

## Fragen/Aufgaben Instrumentelle Analytik-Spektroskopie

1. Welche Übergänge in Molekülen sind dafür verantwortlich, dass elektromagnetische Strahlung in den folgenden Wellenlängenbereichen absorbiert wird?

- a) IR
- b) UV
- c) Sichtbares Licht
- d) Radiowellen
- e) Mikrowellen

- a) Schwingungs- und Rotationsübergänge von Molekülbindungen
- b) Übergänge äußerer (Bindungs-) Elektronen ( $\pi \rightarrow \pi^*$  und  $n \rightarrow \pi^*$ )
- c) Übergänge äußerer (Bindungs-) Elektronen in Molekülen mit vielen konjugierten Doppelbindungen
- d) magnetische Übergänge von Atomkernen
- e) Rotationsübergänge von Molekülbindungen

2. Bei welcher spektroskopischen Methode spielt das gyromagnetische Verhältnis eine Rolle? Welchen Einfluss hat das gyromagnetische Verhältnis dort?

NMR; je größer  $\gamma$ , desto höher ist die Empfindlichkeit der Messung ( $\Delta E = \gamma h B_0 / 2\pi$ ;  $N_1/N_0 = \exp(-\Delta E/kT)$   
 $N_1$ : Anzahl Kerne im angeregten Zustand,  $N_0$ : Anzahl der Kerne im Grundzustand)

3. Welche grundlegenden Unterschiede weisen Atome und Moleküle im Hinblick auf Methoden der UV-Vis-Spektroskopie auf?

In Molekülen werden äußere (Bindungs-) Elektronen angeregt. Es finden insbesondere Übergänge, an denen  $\pi$ -Elektronen und vor allem konjugierte Systeme beteiligt sind. ( $\pi \rightarrow \pi^*$  und  $n \rightarrow \pi^*$ ) Die Überlagerung der elektronischen Übergänge durch Schwingungs- und Rotationsübergänge von Molekülbindungen führt zu breiten Absorptionsbanden.

In Atomen werden Übergänge äußerer Elektronen aus höchstem besetztem Atomorbital in freie Atomorbitale angeregt. Die Atomabsorptionslinien sind viel schmaler als die Absorptionsbanden von Molekülen.

4. Erläutern Sie das Continuous Wave-Experiment zur Messung der Kernspinresonanz. Warum wird es mittlerweile kaum mehr eingesetzt?

Frequenz  $\nu$  wird kontinuierlich geändert bei gleich bleibender Feldstärke  $B_0$  (Feldstärke wird geändert bei gleich bleibender Frequenz). Die einzelnen Resonanzen werden nacheinander erfasst. Das Messverfahren ist langsam.

5. Warum werden in einem Protonen-NMR-Spektrum Signale an unterschiedlichen Stellen beobachtet? Wie ist die Einheit für diese Messung und warum wurde sie gerade so formuliert?

In einem Molekül erzeugen die den Kern umgebenden Elektronen ihrerseits ein schwaches Magnetfeld und schirmen den Kern geringfügig vom Hauptfeld ab. Aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung unterscheiden sich die Kerne in ihren Resonanzfrequenzen = chemische Verschiebung.

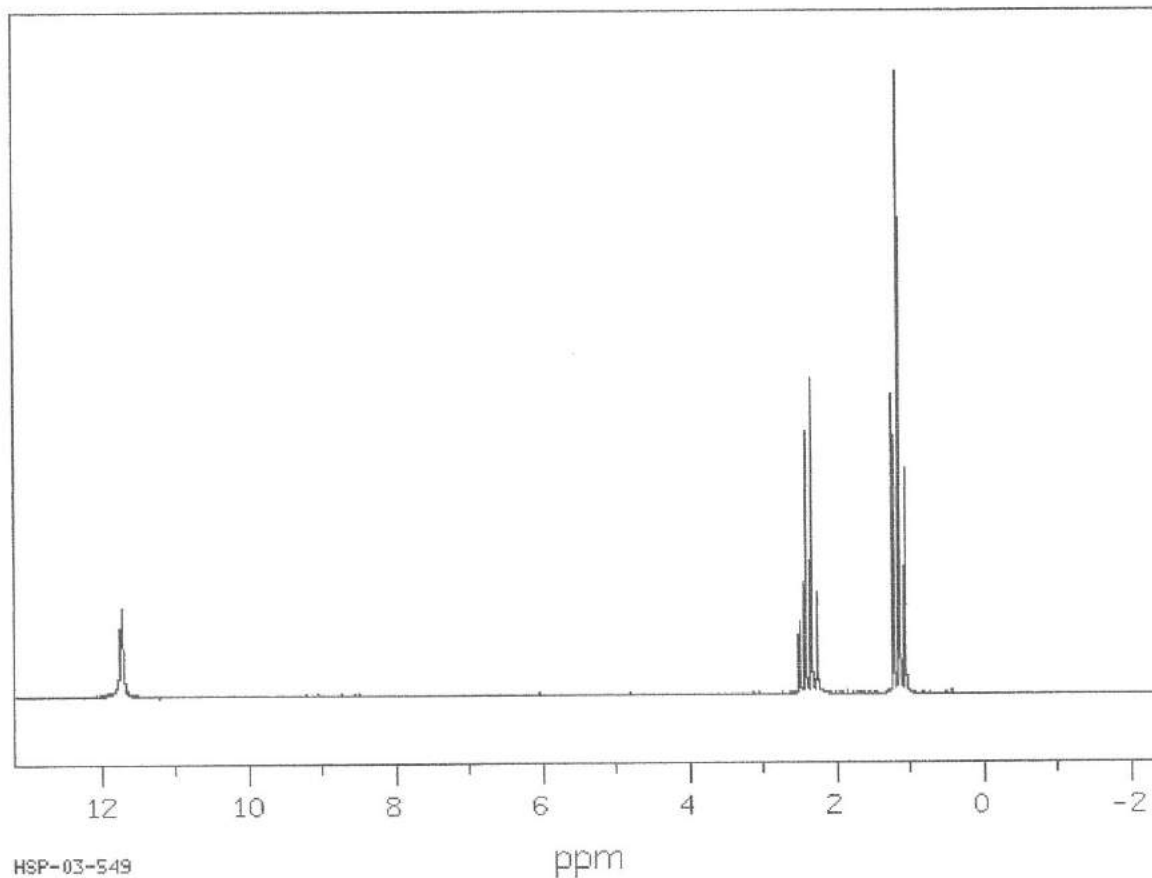
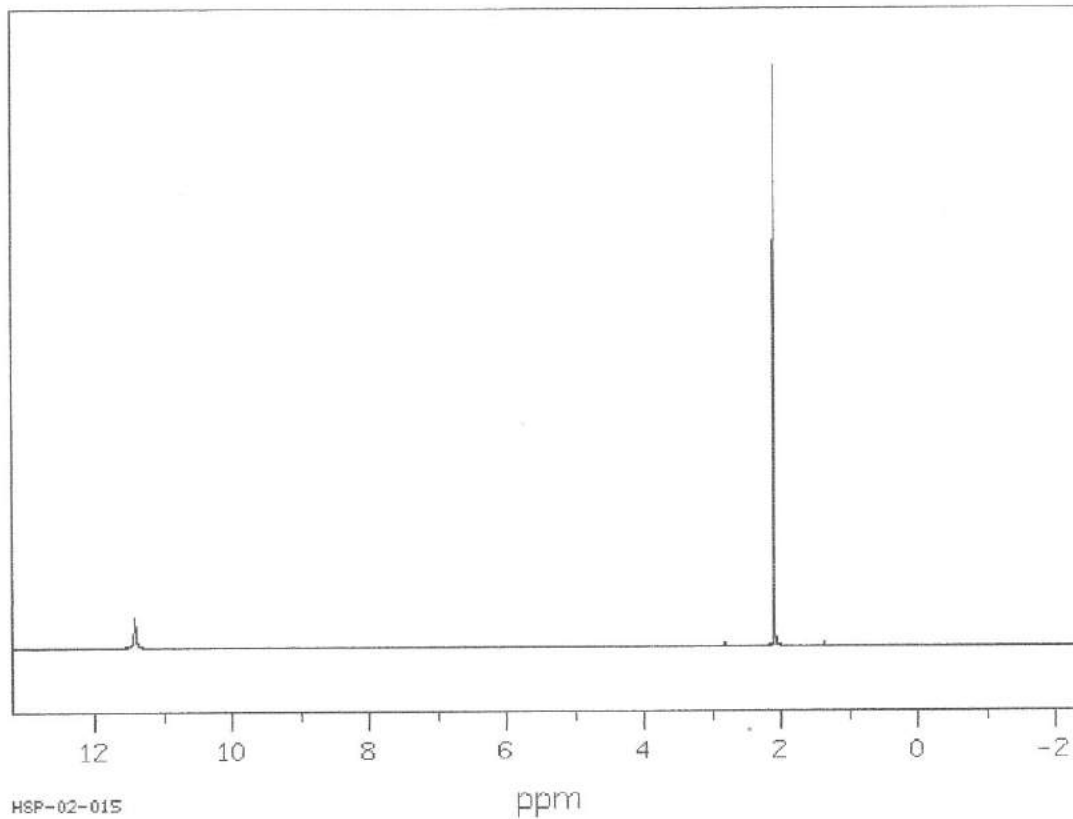
Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in ppm angegeben.  $\delta = (\nu_{\text{res}}/\nu_{\text{TMS}} - 1) \times 10^6$   
 $\delta$  ist eine dimensionslose, von Messfrequenz bzw. Magnetfeldstärke unabhängige, für den betrachteten Kern in seiner Umgebung charakteristische Größe. Da die Differenz sehr klein ist, hat man den Faktor  $10^6$  eingeführt.

6. Was ist verantwortlich für das Entstehen von Multiplettstrukturen?

Geben Sie je ein Molekül an, in dessen Protonen-NMR-Spektrum keine Multipletts bzw. Multipletts beobachtet werden. Skizzieren und begründen Sie die NMR-Spektren beider Beispiele.

Wechselwirkungen benachbarter Kernspins, die magnetisch nicht äquivalent sind, führen zu kleinen Änderungen des lokalen Magnetfeldes und damit zu Signalaufspaltungen.

Essigsäure (Bild oben), Propansäure (Bild unten)



7. Erläutern Sie das Entstehen eines FID (free induction decay) in der NMR und den Informationsgehalt. Wie heißt das Verfahren zur Extraktion der darin enthaltenen Informationen?

Bei der Fourier-Transform-NMR werden alle Kerne gleichzeitig angeregt durch eine Sequenz von intensiven Hochfrequenz-Impulsen, einem sog. Puls. Nach dem Puls relaxieren die Kerne in die

## Fragen/Aufgaben Instrumentelle Analytik-Spektroskopie

Gleichgewichtssituation und der resultierende zeitliche Induktionsabfall wird gemessen. Der FID wird durch ein komplexes Interferogramm aus überlagerten gedämpften Schwingungen dargestellt. Durch eine mathematische Operation, die Fourier-Transformation, erhält man daraus ein normales Kernresonanz-Spektrum. Das Signal wird dabei aus der Zeitskala (Zeitdomäne) in die Frequenzkala (Frequenzdomäne) transformiert.

### 8. Welche formale Gemeinsamkeit besitzen die FT-NMR- und die FT-IR-Spektroskopie? Welche Vorgänge bzw. Prinzipien sind für die Gemeinsamkeit verantwortlich?

Die Grundidee ist die simultane Erfassung aller Frequenzen des IR- bzw. NMR-Spektrums im Detektor. Signale werden in Form von Interferogrammen als Funktion der Zeit detektiert und mit Hilfe der Fourier-Transformation in ein Frequenzspektrum transformiert. Dadurch werden viel mehr Informationen in der gleichen Zeit erhalten als ohne die FT-Technik.

### 9. Berechnen Sie die Resonanzfrequenz eines freien Protons in einem Magnetfeld mit einer magnetischen Flussdichte $B$ von 7 T.

dabei ist  $\Delta E = \gamma h B / 2\pi$  und  $\gamma(\text{Proton}) = 2,68 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
 $\Delta E = h\nu = \gamma h B / 2\pi$       $\nu = \gamma B / 2\pi = 298,6 \text{ MHz}$

### 10. Begründen Sie, warum bei einem NMR-Experiment nicht die Resonanzfrequenzen, sondern die chemischen Verschiebungen angegeben werden und warum bei der Messung ein Standard eingesetzt wird.

Resonanzfrequenzen sind im Gegensatz zu chemischen Verschiebungen von der Magnetfeldstärke abhängig. Chemische Verschiebung ist dagegen von der Messfrequenz bzw. Magnetfeldstärke unabhängig und für den betrachteten Kern in seiner Umgebung charakteristisch. Die Lage der Resonanzfrequenzen lässt sich wegen  $\nu = f(B_0)$  nicht durch eine absolute Skala von  $\nu$  oder  $B_0$  angeben. Stattdessen bezieht man die Signallage auf eine Referenzverbindung.

11. Deuterium hat Kernspin  $I = 1$ , drei Einstellungen im Magnetfeld. Es spaltet das Signal einer gekoppelten Gruppe in drei Signale mit gleichen Intensitäten 1:1:1 auf. ( $D_2\text{-C} \Rightarrow 6$  Signale,  $D_3\text{-C} \Rightarrow 10$  Signale)

### 12. Eine Gasmischung enthält Chlor, Kohlendioxid, Krypton, Stickstoff und Stickstoffdioxid. Welche Substanzen werden bei Aufnahme von IR-Spektren sichtbar?

Kohlendioxid, Stickstoffdioxid ✓

### 13. Warum ist normales Laborglas nicht geeignet als Fenster in einem IR-Spektrometer und nur bedingt geeignet als Küvettenmaterial für die UV-Vis-Spektrometrie?

Das normale Laborglas absorbiert im Gegensatz zum Quarzglas UV-Strahlung. IR-Strahlung wird vom Glas absorbiert infolge kovalenter polarer Bindungen.

### 14. Sie verwenden ein Spektralphotometer und erhalten mit derselben Küvette für unterschiedliche Verdünnungen einer Probe bei 550 nm folgende Extinktionswerte:

unverdünnt:  $E_{550 \text{ nm}} = 2,3992$

Verdünnung 1:2:

Verdünnung 1:10:

Wie groß sind die Extinktionen für die verdünnten Lösungen und wie ist das Verhältnis der Lichtintensitäten, die durch die Probenküvette gelangen, zueinander?

Verdünnung 1:2:  $2,3992 / 2 = 1,1996$   
Verdünnung 1:10:  $2,3992 / 10 = 0,23992$

$E = \log I_0/I$       $I_0/I = 10^E$       $I_1/I_2 = 10^{E_2}/10^{E_1} = 10^{E_2-E_1}$

## Fragen/Aufgaben Instrumentelle Analytik-Spektroskopie

$$I/I_{1,2} = 10^{E_{1,2}-E} = 10^{E/2-E} = 10^{-E/2} = 10^{-1,1996} = 0,063$$

$$I/I_{1,10} = 10^{E/10-E} = 10^{-9E/10} = 10^{-2,15928} = 0,0069$$

### 15. Wozu benötigt man bei einer spektralphotometrischen Messung eine Referenzküvette?

Mit der Referenzküvette wird die Intensität  $I_0$  des reinen Lösungsmittels ohne Probe gemessen um diese dann ins Verhältnis zur Intensität  $I$  der Probelösung zu setzen und so die Extinktion zu ermitteln;  
 $E = \log I_0/I$

### 16. Beschreiben Sie den Aufbau eines IR-Gerätes mit einem Gittermonochromator und den eines FT-IR-Spektrometers. Welche Unterschiede ergeben sich für die Messmethode?

**Gittermonochromator-IR:** Diese Geräte arbeiten meist nach dem Zweistrahlprinzip: ein Strahlteiler (chopper) teilt die kontinuierliche Strahlung der Lichtquelle in zwei gleich intensive Lichtbündel auf. Eines der Bündel wird durch die Probe geführt, das andere dient als Vergleichsstrahl und durchläuft gewöhnlich Luft, bei Lösungen auch eine Küvette mit reinem Lösungsmittel. Nach dem optischen Nullabgleich im Photometer werden die Lichtbündel wieder vereinigt. Der Monochromator (Prisma oder Beugungsgitter) zerlegt die resultierende Strahlung spektral. Dadurch wird erreicht, dass das Spektrum mit dem Detektor nach Wellenlängen abgefahren werden kann (scanning) – wobei zu jedem Zeitpunkt nur Licht einer Wellenlänge registriert wird.

Vorteile der FT-IR-Technik:

- Geringerer Zeitbedarf (Faktor etwa 15, kostengünstiger Betrieb), weil Multiplex-Betrieb, d. h. mehrere Wellenlängen werden gleichzeitig gemessen
- Höhere Lichtintensitäten, weil keine Spalte notwendig, sondern runde Blenden => höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis
- Hohe Wellenlängenrichtigkeit durch parallele Kalibrierung mit HeNe-Laser

Nachteil: höhere Anschaffungskosten

Skizzen:

### 17. Welche Substanzgruppen sind farbig? Was ist der molekulare Grund? Nennen Sie jeweils ein Beispiel. Bei welcher Farbe und welcher Wellenlänge etwa absorbiert eine blaue Lösung?

Substanzgruppen, die die elektromagnetische Strahlung des sichtbaren Bereiches absorbieren, sind farbig. Dies sind organische Moleküle mit vielen konjugierten Doppelbindungen ( $\beta$ -Karotin in Karotten) und die Ionen und Komplexe der Übergangsmetalle (tiefblauer Tetramminkupfer(II)-Komplex  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ; Fe(III)-Salze und Lösung: orange-gelb, Fe(II)-Salze und Lösung: bläulich-grün).

Bei vielen konjugierten DB rücken die besetzten bindenden  $\pi$ - und die unbesetzten antibindenden  $\pi^*$ -Molekülorbitale sehr nah zusammen, so dass für die Übergänge der äußeren Elektronen die Energie der sichtbaren Strahlung ausreicht.

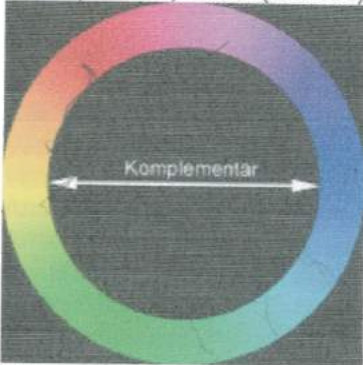
## Fragen/Aufgaben Instrumentelle Analytik-Spektroskopie

Bei den Übergangsmetallen verursachen Elektronenübergänge der 3d- und 4d-, sowie 4f- und 5f-Elektronen die Absorption des sichtbaren Lichtes, weil die fünf d- und sieben f-Orbitale geringe Energieunterschiede besitzen.

Blaue Lösung absorbiert die Farbe Gelb (580 nm).

Gelb (580 nm) – Blau (470 nm)

Grün (530 nm) – Rot (700 nm)



Blau ↔ Gelb, Rot ↔ Cyan und Grün ↔ Magenta

**18. Sie messen das Absorptionsspektrum einer Substanz und beobachten die langwelligste Bande bei 400 nm.**

Welchen Schluss können Sie aus dieser Beobachtung hinsichtlich der Struktur des Moleküls ziehen?

Worum kann es sich bei dem Molekül auf keinen Fall handeln? →  $\beta$ -karotin

Das Molekül ist farblos. Es besitzt konjugierte Doppelbindungen, aber das konjugierte System ist nicht groß genug um sichtbares Licht zu absorbieren.

**19. Begründen Sie, warum das UV-Vis-Spektrum von Molekülen aus breiten Absorptionsbanden besteht.**

Die Überlagerung der elektronischen Übergänge durch Schwingungs- und Rotationsübergänge von Molekülbindungen führt zu breiten Absorptionsbanden. ✓

**20. Warum messen UV-Spektrometer üblicherweise nur bis zu einer Wellenlänge von nicht kleiner als 190 nm?**

Starke molekülunspezifische Absorption bei < 190 nm durch Übergänge von  $\sigma$ -Bindungen. Eigenabsorption von Luft => Vakuum-UV

**21. Warum gibt es Infrarot-Spektrometer mit eingebautem Laser?**

Laser dient als Referenzstrahlungsquelle zur Bestimmung des Ortes des beweglichen Interferometerspiegels. ✓

**22. Sie messen die Absorption einer Proteinlösung bekannter Konzentration bei 200 nm, 280 nm und 500 nm.**

Welche Schlüsse können Sie aus dem Ergebnis der Messung bezüglich der Struktur des Proteins ziehen?

Bei 200 nm absorbieren alle Peptide und Proteine (Peptidbindung), bei 280 nm absorbieren aromatische Seitenketten von Tryptophan und Tyrosin. Die Höhe der Absorption lässt auf den Gehalt an aromatischen Aminosäuren schließen. Je mehr aromatische AS das Protein enthält, desto höher ist die Absorption. Für die Absorption im sichtbaren Bereich sind prosthetische Gruppen wie Häm, Flavin, etc. verantwortlich.

## Fragen/Aufgaben Instrumentelle Analytik-Spektroskopie

Als prosthetische Gruppe bezeichnet man die an ein Protein fest (meist kovalent) gebundene Nicht-Eiweiß-Komponente mit katalytischer Wirkung. Als Kofaktor ist die prosthetische Gruppe für die Funktion des Enzyms unerlässlich. Ein Protein, das im Besitz einer prosthetischen Gruppe ist, bezeichnet man als Holoprotein. Ohne diese handelt es sich um ein Apoprotein.

Beispiele:

- Biotin in Carboxylasen (Biotin, auch als Vitamin B7 oder Vitamin H bezeichnet, ist ein wasserlösliches Vitamin aus dem B-Komplex. Es spielt als prosthetische Gruppe von Enzymen im Stoffwechsel eine bedeutende Rolle.)
- Häme im Hämoglobin, im Cytochrom c, in der Cytochrom c Oxidase (Häme sind Komplexverbindungen mit einem Eisen(II)-Ion als Zentralatom und einem Porphyrin-Molekül als Ligand.)
- Flavine in Flavoproteinen (Flavine ist der Trivialname für eine Gruppe natürlicher gelber (lat.: flavus) Farbstoffe, denen das Ringsystem des Isoalloxazin zu Grunde liegt. Eine wichtige Substanz dieser Gruppe ist das zum Vitamin-B-Komplex gehörende Riboflavin (auch: Lactoflavin, Vitamin B2), das als Bestandteil (prosthetische Gruppe) von Wasserstoff-übertragenden Enzymen, den sogenannten Flavoproteinen, im Stoffwechsel der Zelle für die Atmungskette eine große Bedeutung hat.)

Von den prosthetischen Gruppen zu unterscheiden sind die Koenzyme, die nicht fest an die Proteinkomponente eines Enzyms gebunden sind.

### 23. Warum konnten Sie im Praktikum bei der AAS Kalibrierlösungen verwenden, die sowohl Eisen als auch Kupfer enthielten?

Bei der AAS wird die für ein Element **charakteristische Wellenlänge mit Hilfe eines Monochromators herausgefiltert**. Das andere Element absorbiert Licht dieser Wellenlänge nicht, weil die Energie für Übergänge seiner äußeren Elektronen nicht der Energie dieser monochromatischen Strahlung entspricht.

### 24. Welche Maßnahme wird bei der AAS verwendet, um den Einfluss des von der Flamme ausgehenden Lichts zu minimieren?

Welche **Einflüsse würden ohne diese Maßnahme die Messwerte verändern?**

Man verwendet einen Monochromator, der sich nach der Flamme direkt vor dem Detektor befindet und das Licht einer bestimmten Wellenlänge herausfiltert, so dass nur diese Wellenlänge detektiert wird.

Atomabsorption anderer Wellenlängen, Streuung an Partikeln, Eigenemission und -absorption der Flamme, unspezifische Absorption der Begleitsubstanzen, Atomemission

### 25. Welchen Einfluss hat die Bildung von Metalloxiden in der Flamme auf das Messergebnis in der AAS? Begründen Sie Ihre Antwort.

Lichtverlust durch Streuung => positiver Messfehler  
Verminderung der zu messenden Atome => negativer Messfehler

### 26. Erläutern Sie die Zellsortierung mit Hilfe von Fluoreszenz.

**FACS:** Fluorescence-activated cell sorting

Sortierung von Zellen mit Fluoreszenz-Label über **statische Aufladung** je nach Fluoreszenz-Signal **und Auftrennung im elektrischen Feld**.

### 27. Bei den meisten molekularen Oszillatoren handelt es sich um anharmonische Oszillatoren. Welcher Unterschied ergibt sich in einem IR-Spektrum gegenüber einem harmonischen Oszillator?

Dass sich die Schwingungsquantenzahl nur um eine Einheit  **$\Delta n = +1$**  ändern darf, gilt exakt nur im harmonischen Oszillator. Da die Schwingungsniveaus gleichen Abstand voneinander haben, sollte nur ein einziges Absorptionssignal für eine gegebene Molekülschwingung zu beobachten sein. Die **Abstände** der Energieniveaus eines anharmonischen Oszillators **nehmen nach oben geringfügig ab**. Hier sind **Übergänge** um mehr als eine **Einheit  $\Delta n > 1$**  mit geringer Wahrscheinlichkeit (entspricht geringer Intensität) erlaubt. Im IR-Spektrum beobachtet man vor allem die Grundschwingungen, d. h.

## Fragen/Aufgaben Instrumentelle Analytik-Spektroskopie

Übergänge von  $n = 0$  nach  $n = 1$ , daneben aber mit sehr geringen Intensitäten die Oberschwingungen mit  $\Delta n > 1$  und Kombinationsschwingungen, Mischungen aus verschiedenen Grundschwingungen. Im letzteren Fall regt ein Lichtquant zwei verschiedene Schwingungen gleichzeitig an.

**28. Welche Bedingung muss erfüllt sein, damit eine Normalschwingung im IR-Spektrum sichtbar wird?**

Geben Sie je ein Beispiel für eine IR-aktive und eine IR-inaktive Normalschwingung für  $\text{CO}_2$  an.

Um IR-Strahlung zu absorbieren, muss sich das Dipolmoment in polaren Molekülen infolge seiner Schwingungs- oder Rotationsbewegung ändern. ✓

Die asymmetrische Valenz- oder Streckerschwingung ist IR-aktiv und die symmetrische IR-inaktiv.

**29. Warum sind im Fall von wasserstoffbrückengebundenen Systemen breite und intensive Banden im IR-Spektrum zu beobachten?**

Wie ändern sich die Banden bei Verdünnung bzw. Erhitzen der Probe?

Aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen vergrößert sich das Dipolmoment, weil die Bindungslänge zunimmt  $\Rightarrow$  größere Intensität und durch die Kopplung der Schwingungen wird die Bande sehr breit. ✓

Bei Verdünnung oder Erhitzen werden die Wasserstoffbrücken gebrochen und die Bande wird schärfer und erscheint bei höherer Frequenz. ✓

**30. Warum werden die CC-Valenzschwingungen bei deutlich geringeren Wellenzahlen beobachtet als die CH-Valenzschwingungen?**

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k: Kraftkonstante der Bindung zwischen den schwingenden Atomen 1 und 2

$\mu$ : reduzierte Masse  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$   $m_1, m_2$ : Massen der Atome 1 und 2

Folgerungen:

1. Je fester die Bindung (größerer Wert von k), desto größer die Schwingungsfrequenz.

Beispiele mit zunehmender Kraftkonstante:

CC-Bindungen: C-C ( $1000 \text{ cm}^{-1}$ ), C=C ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ), C $\equiv$ C ( $2200 \text{ cm}^{-1}$ )

CH-Bindungen: C-C-H ( $2900 \text{ cm}^{-1}$ ), C=C-H ( $3100 \text{ cm}^{-1}$ ), C $\equiv$ C-H ( $3300 \text{ cm}^{-1}$ )

2. Mit zunehmender Masse der gebundenen Atome (zunehmendem  $\mu$ ) nimmt die Schwingungsfrequenz ab.

Beispiele mit zunehmender reduzierter Masse:

C-H ( $3000 \text{ cm}^{-1}$ )

C-C ( $1000 \text{ cm}^{-1}$ )

C-Cl ( $800 \text{ cm}^{-1}$ )

C-Br ( $550 \text{ cm}^{-1}$ )

C-I ca. ( $500 \text{ cm}^{-1}$ )

**31. Erläutern Sie die Signalentstehung in einem FT-IR-Spektrometer.**

Simultane Erfassung aller Frequenzen des IR-Spektrums im Detektor, die den zeitaufwendigen Wellenlängen-Scan überflüssig macht. Das Herzstück ist ein Michelson-Interferometer; in ihm trifft die ankommende IR-Strahlung eine halbdurchlässige Platte (mit Germanium beschichtetes KBr oder CsI), die als Strahlteiler fungiert. Eine Hälfte des Lichtes wird auf einen fest angebrachten Spiegel abgelenkt, die andere Hälfte trifft auf einen beweglichen Spiegel, dessen Abstand zur Interferometerplatte variiert werden kann. Beide Spiegel reflektieren die Strahlung zur Platte, wo Interferenz (konstruktiv oder destruktiv je nach Spiegelposition) eintritt. Da die IR-Strahlung

## Fragen/Aufgaben Instrumentelle Analytik-Spektroskopie

polychromatisch ist, bildet das erhaltene Interferogramm eine Überlagerung bzw. Aufsummierung der Interferogramme aller Frequenzen. Nun wird die modulierte Strahlung durch die Probe geführt, wobei sie, entsprechend den angeregten Schwingungen, selektiv absorbiert wird. Der Detektor registriert das ankommende IR-Licht als Interferogramm, wandelt die optischen Signale in elektrische um und leitet sie an den Datenspeicher weiter. Ein Computer zerlegt durch die Fourier-Transformation die in den Interferogrammen aufsummierte Frequenzinformationen wieder in Einzelfrequenzen und erzeugt so das gewohnte, interpretierbare Banden-Spektrum.

### 32. Was passiert bei der Herstellung eines KBr-Presslings (Ablauf und Begründung)?

KBr wird zuvor im Trockenschrank oder Exsikkator getrocknet (hygroskopisch, IR-Absorption von Wasser). Bei Feststoffen wird eine 1:200-Mischung erstellt. Die Kristalle sind möglichst fein zu verreiben (wie Mehl) (sonst Streulichtverluste).

Anschließend wird das Pulver in die Pressform überführt. Nach Aufsetzen des Stempels und Anschluss der Vakuumpumpe wird das Presswerkzeug in die Pressapparatur eingespannt und etwa 1-5 Minuten hydraulisch mit 0,1 MN (entspricht 10 Tonnen Gewicht) gepresst. Anschließend wird der möglichst homogene, glasartige Pressling von 13 mm Durchmesser und etwa 1mm Dicke vorsichtig entnommen und in die Probenhalterung eingesetzt.

Presswerkzeug und Pressling sollen nicht mit den Händen berührt werden. Das Presswerkzeug ist durch Abbürsten von restlichen KBr zu säubern (Korrosionsgefahr).

### 33. Warum werden keine FT-UV-Spektrometer ähnlich wie FT-IR-Spektrometer gebaut?

Der Wellenlängenbereich der UV-Strahlung (190 bis 400 nm) ist viel kleiner und die Wellenlängen viel kürzer als bei der IR-Strahlung (MIR 2,5 bis 25  $\mu\text{m}$ ). Es ist feinmechanisch kaum möglich den beweglichen Spiegel im Wellenlängenbereich der UV-Strahlung genau zu bewegen. Außerdem würden schon geringste Erschütterungen die Position des Spiegels ausschlaggebend verändern.

### 34. Erläutern Sie das Funktionsprinzip einer Hohlkathodenlampe. Wie würde das Spektrum einer idealen HKL aussehen?

Hohlkathodenlampe besteht aus einer Wolframanode und einer kugelförmigen Kathode, die in einer mit Neon oder Argon gefüllten Glasröhre versiegelt ist. Auf der Innenseite der kugelförmigen Kathode befindet sich eine Schicht des Metalls mit dem erwünschten Spektrum. Durch Anlegen von Spannung wird das Inertgas ionisiert. Die Kationen schlagen Metallatome aus der Kathodenoberfläche heraus. Die angeregten Metallatome senden bei Rückkehr in den Grundzustand charakteristische Strahlung aus.

Linienpektrum

### 35. Mit welchen Spektroskopiearten könnten Sie prinzipiell die Bindung von Kohlenmonoxid an Hämoglobin messen (mit Begründung)?

IR, UV-Vis, NMR, MS

### 45. Beschreiben Sie die Wirkungsweise folgender Detektoren in Stichpunkten und geben Sie an, wozu Sie eingesetzt werden können:

- Sekundärelektronenvervielfachung
- Photodiode
- Photomultiplier

Strahlungsdetektoren, Photomultiplier zur Messung geringer Strahlungsleistungen

a), c) Bestrahlung einer lichtelektrischen Schicht durch einfallende Photonen führt zur Freisetzung von Elektronen (äußerer Photoeffekt). Die freigesetzten Primärelektronen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und treffen auf weitere Elektroden (sog. Dynoden), aus deren Oberfläche jedes auftreffende Elektron mehrere Sekundärelektronen herausschlägt. Somit nimmt die Anzahl der Elektronen von Dynode zu Dynode kaskadenartig zu.

b) Die Wirkung der Photodiode beruht auf dem inneren Photoeffekt. In der Sperrschicht eines Halbleiters wird durch Bildung von freien Elektronen und positiv geladenen Löchern ein Kurzschlussstrom erzeugt.