

Inhaltsverzeichnis

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

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

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

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

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

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

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

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