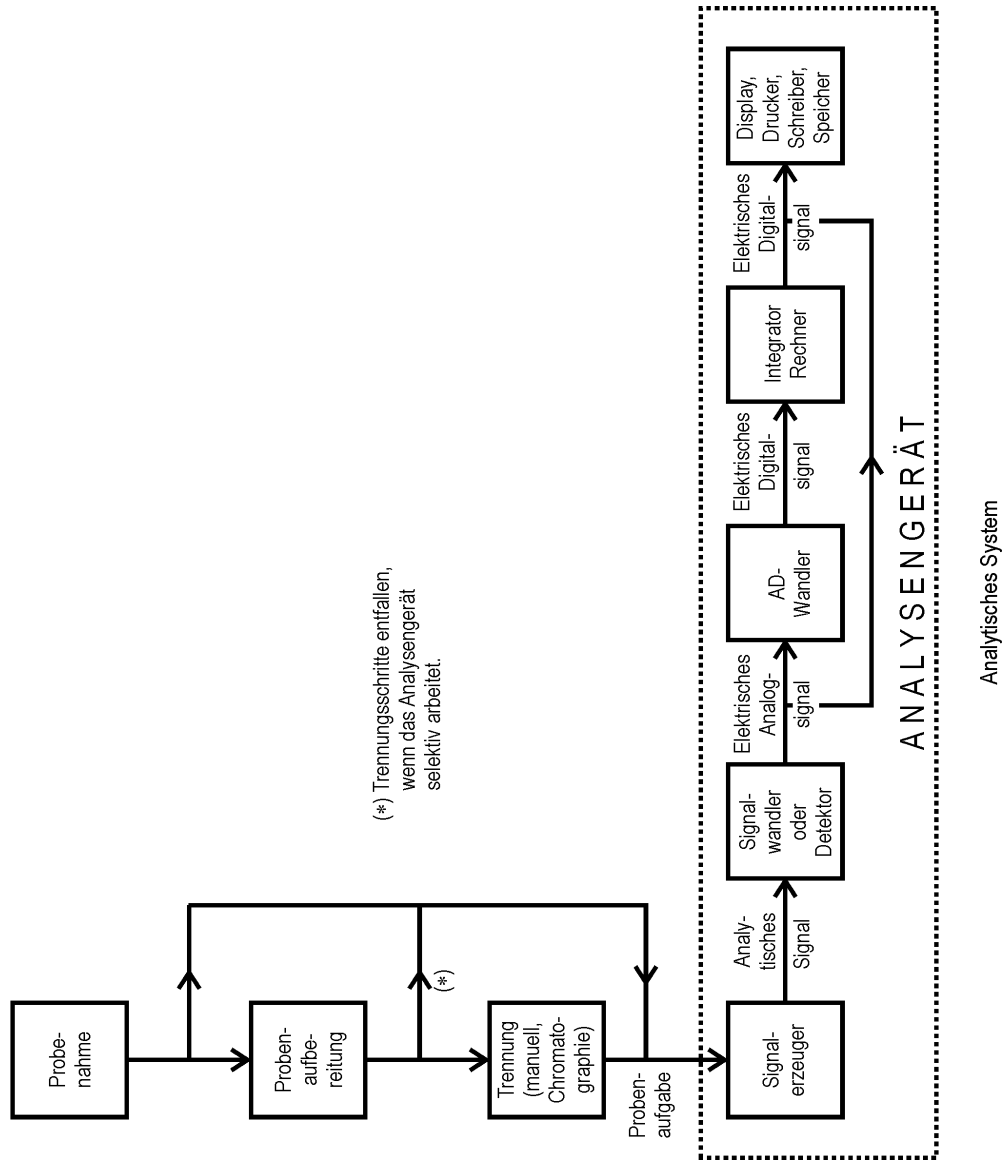


Allgemeine Literatur über Instrumentelle Analytik

- H.H. Willard, L.L. Merritt, J.A. Dean, F.A. Settle,
Instrumental Methods of Analysis,
Wadsworth Pub. Co.
- D.A. Skoog, J.J. Leary,
Instrumentelle Analytik,
Springer-Verlag, Berlin
- H.A. Strobel,
Chemical Instrumentation,
Addison-Wesley, Reading
- K. Doerffel, R. Geyer, H. Müller (Hrsg.),
Analytikum,
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- H. Naumer, W. Heller (Hrsg.),
Untersuchungsmethoden in der Chemie,
Einführung in die moderne Analytik,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- D.L. Andrews (Ed.),
Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy,
Springer-Verlag, Berlin
- D. Betteridge, H.E. Hallam,
Modern Analytical Methods,
The Chemical Society, London
- H. Günzler et al. (Hrsg.),
Analytiker-Taschenbuch, Band 1 bis 20
Springer-Verlag Berlin



Glossary of Acronyms and Abbreviations

AA	atomic absorption	ETV	electrothermal vaporization
AAS	atomic absorption spectroscopy/metry	EXAFS	extended x-ray absorption, fine structure
A/D	analog-to-digital	FAAS	flame atomic absorption spectroscopy
ADC	A/D converter	FAB-MS	fast atom bombardment mass spectrometry
AES	atomic emission spectroscopy/metry	FAES	flame atomic emission spectroscopy
AES	Auger electron spectroscopy	FAFS	flame atomic fluorescence spectroscopy
AFS	atomic fluorescence spectroscopy	FAS	flame absorption spectroscopy
APS	appearance potential spectroscopy	FDMS	fluorescence detected circular dichroism
ARIES	angular resolved ion and electron spectroscopy	FDMS	field desorption mass spectrometry
ASIA	atomizer, source, ICPs in AFS	FFS	flame fluorescence spectroscopy
ATRS	attenuated total reflection spectroscopy (also known as IRS)	FFT	fast Fourier transform
CADI	computer assisted dispersive infrared	FIA	flow injection analysis
CARS	coherent anti-Stokes Raman spectroscopy	FID	free-induction decay
CD	circular dichroism	FIMS	field ionization mass spectrometry
CEIR	cryogenically enhanced infrared	FIRE	flame infrared emission spectroscopy
CFA	continuous flow analysis	FPT	fundamental parameters technique
CID	collision-induced dissociation	FREDOF	frequency-domain fluorometry
CI-MS	chemical ionization mass spectrometry	FT	Fourier transform
CIR	cylindrical internal reflectance (an FT-IR sampling technique)	FT-IR	Fourier transform-infrared spectroscopy
COMAS	concentration-modulated absorption spectroscopy	FWHH	full peak width at half height
COSY	homonuclear correlation spectroscopy	FWHM	full width at half maximum
CP-MAS	cross-polarization magic angle sample spinning (numerous variations)	GC	gas chromatography
CRAMPS	combined rotation and multiple pulse spectroscopy	GDMS	glow discharge mass spectrometer(ry)
CSAA	continuum-source atomic absorption (spectroscopy)	GFAAS	graphite furnace atomic absorption spectroscopy
CSN	conductive solids nebulizer	GPMAS	gas phase molecular absorption spectroscopy
CSRS	coherent Stokes Raman spectroscopy	HETEROCOR	two-dimensional heteronuclear correlation spectroscopy
CW	continuous wave (opposite of pulsed in laser terminology)	HG	hydride generation
D/A	digital-to-analog	HGA	heated graphite atomization
DAC	diamond anvil cell	HPLC	high performance liquid chromatography
DCP	direct current plasma	HQI	hit quality index
DIN	direct injection nebulization	HREELS	high resolution electron energy loss spectrometers
DL	detection limit	HTS	Hadamard transform spectroscopy
DLTS	deep-level transient spectroscopy	IC	ion chromatography
DMS	dynamic mass spectrometer	ICAP	inductively coupled argon plasma
DR	diffuse reflectance	ICP	inductively coupled plasma spectrometry
DRS	depolarized Rayleigh spectrum	ICR	ion cyclotron resonance (also FT-MS)
DRIFTS	diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy	IDL	instrument detection limit
DSC	differential scanning calorimetry	IDMS	isotope dilution mass spectrometry
DTA	differential thermal analysis	IETS	inelastic electron tunneling spectroscopy
DTGS	deuterated triglycine sulfate (detector)	INADEQUATE	incredible natural abundance double quantum transfer experiment
ECD	electron capture detection	INEPT	insensitive nuclei enhanced by polarization transfer
EDS	energy dispersive spectroscopy	I/O	input-output
EDXRF	energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry	IR	infrared
EELS	electron energy-loss spectroscopy	IRS	internal reflection spectroscopy
EGP	evolved gas profile	ISCA	ionisation spectroscopy for chemical analysis
EI-MS	electron impact/ionisation mass spectrometry	ISS	ion scattering spectroscopy
EMPA	electron microprobe analysis (see EPMA)	ITD	ion trap detector
ENDOR	electron nuclear double beam resonance	ITMS	ion trap mass spectrometry
EPMA	electron probe microanalysis (see EMPA)	IVR	intramolecular vibrational-energy redistribution
EPR	electron paramagnetic resonance spectroscopy	JCAMP.DX	Joint Committee on Atomic and Molecular Physical Data (file structure)
ESCA	electron spectroscopy for chemical analysis (see also XPS)	LALS	low-angle laser light scattering
ESR	electron spin resonance spectroscopy	LAN	local area network
ETA	electrothermal atomization	LAMMA	laser-microprobe mass analysis
ETAAS	electrothermal atomic absorption spectroscopy	LC	liquid chromatography
		LD	laser desorption
		LEAFS	laser-excited atomic fluorescence spectrometry
		LEI	laser-enhanced ionisation

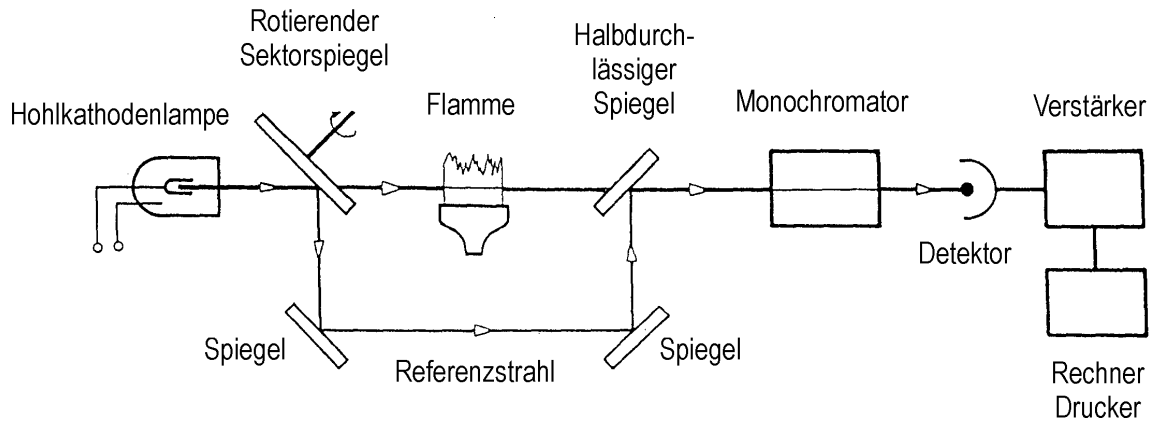
Glossary of Acronyms and Abbreviations

LIF	laser-induced fluorescence	PLS	partial least squares
LIMA	laser ionisation mass analysis	PMA	photonic multichannel analyser
LIMS	laboratory information management system	PMT	photomultiplier tube
LIMS	laser ionisation mass spectrometry	PPS	photophoretic spectroscopy
LOD	limit of detection	RBS	Rutherford backscattering spectrometry
LP-CI	low pressure chemical ionisation	REMPI	resonance enhanced multiphoton ionization
LSAAS	line-source atomic absorption spectroscopy	rf	radio frequency
LSIMS	liquid secondary ion mass spectrometry	RFS	remote fiber spectroscopy
MAGIC	monodisperse aerosol generation interface combining LC and MS	RGA	residual gas analyzer(sis)
MAS	magic angle spinning	RI	refractive index
MASS	magic angle spinning sample	RIA	radioimmunoassay
MCA	multichannel analyser	RIMS	resonance ionisation mass spectrometry
MCD	magnetic circular dichroism	rms	root mean square
MCP	microchannel plate	ROA	Raman optical activity
MCT	mercury cadmium telluride (detector)	RR	resonance Raman (effect)
MEFSD	maximum entropy Fourier spectral deconvolution	SAM	scanning Auger microprobe(scope)
MEM	maximum entropy method	SBD	Schottky barrier diode
MI	matrix isolation	SBR	signal-to-background ratio
MIKE	mass selection followed by ion kinetic energy analysis	SD	standard deviation
MIP	microwave-induced plasma	SECSY	spin-echo correlated spectroscopy
MIRS	multiple internal reflection spectroscopy	SEM	scanning electron microscope/microscopy
MLR	multiple linear regression	SERS	surface-enhanced Raman spectroscopy
MPI	multiphoton ionisation	SFC	supercritical fluid chromatography
MRI	magnetic resonance imaging	S-H	Smith-Hieftje (background correction)
MS	mass spectrometry	SHG	second harmonic generation
MTES	metastable transfer emission spectroscopy	SIM	scanning ion microscopy
NAA	neutron activation analysis	SIM	selective ion monitoring
NBS	see NIST	SIMS	secondary ion mass spectrometry
near-IR	near-infrared spectroscopy (NIR)	SMEAR	Sunbury multielement analytical routine
NDIR	nondispersive infrared analysis	SMR	sectional magnetic resonance
NIRS	near-infrared (reflectance) spectroscopy	S/N	signal-to-noise ratio
NIST	National Institute of Standards and Technology, formerly National Bureau of Standards	SPC	statistical process control
NOESY	(two-dimensional) nuclear Overhauser effect spectroscopy	SRM	standard reference material
NQR	nuclear quadrupole resonance	SSMS	spark-source mass spectrography
NMR	nuclear magnetic resonance	STEM	scanning transmission electron microscope/microscopy
OAS	opto-acoustic spectroscopy	STM	scanning tunneling microscope
OES	optical emission spectroscopy	SWIFT	stored waveform inverse Fourier transform (excitation)
OMA	optical multichannel analysers	TDMS	tandem quadrupole mass spectrometry
ORD	optical rotatory dispersion	TGA	thermogravimetric analysis
OSMA	optical spectrometric multichannel analyser	TGS	triglycine sulfate (detector)
PAA	proton activation analysis	TIMS	thermal ionization mass spectrometry
PAS	photo-acoustic spectroscopy	TLC	thin-layer chromatography
PASCA	positron annihilation spectroscopy for chemical analysis	TOF SIMS	time-of-flight secondary ion mass spectrometry
PCR	principal component(s) regression	UHV	ultrahigh vacuum
PDA	photodiode array	UPS	ultraviolet photoelectron spectroscopy
PDMS	plasma desorption mass spectrometry	UV	ultraviolet
PDS	pulse-height distribution analysis	UV/Vis	ultraviolet-visible spectroscopy
PES	photoelectron spectroscopy	VASS	variable angle sample spinning
PGSE	pulsed-gradient spin-echo (NMR technique)	VCD	vibrational circular dichroism
PIGE	particle (proton) induced gamma-ray emission spectroscopy	VT-CPMAS	variable temperature-cross polarization magic angle spinning
PIXE	particle (proton) induced x-ray emission spectroscopy	VUV	vacuum ultraviolet
PL	photoluminescence	WDS	wavelength dispersive spectroscopy
		WDXRF	wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometry
		XPS	x-ray photoelectron spectroscopy (also ESCA)
		XRD	x-ray diffraction
		XRF	x-ray fluorescence spectrometry
		XRMF	x-ray microfluorescence spectroscopy
		ZAA	Zeeman atomic absorption

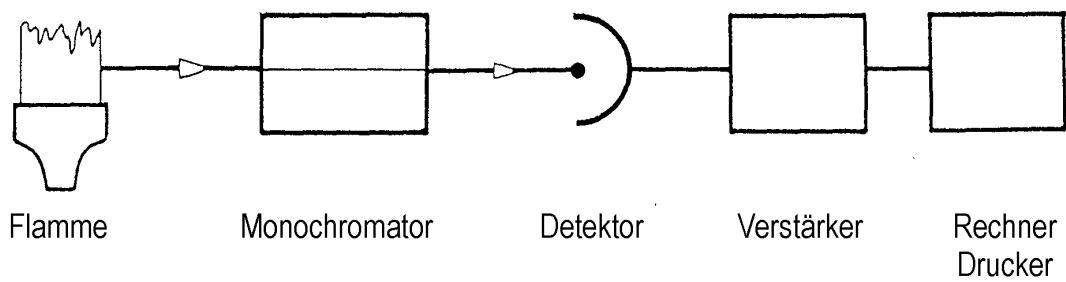
Überblick über die Grundverfahren der Instrumentellen Analytik

Methode	Physikalisches Prinzip	Art der Probe	Anwendung
Atomabsorptionsspektrometrie	Elektronenübergänge in äußeren Schalen	Atome im Grundzustand	Elementanalyse bis in den Spurenbereich
Atomemissionsspektrometrie	Elektronenübergänge in äußeren Schalen	Atome im angeregten Zustand	Elementanalyse bis in den Spurenbereich
UV/VIS-Absorptionsspektrometrie	Elektronenübergänge in äußeren Schalen	Molekülgase, Moleküle und Ionen in Lösungen, Festkörper	Qualitative und quantitative Analyse von Molekülen und Ionen
IR-Spektrometrie	Anregung von Schwingungen und Rotationen	Molekülgase, organische Moleküle	Qualitative Analyse und Strukturbestimmung von organischen Stoffen, Quantitative Analyse von Molekülgasen
Fluorimetrie	Elektronenübergänge in äußeren Schalen	Moleküle und Ionen in Lösungen, Festkörper	Qualitative und quantitative Analyse von Molekülen bis in den Spurenbereich
Röntgenfluoreszenzanalyse	Elektronenübergänge in inneren Schalen	Atome und Ionen in Flüssigkeiten und Festkörpern	Elementanalyse von Haupt- und Nebenkomponten
Massenspektrometrie	Massenbestimmung aus Ladung/Masse von Ionen	Atom- und Molekülionen im Gaszustand	Qualitative und quantitative Analyse von Elementen und Molekülen
Kernresonanzspektrometrie	Richtungsübergänge von Atomkernen mit permanentem magnetischen Dipolmoment in äußeren Magnetfeldern	Moleküle in Lösungen und Festkörper	Identifizierung und Strukturbestimmung von organischen Molekülen

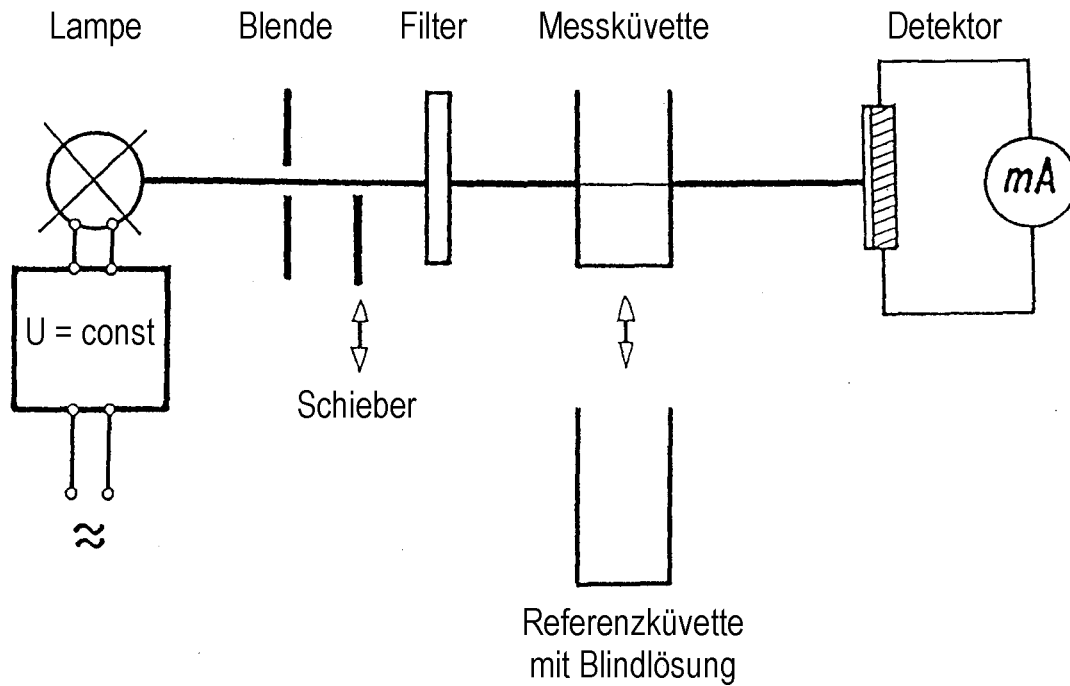
Wellenlängenbereiche: Röntgen: 0,0005 ... 0,005 μm
 UV: 0,01 ... 0,4 μm
 VIS: 0,4 ... 0,8 μm
 IR: 0,8 ... 100 μm



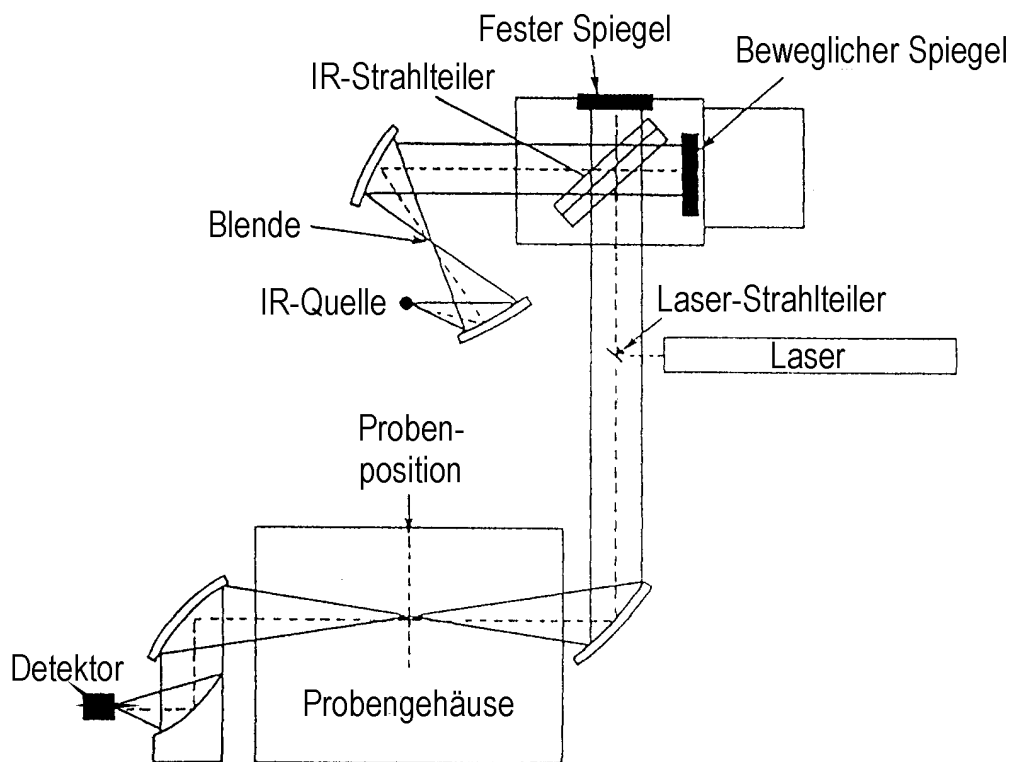
Schema eines Atomabsorptionsspektrometers



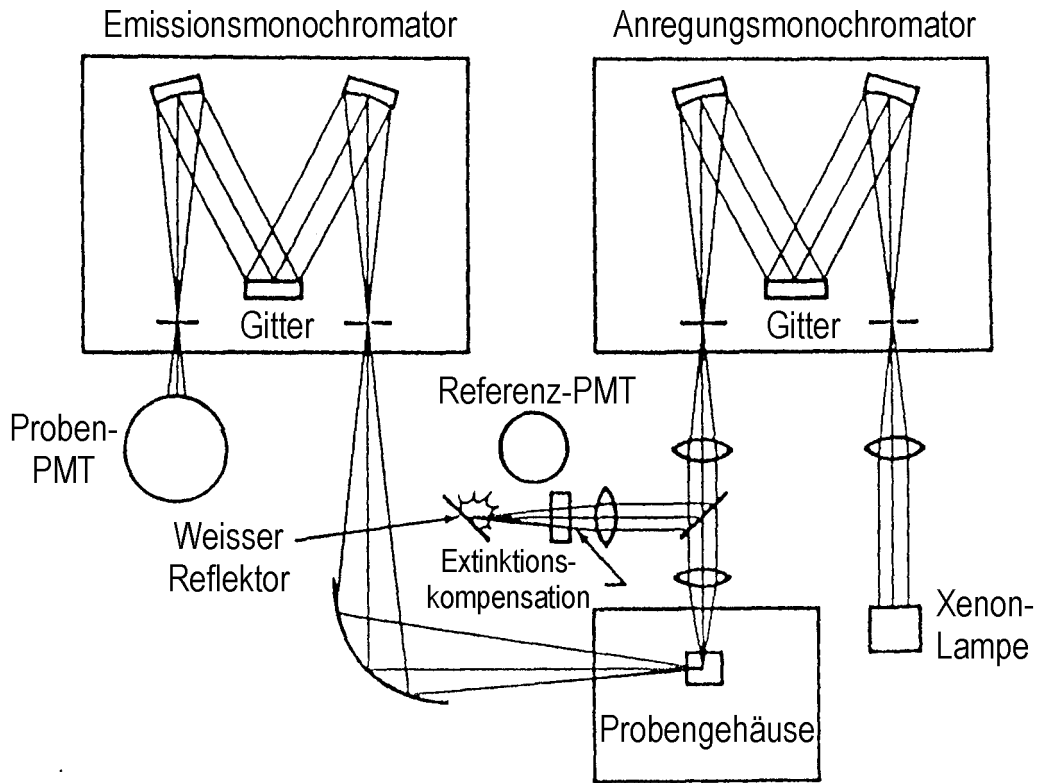
Schema eines Flammenemissionsspektrometers



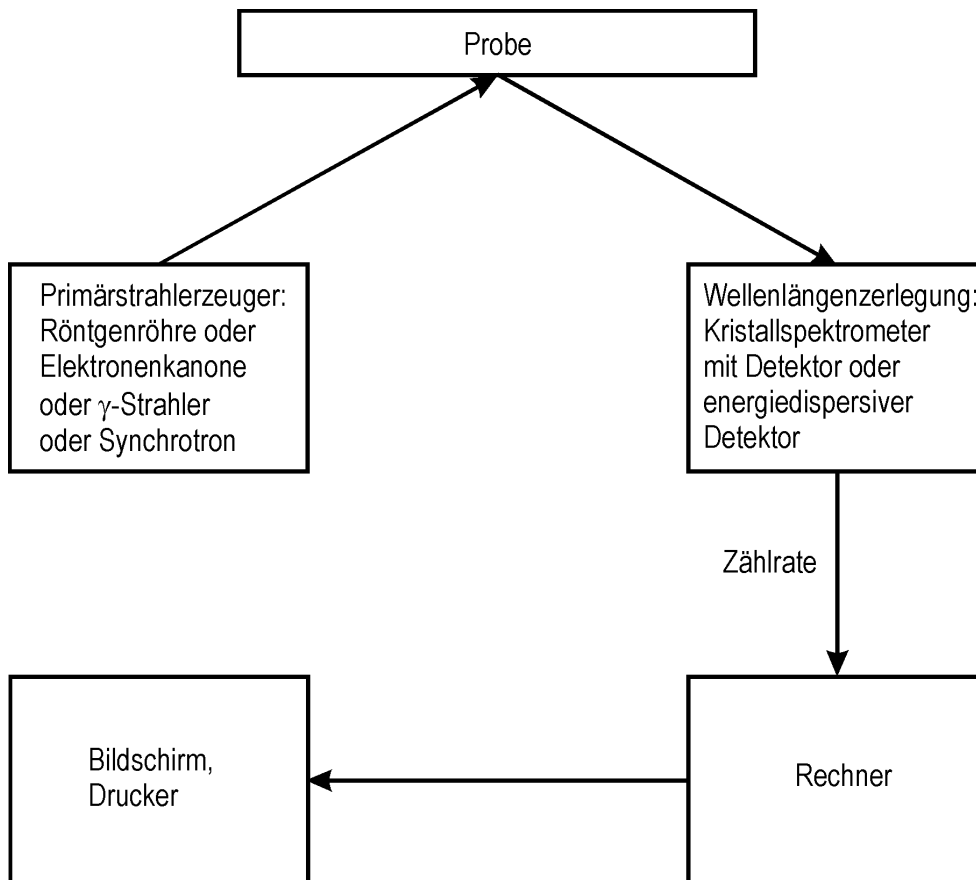
Schema eines Gleichlicht-Einstrahl-Filterphotometers



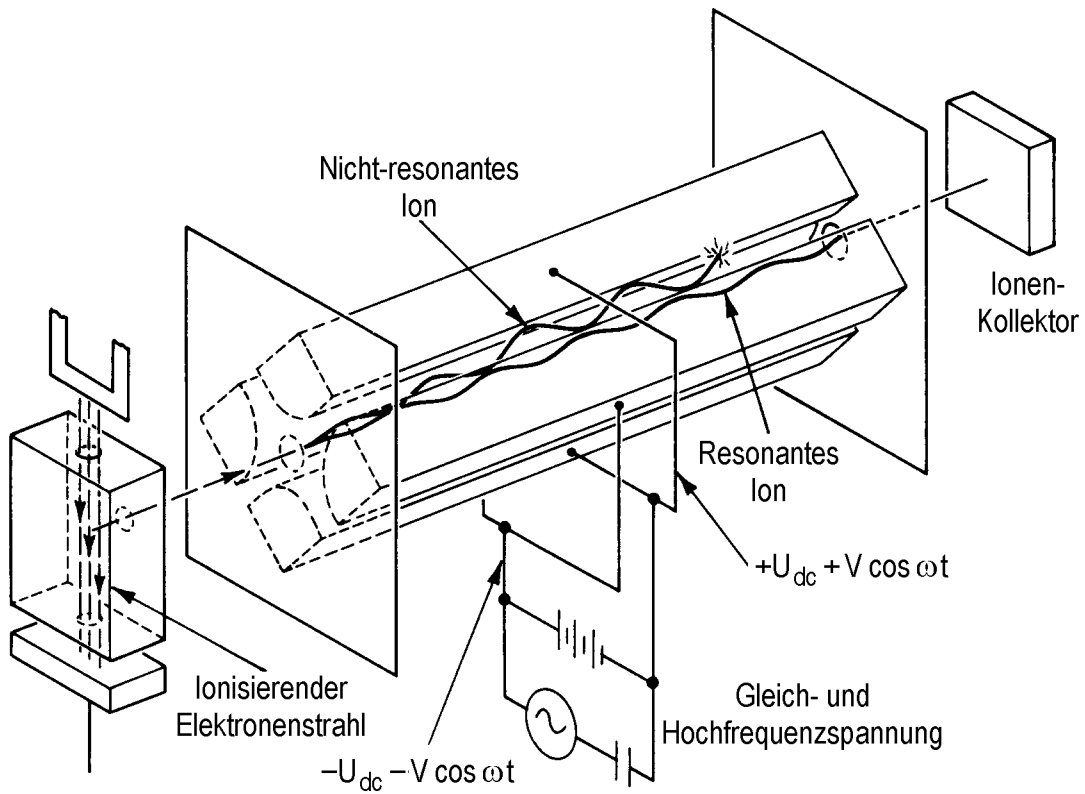
Schema eines Fourier-Transform-IR-Spektrometers



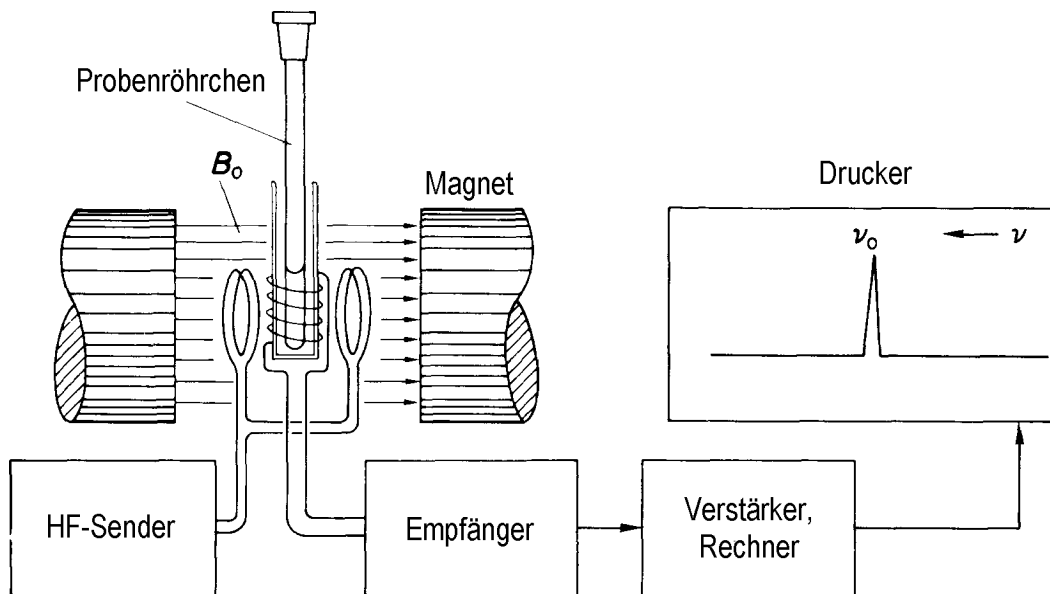
Schema eines Spektralfluorimeters



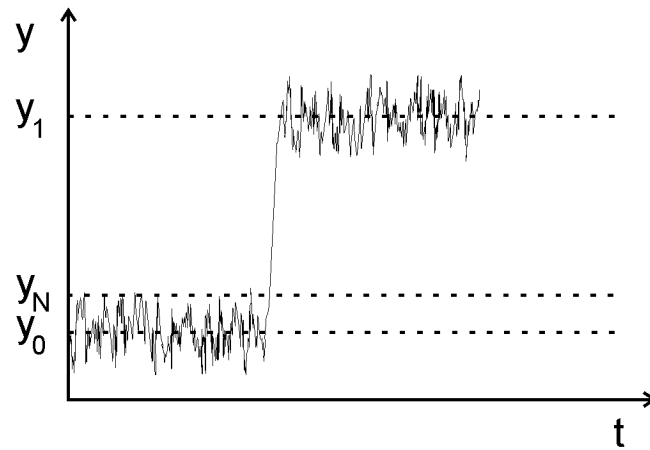
Schema eines Röntgenspektrometers



Schema eines Quadrupol-Massenspektrometers



Schema eines Kernresonanzspektrometers

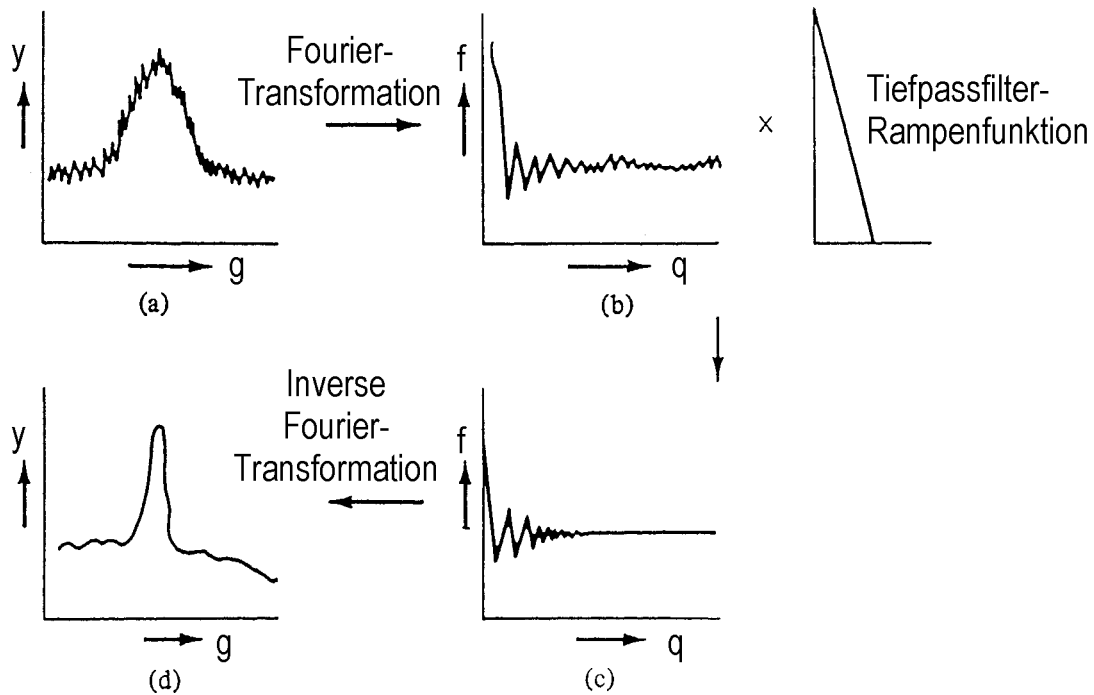


$y(t)$ ist das Meßsignal als Funktion der Zeit

Definition des Signal-Rausch-Verhältnisses:

$$R_{\text{SN}} = \frac{y_1 - y_0}{y_N - y_0}$$

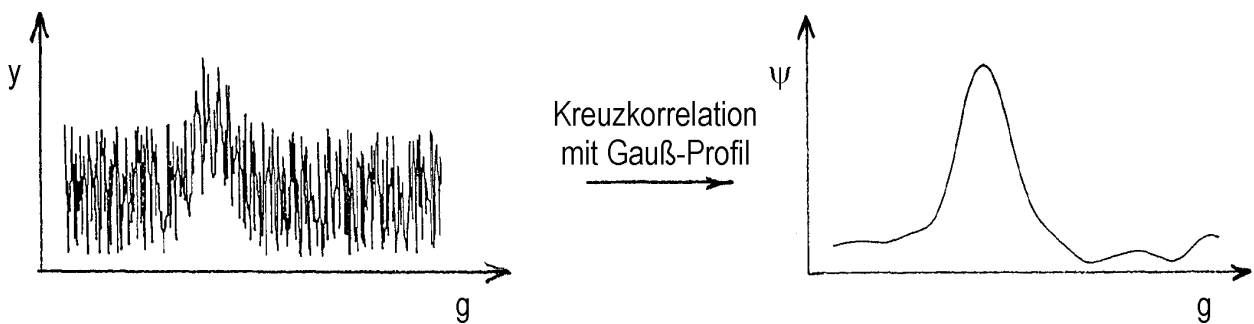
Fourier-Transformation:



$$y(g_j) = \sum_{k=0}^m f(q_0 + k \cdot \Delta q) e^{-i2\pi g_j (q_0 + k \cdot \Delta q)} \cdot \Delta q; \quad f(q_k) = 2\pi \sum_{j=1}^n y(g_j) e^{i2\pi g_j q_k} \cdot \Delta g_j$$

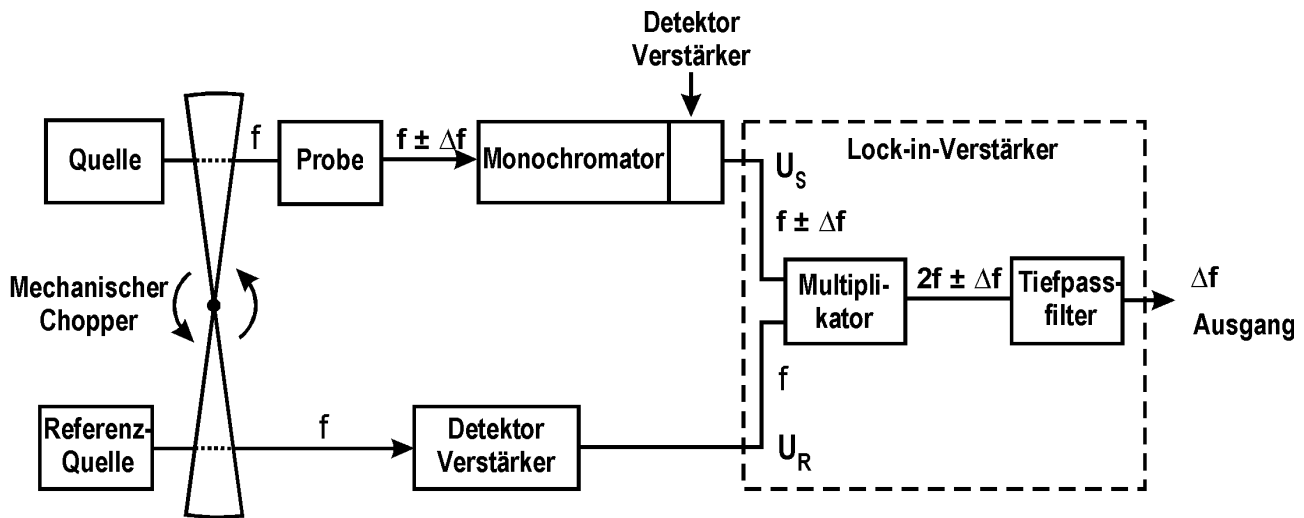
wobei Δg_j der Digitalisierungsabstand, n die Anzahl der Datenpunkte und m die Anzahl der „Frequenzen“ ist.

Kreuzkorrelation:



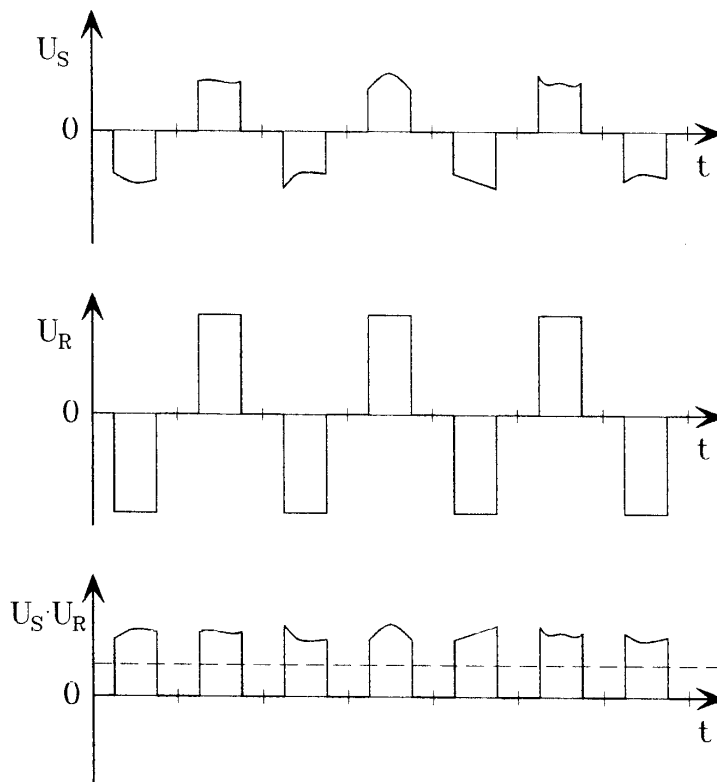
$$\psi_{GV}(g_j) = \frac{1}{m} \sum_{k=0}^{m-1} y(g_j + k \cdot \Delta g) \cdot V(k \cdot \Delta g) \quad \text{wobei} \quad m = \frac{g_2 - g_1}{\Delta g}$$

mit dem Digitalisierungsabstand Δg und der Referenzfunktion $V(g)$. $j = 1 \dots (n-m)$, wobei n die Anzahl der experimentellen Daten ist. In der Regel benutzt man als Funktion $V(g)$ ein Gauß-Profil.

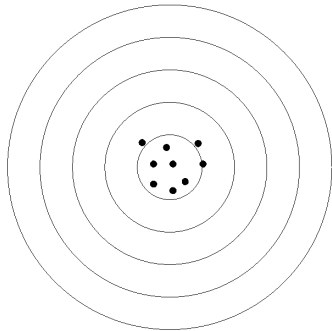


Beispiel eines Lock-in- oder phasensensitiven Verstärkers zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses

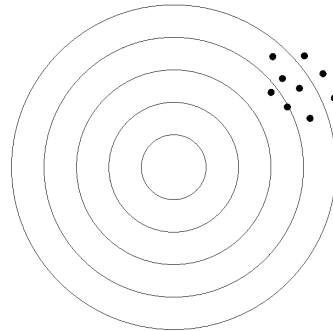
Das Referenz- und das Probensignal sind frequenzgleich und haben eine definierte, feste Phasenbeziehung. Die Chopperfrequenz f liegt in der Regel zwischen 50 und 1000 Hz. Das Probensignal ist verrauscht und weist langsame, signalrelevante zeitliche Änderungen auf (Zeitkonstante $\tau \gg 1/f$). Diese entsprechen einer Frequenzmodulation von f mit $\Delta f \approx 1/\tau$. Der Lock-in-Verstärker erlaubt es, Rauschanteile mit Frequenzen $f_r \gg f$ zu reduzieren.



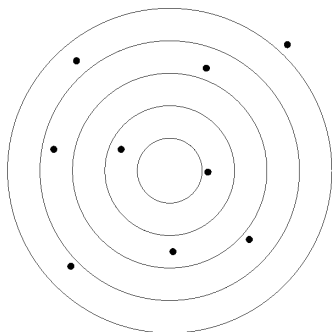
U_S bzw. U_R sind die Ausgangsspannungen des Signal- und des Referenzdetektors jeweils nach der Entfernung von Gleichspannungsanteilen. Im Multiplikator wird das Produkt $U_S \cdot U_R$ gebildet, das die Grundfrequenz $2f$ besitzt und um einen zur Signalhöhe proportionalen Gleichspannungsanteil verschoben ist. Im Tiefpassfilter wird die Frequenz $2f$ entfernt und nur der langsam veränderliche Gleichspannungsanteil weiter verarbeitet.



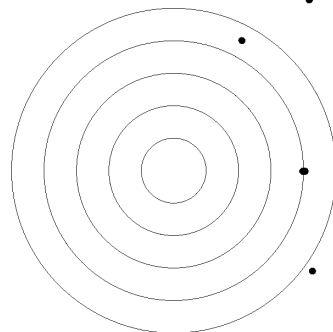
**genau:
richtig und
gut reproduzierbar**



**ungenau:
falsch, aber
gut reproduzierbar**

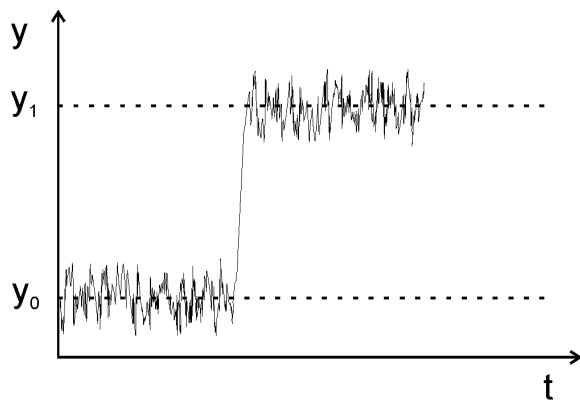


**ungenau:
Mittelwert richtig, aber
schlecht reproduzierbar**

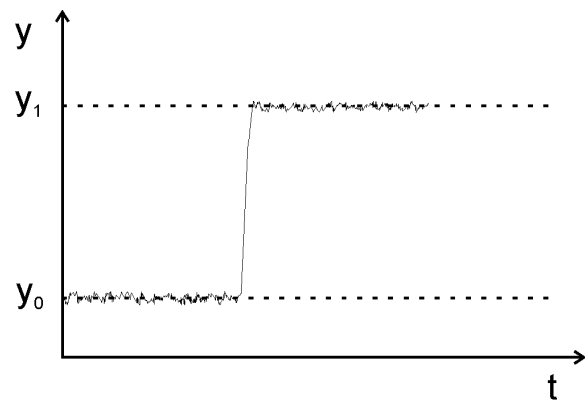


**ungenau:
Mittelwert falsch und
schlecht reproduzierbar**

Zur Definition der Genauigkeit



Meßgerät 1



Meßgerät 2

Definiton der Empfindlichkeit:

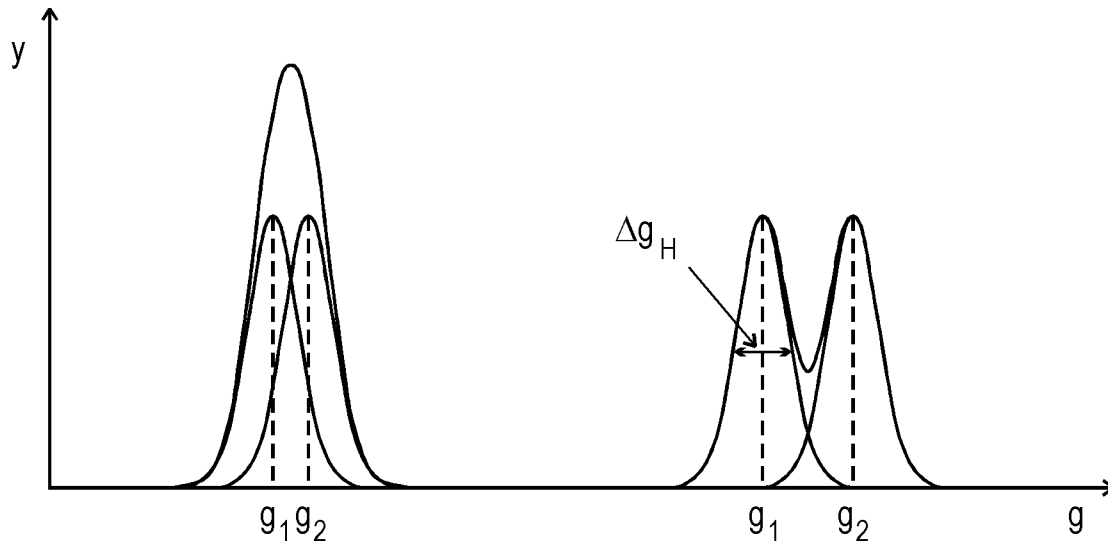
$$E = \frac{Y_1 - Y_0}{X_1 - X_0}$$

x ist die Konzentration oder der Gehalt des Analyten in der Probe.

Beide Meßgeräte haben die gleiche Empfindlichkeit.

Meßgerät 2 hat jedoch ein wesentlich höheres Signal-Rausch-Verhältnis.

Definition des Auflösungsvermögens:

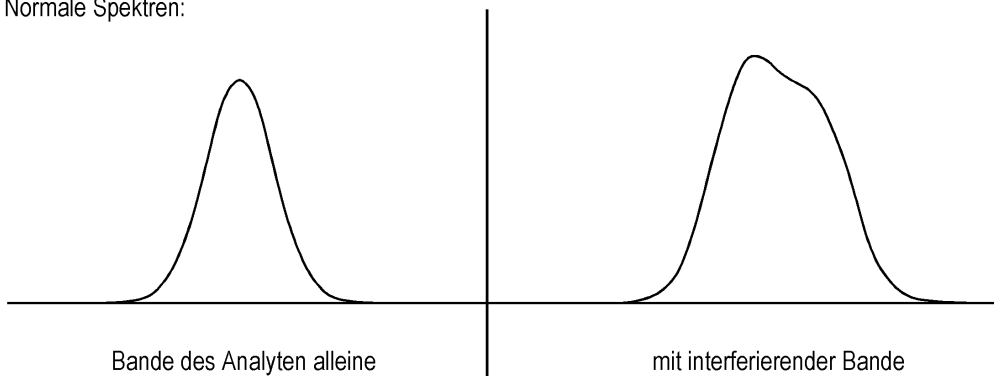


Die beiden Signalmaxima müssen mindestens so weit voneinander entfernt sein, daß das Minimum des Gesamtsignals zwischen g_1 und g_2 höchstens auf halber Signalthöhe liegt. Häufig wird als Verschärfung verlangt, daß das Minimum höchstens bei 10 % der Signalthöhe liegen darf.

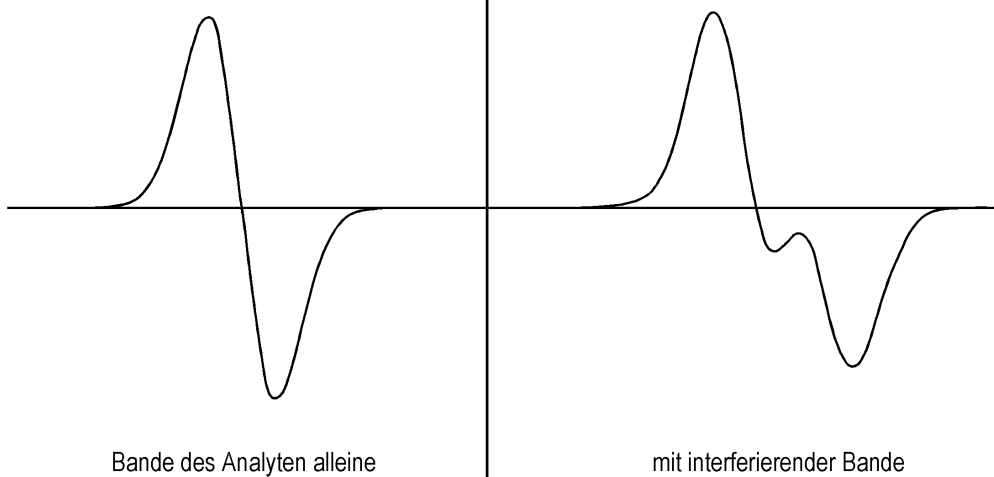
$$R = \frac{g}{\Delta g} \quad \text{wobei} \quad \Delta g = g_2 - g_1$$

Derivativ-Methode zur Verdeutlichung überlappender Banden:

Normale Spektren:



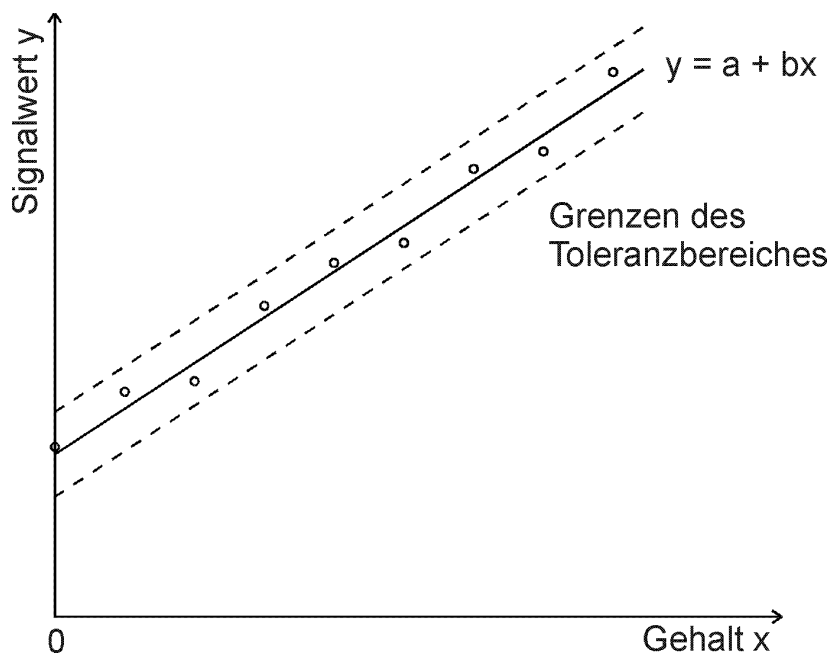
Erste Ableitungen:



Lineare Regression:

In der Regel wird in der instrumentellen Analytik eine Probe mit unbekanntem Gehalt des Analyten mit einer Reihe von Kalibrierproben verglichen. Die Kalibrierproben weisen entweder unterschiedliche, aber bekannte Gehalte des Analyten auf („Kalibrierung mit einfachen Standards“) oder enthalten unterschiedliche, zur Originalprobe addierte Mengen des Analyten („Kalibrierung nach dem Standard-Additionsverfahren“).

In beiden Fällen wird aus den Meßergebnissen der Standards eine Kalibriergerade als Regressionsgerade zusammen mit ihrem Toleranzbereich erstellt. Der Toleranzbereich beschreibt die Streuung der einzelnen Meßwerte um die Regressionsgerade. Im Gegensatz dazu beschreibt der Vertrauensbereich die Unsicherheit der Regressionsgeraden selbst. Der Toleranzbereich verschwindet anders als der Vertrauensbereich auch bei unendlich vielen Einzelwerten nicht. Für die Beurteilung der Unsicherheit einer analytischen Bestimmung muß daher der Toleranzbereich herangezogen werden.



Aus den n Wertepaaren (x_i, y_i) ergibt sich die Regressionsgerade $y = a + bx$ auf folgende Weise:

Mit den Abkürzungen

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i; \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i;$$

$$Q_x = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2; \quad Q_y = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2; \quad R = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y});$$

erhält man:

$$\boxed{b = \frac{R}{Q_x}; \quad a = \bar{y} - b\bar{x}}$$

Der Toleranzbereich wird folgendermaßen bestimmt:

Mit den weiteren Abkürzungen

$$\mu = n - 2; \quad T = \sqrt{\frac{Q_y - \frac{R^2}{Q_x}}{\mu}}$$

ergibt sich:

$$\Delta y(\mathbf{x}) = \pm t_{\mu, \alpha} T \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}})^2}{Q_x}}$$

wobei $t_{\mu, \alpha}$ aus der nebenstehenden Tabelle entnommen werden kann.

Freiheitsgrade $\mu = n-2$	Signifikanzniveau α	
	0,05	0,01
1	12,70	63,70
2	4,30	9,92
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,36	3,50
8	2,31	3,36
9	2,26	3,25
10	2,23	3,17
∞	1,96	2,58

Die Grenzen des Toleranzbereiches sind Hyperbeln.

Der x-abhängige Term unter der Wurzel trägt allerdings in der Regel nicht mehr als 10% bis 20% zum Gesamtwert von $|\Delta y(\mathbf{x})|$ bei. Deshalb kann näherungsweise gesetzt werden:

$$\Delta y \approx \pm 1,2 \cdot t_{\mu, \alpha} T \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$$

Der Toleranzbereich wird damit durch zwei zur Regressionsgeraden parallele Geraden angenähert.

Die Parameter a und b der Regressionsgeraden weisen selbst eine Unsicherheiten auf:

Für die Vertrauensgrenzen von a und b gilt:

$$\Delta a = \pm t_{\mu, \alpha} T \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{\mathbf{x}}^2}{Q_x}}; \quad \Delta b = \pm t_{\mu, \alpha} T \sqrt{\frac{1}{Q_x}};$$

Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze:

In den sehr detaillierten Vorschriften der DIN 32 645 sind die Definitionen der charakteristischen Beurteilungsgrößen analytischer Verfahren festgelegt.

In den meisten Fällen der Praxis kann mit stark vereinfachten Festlegungen gearbeitet werden:

Nachweisgrenze:

Derjenige Gehalt des Analyten, für den die Wahrscheinlichkeit ihn nicht zu finden, obwohl er vorhanden ist, gleich 0,5 ist, heißt Nachweisgrenze x_{NG} . Die relative Unsicherheit des Messergebnisses beträgt dann 100 %.

Üblich in der Analytik ist ein Vertrauensniveau von 95 %, d.h. $\alpha = 1 - 0,95 = 0,05$. Nur dann, wenn eine Fehlentscheidung folgenreich wäre, wird mit dem Vertrauensniveau 99% ($\alpha = 0,01$) gearbeitet.

Erfassungsgrenze:

Derjenige Gehalt des Analyten, für den die Wahrscheinlichkeit ihn nicht zu finden, obwohl er vorhanden ist, gleich α ist, heißt Erfassungsgrenze x_{EG} . Die relative Unsicherheit des Messergebnisses beträgt dann 50 %.

Benutzt man diese Vereinbarung, so ist $x_{EG} = 2x_{NG}$.

Bestimmungsgrenze:

Derjenige Gehalt des Analyten, für den die relative Meßunsicherheit $1/k$ beträgt, heißt Bestimmungsgrenze x_{BG} . Üblich ist $k = 3$.

Benutzt man diese Vereinbarung, so ist $x_{BG} \approx 3x_{NG}$.

Durch x_{NG} sind also x_{EG} und x_{BG} festgelegt.

Die Anwendung dieser vereinfachten Version ist zulässig, weil die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen selbst sehr große statistisch bedingte Unsicherheiten aufweisen.

Es gibt zwei Möglichkeiten zur Bestimmung der Nachweisgrenze:

a) Leerprobenmethode:

Die Nachweisgrenze ergibt sich aus der Standardabweichung mehrerer Messungen einer Blindprobe, die den Analyten nicht enthält.

b) Kalibriergeradenmethode:

Die Nachweisgrenze ergibt sich aus dem Toleranzbereich der Kalibriergeraden, die als Regressionsgerade aus den Messwerten einer Reihe von Standards mit bekannten Konzentrationen des Analyten errechnet wird. Die Methode kann auch auf die Kalibrierung mittels Standardaddition übertragen werden.

Vereinfachte Version der Leerprobenmethode:

x ist der Gehalt des Analyten in einer Probe,

y ist der Meßwert einer Probe,

$\mathbf{b} = \frac{\Delta \mathbf{y}}{\Delta \mathbf{x}}$ ist die aus Kalibrierdaten bekannte Empfindlichkeit.

Eine Leerprobe wird n-mal vermessen. Aus den n Werten $y_{0,i}$ wird der Mittelwert und die Standardabweichung errechnet:

$$\bar{y}_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_{0,i} ; \quad s_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{0,i} - \bar{y}_0)^2}{n - 1}} ;$$

Mit $v = n - 1$ gilt dann:

$$\mathbf{x}_{\text{NG}} \approx \frac{s_0}{\mathbf{b}} t_{v,\alpha} \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$$

$t_{v,\alpha}$ folgt aus der Tabelle.

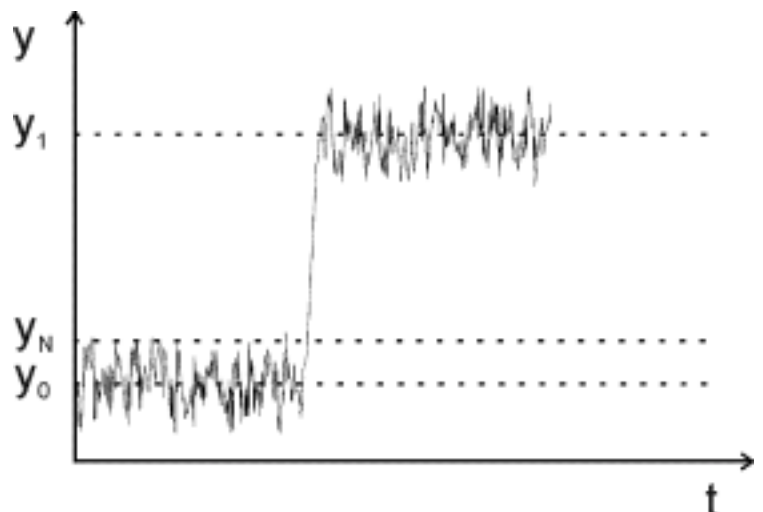
Vereinfacht wird häufig verwendet:

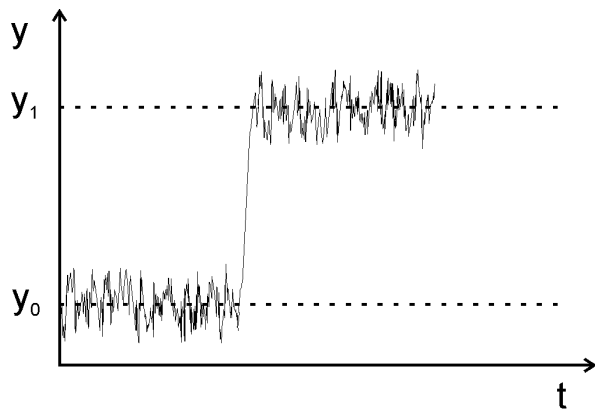
$$\mathbf{x}_{\text{NG}} \approx 3 \frac{s_0}{\mathbf{b}}$$

Freiheitsgrade $v = n-1$	Signifikanzniveau α	
	0,05	0,01
1	12,70	63,70
2	4,30	9,92
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,36	3,50
8	2,31	3,36
9	2,26	3,25
10	2,23	3,17
∞	1,96	2,58

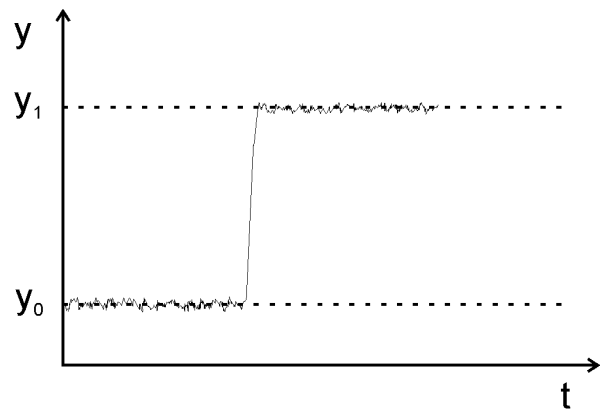
Die Methode lässt sich auch auf die Abschätzung der Nachweisgrenze aus dem Signal-Rausch-Verhältnis eines zeitabhängigen Leerprobensignals y_0 übertragen:

$$\mathbf{x}_{\text{NG}} \approx 3 \frac{y_N - y_0}{\mathbf{b}}$$





Meßgerät 1



Meßgerät 2

Anmerkung zur Nachweisgrenze:

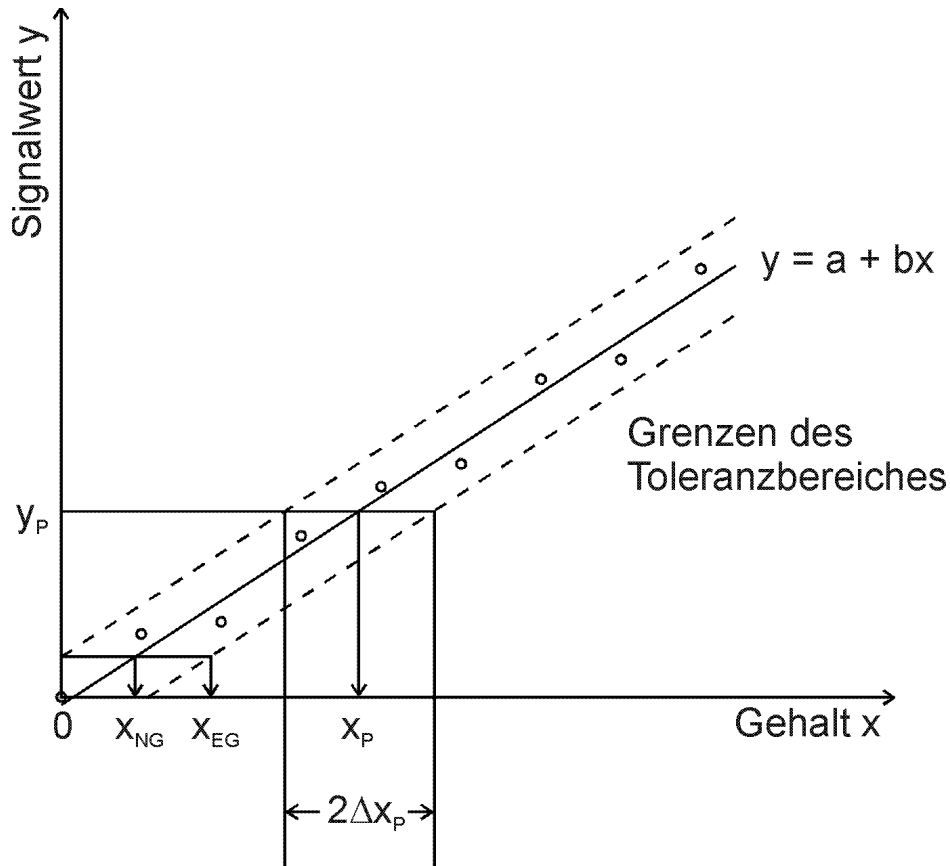
Aus der Definition der Nachweisgrenze aus der Leerwertmethode folgt, daß Meßgerät 2 eine wesentlich niedrigere Nachweisgrenze als Meßgerät 1 hat, obwohl beide Geräte die gleiche Empfindlichkeit haben.

Vereinfachte Version der Kalibriergeradenmethode bei Kalibrierung mit einfachen Standards:

Bei der Kalibrierung mit einfachen Standards wird die unbekannte Probe mit einer Reihe von Kalibrierproben mit bekannten Gehalten des Analyten verglichen. Aus den Meßwerten der Kalibrierproben wird eine Regressionsgerade ermittelt.

Kalibrierung mit einfachen Standards kann angewendet werden, wenn

- die Matrix der Standards mit der Matrix der Analysenprobe weitestgehend übereinstimmt und
- das Meßsignal der Leerprobe als konzentrationsunabhängiges Untergrundsignal von den Messsignalen aller Kalibrierproben und der unbekanntem Probe subtrahiert werden kann.



$b = E_0$ heißt „Standardempfindlichkeit“.

Aus dem Meßwert y_p der unbekanntem Probe ergibt sich x_p als:

$$x_p = \frac{y_p - a}{b}$$

Die Unsicherheit Δx_p folgt aus dem Toleranzbereich:

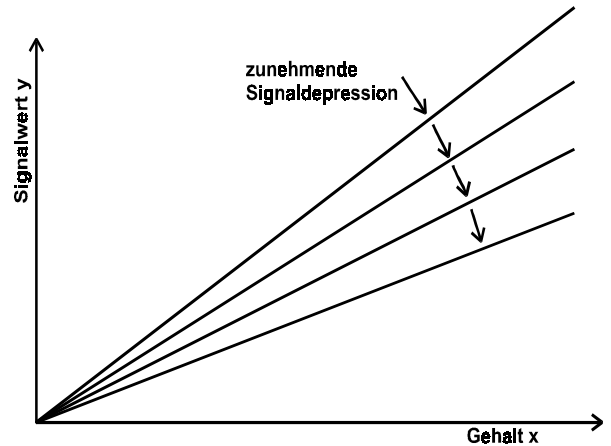
$$\Delta x_p \approx \frac{\Delta y}{b} \approx \pm \frac{1,2}{b} t_{\mu, \alpha} T \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$$

Für die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze gilt annähernd:

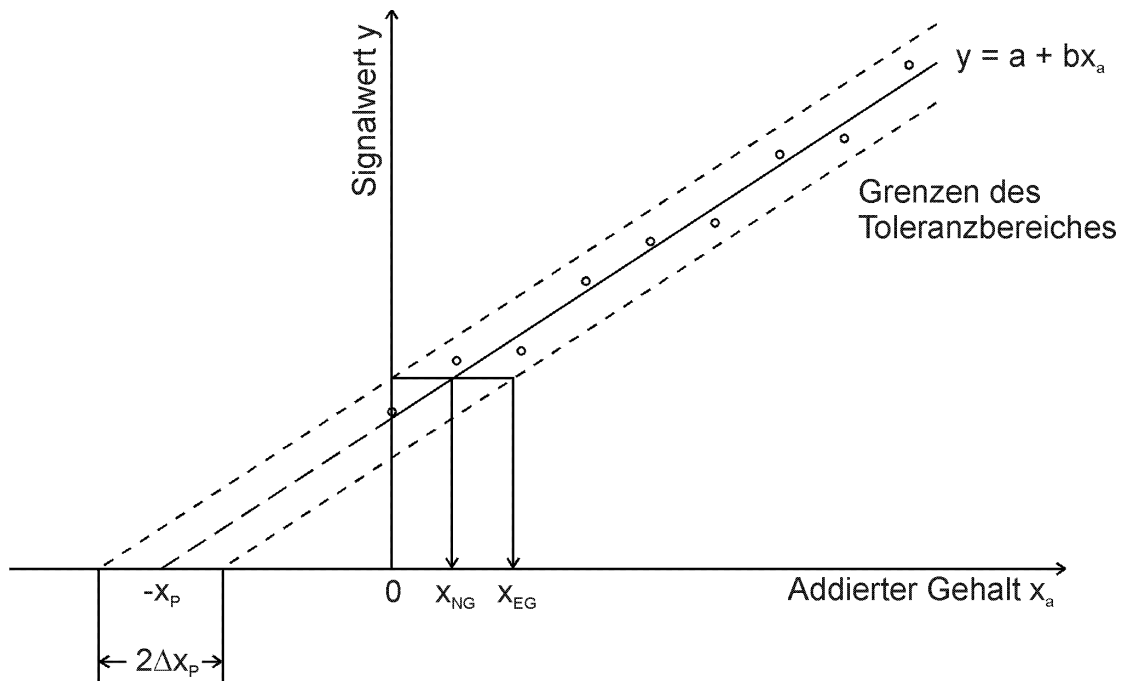
$$x_{NG} \approx |\Delta x_p| ; \quad x_{EG} \approx 2 |\Delta x_p| ; \quad x_{BG} \approx 3 |\Delta x_p|$$

Vereinfachte Version der Kalibriergeradenmethode bei Kalibrierung mittels Standardaddition:

Wenn die Matrix der Standards und diejenige der Analysenprobe verschieden sind, muss der Einfluß der Matrix auf das Messsignal berücksichtigt werden. Meist ist die Matrix der Analysenprobe komplexer als die der Standards. In der Regel kommt es in diesem Fall mit zunehmenden Matrixeinflüssen zu einer konzentrationsunabhängigen relativen Depression des Messsignals.



Addiert man zur Originalprobe stufenweise zunehmende Mengen des Analyten, so kann die Steigung $\Delta y/\Delta x$ ermittelt werden. Aus dem von der Steigung unabhängigen Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Abszisse kann dann der Gehalt der Originalprobe bestimmt werden:



Die „Empfindlichkeit“ $b = E$ ist in der Regel kleiner als die „Standardempfindlichkeit“ E_0 .

Der Quotient $R_F = \frac{E}{E_0} < 1$ heißt „Wiederfindungsrate“.

Die stufenweise addierten Mengen sollten etwa die Größe x_p aufweisen. Die Größenordnung von x_p muß also durch Vorversuche ermittelt werden.

x_p ergibt sich als:
$$x_p = \frac{a}{b}$$

Die Unsicherheit Δx_p folgt aus dem Toleranzbereich:

$$\Delta x_p \approx \frac{\Delta y}{b} \approx \pm \frac{1,2}{b} t_{\mu, \alpha} T \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$$

Für die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze gilt annähernd:

$$x_{NG} \approx |\Delta x_p| ; \quad x_{EG} \approx 2 |\Delta x_p| ; \quad x_{BG} \approx 3 |\Delta x_p|$$

Vereinfachte Version der Kalibriergeradenmethode bei Kalibrierung nach Methode des Inneren Standards:

Das Messsignal eines Analyten ist häufig durch nicht erfassbare Parameter, die geräte- und matrixabhängig sein können, beeinflusst. Beispiele solcher Effekte:

Es kann eine Gerätedrift auftreten. Wechselnde physikalische Eigenschaften der Proben (Viskosität, Oberflächenspannung, Temperatur) können vorkommen. In der Emissionsspektrometrie können die Anregungs- und Emissionsbedingungen von unkontrollierbaren Flammenvariablen abhängen. In der Gas- und Flüssigkeitschromatographie treten Unsicherheiten bei der Probeninjektion auf. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse hängen Absorptions- und Verstärkungseffekte stark von der Matrix ab. Bei der Röntgenphotoelektronen-spektrometrie sind die Emissionsbedingungen von vielen Oberflächeneigenschaften abhängig.

Zur Probe und zu allen Standards wird dann ein Stoff als „Innerer Standard“ in jeweils gleicher Menge zugegeben.

Der Innere Standard muss folgende Bedingungen erfüllen:

- Er darf in der ursprünglichen Probe nicht vorhanden sein.
- Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften ähneln denjenigen des Analyten so weit wie möglich.
- Sein Messsignal muss leicht messbar sein und darf mit demjenigen des Analyten nicht interferieren.
- Die Empfindlichkeiten des Messsystems für Analyt und Innerem Standard müssen in etwa gleich sein.

Es wird dann der Quotient der Messsignale des Analyten und des Inneren Standards gebildet:

$$Q = \frac{Y_A - Y_{A,0}}{Y_S - Y_{S,0}}, \text{ wobei } y_{A,0} \text{ und } y_{S,0} \text{ die Messsignale der Leerprobe vor Zugabe des Inneren}$$

Standards sind.

Q ist dann weitgehend unabhängig von den oben genannten Einflüssen.

Als Kalibrierkurve wird dann die Funktion $Q(x)$ verwendet, wobei x der Gehalt des Analyten in den Standards ist.

Die Steigung b ist hier als Verhältnis der Empfindlichkeiten von Analyt und Innerem Standard ohne Bedeutung.

x_P ergibt sich als:

$$x_P = \frac{Q_P - a}{b}$$

Für die Unsicherheit von x_P und für die Nachweisgrenze gelten analoge Gleichungen wie bei der Kalibrierung mit einfachen Standards.

