

1 Grundlagen

1.1 Aufgaben der chemischen Analytik

Definition und Einführung. „Chemische Analytik ist die Wissenschaft von der Gewinnung und verwertungsbezogenen Interpretation von Informationen über stoffliche Systeme mit Hilfe naturwissenschaftlicher Methoden.“ (Definition aus der Fachgruppe Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, GDCh).

In der klassischen Chemie hatte die Analytik (Analytische Chemie) lediglich die Aufgabe, die Zusammensetzung von Stoffen und Stoffgemischen zu ermitteln. Heute besitzt sie einerseits eine Dienstleistungsfunktion, die weit über die Chemie hinaus sich auf fast alle Gebiete der Naturwissenschaften, der Medizin und Technik bis zu den Kulturwissenschaften (wie Archäologie, Buchmalerei u. a.) erstreckt. Andererseits stellt die chemische Analytik eine eigenständige Teildisziplin der Chemie dar, mit engen Beziehungen zur Physik, zur Messtechnik und zu den Informationswissenschaften. Sinnvoll (bewertend) eingesetzt, bedarf sie einer interdisziplinären Zusammenarbeit zwischen analytischem Chemiker (Analytiker) und Fachwissenschaftlern aus den genannten Bereichen. Ergebnisse chemischer Analysen führen zu technologischen, medizinischen und auch juristischen Entscheidungen (z. B. im Umweltbereich), wodurch auch die hohe Verantwortung des Analytikers charakterisiert ist.

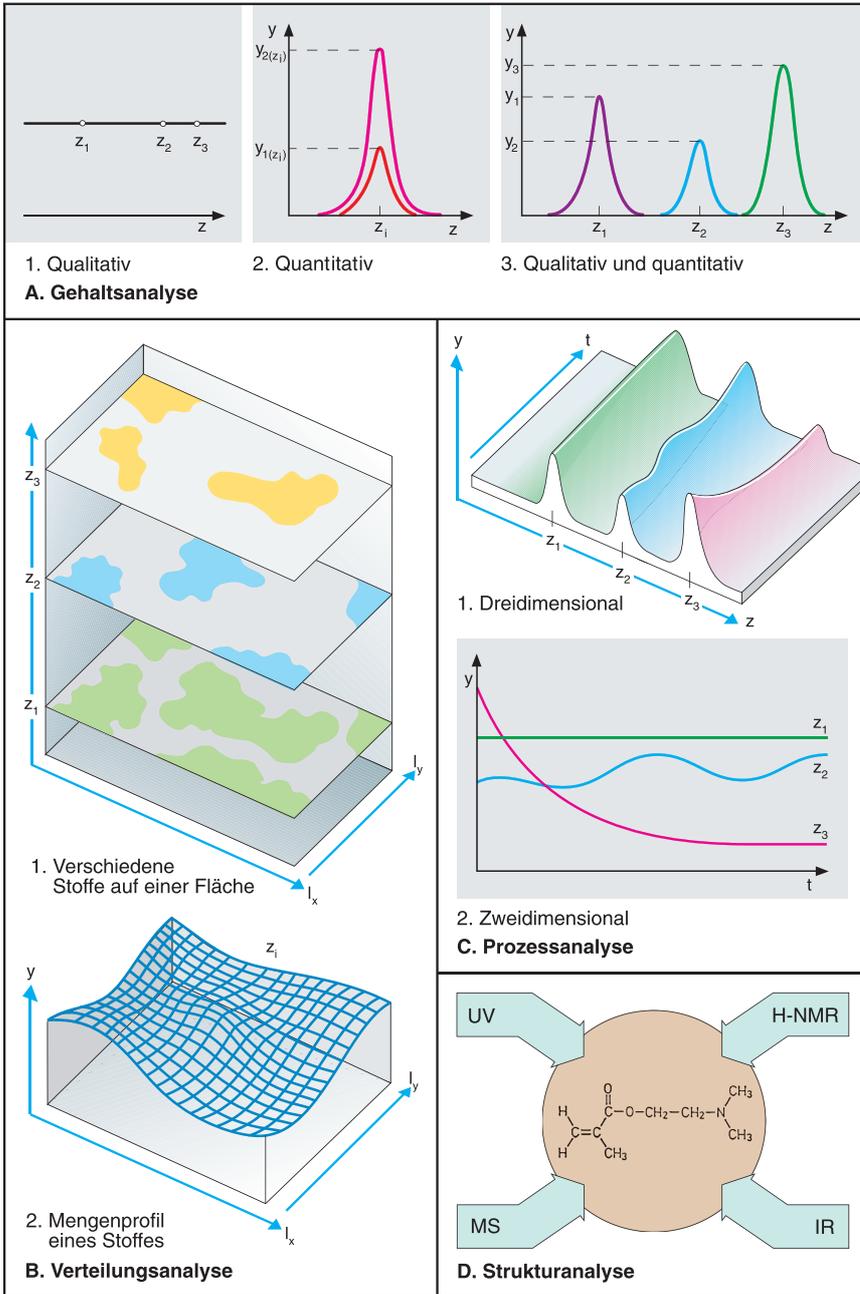
A. Gehaltsanalyse. Die qualitative Analyse (1.) ermittelt die Art eines Stoffes (z. B. chemischen Elements) verbunden mit der Information der geringsten (noch nachweisbaren) Konzentration. Die quantitative Analyse (2.) bestimmt die Konzentration (bzw. Menge) in einem stofflichen System (der Matrix). Diese Art der Analyse wird Gehaltsanalyse genannt. Bezeichnet man die Art der Bestandteile (Stoffe) mit z , mit y die Menge dieser Bestandteile, so erhalten wir für die Elementanalytik (Elemente in diesem Zusammenhang: Atome, Ionen, Radikale, Moleküle) in Form der qualitativen Analyse eine eindimensionale Darstellung über die Art der Bestandteile. Das Ergebnis einer quantitativen Analyse kann ein- oder zweidimensional

dargestellt werden. Die zweidimensionale, getrennte Darstellung der Stoffmengenkonzentrationen (3.), entspricht z. B. einem Chromatogramm, einem Spektrum oder einem Polardiagramm in der instrumentalen Analytik.

B. Verteilungsanalyse. Beinhaltet die analytische Information außer z (Bestandteil) und y (Menge) auch Raumkoordinaten (l_x, l_y, z_1, z_2, z_3), so handelt es sich um eine Verteilungsanalyse (1.) – mit verschiedenen Stoffen auf einer Fläche. Mit Hilfe der Laser-Mikrospektroalanalyse lassen sich beispielsweise Oberflächenschichten punktförmig abtasten – für jeden Punkt werden Aussagen über Art (z) und Menge (y) gemacht: Man erhält ein Mengenprofil (2.). Solche Analysenmethoden gewinnen zur Ermittlung von Inhomogenitäten auf und in Festkörpern zunehmend an Bedeutung, z. B. in der Mikrochip-Herstellung.

C. Prozessanalyse. Neben den Variablen z und y tritt hier anstelle der Raumkoordinaten 1 auch die Zeit t auf (1. drei-, 2. zweidimensionale Darstellung). Prozessanalysen, auch dynamische Analysen genannt, dienen zur Kontrolle und Steuerung von Verfahrensabläufen in der chemischen und pharmazeutischen Industrie. Zur Durchführung von Prozessanalysen sind analytische Methoden mit genügend geringer Analysenzeit (bis zu etwa 10 min) erforderlich.

D. Strukturanalyse. Die Ermittlung von Anordnung und Verknüpfung elementarer Bausteine (von Atomen oder auch funktionellen Gruppen) in Molekülen und Festkörpern führt zu einer Strukturaufklärung. Prinzipiell stellt die Strukturanalyse eine Verteilungsanalyse in atomaren Bereichen dar. Qualitative Strukturanalysen liefern Informationen über die Konstitution, quantitative Strukturanalysen ermöglichen die Bestimmung von Konfiguration und Konformation von Molekülen oder der Elementarzelle von Kristallen – mit Hilfe molekülspektroskopischer (MS: Massen-, H-NMR: Kernresonanz-, IR: Infrarotspektroskopie) sowie von Beugungsmethoden.



1.2 Problemstellung und Analysenstrategie

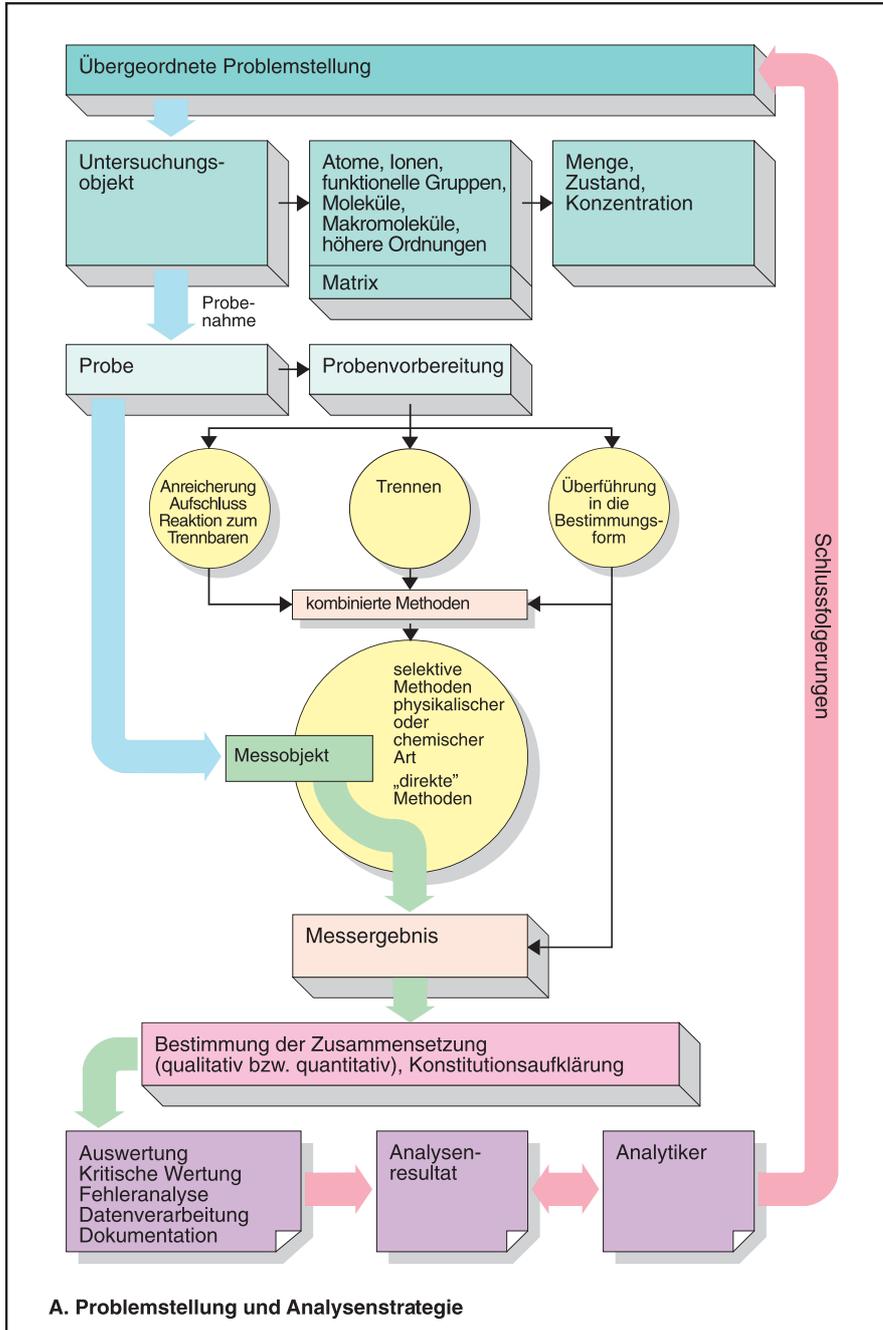
Einführung. Um eine Analysenstrategie, d. h. die Vorgehensweise von der Probenahme bis zur Gewinnung und Verarbeitung der analytischen Information planen zu können, ist zunächst eine Formulierung der Problemstellung erforderlich. Nachdem das Untersuchungsobjekt charakterisiert, die zu analysierenden Stoffe in der vorgegebenen Matrix festgelegt und der zu erwartende Konzentrationsbereich eingegrenzt sind, erfolgt je nach Art des Untersuchungsobjektes eine Probenahme: Sie wird sich verständlicherweise für die Metallgehaltsbestimmung in einer Erzladung wesentlich von der für eine Schwermetallspurenanalyse in einer Tierleber unterscheiden.

Probenvorbereitung zur Messung. Die Probenvorbereitung kann in einem Aufschluss bestehen, bei dem aus dem gesamten Feststoff z. B. mit Hilfe eines Säuregemisches eine Lösung hergestellt wird; sie kann eine Anreicherung von gelösten Spurenstoffen aus einer Wasserprobe beinhalten, um diese für eine ausgewählte Analysenmethode messbar zu machen; sie kann auch die Überführung eines Stoffes in eine messbare Form, z. B. die Verflüchtigung von Elementen als Hydride für eine anschließende atomspektrometrische Analyse erforderlich machen. Mit der Probenvorbereitung ist oft bereits auch die Abtrennung störender Matrixbestandteile verbunden, wodurch eine spezielle Methode überhaupt erst einsetzbar wird. Es kann andererseits aber auch eine Auftrennung von Stoffgemischen für eine anschließende Analyse der Einzelstoffe erforderlich sein. Trennschritten liegen häufig physikalische Trennmethode zugrunde, wobei die Stoffe selbst nicht verändert werden. Als chemische Trennmethode werden Fällungen und auch Flüssig-flüssig-Extraktionen bezeichnet. Als direkte Methoden werden diejenigen der instrumentellen Analytik bezeichnet, die den direkten Einsatz einer Probe ohne die beschriebene Probenvorbereitung ermöglichen.

Messobjekt und Messmethodik. Probenvorbereitung und der Einsatz von Trennmethode führen erst zum eigentlichen Messobjekt, z. B. zu einer Lösung, in welcher eine Gehalts- bzw.

Konzentrations- oder auch Konformationsanalyse bzw. Identifizierung eines Stoffes mit selektiven Methoden physikalischer oder chemischer Art vorgenommen werden kann. Zu den physikalischen Methoden gehören alle Techniken der spektroskopischen Analytik (sowohl Atom- als auch Molekülspektroskopie bzw. -spektrometrie). Beispiele sogenannter chemischer Selektierung sind komplexometrische Titrations in homogener Lösung und andere maßanalytische Verfahren. Die beschriebenen Bestimmungsmethoden liefern schließlich ein Messergebnis.

Messergebnis – Analysenresultat – Analysenstrategie. Aus dem Messergebnis lassen sich die Zusammensetzung des Messobjektes, das Vorhandensein und die Konzentrationen eines oder mehrerer Stoffe (qualitativ und quantitativ) oder auch die Konstitution eines Stoffes ermitteln. Zur Analysenstrategie gehören auch die kritische Betrachtung der Messergebnisse, eine Fehleranalyse sowie die Datenverarbeitung und Dokumentation der Ergebnisse. Aus dem so gewonnenen Analysenresultat hat schließlich der Analytiker unter Bezug auf die zu Anfang formulierte Problem- bzw. Aufgabenstellung Schlussfolgerungen zu ziehen, d. h. eine problemorientierte Bewertung vorzunehmen. Darin liegt die besondere Verantwortung des analytischen Chemikers. Wegen der unterschiedlichsten Untersuchungsobjekte und Fragestellungen ergibt sich daraus auch die Forderung nach einer interdisziplinären Zusammenarbeit. Komplexe Matrices bzw. differenzierte Fragestellungen erfordern in der Regel eine Kombination von Methoden, die Verknüpfung von Verfahrensschritten: Sie bilden den eigentlichen Lehrinhalt der modernen, problem- und praxisbezogenen chemischen Analytik. Trotz leistungsfähiger Geräte der instrumentellen Analytik ist ein direkter Weg vom Objekt zum Analysenresultat auch heute nur in wenigen Fällen möglich. Die Forderung an den Analytiker besteht demnach in der Entwicklung solcher Analysenstrategien.



1.3 Klassifikation von Analysemethoden

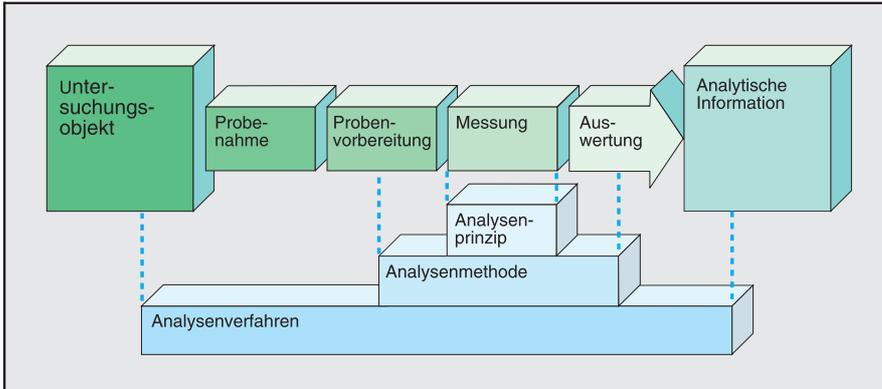
Einführung. Die Basis eines analytischen Messprinzips sind die Naturgesetze, wie z. B. die Absorption von Licht bestimmter Wellenlänge durch definierte chemische Teilchen. Der analytische Prozess insgesamt besteht aus einer Folge von Teilschritten. Auf diese Weise werden Informationen über das Untersuchungsobjekt und seine Eigenschaften im Hinblick auf eine vorgegebene Problemstellung gewonnen.

A. Analysenprinzip, Analyseverfahren, Analysemethoden. Das Analysenprinzip beinhaltet Wechselwirkungen, z. B. zwischen Licht bestimmter Wellenlänge und der Probe, die zu interpretierbaren Messwerten führen. Das Analysenprinzip ist als Teilschritt der Messung durch die zugrunde liegenden Naturgesetze quantitativ beschreibbar. Eine Analyseverfahren enthält darüber hinaus auch Anteile der Teilschritte Probenvorbereitung und Auswertung: Sie stellt bereits die strategische Konzeption zur Erzielung optimaler Information über das Untersuchungs- bzw. Messobjekt bei einem vorgegebenen Analysenprinzip dar. Ein Analyseverfahren ist durch die Analysen- bzw. Arbeitsvorschrift gekennzeichnet. Diese enthält Anweisungen über die Probenahme, die Probenvorbereitung (mit Angaben der benötigten Geräte und Chemikalien), zur Messanordnung (Geräteeinstellungen), über die Analyseneichfunktion (zur Kalibrierung), den Anwendungsbereich sowie Angaben zur Selektivität, zu den möglichen Fehlern (systematische oder zufällige Fehler) und auch über den Zeitbedarf.

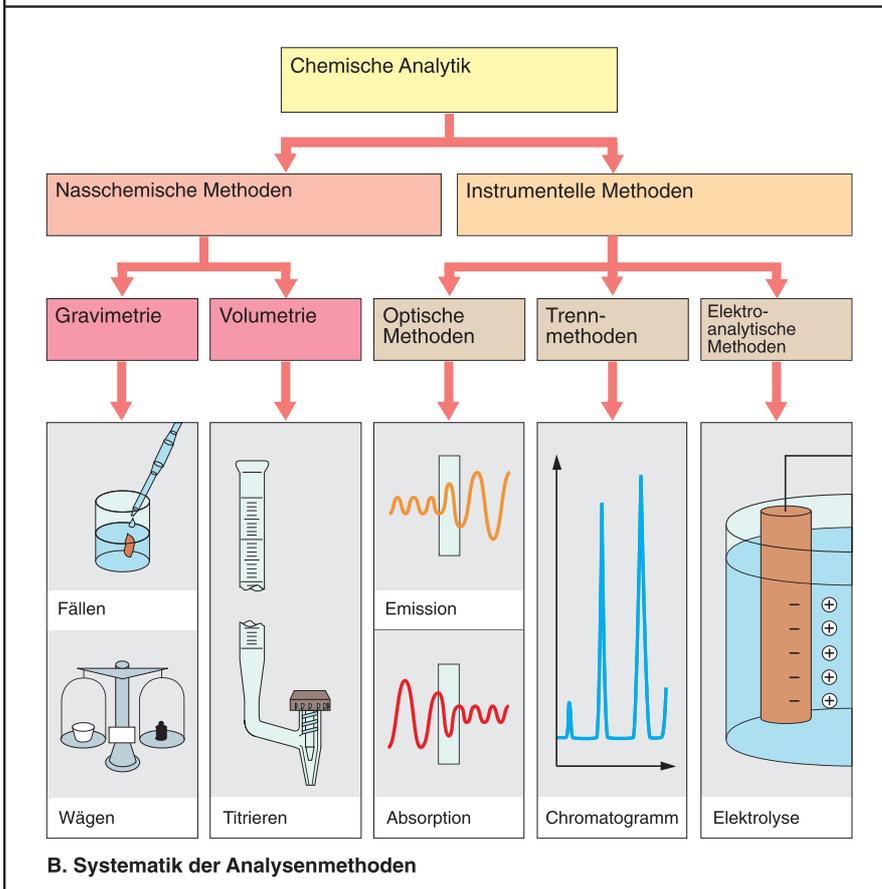
B. Systematik der Analysemethoden. Die quantitative chemische Analytik lässt sich vereinfacht in die klassischen nasschemischen und die (modernen) instrumentellen Methoden unterteilen. Von den historischen Analysemethoden haben bis heute die Gravimetrie (Gewichtsanalyse) und die Volumetrie (besser: Maßanalyse) als Titrationsverfahren ihren Stellenwert als einfache, aber zuverlässige Verfahren behalten. Die instrumentellen (apparativen) Methoden benötigen spezielle Messtechniken bzw. Messgeräte über Waage und Bürette hinaus, oft den Einsatz von Computern. Sie lassen sich in drei Hauptgruppen unterteilen:

Bei den optischen Methoden liegen die Analyseprinzipien Emission bzw. Absorption zugrunde. Die Wechselwirkungen zwischen Atomen, Molekülen oder auch Ionen und elektromagnetischer Strahlung führen zu einer analytisch verwertbaren Information. Die Methoden werden im engeren Sinne als spektroskopische – atom- oder molekulspektroskopische – Methoden, entweder als Emissions- oder als Absorptions-Spektroskopie bzw. -Spektrometrie zusammengefasst. Zu den atomspektrometrischen Methoden gehören die Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS), die Atomemissions-Spektrometrie (AES), z. B. in Form der Flammenphotometrie, und die Röntgenfluoreszenzanalyse als eine weitere Emissionsmethode. Zu den molekulspektroskopischen Methoden zählen unter anderem die Spektralphotometrie, die Infrarot-Spektroskopie (IR), die Massenspektrometrie (MS) und auch die Kernresonanz-Spektroskopie (NMR). Sie werden vor allem im Bereich der Strukturanalyse eingesetzt, oft auch in Verbindung (in Kombination bzw. direkter Kopplung) mit Trennmethode wie der Gas-Chromatographie (GC).

Zu den Trennmethode gehören die chromatographischen Trennmethode, die als Ergänzung zu einem vollständigen Analyseverfahren stets eine Detektionsmethode, meist aus dem Bereich der spektrometrischen Methoden, benötigen. Trennmethode stellen generell alle physikalisch-chemischen Verteilungen zwischen zwei unterschiedlichen Phasen dar – also auch die Flüssig-flüssig- oder die Fest-flüssig-Extraktion und der Ionenaustausch. Elektroanalytische Methoden verwenden den elektrischen Strom (die Messgrößen Stromstärke und Spannung bzw. Potential) zur Erzeugung einer analytischen Information. Sie schließen oft einen Stoffumsatz und damit Trennvorgänge ein, die sich unter der Beteiligung von Elektronen an Elektrodenoberflächen abspielen – wie z. B. bei der Polarographie. Andererseits bilden stromlose Methoden einen Teil der elektrochemischen Analytik, so z. B. die Potentiometrie – mit dem direkten Einsatz von Elektroden (als Direktpotentiometrie) oder als Indikationsmethode innerhalb von Titrationsverfahren.



A. Analyseprinzip, Analysemethode und Analyseverfahren



B. Systematik der Analysemethoden

1.4 Grundlegende Arbeitsschritte und Methoden in Symbolen

Einführung. Für die Darstellung von Arbeitsverfahren – von Arbeitsabläufen – lassen sich häufig Symbole verwenden, die die Verknüpfung der einzelnen Arbeitsschritte in Form eines schematischen Fließbildes übersichtlich vor Augen führen. Alle Analysenschritte werden durch das zugrundeliegende Prinzip und nicht durch Geräte wiedergegeben, die in ihrer Ausführungsform ständig weiterentwickelt werden und deren bildhafte Darstellung daher schnell veralten würde. Aus den einzelnen, hier dargestellten Symbolen, die in eine DIN-Vorschrift Eingang gefunden haben, lässt sich jede Analysenvorschrift in ein schematisches Fließschema umwandeln, das durch Detailangaben wie Konzentrationen von Lösungen, Temperatur, pH-Wert u. a. ergänzt werden kann.

A. Grundlegende Arbeitsschritte. Mahlen, Mischen und Lösen sind die wichtigsten Teilschritte einer Probenvorbereitung, wofür auch mechanische Geräte der unterschiedlichsten Ausführungen, z. B. Kugelmøhlen für die Feinzerkleinerung harter Stoffe, eingesetzt werden. Mischen beinhaltet beispielsweise auch das Homogenisieren von Proben. Mit dem Lösen sind die Arbeitsschritte Röhren, Erwärmen, Kochen und auch Kühlen verbunden. Das Kristallisieren ist in der chemischen Analytik weniger gebräuchlich, es dient vor allem präparativen Zwecken. Zur Titrimetrie (Maßanalyse) gehören die Arbeitsschritte Flüssigkeitszugabe und Neutralisieren, zur Gravimetrie das Fällen von Niederschlägen, Trocknen durch Wärme, das Glöhren und auch das Trocknen auf chemischem Wege (in einem Exsikkator) und das Wägen.

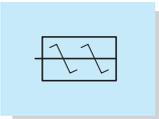
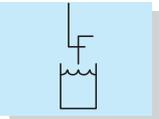
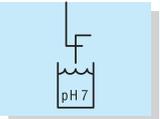
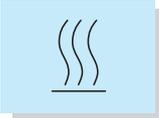
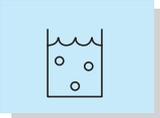
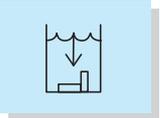
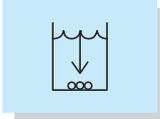
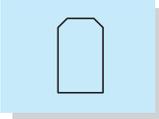
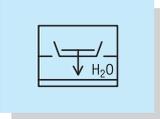
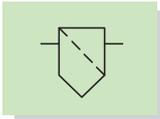
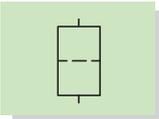
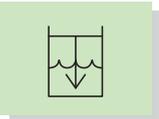
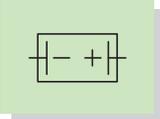
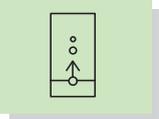
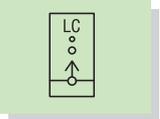
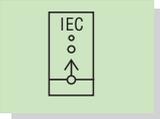
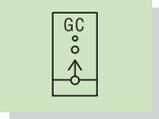
B. Trennschritte und Analysenmethoden. Die folgenden Arbeitsschritte beinhalten Trennverfahren bzw. Trennmethode. Unter Sieben versteht man Verfahren zur Trennung von Feststoffgemischen nach ihrer Korngröße (Siebanalyse). Beim Filtrieren werden Feststoffteilchen aus Flüssigkeiten oder Gasen über geeignete Filter (Filterpapier, Membranfilter, Glasfiltergeräte oder Porzellantiegel für das System fest–flüssig) getrennt. Mit Zentrifugieren bezeichnet man das Trennen von Stoffgemischen durch Ausnut-

zung der Fliehkraft. Extrahieren und Ausschüteln sind zwei miteinander verwandte Vorgänge: Mit Extrahieren bezeichnet man den Vorgang zum Herauslösen bestimmter Bestandteile aus festen oder flüssigen Substanzgemischen; man unterscheidet Fest–flüssig- und Flüssig–flüssig-Extraktionen – Letzteres wird auch Ausschüteln genannt.

Unter Destillieren versteht man die Verdampfung einer Flüssigkeit, die aus beliebig vielen Einzelstoffen bestehen kann, mit anschließender Kondensation des dabei gebildeten Dampfes zum Destillat (z. B. fraktionierte Destillation). Das Pumpen von Gasen ist im weitesten Sinne ebenfalls als Trennverfahren anzusehen. Im engeren Sinne stellt das Elektrolysieren eine elektrochemische Trennmethode dar, bei der infolge des Stromdurchgangs durch einen Elektrolyten je nach angelegter Spannung eine Abscheidung von Ionen in Form von z. B. Metallen an einer Elektrodenoberfläche erfolgt.

Die Chromatographie (das Chromatographieren) stellt eine physikalisch-chemische Trennmethode dar, bei der eine Stofftrennung infolge unterschiedlicher Verteilungen zwischen einer stationären und einer mobilen Phase erfolgt. Je nach dem Aufbau bzw. Kombination des Phasenpaares unterscheidet man die Flüssigkeits-Chromatographie (mobile Phase: Flüssigkeit, stationäre Phase: Feststoff oder Flüssigkeit) als Dünnschicht-Chromatographie (DC; stationäre Phase: dünne Schicht auf einem Trägermaterial), Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC; stationäre feste Phase in einer dünnen Säule), Ionenaustausch-Chromatographie (stationäre Phase: Ionenaustauscher) von der Gas-Chromatographie (mobile Phase: Gas).

Für die atom- und molekùlspektroskopische Methodik, der Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und chemischen Stoffen zugrunde liegen, wird ein Grundsymbol (Spektrometrie) mit den Abkürzungen für die speziellen Methoden, z. B. NMR für Kernresonanz- (nuclear magnetic resonance), MS für Massenspektrometrie oder IR für Infrarotspektroskopie verwendet.

				
Mahlen, Zerkleinern	Mischen	Lösen	Flüssigkeits- zugabe	Neutralisieren
				
Rühren	Erwärmen	Kochen	Kühlen	Kristallisieren
				
Fällen	Trocknen, durch Wärme	Trocknen, chemisch	Glühen	Wägen
A. Grundlegende Arbeitsschritte				
				
Sieben	Filtern	Zentrifugieren	Extrahieren	Ausschütteln
				
Destillieren	Pumpen von Gasen	Elektrolyse-Zelle	Chromatographieren	Flüssig- chromatographie
				
Dünnschicht- chromatographie	Hochdruck- Flüssig- chromatographie	Ionenaustausch- chromatographie	Gas- chromatographie	
				
Spektrometrie	Infrarot- spektrometrie	Massen- spektrometrie		
B. Trennschritte und Analysemethoden				

1.5 Arbeitsbereiche und Vergleich von Analysemethoden

A. Arbeitsbereiche. Begrenzende Faktoren für die optimale Auswahl einer Analyseverfahren sind die zur Verfügung stehende Probenmenge und der zu erwartende Konzentrations- bzw. Gehaltsbereich des bzw. der zu analysierenden Stoffe. Für die Arbeitsbereiche in der Analytik existiert seit 1979 eine IUPAC-Nomenklatur (IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry – Oxford), in der drei wesentliche, miteinander verknüpfte Größen definiert sind. Der Probenmassenbereich S ($S = m_x + m_y$) gibt den Bereich der Probenmenge der Komponenten x – dem sogenannten Analyten – in einer Matrix y (dem Hauptbestandteil der Probe bzw. der Summe der übrigen Bestandteile) an, die für eine ausgewählte Analyseverfahren erforderlich ist. Die am häufigsten eingesetzten Probenmengen liegen im Gramm- bis minimal oberen Mikrogrammbereich. Entsprechend der zur Verfügung stehenden Probenmenge werden die Bezeichnungen Makro-, Meso- (oder Halbmikro-), Mikro-, Submikro- und Ultramikroprobe verwendet. Mit p wird der Exponent der Maßzahl 10^p bezeichnet. Außer mit der Maßeinheit Gramm (g) kann sie auch mit Milliliter (mL) oder Mol multipliziert werden.

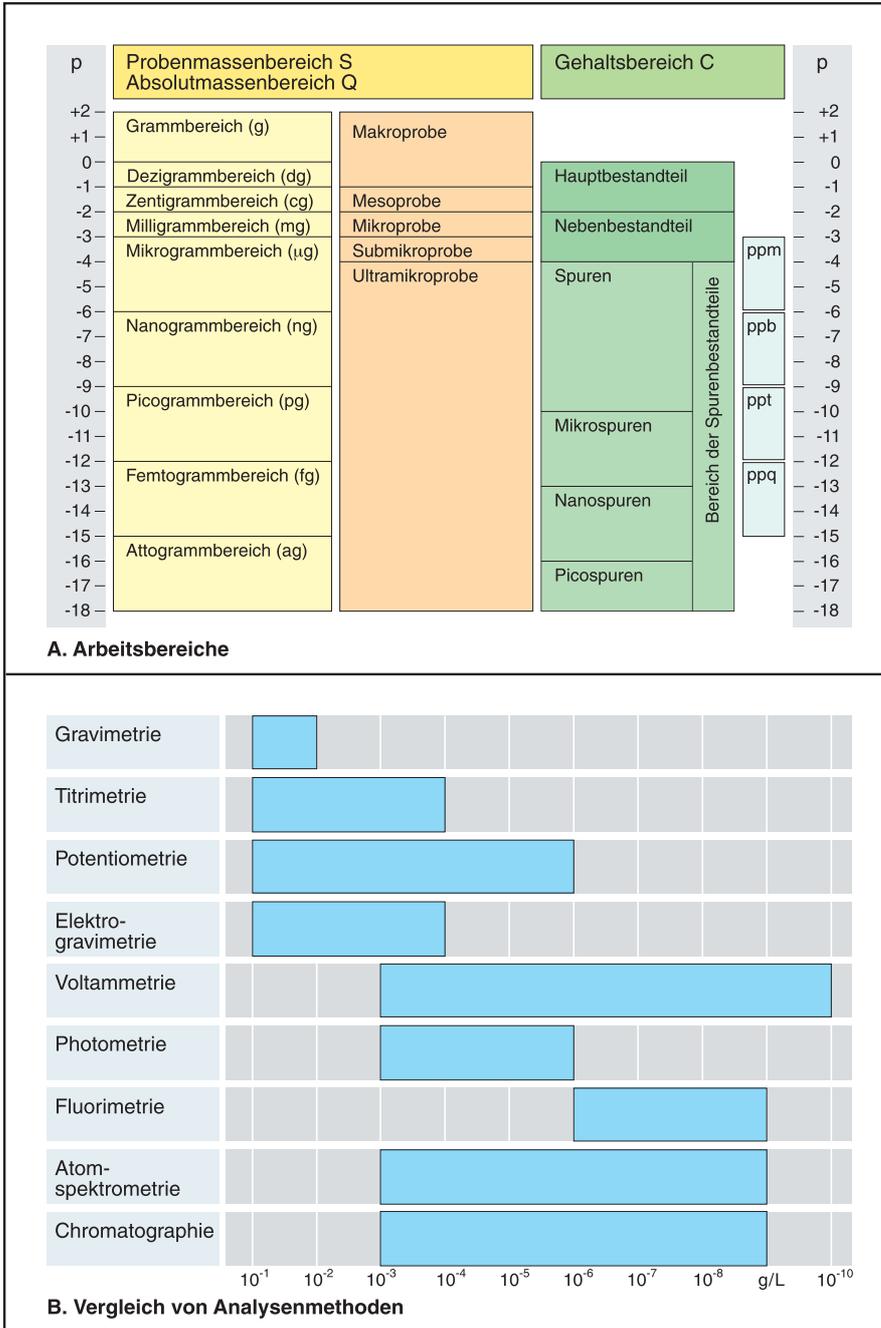
Mit dem Begriff Absolutmassenbereich Q wird der Mengbereich des Analyten x bezeichnet, zu dessen Quantifizierung ein Analyseverfahren eingesetzt werden soll. Der Gehaltsbereich C ergibt sich schließlich als Quotient aus der Masse des Analyten x (m_x) und der Summe aus m_x und der Masse der Matrix m_y , d. h. der Probenmenge insgesamt. Zwei der definierten Größen Probenmassenbereich, Absolutmassenbereich und Gehaltsbereich legen somit die dritte in ihren Grenzen fest.

Je nach Gehaltsbereich (in g/g) unterscheidet man auf den Analyten bezogen Hauptbestandteile von 100 bis 10% (1–0,1 g/g), Nebenbestandteile von 10 bis 0,1% (10^{-1} bis 10^{-3} g/g) und Spurenbestandteile unter 0,1%. Der Bereich der Spurenbestandteile wird nochmals in Mikro-, Nano- und Pico-Spuren unterteilt. Um die Gehaltsbereiche C in %, ppm, ppb oder ppt zu erhalten, ist der Exponent p mit 10^2 , 10^6 bzw. 10^9 zu multiplizieren. Die Abkür-

zung ppm bedeutet „parts per million“ ($1 : 10^6$) ($1 \text{ ppm} = 10^{-4} \% = 1 \text{ mg/kg} = 1 \mu\text{g/g}$), ppb „parts per billion“ (amerik. Billion, entsprechend der dtsh. Milliarde; $1 : 10^9$, $1 \text{ ppb} = 10^{-7} \% = 1 \mu\text{g/kg} = 1 \text{ ng/g}$) und ppt „parts per trillion“ (auch hier amerik. Trillion, dtsh. Billion; $1 : 10^{12}$, $1 \text{ ppt} = 10^{-10} \% = 1 \text{ ng/kg} = 1 \text{ pg/g}$). Die instrumentelle Spurenanalytik ermöglicht den Vorstoß bis in den ppt-Bereich und in Einzelfällen sogar noch darunter ($\text{ppq} = 1 \text{ pg/kg} = 1 \text{ fg/g}$).

B. Vergleich von Analysemethoden. Die klassischen Methoden Gravimetrie, Elektrogravimetrie und Titrimetrie erreichen Gehaltsbereiche von 10^{-2} bis 10^{-4} g/L. Da in den meisten Fällen Lösungen zur Messung erforderlich sind, wird hier die Gehaltsangabe g/L verwendet. Daraus kann eine Umrechnung auf den Gehalt in festen Proben (unter Berücksichtigung der Einwaage) erfolgen.

Elektrochemische Methoden wie die Potentiometrie erlauben Analysen bis zu Mikrogramm-Mengen pro Liter bzw. reichen bis in den Mikrospurenbereich wie bei der Voltammetrie. Photometrie und Fluorimetrie ergänzen sich hinsichtlich der Empfindlichkeiten, wobei die Fluorimetrie um drei Zehnerpotenzen niedrigere Gehalte erfassen kann. Die Atomspektrometrie besitzt eine mit der Chromatographie vergleichbare Leistungsfähigkeit, wobei sie ihren Stellenwert in der Element- bzw. Metallanalytik, die Chromatographie dagegen überwiegend in der Analytik organischer Stoffe besitzt. Bei der Chromatographie ist zu beachten, dass erst durch die Kombination der chromatographischen Trennmethode mit einer Detektionsmethode ein vollständiges Analyseverfahren für auch quantitative Analysen vorliegt. Voltammetrie, Fluorimetrie, Atomspektrometrie und Chromatographie werden als besonders nachweisstarke Methoden bezeichnet. Atomspektrometrie und Chromatographie zeichnen sich darüber hinaus durch die Möglichkeiten einer simultanen Analyse vieler Stoffe (anorganischer bzw. organischer) in einem Analysegang aus – die Atomspektrometrie wird daher auch als Multielement-Methode bezeichnet.



1.6 Verbundverfahren und Fehlerquellen

A. Verbundverfahren und Direktverfahren. Die Kombination von Methoden und Techniken zur Probenvorbereitung, zum Lösen der Probe (Aufschluss), zur Abtrennung störender Matrix-Bestandteile mit der eigentlichen Bestimmungsmethode selbst zu einem Analysengang bezeichnet man als Verbundverfahren. Ein Direktverfahren zeichnet sich demgegenüber dadurch aus, dass eine Probe beispielsweise mit Hilfe einer zerstörungsfreien Methode wie der Röntgenfluoreszenzanalyse oder der Feststoff-Atomabsorptions-Spektrometrie direkt ohne Zwischenschritte analysiert werden kann.

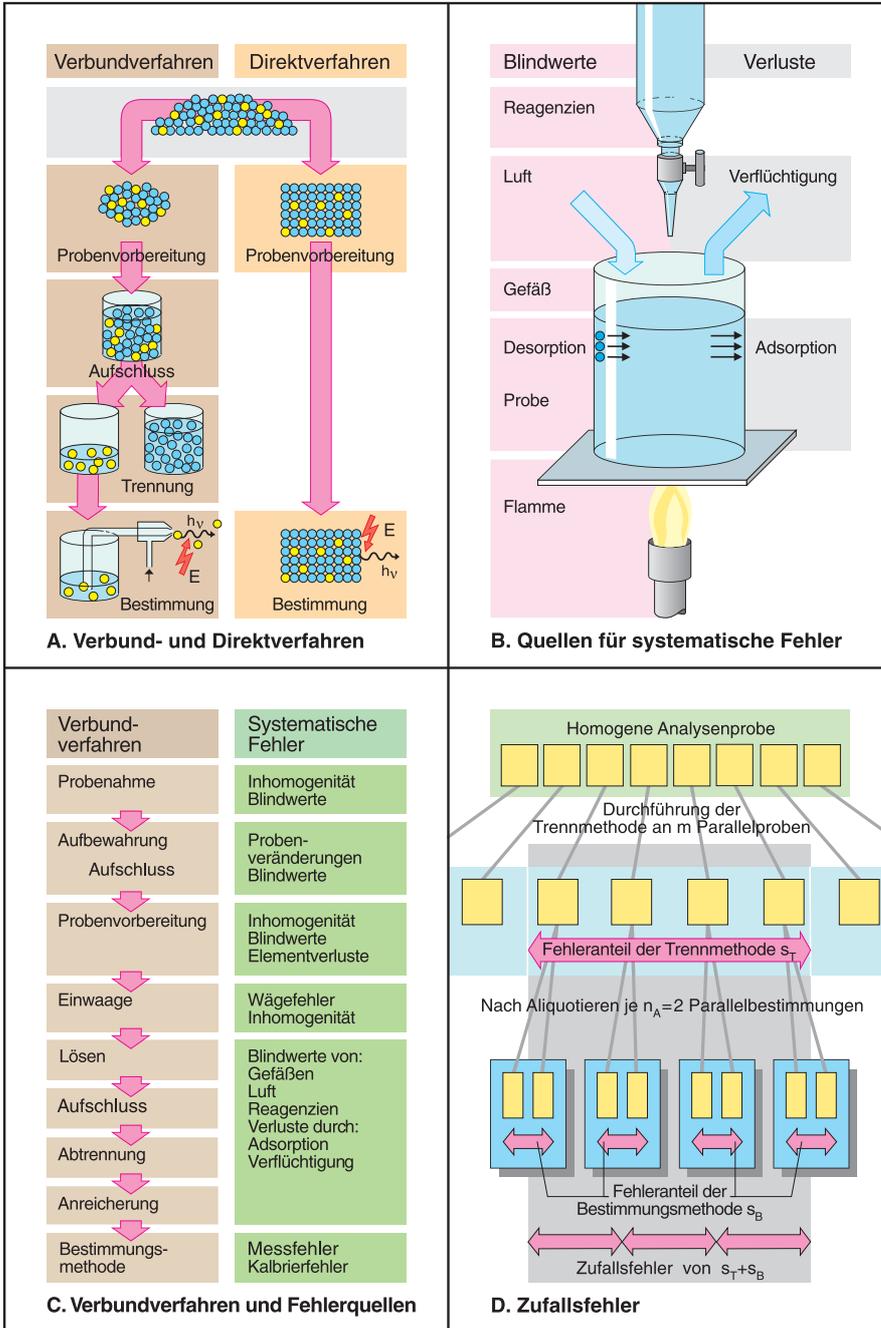
Instrumentelle Direktbestimmungsmethoden sind in der Regel matrixabhängige Relativmethoden. Eine mathematische Korrektur der sogenannten Elementquerstörungen ist nur in Einzelfällen möglich. Zur Kompensation systematischer Fehler sind daher Referenzstandardmaterialien erforderlich, die in ihrer Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe sehr ähnlich sein müssen. Ein optimales Nachweisvermögen und eine optimale Zuverlässigkeit der Ergebnisse kann aber meist nur dann erreicht werden, wenn die zu bestimmende Elementspur zur Anregung des Analysensignals in isolierter Form in einem möglichst geringen Volumen vorliegt. Daher sind für Elementspurenanalysen (auch Spurenanalysen organischer Stoffe) in den meisten Fällen die aufwendigeren Verbund- bzw. Mehrschrittverfahren erforderlich.

B. Quellen für systematische Fehler. Systematische Fehler innerhalb der einzelnen Analysenschritte führen zu Blindwerten bzw. zu Verlusten an zu bestimmenden Stoffen. Jeder Teilschritt, vom Aufschließen oder Lösen der Analysesubstanz, über Trenn- und Anreicherungsverfahren bis zum Einbringen der aufbereiteten Probe im messfertigen Zustand ins Analysengerät, erfordert Umsetzungen mit den verschiedensten Chemikalien in mehreren Gefäßen. Da es aber weder absolut reine Chemikalien noch absolut reine Gefäße gibt, wird der ursprüngliche Spurengehalt der Analysesubstanz in jedem Teilschritt durch den Spurenanteil aus den Chemikalien vergrößert. Dieser eingeschlepp-

te Spurenanteil – der Blindwert – kann je nach Reinheit der Chemikalien das Endergebnis derart verfälschen, dass bei Spurenanalysen im ppb-Bereich ein relativer Fehler von mehreren hundert Prozent entsteht. In umgekehrter Richtung machen sich Adsorptionseffekte und die Verflüchtigung bemerkbar.

C. Verbundverfahren und Fehlerquellen. Jeder Arbeitsschritt innerhalb eines Verbundverfahrens kann mit einem systematischen Fehler behaftet sein: Blindwerte, Inhomogenitäten der Probe, Probenveränderungen, Wäge-, Mess- und Eich- bzw. Kalibrierfehler sind je nach Arbeitsschritt innerhalb eines Verbundverfahrens als die wichtigsten systematischen Fehler zu nennen. Nicht in jedem Fall ist es jedoch möglich, streng zwischen systematischen und zufälligen Fehlern zu unterscheiden (schwankende Fehler, z. B. infolge Inhomogenität einer Probe).

D. Zufallsfehler. Neben den systematischen Fehlern, deren Ursache – wenn auch oft nur unter großem Aufwand – feststellbar ist, treten bei jedem Analysenverfahren zufällige Fehler auf, deren Betrag die Genauigkeit (Reproduzierbarkeit, Präzision) bestimmt. Bei einer homogenen Analysenprobe lässt sich dieser Zufallsfehler sowohl für Trenn- als auch für Bestimmungsschritte getrennt aufgrund des abgebildeten Schemas ermitteln. Zufallsfehler lassen sich nicht vermeiden, sie bestimmen die Präzision, aber nicht die Richtigkeit eines Analysenergebnisses. Der Teilfehler eines Analysenverfahrens wird mit Hilfe der Fehlerauflösung ermittelt: Nach dem Lösen einer homogenisierten Probe werden sechs Teilproben durch Aliquotieren entnommen. Jede dieser Teilprobe wird dem ersten Verfahrensschritt (hier der Trennung) unterworfen. Danach teilt man jede der Teilproben in zwei genau gleiche Hälften und unterwirft jede dem zweiten Teilschritt (hier der Bestimmung einer Komponente). Auf statistischem Wege lassen sich aus den Ergebnissen die Teilfehler ermitteln. Treten systematische Fehler auf, so liegt der wahre Wert außerhalb des durch Zufallsfehler gegebenen Bereiches.



1.7 Statistische Auswertung von Analyseergebnissen

A. Mittelwertbildung. Eine der Aufgaben des Analytikers besteht darin, Analysenwerte bzw. Messergebnisse zu beurteilen. Aus einer begrenzten Anzahl von Messungen (z. B. $n = 20$) wird als arithmetisches Mittel $\bar{x} = (\sum x_i)/n$ gebildet (kleine Anzahl von Messungen: Stichprobe). Der Begriff Population beinhaltet eine unbegrenzt große Anzahl von Messungen an demselben Material. Das Teilmengennittel \bar{x} stellt eine Abschätzung des Mittels μ der Gesamtpopulation dar; es kommt bei Abwesenheit systematischer Fehler dem wahren Wert sehr nahe. Messwerte können sehr eng beieinander liegen und wenig um den Mittelwert streuen; sie können aber auch weit auseinander liegen und trotzdem den gleichen Mittelwert ergeben. Die beiden Messreihen unterscheiden sich lediglich in der Größe der Standardabweichung, d. h. in der Präzision.

B. Normalverteilung (Gaußkurve). Die Präzision (Reproduzierbarkeit) eines Verfahrens wird als Standardabweichung s angegeben, als Quadratwurzel aus den mittleren Fehlerquadraten:

$$s = +\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

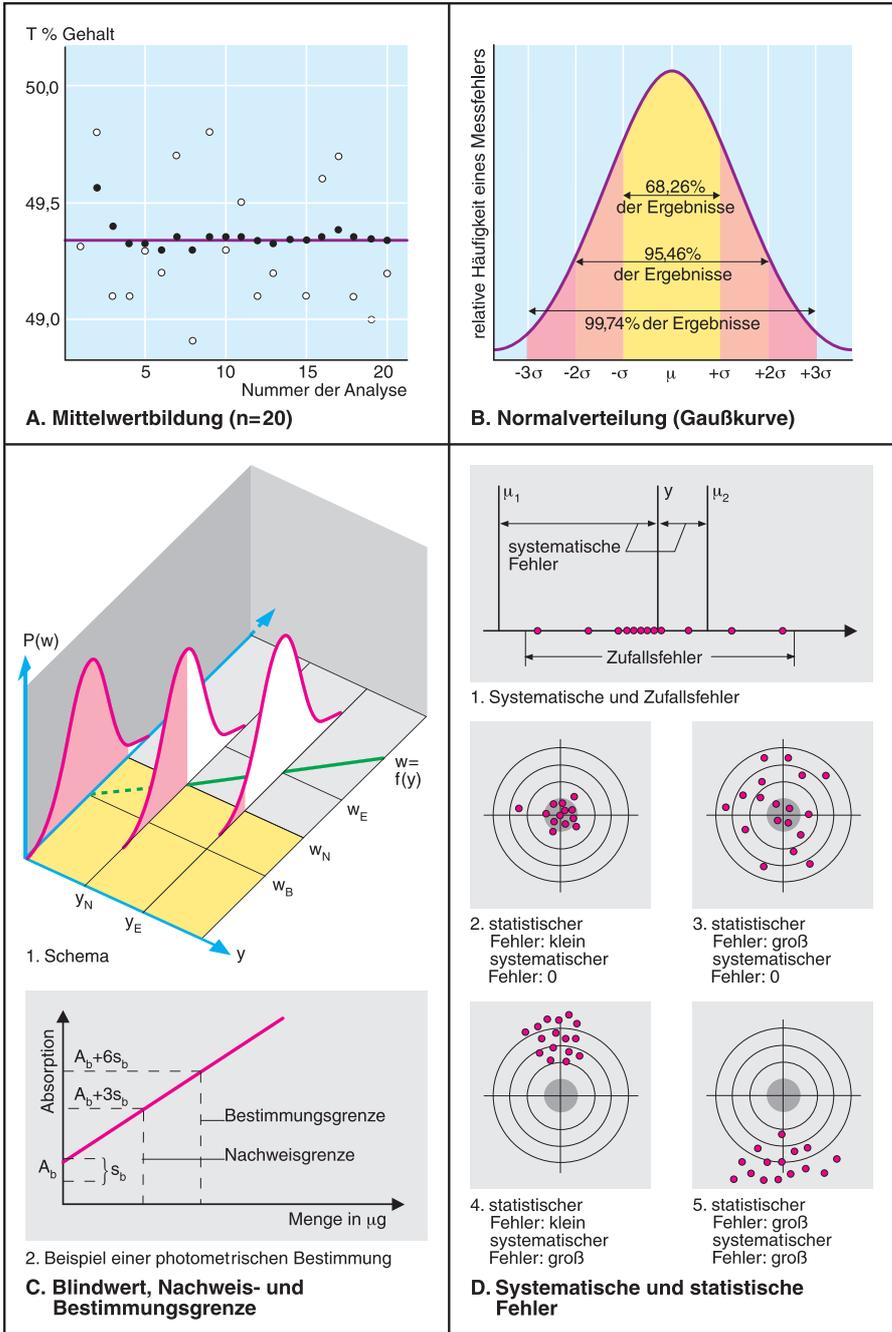
Die Standardabweichung erhält die gleiche Dimension wie der Mittelwert. Als relative Standardabweichung bezeichnet man den Quotienten aus Mittelwert und Standardabweichung (meist in Prozent). Je kleiner die Standardabweichung (ausgefüllte Punkte in A.), umso größer die Präzision. Bei einer großen Anzahl von Messungen kann die Messwertgröße x in Abhängigkeit von der Häufigkeit des Auftretens in vielen Fällen in Form der Gauß- oder Normalverteilung dargestellt werden. Das Kurvenmaximum an der Stelle $x = \mu$ ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel aller Messwerte. Die Breite der Kurve, die durch den Abstand der beiden Wendetangenten gegeben ist, stellt die Standardabweichung σ dar (Zufallsfehler). 68 % aller Messwerte liegen in dem Bereich $-x \pm \sigma$. Die Wahrscheinlichkeit (statistische Sicherheit), dass ein mit einem Zufallsfehler behafteter Messwert innerhalb des Bereiches $-x \pm 2\sigma$ liegt, beträgt

bereits über 95 %. Das jeweilige Intervall wird als Vertrauensbereich bezeichnet. Die wichtigsten Eigenschaften der Kurve bestehen in der symmetrischen (normalen) Gestalt – für jeden positiven Fehler liegt ein negativer mit gleichem Betrag vor – und der relativen Häufigkeit von Messwerten mit kleiner Abweichung von μ .

Die relative Häufigkeit von Messwerten mit großer Abweichung vom Mittelwert ist dagegen gering: Außerhalb von $-x \pm 3\sigma$ liegen nur 0,26 % der Messwerte.

C. Blindwert, Nachweis- und Bestimmungsgrenze. Der kleinste, mit ausreichender statistischer Sicherheit erfassbare Messwert hängt von der Empfindlichkeit des Verfahrens, vom Blindwert und dessen Streuung ab. Der Messwert an der Nachweisgrenze w_n (1. Schema) gibt die obere Grenze des Störpegels (des „Rauschens“ bei einem elektronischen Messgerät) an – mit mindestens drei Blindwert-Standardabweichungen s_b oberhalb des Blindwertes x_b . Aufgrund der Blind- und der Messwertstreuung werden jedoch nur in 50 % der Fälle durch Analysenwerte an der Nachweisgrenze Messsignale erhalten – die andere Hälfte sind Blindwerte: Die halbe Fläche der Gaußkurve 2 liegt innerhalb des schraffierten Störpegels (1.). Ein Messwert ist mit 99,7%iger Sicherheit (P) vom Störpegel unterschieden, wenn er mit $x_E = x_b + 6s_b$ angegeben werden kann (2.). w_E bezeichnet den Messwert, y_E den Analysenwert an der Erfassungsgrenze. Sie stellt die kleinste Stoffmenge dar, die von Null signifikant unterschieden werden kann. Die drei Kurven geben die Messwertverteilung der Blindwerte, der Messwerte an der Nachweisgrenze und an der Erfassungsgrenze wieder. In 2. wird das Beispiel einer photometrischen Analyse gezeigt.

D. Systematische und statistische Fehler. Zufallsfehler führen zu positiven und negativen Abweichungen vom wahren Wert, systematische Fehler ergeben Verschiebungen in eine Richtung. Das Bild der Schussverteilung auf einer Schießscheibe zeigt die Unterschiede zwischen statistischen (Zufalls-) und systematischen Fehlern in anschaulicher Weise.



E. Eichkurven verschiedener Steigung. Im Falle linearer Eichkurven, d. h. linearer Abhängigkeit der Messsignale vom Analysenwert stellt die Steigung der Eichgeraden die Empfindlichkeit E dar. Das Verfahren a weist somit die höchste Empfindlichkeit auf, wenn es sich bei dem dargestellten Beispiel um drei verschiedene Analysenverfahren für einen Stoff handelt (z. B. Vergleich Polarographie, Photometrie, Titrimetrie). Die Koeffizienten der einzelnen Eichfunktionen stellen die partiellen Empfindlichkeiten dar, mit denen die einzelnen (physikalischen) Messgrößen auf die Änderung der Analysengröße (Menge, Konzentration) der verschiedenen Bestandteile (a , b , c) ansprechen. Der Begriff „Eichung“ ist zwar den staatlichen Eichämtern vorbehalten, in den Lehrbüchern wird jedoch weiterhin Eichgerade, -funktion, -kurve anstelle von, richtiger, Kalibrier- ... verwendet.

F. Eichkurve für Riboflavin. Die quantitative Analyse des Vitamins Riboflavin kann z. B. in Lebensmitteln mit Hilfe der Fluorimetrie erfolgen. Auf der Abszisse wird in diesem Fall der ppm-Wert (bezogen auf die eingesetzte Probe), auf der Ordinate die gemessene relative Fluoreszenzintensität (hier in % des Messgeräteauschlages) aufgetragen. In der Regel werden Eich- bzw. Kalibrierfunktionen über mindestens eine Zehnerpotenz der Konzentration (als Arbeitsbereich) ermittelt. In der Fluorimetrie werden oft geringere lineare Bereiche festgestellt.

G. Verfälschung von Eichkurven. Wesentliche Fehlerquellen eines Analysenverfahrens sind Probenahme und die Probenvorbereitung. Systematische Fehler werden durch sogenannte Matrixeffekte hervorgerufen. Weitere Ursachen sind eine falsche Eichung (Kalibrierung) aufgrund ungeeigneter Eichproben und nicht geeigneter Methoden. Nach ihrem Einfluss auf die Messgröße W unterscheidet man additive (konstante), multiplikative (linear dem Messwert proportionale) und nichtlinear messwertabhängige Fehler. Additive Fehler (Kurve 2), z. B. aufgrund nicht erkannter Blindwerte, ergeben eine Parallelverschiebung zur wahren Eichkurve (1). Multiplikative Fehler (Matrixeffekte) verändern den Anstieg der Eichkurve – sie ergeben meist

eine niedrigere Steigung (Kurve 3). Bei nichtlinear messwertabhängigen Fehlern wird außer der räumlichen Lage auch die Form der Eichkurve (4) verändert.

H. Gravimetrie von Phosphat. Bei einer gravimetrischen Analyse des Phosphors als Phosphat bestehen verschiedene Möglichkeiten in der Fällungs- bzw. Wägeform: Phosphor kann nach chemischen Umsetzungen als Molybdatophosphat (E_1), Silber-Thallium-Phosphat (E_2) oder Magnesiumdiphosphat (E_3) ausgewogen werden. In der Gravimetrie wird die Empfindlichkeit (E) des Verfahrens durch den stöchiometrischen Faktor angegeben. Die höchste Auswaage wird somit als Molybdatophosphat erhalten.

I. Eichgerade für $A = kc + b$. Diese Eichgerade für eine photometrische Bestimmung zeigt einen linearen Verlauf, die Größe des Blindwertes b anhand des Schnittpunktes mit der Ordinate sowie die Streuung der einzelnen Eich- bzw. Messwerte. Wird der Blindwert von den Messwerten subtrahiert oder werden Messungen der Proben gegen die Blindlösung vorgenommen, so verschiebt sich die Gerade durch den Nullpunkt.

J. Eichgerade für Eisen. Sie zeigt eine Eichkurve für eine photometrische Bestimmung, wobei die Messwerte in Extinktions- bzw. Absorptionseinheiten, die Konzentration in 10^{-5} mol/L angegeben sind. Der Quotient $\Delta A/\Delta c$ beinhaltet die Empfindlichkeit E dieses Verfahrens.

K. Gekrümmte Eichkurve. Am Beispiel einer Kupfer-Bestimmung wird eine gekrümmte Eichkurve gezeigt, in der ein linearer Bereich bis etwa 5 mmol zu erkennen ist, der als Arbeitsbereich genutzt werden kann.

L. Standard-Additionsverfahren. Um Matrixeffekte erkennen zu können, wird häufig eine Eichung durch Zusatz bekannter Mengen des zu bestimmenden Stoffes durchgeführt. Auf der Abszisse wird die Konzentration nach Zusatz aufgetragen, der Nullwert entspricht dem Messwert der Probe. Der Schnittpunkt der gestrichelten Linie mit der Abszisse ergibt die Konzentration in der Probe (hier mit negativem Vorzeichen).

