



Bausteine praktischer Analytik

**Lehrbuch mit Übungen und Lösungen
für Ausbildung und Beruf**

Von
Dipl.-Chem. Dr. Erich Hitzel
Landau in der Pfalz

3., durchgesehene Auflage

VERLAG EUROPA-LEHRMITTEL · Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG
Düsselderger Straße 23 · 42781 Haan-Gruiten

Europa-Nr.: 26811

Was kein Rost zerfrisst ...

... soll in diesem Buch stehen. Es ist richtig, dass die Geräte zum Nachweis von Substanzen und zur Bestimmung von Konzentrationen ständig und in immer kürzeren Zeitabständen weiterentwickelt werden. Genauso richtig ist aber auch, dass die Grundlagen der Analytik unveränderlich sind. Wer diese beherrscht, kann sich innerhalb kürzester Zeit in jedes Analysenverfahren in Theorie und Praxis einarbeiten. Daher ist die Erarbeitung der Grundlagen das Ziel dieses Buches.

In einer Zeit der grenzenlosen und unmittelbaren Verfügbarkeit von Informationen hat ein Lehrbuch nur dann einen Sinn, wenn es den Weg in ein Lerngebiet so eröffnet, dass daraus ein Verständnis der Sachverhalte, Probleme, Denkansätze und Methoden erwächst, das zu weiterer Arbeit anregt. Ein solches Lehrbuch muss das Wesentliche exemplarisch und anschaulich darstellen, soll es nicht schon mit der Drucklegung veraltet sein. Dieses Buch erhebt daher nicht den Anspruch, ein Nachschlagewerk für alle gängigen Analyte und Analysenverfahren zu sein.

Verständnis für eine Sache wird erworben, wenn geübt und gearbeitet wird. Daher enthält dieses Buch eine Fülle von Daten, die unmittelbar aus der Laborarbeit stammen. Die Bausteine sind weitestgehend in sich geschlossene Einheiten. Je nach Vorkenntnis können so einzelne Bausteine übersprungen werden. Allerdings setzt der Folgebaustein in der Regel das Verständnis des vorausgehenden Bausteins voraus. **Blau gesetzte Überschriften** weisen darauf hin, dass diese Teile für alle nachfolgenden Bausteine von Bedeutung sind.

Alle Bausteine sollen so vollständig geschrieben sein, dass praktisch ohne Vorkenntnisse gearbeitet werden kann. Allerdings ist der Gebrauch eines guten Chemiebuches sowie eines Buches über die Grundlagen des analytisch-chemischen Rechnens anzuraten. Ein Tabellenbuch mit Stoffeigenschaften ist hilfreich.

Landau in der Pfalz, im Frühjahr 2005

Erich Hitzel

3. Auflage 2005, korrigierter Nachdruck 2020

Druck 5 4 3 2

Alle Drucke derselben Auflage sind parallel einsetzbar, da sie bis auf die Behebung von Druckfehlern untereinander unverändert sind.

Alle Rechte vorbehalten. Das Werk ist urheberrechtlich geschützt.
Jede Verwertung außerhalb der gesetzlich geregelten Fälle muss vom Verlag schriftlich genehmigt werden.

ISBN 978-3-8085-2681-1

© 2020 by Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG, 42781 Haan-Gruiten
<https://www.europa-lehrmittel.de>

Satz und Layout: comSet Helmut Ploß, 21031 Hamburg
Umschlaggestaltung: MediaCreativ, G. Kuhl, 40724 Hilden
Druck: Drukarnia Dimograf Sp z o.o., 43-300 Bielsko-Biała (PL)

1 Grundbaustein Analytik	Seite 9
2 Erste Arbeitsschritte und Geräte	Seite 16
3 Chemisches Gleichgewicht und pH-Wert	Seite 19
4 Nasschemische qualitative Analyse und das Problem der Störung	Seite 33
5 Gravimetrie und Wiederfindungsrate	Seite 37
6 Die Behandlung von Messwerten	Seite 46
7 Qualitätssicherung und Allgemeine Standardarbeitsanweisung	Seite 60
8 Arbeitsmethode und Planung volumetrischer Analysen am Beispiel der Säure-Base-Titration	Seite 63
9 Komplexometrie und Selektivität	Seite 78
10 Elektrische Leitfähigkeit, Konduktometrie und Prinzipien der Instrumentellen Analytik	Seite 83
11 Elektrochemisches Potenzial: Prinzip und Anwendungen in der Analytik ...	Seite 101
12 Potenziometrische Säure-Base-Titration	Seite 116
13 Redoxtitration und Entwicklung einer Standardarbeitsanweisung	Seite 124
14 Summenparameter und genormte Verfahren	Seite 135
15 Probennahme und Probenaufbereitung	Seite 145
16 Prinzipien und Methoden der Spektroskopie und der Photometrie	Seite 153
17 Quantitative photometrische Analyse am Beispiel der UV-VIS-Spektroskopie und Kalibrierkurven	Seite 169
18 Atomabsorptionsspektroskopie	Seite 183
19 Infrarotspektroskopie	Seite 193
20 Prinzipien und Methoden der Chromatographie	Seite 206
21 Gaschromatographie GC	Seite 220
22 Ionenchromatographie IC	Seite 234
23 Lösungen zu den Übungen	Seite 247
24 Sachwortverzeichnis	Seite 260

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

Lö

Sa

Inhaltsverzeichnis

1 Grundbaustein Analytik	9
1.1 Was ist Analytik?	9
1.2 Der Analysengang	11
1.3 Beurteilungskriterien für Analysenverfahren	13
1.4 Übung Grundbaustein	15
2 Erste Arbeitsschritte und Geräte	16
3 Chemisches Gleichgewicht und pH-Wert	19
3.1 Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz	19
3.2 Gleichgewichtskonstante und Reaktionstyp	22
3.3 pH-Werte von starken Säuren und starken Basen	24
3.4 pH-Werte von schwachen Säuren und schwachen Basen, von Salzen und die Funktion von Pufferlösungen	28
3.5 Gekoppelte Gleichgewichte	31
3.6 Übung Chemisches Gleichgewicht	32
4 Nasschemische qualitative Analyse und das Problem der Störung	33
4.1 Typen von Nachweisreaktionen	33
4.2 Eliminierung von Störungen über Trennungsgänge	34
4.3 Übung Nasschemische qualitative Analyse	36
5 Gravimetrie und Wiederfindungsrate	37
5.1 Fällung und Stöchiometrie	37
5.2 Arbeitsschritte und Fehlerquellen bei der Gravimetrie	39
5.3 Standardsubstanzen und Wiederfindungsrate	41
5.4 Systematische und zufällige Fehler	43
5.5 Optimierung von Analysenverfahren nach den Beur- teilungskriterien.....	44
5.6 Übung Gravimetrie	45
6 Die Behandlung von Messwerten	46
6.1 Statistische Grundbegriffe	46
6.2 Streuung und Drift	49
6.3 Ausreißer	50
6.4 Blindwert und Signal-Rauschen-Verhältnis	53
6.5 Lineare Regression	54
6.6 Optimierung von Analysenverfahren nach den Beur- teilungskriterien.....	58
6.7 Übung Behandlung von Messwerten	59
7 Qualitätssicherung und Allgemeine Standardarbeits- anweisung	60
8 Arbeitsmethode und Planung volumetrischer Analysen am Beispiel der Säure-Base-Titration	63
8.1 Arbeitsmethode und Wahl der Reaktionsbedingungen	63
8.2 Bestimmung der Stoffmenge an Salzsäure über eine Säure-Base-Titration unter Verwendung von Farb- indikatoren	65
8.3 Bestimmung der Stoffmengenkonzentration an Schwefel- säure über eine Säure-Base-Titration unter Verwendung von Farbindikatoren	71

8.4 Bestimmung des Massenanteils von Kalk in einem natürlichen Kalkstein über eine Säure-Base-Titration mit Farbindikatoren über eine Rücktitration	73
8.5 Optimierung von Analysenverfahren nach den Beurteilungskriterien.....	76
8.6 Übung Säure-Base-Titration	77
9 Komplexometrie und Selektivität	78
9.1 Komplexbildner und Komplexbildung bei der Titration	78
9.2 Stabilität von Komplexverbindungen und pH-Wert	79
9.3 Reaktionsbedingungen und Selektivität	81
9.4 Optimierung von Analysenverfahren nach den Beurteilungskriterien.....	81
9.5 Übung Komplexometrie und Selektivität	82
10 Elektrische Leitfähigkeit, Konduktometrie und Prinzipien der Instrumentellen Analytik	83
10.1 Elektrischer Widerstand und Leitfähigkeit	83
10.2 Äquivalentleitfähigkeit und Grenzleitfähigkeit	84
10.3 Kalibrierung und Kalibrierkurven	88
10.4 Bestimmung von Löslichkeitsprodukten	91
10.5 Konduktometrische Titration	92
10.6 Ermittlung der Bestimmungsgrenze bei einer Titration ...	97
10.7 Ein Vergleich nasschemischer und instrumenteller Verfahren am Beispiel der Konduktometrie	98
10.8 Übung Elektrochemische Leitfähigkeit und Konduktometrie	100
11 Elektrochemisches Potenzial: Prinzip und Anwendungen in der Analytik	101
11.1 Potenzialbildende Vorgänge und Elektronenfluss	101
11.2 Galvanische Elemente	103
11.3 Normalpotenzial und Elektrochemische Spannungsreihe	105
11.4 Elektrochemisches Potenzial und Konzentration	107
11.5 Analytische Anwendungen des elektrochemischen Potenzials	109
11.6 Elektrodenbau und Elektrodentypen	111
11.7 Gütekriterien für Elektroden	114
11.8 Übung Elektrochemisches Potenzial	116
12 Potenziometrische Säure-Base-Titration	116
12.1 Titrationskurve und Bestimmung des Äquivalenzpunktes	116
12.2 Titrationsverlauf, Äquivalenzpunkt und Stoffmengenverhältnis	119
12.3 Potentialsprung und Säurekonstante.....	121
12.4 Übung Potenziometrische Säure-Base-Titration	123
13 Redoxtitration und Entwicklung einer Standardarbeitsanweisung	124
13.1 Bestimmung von Oxidationszahlen und Stoffmengenverhältnissen	124
13.2 Oxidationszahl, Redoxgleichung und Stoffmengenverhältnis	126
13.3 Fehler und Störungen bei Redoxtitrationen	127
13.4 Maßsubstanzen, Urtitersubstanzen und Indikatoren	130

13.5 Erste Schritte zur Erstellung einer Standardarbeitsanweisung für die iodometrische Bestimmung von Sulfid in Wein	132
13.6 Übung Redoxtitration	134
14 Summenparameter und genormte Verfahren	135
14.1 Chemischer Sauerstoffbedarf	135
14.2 Oxidierbarkeit und Permanganatindex	138
14.3 Säurekapazität und Basekapazität	138
14.4 Kohlensäure-Kalk-Gleichgewicht und Wasserhärte	140
14.5 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl	141
14.6 Elektrische Leitfähigkeit und Gesamtsalzgehalt	142
14.7 Übung Genormte Verfahren und Summenparameter	144
15 Probennahme und Probenaufbereitung	145
15.1 Probenarten und Geräte zur Probennahme	145
15.2 Probengefäße und Probenkonservierung	146
15.3 Probenaufbereitung bei Flüssigkeiten	147
15.4 Probenaufbereitung bei Feststoffen	148
15.5 Übung Probennahme und Probenaufbereitung	152
16 Prinzipien und Methoden der Spektroskopie und der Photometrie	153
16.1 Kenngrößen von Licht	153
16.2 Die Zerlegung von Licht	156
16.3 Emission, Absorption und Fluoreszenz	157
16.4 Bauteile eines Spektrometers und die Aufnahme von Spektren	160
16.5 Molekülspektren	165
16.6 Übersicht über Spektroskopiebereiche und Bauteile von Spektrometern	167
16.7 Übung Grundlagen der Spektroskopie und Photometrie	168
17 Quantitative photometrische Analyse am Beispiel der UV-VIS Spektroskopie und Kalibrierkurven	169
17.1 Lambert-Beer'sches Gesetz	169
17.2 Extinktionskoeffizient, Bestimmungsgrenze und Derivatisierung	171
17.3 Analysengang einer photometrischen Bestimmung	173
17.4 Kalibrierkurven über die Standardadditionsmethode	177
17.5 Übung Quantitative photometrische Analyse	180
18 Atomabsorptionsspektroskopie	183
18.1 Bausteine eines Spektrometers für die Flammen-AAS ..	183
18.2 Justierung der Messeinrichtung bei der Flammen-AAS ..	184
18.3 Kompensation und Eliminierung von Störungen	185
18.4 Graphitrohr-AAS	186
18.5 Übung Atomabsorptionsspektroskopie	191
19 Infrarotspektroskopie	193
19.1 Bindungen, Schwingungen und Dipolmoment	193
19.2 Wellenzahl und Intensität	195
19.3 Auswertung und Interpretation von IR-Spektren	198
19.4 IR-Spektrometer und Probenaufbereitung	203
19.5 Übung IR-Spektroskopie	204

20 Prinzipien und Methoden der Chromatographie	206
20.1 Experiment und Übersicht	206
20.2 Extraktion und Nernst'scher Verteilungskoeffizient	207
20.3 Qualitative und quantitative Analyse am Beispiel der Dünnschichtchromatographie DC	213
20.4 Die chromatographische Trennung im Modell	216
20.5 Auflösung	218
20.6 Übung Prinzipien und Methoden der Chromatographie ...	220
21 Gaschromatographie GC	220
21.1 Das Trennsystem	220
21.2 Detektoren	224
21.3 Retention und Kenngrößen von Trennsystemen	226
21.4 Quantitative Analyse	230
21.5 Übung Gaschromatographie	233
22 Ionenchromatographie IC	234
22.1 Die Funktion von Ionenaustauschern	234
22.2 Das Trennsystem	236
22.3 Chromatogramme, Detektion und Suppression	238
22.4 Analysenbedingungen und Apparatur	241
22.5 Quantitative Analyse	242
22.6 Optimierung von Analyseverfahren nach den Beur- teilungskriterien	245
22.7 Übung Ionenchromatographie	246
23 Lösungen zu den Übungen	247
24 Sachwortverzeichnis	260

JEDE LEHRKRAFT
HAT EINE GANZ SPEZIELLE VERANTWORTUNG.

SIE HATTE DAS PRIVILEG UND DIE GELEGENHEIT,
ZU STUDIEREN.

DAFÜR SCHULDET SIE IHREN SCHÜLERINNEN UND SCHÜLERN,
DIE ERGEBNISSE IHRES STUDIUMS
IN DER EINFACHSTEN, KLARSTEN UND BESCHIEDENSTEN
FORM DARZUSTELLEN.

nach *Karl Popper* „Gegen die großen Worte“

1 Grundbaustein Analytik

1.1 Was ist Analytik?

Genauer: Was wird in der Analytik gemacht? Die Antwort darauf ist einfach. Schon das Etikett einer Mineralwasserflasche zeigt, worum es in der Analytik geht. Dort nämlich ist angegeben, welche Stoffe enthalten sind und in welchen Konzentrationen sie vorliegen. Natrium, ist da beispielsweise zu lesen, mit der zusätzlichen Angabe 82 mg/L. Diese Informationen basieren auf Ergebnissen, die durch Untersuchung dieses Produkts in einem analytischen Laboratorium erhalten worden sind. Die Bestimmung der Art der Stoffe, ob es sich also um Natrium, Kalium oder Magnesium handelt, wird **Qualitative Analyse** genannt. In der **Quantitativen Analyse** wird geklärt, in welchen Konzentrationen die Stoffe vorliegen. Wer aufmerksam die Etiketten der Mineralwasserflaschen liest, wird gerade bei Natrium große Unterschiede feststellen. „Natrium-arm“ nennt ein Getränkevertrieb sein Produkt, weil vielleicht nur 18,2 mg/L Natrium enthalten sind. Für Menschen mit Bluthochdruck ist es durchaus wichtig, das Mineralwasser mit der kleinsten Natriumkonzentration auszuwählen.

„Natriumkonzentration in Mineralwasser!“ Für die Verfechter der reinen Wissenschaft kann dieser Satz schon ein Graus sein, denn es gibt kein Wasser, das wirklich elementares Natrium enthält. „Natriumionenkonzentration“ wäre das richtige Wort. Doch: Was ist ein Ion und welchen Sinn hat es, diesen Zusatz auf das Etikett zu schreiben? In der Analytik sind die Experten nicht unter sich, es ist keine abgeschlossene Kaste, es werden vielmehr Daten ermittelt, die für jeden Menschen, für die Wirtschaft, für Industrie und Politik wichtig sein können. Folglich sind Formulierungen zu finden, die allgemeinverständlich sind und bei denen, sicher in Grenzen, sprachliche Ungenauigkeiten in Kauf zu nehmen sind. Laborkräfte allerdings müssen sehr genau wissen, was sie meinen, wenn sie Begriffe, vorzugsweise in ihrer abgekürzten Form, benutzen. Auch hier ist die Beherrschung der Fachsprache unabdingbare Voraussetzung für eine gemeinsame Arbeit. So ist beispielsweise unter „Analyt“ der Stoff, der Gegenstand der Untersuchung zu verstehen. „Matrix“ ist nicht etwa ein Datenfeld mit Zahlen wie in der Mathematik, sondern das Medium, in dem sich der Analyt befindet. Das Natriumion ist also in unserem Beispiel der Analyt und das Mineralwasser die Matrix.

Es ist dabei immer zu klären, was genau unter „Analyt“ zu verstehen ist. Stickstoffdünger können Stickstoff (Elementsymbol N) in den unterschied-

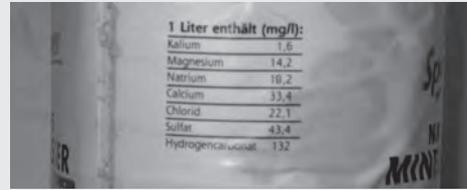
lichsten Bindungsformen enthalten, beispielsweise als Ammoniumstickstoff (NH_4^+) oder als Nitratstickstoff (NO_3^-). In beiden Stoffen ist zwar Stickstoff enthalten, aber die Aufnahmefähigkeit durch die Pflanzen ist davon abhängig, in welcher Bindungsform er vorliegt. Die Laborkraft muss also wissen, ob sie den Gehalt an Stickstoff, unabhängig von dessen Bindungsform, in dem Düngemittel bestimmen soll, ob also „Stickstoff der Analyt“ ist, oder ob sie nach dessen Bindungsform differenzieren soll. Die analytischen Methoden und der Aufwand und damit die Kosten sind je nach Aufgabenstellung stark unterschiedlich.

Umgekehrt ist bei jeder Analyse zunächst zu klären, in welcher Form der Analyt in der Matrix vorliegt und mit welchen anderen, eventuell störenden Stoffen, er in der Matrix vergesellschaftet vorkommt. Diese qualitative Analyse kann nur durchgeführt werden, wenn die Eigenschaften der gesuchten Stoffart bekannt sind, die sie von den anderen Stoffarten eindeutig unterscheidet. Wie ein Specht am „Hämmern“ und am wellenartigen Flug erkannt werden kann, und wie am „Gelächter“ des Vogels auch noch unterscheidbar ist, ob es sich um einen Grünspecht oder um einen Grauspecht handelt, so benutzt die Laborkraft einen Datensatz von Stoffkenngrößen wie Dichte, Schmelzpunkt, Lichtemission usw., der den Analyten so charakterisiert wie der Fingerabdruck einen Menschen. Dazu kann auf eine Fülle von Informationen zurückgegriffen werden, die sich zum größten Teil in den letzten hundert Jahren angesammelt haben und die heute durch die Möglichkeiten der elektronischen Datenverarbeitung in kürzester Zeit in überwältigender Fülle verfügbar sind.

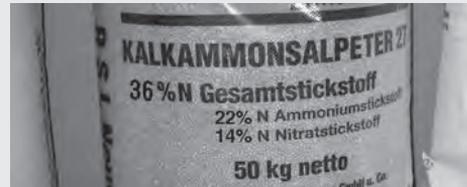
Handelt es sich allerdings um einen bisher unbekanntes Analyten, beispielsweise um einen Stoff, der dioxinähnliche Eigenschaften hat, aber mit den bisher bekannten Formen nicht identisch ist, so müssen zunächst Informationen über diesen Stoff im Labor erarbeitet werden. Beispielsweise müssen die Fragen geklärt werden: „Welche chemischen Elemente sind in ihm enthalten? In welchem Mengenverhältnis liegen diese vor? Wie sind die Elemente aneinander gebunden? Wie ist der Stoff räumlich gebaut? Welche Eigenschaften hat dieser Stoff?“ **Strukturaufklärung** und **Stoffkenngrößen** können dann zur Bestimmung dieses Stoffes in den verschiedensten Proben verwendet werden und ergänzen den Literaturfundus. Im Zeitalter der Datenvernetzung wächst die Zahl der Informationen explosionsartig.

„Dioxin ist giftig!“ Das ist bekannt, seit bei dem Unfall im oberitalienischen Seveso eine harmlos erscheinende weiße Wolke aus dem Kamin einer chemischen Fabrik eine Katastrophe angerichtet und einen ganzen Landstrich auf praktisch unabsehbare Zeit verseucht und damit unbewohnbar gemacht hat. Wer sich mit der Umweltproblematik befasst, kann neben Dioxin noch viele andere Stoffe nennen, die zu aufsehenerregenden Vergiftungsfällen geführt haben. So ist gerade der Wunsch, Lebensmittel völlig frei von Schadstoffen zu halten, verständlich, aber eine Illusion. Es gibt beispielsweise keine Matrix, auch nicht der menschliche Körper selbst, die vollständig frei von Quecksilber ist. Der jahrhundertelange Umgang mit diesem Stoff hat zu einer irreversiblen Verteilung über den ganzen Erdball gesorgt. Trotzdem sind Quecksilbervergiftungen äußerst selten und beschränken sich praktisch nur auf Personen, die berufsmäßig und meist unsachgemäß damit umgehen. Die Stoffart allein ist also nicht maßgebend für das Gefährdungspotenzial, sondern ihr Gehalt in der Matrix. Daher beansprucht die quantitative Analyse den größten Einsatz an Zeit, Arbeitskraft und die höchsten Investitionen in der Analytik.

Eines der größten Probleme ist die Matrix selbst. Wie leicht einzusehen, ist es nicht gleichgültig, ob Calciumionen im Trinkwasser, in Nahrungsmitteln, in Bodenproben oder in Erzen bestimmt werden sollen. Calciumionen bleiben zwar Calciumionen, aber in Trinkwasser können sie mehr oder weniger direkt bestimmt werden, in Bodenproben sind Aufarbeitungsschritte notwendig. Diese Aufarbeitungsschritte erfordern matrixabhängig sehr spezifische Kenntnisse und Geräte, daher haben sich mehrere **analytische Fachrichtungen** gebildet. Laboratorien in metallverarbeitenden Betrieben haben sich beispielsweise auf die Analyse von Molybdän oder Wolfram in Stählen spezialisiert, landwirtschaftliche Untersuchungsämter auf Pflanzenschutzmittelrückstände in Futtermitteln und Bodenproben, Weinlaboratorien auf die Bestimmung der Säure und des Alkohols im Wein, medizinische Untersuchungsämter auf Zellgewebe und Körperflüssigkeiten. Ein besonders weites Feld umfasst die Umweltanalytik, die umweltrelevante Stoffe in praktisch jeder Matrix bestimmt: Sauerstoff in Gewässern, Schwermetalle in Pflanzen, Ozonwerte der Luft, Asbest in Baustoffen usw.



Etikett
Mineralwasserflasche:
18,2 mg/L Natrium



Aufdruck
Düngemittelsack:
22% Ammoniumstickstoff,
14% Nitratstickstoff

Welche Eigenschaften hat der Stoff?
Welche Bindungsverhältnisse liegen vor?

Stoffkenngrößen
und
Strukturaufklärung

Welche Stoffart liegt vor?
In welcher Form liegt der Stoff vor?

Qualitative
Analyse

In welcher Menge, in welchem Gehalt, in welcher Konzentration liegt der Stoff vor?

Quantitative
Analyse

Analyt	Matrix
Na als Na ⁺	Mineralwasser
N als NH ₄ ⁺	Düngemittel
N als NO ₃ ⁻	Düngemittel
O ₃	Luft
HCCl ₃	Gewebe, Pflanzen
Zn als Zn ²⁺	Klärschlamm

Abb. 1.1: Fragen und Ziele, Analyt und Matrix

1.2 Der Analysengang

„Da, schauen Sie mal nach, was drin ist!“ Dies ist sicher kein sinnvoller Arbeitsauftrag für die Analyse einer Flüssigkeit unbekannter Zusammensetzung, denn in dieser Lösung können mehrere tausend verschiedener Stoffe enthalten sein!

Die Trinkwasserverordnung schreibt beispielsweise vor, dass die Konzentration an Nitrat maximal 50 Milligramm pro Liter betragen darf. Für den Fall, dass ein Liter Wasser die Masse von einem Kilogramm hat, dass dieses Kilogramm aus 999 Gramm Wasser und 1 g an gelösten Substanzen mit Einzelmassen von jeweils 50 mg besteht, sind in diesem Wasser 20 verschiedene Stoffe enthalten. Angesichts der Tatsache, dass viele Stoffe in sehr viel kleineren Konzentrationen vorkommen können, Blei beispielsweise mit einigen Mikrogramm pro Liter, kann selbst Trinkwasser mehrere tausend verschiedene Stoffe in einem einzigen Liter enthalten!

Vorgesetzte, die regelmäßig wie oben beschrieben die Arbeit in ihren Laboratorien ausgeben, wird es vermutlich sehr selten geben, denn ihr Betrieb würde in kürzester Zeit Konkurs anmelden müssen. Laborkräften muss also ein klares, eindeutig abgegrenztes **Analysenziel** gegeben werden und diese dürfen bei der praktischen Arbeit dieses Ziel nicht aus dem Auge verlieren. Das erscheint selbstverständlich und es ist anzunehmen, es bedürfe dazu keines Wortes der Erwähnung. Dem ist leider nicht so. Hat beispielsweise eine ionenselektive Elektrode eine Kennlinie, die über einen weiten Konzentrationsbereich reicht, beispielsweise von 10^{-6} bis 10^{-1} Gramm pro Liter, so ist häufig zu beobachten, dass auch in den kleinsten Konzentrationsbereichen, wo die Elektrode im „roten Drehzahlbereich“ arbeitet, versucht wird, die Kennlinie zu reproduzieren, obwohl die Aufgabe nur lautet: „Bestimmung der Massenkonzentration von Chlorid in einer wässrigen Lösung“. Diese kann durchaus bei weit höheren Konzentrationen, also im unproblematischen Bereich der Elektrode, liegen!

Ist das Analysenziel ausreichend genau definiert, kann die **Probennahme** erfolgen. So wie Autofahrer die Entnahme von Blut über sich ergehen lassen müssen, damit der Alkoholgehalt festgestellt werden kann, so müssen Luftproben, Bodenproben, Gewebeproben usw. zur Untersuchung genommen werden. Sachgerecht entnommen, muss hier hinzugefügt werden, denn gerade der Arbeitsschritt „**Probennahme**“ ist sehr fehleranfällig. Von der Höhe der Festung Ehrenbreitstein in Koblenz ist der

Zusammenfluss von Mosel und Rhein gut zu erkennen. Das Wasser der Mosel ist erheblich dunkler gefärbt als das Wasser der Rheins. Rheinabwärts linksseitig braucht es einige Kilometer, bis sich das Wasser beider Flüsse homogen vermischt hat. Werden ohne dieses Wissen Wasserproben aus dem Rhein genommen, so kann es sich leicht um reines Moselwasser handeln, dessen Analysenwerte für den Rhein sicher nicht repräsentativ sind!

In der Regel wird die Analysenprobe danach in das Untersuchungslabor gebracht und sobald als möglich zur Messung aufbereitet. Beispielsweise werden aus Früchten oder Pflanzen wässrige Auszüge bereitet, Bodenproben werden aufgeschlossen, d. h. in eine gelöste Form überführt, Gase werden in Absorptionslösungen gegeben. Diese **Probenaufbereitung**, häufig „clean up“ genannt, nimmt im Analysengang in der Regel die meiste Zeit in Anspruch und steht in der Fehleranfälligkeit der Probennahme wenig nach. Beispielsweise ist vor einigen Jahren in einem renommierten Analytiklabor in allen Gewässerproben ein bestimmter Ester als organische Verunreinigung gefunden worden. Dieser Ester wird aber nur in geringen Mengen produziert. Bei der Umrechnung der gefundenen Konzentrationen auf die Gesamtmasse dieses Esters in den deutschen Gewässern stellte sich heraus, dass weitaus weniger dieses Esters hergestellt wird, als in den Gewässern nach der Analyse enthalten sein soll! Das Rätsel hatte eine sehr einfache Lösung: Bei der Probenaufbereitung der Wässer wurden diese filtriert. Damit der Glasrichter dazu nicht ständig abgenommen werden musste, hatte die Laborkraft das Trichterende mit einem Kunststoffschlauch versehen. Auf dem Weg durch den Kunststoffschlauch hatten die Wässer den Weichmacher herausgelöst und war daher in allen Wasserproben enthalten!

Es gibt kein analytisches Labor, das fehlerfrei arbeitet. Gute analytische Labors aber bauen bei **jedem Schritt des Analysengangs Sicherungen** ein, mit denen sie Fehler erkennen oder ausschließen können. In sehr seltenen Fällen sind Fehler so offensichtlich wie bei dem oben beschriebenen Beispiel. Analysenfehler können aber verheerende Folgen haben. Wird die Blutgruppe falsch bestimmt, so überlebt der Patient mit großer Sicherheit eine Bluttransfusion nicht, hier geht es auf Leben und Tod. Wird festgestellt, dass Weine Frostschutzmittel enthalten, dann wird der Weinbaubetrieb geschlossen. Es hilft wenig, wenn nach einigen Monaten bekannt wird, dass die Analysen falsch waren, die Kundschaft lässt sich so leicht nicht zurückholen.

Die Methoden der **Qualitätssicherung** zum Ausschluss von Fehlern zeichnen das jeweilige Labor aus. Wesentlich ist dabei die Denkweise des Arbeitsteams, nicht erst auf Fehler zu reagieren, wenn sie offenbar werden, sondern **von vornherein mit Fehlern zu rechnen und entsprechende Erkennungsmethoden als Teil des Analysengangs einzuplanen**. Labors, die **zertifiziert** oder **akkreditiert** sind, arbeiten in dieser Hinsicht nach vorgegebenen und überprüfbaren Normen.

Die Verantwortung für ein Analyseergebnis darf nicht auf ein Gerät, auf eine Methode oder gar einer Einwirkung von außen abgeschoben werden. Verantwortlich für das Analyseergebnis ist das Laborteam, das die Ergebnisse erarbeitet hat und herausgibt! Die Übergänge zwischen Leichtfertigkeit im Umgang mit Analysenproben und kriminellen Handlungen sind fließend, wie die Vergangenheit gezeigt hat. Beispielsweise wurden in den USA Ergebnisse von Unbedenklichkeitsprüfungen für Medikamente veröffentlicht, ohne dass dazu auch nur eine einzige Untersuchung tatsächlich stattgefunden hatte. Die Ergebnisse waren frei erfunden! Ähnliche Fälle haben sich in den letzten Jahren auch an deutschen Universitäten zugetragen! Aufgedeckt wurden diese kriminellen Handlungen, weil die Rohdaten des Analysengangs und die Dokumentation der einzelnen Analysenschritte fehlten. Als Reaktion darauf hat der Gesetzgeber im Chemikaliengesetz mit der **Guten Laborpraxis GLP** eine Verfahrensweise der **Dokumentation** der Laborarbeit vorgegeben, mit der eine **Validierung**, das ist der Nachweis, dass das Verfahren in der täglichen Praxis die Anforderungen der vorgesehenen analytischen Anwendung erfüllt, möglich ist. Häufig wird GLP mit Qualitätssicherung gleichgesetzt. Um Missverständnissen vorzubeugen, ist festzuhalten, dass es bei GLP in erster Linie um die Dokumentation und nicht um die Richtigkeit der Analyseergebnisse geht!

Schon im eigenen Interesse muss die Laborkraft die Laborarbeit vollständig, nachvollziehbar und übersichtlich dokumentieren, und das von der allerersten Stunde in einem analytischen Labor an. Ob zur Dokumentation ein Laborjournal oder ein Computer benutzt wird, ist gleichgültig, wenn aber um 14 Uhr nicht mehr nachgeprüft werden kann, ob morgens um 9 Uhr die Analysenprobe auf einen 50-mL-Messkolben oder auf einen 100-mL-Messkolben gegeben wurde, so kann das einen relativen Fehler von 100 % bedeuten. Wie die Qualitätssicherung, so muss die **Dokumentation** das gesamte Analysenverfahren begleiten!

Ist die Probe vorbereitet, so kann die **Messung** erfolgen. Die Messung bezieht sich immer auf eine Stoffeigenschaft des Analyten, mit dem er sich von der Matrix unterscheidet. Die Messmethoden selbst können grob in „nasschemische“ und in „instrumentelle“ Methoden gegliedert werden. Die nasschemischen Methoden stützen sich im Wesentlichen auf Beobachtungen von Analyseverfahren mithilfe der Sinnesorgane des Menschen. Instrumentelle Methoden verwenden dazu weitgehend Messinstrumente.

An die Messung schließt sich die **Auswertung** an, aus den Rohdaten werden die Ergebnisse berechnet. Im Zeitalter der Computer wird dem Menschen viel Arbeit abgenommen und auch in der Analytik ist der Computer zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel geworden. Aber hier ist es wie überall: Wird der Computer richtig eingesetzt, dann ist er eine Hilfe, wird er falsch eingesetzt, dann produziert er Unsinn. Allzu leicht lassen sich hoch komplizierte Rechenverfahren auf Daten anwenden und Ergebnisse als Balkendiagramme, Trendlinien usw. vielfarbig darstellen. Dem Computer ausgeliefert ist, wer die Ergebnisse nicht notfalls auch per Hand ausrechnen könnte und fragwürdig ist, aus den Messdaten auch noch die letzte Kommastelle herauszukitzeln zu wollen, wenn durch die Probenaufbereitung von vornherein mit einem relativen Fehler von 10 % gerechnet werden muss!

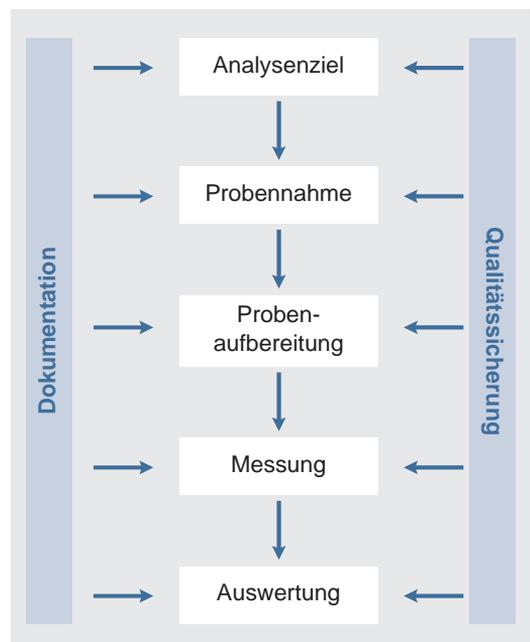


Abb. 1.2: Analysengang

1.3 Beurteilungskriterien für Analyseverfahren

„Das Analysenergebnis muss richtig sein!“ Niemand würde widersprechen, wenn diese Antwort auf die Frage käme, welches Analyseverfahren auf ein bestimmtes Problem angewandt werden soll. Tatsächlich ist die Richtigkeit eines der wichtigsten Kriterien für Analyseverfahren. Wenn beispielsweise die Konzentration eines waschaktiven Tensids in einem natürlichen Oberflächenwasser 0,110 mg/L beträgt, so wird diese Angabe als „**Wahrer Wert**“ bezeichnet. Findet das eine Labor 0,110 mg/L, das andere Labor aber 0,720 mg/L, so hat das erste Labor den richtigen, das zweite Labor einen falschen Wert angegeben. Was ist aber, wenn die gefundenen Werte 0,120, 0,130 oder 0,140 wären? Sind diese Werte noch als „richtig“ zu bezeichnen? Wie leicht einzusehen, sind die Angaben „richtig“ bzw. „falsch“ für sich allein ohne Inhalt, die Angabe muss in Zahlen umgesetzt werden! Beispielsweise kann dazu der **Relative Fehler F in %** (auch Relative Abweichung genannt) zum wahren Wert (Symbol μ , griech. My) angegeben werden.

Richtigkeit

gefundene Werte in mg/L	F in %
0,110	0,00
0,140	27,3
0,120	9,09
0,130	18,2
0,720	554

$\mu = 0,110 \text{ mg/L}$

Tabelle 1.1: Richtigkeit

Woher ist eigentlich der „wahre Wert“ eines Analyten in einer Probe bekannt? Es lohnt sich, über diese Frage nachzudenken, weil in ihr eines der wichtigsten Elemente für das Selbstverständnis der Analytik steckt! Der im Beispiel angegebene wahre Wert für das natürliche Oberflächenwasser mit 0,110 mg/L muss nämlich auch aus einem Analyseverfahren stammen. Woher ist aber bekannt, dass dieses Analyseverfahren „richtig“ ist? Werden z. B. Salatproben auf Nitrat analysiert, so können die gefundenen Werte zwar mit den bekannten durchschnittlichen Gehalten verglichen werden. Die wahren Werte aber sind nicht bekannt, mit denen die Abweichung von den experimentellen Werten berechnet werden könnte. Hier ist es wie mit der Henne und dem Ei! Auf die Spitze getrieben kann behauptet werden, dass wahre Werte im Grunde nicht angebar sind! Mit dem Begriff „wahrer Wert“

wird häufig etwas als selbstverständlich angesehen, was nicht selbstverständlich ist. Wie noch zu zeigen sein wird, ist in vielen Fällen der **Vergleich** zwischen der Analysenprobe und einem Standard, das ist eine Probe mit bekanntem Gehalt, der einzig gangbare Weg.

Wie gesagt, es lohnt sich, über diesen Sachverhalt nachzudenken und im Gedächtnis zu bewahren! Wer nur „null“ oder „hundert“ Prozent kennt, wird angesichts dieser Erkenntnis die praktische Arbeit einstellen. Kompetente Laborkräfte haben Sachkenntnis und Erfahrung, sie kennen die Stärken und die Schwächen des Analyseverfahrens, sie rechnen von vornherein mit Fehlern, sie bauen Sicherungen ein und versuchen so, einen **Fehler** nach dem anderen **auszuschließen**. Sie empfinden die Frage „Woher wissen Sie, dass Ihr Ergebnis richtig ist?“ nicht als Frechheit oder Unterstellung, sondern als eine Möglichkeit, die in ihrem Labor angewandten Methoden der **Qualitätssicherung** zu erläutern und so eine Vertrauensbasis zu den Kunden zu schaffen, wie das ein guter Handwerksbetrieb in seinem Bereich auch tut.

Präzision

Zum Vertrauen trägt sicher bei, wenn gezeigt werden kann, dass der Analysenwert nicht nur ein einziges Mal ermittelt wurde, sondern dass überprüft worden ist, inwiefern der Wert **reproduzierbar** ist, d. h., dass Mehrfachmessungen mit ein und derselben Probe durchgeführt worden sind. Dieses Beurteilungskriterium wird **Präzision** genannt. Wie die Richtigkeit, so ist auch die Präzision eines Analyseverfahrens in Zahlen auszudrücken. Hier haben statistische Methoden eine wichtige Funktion in der Analytik. An dieser Stelle sollen zur Illustration nur zwei Messreihen angegeben werden, aus denen auch ohne eine Rechnung ersichtlich ist, dass bei der Messreihe A die Präzision besser ist als bei Messreihe B.

Messreihe A	Messreihe B
1,10	0,90
1,00	1,20
1,20	1,30
1,10	0,80
1,20	1,10
1,20	0,70
1,00	0,60
1,10	1,40

Tabelle 1.2: Präzision

Bestimmungsgrenze

Richtigkeit und Präzision sind wichtige, aber nicht die einzigen Beurteilungskriterien für Analyseverfahren. Als Beispiel soll das bekannte Insektizid DDT dienen, das in einer Bodenprobe mit einem Gehalt von etwa 1 Mikrogramm pro Kilogramm Trockensubstanz vorhanden sein soll. Ein Mikrogramm sind 10^{-6} g. In einem Gramm dieser Bodenprobe sind damit 10^{-9} g, also 0,000 000 001 g enthalten! Ein Analyseverfahren, das für DDT optimal bezüglich Richtigkeit und Präzision ist, nützt hier gar nichts, wenn es für diesen unvorstellbar kleinen Gehalt nicht **empfindlich** genug ist. Dieses Beurteilungskriterium wird **Bestimmungsgrenze** genannt. Je niedriger die **Bestimmungsgrenze** eines Analyseverfahrens, desto kleinere Gehalte an Analyt können bestimmt werden. Das Kriterium „Bestimmungsgrenze“ hat gerade in der Umweltanalytik besonderes Gewicht und beeinflusst maßgeblich die Auswahl des Analyseverfahrens, denn die zu bestimmenden Gehalte sind häufig sehr klein. Wer eine Analyse beginnt, ohne sich um die Bestimmungsgrenze seines Analyseverfahrens zu kümmern, gleicht einem Menschen, der die Suppe mit der Gabel essen will!

Sicherheit

Sicherheit ist ein weiteres wichtiges Beurteilungskriterium für Analyseverfahren. Hier ist die Sicherheit für die **Laborkräfte** gemeint, die die Analysen durchführen und die Sicherheit für die **Umwelt**, die durch die Analyseverfahren selbst nicht unbeeinflusst bleibt. Wird beispielsweise der Chemische Sauerstoffbedarf eines Gewässers (CSB-Wert) bestimmt, der ein wichtiger Parameter für dessen Güte ist, so werden dazu Kaliumdichromat als Oxidationsmittel und hochkonzentrierte Schwefelsäure sowie Quecksilbersalze zur Einstellung der richtigen Reaktionsbedingungen verwendet. Kaliumdichromat ist ein Stoff mit erwiesener krebserzeugender und erbgutverändernder Wirkung. Beim Umgang mit diesen Stoffen sind also Vorsichtsmaßnahmen und Sachkenntnis geboten. Trotzdem sollte im Labor diskutiert werden, ob es nicht grundsätzlich sinnvoller ist, mit fertigen Lösungen von Kaliumdichromat zu arbeiten, als diese feinkörnige Substanz selbst einzuwiegen und dabei eventuell feine Staubteilchen einzusatmen. Gute Labors beziehen, auch aufgrund der Gesetzgebung, die Sicherheit der Umwelt in ihre Überlegungen grundsätzlich mit ein. Durch Verträge mit Herstellerfirmen lässt sich sowohl der Bezug der Einsatzstoffe als auch die Rücknahme der Abfallstoffe regeln. Über Recyclingverfahren ist so ein weitgehend geschlossener Stoffkreislauf möglich. Die Zeiten sind hoffentlich vorbei, in denen ein Umweltlabor den CSB-Wert

des Rheinwassers bestimmt und „großzügig“ mit der Entsorgung der Abfälle umgeht und ein anderes Umweltlabor, rheinabwärts gelegen, die Quecksilberkonzentration im Rhein bestimmt! Bezüglich der **Sicherheit bei der Laborarbeit und für die Umwelt** hat sich in den letzten Jahren vieles verbessert. Sicher wird in der Überregulierungswut bei den Sicherheitsbestimmungen, meist aus mangelnder Sachkenntnis, häufig über das Ziel hinausgeschossen, aber bei einer Reihe älterer Labors sind Überprüfungen durchaus angebracht.

Effektivität

Eine Fertigampulle Kaliumdichromatlösung ist im Einkauf wesentlich teurer als die entsprechende Menge an Festsubstanz, daher macht sich die Entscheidung, Fertigampulle kaufen oder Feststoffe selbst einwiegen, in der Chemikalienrechnung stark bemerkbar. Die Chemikalienrechnung wiederum ist nicht der einzige Kostenfaktor, auch die Arbeitszeit und der Geräteeinsatz müssen berücksichtigt werden. Das hier angesprochene Beurteilungskriterium für Analyseverfahren ist deren **Effektivität**. Dabei geht es nicht nur um **Kosten**, sondern wesentlich auch um die **Zeit bzw. die Geschwindigkeit**, in der ein Analyseergebnis erstellt werden kann. Wenn ein Fischsterben in einem Fluss beobachtet wird, ist die Ursache am sichersten zu ermitteln, wenn der Grund für das Fischsterben möglichst rasch analysiert werden kann. Eine zu langsame Analyse wäre in diesem Fall sinnlos!

Kosten und Zeit wiederum werden von vielerlei Faktoren beeinflusst wie beispielsweise:

- Kompetenz der Laborleitung und der Laborkräfte
- Personalkosten und Wartungskosten
- Rationalisierung, Normung und Robustheit von Analyseverfahren
- Steuerung und Automatisierung von Analyseverfahren mit EDV-Anlagen

Das Beurteilungskriterium **Effektivität** soll hier sehr weit gefasst sein und alle Parameter enthalten, die die Organisation und den Ablauf des Analyseverfahrens beeinflussen. Im Hinblick auf die heutige Situation am Arbeitsmarkt hat das Kriterium Effektivität nicht nur Bedeutung für das Analyseverfahren an sich, sondern wie der Einsatz von Industrierobotern im Grunde für die gesamte Volkswirtschaft!

Mit der Auswahl eines Analyseverfahrens ist es wie mit einem Hauskauf. Lage, Ausstattung, Fläche, Erhaltungsgrad usw. spielen hier eine Rolle und nicht zuletzt der Preis. Im Normalfall sind Kompromisse notwendig, d. h., einige Beurteilungskriterien haben stärkeres Gewicht und für die richtige

Gewichtung gibt es durchaus unterschiedliche Ansichten. Verständlich ist, dass der Inhaber eines analytischen Labors dem Beurteilungskriterium „Effektivität“ ein großes Gewicht beimessen muss. Wenn allerdings die Richtigkeit und die Präzision der Analysendaten darunter leiden, wird sich das in sehr kurzer Zeit negativ auf den Geschäftsverlauf auswirken!

Ob die Einwaage der Masse einer Analysenprobe richtig gewählt oder ob überhaupt das richtige Analyseverfahren angewendet wurde, immer sollten zunächst die Beurteilungskriterien herangezogen werden und dann eine verantwortbare Abwägung erfolgen. Jede Frage und jedes Problem ist im Hinblick auf die Beurteilungskriterien zu diskutieren. Ein Hauptanliegen dieses Buches ist es, zu zeigen, wie dies bei der praktischen Arbeit realisiert werden kann.

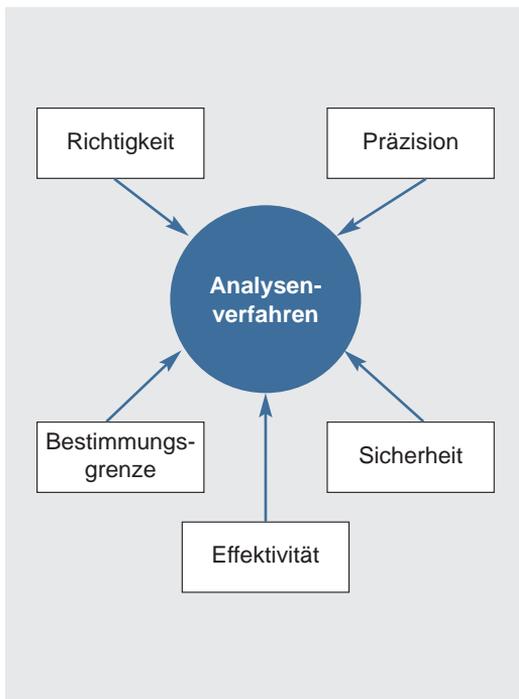


Abb. 1.3: Beurteilungskriterien für Analyseverfahren

1.4 Übung

Grundbaustein

- ① Stellen Sie die genannten analytisch wichtigen Begriffe sowie ihre Definitionen tabellarisch dar. Informieren Sie sich über die Bedeutung dieser Begriffe. (Diese Aufgabe soll bei jedem der folgenden Bausteine bearbeitet werden und wird dort nicht mehr eigens erwähnt.)
- ② Geben Sie für wichtige Fachbereiche der Analytik typische Analyte und Matrices an.
- ③ Suchen Sie Zeitungsmeldungen, die über Analysen berichten. Erstellen Sie daraus eine Tabelle mit den Spalten Analyt, Matrix, Messverfahren, Bedeutung/Bemerkungen.
- ④ An Stickstoff wurde gezeigt, dass dieses Element als Nitratstickstoff und als Ammoniumstickstoff vorliegen kann und dadurch unterschiedliche Wirkungen auf Böden und Pflanzen hat. Geben Sie für andere Elemente vergleichbare Beispiele an.
- ⑤ Analyte können in stark unterschiedlichen Gehalten in den Matrices vorkommen. Suchen Sie Beispiele, die diesen Sachverhalt illustrieren und versuchen Sie, dabei einen möglichst weiten Bereich abzudecken. Beachten Sie die verschiedenen Möglichkeiten der Gehaltsangaben.
- ⑥ Proben können oftmals nicht unmittelbar nach der Probennahme verarbeitet werden, andererseits können sich die Proben während der Standzeit verändern. Wie kann die Probe möglichst stabil gehalten werden? Welcher Zwischenschritt könnte in den aufgezeigten Analysegang eingefügt werden?
- ⑦ Entwickeln Sie ein Modell, mit dem der Unterschied zwischen Richtigkeit und Präzision anschaulich gemacht werden kann.
- ⑧ Suchen Sie nach Datensätzen bzw. erstellen Sie solche, bei denen auch ohne Rechnungen unterschiedliche Präzisionen erkennbar sind. Stellen Sie die Datensätze grafisch dar.
- ⑨ Überprüfen Sie, inwiefern die Beurteilungskriterien für Analysen in einer Laborvorschrift bzw. einer Arbeitsanweisung angesprochen werden.
- ⑩ Informieren Sie sich über Normung und Weiterentwicklung der Beurteilungskriterien für bestimmte Verfahren.

2 Erste Arbeitsschritte und Geräte

Zu den ersten Arbeitsschritten im Labor gehört es, feste Stoffe abzuwiegen, Volumina abzumessen und Lösungen herzustellen und zu reinigen. Dazu ist eine Grundausstattung von Geräten sowie die Kenntnis der sachgemäßen Handhabung erforderlich.

Die ersten Geräte, mit denen man im Labor zu tun hat, sind sicher Glasgeräte. Alle Glasgeräte sind bruchempfindlich, es werden aber spezielle Glasarten verwendet, die hohe Temperaturunterschiede sehr gut aushalten können. Praktisch alle Glasgeräte gibt es in unterschiedlichen Größen.

Die einfachsten Glasgeräte sind Reagenzglas, Becherglas und Erlenmeyerkolben. Sie tragen häufig eine grobe Skalierung und dienen dazu, einfache Handversuche durchzuführen, Flüssigkeiten und Feststoffe aufzunehmen und Proben aufzubereiten.

Zur Abtrennung fester Stoffe von Flüssigkeiten wird filtriert. Im einfachsten Fall werden dazu Glasrichter verwendet, in die Filterpapiere eingelegt werden. Bei den Filterpapieren kommt es darauf an, diejenigen mit der richtigen Porengröße zu verwenden, denn die Feststoffe haben unterschiedliche Korngrößen und sollen bei einer Filtration im Filter bleiben, während das Filtrat als eine klare Lösung in das Becherglas fließen soll.

Zur Filtration können auch so genannte Glasfiltertiegel verwendet werden, bei denen der Boden aus einer Fritte mit definierter Porengröße besteht. Wird an einen solchen Glasfiltertiegel mit einer Pumpe ein Unterdruck angelegt, so lässt sich der Trennungsvorgang erheblich beschleunigen, weil die Flüssigkeit durch die Fritte gesaugt wird. Allerdings kann das Trennergebnis verschlechtert werden, wenn dadurch feine Feststoffe „durchlaufen“.

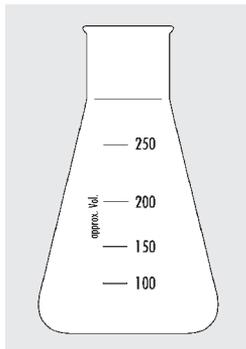


Abb. 2.1: Erlenmeyerkolben, 250 mL

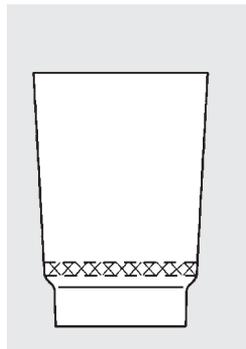


Abb. 2.2: Glasfiltertiegel

Um definierte Volumina zu entnehmen und herzustellen, werden Pipetten, Büretten, Messzylinder und Messkolben verwendet. Auf diesen Geräten sind deren Spezifikationen sowie die sachgemäße Handhabung aufgedruckt.

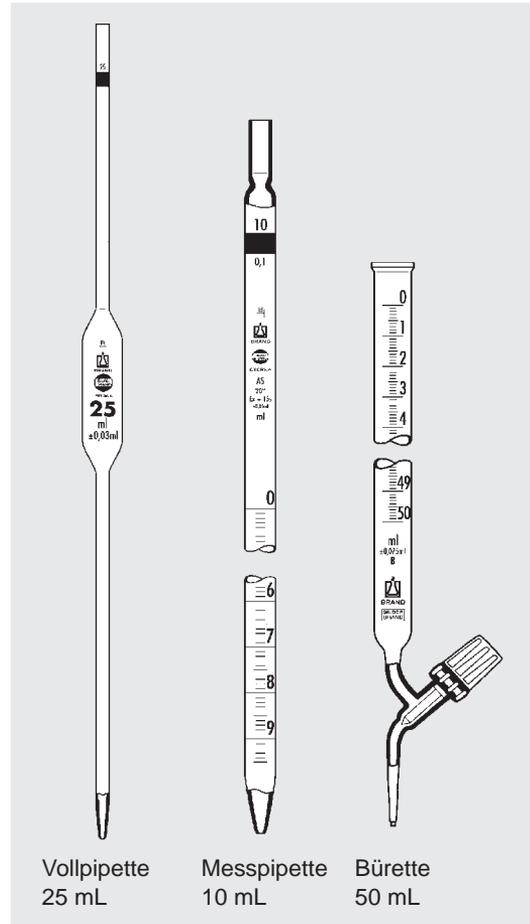


Abb. 2.3: Pipetten und Bürette

Auf der Messpipette in Abb. 2.3 finden sich neben der Angabe des Herstellers sowie der Konformitätsbescheinigung entsprechend einer Eichordnung folgende Angaben:

10 mL	Nennvolumen
AS	A: höchste Qualitätsstufe
	S: Schnellablauf
20 °C	Justiertemperatur
Ex + 15 s	Ex: auf Auslauf geeicht, 15 s: Wartezeit nach Auslauf 15 Sekunden
±0,05 mL	Toleranz (maximale Fehlergrenze)

Die Pipetten werden mit Pipettierhilfen (kleine Handpumpen, Peleusbälle) gefüllt und entleert. Die Flüssigkeit wird über die Markierung hinaus angesaugt und das überschüssige Volumen bis zur Markierung abgelassen und verworfen. Bei Vollpipetten kann nur das aufgedruckte Volumen abgemessen werden, bei Messpipetten und Messzylindern sind verschiedene Volumina möglich.

Ein entnommenes Volumen darf nicht mehr in die Vorratsflasche zurückgegeben werden, um Verunreinigungen zu vermeiden. Dies gilt auch für Feststoffe, die aus Vorratsgefäßen entnommen werden.

Das Volumen von Flüssigkeiten ist temperaturabhängig, daher ist die einzustellende Temperatur angegeben. Die Toleranzen, wie z. B. $\pm 0,05$ mL sind nur einzuhalten, wenn exakt auf die Markierung aufgefüllt wird und das Flüssigkeitsvolumen definiert auslaufen kann. Ein Wasserspiegel bildet an Glasrändern keine waagrechte Linie. Volumenmessgeräte werden daher so gefüllt, dass der untere Meniskus der Flüssigkeit die Eichmarke berührt, der Meniskus soll auf der Markierung „aufsitzen“, wie [Abb. 2.4](#) zeigt. Manche Volumenmessgeräte haben den so genannten „Schellbachstreifen“, der durch die Flüssigkeit optisch verjüngt wirkt und so eine exakte Einstellung des Flüssigkeitsspiegels zulässt.



Abb. 2.4: Volumeneinstellung bei der Füllung und Volumenablesung, hier mit Schellbachstreifen

Bei der abgebildeten Messpipette sind nach dem ersten Abfließen der Flüssigkeit noch 15 Sekunden zu warten, bis der Rest, der an der Glaswand „nachläuft“, mit ausgelaufen ist. Pipetten sind oft „auf Auslauf geeicht“, d. h., der Rest an Flüssigkeit, der in der Pipettenspitze verbleibt, darf nicht zusätzlich aus der Pipette herausgedrückt werden, da er nicht zum Messvolumen gehört.

Büretten haben Ähnlichkeit mit Pipetten, nur sind sie mit einem Auslaufhahn versehen und ermöglichen so ein einfaches Zudosieren von Flüssigkeiten. Die Auslasshähne gibt es in mehreren Ausführungen. Glashähne müssen mit Schliiffett gefettet werden. Gefettet wird nur das obere und das untere Drittel des Hahnkükens. Hier kommt es auf die richtige Dosierung an. Wird zu wenig gefettet, so dreht sich der Hahn nicht, bei zu viel Fett wird die Öffnung verstopft. Teflon-Hähne werden nicht gefettet. Das gilt für alle Geräte aus Teflon. Nach der Reinigung der Bürette ist es zweckmäßig, zwischen Hahn und Hahnhülse ein kleines Stück Filterpapier zu stecken, damit sich der Hahn nicht „festfrisst“.

Zur Herstellung von Lösungen definierter Konzentration werden Messkolben verwendet. Um homogene Lösungen herzustellen, ist es zweckmäßig, in den Messkolben zunächst die zu lösende Festsubstanz oder die konzentrierte Lösung einzugeben, Lösemittel in Portionen hinzuzugeben und durch Schütteln zu homogenisieren. Dann wird bis etwa 2 cm unter die Eichmarke aufgefüllt, temperiert und schließlich mit einer einfachen Pipette aufgefüllt.

Ein Messkolben wird erst dann auf die Eichmarke aufgefüllt, wenn die Lösung die auf dem Messkolben angegebene Temperatur hat und die Festsubstanz vollständig gelöst ist.

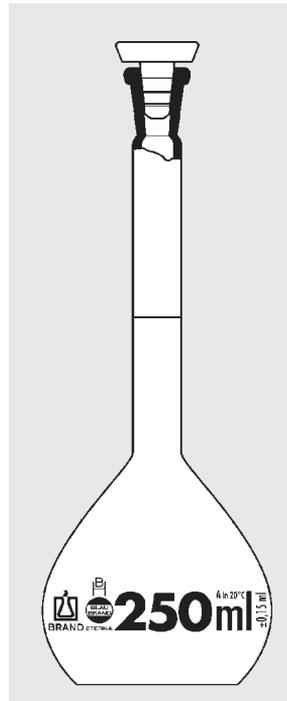


Abb. 2.5: 250-mL-Messkolben

Heute gibt es Geräte, über die entnommene Flüssigkeitsmengen digital abgelesen oder automatisch dosiert werden können. Einige Geräte erlauben auch die Dosierung sehr kleiner Volumina im Bereich von einigen Mikrolitern. Dies sind aber keine Geräte, mit denen am Anfang der Ausbildung gearbeitet werden sollte.

Natürlich beeinflusst das verwendete Messgerät maßgeblich die Richtigkeit und die Präzision, mit der Volumina abgemessen werden, aber der Einfluss der richtigen Handhabung und des Gerätezustandes sollte nicht zu gering eingeschätzt werden. Zu Beginn der Ausbildung ist es angebracht, mit größeren Toleranzen zu rechnen, als die Hersteller angeben, beispielsweise mit einem absoluten Fehler von 0,1 mL, das sind etwa zwei Tropfen. Sollen 10,0 mL abgemessen werden, so kann demnach das tatsächlich abgemessene Volumen 9,9 bis 10,1 mL betragen. Bei einem abzumessenden Volumen von 1,0 mL sind 0,9 bis 1,1 mL möglich. Für die dabei auftretenden Fehler hat dies Konsequenzen.

Abzumessendes Volumen	Absoluter Fehler in mL	Relativer Fehler in %
1,0	0,1	10
5,0	0,1	2
10,0	0,1	1

Tabelle 2.1: Volumina und Fehler

Für einen tolerierten relativen Fehler von 1 % ergibt sich daraus die Regel:

Das abzumessende Volumen beträgt mindestens 10 mL.

Zur Herstellung und Dosierung von Lösungen sollten folgende Glasgeräte zur ersten Grundausstattung gehören:

	(Nennvolumina in mL)
Bechergläser	100, 250 und 400 mL
Erlenmeyerkolben	100 und 250 mL
Messkolben	50, 100, 250, 500 und 1000 mL
Vollpipetten	10, 20, 25 und 50 mL
Messpipette	10 mL
Bürette	25 mL

Zu einer großen Arbeiterleichterung hat die Entwicklung der Analysenwaagen geführt. Moderne Analysenwaagen sind sehr benutzerfreundlich und können ohne weiteres Massenunterschiede von 0,1 mg feststellen. Mit einem Knopfdruck kann die Anzeige auf „null“ gestellt und die Nettomasse abgelesen werden.



Abb. 2.6: Analysenwaage

Das darf allerdings nicht bedeuten, dass jegliche Vorsicht außer Acht gelassen wird. Die richtige Justierung und regelmäßige Überprüfung der Waage durch einen Fachbetrieb ist sehr wichtig.

Fehler beim Wägegut sollten ebenfalls bedacht werden, beispielsweise den, dass die Glasgeräte je nach Trocknungszustand unterschiedliche Massen haben können. Es ist angebracht, von vornherein mit einem absoluten Fehler von 1 mg zu rechnen. Für einen relativen Fehler von 1 % ergibt sich in Analogie zu den Volumina die Regel:

Die einzuwiegende Mindestmasse beträgt 100 mg.

Die beiden Grundsätze geben also Mindestvolumina und Mindestmassen vor. Sicher kann bei sehr viel größeren Volumina und Massen auch mit einem größeren absoluten Fehler (z. B. 1 mL) gerechnet werden. Dann aber liegt der relative Fehler (z. B. bei 1000 mL) wieder unter 1 %.

In den meisten Fällen ist es nicht erforderlich, eine **geplante** Einwaage, etwa 0,5679 g, auch tatsächlich einzuwiegen. Vielmehr wird eine etwas kleinere oder etwas größere Masse eingewogen, beispielsweise 0,5691 g, diese **tatsächliche** Einwaage notiert und bei den nachfolgenden Rechnungen verwendet. Dies ist wesentlich effektiver, als in kleinen Portionen das Wägegut in das Wägegglas zu geben und gegebenenfalls wieder etwas aus dem Wägegglas zu entnehmen, um den geplanten Wert zu „treffen“! **Unter keinen Umständen darf Wägegut in die Vorratsflasche zurückgegeben werden!** Auch sollten in das Wägezimmernur Wägegut, Wägegglas, Spatel, Schreibzeug und das Journal mitgenommen werden. Keinesfalls dürfen Lösungen im Wägezimmern selbst hergestellt werden. In Wägezimmern, in denen die Waagen verschmutzt sind, ist mit großer Sicherheit gegen diesen Grundsatz verstoßen worden. Ein zurückgebliebenes weißes Salz kann harmloses Kochsalz, aber auch hochgiftiges Kaliumcyanid sein!

Erwärmt werden die Lösungen in der Regel mit elektrischen Heizplatten. Diese sind mit einem

Rührwerk, einer sich drehenden Metallscheibe, gekoppelt. Ein mit Teflon beschichtetes magnetisches Stäbchen, „Rührfisch“ genannt, wird davon angetrieben. Der Rührfisch wird in die Flüssigkeit gegeben und sorgt so für einen schnellen Lösevorgang bzw. für eine gute Durchmischung. Lösen, Mischen und auch „Entgasen“ von Flüssigkeiten (beispielsweise Mineralwasser, das gelöstes Kohlendioxid enthält) lässt sich vorteilhaft auch mit dem Ultraschallbad beschleunigt durchführen.

Selbstverständlich dürfte sein, sich vor der Einwaage von Substanzen und der Herstellung von Lösungen über deren Eigenschaften zu informieren. Eine der besten, schnellsten und billigsten Informationsquellen dazu sind die Kataloge der Lieferfirmen. Alle Daten wie Strukturformel, Summenformel, Molare Masse, Löslichkeit, Reinheit, Sicherheitsvorschriften usw. sind hier sehr übersichtlich zusammengestellt. Ansonsten stehen hierzu viele Tabellenwerke (Chemiker-Kalender, Römpp-Chemie-Lexikon usw.) sowie das Internet zur Verfügung.

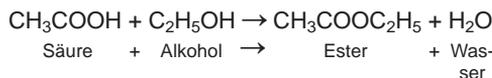
3 Chemisches Gleichgewicht und pH-Wert

3.1 Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz

„Die Ausgangsprodukte A und B gehen in das Reaktionsprodukt C über.“ So wird in der Chemie die folgende Reaktionsgleichung üblicherweise gelesen und verstanden:

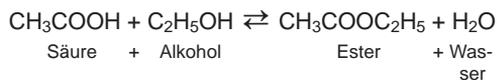


Diese Lesart ist nicht falsch, aber sie gibt nicht die ganze Wahrheit für den überwiegenden Teil der chemischen Reaktionen wieder. Als Beispiel soll die Bildung eines Esters aus Essigsäure und Ethanol dienen.



Wird die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs in bestimmten Zeitabständen untersucht, so wird festgestellt, dass sich die Säurekonzentration und die Alkoholkonzentration verringert und dass entsprechende Konzentrationen an Ester und Wasser gebildet werden, wie es der angegebenen

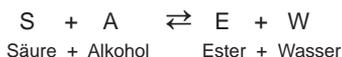
Reaktionsgleichung entspricht. Nach einer bestimmten Zeit aber ist zu beobachten, dass offenbar kein weiterer Umsatz stattfindet, denn die Konzentrationen ändern sich nicht mehr, obwohl noch Ausgangsstoffe vorhanden sind. Der Umsatz ist also nicht vollständig. Vermutet werden kann, dass die Reaktion damit zum Stillstand gekommen ist, weil sich die Konzentrationen nicht mehr ändern, aber das ist nicht der Fall. Es findet nach wie vor eine Reaktion statt, aber in dem Maße, wie aus Säure und Alkohol weiterer Ester und Wasser entstehen, bildet der Ester mit Wasser wieder die Ausgangsprodukte Säure und Alkohol zurück. Die Summe der Produktion und des Zerfalls ist gleich null, also ändern sich die Konzentrationen nicht mehr. Sehr anschaulich wird daher von einer Hinreaktion und einer Rückreaktion gesprochen, die sich in einem dynamischen **Chemischen Gleichgewicht** befinden. Dieser Sachverhalt wird durch einen Doppelpfeil symbolisiert.



Der hier beschriebene Sachverhalt der Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes ist für **alle** Bereiche der Chemie fundamental wichtig, also auch für die Analytik. Am Beispiel der Esterbildung lassen sich die Gesetzmäßigkeiten des chemischen Gleichgewichts anschaulich zeigen.

Für einen **ersten Ansatz** werden von einer **bestimmten Säure** (S) und von einem **bestimmten Alkohol** (A) jeweils 500 mmol abgemessen. Diese Mischung wird mit hier nicht weiter interessierenden Zusätzen und Lösemittel auf 1,000 L aufgefüllt. Damit sind die Ausgangskonzentrationen vor dem Start der Reaktion $c_0(\text{S}) = 500 \text{ mmol/L}$ und $c_0(\text{A}) = 500 \text{ mmol/L}$. Diese Mischung wird unter definierten Bedingungen zur Reaktion gebracht und die Konzentration an Ester in festgelegten Zeitabständen so lange bestimmt, bis sich dieser Wert nicht mehr ändert, das Chemische Gleichgewicht sich also eingestellt hat.

Nach der Einstellung des Gleichgewichts wird die Konzentration des Esters mit $c(\text{E}) = 400 \text{ mmol/L}$ gefunden. Aus der Stöchiometrie der abgekürzt geschriebenen Reaktionsgleichung



lässt sich aus diesem Zahlenwert angeben, welche Stoffmengenkonzentrationen an Wasser, Säure und Alkohol sich im Gleichgewicht befinden müssen, denn **pro gebildetes** Teilchen an Ester muss sich auch **ein** Teilchen an Wasser gebildet haben, und **pro gebildetes** Teilchen an Ester muss **ein** Teilchen an Säure umgesetzt werden. Für „umgesetzt“ soll im Hinblick auf die folgenden pH-Wert-Berechnungen das Wort „zerfallen“ gebraucht werden. Also ist $c(\text{H}_2\text{O}) = 400 \text{ mmol/L}$, von der Säure und dem Alkohol müssen jeweils noch $500 \text{ mmol/L} - 400 \text{ mmol/L} = 100 \text{ mmol/L}$ vorhanden sein.

Für eine eindeutige Konzentrationsangabe muss also nicht nur ersichtlich sein, um welchen Stoff es sich handelt, sondern auch, ob sich diese Angabe auf den Ausgangszustand oder auf den Gleichgewichtszustand bezieht. Es gelten die Vereinbarungen:

Gleichgewichtskonzentrationen sind Konzentrationen, die im Gleichgewicht tatsächlich vorliegen (wahre Konzentrationen). Das Konzentrationsymbol wird ohne Index, also c , geschrieben.

Ausgangskonzentrationen können reine Rechengrößen sein, sie können sich beispielsweise aus der Einwaage einer Substanz und dem

Volumen der Lösung errechnen lassen. Das Konzentrationsymbol wird mit dem Index „0“, also c_0 , geschrieben.

Konzentrationen zerfallener Teilchen, also im Gleichgewicht nicht mehr vorhandener Konzentrationen (fiktive Konzentrationen), werden mit dem Index „z“, also c_z , geschrieben. Diese sind reine Rechengrößen.

Die für die Stoffmengenkonzentrationen getroffenen Vereinbarungen werden sinngemäß auf Teilchen, Stoffmengen, Massen, Massenkonzentrationen usw. übertragen.

Damit lassen sich sehr einfache Bilanzen angeben. Beispielsweise gilt für die Teilchensorte X:

Teilchenbilanz	$N_0(\text{X}) = N(\text{X}) + N_z(\text{X})$
Stoffmengenbilanz	$n_0(\text{X}) = n(\text{X}) + n_z(\text{X})$
Konzentrationsbilanz	$c_0(\text{X}) = c(\text{X}) + c_z(\text{X})$

Für den ersten Ansatz bei der Veresterung gilt demnach:

$$c(\text{E}) = c(\text{W}) = c_z(\text{A}) = c_z(\text{S}) = 400 \text{ mmol/L und}$$

$$c(\text{A}) = c(\text{S}) = c_0(\text{A}) - c_z(\text{A}) =$$

$$= 500 \text{ mmol/L} - 400 \text{ mmol/L} = 100 \text{ mmol/L}$$

Für diesen **ersten Ansatz** sind in der [Tabelle 3.1](#) die Angaben zusammengestellt. Die Werte beziehen sich hier immer auf die Einheit mmol/L.

	1. Ansatz
$c_0(\text{S})$	500
$c_0(\text{A})$	500
$c(\text{E})$	400
$c(\text{W})$	400
$c_z(\text{S})$	400
$c(\text{S})$	100
$c_z(\text{A})$	400
$c(\text{A})$	100

Tabelle 3.1: Erster Ansatz

Um die Gesetzmäßigkeit herauszufinden, nach der diese Konzentrationen gebildet werden oder zerfallen, werden zwei weitere Ansätze mit veränderten Ausgangskonzentrationen „gefahren“ und die jeweilige Stoffmengenkonzentration an Ester im Gleichgewichtszustand bestimmt. Im Vergleich zum ersten Ansatz ergeben sich folgende Werte: