

Analytische Chemie

np

27.03.2025

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Teilbereiche der AC	3
1.2	Ablauf des analytischen Problems	3
1.3	Systematik der analytischen Chemie	3
1.4	Arbeitsbereich der Analysemethoden	3
1.5	Bestimmungsverfahren allgemein	3
1.6	Fehlerquellen bei analytischen Verfahren	3
1.7	Probennahme	4
1.7.1	Verfahren zur Probennahme aus Gasen	4
1.7.2	Verfahren zur Probennahme aus Wasser	5
1.7.3	Probennahme aus festen Stoffen	5
1.8	Teilschritte der Probenvorbereitung	5
1.9	Analytische Kenngrößen	5
2	Titrimetrische Analysen	5
2.1	Arten Volumetrischer Analyseverfahren	5
2.1.1	Acidimetrie	6
2.1.2	Komplexometrie	6
2.1.3	Oxidimetrie	6
2.1.4	Fällungsmassanalyse	6
2.2	Gravimetrische Analysen	7
2.2.1	Fällungsanalyse	7
2.2.2	Liebigsche Elementaranalyse	7
3	Thermoanalytische Analyseverfahren	7
3.1	Thermogravimetrie	7
3.2	Differenz-Thermoanalyse (DTA)	8
3.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	8
4	Elektrochemische Analyseverfahren	8
4.1	Elektrochemische Methoden	8
4.2	Konduktrometrie	8
4.2.1	Funktionsweise	8
4.2.2	Begriffe und Formeln	9
4.2.3	Spezialfall	9
4.3	Potentiometrie	9
4.3.1	Funktionsweise	9
4.3.2	Einteilungskriterien für Elektroden	9
4.4	Elektrogravimetrie	9
4.4.1	Funktionsweise	9

4.5	Coulometrie	9
4.5.1	Funktionsweise	10
4.5.2	Einsatzformen	10
4.6	Voltammetrie	10
4.6.1	Funktionsweise	10
4.7	Amperometrie	10
4.7.1	Funktionsweise:	10
5	Trennverfahren	11
5.1	Chromatographie Grundlagen	11
5.1.1	Einfache Verteilung	11
5.1.2	Multiplikative Verteilung	11
5.1.3	Gegenstromverteilung nach Craig	11
5.1.4	Informationsgehalt der Chromatographie	12
5.1.5	Kenngrößen in der Chromatographie	12
5.1.6	Theoretische Grundlage der Chromatographie	13
5.2	Grundlagen für die Trennung über die Gasphase	13
5.2.1	Theoretische Trennstufen:	13
5.3	Gaschromatographie	13
5.4	Flüssigkeitschromatographie	13
5.5	Papier- und Dünnschichtchromatographie	13
5.6	Säulenchromatographie	13
	Anhang	14
A	Altfragen Studio	14

1 Einleitung

Analytische Chemie Wissenschaft der Gewinnung von Informationen über die Zusammensetzung, den Energiezustand, die Struktur und Anordnung stofflicher Systeme und deren Veränderung in Raum und Zeit.

1.1 Teilbereiche der AC

- Verteilungsanalyse (Bestandteile, Menge, Raumkoordinaten)
- Prozessanalyse (Bestandteile, Menge, Zeit)
- Gehaltsanalyse (Art des Stoffes, Konzentration)
- Strukturanalyse (Konstitution, Konfiguration, Konformation von Molekülen)

1.2 Ablauf des analytischen Problems

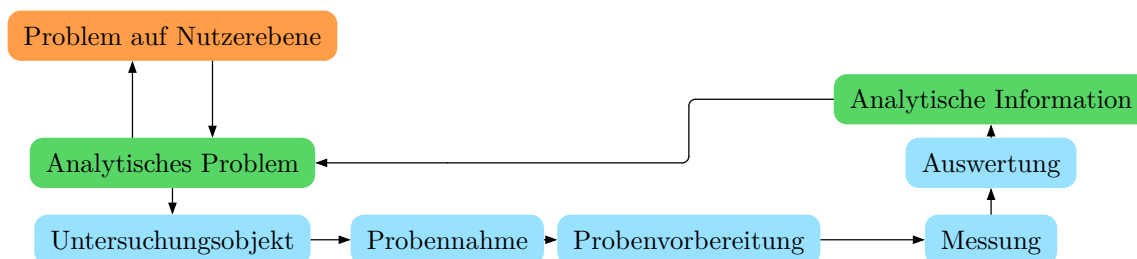
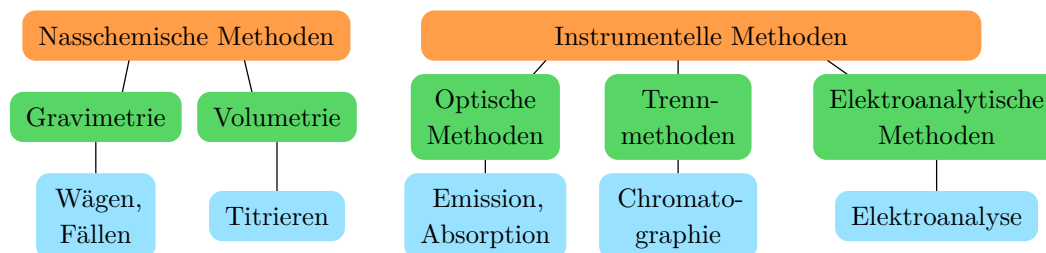


Abb. 1: Idealerweise wird ein analytisches Problem mit einer Rückkopplungsschleife gelöst.

1.3 Systematik der analytischen Chemie



1.4 Arbeitsbereich der Analysemethoden

Methode	Größenordnung	Methode	Größenordnung
Gravimetrie	$10^{-1} - 10^{-2}$ g/L	Photometrie	$10^{-3} - 10^{-6}$ g/L
Titrimetrie	$10^{-1} - 10^{-4}$ g/L	Fluorimetrie	$10^{-6} - 10^{-9}$ g/L
Potentometrie	$10^{-1} - 10^{-6}$ g/L	Atomspektrometrie	$10^{-3} - 10^{-9}$ g/L
Elektrogravimetrie	$10^{-1} - 10^{-4}$ g/L	Chromatographie	$10^{-3} - 10^{-9}$ g/L
Volumetrie	$10^{-3} - 10^{-10}$ g/L		

1.5 Bestimmungsverfahren allgemein

Verbundverfahren Kombination von Methoden und Techniken zur Probenvorbereitung, zum Lösen der Probe, zur Abtrennung störender Bestandteile für den Analysevorgang.

Direktverfahren zerstörungsfreie Methode wobei die Probe ohne Zwischenschritte analysiert werden kann.

1.6 Fehlerquellen bei analytischen Verfahren

Mit ansteigender Zahl der Teilschritte eines Analysenverfahrens steigt die Anzahl der möglichen Fehlerquellen. **Systematische Fehler** können sein:

- Probennahme (Inhomogenität, Blindwerte)
- Aufbewahrung (Probenveränderung, Blindwerte)
- Probenvorbereitung (Inhomogenität, Blindwerte, Elementverluste)
- Einwaage (Wiegfehler, Inhomogenität)
- Messung (Blindwerte von Gefäßen, Luft, Reagenzien,...)
- Bestimmungsmethode (Messfehler, Kalibrierfehler)

Der **Gesamtfehler** einer Probe ist die **Summe** von zufälliger und statistischer Abweichung. Durch Doppel- und Mehrfachbestimmung lässt sich der Fehler ermitteln.

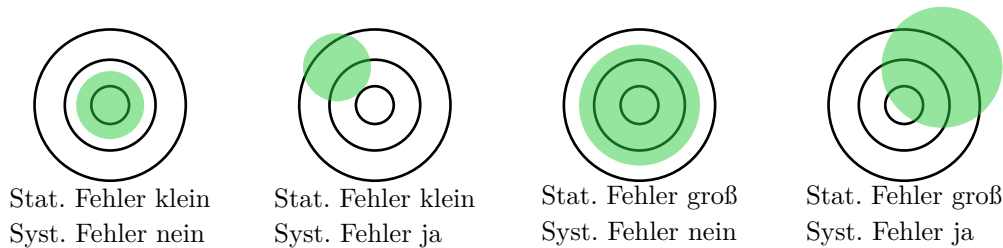


Abb. 3: Statistische Fehler und Systematische Fehler dargestellt.

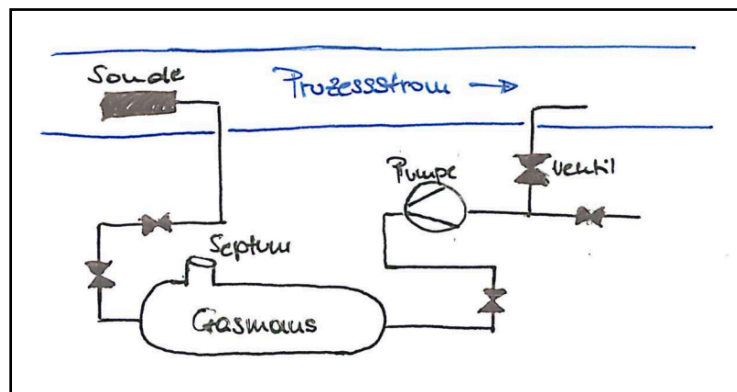
1.7 Probennahme

Das Gelingen der Analyse hängt in entscheidendem Maße von der Qualität der Probennahme ab. Zu beachten ist:

- Proben muss repräsentativ sein (homogen)
- Probennahmezeit
- Ort der Probennahme
- Keine Kontaminationen
- ausreichende Menge

1.7.1 Verfahren zur Probennahme aus Gasen

Probennahme mittels Gasmaus:



Absorption aus Gasen mittels Gaswaschflaschen:

Kleine Grafik fehlt hier noch. Aber eigentlich nur ein Rohr in einer Flasche.

MISSING

Probennahme mittels Absorptionsröhrchen und Balgpumpe:

Durch händisches Drücken der Pumpe und dem darauf folgenden Loslassen, wird die Probe in das Röhrchen gesaugt.

1.7.2 Verfahren zur Probennahme aus Wasser

- **Zeitproportionale** Probennahme: **Fixes** Probevolumen / **fixer** Zeitabstand
- **Durchflussproportionale** Probennahme: **Variables** Probevolumen / **fixer** Zeitabstand
- **Volumenproportionale** Probennahme: **Fixes** Probevolumen / **variabler** Zeitabstand

1.7.3 Probennahme aus festen Stoffen

- Probenverjüngung
- mechanischer Probenteiler

1.8 Teilschritte der Probenvorbereitung

1. Konservierung der Probe
2. Lagerung der Probe
3. Homogenisierung
4. Entnahme einer Teilprobe
5. Aufschluss
6. Anreicherung
7. Abtrennung der Matrix
8. Bestimmung des Analyten

1.9 Analytische Kenngrößen

Analyseverfahren können nach ihren analytischen Kenngrößen beurteilt werden. Zunächst ist eine Kalibration notwendig.

Kalibration Herstellen einer funktionalen Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Analyten und des gemessenen Signals.

Kenngrößen:

- Empfindlichkeit (Steigung der Kalibrationslinie)
- Präzision (Maß für zufälligen Fehler)
- Richtigkeit (Systematische Abweichung)
- Nachweisgrenze (Konzentration, ab der ein Stoff als anwesend gilt)
- Bestimmungsgrenze (Konzentration, ab der ein Stoff mit einer gegebenen Ergebnisunsicherheit bestimmt werden kann)
- Selektivität (Maß für Eignung einer Methode einen Stoff von einem anderen zu unterscheiden)
- Robustheit (Maß für Stabilität der Probennahme)

Nicht-analytische Kenngrößen:

- Zeit
- Kosten
- Aufwand

2 Titrimetrische Analysen

Titration: Methode zur quantitativen Bestimmung einer (bekannten) Substanz, bei der der Probelösung so viel Reagenzlösung mit bekanntem Gehalt (=Titer) zugesetzt wird, bis der Analyt vollständig umgesetzt ist und/oder ein erkennbarer Endpunkt erreicht wird.

2.1 Arten Volumetrischer Analyseverfahren

- Säure-Basen Reaktionen (Acidimetrie)
- Fällungstitration
- Komplextometrische Titration
- Redox Titration

2.1.1 Acidimetrie

Dabei wird eine starke Säure (z. B. Salzsäure) als Maßlösung mit bekannter Konzentration in die Probe titriert. Ein Indikator oder ein pH-Meter zeigt den Endpunkt der Reaktion an, wenn die Base vollständig neutralisiert ist.

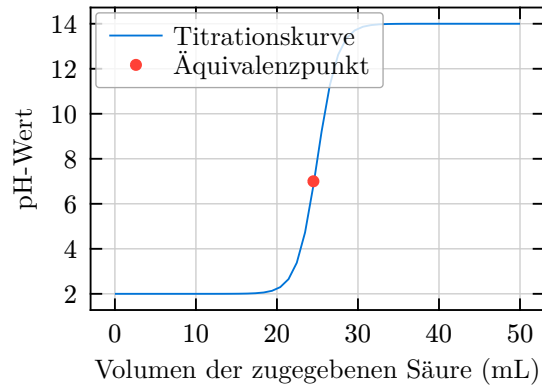


Abb. 5: Beispiel einer Titrationskurve

Wichtige Indikationsmethoden in der Titrimetrie sind:

- optische
- elektrochemische
- thermische
- und spezielle Methoden

2.1.2 Komplexometrie

Die Komplexometrie ist ein volumetrisches Analyseverfahren zur Bestimmung von Metallionen in einer Lösung. Dabei wird ein Komplexbildner (z. B. EDTA) als Maßlösung verwendet, der mit den Metallionen stabile Komplexe bildet.

Ablauf:

1. Die Probe mit den Metallionen wird mit einem Indikator versetzt, der die Farbänderung beim Reaktionsende anzeigt.
2. Die EDTA-Lösung wird langsam zugegeben und bindet die Metallionen.
3. Am Äquivalenzpunkt sind alle Metallionen komplexiert, und der Indikator wechselt die Farbe.

Dieses Verfahren wird häufig zur Wasserhärtebestimmung oder zur Analyse von Metallen wie Calcium und Magnesium verwendet.

2.1.3 Oxidimetrie

Die Oxidimetrie ist ein volumetrisches Analyseverfahren, bei dem eine Redoxreaktion zur Bestimmung eines Stoffes genutzt wird.

Ablauf:

1. Eine Lösung mit bekannter Konzentration eines Oxidations- oder Reduktionsmittels wird als Maßlösung verwendet (z. B. Kaliumpermanganat, Iod oder Cer(IV)-Lösung).
2. Die Probe reagiert mit der Maßlösung, wobei Elektronen übertragen werden.
3. Der Äquivalenzpunkt wird durch eine Farbänderung der Maßlösung oder mit einem Redox-Indikator erkannt.

Dieses Verfahren wird oft zur Analyse von Eisen, Wasserstoffperoxid oder Ascorbinsäure verwendet.

2.1.4 Fällungsmassanalyse

Die Fällungsmassanalyse ist ein volumetrisches Verfahren, bei dem eine Maßlösung zugegeben wird, bis ein schwer lösliches Niederschlagssalz vollständig ausgefällt ist.

Ablauf:

1. Die Probe enthält ein Ion, das mit der Maßlösung eine schwer lösliche Verbindung bildet.
2. Die Maßlösung wird langsam zugegeben, bis die Fällung vollständig ist.
3. Der Äquivalenzpunkt wird durch Indikatoren (Fällungsindikatoren) oder Leitfähigkeitsmessung bestimmt.

Dieses Verfahren wird häufig zur Bestimmung von Halogeniden (Cl^- , Br^- , I^-) oder Sulfationen (SO_4^{2-}) eingesetzt.

2.2 Gravimetrische Analysen

Gravimetrie Quantifizierung eines Stoffes / einer Stoffgruppe aufgrund einer Wägung.

2.2.1 Fällungsanalyse

Die Fällungsgravimetrie ist ein gravimetrisches Verfahren, bei dem ein gelöster Stoff durch eine Fällungsreaktion in eine schwer lösliche Verbindung überführt und anschließend gewogen wird.

Ablauf:

1. Eine Lösung mit dem zu bestimmenden Ion wird mit einem Fällungsreagenz versetzt.
2. Es entsteht ein schwer löslicher Niederschlag, der durch Filtration abgetrennt wird.
3. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet oder geglüht, um eine definierte Zusammensetzung zu erhalten.
4. Durch Wägung des getrockneten Niederschlags wird die ursprüngliche Stoffmenge berechnet.

Diese Methode ist sehr genau, wird aber nur für schwer lösliche Verbindungen verwendet.

2.2.2 Liebig'sche Elementaranalyse

Die Liebig'sche Elementaranalyse ist eine Methode zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts in organischen Verbindungen.

Ablauf:

1. Die organische Probe wird in Sauerstoff verbrannt, sodass Kohlenstoff zu CO_2 und Wasserstoff zu H_2O reagiert.
2. Das entstehende CO_2 wird in **Kaliwasser (KOH-Lösung)** gebunden, das Wasser in **Calciumchlorid (CaCl_2)** aufgenommen.
3. Durch Wägung der absorbierenden Substanzen vor und nach der Reaktion wird die Masse des gebildeten CO_2 und H_2O bestimmt.
4. Daraus wird der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Probe berechnet.

Diese Methode wurde von Justus von Liebig entwickelt und ist eine klassische Technik zur Elementaranalyse organischer Stoffe.

3 Thermoanalytische Analyseverfahren

Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften eines Stoffes, eines Substanzgemisches oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterzogen wird.

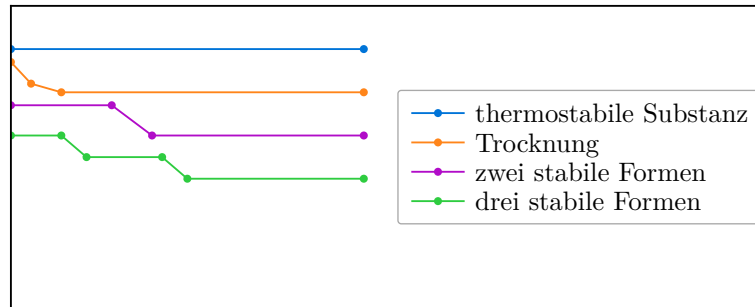
Arten der thermoanalytischen Verfahren:

- Thermogravimetrie
- Thermische Analyse
- Kalorimetrische Verfahren

3.1 Thermogravimetrie

Messprinzip beruht auf Massenänderung der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur.

Messanordnung Empfindliche Waage, Ofen für Temperaturprogramm, Vorrichtung für inerte oder reaktiven Atmosphäre.



3.2 Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Messprinzip beruht auf Messung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und einer inerten Referenzverbindung in Abhängigkeit von der Temperatur.

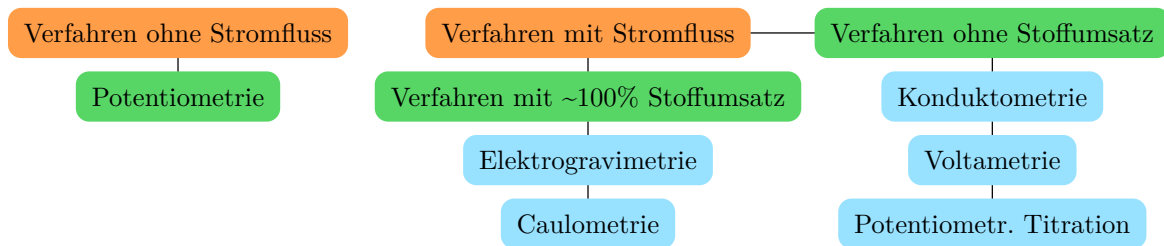
MISSING

3.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

MISSING

4 Elektrochemische Analyseverfahren

4.1 Elektrochemische Methoden



Tab. 2: Klassifizierung nach den Elektrodenreaktionen

Elektrodenreaktion	Methode	Meßgröße/Einheit
ohne Reaktion	Konduktometrie	elektr. Leitwert in Siemens
mit Reaktion	Potentiometrie	Potentialdifferenz in V
variables Potential	Voltametrie/ Polarographie	Stromstärke als Funktion der Spannung
konstantes Potential	Amperometrie Elektrogravimetrie Coulometrie	Stromstärke Masse Ladung F in C

4.2 Konduktrometrie

Analytische Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung. Misst die ionische Leitfähigkeit, geeignet für ionische Konzentrationsbestimmungen.

4.2.1 Funktionsweise

- Elektroden in Lösung → Wechselspannung angelegt → Stromfluss gemessen.
- Leitfähigkeit \propto Ionenanzahl und Mobilität.
- Abhängig von Temperatur, Ionenkonzentration/-ladung.

4.2.2 Begriffe und Formeln

- Widerstand eines Leiters $R = \rho \cdot \frac{l}{q} [\Omega]$
 - ρ ... spezif. Widerstand $[\text{cm } \Omega]$
 - l ... Länge $[\text{cm}]$
 - q ... Querschnitt $[\text{cm}^2]$
- Leitwert $G = \frac{1}{R} [S]$
- Spezifische Leitfähigkeit: $\gamma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{q} [S \cdot \text{cm}^{-1}]$
- wanderungsgeschwindigkeit der Ionen: $v = u \cdot E [\text{cm} \cdot S^{-1}]$
- E ... Feldstärke
- u ... Ionenbeweglichkeit $[\text{cm}^2 S^{-1} v^{-1}]$
- Spezif. Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung: $\gamma = F \cdot c \cdot \frac{1}{z} \cdot u [S \cdot \text{cm}^{-1}]$
- F ... Faradaykonst. = $96485 [C \text{mol}^{-1}]$

4.2.3 Spezialfall

Hochfrequenz-Konduktometrie: Ozellometrie

4.3 Potentiometrie

Elektrochemische Methode zur Messung des elektrochemischen Potentials (Spannung) einer Lösung ohne Stromfluss. Nutzt eine Referenzelektrode und eine Messelektrode (Indikatorelektrode).

4.3.1 Funktionsweise

- Messelektrode reagiert selektiv mit einer bestimmten Ionenspezies.
- Referenzelektrode liefert konstantes Potential.
- Gemessene Spannung \propto Ionenkonzentration (nach der Nernst-Gleichung).

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad (4.1)$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \log(a_{\text{ox}})$$

Die **Zellspannung** ergibt sich aus der Summe des Potential von Mess- und Bezugselektrode:

$$U_z = E_1 + E_2 \quad (4.2)$$

4.3.2 Einteilungskriterien für Elektroden

- **1. Art:** Metall in Kontakt mit einer Lösung seines Salzes
- **2. Art:** Metall in Kontakt mit seinem Salz und einer Lösung mit gemeinsamen Anion wie das schwerlösliche Salz.
- **3. Art:** Redox-Elektroden; Pt-draht oder Blech in Kontakt mit zwei Redox-spezies eines Metalls

4.4 Elektrogravimetrie

Analytische Methode zur quantitativen Bestimmung von Metallen durch elektrolytische Abscheidung und anschließendes Wiegen. Erfordert konstante Stromstärke oder Spannung.

4.4.1 Funktionsweise

1. Probelösung enthält das zu bestimmende Metall als Ion (z. B. Cu^{2+}).
2. Kathode (z. B. Pt-Elektrode) dient als Abscheidungsfläche.
3. Anode liefert Elektronen \rightarrow Reduktion der Metallionen \rightarrow Metall scheidet sich an der Kathode ab.
4. Kathode wird getrocknet & gewogen \rightarrow Massenunterschied entspricht der abgeschiedenen Metallmenge.

4.5 Coulometrie

Elektrochemische Methode zur quantitativen Analyse basierend auf der Messung der verbrauchten elektrischen Ladung (Coulomb-Gesetz). Bestimmung eines elektroaktiven Analyten durch eine definierte

Elektrodenreaktion mit 100%igem Stromumsatz. Quantitative Auswertung über exakte Registrierung des geschlossenen Stromes.

4.5.1 Funktionsweise

1. Konstante Stromstärke oder konstante Potentialsteuerung → elektrochemische Reaktion wird vollständig durchgeführt.
2. Elektronenübertragung (Oxidation/Reduktion) an der Elektrode → Umwandlung der Analyt-Ionen.
3. Messung der verbrauchten Ladung ($Q = I \times t$, mit I = Strom, t = Zeit).
4. Berechnung der Stoffmenge mit Faradayschem Gesetz

4.5.2 Einsatzformen

- **potentiostatische Coulometrie:** Spannung bleibt konstant, Strom sinkt mit der Konzentration des Analyten in Lösung
- **galvanostatische Coulometrie:** Strom bleibt konstant während Analyt umgesetzt wird und die Zeit bis zum Äquivalenzpunkt wird gemessen.

4.6 Voltammetrie

Aufzeichnung von Strom Spannungskurven von Ionen in Lösungen an Metall- oder Halbleiterelektroden.

Qualitative Info: Potential der Abscheidung/Entladung der einzelnen Stoffe.

Quantitative Info: Stromfluss proportional zur Konzentration

MISSING PLOT

Abb. 8: MISSING PLOT

Polarographie: Spezialfall der Voltammetrie...

4.6.1 Funktionsweise

1. Drei-Elektroden-System:
 - Arbeitselektrode (z. B. Tropfquecksilber- oder Kohlenstoffelektrode) → Reaktionsort.
 - Referenzelektrode (z. B. Ag/AgCl) → definiertes Potential.
 - Gegenelektrode (Platin oder Kohlenstoff) → schließt den Stromkreis.
2. Anlegen einer variablen Spannung → Reduktion oder Oxidation des Analyten.
3. Messung des resultierenden Stroms → gibt Rückschluss auf Konzentration & Identität des Analyten.

4.7 Amperometrie

Strommessung bei konstantem Potential im diffusionskontrollierten Regime.

Quantitative Info: Stromfluss proportional zur Konzentration.

4.7.1 Funktionsweise:

1. Elektrodenanordnung:
 - Arbeitselektrode (z. B. Platin, Gold, Kohlenstoff) → Reaktionsort.
 - Referenzelektrode (z. B. Ag/AgCl) → konstantes Potential.
 - Gegenelektrode → schließt den Stromkreis.
2. Anlegen einer konstanten Spannung → Redoxreaktion des Analyten an der Arbeitselektrode.
3. Messung des resultierenden Stroms → proportional zur Konzentration des elektroaktiven Stoffes.

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}(\text{Ref})}{P_{O_2}(\text{Probe})} \right) \quad (4.3)$$

5 Trennverfahren

5.1 Chromatographie Grundlagen

Die Chromatographie kommt bei der Trennung von Stoffen vor, welche in miteinander nicht mischbaren Phasen vorliegen. Als Grundlage der Stofftrennung dient die **Adsorption**.

Verteilung einer Komponente eines Gemisches zwischen zwei nicht mischbaren Phasen:

$$K = \frac{a_{\text{Analyt}}(\text{Organ})}{a_{\text{Analyt}}(H_2O)} = \frac{a_{\text{II}}}{a_{\text{I}}} \quad (5.1)$$

K Verteilungskoeffizient

$a_I(II)$ Aktivität der Substanz

Phase I Phase in der die Substanz zuerst vorliegt

Phase II Phase des Extraktionsmittels

Diese einfache Gleichung gilt nur, wenn keine Dissoziation, Assoziation, Komplexbildung oder Säure-Basen Reaktion des Analyten vorliegt.

5.1.1 Einfache Verteilung

$$K = \frac{a_{\text{II}}}{a_{\text{I}}} \approx \frac{c_{\text{II}}}{c_{\text{I}}} = \frac{m_{\text{II}}}{v_{\text{II}}} \cdot \frac{m_{\text{I}}}{v_{\text{I}}} = \frac{G}{V} \quad (5.2)$$

Diese Verteilung gilt für verdünnte Lösungen und in Abwesenheit von Nebenreaktionen.

5.1.2 Multiplikative Verteilung

Trennwirkung eines Systems in Bezug auf zwei Komponenten durch den Quotienten α (= Trennfaktor) gegeben:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} \quad (5.3)$$

für $v_{\text{II}} = v_{\text{I}} \rightarrow k_1 = \frac{m_1(\text{II})}{m_1(\text{I})}$ und $k_2 = \frac{m_2(\text{II})}{m_2(\text{I})}$

Für eine quantitative Trennung: $\frac{m_2(\text{II})}{m_1(\text{II})} \leq 0.001$

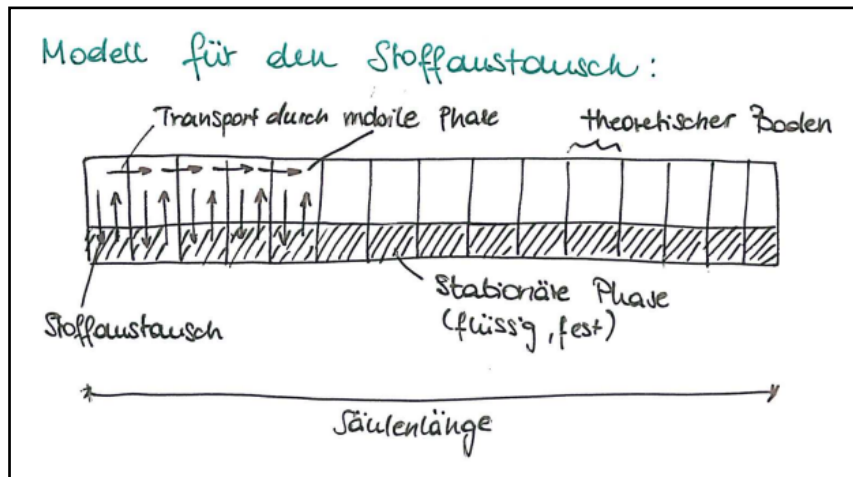
wenn $c_1(\text{I}) = c_2(\text{I})$

$\rightarrow \alpha \geq 1000$

\rightarrow in einem Trennschritt kaum zu erreichen

5.1.3 Gegenstromverteilung nach Craig

Trennung zweier Stoffe durch Verteilung zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Phasen mittels einer Anzahl von n Scheide trichtern.



Tab. 3: Einteilung der chromatographischen Verfahren nach den verwendeten Phasensystemen.

mobile Phase	stationäre Phase	Verfahren
flüssig	fest	LSC
flüssig	flüssig	LLC
gas	fest	GSC
gas	flüssig	GLC

5.1.4 Informationsgehalt der Chromatographie

qualitative Informationen diese stecken in der Zeit, zu der ein Peak mit seinem Maximum am Säulenende bzw. am Detektor ankommt.

quantitative Informationen diese stecken in der Höhe oder in der Fläche des Signals, typischerweise der Gauß-Peak im Chromatogramm.

5.1.5 Kenngrößen in der Chromatographie

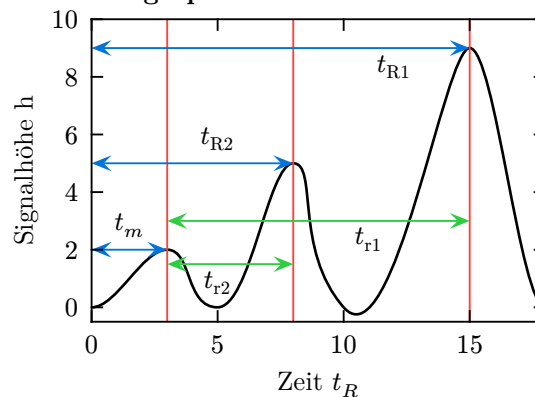


Abb. 10: Chromatographische Kenngrößen

t_R Retentionszeit

t_m Totzeit. Zeit, die eine nicht zurückgehaltene Komponente benötigt, um die Säule zu passieren.

$t_r = t_R - t_m$ korrigierte Retentionszeit

v Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase [m/min]

v_R Retentionsvolumen

v_M Totvolumen

v_r korrigiertes Retentionsvolumen

5.1.6 Theoretische Grundlage der Chromatographie

Wechselwirkung der Komponente A mit der stationären bzw. mobilen Phase.

MISSING

5.2 Grundlagen für die Trennung über die Gasphase

Als Grundlage dient das Henry'sche Gesetz

$$p_1 = p_1^* \cdot x_1 \quad (5.4)$$

bzw. das Raoult'sche Gesetz

$$p_1 = p_1^* \cdot x_1 \cdot \gamma_{1,3} \quad (5.5)$$

p_1 Dampfdruck der Komponente 1 über der Mischung

p_1^* Dampfdruck der reinen Komponente

x_1 Molenbruch der Komponente 1 in der Mischung

$\gamma_{1,3}$ Aktivitätskoeffizient

Das Raoult'sche Gesetz besagt, dass der Dampfdruck einer Lösung direkt proportional zum Molenbruch des Lösungsmittels in dieser Lösung ist. Also je mehr Lösungsmittel vorhanden ist, desto höher ist der Dampfdruck der Lösung. Für eine Trennung ist notwendig:

$$\frac{p_1/x_1}{p_2/x_2} = \frac{p_1^* \cdot \gamma_{1,3}}{p_2^* \cdot \gamma_{2,3}} \approx \frac{t_{R2}}{t_{R1}} \quad (5.6)$$

5.2.1 Theoretische Trennstufen:

Analogie zu einer diskreten Verteilungsstufe der flüssig/flüssig Extraktion nach Craig oder zu einem theoretischen Boden in der Destillation.

MISSING

5.3 Gaschromatographie

5.4 Flüssigkeitschromatographie

5.5 Papier- und Dünnschichtchromatographie

5.6 Säulenchromatographie

Anhang

A Altfragen Studio

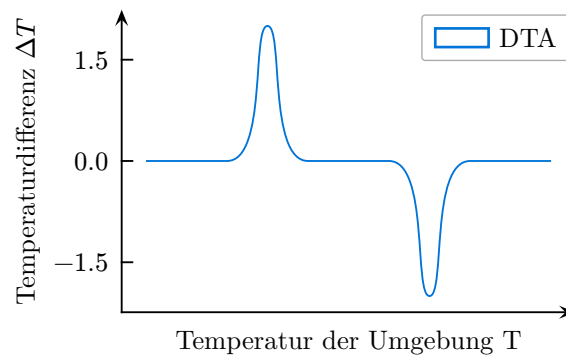
? Frage 1

DTA (Differenz-Thermoanalyse) und DSC (Differential Scanning Calorimetry) erklären, vergleichen und Skizze

DTA:

...misst die **Temperaturdifferenz** zwischen der Probe und einer inerten Referenzverbindung (zB Aluminiumoxid, Siliziumcarbid, Glaskugeln) in Abhängigkeit der Temperatur. Wird verwendet bei:

- Analyse von Polymeren, Tonmineralien, Silikaten, Katalysatoren,
- Unterscheidung von Harn- und Blasensteinen, Ermittlung von Phasendiagrammen
- Analyse von Calciumoxalat
- Unterscheidung von Mikroorganismen



DSC:

...**Wärmefluss** in einer Probe und einer Referenzsubstanz wird während eines kontrollierten Temperaturprogrammes gemessen. Energien werden direkt ausgewertet und nicht die Temperaturdifferenzen. Leistungsfähigste Methode der Thermoanalyse. Verwendung:

- wie DTA, jedoch exaktere Ergebnisse und direkte Ermittlung kalorischer Größen
- Einsatzgebiet sehr groß,
- Reinheitsprüfungen pharmazeutischer Wirkstoffe,
- Untersuchung von Kristallisationsvorgängen in Polymeren

? Frage 2

HPLC & Bezug zu Stoffen mit absteigender Polarität

MISSING

? Frage 3

Thermische Gravimetrie, DSC, Prinzip, Skizze, Charaktereigenschaften, Verwendung,...

Thermogravimetrie: beruht auf **Massenänderung** der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur; empfindliche Waage, Ofen zur Erzeugung des Temperaturprogrammes, Vorrichtung zum Erzeugen einer inerten oder reaktiven Atmosphäre. Siehe Abb. 6.

? Frage 4

UV/VIS Spektroskopie: Signalerzeugung, Skizze, Verwendung, Charaktereigenschaften, Chromophore und Auxochrome,...

MISSING

? Frage 5

AAS (Atomabsorptionsspektroskopie): Skizzen, Erklärung, ...

Probenvorbereitung: feste Proben müssen gelöst bzw. aufgeschlossen werden

Messprinzip:

- Resonanzabsorption in Gasen: polychromatischer Lichtstrahl wird durch ein Gas im atomaren Zustand geschickt
- davon wird Strahlung in ganz bestimmter Wellenlänge absorbiert
- Hohlkathodenlampe mit dem zu bestimmenden Element als Kathode erzeugt aufgrund elektrischer Glimmentladung das Emissionsspektrum des Elements
- im Strahlengang befindet sich im Atomizer die zu analysierende Probe im Gaszustand
- Atome im Bereich der Resonanzlinie werden absorbiert
- mit dem Monochromator wird nur der Bereich der Resonanzlinie betrachtet
- die Intensität der Resonanzabsorption steht in unmittelbarem Zusammenhang der absorbierten Teilchen N (Lambert Beer'sche Gleichung)

Vorteile	Nachteile
Anreicherung	Verunreinigung durch Reagenzien
Detaillierte Vorschriften	Absorptionsverluste
Standards ähnlich der Probe	Kontamination

Strahlungsquellen:

- Hohlkathodenlampe: Erzeugung von Eigenstrahlung für jedes Element wird eine spezielle Hohlkathodenlampe verwendet; besteht aus einem Edelgas (Ne, Ar) unter Druck von wenigen mbar gefüllten Glaszylinder mit eingeschmolzener Kathode und Anode
- Elektrodenlose Entladungslampe: Element liegt gasförmig vor → Mikrowellen anregung → höherer Intensität und Stabilität
- Kontinuierliche Strahlungsquellen: sehr linienreich, quasi kontinuierlich; zur Bestimmung des unspezifischen Hintergrundes

MISSING

? Frage 6

Beschreiben Sie, welche Parameter in Zuge der Methodenvalidierung untersucht werden müssen und welche (praktische) Bedeutung diese haben!

Methodenvalidierung:

...ist ein formeller und dokumentierter Nachweis, dass eine Analysemethode für ihren Einsatzzweck geeignet ist und die an sie gestellten Anforderungen erfüllt. Zunächst ist eine Kalibration notwendig.

Kalibration Herstellen eines funktionalen Zusammenhangs zwischen der Konzentration eines Analyten und des gemessenen Signals.

Folgende Kenngrößen sind entscheidend:

- Empfindlichkeit (Steigung der Kalibrationslinie)
- Präzision (Maß für zufälligen Fehler)
- Richtigkeit (Systematische Abweichung)
- Nachweisgrenze (Konzentration, ab der ein Stoff als anwesend gilt)
- Bestimmungsgrenze (Konzentration, ab der ein Stoff mit einer gegebenen Ergebnisunsicherheit bestimmt werden kann)
- Selektivität (Maß für Eignung einer Methode einen Stoff von einem anderen zu unterscheiden)
- Robustheit (Maß für Stabilität der Probennahme)

? Frage 7

Trennverfahren: Beschreiben Sie die Van Deemter-Gleichung und die darin auftretenden Terme! Erklären Sie dabei, was diese Terme darstellen, und nennen Sie zumindest eine Möglichkeit, wie diese optimiert werden können!

Die Van Deemter-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Höhe einer theoretischen Trennstufe und den dynamischen Erscheinungen. Sie beschreibt die Trennleistung in der Gas- und Flüssig-Chromatographie. H ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit u . Je kleiner H ist, desto höher ist die Trennleistung des Systems.

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (1.1)$$

H Trennstufenhöhe

u Strömungsgeschwindigkeit (der mobilen Phase)

Für gepackte Säulen gilt:

A-Term Streudiffusion (Eddy-diffusion) durch stationäre Phase

$$A = 2\lambda d_p \quad (1.2)$$

wobei λ die stat. Unregelmäßigkeiten der Packung und d_p der Korndurchmesser ist.

B-Term Diffusion der Analyten in Richtung der Längsachse der Säule

$$B = 2\gamma D_{i,m} \quad (1.3)$$

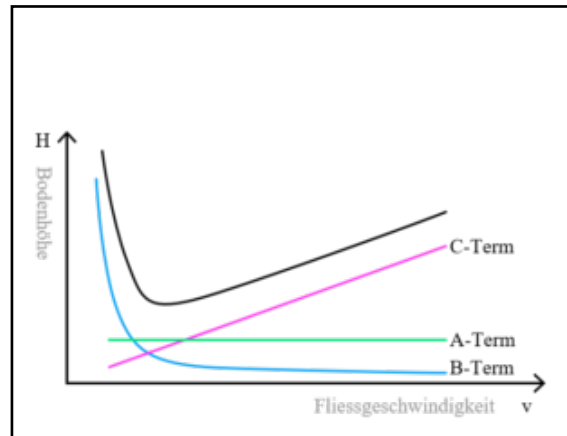
wobei γ der Labyrinthfaktor der Poren und $D_{i,m}$ der Diffusionskoeffizient der Komponente i in der mobilen Phase ist.

C-Term Einfluss der Diffusion des Analyten i in der mobilen Phase

$$C = \frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1 + k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_{i,m}} \quad (1.4)$$

D-Term Einfluss der Diffusion des Analyten i in der stationären Phase

$$D = \frac{2}{3} \cdot \frac{k}{(1 + k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_{i,s}} \quad (1.5)$$



? Frage 8

Elektroanalytik: Vergleichen Sie eine Methode zur Bestimmung von O_2 in der Gasphase mit einer Methode für die Bestimmung des O_2 -Gehaltes in der Flüssigkeit! (mit detaillierter Darstellung des Funktionsprinzips und der gerätetechnischen Realisation) (Amperometrie & Potentiometrie)

Bestimmung des Sauerstoffgehalts in der Gasphase:

mittels **Amperometrie**; basiert auf der Messung des elektrischen Stroms der durch die elektrochemische Reaktion von Sauerstoff an der Elektrode fließt; Sauerstoff wird an der Elektrode reduziert:



Der Strom, der durch die Reduktion des Sauerstoffs an der Elektrode fließt, ist proportional zur Sauerstoffkonzentration in der Gasprobe.

Lambda-Sonde, Nernst-Gleichung Voraussetzung für das Funktionieren des Sensors: O_2^{2-} -Ionen müssen mobil sein Die Nernst-Spannung wird gemessen

- Vorteil: schnelle Reaktionszeit, hohe Empfindlichkeit
- Nachteil: Störungen durch Temperatur/Feuchtigkeit können das Ergebnis beeinflussen

Bestimmung des Sauerstoffgehalts in der Flüssigkeit:

mittels **Potentiometrie**; Ermittlung von Stoffmengenkonzentrationen mittels Messung von Spannungsdifferenzen zwischen Mess-/Indikatorelektrode und Referenzelektrode, in elektrochemischer Zelle stromlos misst die Änderung des elektrischen Potentials, das durch die Anwesenheit von Sauerstoff an der Elektrode verursacht wird; dieses Potential ist in direkter Beziehung zur Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit Die gemessene Spannung zwischen der **Referenz- und der Arbeitselektrode** wird mit einer Kalibrierungslinie verglichen, um die O_2 -Konzentration zu bestimmen.

- Vorteil: kein Stromfluss -> keine Wärmeentwicklung
- Nachteil: Messung kann durch andere gelöste Gase oder Substanzen beeinflusst werden, langsam in bewegten Flüssigkeiten

? Frage 9

FTIR Spektrometrie: Beschreiben und erläutern Sie den grundlegenden Aufbau eines FTIR-Spektrometers (mit Skizze) mit allen zum Bereich wichtigen Gerätekomponenten. Erklären Sie, auf welchen physikalisch-chemischen Prinzipien die Signalerzeugung im mittleren IR-Bereich beruht. Welcher Informationsgehalt kann aus einem IR-Spektrum abgeleitet werden?

MISSING

? Frage 10

Fehlerarten in der analytischen Chemie welche tolerierbar, welche nicht, Skizze

Siehe Abb. 3.

1. gewünschtes Ergebnis, statistische und systematische Fehler sind **klein** oder nicht vorhanden
2. Statistischer Fehler **groß**, systematischer **klein**; bei vielen Messungen ist dies tolerierbar, da es ausgeglichen ist, da allerdings oft nur etwa 3 Messungen vorgenommen werden, könnte dies zu groben Ungenauigkeiten führen
3. Ist der statistische Fehler **klein** der systematische allerdings **groß**, so kann dies, wenn bekannt, ausgebessert werden. Ist etwa bekannt, dass eine Messung immer zB 30% unter dem eigentlichen Wert liegt, so kann das ausgebessert werden.
4. Die Fehler sind **groß** → **schlecht**

? Frage 11

Verbundverfahren vs. Direktverfahren

Verbundverfahren: Kombination von Methoden und Techniken zur Probenvorbereitung, zum Lösen der Probe, zur Abtrennung störender Bestandteile für den Analysevorgang

Direktverfahren: zerstörungsfreie Methode wobei die Probe ohne Zwischenschritte analysiert werden kann

? Frage 12

Trennverfahren: Auflösung und Trennstufenzahl Definition, Skizze, Gleichung (2 für Auflösung, 1 für TSZ), Optimierung

MISSING

? Frage 13

Analytische und nicht analytische Kriterien nennen und erklären.

Analytische Kenngrößen:

- Robustheit
- Präzision
- ...

Nicht-Analytische Kenngrößen:

- Kosten
- Aufwand
- Zeit

? Frage 14

Lambert Beer'sches Gesetz

$$E_{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \varepsilon_{\lambda} c d \quad (1.7)$$

Das Lambert-Beer'sches Gesetz beschreibt die **Abschwächung der Intensität einer Strahlung** in Bezug zu deren Anfangsintensität bei dem Durchgang durch ein Medium mit einer absorbierenden Substanz in Abhängigkeit von der Konzentration der absorbierenden Substanz und der Schichtdicke. Es ist demnach gültig bei allen Prozessen, wo Strahlung absorbiert wird. Um eine quantitative Bestimmung nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz durchzuführen, muss man wissen mit welcher Intensität die Strahlung eintrifft und mit welcher Intensität sie austritt. Detektoren (CCD-Sensoren, CMOS)

? Frage 15

Röntgenfluoreszenzanalyse inkl. Gerätetechnik und Detektoren erklären und skizzieren

Anregung von Atomen in der Probe; primärer Röntgenstrahl der idR in einer Röntgenröhre erzeugt wird; trifft auf kernnahes Elektron des Atoms und entfernt es; offene Position wird von Elektron aus weiter entfernter Außenhülle gefüllt; dabei wird Fluoreszenzstrahlung abgegeben; die Energie dieser Strahlung ist charakteristisch für das spezielle Atom

Prinzip der Röntgenröhre: mittels Hochspannung werden freigesetzten Elektronen beschleunigt; fallen auf Anode oder Antikathode und werden abgebremst; es entsteht Wärme und Röntgenstrahlung mit Wellenlänge 10^{-8} bis 10^{-11} m

Aufbau von Röntgenspektrometern:

- **energiedispersive RFA** Detektorspektrum besteht aus fest montiertem Halbleiterdetektor, in dem die Röntgenfluoreszenzstrahlen durch Energieverlust nachgewiesen und nach Verstärkung der Signale nach ihrer Energie geordnet als Spektrum dargestellt werden
- **wellenlängendispersive RFA** apparativ aufwendiger; durch Kollimator trifft emittierte Röntgenstrahlung auf Analysatorkristall durch welchen nur Strahlung bestimmter Wellenlänge erfasst wird, durch Verstellen des Winkels werden verschiedene Wellenlängen emittiert
- **energiedispersive Detektoren:**
 - Vorteil: simultane Aufnahme (schnell)
 - Nachteil: geringe Energieauflösung, geringe Nachweisstärke, schlechtes Signal/Untergrund-Verhältnis

? Frage 16

Elektronenstrahl-Mikroanalytik (ESMA): Beschreiben und erklären Sie, welche Signale Sie in der ESMA erhalten können, aus welcher räumlichen Tiefe diese Signale stammen und welchen Informationsgehalt sie tragen (mit Skizze). ESMA welche Strahlen entstehen und welche Informationen liefern diese UV/VIS Spektroskopie beide Arten inkl. Unterarten, Vorteile, Nachteile, Anwendungen, Charakteristika, Aufbau, Funktion, Skizze, ...)

? Frage 17

Abbildende (Mikro-) Analytik: Erläutern Sie den Aufbau und die Funktion eines Rasterelektronenmikroskops. Gehen Sie dabei auch besonders auf die verschiedenen Prozesse der Signalerzeugung ein und erläutern Sie, welche Signale generiert werden und welche Information sie bieten. Diskutieren Sie dabei auch die laterale Auflösung und die Informationstiefe, die das Signal aufweist.

? Frage 18

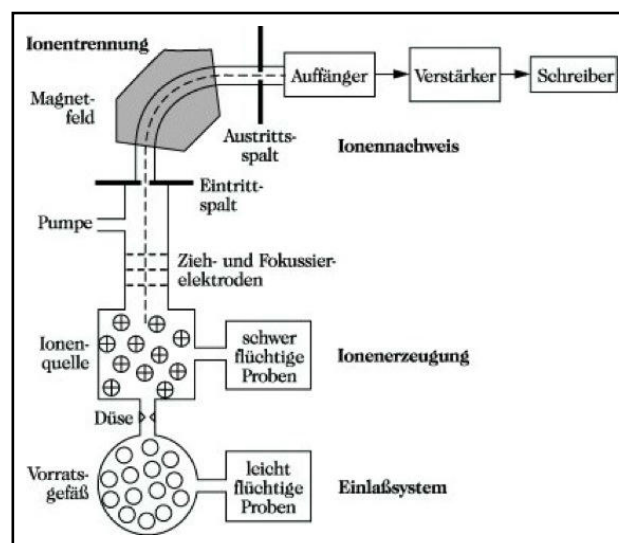
Massenspektrometrie: Erläutern Sie Prinzip, gerätetechnische Realisierung (detailliert, greifen Sie dabei zumindest eine Bauform heraus, die Sie genauer – mit Skizzebeschreiben) und Informationsgehalt der Massenspektrometrie!

- Ionisierung der Probe
- Auftrennung der Ionen in der Gasphase nach ihren Masse-/Ladungsverhältnis und quantitative Bestimmung

Information: Masse-/Ladungsverhältnis der Ionen (erlaubt idR Rückschluss auf Molekülmasse)

Anwendung: Strukturaufklärung, optische Spurenanalytik

Gerätetechnik:



? Frage 19

Geben Sie eine systematische Gliederung der Ihnen bekannten **elektroanalytischen Verfahren** (Unterteilung mit/ohne Stromfluss). Beschreiben Sie bei jeder Technik, welches Signal gemessen wird, welches Messprinzip (oft physikalisch-chemisches) zugrunde liegt und welche Information man aus der jeweiligen elektroanalytischen Technik ziehen kann.

Siehe Abb. 7

? Frage 20

Verfahren zur Probennahme → Siehe Abschnitt 1.7.2

If you want to see the source code of this document or want to contribute or raise an issue, you can find it on GitHub:



<https://github.com/npikall/tuw-spranzen>