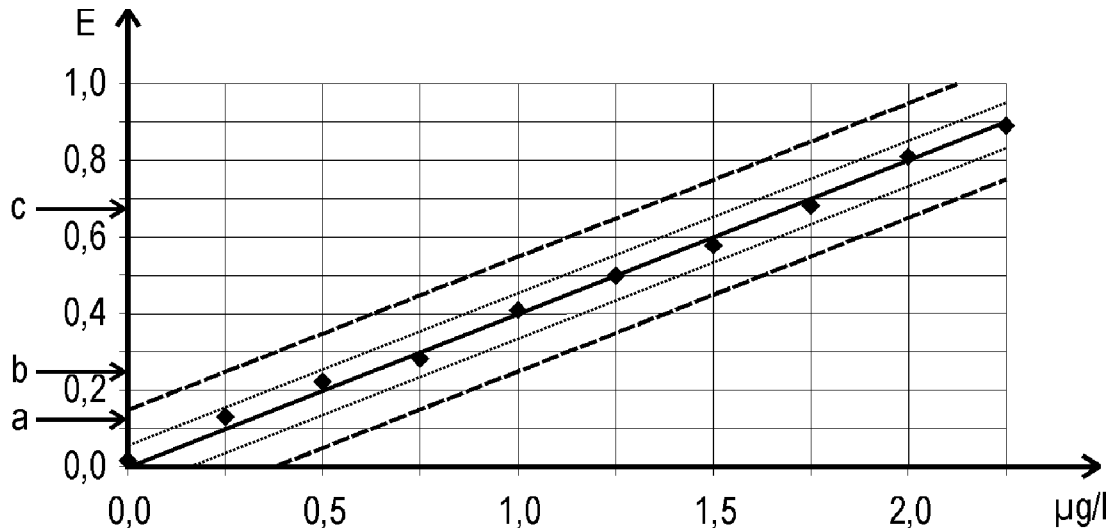


Übungen zur Instrumentellen Analytik
Blatt 1

1. Die Kalibrierung eines Atomabsorptionsspektrometers mit einfachen Standards ergibt die dargestellte Regressionsgerade samt Toleranzbereich. Eingetragen sind die Meßwerte der 10 Standards sowie der Vertrauensbereich der Regressionsgerade.

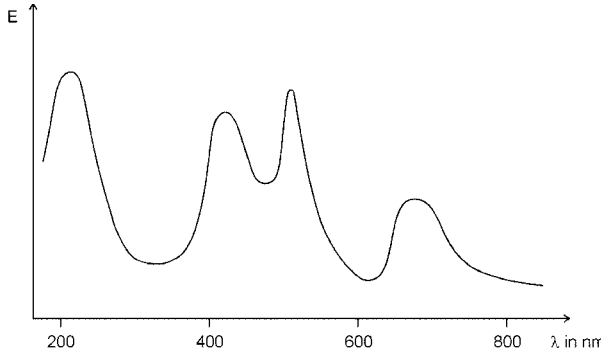


- a) Warum ist der Toleranzbereich größer als der Vertrauensbereich?
b) Schätzen Sie die Nachweis- und die Erfassungsgrenze des Meßverfahrens ab.
c) Wie groß ist die Empfindlichkeit der Methode?
d) Die Pfeile a, b und c zeigen die Meßwerte von 3 unbekanntem Proben. Geben Sie in allen drei Fällen die Analysenergebnisse an, so wie Sie sie dem Auftraggeber mitteilen würden.
2. In der instrumentellen Analytik gilt der Grundsatz:
„Erhöhung des Auflösungsvermögens verringert die Empfindlichkeit“ (und umgekehrt)
a) Erläutern Sie diesen Grundsatz am Beispiel eines Gittermonochromators.
b) Warum gilt dieser Grundsatz für die FTIR-Spektrometrie nicht?
3. Im Streulicht einer Gaswolke, die mit 500 nm bestrahlt wird, findet man eine Raman-Linie bei 518,5 nm. Folgende Moleküle kommen in Frage (in Klammern die Wellenzahlen der raman-aktiven Schwingungen):
 CO_2 (1286 cm^{-1}); CS_2 (656 cm^{-1}); HCN (713 cm^{-1}); H_2O (1596 cm^{-1});
a) Welche Verbindung ist in der Gaswolke vorhanden?
b) Bei welcher Wellenlänge muß eine zweite Raman-Linie im Streulichtspektrum auftreten?
c) Ist diese zweite Linie intensiver oder weniger intensiv als die erste? (Begründung!)
4. Der Diodenarray-Detektor einer Spektrometer-Konfiguration mit Konkav-Gitter im Rowland-Kreis hat eine Gesamtlänge von 25,4 mm und trägt 1024 einzelne Dioden. Auf die Diodenzeile soll der Spektralbereich von 350 nm bis 700 nm abgebildet werden.
a) Welches Auflösungsvermögen muß das Beugungsgitter mindestens haben, damit die Auflösung der Diodenzeile im gesamten Spektralbereich erreicht wird?
b) Muß dieses Auflösungsvermögen für ein Beugungsgitter als hoch oder als niedrig eingestuft werden?
c) Das Beugungsgitter hat eine Breite von 1 cm. Schätzen Sie die Winkeldispersion des Beugungsgitters ab! Nehmen Sie dabei an, daß der Winkel zwischen dem einfallenden und dem abgelenkten Strahl klein ist.
d) Welcher Durchmesser des Rowlandkreises ergibt sich daraus?

Übungen zur Instrumentellen Analytik
Blatt 2

1. a) In ein Michelson-Interferometer werden zwei nahe beieinander liegende Wellenzahlen eingestrahlt. Skizzieren Sie die Intensität am Detektor als Funktion der Spiegelstellung! Tragen Sie in das Bild die Strecke ein, die der Spiegel zurücklegen muß, um diese beiden Wellenzahlen auflösen zu können!
b) Wie lange muß der Spiegelweg in einem FTIR-Spektrometer sein, um eine Auflösung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ zu erreichen?
c) Was versteht man unter „Apodisation“?
2. a) Das Ausgangssignal eines jeden Strahlungsdetektors ist verrauscht. Wodurch entsteht „Impulsrauschen“ und wodurch „thermisches Rauschen“?
b) Erläutern Sie kurz das Prinzip eines Photomultipliers. In welchen Wellenlängenbereichen werden Photomultiplier eingesetzt?
c) Wie funktioniert ein pyroelektrischer Detektor? In welchen Spektralbereichen wird er verwendet?
d) Eine Farbstofflösung zeigt bei der gewünschten Wellenlänge eine Extinktion von 1,6. Das verwendete Spektrometer besitzt einen Photomultiplier als Detektor. Was ist zu tun, um eine möglichst genaue Konzentrationsbestimmung vornehmen zu können?
3. a) Das Lambert-Beersche Gesetz gilt nur für monochromatisches Licht. Welche Anforderung an die Halbwertsbreite der Meßstrahlung relativ zur Halbwertsbreite des Extinktionsmaximums ergibt sich aus dieser Bedingung?
b) Können Breitbandstrahler mit anschließendem Gittermonochromator zur quantitativen Bestimmung von freien Atomen im Dampfzustand benutzt werden? Begründung!
c) Welche beiden Voraussetzungen - neben der des monochromatischen Lichts - müssen zusätzlich erfüllt sein, um das Lambert-Beersche Gesetz anwenden zu können?
4. a) Mit einem UV/VIS-Spektrometer wurde an einer Probe diese Extinktionskurve gemessen:

Würden Sie zur Identifizierung der absorbierenden Substanzen alle 4 Extinktionsmaxima heranziehen oder nicht?
Begründung!

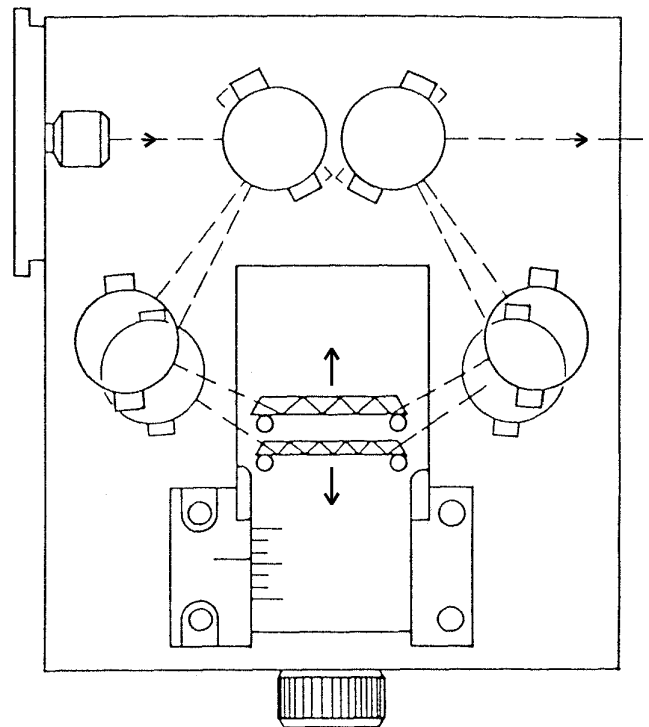


Die Extinktionskurve zeigt die Abhängigkeit der Extinktion E von der Wellenlänge λ in nm. Die x-Achse ist von 200 bis 800 nm in Schritten von 200 nm skaliert. Die y-Achse ist mit E beschriftet. Die Kurve weist vier deutliche Maxima auf: ein hohes Maximum bei ca. 210 nm, ein mittleres Maximum bei ca. 410 nm, ein weiteres mittleres Maximum bei ca. 480 nm und ein niedriges Maximum bei ca. 680 nm. Zwischen den Maxima befinden sich tiefe Minima.
- b) Der Streulichtanteil eines Spektrometers liegt bei 300 nm bei 1 %. Schätzen Sie den Anteil des Streulichts bei 250 nm ab.
c) Mit einem UV-Spektrometer wurde an einer Probe bei 280 nm eine Extinktion von 0,509 gemessen. Der Streulichtanteil beträgt bei dieser Wellenlänge 1 %. Wie groß ist die Abweichung vom wahren Wert der Extinktion?
5. a) Warum sollte man photochemisch empfindliche Proben nicht mit einem Diodenarray-Spektrometer vermessen?
b) Ist es bei einem FTIR-Spektrometer günstiger, die Probe vor oder hinter dem Interferometer anzuordnen? Begründung!
c) Welchen Vorteil bieten Einstrahl-Spektrometer im UV/VIS-Bereich gegenüber Zweistrahlspektrometern bei der Messung von streuenden Proben?

Übungen zur Instrumentellen Analytik
Blatt 3

1. a) Was versteht man unter Wellenlängengenauigkeit, Wellenlängenreproduzierbarkeit und photometrische Genauigkeit bei einem UV/VIS-Spektrometer?
 d) Was ist die Funktion einer Ulbricht-Kugel?
 e) Mittels nIR-Spektrometrie soll der Lignin-Gehalt als Maß für den Holzanteil in historischen Papieren bestimmt werden. Beschreiben Sie kurz eine geeignete zerstörungsfreie Methode.
 f) Welchen Sachverhalt beschreibt die Kubelka-Munk-Funktion?
2. Die photoakustische Spektrometrie bietet die Möglichkeit, Konzentrations-Tiefenprofile aufzunehmen. Was ist die physikalische Begründung?

3. a) Warum wird bei der Totalreflexion an einer Grenzfläche der reflektierte Strahl geschwächt, wenn das optisch dünnere Medium absorbiert?
 b) Das Bild zeigt einen ATR-Zusatz, bei dem durch Höhenverstellung der ATR-Platte der Einfallswinkel des Lichtstrahls variiert werden kann. Ist es günstiger, die Platte möglichst weit nach oben oder nach unten zu verschieben? Begründung!



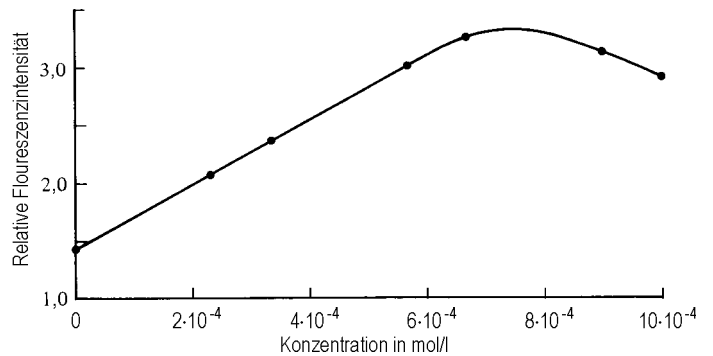
4. Atomabsorptionsspektrometrie:
 - a) Was versteht man unter „chemischen“ und „physikalischen Interferenzen“?
 - b) Erläutern Sie den Nachteil der D₂-Untergrundkompensation bei der Bestimmung eines Elements in Gegenwart eines zweiten Elements mit dicht danebenliegender Absorptionsstelle.
 - c) Was erreicht man durch Zugabe von Palladium-Ionen zur Probenlösung („Matrixmodifikation“) bei komplizierten Matrices (z.B. Blut)?
 - d) Müssen Graphitrohr-AAS-Spektrometer Zweistrahlgeräte sein? Begründung!
5. Atomabsorptions- und Atomemissionsspektrometrie:
 Vergleichen Sie die in der Tabelle aufgeführten Parameter und schreiben Sie in jede Zeile, welche Methode jeweils überlegen ist. In die Zeile „notwendige Spaltbreite“ tragen Sie typische Werte ein.

Parameter	Graphitrohr-AAS	ICP-OES
Selektivität		
Dynamischer Bereich		
Meßgeschwindigkeit		
Nachweisgrenze		
Notwendige Spaltbreite		

Übungen zur Instrumentellen Analytik

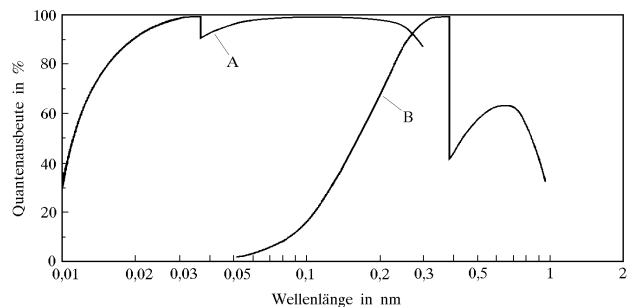
Blatt 4

1. a) Das Diagramm zeigt die Abgängigkeit der Fluoreszenzintensität einer Lösung des Coenzym NADH in Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration. Warum ergibt sich ein hoher Ordinatenabschnitt und warum fällt die Kurve bei höheren Konzentrationen wieder ab?
- b) Erklären Sie den Unterschied zwischen Fluoreszenzanregungs- und -emissionspektrum. Welches ähnelt dem Absorptionsspektrum mehr?
- c) Wie können in einem Fluoreszenzspektrum Rayleigh- und Raman-Streuung erkannt werden?



2. a) Wodurch entstehen transversale und axiale Moden bei der Laseremission?
- b) Erläutern Sie eine der gängigen Methoden zur Wellenlängenselektion in einem Vielmodenlaser.
- c) Erläutern Sie kurz die Methode der „Intra-Cavity-Absorption“.
- d) Wie und warum kann mit einem Laser als Strahlungsquelle „dopplerfreie Absorptionsspektrometrie“ betrieben werden?
- e) Warum weist die Laserstrahlung eine sehr geringe Strahldivergenz auf?

3. a) Die beiden Kurven zeigen die Quantenausbeute von RFA-Detektoren.
 Kurve A: Szintillationszähler mit TI-aktiviertem NaI-Szintillator
 Kurve B: Durchfluß-Proportionalzähler (90 % Ar, 10 % CH₄)
 Welchem Zähler würden Sie den Vorzug geben, wenn Sie vornehmlich schwere Elemente mit Ordnungszahlen über 70 zu analysieren hätten? Begründung!



- b) Geben Sie eine Erklärung für die Diskontinuitäten in beiden Quantenausbeutekurven.
- c) Wodurch ist das Auflösungsvermögen eines Kristallspektrometers begrenzt?
- d) Mit einem Kristallspektrometer sollen Cr und W in einer Probe ohne Austausch der Röntgenröhre und des Analysatorkristalls bestimmt werden. Die Wellenlängen der $K\alpha_1$ -Linien betragen bei Cr 0,229 nm und bei W 0,0209 nm. Die Messung soll in der ersten Ordnung erfolgen. Welcher Kristall ist zu bevorzugen: LiF/200 ($d = 0,2014$ nm) oder Topas ($d = 0,1356$ nm)?
- e) Die $K\alpha_1$ -Linie von Cd ($Z_{Cd} = 48$) erscheint in einem Spektrometer mit LiF/110-Kristall beim Ablenkungswinkel $21,65^\circ$. Bei welchem Ablenkungswinkel liegt die $K\alpha_1$ -Linie von Ag ($Z_{Ag} = 47$)?
- f) Titanhaltige weiße Pigmente wurden um 1900 entwickelt. Zuvor standen nur calciumhaltige Pigmente zur Verfügung. An einem überarbeiteten Ölgemälde aus dem Jahr 1850 soll der Zeitpunkt der Nachbesserung datiert werden. Ein Spektrometer mit ADP/101-Kristall ($d = 1,062$ nm) liefert Reflexe bei folgenden Ablenkungswinkeln (in Klammern die relativen Intensitäten):
 Weiße Deckschicht: $13,7^\circ$ (8) und $14,9^\circ$ (60); Weiße Grundschicht: $16,8^\circ$ (12) und $17,8^\circ$ (100)

Wellenlänge in nm:	$\lambda(K\beta)$	$\lambda(K\alpha_1)$	$\lambda(L\alpha_1)$
Calcium	0,3090	0,3358	3,633
Titan	0,2514	0,2748	2,739

Wann wurde die Nachbesserung durchgeführt?

Übungen zur Instrumentellen Analytik
Blatt 5

1. a) Beschreiben Sie kurz an Hand einer Skizze das Prinzip der Massentrennung in einem Quadrupol-Massenfilter.
b) Würden Sie zur Analyse von Stoffen mit sehr hohen Massenzahlen einem Quadrupol-Massenspektrometer oder einem doppelt-fokussierenden Massenspektrometer den Vorzug geben? Begründung!
c) Welche Funktion besitzt die elektrische Trennstufe eines doppelt-fokussierenden Massenspektrometers?
d) Wie kann man in einem Flugzeit-Massenspektrometer den Einfluss der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle im primären Molekularstrahl kompensieren?
e) Ist auch in einem Quadrupol-Massenspektrometer eine Kompensation der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung erforderlich? Begründung!
f) Bei magnetischen Trennsystemen ist das Auflösungsvermögen über den gesamten Massenbereich konstant, bei Quadrupol-Massenfiltern dagegen die Auflösung. Sie wollen die zwei Moleküle Glykoldiethyläther ($M = 118,18$) und Glykolmonomethylätheracetat ($M = 118,13$) in einem Massenspektrometer getrennt nachweisen. Ihnen steht ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Verfügung, das bei der Massenzahl 500 ein Auflösungsvermögen von 2500 hat. Ist Ihr Analysenproblem mit diesem Gerät lösbar? Begründung!
g) Bei der Kopplung GS/MS oder HPLC/MS werden in der Regel Quadrupol-Massenfilter als Detektoren eingesetzt und nur selten Sektorfeld-Massenspektrometer. Geben Sie dafür eine kurze Begründung.

2. Analysenprobleme:
Welches instrumentelle Analysenverfahren würden Sie wählen zur Bestimmung von
 - a) Nitrat in Trinkwasser?
 - b) Selen in Schokolade?
 - c) Vitamin C in Orangensaft?
 - d) Phenolen im Wasser des Rheins?
 - e) Legierungsbestandteilen einer antiken Bronze?
 - f) N_2 in Prozessgas?
 - g) freien Carbonsäuregruppen in einem Polymerisat?
 - h) Dioxinen im Abgas einer Müllverbrennungsanlage?
 - i) der Herkunft eines Autolacksplitters, der an einem Unfallort gefunden wurde?
 - j) Kokain-Stoffwechselprodukten in menschlichen Haaren?
 - k) Phosphat im Wasser eines Klärbeckens?
 - l) Salzsäuredampf in der Abluft einer 2 km entfernten Fabrik?
 - m) Kupferspuren in Trinkwasser?
 - n) Methan in einem Bergwerksstollen?
 - o) der Verteilung der OH^\bullet -Radikale in einer Verbrennungsflamme?