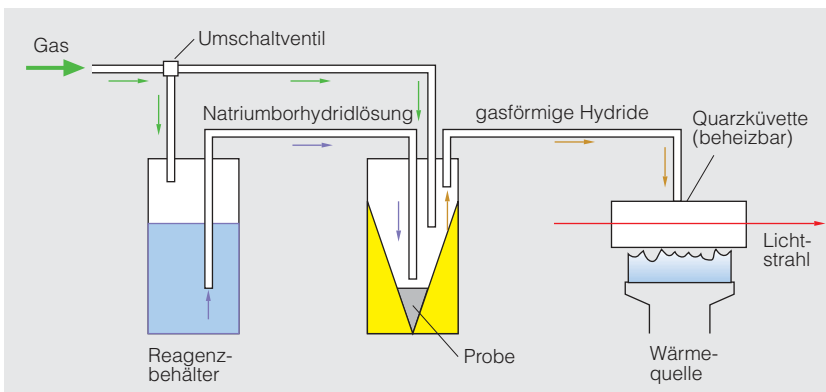


Abb. 1-14 Prinzipschema für Hydridverfahren

Die Hydride zerfallen in der Küvette bei ca. 1200 K wieder zu Wasserstoff und dem jeweiligen Element.

In Abhängigkeit der Größe des Quarzrohres sind relativ große Probemengen (bis 100 ml) analysierbar. Dadurch steigt die Nachweisbarkeit. Allerdings ist diese Methode nur für die Elemente Arsen, Antimon, Blei, Selen, Tellur, Zinn, Bismut und Germanium anwendbar.

Bei der HG-AAS wird die Probe in den gasförmigen Zustand überführt, und es wird das Maximum des Signals gemessen.

1.4.4 Kaltdampftechnik (CV-AAS)

Mit der **Kaltdampftechnik** kann Quecksilber nachgewiesen werden, welches als einziges Metall bei Standardbedingungen flüssig vorliegt und einen merklichen Dampfdruck besitzt. Ein Nachweis mit der Flammtechnik oder der Grafitrohrtechnik ist für Quecksilber bei niedrigen Nachweisgrenzen nicht möglich.

Quecksilber lässt sich aber, wie die mit der **Hydridtechnik** nachweisbaren Elemente, mit NaBH_4 und noch besser mit Zinn(II)-chlorid reduzieren und liegt zum Nachweis elementar und gasförmig vor. Für die Kaltdampftechnik wird die gleiche Apparatur wie bei der Hydridtechnik verwendet. Allerdings muss zur Hg-Messung die Wärmequelle nicht eingeschaltet werden, das heißt, die Messung erfolgt

im kalten Quarzrohr. Um das Absetzen von Wasserdampf in der Küvette zu vermeiden, ist aber eine Erwärmung auf etwa 50 bis 100 °C ratsam. Die Kaltdampftechnik kann als Sonderform der Hydridtechnik aufgefasst werden.

Bei der CV-AAS wird das Maximum des Signals einer gasförmigen Quecksilberprobe gemessen.

1.4.5 Vergleich der Verfahren

In der **Übersicht 1-1** sind die Methoden der AAS zusammengefasst und verglichen. Es wird deutlich, dass sich Unterschiede in der Nachweismöglichkeit und in den Nachweisgrenzen ergeben. Entsprechend der Aufgabenstellung bei der Bearbeitung einer Probe ist also das optimale Verfahren auszuwählen.

1.5 Durchführung der AAS

1.5.1 Allgemeine Arbeitsschritte

Für die Durchführung einer AAS-Messung ist es notwendig, die zu untersuchende Probe entsprechend aufzubereiten (siehe Abschnitt 1.2). Die Inbetriebnahme des Gerätes hat immer entsprechend der jeweiligen Betriebsanleitung zu erfolgen. Grundsätzlich sind dabei folgende Punkte zu beachten:

Vergleich der verschiedenen Atomisierungstechniken bei der AAS

	Art der Methode/Technik			
	Flamme	Grafitrohr	Hydrid	Kaltdampf
nachweisbare Elemente	z. B. Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Cr	z.B. As, Ag, Cd, Cu, Fe, V, Pb, Ni, Sn, Pt	As, Sb, Pb, Se, Te, Sn, Bi und Ge	Hg
Nachweisgrenzen	mg/l bis µg/l	µg/l bis ng/l	ähnlich wie Grafitrohr	< 1 µg/l
Vorteile	geringer Zeitaufwand, preisgünstig, Messungen gut reproduzierbar	bessere Nachweisgrenzen; keine Verdünnung durch Brenngas	große Probenmenge zu analysieren, deshalb nachweisstarke Methode	Nachweis von Hg auch bei geringen Mengen
Nachteile	Störungen durch Brenngas und Flamme	schlecht reproduzierbar; störungsanfälliger, schwieriger zu bedienen	nur für wenige Elemente	nur für Hg geeignet;
Anwendungsbeispiele	Untersuchung von Milch und Wasser auf Ca	Schwermetalle in Abwässern, Metalle im Trinkwasser	Arsenbestimmung	Urinuntersuchung auf Hg

Übersicht 1-1

- Überprüfung des Brennergasstromes (Vorratsmenge, Druck);
- Auswahl der HKL nach dem nachzuweisenden Element;
- rechtzeitiges Einschalten der HKL (Vorwärmzeit);
- Justierung des Lichtstrahls überprüfen (Abb. 1-15);
- Temperaturprogramm für Grafitrohr überprüfen bzw. einstellen;
- Einstellung von Wellenlänge und Spaltbreite am Monochromator;
- Kalibrierung des Gerätes mit Blind- und Standardlösung.

- Aufgaben**
1. Informieren Sie sich über die Vorschriften und Arbeitsschritte zur Inbetriebnahme des AAS-Gerätes in Ihrer Lehrereinrichtung!
 2. Was ist vor der Durchführung einer Messung mit dem AAS-Gerät zu beachten?

Die Registrierung der Messwerte wird vom Gerät automatisch ausgeführt. Dazu ist die Probe im Sampler – Aufbewahrungsgesäß für die Probenröhrchen – entsprechend zu positionieren. Die Positionsnummer muss dabei mit der übereinstimmen, die im Messprogramm eingegeben wird. Nach dem Start des Messvorgangs wird die Probe automatisch vom Gerät angesaugt und in die Atomisierungseinrichtung als Aerosol eingebracht. Werden mehrere Proben gleichzeitig vermessen, ist es günstig, in regelmäßigen Abständen zwischen den Proben Messungen des Blindwertes und eine Spülung mit destilliertem Wasser durchzuführen. Damit kann die Kalibrierung des Gerätes kontrolliert werden. Die Auswertung erfolgt genauso automatisch wie die Messung. Die Ergebnisse lassen sich z. B. mit einem Nachweis der Kalibrierung als Konzentrationsangaben ausdrücken. Damit entfällt eine

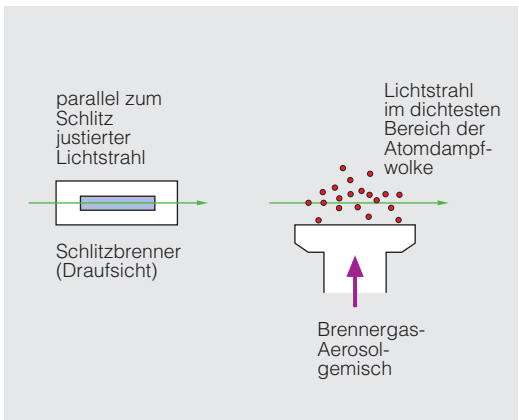


Abb. 1-15 Justierung des Lichtstrahls bei der F-AAS

Auswertung von Kalibrierkurven oder Spektren. Allerdings sollte die Kalibrierung in regelmäßigen Abständen überprüft werden.

1.5.2 Kalibrierung

Die Erfassung von Messwerten erfolgt über die Ermittlung von Extinktionswerten. Dabei wird, ähnlich wie bei fotometrischen Messungen, ein Vergleich der Werte von Probelösungen mit dem Wert einer Standardlösung durchgeführt. Dies geschieht über die Aufnahme von **Kalibrierkurven**. Dazu werden Standardlösungen verschiedener Konzentrationen vom nachzuweisenden Element hergestellt und vermessen. Als Blind- oder Nullwert dient in der Regel destilliertes Wasser. Aus den Messergebnissen ergibt sich eine Kalibriergerade, mit der die Absorption A bzw. die Extinktion E (A bzw. $E = \lg I_0/I$; vgl. Teil 1, Abschnitt 13.4) in Abhängigkeit zur Konzentration einer Probe dargestellt wird (Abb. 1-16). Es ist darauf zu achten, dass die Kalibrierung für den zu erwartenden Messbereich durchzuführen ist, d. h., es sollten 3 bis 5 Standardlösungen in dem Bereich liegen, in dem dann auch die Probenkonzentration zu erwarten ist. Somit wird eine größere Genauigkeit der Kalibriergeraden und damit der Messung selbst erreicht.

Bei moderneren Geräten entfällt die Herstellung von mehreren Standardlösungen. Diese Geräte sind in der Lage, eine vorgegebene Standardlösung automatisch zu verdünnen und daraus eine Kalibriergerade zu erstellen.

Werden Standardlösungen mit einer höheren Konzentration zur Kalibrierung verwendet, treten häufig gekrümmte Kalibrierfunktionen auf. Dies resultiert daraus, dass Messwerte durch eine element-spezifische Strahlungsabsorption von der Linearität abweichen. Die Werte nähern sich allmählich einem

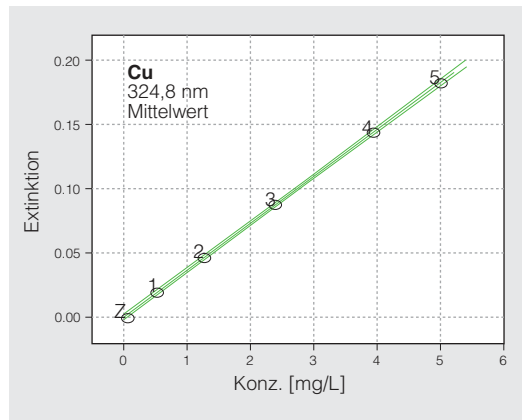


Abb. 1-16 Beispiel für eine Kalibriergerade

Höchstwert an. Moderne Geräte sind teilweise in der Lage, diese Funktionen zu korrigieren. Es ist allerdings bei zu hohen Konzentrationen der Probe sinnvoller, diese zu verdünnen.

Eine Besonderheit der Kalibrierung ist das **Standardadditionsverfahren**, welches dazu dient, Interferenzen durch verschiedene chemische Zusammensetzungen von Proben- und Standardlösung und daraus resultierende unterschiedliche physikalische Eigenschaften zu minimieren. Dazu werden einer gleichen Menge Probelösung unterschiedlich konzentrierte Standardlösungen zugegeben (oder man gibt verschiedene Volumina einer bestimmten Standardlösung zu). Dabei bleibt eine Probelösung ohne Zugabe von Standardlösung (zuge-setzter Elementgehalt = 0). Die anderen Zusätze werden entsprechend abgestuft, sollten dabei aber im Bereich vom 0,5-Fachen bis 4-Fachen der zu erwartenden Probenkonzentration liegen. Eventuell müssen Vorversuche zum Probengehalt durchgeführt werden. Zur Durchführung der Messungen sind alle Proben gleichmäßig aufzufüllen. Die ermittelten Messwerte sind in einem Diagramm mit Regressionsgerade auszuwerten, wobei der durch Geradenverlängerung entstehende Schnittpunkt mit der x -Achse nach Vorzeichenumkehr die element-spezifische Probenkonzentration angibt (Abb. 1-17).

1.5.3 Störungen und Interferenzen

Wurde für eine Messung eine vorschriftsmäßige Kalibrierung durchgeführt, muss eine Probe mit der gleichen Konzentration wie die Standardlösung auch die gleiche Extinktion aufweisen. Wenn dabei Abweichungen auftreten, liegen Störungen vor. Dabei unterscheidet man grundsätzlich physikalische und chemische Störungen.

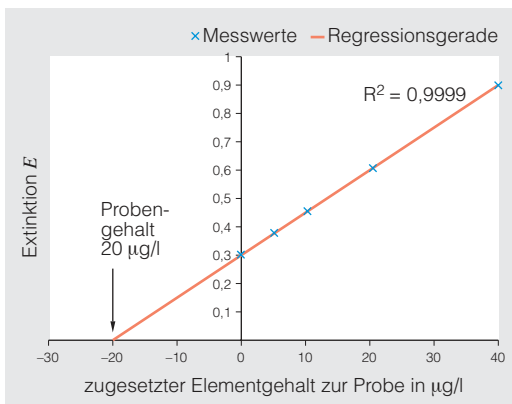


Abb. 1-17
Beispiel für eine Kalibrierung nach dem Standardadditionsverfahren

Physikalische Störungen können durch Stoffanteile in der Probe zustande kommen, die in der Standardlösung nicht enthalten sind. Dadurch ändert sich die Zusammensetzung der Atomdampf-wolke, weil der Stofftransport durch eine andere Viskosität verändert wird. Letztlich entsteht so natürlich ein anderes Emissionsspektrum.

Chemische Störungen können durch Probenbestandteile verursacht werden, die mit dem zu untersuchenden Element Verbindungen bilden, durch welche die Atomisierung der Probe behindert wird. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von schwer-schmelzbarem Calciumpyrophosphat, wenn eine auf Calcium zu untersuchende Probe Phosphat enthält. Es ist möglich, chemische Störungen durch heißere Flammen zu minimieren.

Auftretende Störungen beeinflussen das Messergebnis dadurch, dass zusätzliche Strahlungen neben der von der Probe teilweise absorbierten Strahlung der HKL vom Detektor erfasst werden. Man spricht hier von **spektralen** und **nicht spektralen Interferenzen**. Der Begriff **Interferenz** steht hier nicht für die Ausbildung von Wellentälern und -bergen (Auslöschungen und Verstärkungen) durch die Überlagerung von verschiedenen Wellen. Durch die auftretenden Störungen kommt es aber zu Beeinflussungen des in der Atomisierungseinrichtung entstehenden Absorptionsspektrums.

Grundsätzlich unterscheidet man bei den Störungen der AAS in spektrale Interferenzen und nicht spektrale Interferenzen, wobei Letztere in chemische und physikalische Störungen unterteilt werden.

Ursachen für **spektrale Interferenzen** (Überlagerung von nahe beieinanderliegenden Wellenlängen) können Emissionen der Atomisierungseinrichtung selbst, Absorptionen durch Fremdstoffe in der Probe im gleichen Wellenlängenbereich oder die Streuung der Strahlung an Partikeln (Rauch oder Gas) in der Atomisierungseinrichtung sein.

Verschiedene Interferenzerscheinungen sind von bestimmten Bauteilen oder Methoden beeinflusst, z. B. Streuung an Partikeln bei sehr hohen Salzfrachten bei der F-AAS oder Emission von Graphitpartikeln bei sehr hohen Temperaturen bei der GF-AAS. Hohe Salzfrachten sind z. B. an einer Änderung der Flammenfarbe erkennbar – eine natriumhaltige Probe führt z. B. zu einer Gelbfärbung. Solche Erscheinungen sind bei der Auswertung und Beurteilung von Messergebnissen zu berücksichtigen. Für die Absorption im gleichen Wellenlängenbereich sind besonders zwei Fälle zu beachten:

1. Überlagerung von 403,29 nm Ga-Linie mit 403,30 nm Mn-Linie;
2. Überlagerung von 492,49 nm Pr-Linie mit 492,45 nm Nd-Linie.

Bei gleichzeitigem Vorhandensein dieser Elemente empfiehlt es sich, eine andere typische Absorptionslinie zum Nachweis auszuwählen.

Um auswertbare Messergebnisse zu erhalten, müssen nach Möglichkeit alle Interferenzen ausgeblendet oder minimiert werden. Da die gesamten störenden Einflüsse auch als Untergrundabsorption zusammengefasst werden, bezeichnet man die Möglichkeiten zur Unterscheidung und Abtrennung der Störungen als **Untergrundkorrektur** oder **Untergrundkompensation**. Hierfür können mit modernen AAS-Geräten verschiedene Verfahren angewandt werden. Nachfolgend werden einige Verfahren kurz vorgestellt.

Untergrundkorrektur durch eine Deuterium-(D₂)-Lampe

Zusätzlich zum Licht der Primärstrahlungsquelle wird das Licht einer D₂-Lampe (Sekundärstrahlungsquelle) durch die Atomisierungseinrichtung auf den Detektor geschickt. Während das elementspezifische Licht von der Probe absorbiert wird, geschieht dies bei der D₂-Lampe nicht. Damit sind Korrekturen möglich, weil beide Strahlungen vom Detektor erfasst und ausgewertet werden. Da neben der D₂-Lampe auch andere Strahler mit einem kontinuierlichen Spektrum eingesetzt werden können, spricht man auch von Kontinuumstrahler-Untergrundkorrektur.

SMITH-HIEFTJE-Untergrundkorrektur

Wie unter 1.3.2 bereits erwähnt, kann mit der Stärke des Betriebsstroms einer HKL deren Emission beeinflusst – moduliert – werden. Mit den bei höheren Strömen entstehenden beiden äußeren Peaks können Absorptionen neben der elementspezifischen Wellenlänge (Emissionsbereich bei normalem Strom) erfasst werden. Zur Untergrundkorrektur wird der Betriebsstrom so moduliert, dass ein ständiger Wechsel zwischen niedrigem und höherem Strom erfolgt. Es ist zu beachten, dass höherer Betriebsstrom die Lebensdauer einer HKL herabsetzt.

ZEEMAN-Untergrundkorrektur

Die Untergrundkorrektur nach Zeeman beruht darauf, dass durch ein Magnetfeld die Absorptionsstrahlung zusätzlich aufgespalten wird. Durch den Einfluss eines Magnetfeldes können die Anregungswellenlängen für Elektronenübergänge ver-

ändert werden. Zur Anwendung in der AAS gibt es verschiedene Möglichkeiten, die vom Einbauort und der Ausrichtung zum Strahlengang abhängig sind. Nach dem Einbauort unterscheidet man den direkten Effekt (Primärstrahlungsquelle) und dem inversen Effekt (Atomisierungseinrichtung). In Bezug auf die Ausrichtung zum Strahlengang unterscheidet man nach parallel (longitudinal) und rechtwinklig (transversal). Außerdem ist es möglich, das Magnetfeld konstant oder wechselnd zu betreiben. Diese Korrekturart wird meist bei der GF-AAS eingesetzt.

Aufgabe

Informieren Sie sich über die in Ihrem Lehrgerät vorhandenen Möglichkeiten zur Untergrundkorrektur und deren genaue Wirkungsweise!

Die bereits erwähnten chemischen und physikalischen Störungen werden auch als **nicht spektrale Interferenzen** bezeichnet. Diese sind stark abhängig von der verwendeten Atomisierungseinrichtung und werden meist danach gegliedert. Grundsätzlich sind aber **Transport-, Gas- und Verdampfungsinterferenzen** zu unterscheiden.

Transportinterferenzen sind auf die F-AAS beschränkt. Unterschiede in der Dichte und Viskosität von Probe und Standard führen zu verschiedenen Transportmengen und -geschwindigkeiten. Diese Erscheinungen können durch die Verwendung des gleichen Lösungsmittels für Probe und Standard und den Einsatz von wirkungsvollen Zerstäubern minimiert werden. Zur Korrektur kann ebenfalls das Standardadditionsverfahren angewandt werden.

Gas- oder Gasphaseninterferenzen treten bei der F-AAS auf, wenn schwer atomisierbare Verbindungen vorhanden sind, d. h. wenn eine Dissoziation einer Verbindung durch die Anwesenheit von bestimmten Elementen nicht vollständig abläuft (siehe chemische Störungen). Dies kann durch die Zugabe von Alkalimetallen oder die Auswahl von entsprechenden Lösungsmitteln oder Flammgasen beeinflusst werden. Bei der GF-AAS sind Gasphaseninterferenzen vom eingestellten Temperaturprogramm abhängig. In der HG-AAS kann es zur Dimerbildung (z. B. As₂ oder As₄) kommen, welche als thermisch stabile Verbindungen Interferenzen verursachen können. Durch höhere Temperaturen ist eine Beseitigung dieser Verbindungen möglich.

Verdampfungsinterferenzen kommen bei der F-AAS dadurch zustande, dass sich in der Flamme stabile Verbindungen mit vorhandenen Anionen oder Oxide bzw. Mischoxide bilden können. Es können aber auch die reinen Metalle oder Carbide ent-