



EUROPA FACHBUCHREIHE
für Chemieberufe

Betriebsanalytik

... eine Einführung

Autoren:

Dr. Hans Jürgen Metternich

Dr. Steffan Ritzenhoff

Dr. Eberhard Busker

Michael Dopheide

Guido Scholz

Unter Mitwirkung von Olaf Brandt und Marius Olechowski

2. Auflage

VERLAG EUROPA-LEHRMITTEL · Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG

Düsseldorf Straße 23 · 42781 Haan-Gruiten

Europa-Nr.: 71057

Autoren:

Dr. Hans Jürgen Metternich
Dr. Steffan Ritzenhoff
Dr. Eberhard Busker
Michael Dopheide
Guido Scholz

Unter Mitwirkung von Olaf Brandt und Marius Olechowski

Förderer:



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Europäischer Sozialfonds
für Deutschland



Projekträger
im DLR

Projektpartner:

CREOS

Lernideen und Beratung GmbH

EVONIK Industries AGAQura

GmbH

Provadis

Partner für Bildung & Beratung Sozialpartner-Akademie

Chemie-Stiftung

2. Auflage 2013

Druck 5 4 3

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

ISBN 978-3-8085-7106-4

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

Umschlaggestaltung CREOS Lernideen und Beratung GmbH unter Verwendung technischer Zeichnungen der Autoren.

© 2013 by Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG, 42781 Haan-Gruiten
www.europa-lehrmittel.de

Satz: Typework Layoutsatz & Grafik GmbH, 86167 Augsburg
Druck: Plump Druck und Medien GmbH, 53619 Rheinbreitbach

Inhalt

VORWORT	9
1 PROBENAHME	10
1.1 Allgemeines	10
1.1.1 Planung einer analytischen Untersuchung	10
1.1.2 Durchführung einer analytischen Untersuchung	11
1.1.3 Qualitätssicherung bei einer analytischen Untersuchung	12
1.2 Probenahme	13
1.2.1 Rahmenbedingungen für eine Probenahme	14
1.2.2 Probenahmeverfahren	14
1.2.3 Probenarten	15
1.2.4 Probenahmegeräte	16
1.2.5 Probenkennzeichnung	17
1.2.6 Probentransport und -lagerung	17
1.3 Probenvorbereitung	18
1.3.1 Auflösen	18
1.3.2 Aufschlussverfahren	18
1.3.3 Abtrennungs- und Anreicherungsverfahren	25
1.4 Fragen zum Kapitel Probenahme	32
2 TITRATION	33
2.1 Einführung	33
2.2 Volumenmessgeräte	34
2.2.1 Messkolben	34
2.2.2 Messzylinder	34
2.2.3 Pipetten	35
2.2.4 Dispenser	36
2.2.5 Bürette	36
2.3 Gehaltsgrößen	37
2.3.1 Massenanteil	37
2.3.2 Massenkonzentration	38
2.3.3 Stoffmengenanteil	38
2.3.4 Stoffmengenkonzentration	39
2.3.5 Volumenanteil	39
2.3.6 Volumenkonzentration	40
2.4 Einteilung der Titrationsarten	40
2.4.1 Reaktionstypen	40
2.4.2 Titrationsarten	41
2.5 Endpunkterkennung	42
2.5.1 Chemische Indikation	42
2.5.2 Fällungsindikatoren	43
2.5.3 Physikalische Indikation	44
2.6 Säure-Base-Titration	53
2.6.1 Definition einer Säure und Base	53
2.6.2 pH-Wert	55
2.6.3 Titrationskurven	56
2.7 Fällungstitration	58
2.8 Redoxtitration	59
2.8.1 Permanganometrie	61
2.8.2 Dichromatometrie	62

2.8.3	Cerimetrie	63
2.8.4	Ferrometrie	63
2.8.5	Bromatometrie	64
2.8.6	Iodometrie	64
2.8.7	Karl-Fischer-Titration	65
2.9	Komplexbildungstitation	66
2.9.1	Grundlagen der Komplexbildung	66
2.9.2	Benennung von Komplexen	67
2.9.3	Grundlagen der Komplexbildungstitation	67
2.9.4	Chelatbildner	68
2.9.5	Indikatoren zur Endpunkterkennung	70
2.10	Berechnung der Analysenergebnisse	71
2.11	Fragen zum Kapitel Titration	73
3	REFRAKTOMETRIE	74
3.1	Refraktion	74
3.2	Brechungsindex	74
3.3	Aufbau eines Refraktometers	75
3.4	Durchführung der Messung	76
3.5	Anwendungsgebiete	77
3.6	Fragen zum Kapitel Refraktometrie	77
4	DICHTE	78
4.1	Definition	78
4.2	Physikalische Grundlagen	78
4.3	Bestimmungsverfahren	79
4.3.1	Bestimmung der Masse und des Volumens eines Körpers	80
4.3.2	Auftriebsmessungen	82
4.4	Fragen zum Kapitel Dichte	84
5	GRUNDLAGEN DER CHROMATOGRAPHIE	85
5.1	Geschichte	85
5.2	Allgemeines	85
5.2.1	Anwendung	85
5.2.2	Vorteile	85
5.2.3	Trenneffekte	85
5.3	Grundlagen der Chromatographie	89
5.3.1	Retention	89
5.3.2	Bandenverbreitung	90
5.3.3	Auflösung	90
5.3.4	Abhängigkeit der Bandenverbreiterung von der Strömungsgeschwindigkeit	92
5.3.5	Optimale Analysenbedingungen und Auswahl der Trennsäule	94
5.4	Fragen zum Kapitel Grundlagen der Chromatographie	95
6	GASCHROMATOGRAPHIE (GC)	96
6.1	Trennprinzip	96
6.2	Trenneffekte	97
6.3	Verteilungskonstante K	97
6.4	Retentionsfaktor k	98
6.5	Aufbau eines gaschromatographischen Systems	98

6.5.1	Prinzipieller Aufbau	98
6.5.2	Trägergas	99
6.5.3	Gaschromatographische Säulen	99
6.5.4	Stationäre Phasen	101
6.5.5	Injektor	103
6.5.6	Detektoren	107
6.6	Parameter der Gaschromatographie	110
6.6.1	Temperatureinfluss	110
6.6.2	Optimale Analysenbedingungen und Auswahl der Trennsäule	111
6.7	Chromatogramm einer GC-Analyse	112
6.8	Auswertung einer GC-Analyse	113
6.8.1	Qualitative Analyse	113
6.8.2	Quantitative Analyse mit innerem Standard	115
6.9	Fragen zum Kapitel Gaschromatographie	117
7	HIGH PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC)	119
7.1	Apparaturen zur Hochdruckflüssigkeitschromatographie	119
7.2	Trennsysteme	122
7.2.1	Auswahl des Trennsystems	122
7.2.2	Adsorptionschromatographie	124
7.2.3	Einfluss von Wasser auf die Trennung	126
7.2.4	Einfluss des Lösemittels auf die Trennung	126
7.2.5	Das Elutionsproblem	126
7.2.6	Einfluss der Struktur der Probensubstanz	129
7.3	Anwendungsmöglichkeiten der Adsorptionschromatographie	130
7.3.1	Absorption an polaren Festkörpern	130
7.3.2	Trennung in reversed-phase Systemen und an den chemisch gebundenen stationären Phasen	130
7.3.3	Trennungen an Polyamid-Phasen	131
7.4	Fragen zum Kapitel HPLC	131
8	GRUNDLAGEN DER SPEKTROSKOPIE	132
8.1	Allgemeines	132
8.2	Grundlagen	132
8.2.1	Elektromagnetische Strahlung	132
8.2.2	Wirkung der Strahlung auf die Probensubstanz	134
8.2.3	Quantelung der Strahlung	137
8.3	Spektrum	138
8.4	Einteilung der Spektroskopiearten entsprechend der Wellenlänge	139
8.5	Fragen zum Kapitel Grundlagen der Spektroskopie	140
9	UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	141
9.1	Allgemeines	141
9.2	Grundlagen	143
9.2.1	Absorptionsprinzip im UV/Vis-Bereich	143
9.2.2	Chromophore und Auxochrome	144
9.2.3	Bouguer-Lambert-Beer'sches Gesetz	146
9.3	UV/Vis-Spektrometer	147
9.3.1	Küvetten	147
9.3.2	Lichtquellen	148
9.3.3	Monochromatoren	148

9.3.4	Detektoren	148
9.4	Aufbau von UV/Vis-Spektrometern	149
9.4.1	Aufbau eines Filter-UV/Vis-Photometers	149
9.4.2	Aufbau eines Einstrahl-UV/Vis-Spektrometers	150
9.4.3	Aufbau eines Zweistrahl-UV/Vis-Spektrometers	150
9.4.4	Aufbau eines Photodiodenarray-Spektrometers	151
9.4.5	UV-VIS-NIR-Spektralphotometer	151
9.5	UV/Vis-Spektren	152
9.6	Durchführung einer UV/Vis-spektroskopischen Analyse	153
9.6.1	Probenpräparation	153
9.6.2	Messen von UV/Vis-Spektren für qualitative Analysen	153
9.6.3	Messen von UV/Vis-Spektren für quantitative Bestimmungen	153
9.6.4	Auswertung	155
9.7	Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie	155
9.7.1	Qualitative UV/Vis-Spektroskopie	155
9.7.2	Quantitative UV/Vis-Spektroskopie	156
9.7.3	Farbzahlbestimmungen	156
9.7.4	Bestimmung über den Vergleich von Extinktionen	158
9.7.5	Bestimmung über eine Kalibrierung	158
9.7.6	Derivativspektroskopie	160
9.8	Fehlerquellen und Wartung	162
9.8.1	Strahlungsquellen	162
9.8.2	Strahlengang und Monochromator	162
9.8.3	Küvetten	162
9.8.4	Probenvorbereitung	162
9.8.5	Kalibrierung	162
9.9	Fragen zum Kapitel UV/Vis-Spektroskopie	164
10	NIR-SPEKTROSKOPIE	165
10.1	Grundlagen der NIR-Spektroskopie	165
10.2	Apparative Details	167
10.3	Konzepte	168
10.4	Kalibrierung, Optimierung und Validierung	169
10.5	Anwendungsbeispiele	171
10.5.1	Produkterkennung und Rohstoffeingangskontrolle	171
10.5.2	Quantitative Modelle zur Endproduktüberwachung und Prozesskontrolle	172
10.6	Aufbau von Online-Verfahren und Mehrkanalmesssystemen	174
10.6.1	Optisches Multiplexing	174
10.6.2	Probenstrom-Multiplexing	175
10.7	Fragen zum Kapitel NIR-Spektroskopie	175
11	INFRAROT-SPEKTROSKOPIE	177
11.1	Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung	177
11.1.1	Molekülrotationen	178
11.1.2	Molekülschwingungen	180
11.1.3	Molekülrotationsschwingungen	183
11.2	IR-Spektren von mehratomigen Molekülen	184
11.2.1	Normalschwingungen	184
11.2.2	Ober- und Kombinationsschwingungen	185
11.2.3	Bandenformen	186

11.3	Spektrometer	187
11.3.1	Aufbau eines dispersiven Zweistrahlensystems	188
11.3.2	Aufbau eines Fourier-Transformations- (FTIR) IR-Spektrometers	189
11.3.3	Strahlungsquellen in der Infrarotspektroskopie	189
11.3.4	Optik und Spektralapparat	190
11.3.5	Detektoren in der IR-Spektroskopie	190
11.4	Probenvorbereitung für die IR-Spektroskopie	190
11.4.1	Präparation von festen Proben	190
11.4.2	Präparation von flüssigen Proben	194
11.4.3	Messung von gasförmigen Proben	196
11.4.4	Reflexionsspektroskopie	197
11.5	IR-Spektroskopie als qualitative Analysenmethode	199
11.6	IR-Spektroskopie als quantitative Analysenmethode	204
11.7	Fragen zum Kapitel IR-Spektroskopie	208
12	KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE (NMR-SPEKTROSKOPIE)	209
12.1	Theorie der NMR-Spektroskopie	209
12.1.1	Einleitung	209
12.1.2	Kerndrehimpuls	209
12.1.3	Kerne im statischen Magnetfeld	209
12.1.4	Kernmagnetische Energiezustände	210
12.2	NMR-Spektrometer	211
12.2.1	Kryomagnet	212
12.2.2	Messkopf	212
12.3	NMR-Spektroskopie in der praktischen Anwendung	213
12.3.1	Das Continuous-Wave-Verfahren	214
12.3.2	Das Impuls-Verfahren	214
12.3.3	Relaxation	216
12.3.4	Aufnahme von Spektren	216
	• Zeit- und Frequenzdomäne	216
	• Auflösung und Signal / Rausch-Verhältnis	217
12.4	NMR-Spektren	218
12.4.1	Die chemische Verschiebung	218
12.4.2	Spin-Spin-Kopplung	220
	• Multiplizitätsregeln	220
	• Kopplung mit einem Nachbarkern (AX-System)	221
	• Kopplung mit zwei äquivalenten Nachbarkernen (AX ₂ -System)	222
	• Kopplung mit mehreren äquivalenten Nachbarkernen (A _m X _n -System)	222
	• Kopplung zwischen drei nicht-äquivalenten Kernen (AX-Spinsystem)	223
	• Kopplung zwischen ¹ H- und ¹³ C-Kernen	224
	• Kopplung zwischen unterschiedlichen Kernen	224
12.4.3	Intensitäten der Resonanzsignale	225
12.5	Spezielle Messtechniken der NMR-Spektroskopie	227
12.5.1	¹ H-Breitband-Entkopplung	227
12.5.2	Selektive ¹ H-Entkopplung	228
12.5.3	DEPT-Spektren	228
12.5.4	Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie	229
	• COSY (correlated spectroscopy)	229
12.5.5	Bildgebende NMR-Spektroskopie	231
12.6	Auswertung von NMR-Spektren	232
12.7	Fragen zum Kapitel NMR-Spektroskopie	238

13	MASSENSPEKTROMETRIE	239
13.1	Was ist Massenspektrometrie?	239
13.2	Ionisierung	242
13.3	Atomare Massen	243
13.4	Isotope	246
13.5	Detektion von Ionen	248
13.6	Massenspektren	249
13.7	Massenauflösung	251
13.8	Ionisationsmethoden	252
13.8.1	Elektronenstoßionisation (EI)	253
13.8.2	Chemische Ionisation (CI)	258
13.8.3	Elektrosprayionisation (ESI)	259
13.8.4	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck APCI	261
13.8.5	Matrix unterstützte Laserionisation MALDI	262
13.9	Massenanalysatoren	263
13.9.1	Magnetische Analysatoren	263
13.9.2	Quadrupole, Multipole	265
13.9.3	Ionenfallen	267
13.9.4	Flugzeitmassenspektrometer	268
13.9.5	Ionen Cyclotron Resonanz Massenspektrometer	269
13.9.6	Orbitrap Massenspektrometer	271
13.10	Kopplungstechniken	272
13.10.1	GC/MS-Kopplung	272
13.10.2	LC/MS-Kopplung	276
13.11	Fragen zum Kapitel Massenspektrometrie	278
14	VALIDIERUNG	279
14.1	Definitionen von Validierungskomponenten	279
14.1.1	Präzision	279
14.1.2	Richtigkeit	280
14.1.3	Genauigkeit	281
14.1.4	Linearität	281
14.1.5	Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	281
14.1.6	Selektivität	283
14.1.7	Robustheit	284
14.1.8	Methodenfähigkeit	284
14.2	Sonderverfahren zur Validierung	284
14.2.1	Olfaktometrische, sensorische und visuelle Verfahren	284
14.2.2	Molekülspektroskopie (IR, NIR, NMR, UV/Vis)	286
14.3	Definition grundlegender Begriffe	287
14.4	Dokumentation	288
14.5	Fragen zur Validierung und Dokumentation	290
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	291
	SACHWORTVERZEICHNIS	292

Vorwort

E-Learning für Chemieberufe

Viele Themenbereiche aus der Betriebsanalytik lassen sich mit klassischen medialen Elementen wie Fotos, Grafiken und Texten nur zu einem gewissen Maß plakativ beschreiben. Das Zusammenspiel von funktionalen Zusammenhängen oder Prozessen erfordert mit zunehmender Komplexität der zu vermittelnden Lerninhalte ein hohes Abstraktionsvermögen, bleibt also letztlich der Vorstellungskraft des Lernenden überlassen. Da diese Fähigkeit nicht allgemein vorausgesetzt werden kann, sind neue Konzepte und didaktische Ansätze gefragt, die die Leistungsfähigkeit eines Buches in der Wissensvermittlung durch den Einsatz moderner Medien ergänzen und so ein weitergehendes Verständnis erzeugen sowie die Nachhaltigkeit des Lernprozesses verbessern können.

Das vorliegende Lehrbuch ist Bestandteil eines solchen medienübergreifenden Wissenstransfers. Der Lernstoff orientiert sich eng an den Ausbildungsordnungen typischer Berufsbilder der Branche, wie Chemielaborant, Lacklaborant und Chemikant, Pharmakant oder Produktionsfachkraft. Das Konzept besteht durch eine sinnvolle Ergänzung des Lernstoffes mit interaktiven Lernmedien. Diese optionalen, interaktiven Softwaremodule unterstützen den Lernprozess durch das Überwinden genau jener „Verständnisgrenze“, die ein weitreichendes Abstraktionsvermögen voraussetzt. Prozesse und Apparaturen aus dem chemischen Betriebs- und Laboralltag werden durch Animationen geschickt in Szene gesetzt beziehungsweise dem Verstehen zuträglich visualisiert.

Dieses sehr praxisnahe Lehrbuch umfasst alle Teilbereiche der Betriebsanalytik, die im Rahmen des Projektes E-Learning für Chemieberufe (ELCH) und in dessen Fortführung erarbeitet wurden. Ausgehend von der Probenahme werden neben nasschemischen und physikalischen Messverfahren auch gängige Verfahren der instrumentellen Betriebsanalytik vorgestellt. Ergänzt werden diese durch spezielle Verfahren der instrumentellen Analytik, wie die Kernresonanzspektroskopie (NMR) und Massenspektrometrie (MS). Grundlegende Methoden der Validierung schließt die Thematik ab. Die wissenschaftliche Begleitung, die den Projektverlauf und die Erstellung der Inhalte unterstützte, sichert die Qualität der Lösungen in Hinblick auf Mediendidaktik und Ergonomie.

Das mit Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung sowie Mitteln des Europäischen Sozialfonds geförderte Projekt ELCH ist der erfolgreiche Versuch, ein umfassendes Lernszenario zu schaffen, das bewährte Medien mit ansprechenden, digitalen Lernmedien kombiniert.

Die Autoren des Konsortiums ELCH.

Im Frühjahr 2013

1 Probenahme

Ein äußerst wichtiger Schritt bei allen analytischen Untersuchungen wie beispielsweise Rohstoffeingangs-, Inprozess- oder Produktkontrolle ist die Probenahme. Das Ergebnis einer analytischen Untersuchung ist vom gewählten Analyseverfahren, aber auch maßgeblich von einer korrekt durchgeführten Probenahme abhängig. Unsachgemäß entnommene oder unzureichend charakterisierte Proben sollten nicht untersucht werden, weil sie zu falschen Ergebnissen und in der sich anschließenden Bewertung zu falschen Schlussfolgerungen führen.

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit und hohen Reproduzierbarkeit der eigentlichen Analyseverfahren stellt die Probenahme die Hauptfehlerquelle in analytischen Untersuchungen dar. Bevor also Anstrengungen unternommen werden die analytischen Messverfahren weiter hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze zu verbessern, sollten zunächst die Teilschritte Probenahme und Probenvorbereitung überprüft und gegebenenfalls verbessert werden.

1.1 Allgemeines

1.1.1 Planung einer analytischen Untersuchung

In einem analytischen Untersuchungsprozess gilt es im ersten Schritt die Fragestellung eines Auftraggebers, also das analytisch zu beantwortende Problem, in eine analytische Fragestellung zu übertragen.

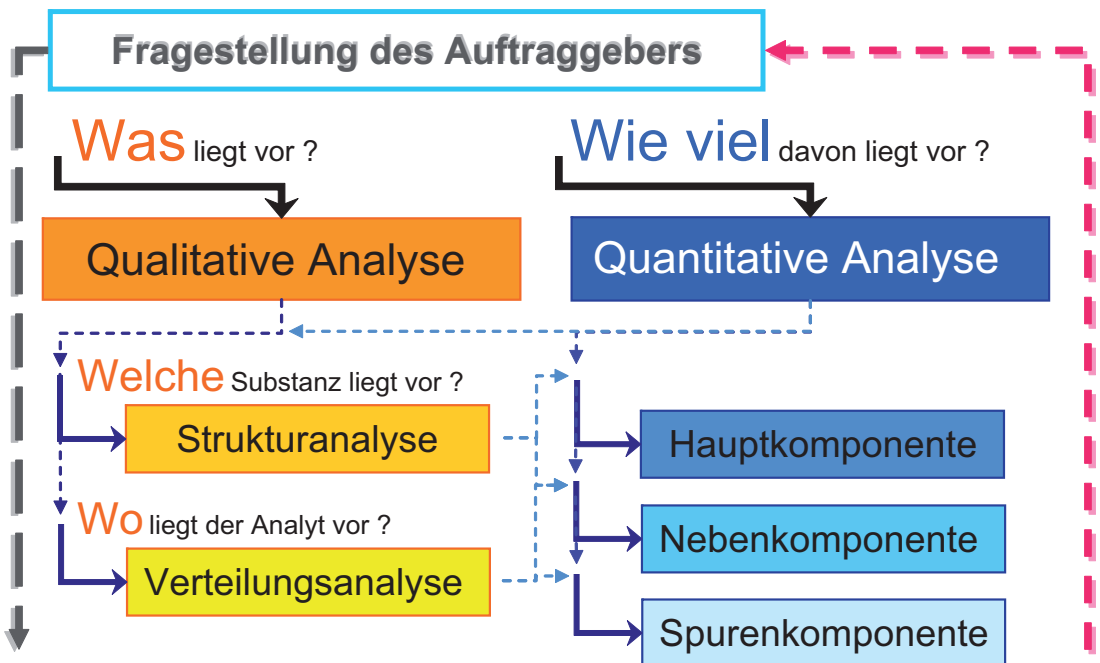


Abbildung 1-1 Identifizierung der analytischen Fragestellung

Nachdem die analytische Fragestellung identifiziert wurde, kann die eigentliche Durchführung der Untersuchung geplant werden.

1.1.2 Durchführung einer analytischen Untersuchung

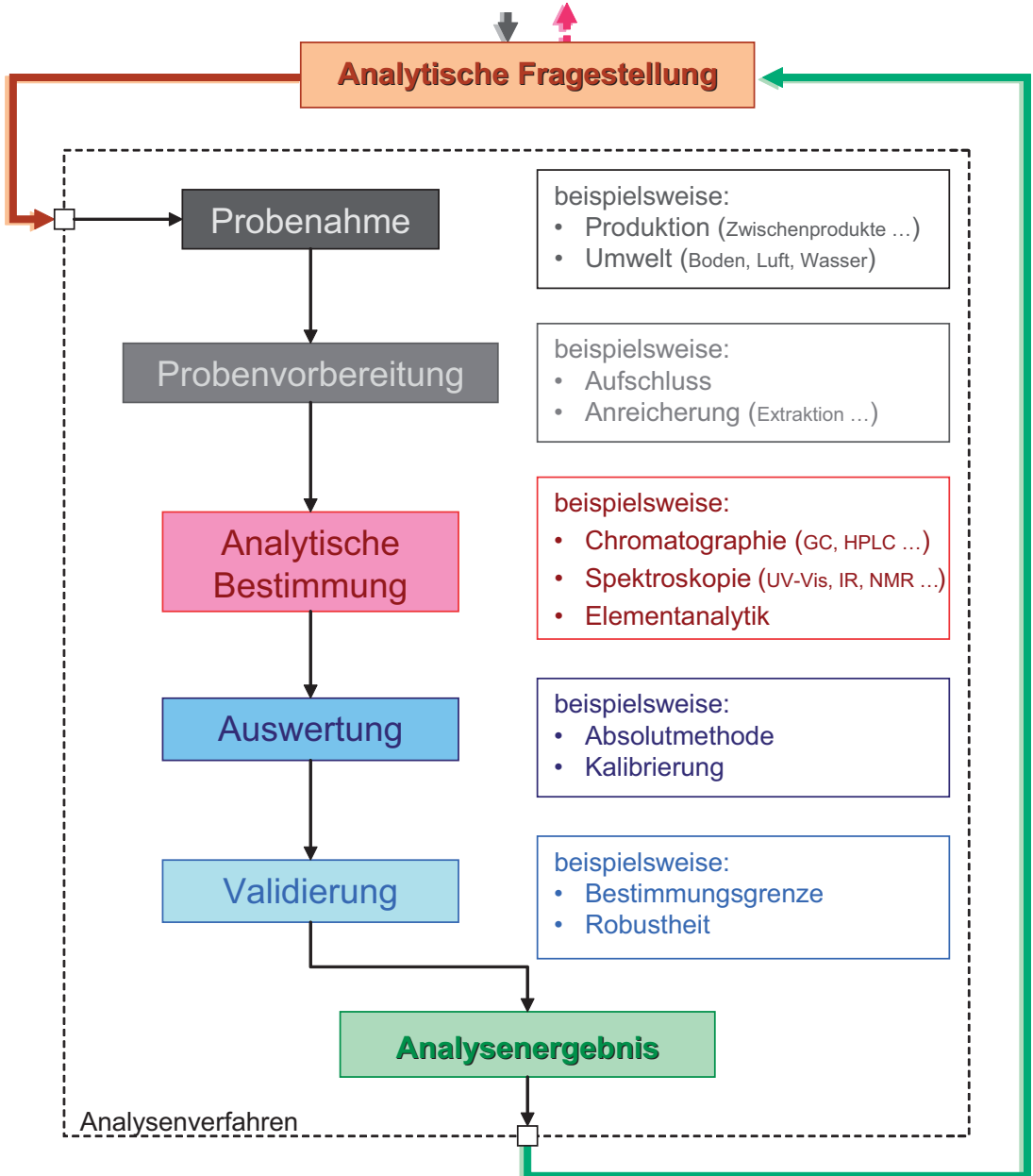


Abbildung 1-2 schematische Darstellung einer analytischen Untersuchung

Die umfassende Beschreibung einer analytischen Untersuchung kann als **Analyseverfahren** bezeichnet werden. Die Durchführung umfasst dabei alle Schritte, ausgehend von der Probenahme über die Probenvorbereitung entsprechend den unterschiedlichen Rahmenbedingungen der Analysemethoden, bis hin zur Erfassung (Messung) der gesuchten Parameter und Validierung der Analyseergebnisse. Im Zuge von Qualitätssicherungsmaßnahmen werden derartige Analyseverfahren in der Regel in Form von detaillierten Arbeitsvorschriften, sogenannten **Standardarbeitsanweisungen (SOP)**, dokumentiert. In der Umweltanalytik und der pharmazeutischen Produktion stehen zudem genormte Verfahren zur Verfügung.

Die Probenahme ist also der erste Schritt im Rahmen einer analytischen Bewertung. Diesem kommt eine besondere Bedeutung zu, da er zu erheblichen Fehlinterpretationen Anlass geben und in der Regel nicht mehr korrigiert werden kann.

1.1.3 Qualitätssicherung bei einer analytischen Untersuchung

Um Ergebnisse mit definierter Aussagekraft zu erzielen, sind umfangreiche Qualitätssicherungsmaßnahmen notwendig. Resultate aus analytischen Untersuchungen müssen vergleichbar sein, auch wenn sie in unterschiedlichen Laboratorien, beispielsweise als Endproduktkontrolle beim Produzenten und Eingangskontrolle beim Kunden, ermittelt werden.

Die analytische Qualitätssicherung beginnt bei der Probenahme und endet bei der Dokumentation und Beurteilung der Analysenergebnisse. Sie umfasst insbesondere die Schritte:

- Probenahme inkl. Behandlung „vor Ort“
- Probentransport
- Probeneingang im Labor
- Probenvorbehandlung
- analytische Messung
- Auswertung und Dokumentation der Messergebnisse
- Plausibilitätskontrolle
- Beurteilung

Exkurs Maßeinheiten

Maßsysteme sind Systeme physikalischer Grundgrößen und Einheiten, mit denen physikalische Eigenschaften beschrieben werden. Die Einheit der Masse ist das Kilogramm:

	mg	g	kg	t
1 Milligramm	1	10 ⁻³	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹
1 Gramm	10 ³	1	10 ⁻³	10 ⁻⁶
1 Kilogramm	10 ⁶	10 ³	1	10 ⁻³
1 Tonne	10 ⁹	10 ⁶	10 ³	1

Die Konzentration c eines Stoffes in einer Lösung ergibt sich als $\beta = \frac{m}{V} \left[\frac{g}{L} \right]$

	%	ppm	ppb	ppt
$1 \left[\frac{g}{L} \right]$	0,1	1.000	1.000.000	1.000.000.000

Dabei bedeutet ppm = parts per million; ppb = parts per billion; ppt = parts per trillion.

Wird beispielsweise ein Stück Würfelzucker in unterschiedlicher Menge Flüssigkeit gelöst, so verändert sich die Zucker-Konzentration wie folgt:

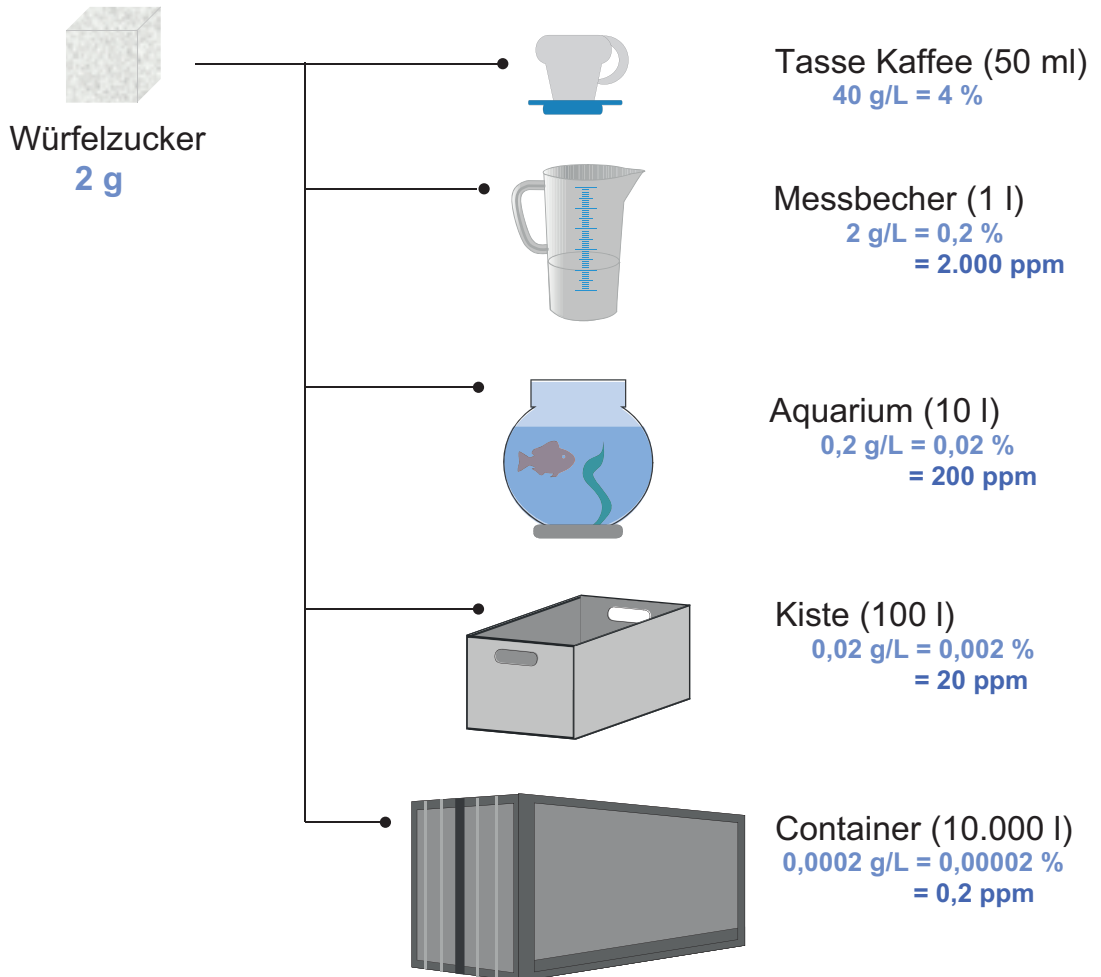


Abbildung 1-3 Maßeinheiten

1.2 Probenahme

Probenahme ist die Entnahme einer definierten Teilmenge aus einem Produktionsprozess, von einem Werkstoff oder einem Produkt, aber auch aus der Umwelt zu Untersuchungszwecken. In der Regel erfolgt die Probenahme nach einem festgelegten Verfahren und dient dazu, zuverlässige Aussagen über die Qualität, Beschaffenheit oder Zusammensetzung eines zu untersuchenden Stoffes zu machen.

Für die repräsentative Entnahme einer Teilmenge aus einem zu untersuchenden Material gibt es unterschiedliche Techniken, die der jeweiligen Fragestellung angepasst sein müssen. Zunächst wird zwischen der Probenahme einer physikalischen oder einer analytisch-chemischen Probe unterschieden.

- **Physikalische Probenahme** ist für die Untersuchung der Korngröße und der Schüttdichte von Feststoffen, der Materialverteilung, Materialbeschaffenheit und Materialform sowie bei materialbedingten Verunreinigungen (Farbe oder Einschlüsse) erforderlich. Dabei darf das Probematerial bei der Entnahme nicht in seinen Eigenschaften verändert oder zerstört werden.
- Bei **analytischer Probenahme** muss insbesondere auf Sauberkeit geachtet werden, damit bei den heute verfügbaren empfindlichen Analysenverfahren keine Verunreinigungen eingeschleppt werden.

1.2.1 Rahmenbedingungen für eine Probenahme

Für eine Probenahme ergeben sich folgende Randbedingungen:

- Die Probe muss für das Untersuchungsobjekt **repräsentativ** sein.
(Dies setzt voraus, dass eine homogene Probe zur Verfügung steht bzw. heterogene Proben homogenisiert werden.)
- Es dürfen **keine Kontaminationen** auftreten.
(Die Probe darf nicht verunreinigt werden, z. B. durch verunreinigte Probenahmegefäße.)
- Bis zur Analyse muss die Probe **stabil** sein oder **konserviert** werden.
(Eine Veränderung der Probe durch chemische Reaktion oder biologischen Abbau muss verhindert werden.)
- Die Probe muss in einer für die analytische Untersuchung **ausreichenden Menge** zur Verfügung stehen.

Alle Eigenschaften der „gezogenen“ Probe müssen mit denen der Hauptmasse übereinstimmen. Zu diesem Zweck können Proben zu Sammel- oder Mischproben zusammengefügt oder aber auch geteilt werden.

Methoden und Techniken zur Gewinnung von repräsentativen Proben sind in zahlreichen Normen (DIN-, EN oder ISO-Normen), Regelwerken (Technische Regeln der BG, EPA-Verfahren) und Richtlinien (VDI-, EU-Richtlinien) festgelegt.

1.2.2 Probenahmeverfahren

Die Auswahlkriterien für ein bestimmtes Probenahmeverfahren richten sich nach der analytischen Fragestellung. Um allen Anforderungen gerecht zu werden, steht eine Reihe von bewährten Probenahmeverfahren zur Verfügung. Neben der reinen analytischen Aufgabe, wie beispielsweise die Art und Konzentration eines Stoffes oder von Nebenkomponten, sind weitere Parameter wie die Reaktivität der zu untersuchenden Probe, Temperatur und Luftfeuchtigkeit am Probenahmeort zu beachten.

Eine Klassifizierung von Probenahmeverfahren kann nach unterschiedlichen Kriterien erfolgen, wobei die Grenzen zwischen den einzelnen Verfahren fließend sein können. Eine erste Unterscheidung kann zwischen Verfahren getroffen werden, die

- bereits am Probenahmeort eine Aussage über das Vorhandensein oder die Konzentration eines bestimmten Analyten erlauben
- erst nach der Probenahme und gegebenenfalls einer Probenvorbereitung eine analytische Untersuchung erlauben.

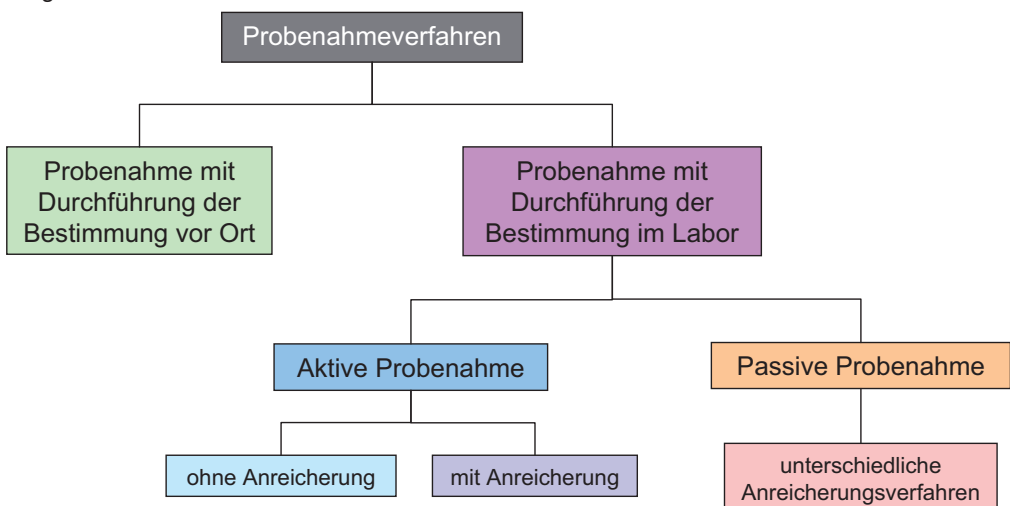


Abbildung 1-4 Probenahmeverfahren

Probenahme für Vor-Ort-Bestimmungen

Verfahren, die bereits am Ort der Probenahme eine ja/nein-Entscheidung zur analytischen Fragestellung erlauben (Vorhandensein einer bestimmten Verbindung oder eine Konzentrationsangabe), sind Schnelltests mit Prüfröhrchen oder Prüfstreifen für spezielle Analyten. Diese Verfahren sind meist sehr einfach durchführbar und kostengünstig. Prüfsysteme sind für eine große Anzahl organischer, anorganischer und biologischer Fragestellungen kommerziell erhältlich. Das Messprinzip besteht in der Regel in einer mit bloßem Auge wahrnehmbaren Farbänderung, aufgrund einer möglichst selektiven chemischen Reaktion mit dem zu bestimmenden Analyten. Dabei ist der bloße Nachweis einer Substanz, aber auch eine halbquantitative Aussage möglich.

Probenahme für Bestimmungen in einem Labor

● Aktive Probenahme

Bei einer aktiven Probenahme werden die zu analysierenden Substanzen durch aktiven Transport (beispielsweise mittels Pumpen) und gegebenenfalls durch Anreicherung auf Adsorptionsmaterialien erfasst.

Unterschieden wird zusätzlich zwischen

- aktiver Probenahme ohne Anreicherung
(Die Probe wird in ihrer Originalzusammensetzung genommen und nachfolgend der Analyse zugeführt.)
- aktiver Probenahme mit Anreicherung
(Die Probe wird in ihrer Originalzusammensetzung über ein Anreicherungsmedium – beispielsweise Ausfrieren oder Sammlung auf Adsorptionsmaterialien zur späteren Lösemittel-elution der Probenkomponenten – geführt, an dem die zu untersuchenden Stoffe angereichert werden.)

Die Dauer der Probenahme kann je nach Konzentration unterschiedlich sein. Bei flüchtigen Substanzen kann eine Probenahme einer Luftprobe zwischen 30 und 60 Minuten, bei schwerer flüchtigen zum Teil mehrere Stunden betragen. Für spezielle Fragestellungen sind in Regelwerken, unabhängig von der Konzentration der zu untersuchenden Stoffe, definierte Probenahmezeiten angegeben.

● Passive Probenahme

Im Falle der passiven Probenahme wird ein mit einem Adsorptionsmaterial gefüllter Hohlkörper (in Platten- oder Röhrchenform) der Umgebung ausgesetzt. Aufgrund von Diffusionseffekten wandern die Moleküle vom Ort der höheren Stoffmengenkonzentration über eine definierte Diffusionsstrecke zum Sammelmateriale. Besonders geeignet zur Ausbildung des gewünschten Konzentrationsgradienten sind bestimmte Membrane mit definierten molekularen „Löchern“. Bei unregelmäßiger Schadstoff-Freisetzung kann die Probenahme mittels Passivsammler vorgenommen werden. Die Probenahmedauer beträgt mehrere Tage.

1.2.3 Probenarten

● Stichproben

Stichproben können im Vorfeld einer größeren Probenahmeserie zur besseren Planung herangezogen werden. Sie dienen der Überwachung bei sehr stabilen Probesystemen (Untersuchungen über eine mögliche Verunreinigung), können aber auch bei ungleichmäßigen Analysebedingungen eine regelmäßige Überwachung absichern.

● Mischproben

Mischproben liefern Durchschnittswerte und sind dann sinnvoll, wenn die Einhaltung eines auf einer durchschnittlichen Beschaffenheit des zu untersuchenden Systems beruhenden Grenzwertes kontrolliert werden soll.

- **Probserien**

Probserien können sowohl an einer Stelle aus verschiedenen Tiefen (Tiefenprofil) oder aus einer bestimmten Tiefe an verschiedenen Stellen (Flächenprofil) entnommen werden.

- **Wischprobe**

Die Wischprobe dient der Überprüfung von Oberflächen wie z. B. Arbeitsflächen. Mit einem Zellstofftuch wird die zu beprobende Fläche in regelmäßigen Zügen mit gleichmäßigem Druck abgewischt. Die zu untersuchende Fläche beträgt etwa ein Quadratmeter. Am besten geeignet sind Oberflächen aus Glas, glasierter Keramik oder Fliesen. Als Blindprobe wird ein nicht zur Probenahme eingesetztes Zellstofftuch parallel untersucht.

- **Periodische Probenahme**

Die periodische oder diskontinuierliche Probenahme erfolgt innerhalb fester Intervalle. Dabei kann eine zeitliche Abfolge (zeitproportional), ein vom Volumenumsatz (volumenproportional) oder vom Masseumsatz (massenproportional) oder ein von der Durchflussmenge (durchflussproportional) abhängiges Intervall gewählt werden.

- **Kontinuierliche Probenahme**

Die kontinuierliche Probenahme kann zeitproportional oder durchflussproportional erfolgen. Proben, die innerhalb eines bestimmten Zeitabschnittes genommen wurden, enthalten alle Substanzen, die während dieses Zeitraums vorhanden waren.

- **Automatische Probenahme**

Automatische Probenahmesysteme dienen der regelmäßigen Überwachung meist umweltrelevanter Schwerpunkte. Als Fördereinrichtung werden möglichst druckseitig wirkende Pumpen (Tauchmotorpumpen) eingesetzt, die mit einer automatischen Rückspüleinrichtung ausgerüstet sind, damit keine Sedimentation in den Schläuchen auftritt. Die eingesetzten Systeme werden vor der Probenentnahme mindestens fünf Minuten mit dem zu untersuchenden Stoff gespült. Je nach Fragestellung werden Einzelproben oder Mischproben gezogen. Der Probenaufbewahrungsraum sollte bei Probenahmen über einen längeren Zeitraum (z. B. Wochenmischprobe) gekühlt sein, um einen biochemischen Abbau von Inhaltsstoffen möglichst gering zu halten.

1.2.4 Probenahmegeräte

Die Probenahmegeräte müssen aus einem Material bestehen, das die für die Probenahme bestimmten Stoffe nicht beeinflusst. Es darf sich kein Material herauslösen, das die Probe kontaminieren kann. Das Material für die Probenahmegeräte richtet sich nach dem zu beprobenden Medium. Vorzugsweise werden Geräte und Behälter aus Metall, Kunststoff (z. B. Teflon) und Glas eingesetzt.

Die Reinigung der Geräte sollte schnell und einfach möglich sein, insbesondere dürfen die Geräte keine Totvolumina (Rillen oder schlecht erreichbare Hohlräume) besitzen, in denen sich Restmaterial ablagern kann, das sich schwer entfernen lässt. Eine Verunreinigung durch Verschleppung von altem Probenmaterial und damit verbundene Memoryeffekte können dann nicht mehr ausgeschlossen werden.

Das gleiche gilt auch für die Oberflächen der Probenahmegeräte. Je glatter (beispielsweise elektropolymerter Edeldstahl oder Teflon) diese sind, umso geringer ist die Gefahr einer Materialablagerung. Wiederum ist eine einfache Reinigung möglich.

- **Probenahmebehälter**

Die Probengefäße inklusive der Verschlüsse müssen hinsichtlich der Art, Material und deren Vorbehandlung so gewählt werden, dass durch ihren Einsatz keine Veränderung der Konzentration des zu bestimmenden Untersuchungsparameters eintreten kann.

● Probenahmeventil

Um Mitarbeiter und Umwelt schützen zu können dürfen einerseits keine giftigen und gefährlichen Stoffe aus einer Produktionsanlage austreten. Andererseits muss, um einen Produktionsprozess optimal betreiben zu können, an unterschiedlichsten Stellen in der Produktionsanlage eine Beprobung möglich sein. Unter diesen Anforderungen wurden Probenahmeventile entwickelt, die eine Entnahme einer repräsentativen Probe aus einem Produktstrom ermöglicht, ohne den Prozess unterbrechen oder eine Gefährdung der Umwelt riskieren zu müssen. Derartige Entnahmestellen finden immer mehr ihren Einsatz in den Produktionsanlagen.

Beispiel Probenahmeventil

In den unteren Anschluss wird der Probenbehälter eingeschraubt und durch das Drehen des Handrades über der Armatur wird der Durchfluss in den Probenbehälter freigegeben.

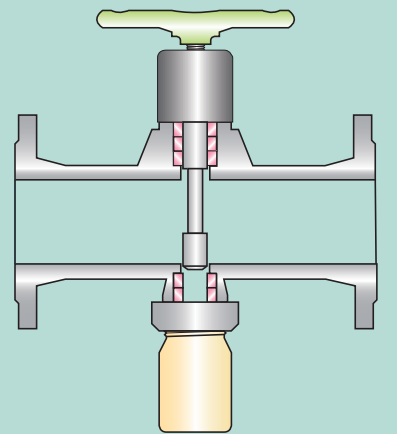


Abbildung 1-5 Schema des Probenahmeventils

1.2.5 Probenkennzeichnung

Um eine eindeutige Identifizierung der zu untersuchenden Proben zu gewährleisten, müssen die Probenbehälter lesbar und dauerhaft gekennzeichnet werden. Darüber hinaus kann es notwendig sein, besondere Informationen unmittelbar bei der Probenahme zu protokollieren, die eine umfassende Interpretation der Analyseergebnisse ermöglichen (z. B. Datum und Uhrzeit der Probenahme, Name des Probenehmers, ggf. Art und Menge eines Konservierungszusatzes usw.).

Proben, die gefährliche oder möglicherweise gefährdende Stoffe enthalten, müssen gemäß der Gefahrstoffverordnung gekennzeichnet werden.

1.2.6 Probentransport und -lagerung

Beim **Probentransport** müssen die Proben in ihren Gefäßen so verschlossen und geschützt werden, dass keine Verunreinigung und kein auch nur teilweiser Transportverlust eintritt. Das Probengefäß muss durch eine Verpackung vor äußerer Verschmutzung und Beschädigung, insbesondere im Bereich der Einfüllöffnung, geschützt werden.

Bei der **Probenlagerung** muss gewährleistet sein, dass keine Bestandteile aus der Probe ausgetragen (z. B. Diffusion von leichtflüchtigen Substanzen durch ungeeignete Probengefäße), aber auch keine Fremdstoffe in die Probe gelangen können (z. B. durch verunreinigte Probenahmeegerätschaften). Zudem dürfen die Probenbestandteile nicht durch biologische oder chemische Reaktionen im oder mit dem Probengefäß verändert werden (z. B. Veränderung von Abwasserproben durch enthaltene Mikroorganismen).

Weiterführende Informationen: Probenkonservierung

Um längere Aufbewahrungsfristen gewährleisten zu können müssen die Proben gegebenenfalls konserviert werden. Dabei werden grundsätzlich zwei Arten der Konservierungsmethoden unterschieden:

- physikalische Verfahren und • chemische Verfahren.

Da in der Regel die Probe geringere Veränderungen erfährt, sind **physikalische Verfahren**, wie beispielsweise Kühlen oder Gefrieren, den **chemischen Verfahren**, wie dem Zusatz von Konservierungsmitteln (Säuren, Laugen, Biozide), vorzuziehen. Für den letztgenannten Weg ist entscheidend, dass die verwendeten Konservierungsmittel die analytische Bestimmung nicht stören. Dies muss in Zweifelsfällen durch entsprechende Voruntersuchungen belegt werden.

1.3 Probenvorbereitung

Die wenigsten Stoffe lassen sich direkt analytisch untersuchen. Die zu untersuchenden Bestandteile der Probe müssen von Begleitkomponenten (der Matrix) abgetrennt werden und in eine analysengerechte Form gebracht werden. Dazu dienen physikalische Techniken wie Auflösen und Aufschließen. Die Homogenisierung ist erforderlich, um eine weitgehend störungsfreie qualitative oder quantitative Bestimmung der interessierenden Elemente oder Verbindungen durchzuführen.

1.3.1 Auflösen

Das mit Abstand wichtigste Lösemittel für anorganische Substanzen ist Wasser. Wasser löst außerdem zahlreiche polare organische Verbindungen wie niedere Alkohole, Polyalkohole, Kohlehydrate, organische Säuren und ihre Alkalisalze.

Für wasserunlösliche organische Substanzen steht eine Reihe organischer Lösemittel variabler Polarität zur Verfügung wie beispielsweise Toluol, Methanol oder Methylisobutylketon. Organische Lösemittel dienen hauptsächlich zur Extraktion einzelner metallorganischer Verbindungen aus Feststoffen oder zum Ausschütteln gelöster Substanzen aus wässrigen Lösungen.

1.3.2 Aufschlussverfahren

Die Überführung einer festen Probe in eine flüssige, homogene Form, die leichter aufzuteilen ist, wird als Aufschluss bezeichnet. Als Aufschlussverfahren sind gebräuchlich:

- **Nassaufschlüsse**
(Lösen in Säuren, Laugen oder Komplexbildnern)
- **Schmelzaufschlüsse**
(Sodaaufschluss oder Oxidationsschmelze)

Besondere Maßnahmen sind erforderlich bei:

- **Spurenbestandteilen**
(Anreichern durch Extraktion)
- **Störbestandteilen**
(Überführen in eine die Bestimmung nicht beeinträchtigende Form (Maskieren durch Redox-Reaktionen oder Komplexierung))

Bei der Wahl eines optimalen Aufschlussverfahrens muss neben den Eigenschaften der zu bestimmenden Analyten auch das zur Bestimmung gewählte Analysenprinzip beachtet werden. Es ergeben sich die folgenden allgemeinen Auswahlkriterien:

- Die Analyten sollen vollständig in lösliche Komponenten überführt werden.
- Die Vollständigkeit des Aufschlusses kann mithilfe von Wiederfindungsraten überprüft werden.
- Der Aufschluss muss reproduzierbar sein.
- Der Aufschluss soll einfach und mit möglichst geringem Zeit-, Arbeits- und Geräteaufwand durchzuführen sein.
- Systematische Fehler durch Kontamination der Probe, Verflüchtigung der Analyten, Adsorption der Analyten an Oberflächen oder Ähnliches müssen minimiert werden.

Ziel des Aufschlussverfahrens ist, gleichzeitig die Analyten von störenden Probenbestandteilen abzutrennen und die Nachweissicherheit zu erhöhen. Die gebräuchlichen Verfahren können anhand der Wirkprinzipien in drei Gruppen eingeteilt werden:

- **Oxidierende Verfahren**
(Oxidation mit Sauerstoff (Verbrennung, Veraschung), Säuren, Perchlorat, Peroxiden oder Chromaten, sulfurierende Aufschlüsse usw.)
- **Reduzierende Verfahren**
(Reduktion mit Wasserstoff, Kohlenstoff, Metallen usw.)
- **Verfahren mit Erhaltung der Wertigkeit**
(Zersetzung durch Wärmeeinwirkung, Einwirkung elektrischer Energie oder Strahlung, Lösung durch Komplexbildung oder mithilfe von Ionenaustauschern, enzymatische Verfahren usw.)

Bei der Durchführung der Aufschlussverfahren müssen Arbeitsmaterialien (Gefäße, Apparaturen) verwendet werden, die durch den Aufschluss nicht oder nur wenig angegriffen werden. Sollten sich für besonders aggressive Aufschlüsse (z. B. oxidierende Schmelzen) keine Arbeitsmaterialien finden lassen, die nicht angegriffen werden, ist es entscheidend, dass das Material keine Bestandteile enthält, die die anschließende Analyse stören. Neben chemisch resistenten Borosilicatgläsern und Porzellan finden Quarz, Metalle (Gold, Nickel, Eisen, Silber, Iridium, Zirkonium und Rhodium), Graphit und verschiedene hochpolymere Kunststoffe (Teflon (PTFE), Polyethylen) Verwendung.

Im Spurenbereich sollten parallel zur eigentlichen Probenvorbereitung sogenannte Blindaufschlüsse durchgeführt werden. Dadurch können die in den verwendeten Lösungsmitteln und Zusätzen enthaltenen Verunreinigungen, die die Analysenergebnisse verfälschen würden, erfasst werden. Die Blindwerte beeinflussen zudem die letztendlich erzielbare Nachweisgrenze.

Oxidierende Aufschlüsse

Oxidierende Aufschlussverfahren können weiter in zwei generelle Verfahrensweisen aufgeteilt werden:

- **Nassaufschluss-Systeme (Säure/Lauge-Aufschlüsse)**
- **Trockene Aufschlussverfahren (Schmelzaufschlüsse und Verbrennung)**

Eine weitere Unterteilung erfolgt dann in offene Aufschlussverfahren unter Atmosphärendruck oder geschlossene Druckaufschlussverfahren. Mit **offenen Aufschlüssen** sind all jene Verfahren gemeint, bei denen die Reaktionsräume unverschlossen sind und ein Gas- oder Stoffaustausch mit der Umgebung möglich ist. Wenn sichergestellt ist, dass der Analyt selbst nicht flüchtig ist und keine flüchtigen Verbindungen bildet, sind mit Uhrgläsern abgedeckte Bechergläser oder Erlenmeyerkolben die einfachsten Aufschlussgefäße. Eine Kontamination durch die Umgebungsluft kann beispielsweise durch einen Blasenähler oder ein Rückschlagventil verhindert werden. Nachteil offener Aufschlussverfahren ist, dass die Temperatur des Systems durch die Siedetemperatur des Aufschlussreagenzes begrenzt wird (höhe-

re Temperaturen als bei Nassaufschlüssen in offenen Systemen können nur bei Schmelzaufschlüssen erreicht werden).

Erfordern die zu untersuchenden Proben (z. B. einige anorganische Stoffe wie Silikate und Keramiken) aggressivere Aufschlussbedingungen, beispielsweise deutlich erhöhte Aufschlussstemperaturen, können Nassaufschlüsse unter Druck in **geschlossenen Systemen** durchgeführt werden. Der erhöhte Druck führt hier zu einer höheren Siedetemperatur. Gleichzeitig wirkt der Luftabschluss sowohl dem Eindringen von Verunreinigungen als auch dem Entweichen flüchtiger Verbindungen entgegen.

Oxidierende Nassaufschlüsse

Der oxidierende Nassaufschluss im offenen System ist das einfachste und damit am häufigsten angewendete Aufschlussverfahren. Als Aufschlussreagenzien werden wässrige Säuren oder Laugen verwendet. Ob eine Oxidation des größten Teils des Probenmaterials überhaupt stattfinden kann, hängt von den Redoxpotentialen der beteiligten Reaktionspartner (Aufschlussmittel und Metall) ab. Metalle wie Eisen (Fe) und Aluminium (Al) lösen sich schnell in wässrigen Säuren, werden aber von Wasser nur sehr langsam angegriffen; Alkali- und Erdalkalimetalle dagegen reagieren mit Wasser bereits sehr heftig. Im letzten Fall werden Natrium (Na), Kalium (K), und Kalzium (Ca) besser mit Methanol oder Ethanol umgesetzt, da diese Lösemittel weniger dissoziiert vorliegen und langsamer reagieren.

Unterschieden werden:

- **Nichtoxidierende Säuren**
(wie beispielsweise Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, deren Oxidationskraft nur auf das Bereitstellen von Protonen zurückzuführen ist)
- **Oxidierende Säuren**
(wie beispielsweise Schwefelsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure, deren oxidierende Wirkung auf dem Vorhandensein von anderen Redoxpaaren mit positivem Normalpotential beruht)

Eine Übersicht zu gebräuchlichen oxidierenden Aufschlussmitteln gibt die folgende Tabelle:

Tabelle 1-1 Nassaufschlussverfahren

Nassaufschluss	Wirkweise und Besonderheiten
Flusssäure (HF)	Bei der Bestimmung von Silizium-haltigen Proben wird in der Regel ein Salpetersäure-Flusssäure-Gemisch verwendet, da beim Ausfällen der amphoteren Kieselsäure Spurenelemente eingeschlossen werden können. Das Ausfällen von Kieselsäure kann verhindert werden, da lösliche Hexafluorokieselsäure bzw. das gasförmige SiF ₄ entsteht. Die Aufschlüsse werden üblicherweise in Platin- oder Teflongefäßen durchgeführt werden. SiO ₂ + 4 HF → SiF ₄ ↑ + 2 H ₂ O Die Reaktion mit Flusssäure ist also auch zum Aufschluss der besonders schwerlöslichen Silikate geeignet, wobei die Säure allein stärker zersetzend wirkt als Säuregemische.
Halogenwasserstoffsäure (HX mit X = Cl, Br oder J)	In Salzsäure lassen sich beispielsweise Carbonate, Oxide, Hydroxide, Phosphate und Borate gut lösen. Zusätzlich bildet HCl in wässriger Lösung mit zahlreichen Ionen Komplexverbindungen. HBr bietet gegenüber HCl keine wesentlichen Vorteile.