

IN DIESEM KAPITEL

betrachten wir grundlegend unterschiedliche Formen der Analyse ...

... und was man damit anfangen kann

schauen wir uns an, was wir *eigentlich* messen (können) ...

... und was uns das hilft

befassen wir uns mit ausgewählten Labor-Techniken und -Begriffen

Kapitel 1

Analytik – und was dahintersteckt

Allgemein betrachtet ist »Analytik« zunächst einmal ein Oberbegriff für die verschiedenen Verfahren, mit denen sich die Zusammensetzung und/oder die Struktur stofflicher Systeme ermitteln lässt – und mit »stoffliche Systeme« ist nichts anderes gemeint als *chemische* Systeme.

Dabei werden schon einmal zwei grundlegend verschiedene Arten der Analyse unterschieden (Abbildung 1.1):

- ✓ Geht es darum herauszufinden, was sich überhaupt im gerade zu untersuchenden System befindet, betreiben wir **Qualitative Analyse**. Die Frage hier lautet also: »*Was* befindet sich in meiner Probe?«
- ✓ Ist hingegen das Vorhandensein eines bestimmten Stoffes bereits gesichert und gilt es nun, dessen Menge zu ermitteln, dann befinden wir uns auf dem Gebiet der **Quantitativen Analyse**. Die zugehörige Frage lautet entsprechend: »*Wie viel* des gerade relevanten Stoffes befindet sich in der Probe?«

In beiden Fällen wollen wir gesicherte Informationen über den uns in einer Probe jeweils interessierenden Stoff erhalten. Dieser Stoff wird gemeinhin als **Analyt** bezeichnet.

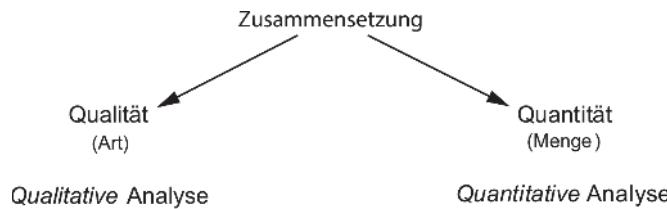


Abbildung 1.1: Analytik – qualitativ und quantitativ



Wollen wir herausfinden, ob eine Trinkwasserprobe mit Blei-Ionen belastet ist (die der Gesundheit gemeinhin nicht zuträglich sind), handelt es sich um eine Frage der *qualitativen* Analyse. Wissen wir hingegen, *dass* sich in einer Trinkwasserprobe Blei-Ionen befinden, und gilt es nun herauszufinden, ob die vorhandene Menge gesundheitlich relevant ist oder nicht, dann sind wir im Bereich der *quantitativen* Analyse angekommen.

Gleiches gilt bei der Untersuchung etwa von Körperflüssigkeiten:

- ✓ *Qualitative* Frage: Hat dieser*r Sportler*in Doping betrieben? Finden sich im Blut (oder im Urin) Spuren nicht zulässiger Substanzen?
- ✓ *Quantitative* Frage: Im Rahmen einer qualitativen Analyse wurde im Urin eines Sportlers Testosteron nachgewiesen. Ist der Testosteron-Gehalt auf den natürlichen Hormon-Spiegel der betreffenden Person zurückzuführen, oder wurde hier in unzulässiger Weise beim Aufbau von Muskelmasse nachgeholfen?

Auch bei der Untersuchung von Mineralien ist dieser Unterschied wichtig: Die qualitative Frage lautet etwa, ob eine bestimmte Gesteinsschicht überhaupt (beispielsweise) Platin enthält, die quantitative Frage wäre dann, ob der Platin-Gehalt hoch genug ist, dass ein Abbau mit dem Ziel, das Platin zu gewinnen, wirklich lohnenswert wäre oder sich der Aufwand für den Abbau nicht mit den zu erwartenden Platin-Funden rechtfertigen ließe.

Gewaltlose Analytik?

Eine zweite Art, Methoden der Analytik zu unterscheiden, sei Ihnen nicht vorenthalten – dabei erfahren Sie dann auch gleich, worum es in diesem Buch *nicht* gehen wird. Allgemein wird nämlich auch noch unterschieden zwischen

- ✓ zerstörungsfreien *und*
- ✓ nicht zerstörungsfreien

Methoden. In diesem Buch befassen wir uns nahezu ausschließlich mit der sogenannten *nasschemischen* Analytik (also der Analyse von – meist wässrigen – Lösungen, die den einen oder anderen qualitativ oder quantitativ zu untersuchenden Stoff enthalten), und diese setzt voraus, dass das zu untersuchende Probenmaterial in eine *gelöste* Form

überführt wurde – was eindeutig *nicht* zerstörungsfrei abläuft: Den Untersuchungsgegenstand in seiner ursprünglichen Form werden Sie am Ende nicht mehr vorweisen können.

Schauen wir uns ein Beispiel an: Bei der Restaurierung historischer Gemälde wird fast immer Wert darauf gelegt, etwaige Ausbesserungen ausschließlich mit exakt den Farbpigmenten erfolgen zu lassen, die auch von den damaligen Künstlern verwendet wurden. Hin und wieder ist die Identifizierung des jeweils zum Einsatz gekommenen Pigments allerdings nicht ganz trivial, und jedes Museum würde sich bei Ihnen bedanken, wenn Sie zur Klärung dieser Frage ein Stück aus dem unschätzbar wertvollen Gemälde heraustrennen und in einem geeigneten Lösemittel auflösen wollten.

Derlei Fragen lassen sich deutlich leichter – und zerstörungsfrei – mit Methoden der *Instrumentellen Analytik* beantworten, aber um die soll es in diesem Buch eben *nicht* gehen. Die Instrumentelle Analytik, bei der gerne »schweres Gerät« zum Einsatz kommt, ist ein anderes Thema.

Bevor wir uns nun den verschiedenen Methoden der qualitativen und (vor allem) quantitativen Analyse zuwenden können, muss noch eine grundlegende Frage geklärt werden:

Methodik der Analytik

Wenn die Frage zu klären ist, welche Art (welche Methode) der Analytik eigentlich die zielführendste ist, gilt es zunächst herauszufinden, welche Wünsche man an die jeweilige Methode stellt:

- ✓ Sie soll *möglichst schnell* erfolgen können, wir streben also nach **minimierter Analysendauer**.
- ✓ Der *Aufwand* zur Untersuchung der jeweiligen Probe sollte – auch wirtschaftlich betrachtet – *möglichst gering* sein.
- ✓ Welche Methode auch immer zum Einsatz kommt, sie soll möglichst *selektiv* erfolgen, also bevorzugt auf den Analyten ansprechen und sich von allen »Verunreinigungen« (also allem, was *nicht* der Analyt ist – in der Analytik spricht man hier von der **Matrix**) tunlichst nicht beeinflussen lassen.
 - Der bestmögliche Fall von Selektivität liegt vor, wenn die gewählte Methode ausschließlich (also: *spezifisch*) auf den Analyten anspricht. Entsprechend liegt dann **Spezifität** vor.



Die Begriffe *Selektivität* und *Spezifität* sollten Sie nicht verwechseln: Bei *selektiven* Verfahren wird der Analyt zwar *bevorzugt* erfasst und liefert dann das eine oder andere **Signal** (dazu gleich mehr), aber Matrix-Bestandteile können ebenfalls zu einem (gegebenenfalls schwächeren) Signal führen und daher hinsichtlich des Analyt-Gehalts zu einem *Mehrbefund* führen.

24 TEIL I Grundlagen und Standards

Erfolgt eine Analyse jedoch *spezifisch*, ist das Verfahren so ausgefeilt, dass – aus welchen Gründen auch immer – ausschließlich der Analyt erfasst wird und die Matrix das Ergebnis nicht beeinflusst. Allerdings sind spezifische Analyseverfahren nicht gerade alltäglich.

- ✓ Gewünscht wird zudem eine **maximierte Präzision** (dazu gleich mehr): Etwaige Zufallsfehler im Zuge der Messung sollen also minimiert werden. (Zur Gänze vermeiden lassen sie sich nicht, aber man kann ja sein Bestes geben.)
- ✓ Zu guter Letzt sei noch erwähnt, dass jedes Verfahren ein möglichst **hohes Nachweisvermögen** aufweisen sollte, sodass der Analyt auch dann noch erkannt (= erfasst) wird, wenn er nur in minimalen Mengen vorliegt.

Und nun schauen wir uns an, welche Schritte zur analytischen Methodik gehören (Abbildung 1.2):

1. Zunächst wird ein geeignetes *Untersuchungsobjekt* benötigt.
2. Bei diesem Untersuchungsobjekt muss dann die **Probennahme** erfolgen,
3. wobei in vielen Fällen eine – für die jeweilige Methode spezifische – **Probenvorbereitung** erforderlich sein wird.
4. Anschließend erfolgt die eigentliche **Messung**, bei der wir dann die oben erwähnten *Signale* erhalten.
5. Anschließend erfolgt die **Auswertung** dieser Signale – was genau verraten die uns eigentlich?
6. Daraus erhalten wir letztendlich die (gesuchte) **analytische Information**.

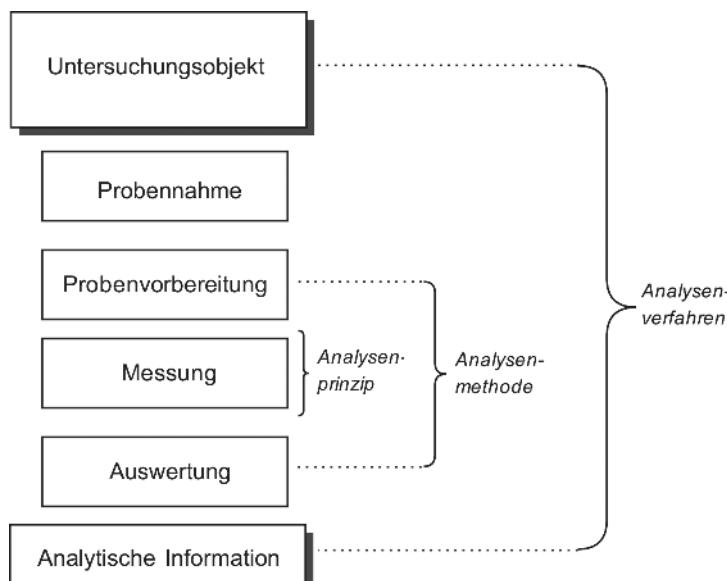


Abbildung 1.2: Methodik der Analytik

Abbildung 1.2 soll auch verdeutlichen, welche Zusammenhänge hier bestehen:

- ✓ Für die eigentliche *Messung* (Punkt 4) ist (nahezu) ausschließlich das **Analysenprinzip** von Bedeutung.
- ✓ Die diesem (Mess-)Prinzip zugrunde liegende **Analysemethode** wird auch durch die Punkte 3 und 5 beeinflusst.
- ✓ Der Oberbegriff **Analyseverfahren** umfasst nicht nur die Punkte 2–5, sondern bezieht sich auch, zumindest zum Teil, auf die Punkte 1 und 6.

Entsprechend müssen wir uns nicht nur mit dem eigentlichen *Analysenprinzip* befassen, sondern auch auf die Probenvorbereitung eingehen, gegebenenfalls sogar auf die *Probennahme* ... und uns hin und wieder auch mit der Frage der Auswertung der erhaltenen Messergebnisse befassen.

Woher erhalten wir überhaupt analytische Informationen?

Ziel jeglicher analytischen Information ist es ja, Aussagen über den Analyten, also den uns im jeweiligen Fall interessierenden Stoff zu treffen. Dazu gehören Fragen nach

- ✓ der Art (qualitative Analyse),
- ✓ der Menge (quantitative Analyse),
- ✓ der Struktur (Strukturanalyse – fällt vornehmlich in das Gebiet der Instrumentellen Analytik) *oder auch*
- ✓ der zeitlichen Veränderung von Art, Menge und/oder Struktur unseres Analyten.

Letzteres erfordert meist sogar das gezielte (häufig sogar erstaunlich kreative) Zusammenspiel verschiedenster Methoden der Analytik, gerne auch der Instrumentellen. Entsprechend wird uns diese »Königsdisziplin der Analytik« in diesem Buch, das schließlich »nur« eine Einführung in das ganze Thema darstellen soll, nicht weiter beschäftigen. Unser Hauptaugenmerk wird auf der *Quantitativen Analyse* liegen (auf qualitative Fragen gehen wir nur ein, wenn es sich gerade anbietet) – im Zweifelsfalle wissen wir also hier immer schon im Vorfeld, *welchen* Analyten wir jeweils gerade suchen.

Die für uns relevanten Informationen sind im Rahmen der Analytik stets in *Signalen* codiert, die andere Dinge *repräsentieren*, etwa

- ✓ Stoffeigenschaften,
- ✓ Stoffzustände *oder*
- ✓ Prozesse.

Das klingt zwar sehr abstrakt, ist aber an sich gar nicht so wild: Wer Analytik betreibt, hat einfach das Problem, dass sich Prozesse, die auf (sub-)atomarer Ebene ablaufen, nun einmal nicht direkt beobachten lassen. Schauen wir uns also exemplarisch einige dieser *Signale* an; das sollte so einiges klar werden lassen:

✓ Farbänderungen (von Lösungen oder auch von Flammen)

Beides kennen Sie gewiss schon aus der Allgemeinen Chemie:

- Wenn Sie eine Säure mit einer Base umsetzen (oder auch umgekehrt) und dabei einen *pH*-Indikator verwenden, der in einem bestimmten *pH*-Bereich die Farbe wechselt, beobachten Sie ja keineswegs das Verhalten der Säure oder Base selbst, sondern nutzen vielmehr aus, dass der verwendete Indikator in Abhängigkeit von der Konzentration in Lösung befindlicher Oxonium- oder Hydroxid-Ionen (H_3O^+ oder OH^-) in der protonierten oder der deprotonierten Form vorliegt und sich die Art und Weise, in der besagter Indikator mit elektromagnetischen Wellen aus dem Bereich des sichtbaren Lichtes (380–800 nm) je nach (De-)Protonierungszustand unterscheidet: Es werden also unterschiedliche Wellenlängen absorbiert – und *das* äußert sich eben in der sogar mit dem bloßen Auge beobachtbaren Farbe.

Sie werden in den kommenden Kapiteln sogar einige Methoden der Analytik kennenlernen, in denen Informationen aus **Farbumschlägen** gewonnen werden.

- Ähnlich ist es bei der **Flammenfärbung**, die davon abhängt, welche/r Stoff/e in die Flamme eingebracht wurde/n: Unterschiedliche Atome emittieren bei thermischer Anregung auch (elementspezifisch) unterschiedliche Wellenlängen, weil Elektronen von einem Energiezustand (meist: dem Grundzustand) in einen anderen (angeregten) Zustand gebracht werden, aus dem heraus sie dann unter Emission der zu dem betreffenden Energieunterschied gehörigen Wellenlänge wieder in den Grundzustand zurückkehren – sie können nun einmal nicht einfach den Elektronen dabei zusehen, wie sie von einem Zustand in den anderen »springen«.

✓ Spektrallinien – die Sie höchstwahrscheinlich aus der Flammenspektroskopie kennen – fallen ebenfalls in diese Kategorie: Hier verhält es sich analog zur Flammenfärbung (*siehe* oben), nur dass hier eben nicht die *Emission* elektromagnetischer Wellen beobachtet wird, sondern deren Gegenteil, die *Absorption*. Atome verschiedener Elemente können unterschiedliche Wellenlängen (aus dem Bereich des sichtbaren Lichtes (VIS) ebenso wie aus dem UV- oder dem IR-Bereich) absorbieren, wobei die Elektronen der betreffenden Atome wieder aus dem Grundzustand (oder einem nicht sonderlich angeregten Zustand) in den einen oder anderen angeregte(re)n Zustand übergehen. Welche Wellenlängen nun jeweils absorbiert werden, ist wieder elementspezifisch. Entsprechend lassen sich anhand der Spektrallinien Elemente eindeutig identifizieren (qualitative Analyse, *siehe* oben).

✓ Bei vielen Reaktionen – vor allem solchen, die in wässriger Lösung ablaufen – entstehen **schwer lösliche Niederschläge**, deren Auftreten, Farbe und gegebenenfalls sogar Kristallform (beobachtbar unter dem Mikroskop) zahlreiche Rückschlüsse darauf gestatten, was dort eigentlich passiert ist. (Natürlich wird es noch viel informativer, wenn Sie wissen, welche Reagenzien hier zur Reaktion gebracht wurden, und entsprechend schon im Vorfeld abschätzen können, was dort überhaupt passieren *könnte*.)

- ✓ Auch wenn diese Methode im Rahmen dieses Buches nicht sonderlich ausführlich behandelt wird: Bei vielen Reaktionen kann man auch aus **Temperaturveränderungen** Informationen gewinnen (Stichworte: exotherm/endotherm und dergleichen mehr).
- ✓ In den späteren Kapiteln dieses Buches werden Sie verschiedene elektrochemische Methoden der Analytik kennenlernen, bei denen die messbare **elektrische Spannung** (Stichwort: NERNST'sche Gleichung) Rückschlüsse auf abgelaufene (oder ablaufende) Prozesse liefert.
- ✓ Und bei den verschiedenen Methoden, die eher in das Gebiet der *Instrumentellen Analytik* fallen, können wir etwa aus der *Extinktion* (also der Absorption genau definierter Wellenlängen oder Wellenlängenbereiche) oder der *Verweilzeit eines Analyten* auf Trennsäulen oder dergleichen (also: der *Retentionszeit*) Informationen gewinnen.

Von der instrumentellen Analytik einmal abgesehen, werden Sie in diesem Buch sämtlichen dieser analytischen Informationen wiederbegegnen.

Bedenkt man, welche Informationen sich durch die Analytik also gewinnen lassen, sollte es nicht verwundern, dass es auch eine Vielzahl von Anwendungsgebieten für diesen Aspekt der Chemie gibt: Eigentlich könnte man sogar behaupten, ohne Analytik (in der einen oder anderen Form) ließen sich *überhaupt keine* Aussagen über die Eigenschaften, das Verhalten oder auch den Aufbau jedweder Materie treffen – die Messung einer Dichte etwa (um herauszufinden, ob es sich bei einer vermeintlichen Gold-Probe wirklich um das begehrte Edelmetall handelt oder vielleicht doch nur um das täuschend ähnlich aussehende, auch als »Katzengold« oder »Narrengold« bezeichnete Mineral Pyrit, FeS_2) fällt ebenso darunter wie die Erkenntnis, dass Atome aus positiven und negativen Ladungsträgern (Protonen und Elektronen) sowie aus ungeladenen Kernbausteinen (Neutronen) aufgebaut sind.

Wofür lässt sich die Analytik nutzen?

Aber ganz so allgemein wollen wir es hier nicht halten, deswegen hier ausgewählte Beispiele (weit davon entfernt, einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben!):

- ✓ In der *Lebensmittel- und der Umweltchemie* gilt es, das Vorhandensein etwaiger Schadstoffe zu identifizieren (= qualitative Analyse) oder zu quantifizieren, um beispielsweise zu beurteilen, ob der Verzehr eines in moderatem Maße Schadstoffe enthaltenden Lebensmittels noch gefahrlos erfolgen kann, oder durch was und in welchem Ausmaß Luft, Wasser oder auch Abwässer belastet sind. (Ein zugehöriges Beispiel hatten wir ja schon.)
- ✓ In der *Pharmakologie* und der *Medizin* geht es (unter anderem) darum, Wirkungsweisen von (potentiellen) Medikamenten aufzuklären (Mechanismus) oder toxikologische Eigenschaften zu erkennen, zu quantifizieren und zu erklären; auch Schnelltest-Verfahren oder immunochemische Reaktionen erfordern gründliche Kenntnisse der zugehörigen Verfahren der Analytik.
- ✓ Auch das Aufklären von Stoffwechselwegen aus der *Biochemie* (wie etwa den Citrat-Cyclus oder den Abbau der verschiedenen Aminosäuren) war (und *ist* – wie jegliche Wissenschaften ist auch der Wissenschaftszweig Biochemie noch lange nicht »fertig«!) nur unter massivem Einsatz der unterschiedlichsten Analyse-Methoden möglich.

- ✓ Archäologie und *Kunstgeschichte* gleichermaßen bedienen sich analytischer Methoden zur Altersbestimmung (eines Fossils, eines Kunstwerks oder eines Grabtuches); aber ebenso auch gänzlich anderer Verfahren, um beispielsweise zur Restauration eines Gemäldes herauszufinden, welchen Pigmente jeweils verwendet wurden (ja, auch das wurde bereits einmal kurz angerissen).
- ✓ Ob es um die *Synthese* von anorganischen oder organischen Grundchemikalien oder die Produktion (neuer oder altbekannter) Kunststoffe geht: Die Analytik gestattet Aussagen über deren Reinheit, über etwaige Verunreinigungen oder auch über deren allgemeine Eigenschaften (womit die Analytik hier nahtlos in die *Materialwissenschaft* übergeht).
- ✓ Nicht zuletzt – und damit werden wir uns in diesem Buch vornehmlich befassen – gehört es zur *Grundausbildung* einer/s jeden sich mehr oder minder direkt mit *der Chemie* befassenden Studenten/in, verschiedenste analytische Methoden kennenzulernen, zu verstehen und nicht nur aktiv anwenden zu können (also auch das technische Handwerk zu beherrschen), sondern auch eigenständig Überlegungen dazu anzustellen, welche im jeweiligen konkreten Fall erforderlichen Informationen sich mit *welcher* Analysentechnik gewinnen lassen (könn(t)en), um ein bestehendes Problem zu erkennen und zu lösen (oder zumindest besser einzugrenzen).

Auch wenn in vielen der oben genannten Beispiele vornehmlich (oder zumindest auch) die Instrumentelle Analytik zum Einsatz kommt (auf die, wie bereits erwähnt, in diesem Buch ja nicht übermäßig eingegangen werden soll), stecken dahinter in den weitaus meisten Fällen Grund-Prinzipien der Chemie, die Sie vermutlich schon aus der Allgemeinen Chemie oder vergleichbaren Grund-Lehrveranstaltungen kennen ... und derer man sich auch bei der klassischen »nasschemischen Analytik« bedient.

Prinzipien in der Analytik

Schauen wir uns einmal an, welche Prinzipien hier ausgenutzt werden und welche Formen der Analytik sich davon ableiten:

- ✓ Der *Ionen-Gehalt einer Lösung* lässt sich (unter anderem) sehr gut dadurch ermitteln, dass man die betreffenden Ionen mit einem geeigneten Reaktionspartner dazu zwingt, eine **Fällungsreaktion** einzugehen; anschließend ermittelt man dann die Masse des entstandenen Niederschlags und schließt von dort auf den Gehalt der eigentlich interessierenden Ionen zurück. Dies wäre eine typische Anwendung der **Gravimetrie**, mit der wir uns in Kapitel 4 befassen.
- ✓ Der *Säure-Gehalt einer Lösung* wiederum kann besonders leicht durch **Säure/Base-Reaktionen** bestimmt werden (Analogen gilt natürlich auch für Basen) – diese Spielart der Analytik, bei der reichlich titriert wird, fällt unter den Oberbegriff der **Volumetrie**, deren allgemeine Grundprinzipien in Kapitel 5 behandelt werden; konkret um Säure/Base-Reaktionen geht es dann in Kapitel 6. Aber natürlich gibt es auch noch andere Methoden, ein derartiges Problem anzugehen. Lassen Sie sich überraschen ...

- Kehren wir noch einmal zu Fällungs-Reaktionen zurück: Auch zu diesen gibt es volumetrische Methoden, vornehmlich die *Fällungs-Titration*, auf die wir in Kapitel 7 eingehen.
- ✓ Phänomene, die allgemein dem Themengebiet der **Komplexchemie** zugeordnet werden, lassen sich ebenfalls gerne in der Volumetrie ausnutzen – dabei sind Fällungsreaktionen (siehe oben) ebenso möglich wie Farb-Reaktionen, die dann im Zuge der *Kolorimetrie* zur Informationsgewinnung genutzt werden. (Diese Technik wird gerne mit der Instrumentellen Analytik verknüpft und daher im Rahmen dieses Buches nur am Rande behandelt, aber erwähnt sei sie durchaus.)
- ✓ **Redox-Vorgänge** lassen sich ebenfalls zum Gewinnen analytischer Informationen nutzen: Man kann dabei zum Beispiel ausnutzen, dass ein in Lösung befindlicher Stoff im reduzierten und im oxidierten Zustand eine unterschiedliche Farbe aufweist (womit wir erneut bei der Kolorimetrie wären). Es gibt allerdings auch Redox-Titrationen – um diese Form der *Volumetrie* geht es in Kapitel 9.
- ✓ Auch **elektrochemische Potentialdifferenzen** (die meist zugleich in das Gebiet der *Redox-Reaktionen* und in das der **Elektrochemie** fallen) spielen eine wichtige Rolle in der Analytik. Auf Themen wie die Elektrogravimetrie (das elektrochemische Gegenstück zum Thema aus Kapitel 4) gehen wir in Kapitel 10 ebenso ein wie auf die **Coulometrie** (die Sie bitte *nicht* mit der *Kolorimetrie* verwechseln ...) und die **Konduktometrie**, bei der sich anhand der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung deren *Ionen-Gehalt* ermitteln lässt – Sie sehen schon: manchmal führen viele Wege nach Rom).

Wie Sie gewiss schon festgestellt haben, lassen sich fast *alle* Prinzipien, die Sie in Einführungsveranstaltungen zur Allgemeinen Chemie (oder entsprechenden Lehrwerken) kennengelernt haben, auch in der Analytik nutzen. Insofern wäre es gewiss hilfreich, sich zumindest einen groben Überblick darüber zu verschaffen, auf welchen verschiedenen Wegen man analytische Informationen gewinnen kann.

Methoden in der Analytik

- ✓ Dass man den Analyten, also den jeweils interessierenden Stoff, mit geeigneten Reagenzien ausfällen kann, um dann **anhand der erhaltenen Masse** auf die Menge zurückzuschließen, in der besagter Analyt in der Ausgangslösung vorgelegen haben muss – was als **Gravimetrie** bezeichnet wird –, wurde bereits erwähnt.
- ✓ Alle anderen bisher erwähnten Methoden basieren darauf, dass ein genau definiertes Volumen einer Analyt-Lösung mit einer entsprechenden Reagenz-Lösung eine aussagekräftige Reaktion eingeht. Anhand des Verbrauchs an Reagenz-Lösung lassen sich dann Informationen über die Ausgangskonzentration des Analyten gewinnen. Da die Menge des Reagenz-Verbrauchs in den weitaus meisten Fällen über dessen **Volumen** angegeben wird, heißt diese – äußerst wichtige! – Spielart der Analytik auch **Volumetrie** (oder: **Maßanalyse**). Die Volumetrie stellt eindeutig das Hauptthema dieses Buches dar.



Aus rein historischen Gründen wird die oben erwähnte Gravimetrie ebenfalls unter den Oberbegriff der *Maßanalyse* eingeordnet, auch wenn dieser Umstand gewiss ausdiskutiert werden könnte.

- ✓ Bei der **Chromatographie** ist insbesondere die Frage von Bedeutung, ob der Analyt eher *polar* oder eher *unpolar* ist und sich daher in welcher Art Lösemittel (oder welcher Art Lösemittelgemisch) bevorzugt löst (Stichworte: hydrophil/hydrophob beziehungsweise lipophil/lipophob). Auch die Art der intermolekularen Wechselwirkungen, die der jeweilige Analyt nun bevorzugt eingeht (Stichworte: Wasserstoffbrückenbindungen, VAN-DER-WAALS-Kräfte und dergleichen mehr), spielt hier eine Rolle. Bei dieser Technik beobachtet man, wie sehr der Analyt (oder auch: das Analyten-Gemisch) mit einer *stationären* Phase (etwa: dem Material, aus dem die Chromatographie-Säure besteht) wechselwirkt und durch oben genannte Wechselwirkungen an dieser Phase festgehalten wird. Anschließend wird gemessen, wie lange es braucht, bis der Analyt durch eine *mobile* Phase, mit der er stärker wechselwirkt, von der stationären Phase wieder abgelöst wird. Dahinter steckt ein aus der Allgemeinen Chemie gewiss bekanntes Konzept: *Gleiches löst sich in Gleichem*.

Da die Chromatographie allerdings zu den Kernthemen der *Instrumentellen Analytik* gehört, wird sie hier nur am Rande behandelt. Aber einige wichtige Begriffe sollen hier dennoch wenigstens erläutert werden:

- Bei der **Flüssigchromatographie (LC)**, nach der englischen Bezeichnung *liquid chromatography*) dient als stationäre Phase eine mit einem polaren Material wie Kieselgel (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder auch Cellulose (einem polymeren Poly-Alkohol); als mobile Phase kann dann praktisch jedes (mehr oder minder unpolare) Lösemittel(-gemisch) dienen; durch den Kapillareffekt wird der Analyt, je nach Stärke seiner Wechselwirkung mit der stationären Phase, mehr oder weniger weit »aufwärts« befördert: je unpolarer, desto höher. Auch *Umkehrphasen-LC* ist möglich; dort wird dann eine unpolare stationäre Phase mit einem polaren Lösemittel kombiniert.
- Eine deutlich leistungsfähigere, aber auch apparativ deutlich aufwendigere Abart davon ist die *High-Performance Liquid Chromatography*, meist nur **HPLC** abgekürzt; auch hier ist ebenfalls die Umkehrphasen-Variante möglich.
- Bei der **Gaschromatographie (GC)** schließlich werden die Analyten, die für diese Technik unzersetzt verdampfbar sein müssen, durch Injektion auf eine Trennsäule aufgebracht (stationäre Phase) und anschließend durch ein Inertgas (wie Stickstoff oder Argon) wieder davon abgelöst. Auch hier gestattet die Verweilzeit des Analyten auf der Säule Rückschlüsse auf dessen Eigenschaften.

Alle hier erwähnten Methoden lassen sich zur Stofftrennung nutzen und mit zahlreichen weiteren Analysetechniken kombinieren, beispielsweise auch für die nachfolgenden instrumentellen Methoden.

- ✓ Zuletzt erwähnt sei noch das weite Feld der **Molekülspektroskopie**: Hier werden Schwingungen (Vibrationen) und Rotationen von Molekülen untersucht; dabei können die verschiedensten elektromagnetischen Wellenlängenbereiche zur Untersuchung gänzlich unterschiedlicher Sachverhalte ausgenutzt werden. Einen groben Überblick hierzu bietet Abbildung 1.3.

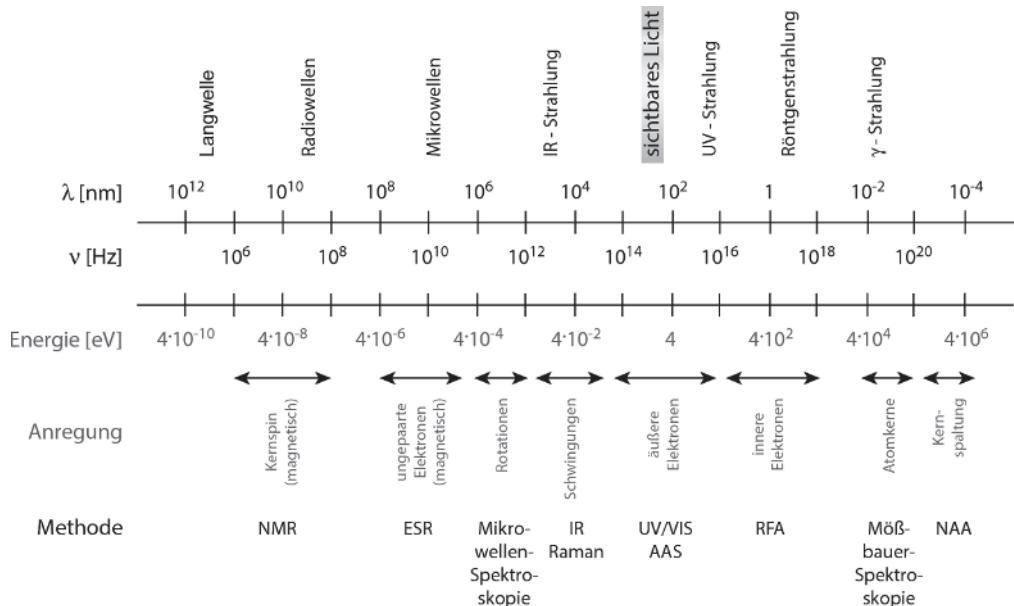


Abbildung 1.3: Elektromagnetische Strahlung in der Instrumentellen Analytik

Wie sie sehen, lässt sich praktisch das gesamte elektromagnetische Spektrum zur Gewinnung analytischer Informationen ausnutzen. Damit die unter den verschiedenen Wellenlängenbereichen erwähnten Abkürzungen nicht gänzlich kryptisch bleiben, seien sie hier kurz aufgeschlüsselt:

- ✓ Bei der **Kernresonanzspektrometrie (NMR)** bringt man – durch extrem energiearme Radiowellen – Atomkerne im Magnetfeld zum Schwingen. Die Entwicklung dieser Technik hat gewaltige Fortschritte bei der Aufklärung der räumlichen Struktur selbst komplizierter Moleküle ermöglicht.
- ✓ Die **Elektronenspinresonanz (ESR)** ist der NMR, rein technisch betrachtet, sehr ähnlich, auch hier spielt ein Magnetfeld eine Rolle, allerdings ist für die Anregung der Analyten schon etwas mehr Energie erforderlich, weswegen hier (langwellige) Mikrowellen zum Einsatz kommen. Zugegebenermaßen ist die ESR im Vergleich zu ihrem »großen Bruder« NMR deutlich weniger weiträumig einsetzbar, da sich damit ausschließlich Analyten untersuchen lassen, die mindestens ein *ungepaartes* Elektron aufweisen (also paramagnetisch sind). Insofern handelt es sich um eine recht spezielle Methode.

- ✓ Bei der **Mikrowellenspektroskopie** lassen sich *Rotationen* der Analyten untersuchen, die ebenso wie alle anderen Phänomene auf der (sub-)atomaren Ebene *gequantelt* sind (was man gerne vergisst!). Daher kann ein Analyt auch bei der Rotation ausschließlich bestimmte Zustände einnehmen, während andere energetisch schlichtweg unmöglich sind.
- ✓ Werden die Analyten durch Infrarotstrahlung (**IR**) angeregt, gestattet das im Zuge der **Infrarot-Spektroskopie** Rückschlüsse auf das *Vibrationsverhalten*, es werden also im Zuge der Absorption entsprechender Wellenlängen durch Schwingungsprozesse innerhalb der Analyten Bindungslängen und Bindungswinkel vorübergehend verändert. Auch bei diesem Prozess ist die Quantelung der Energie zu berücksichtigen.

Der gleiche Wellenlängenbereich wird auch bei der **RAMAN-Spektroskopie** genutzt – die allerdings den Rahmen hier erst recht sprengen würde, deswegen sei auch sie hier nur namentlich erwähnt.

- ✓ Wird (vergleichsweise energiearme) **ultraviolette Strahlung** oder **sichtbares Licht** absorbiert (man spricht hier vom UV/VIS-Bereich des elektromagnetischen Spektrums (von *VISeble*, sichtbar), führt dies zur Anregung von *Elektronen* des Analyten; Gleichtes gilt für die Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS). Betroffen sind hier vornehmlich die *Valenzelektronen* oder die anderen vergleichsweise energiereichen Elektronen der untersuchten Moleküle.
- ✓ Mit deutlich energiereicheren **Röntgenstrahlen** lassen sich auch die *Rumpf* elektronen anregen, also Elektronen, die deutlich unterhalb der Valenzschale liegen. Dies macht man sich bei der **Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA)** zunutze.
- ✓ Wird der Energiegehalt der verwendeten Strahlung noch weiter gesteigert (wir sind jetzt im Bereich der **γ -Strahlung**), werden nicht mehr *Elektronen* angeregt, sondern tatsächlich *Atomkerne*, die diese Wellenlängen zu absorbieren vermögen. Diese zerstörungsfreie Methode, die als **MÖßBAUER-Spektroskopie** bezeichnet wird, erfreut sich in den Materialwissenschaften großer Beliebtheit.
- ✓ Die Strahlung am energiereichsten Ende des elektromagnetischen Spektrums schließlich führt dann mit der **Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)** geradewegs hinein in das Gebiet der Kernchemie: Hier wird gezielte Kernspaltung betrieben. Zerstörungsfrei ist anders.

Allerdings zählt die Molekülspektroskopie ebenfalls zur *Instrumentellen Analytik*, sie ist deswegen nur der Vollständigkeit des Überblicks halber hier erwähnt.

So oder so: Will man sich mit der Analytik befassen – ob nun mit der »nasschemischen« Variante oder auch der Instrumentellen Analytik –, sind gewisse Vorkenntnisse der Chemie unerlässlich:

Unerlässliche Vorkenntnisse

Wie schon bei dem kurzen Überblick über die verschiedenen Methoden der Analytik erwähnt, sind bei praktisch allen Methoden Ion-Ion-, Ion-Dipol- und intermolekulare

Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, VAN-DER-WAALS-Kräfte und dergleichen) zu berücksichtigen.

Dazu kommen, wie schon in den einleitenden Worten erwähnt, die Grundprinzipien chemischer Umsetzungen:

- ✓ Säure/Base-Reaktionen
- ✓ Redox-Reaktionen
- ✓ Komplex-Reaktionen
- ✓ Fällungs-Reaktionen

Nun sind unsere jeweiligen Analyten nur in den seltensten Fällen so entgegenkommend, einfach pur in der Gegend herumzuliegen (wo findet man schon einmal einen Klumpen reines Gold?). Meist haben wir es mit Gemischen zu tun, und die können sich in ihrer Art sehr unterscheiden.

Reinstoffe, Gemische & Co.

Zunächst einmal sind zwei Begriffe voneinander abzugrenzen:

- ✓ Von einer **homogenen** Probe spricht man, wenn sie eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, also eine einheitliche **Phase** bildet.
 - Die Lösung eines Feststoffs in einem (flüssigen) Lösemittel (beispielsweise Kochsalz in Wasser) stellt *immer* eine homogene Probe dar; die Bezeichnung »homogene Lösung« ist damit doppelt gemoppelt – oder »auf Schlau«: ein *Pleonasmus*, so wie »weißer Schimmel« (gemeint ist das Pferd, nicht der Pilz).
 - Gleichtes gilt für ineinander mischbare Flüssigkeiten (etwa Ethanol in Wasser) *und*
 - Gemische verschiedener Gase.
- ✓ Bei **heterogenen** Proben variiert die Zusammensetzung (gelegentlich findet sich auch die Bezeichnung *inhomogene* Probe), und so gibt es auch verschiedene Möglichkeiten:
 - Es handelt sich um mehrere *nicht ineinander lösliche* Flüssigkeiten; bei hinreichend kräftigem Schütteln ergibt sich (mehr oder minder) vorübergehend eine **Emulsion** (ein *Flüssig/flüssig-Gemisch*). Früher oder später entmischt sich das System wieder, und es kommt zur *Phasentrennung*.

Ein Beispiel wäre ein Wasser/Öl-Gemisch – damit hatten Sie gewiss auch schon im Alltag zu tun, etwa beim Versuch, aus Essig und Öl eine Salat-Soße zusammenzurühren: Das unpolare Öl ist im sehr viel polareren Essig (der eine wässrige Lösung darstellt) nur äußerst schlecht löslich.

- Vermengt man unlösliche Feststoffe mit einem Lösemittel, führt Schütteln (wieder mehr oder minder) vorübergehend zu einer **Suspension** (ein *fest/flüssig-Gemisch*). Auch hier gilt: Langfristig wird es zur Phasentrennung kommen.

Als Beispiel ließen sich die Pigmente einer Wandfarbe in dem verwendeten Lösemittel anführen.

Suspensionen mit dem *Lösemittel Wasser* werden auch als **Aufschlämmung** bezeichnet; nichts anderes erhalten Sie, wenn sie beispielsweise Sand mit Wasser vermischen und schütteln. Setzt sich der Sand nach und nach ab, können Sie mit bloßem Auge der Phasentrennung zuschauen.

- Auch Feststoffe können ein heterogenes Gemisch bilden (das ist dann entsprechend ein *Fest/fest-Gemisch*).

Ein Beispiel wären Erzbrocken: Je nachdem, an welcher Stelle Sie eine Probe aus dem Stein nehmen, werden Sie unterschiedliche Mengen des einen oder anderen Metall-Erzes nachweisen können.



Eine ganz klare (und wichtige) Unterscheidung:

- ✓ Bei homogenen Gemischen wird, jeweils gleiches Probenvolumen vorausgesetzt, jede Probe im Rahmen der Messgenauigkeit exakt die gleiche (Stoff-) Menge des Analyten enthalten.
- ✓ Auf heterogene Gemische trifft das *nicht* zu.



Lösungen sind immer klar. Sie können zwar farblos sein oder auch so intensiv gefärbt, dass sie aussehen, als wären sie undurchsichtig, aber sie *müssen* klar sein: Lösungen zeigen niemals den **TYNDALL-Effekt**: Anders als in Lösungen liegen in Suspensionen und Emulsionen mikroskopisch kleine Teilchen vor, die zwar zu klein sind, als dass sie mit dem bloßen Auge erkennbar wären, aber an ihrer Oberfläche wird Licht gestreut. Deswegen kann man den Strahlengang einer auf eine solche inhomogene Probe ausgerichteten Lichtquelle nachverfolgen (man »sieht« den Lichtstrahl), während dies bei einer Lösung ausbleibt.

Auf dem TYNDALL-Effekt basiert auch, dass Autoscheinwerfer bei Nebel deutlich erkennbare *Lichtkegel* produzieren.

Ausgewählte Trennverfahren (zur Probenvorbereitung)

In den weitaus meisten Fällen ist es ratsam, etwaige Proben vor der eigentlichen Untersuchung (= Analyse) erst einmal zu *homogenisieren*. Gemeint ist damit, nach Möglichkeit alles abzutrennen, was eindeutig *nicht* der Analyt ist, und dafür zu sorgen, dass am Ende der Analyt auf jeden Fall nur in *einer* Phase vorliegt – gerne als homogene Analyt-Lösung. (Um dieses Zwischenziel zu erreichen, ist gegebenenfalls sogar eine ganze Reihe an Schritten erforderlich, die *Probenvorbereitung* kann also durchaus recht aufwendig ausfallen.)

- ✓ Liegt etwa der Analyt in Gegenwart einer Flüssigkeit als Bestandteil eines unlöslichen Feststoffes vor, können Sie wenigstens schon einmal die Flüssigkeit durch **Filtrieren** abtrennen. Dabei unterscheidet man (Fachsprache!)

- das **Filtrat** (das ist alles das, was den Filter passiert) *und*
- den (**Filter-)****Rückstand** (also das, was im Filter zurückbleibt).

Die Filtration kann durchaus ein wenig Zeit in Anspruch nehmen: Je nach physikalischen Eigenschaften des Feststoffes (wie feinkörnig ist er?) muss (mäßig bis sehr) feinporiges Filterpapier zum Einsatz kommen; je feinporiger jedoch das Papier, desto länger dauert der Filtrationsprozess.

Natürlich wirken sich auch die Eigenschaften der flüssigen Phase auf die Dauer des Filtrierens aus: Ist sie hochviskos (= zähflüssig), dauert das länger. Im Weiteren gehen wir, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt wird, immer davon aus, dass es sich beim Lösemittel um Wasser handelt. Dessen Viskosität ist zwar auch temperaturabhängig (je wärmer, desto dünnflüssiger), aber auch schon bei Raumtemperatur kommt Wasser meist leidlich rasch durch das Filtermaterial.

- ✓ Eine Alternative zum Filtrieren stellt das **Dekantieren** dar; diese Technik zum Abtrennen von Feststoff und Flüssigkeit bietet sich vor allem bei Feststoffen an, die sich (sehr) rasch auf dem Boden des verwendeten Gefäßes absetzen (wie etwa in Wasser aufgeschämmter Sand). Dabei gießt man dann vorsichtig die über dem Feststoff stehende Flüssigkeit ab, bis idealerweise nur noch Feststoff im Gefäß verbleibt. Hier unterscheidet man fachsprachlich zwischen
 - **Überstand** (der Flüssigkeit) *und*
 - **Bodenkörper** (dem Feststoff).



Zum Zeitsparen kann man diese beiden Techniken auch kombinieren: Wenn man sich sicher sein kann, dass der Überstand wirklich keinen Analyten mehr enthält (oder nur in vernachlässigbar geringer Menge), gießt man zunächst vorsichtig den *Überstand* ab und überführt dann den – gewiss noch mit einer gewissen Menge Flüssigkeit vermischten – *Bodenkörper* auf einen Filter. Dann landet der Rest Flüssigkeit aus dieser heterogenen Mischung im *Filtrat*; der (ehemalige) *Bodenkörper* bildet den *Filterrückstand*.



Ein beliebter Trugschluss: Nicht alles, was vollständig und rückstandslos durch einen Filter fluscht, ist zwangsläufig eine (homogene) Lösung – das klappt auch mit manchen Suspensionen –, aber *wenn* etwas im Filter zurückbleibt, dann war das, was da gerade filtriert wurde, *keine* Lösung.

- ✓ Wenn Sie zwei ineinander nicht mischbare, aber emulgiert vorliegende Flüssigkeiten voneinander trennen wollen (Emulsionen hatten wir ja gerade!), können sie auch **zentrifugieren**: Die verschiedenen Flüssigkeiten werden vermutlich auch eine unterschiedliche *Dichte* aufweisen, und gemäß der Massenträgheit wird ein Stoff höherer Dichte, wenn das betreffende Gefäß eine kreisförmige Beschleunigung erfährt (also: zentrifugiert wird), »nach außen« wandern, also zum Boden des Gefäßes. (Ja, dahinter steckt das gleiche Prinzip, dessen man sich auch bei einer Salatschleuder bedient.)

- ✓ Zum Trennen von Stoffgemischen kann man auch ausnutzen, dass sich einer der Bestandteile einer Suspension (oder auch einer Emulsion) besser in einem anderen Lösemittel löst als der/die andere/n. Bei dieser als **Extraktion** bezeichneten Technik kommen die oben erwähnten intermolekularen Wechselwirkungen (oder auch Ion-Dipol-Wechselwirkungen) zum Tragen. (Auf genau diesem Prinzip basiert auch die Chromatographie.)

Man muss ja nicht gleich **alles** nehmen! – Aliquotieren

Nachdem Sie Ihre Probe entsprechend vorbereitet haben, liegt sie am Ende meist entweder als (wässrige) Lösung vor oder als gut im gewählten Lösemittel (meist: Wasser) löslicher Feststoff, aus dem sich dann trefflich eine Lösung ansetzen lässt. Wenn Sie dann mit der eigentlichen Analyse anfangen, werden Sie in den allerseltesten Fällen gleich die Gesamtmenge an Lösung verwenden, denn dafür gibt es gleich mehrere gute Gründe:

- ✓ Es ist sehr gut möglich, dass Sie Ihren Analyten zu einem späteren Zeitpunkt noch einmal mit einer womöglich gänzlich anders gearteten Methode untersuchen möchten.
- ✓ Selbst wenn Sie von Ihrer Methode überzeugt sind, mag es zwingend erforderlich werden, eine Messung zu wiederholen: Es kann ja auch immer etwas ungeplant verlaufen. (So ein umgestoßenes Gefäß ist auch im Labor ärgerlich.)
- ✓ Außerdem, und das ist vielleicht der wichtigste Grund hier: Durch **Mehrfachmessungen** (im Laborjargon auch gerne **Mehrfachbestimmung** genannt) lassen sich (unter Berechnung von Mittelwerten) die (stets unvermeidbaren) **zufälligen Fehler** wenigstens vermindern. (Auf einige Punkte der Statistik gehen wir kurz (!) in Kapitel 2 ein).

Aus all diesen Gründen verwendet man gemeinhin stets **Teilproben** und rechnet letztendlich anhand der aus diesen Teilproben gewonnenen Erkenntnisse auf die **Gesamtprobe** zurück.

Betrachten wir hierfür zunächst den Fall, dass Ihr Analyt in Form eines gut löslichen Feststoffes vorliegt. Dann folgen zunächst einmal zwei Schritte:

1. Der Analyt wird so in Lösung gebracht, dass man ein *genau definiertes Volumen* Analysenlösung erhält – etwa indem man ihn in einen **100-mL-Messkolben** überführt und dann den Kolben auch wirklich genau bis zur Markierung mit Lösemittel auffüllt. Auf dieses »Gesamt-Probenvolumen« beziehen sich dann auch alle weiteren Arbeits- und Rechenschritte.
2. Für voneinander unabhängig durchgeführte Analysen wird die Lösung dann in mehrere gleichgroße Volumina ebenfalls genau definierten Volumens aufgeteilt.

Die erwähnten 100,00 mL Probenlösung (so ein Messkolben ist ziemlich genau! – auch dazu mehr in Kapitel 2) ließen sich also beispielsweise (zumindest theoretisch) in fünf Teilproben von jeweils 20,00 mL aufteilen.



Praktisch wird das allerdings nicht funktionieren: Derartige Messkolben sind *in*-geeicht, das heißt, sie können exakt 100,00 mL *enthalten*, aber es wird weder Ihnen noch sonst jemandem gelingen, diesem Gefäß auch wirklich fünfmal 20,00 mL Lösung zu *entnehmen*, weil *immer* ein Teil der Lösung (so klein er auch sein mag) an der Glaswandung anhaftet wird.

Statt die gesamte Lösung gleich im Vorfeld zu portionieren, können Sie auch sukzessive mehrmals 20,00-mL-Proben entnehmen (insgesamt aber in diesem Beispiel eben nur viermal, siehe oben). Hierfür empfiehlt sich die Verwendung einer *Vollpipette*. Diese Glasgeräte sind *ex*-geeicht, das heißt, beim Beschicken wird ein geringfügig *größeres* Volumen als die gewünschten 20,00 mL aufgenommen, dafür aber wird diese Pipette, wenn man sie denn wieder auslaufen lässt, exakt 20,00 mL freisetzen. Der (wie oben) an der Glaswandung anhaftende Rest der Lösung ist bei dieser Eichmethode bereits berücksichtigt. Sie sollten allerdings beim Ablaufenlassen der Lösung einige Sekunden warten, damit noch in genau dem Maße Lösung nachtropfen kann, dass Sie letztendlich auch wirklich exakt das gewünschte Volumen erhalten. Auf *guten* Vollpipetten ist nicht nur angegeben, wie genau das erhaltene Volumen ist (beispielsweise: $20,00 \pm 0,15$ mL), sondern auch, welche *Ablaufzeit* sie abwarten müssen, um ein optimales Ergebnis (mit maximierter Genauigkeit) zu erhalten.

Dann können wir weitermachen:

3. Mit einer dieser Teilproben wird dann die eigentliche Untersuchung (Analyse) durchgeführt – was man mit einer solchen Teilprobe so alles anstellen kann, verrät Ihnen praktisch der gesamte Rest dieses Buches (und selbst das ist nur der Anfang).
4. Hat man den Gehalt dieser Teilprobe ermittelt, kann man, da ja schließlich ein *genau definiertes* Teilvolumen verwendet wurde, auf den Gehalt der Gesamtprobe zurückschließen.

Kommen wir nun zur zweiten oben erwähnten Möglichkeit: Falls Sie es mit einer bereits zur Analyse vorbereiteten Probe in flüssiger Form zu tun haben, Ihnen also beispielsweise der Analyt bereits in wässriger Lösung vorliegt (nur eben mit unbekannter Konzentration, die es noch zu ermitteln gilt), dann ist das Verfahren ganz ähnlich: Es entfällt lediglich der erste Schritt. Sie nehmen also – etwa mithilfe einer Vollpipette (siehe oben) – direkt mehrere Teilproben gleichen Volumens und verfahren anschließend wie oben beschrieben.



Das Arbeiten mit solchen Teilproben birgt mehrere unschätzbar Vorteile, darunter auch die Reproduzierbarkeit: Wenn es sich bei der Gesamtprobe wirklich um eine homogene Lösung gehandelt hat (siehe oben), enthalten schließlich alle Teilproben den Analyten in exakt der gleichen Menge; entsprechend kann man, solange man noch Teilproben hat, die betreffende Analyse wiederholen. (Das wurde oben bereits angesprochen, und in Kapitel 2 wird es Ihnen wiederbegegnen.)

Allgemein wird Schritt 2, die Portionierung der Analysenlösung, meist als **Aliquotierung** bezeichnet. Das mag hochtrabend klingen, bedeutet aber nichts anderes als das Aufteilen eines wie auch immer gearteten Stoffes in *gleich große* Portionen.

38 TEIL I Grundlagen und Standards

Beim Thema der Aliquotierung von Proben haben sich einige Fachtermini durchgesetzt:

- ✓ Die Lösung Ihrer Ursprungsprobe im Messkolben aus Schritt 1 – auf dessen *Gesamtvolumen* wir uns beziehen –, wird als die **Stammlösung** bezeichnet; als Formelzeichen für das Volumen dieser Stammlösung wird meist V_{ST} verwendet.
- ✓ Die jeweiligen *Teilvolumina* werden als V_T (für Teil) oder $V_{aliquot}$ bezeichnet.
- ✓ Der **aliquote Teil** ($T_{aliquot}$) ($T_{aliquot}$) ergibt sich dann als *dimensionsloser* (!) Wert aus dem Verhältnis von Teil- und Stammlösung:

$$T_{aliquot} = \frac{V_T}{V_{ST}}$$



Häufig wird der aliquote Teil einfach nur kurz **das Aliquot** genannt – was schon wieder Verwirrung stiften kann, denn im Labor-Jargon bezeichnet der Begriff »Aliquot« auch einfach jede beliebige (und damit auch beliebig große) Teilportion einer Lösung.

Angegeben wird $T_{aliquot}$ meist nicht als Dezimalzahl, sondern wirklich als *Bruch*.



Bei obigem Beispiel des Aufteilens von 100,00 mL auf 20,00-mL-Proben ergibt sich entsprechend:

$$T_{aliquot} = \frac{V_T}{V_{ST}} = \frac{20,00 \text{ mL}}{100,00 \text{ mL}} = \frac{20}{100} = \frac{1}{5}$$

- ✓ Als **Aliquotierfaktor** ($F_{Aliquot}$ oder kurz F_A) wird der *Kehrwert des aliquoten Teils* bezeichnet:

$$F_{aliquot} = \frac{1}{T_{Aliquot}} = \frac{1}{T_T/V_{ST}} = \frac{V_{ST}}{V_T}$$



Bleiben wir bei unserem Beispiel: Wenn der Inhalt eines 100,00-mL-Messkolbens (rechnerisch) auf fünf 20,00-mL-Proben aufgeteilt wird (praktisch geht es ja wegen dessen *in*-Eichung nicht, *siehe* oben), erhalten wir:

$$F_A = \frac{V_{ST}}{V_T} = \frac{100,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL}} = \frac{10}{2} = \frac{5}{1} = 5$$

Nehmen wir weiterhin an, die Gesamtlösung enthalte vom Analyten X eine Masse von $m_{ges}(X) = 6,20 \text{ g}$. Dann ergibt sich als Teilmasse $m_T(X)$ des Analyten, also die Masse, die sich *in jeweils genau einem Aliquot* befindet (und entsprechend bei der Analyse detektiert werden kann):

$$m_T(X) = \frac{m_{ges}(X)}{F_A} = \frac{6,20 \text{ g}}{5} = 1,24 \text{ g}$$

Gewiss: Rechnerisch ist das nicht gerade kompliziert. Aber jetzt sind auch die wichtigen Fachtermini *Aliquot*, *Aliquotierfaktor* und *Teilmasse* eindeutig geklärt.

Arbeitsbereich, Probenbereich, Gehaltsbereich

Wenn Sie nun ein Substanzgemisch untersuchen wollen – auf welche Weise auch immer –, muss sichergestellt sein, dass die gewählte Analysemethode der in dem Gemisch (oder Aliquot) vorliegenden Menge des Analyten auch angemessen ist. Mit anderen Worten: Sie müssen sich sicher sein, dass die Methode den Analyten auch wirklich reproduzierbar findet (auf schlau: *detektiert*). Es gilt also, den **Arbeitsbereich A** zu finden. Allgemein gilt:

$$A = m_i$$

Dieses m_i ist also die *Mindestmasse an Analyt* innerhalb einer (Teil-)Probe, die das gewählte Untersuchungsverfahren auch wirklich noch sicher detektiert.

Dieser Arbeitsbereich ist untrennbar mit dem **Probenbereich P** verknüpft. Es gilt:

$$P = m_i + m_M$$

P ist also die Summe der Masse des Analyten in einem Probengemisch (das mittlerweile gewohnte m_i) sowie der Gesamt-Masse sämtlicher »Nicht-Analyten« (m_M).



Dass diese Verunreinigungen oder eben anderweitigen Probenbestandteile in der Analytik gemeinhin als **Matrix** bezeichnet werden, wurde bereits erwähnt, und daher röhrt auch der Index M .

Aus diesen beiden Begriffen lässt sich der **Gehaltsbereich G** konstruieren. Hier gilt:

$$G = \frac{m_i}{m_i + m_M} = \frac{m_i}{m_{ges}}$$

Dieser Gehaltsbereich beschreibt also, in welchem Ausmaß die Masse des uns interessierenden Analyten zur Gesamtmasse (m_{ges}) des Probengemisches beiträgt. Insgesamt kann dieser Quotient dann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Diese beiden Extrema schauen wir uns genau an:

- ✓ $G = 0,00$ bedeutet, dass die Probe nicht die kleinste Spur unseres Analyten enthält.
- ✓ $G = 1,00$ bedeutet, dass der uns interessierende Analyt als Reinstoff vorliegt.

Sehr häufig wird der Gehaltbereich als *Prozentwert* angegeben. Dann gilt:

$$G = \frac{m_i}{m_i + m_M} \cdot 100\%$$

Damit werden die Extrema (0 % bzw. 100 % Analyt) gleich viel offensichtlicher.

Die drei Bereiche (A, P, G) stehen in folgender Beziehung zueinander:

$$P = \frac{A}{G} \quad (\times 100) \quad \text{oder eben} \quad A = P \cdot G \quad (: 100) \quad (1.1)$$

In Kapitel 3 werden Ihnen derlei Zusammenhänge wiederbegegnen.

