

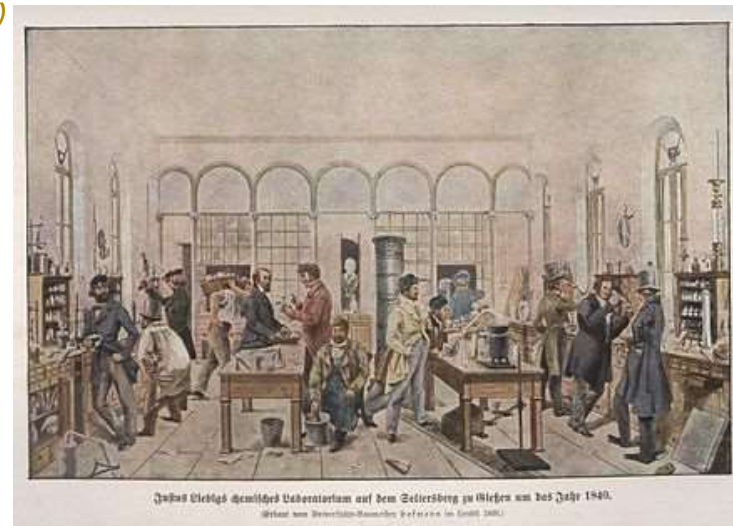
## Elementanalytik

### Zurück zur Chemie!



Mendeleev in seinem Arbeitszimmer, Quelle:  
File:Дмитрий Иванович Менделеев 5.gif  
Wikipedia.de, Gemeinfrei (2019)

*Wenn eine Pflanze zwölf Stoffe zu ihrer Ausbildung bedarf, so wird sie nimmer aufkommen, wenn nur ein einziger an dieser Zahl fehlt, und stets kümmerlich wird sie wachsen, wenn einer derselben nicht in derjenigen Menge vorhanden ist, als es die Natur der Pflanze erheischt" (Carl Sprengel, 1828, Quelle:wikipedia.de)*



Liebig's Gießener Labor, um 1841 (Trautschold)  
Quelle: Justus von Liebig's Labor, 1840.jpg,  
Wikipedia.de, Gemeinfrei (2019)

# Inhalte, Lit. und Lernziele

## Inhalte

- Wozu Elementanalytik in der Biotechnologie?
- Atom- statt Molekülanalytik
- AAS, AES,
- ICP-OES, ICP-MS
- Elektrochem. Methoden

## Literaturempfehlungen

- Harris, Spektrum/Freeman (guter Mix aus Anwendung und Theorie)
- Cammann, Spektrum (eher Anwendung)
- Holler/Skoog/Crouch, Spektrum/Thomson
- Skoog/Leary (insb. Bauteile und Atomphysik)
- Firmenschrift Analytik Jena (Moodle)
- <https://de.wikipedia.org/wiki/Atomspektroskopie>

## Lernziele

- Kenntnis zu Bedarf von Elementanalytik in Biotechnologie
- physikalische Unterschiede zwischen Atom- und Molekülespektr.
- Kenntnis der wichtigsten Methoden (AAS, AES, ICP-OES, ICP-MS)
- Wie können einzelne Elemente bestimmt werden?
  - ihren experimentellen Besonderheiten
  - Nachweisgrenzen und Anwendungen

# Wozu Elementanalytik in der Biotechnologie?

- **“The elements of life and medicines”**  
Review, discussing the relevance of each chemical element in humans  
Chellan P, Sadler PJ. 2015, Phil. Trans. R. Soc. A 373: 20140182  
<http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2014.0182>
- **“In Situ Imaging of Metals in Cells and Tissues”**  
Review, listing and comparing of methods to complement proteomics  
(„a third of the human proteome contains metal cations”)  
McRae R et al. Chem Rev 109 (2009) 4780-4827, doi:10.1021/cr900223a
- **„Potassium as a pluripotency-associated element identified through inorganic element profiling in human pluripotent stem cells“**  
(total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS))  
Lin VJT et al., *Scientific Reports* 7 (2017) Art. no. 5005
- **“The use of multi element profiling to differentiate between cow and buffalo milk”**  
16 elements by ICP-MS, (P, S, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Rb, Sr, Mo, Cs and Ba), linear discriminant analysis (LDA)  
Benincasa C et al. Food Chemistry (2008)  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.01.049>
- **“Metallomics”, journal about a field of research (Impact factor around 4)**  
<https://www.rsc.org/journals-books-databases/about-journals/metallomics/>



Gründer des Minimumgesetzes (um 1830) ,  
Quelle: Archiv der Gesellschaft für Pflanzenbau-  
wissenschaften, File:Carl Sprengel.jpg,  
Wikipedia.de, Gemeinfrei (2019)



Potassium channel KcsA von Julian Voss-  
Andreae (2007), Quelle: Birth of an Idea.jpg  
Wikipedia.en, Julianva, CC BY-SA 3.0 (2019)

# Atom- statt Molekülanalytik

Was kann bei Atomen angeregt  
bzw. gemessen werden?

- Schwingungen?
- Rotationen?
- Elektronenübergänge?
- Fluoreszenz?
- Masse?
- Weiteres?

Vieles ist ähnlich, aber anderer  
Fokus und Ausführung zu  
Instrumenten und Methoden

Methods for *in situ* imaging of metals in cells and tissues

Analytical Method	Detection Limit	Spatial Resolution ( $\mu\text{m}$ )	Analytical Depth ( $\mu\text{m}$ )	Quantification
Electron Probe X-ray Microanalysis (EPXMA) <sup>6</sup>	100 ( $\mu\text{XAS}$ ) $\mu\text{g/g}$	0.03	0.1 – 1	Semi-quantitative
Proton Beam Microprobe (PIXE, RBS, & STIM) <sup>6</sup>	1 – 10 $\mu\text{g/g}$	0.2 – 2	10 – 100	quantitative (PIXE-RBS)
X-ray Microprobe (SXRF, $\mu\text{XAS}$ , $\mu\text{XANES}$ ) <sup>6,7</sup>	0.1 – 1 (SXRF) 100 ( $\mu\text{XAS}$ )	0.03 – 0.2	> 100	quantitative
Laser Ablation-Inductively coupled plasma - mass spectrometry (LA-ICP-MS) <sup>6</sup>	0.01 $\mu\text{g/g}$	15 – 50	200	Semi-quantitative
Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) <sup>6</sup>	0.1 $\mu\text{g/g}$	0.05	0.1	quantitative
Magnetic Resonance Imaging (MRI) <sup>8</sup>	mM – low $\mu\text{M}$	25 – 100	no limit	Semi-quantitative
Positron Emission Tomography (PET) <sup>8</sup>	high pM	1000 – 2000	no limit	Semi-quantitative
Autoradiography <sup>9</sup>	<0.01 $\mu\text{g/g}$	0.1	no limit	Semi-quantitative
Autometallography <sup>10,11</sup>	nM	0.001–0.005 (EM)	0.01–1 (EM)	Semi-quantitative
Optical Fluorescence Microscopy <sup>8</sup>	pM to nM	2000 – 3000 (in vivo) 0.2 – 0.5 (in vitro)	< 1 cm	Qualitative / Semi-quantitative
Visible Light Microscopy	low- $\mu\text{M}$	0.2 – 0.5	0.01–1	Qualitative

Source: McRae R et al. Chem Rev 2009, see previous slide

# Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

- Fraunhofersche Linien im Sonnenspektrum um 1820
- Gesetz von Kirchhoff und Bunsen von 1859, nach dem Materie Licht der Wellenlänge absorbieren kann, das es emittiert.  
Daraufhin Sammlung von Spektren von Elementen und Entdeckung von Rubidium und Cäsium
- Erstes AAS-Spektrometer 1952 (Walsh)
- physikochemischer Hintergrund:  
Energiedifferenzen bei Einstrahlung von Licht entsprechen Übergängen der äußeren Elektronen in Atomen.  
(vgl. UV-Vis-Spektroskopie)
- Vertiefende Literatur-Quellen
  - Welz B und Sperling M, „Atomabsorptionsspektrometrie“. 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 1999  
(von einem AAS-Entwickler, der ursprünglich im Bodenseewerk Perkin-Elmer tätig war und dann Professor in Brasilien geworden ist)
  - [https://chem.libretexts.org/Courses/Northeastern\\_University/10%3A\\_Spectroscopic\\_Methods/10.4%3A\\_Atomic\\_Absorption\\_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Courses/Northeastern_University/10%3A_Spectroscopic_Methods/10.4%3A_Atomic_Absorption_Spectroscopy)



In der Heidelberger Innenstadt  
Foto: M. Schrader



Quelle: <https://www.seilnacht.com>

# Grundlagen der AAS

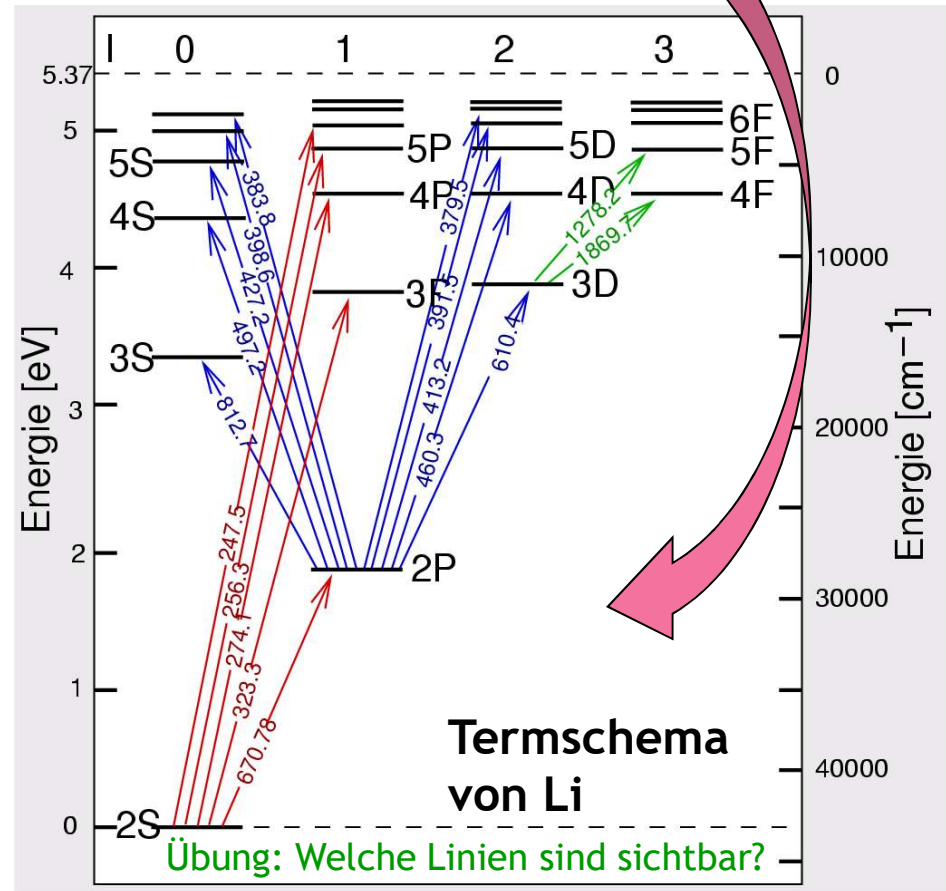
- Anregung elektronischer Übergänge in freien Atomen.
- Anregungen vorwiegend aus Grundzustand, da kaum thermisch angeregt
- Teilweise Ionisierung von Atomen möglich
- Übergänge in alle anderen Zustände möglich (Termschema rechts)
- Es gilt das Lambert-Beersche Gesetz; mit zusätzlichen Extinktionstermen:  $A = \sum A_i$  (sowie auch zusätzliche Lichtintensitäten)
- Messung über Abgleich mit Referenz/Kalibrierung (die bei höheren Konzentrationen nicht mehr linear ist)



Quelle (2019): <https://www.git-labor.de/webcasts/flammenfaerbung>

Instrumentelle Bioanalytik (Sp.)

Biotechnologie (B.Sc.)  
6. Sem. (HSWT)



Termschema von Li, mit möglichen Übergängen  
Quelle (2019): <http://ruby.chemie.uni-freiburg.de>

## Relevante Analyte und Eigenschaften

Relevante Elemente für die Biologie?

- Elektronenkonfiguration?  
Bsp. Na?
- erlaubte Übergänge?  
Bsp. Na
- Übergänge im Messfenster?
- Partikelbildung  
(z.B. schwerlösliche Salze/Oxide)

Grundlagenchemie  
(elementspezifisch) hilft, z:B.  
Holleman/Wiberg

Element	e-Konf.	Übergang	Nano-Partikel
Li			möglich
Na	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>		kaum
Ca			wahrscheinlich
Zn			möglich

# Strahlungsquellen

- Hohlkathodenlampen
  - Element in Kugelvolumen
  - Glimmentladung von Edelgasen
- Elektrodenlose Entladungslampen
  - Hochfrequenzfeld (27 MHz) erzeugt Edelgasplasma
  - für Elemente mit Siedepunkt < 1000 °C
- Lichtbogen (stabiler als Flammen) oder Xenon-Hochdrucklampe (beide hohe Intens.)
- Laserdioden (Wellenlänge durchstimmbar)



Xe-Hochdrucklampe,

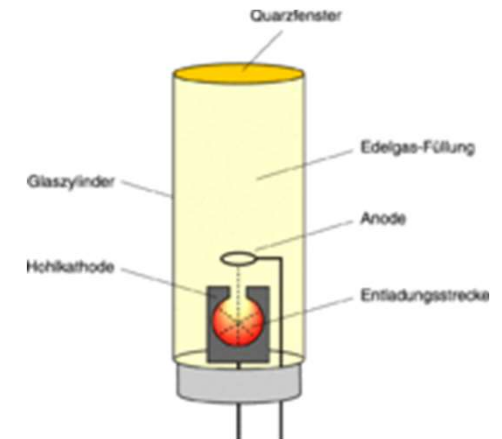
Quelle (Mai 2022) s.rechts und

Quelle (2019): Wikipedia.de, AAS-Spezialist, CC BY-SA 3.0

<https://de.wikipedia.org/wiki/Atomabsorptionsspektrometrie#>



Schema einer Hohlkathodenlampe,  
Quelle (Mai 2022): J Wesener (RÖMPP, Thieme),  
<https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-08-01599>



Hohlkathodenlampe,  
Quelle (2019): Wikipedia.de,  
AAS-Spezialist, CC BY-SA 3.0  
<https://de.wikipedia.org/wiki/Atomabsorptionsspektrometrie>



Xe-Lampe mit Doppelmonochromator,

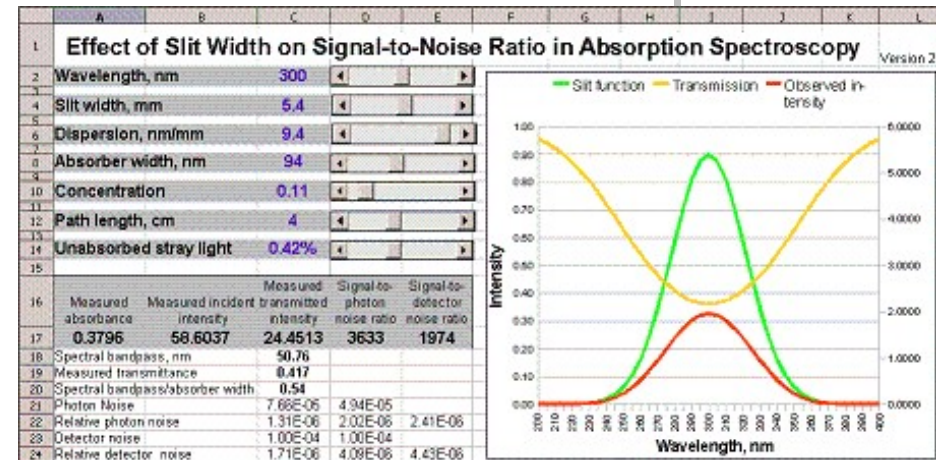
Quelle (Mai 2022): <https://www.scimed.co.uk/product/contraa-series-high-resolution-continuum-source-aas/>

# Linienbreite

- Atomlinien sind extrem schmal, da keine Schwingungs- und Rotationsverbreiterungen möglich sind.
- Ursachen der Linienbreite
  - Prinzipiell Unschärferelation nach Heisenberg (im Bereich von  $10^{-5}$  nm)
  - Doppler-Verbreiterung wegen Eigengeschwindigkeit der Atome, relativ zum Detektor (um  $10^{-3}$  nm)
  - Energieverteilung durch Stöße (Druck) (um  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  nm)
  - Siehe u.a.  
<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/analytik/aas/spektrallinien.vlu.html>

## Übung

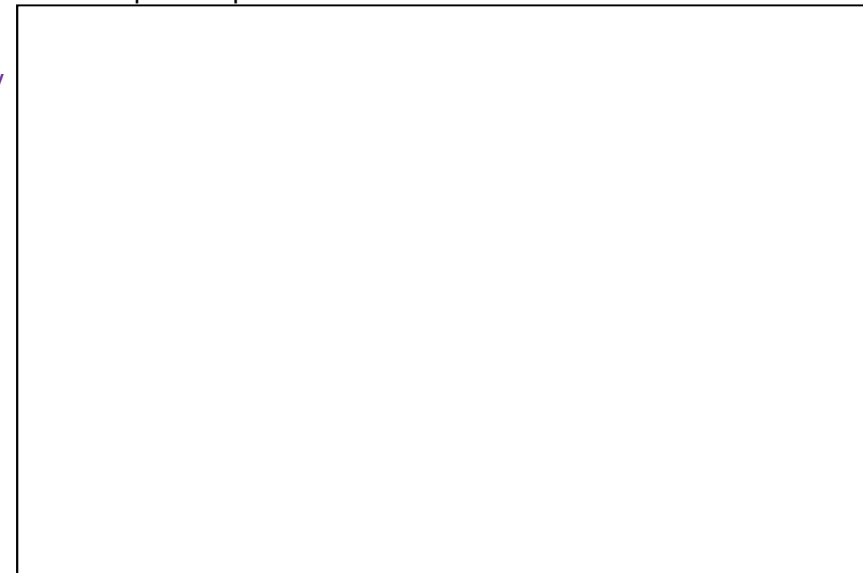
- Welche molare Energie hat die Hauptlinie der Li-Absorption (671 nm, welcher Übergang ist es?) bzw. die von Natrium (589 nm, welcher Übergang ist es?)
- Welcher atomaren Geschwindigkeit würde dies entsprechen (Annahme ohne Verteilung)?
- Wenn die Linie dieser Atome aber nur 0,01 nm breit ist, welcher Bruchteil dieser Geschwindigkeit wäre dann tatsächlich gegeben?



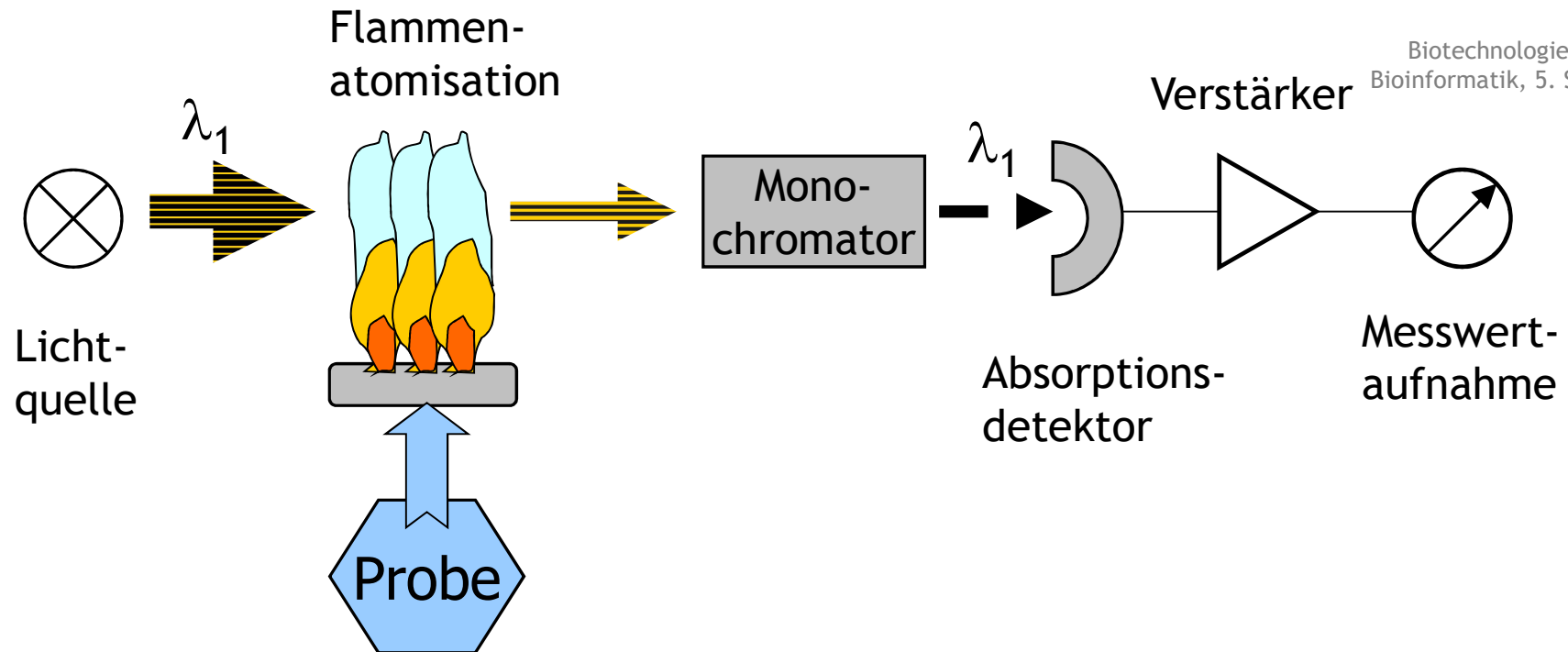
Berechnung von Linienbreiten

Quelle (2019): Prof. O'Haver

<https://terpconnect.umd.edu/~toh/models/AbsSlitWidth.html>



## Messaufbau bei der AAS



Biotechnologie und  
Bioinformatik, 5. Sem.

- Probe wird mit Brenngasen gemischt
  - 5 % in Flamme; 95 % in Abfallgefäß
  - Flammentemperaturen > 2000 °C
- Monochromator hinter Flamme
  - Emission der Flamme
  - Emission von gebundenen Atomen

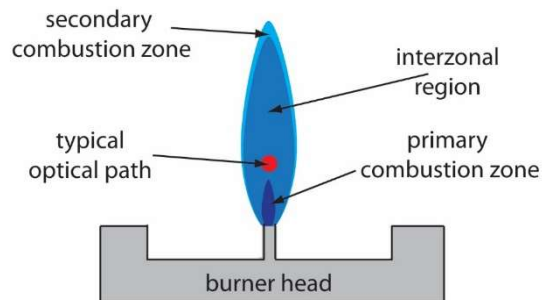
# Atomisierungstechniken: Flammtechnik

Instrumentelle  
Bioanalytik (Sp.)

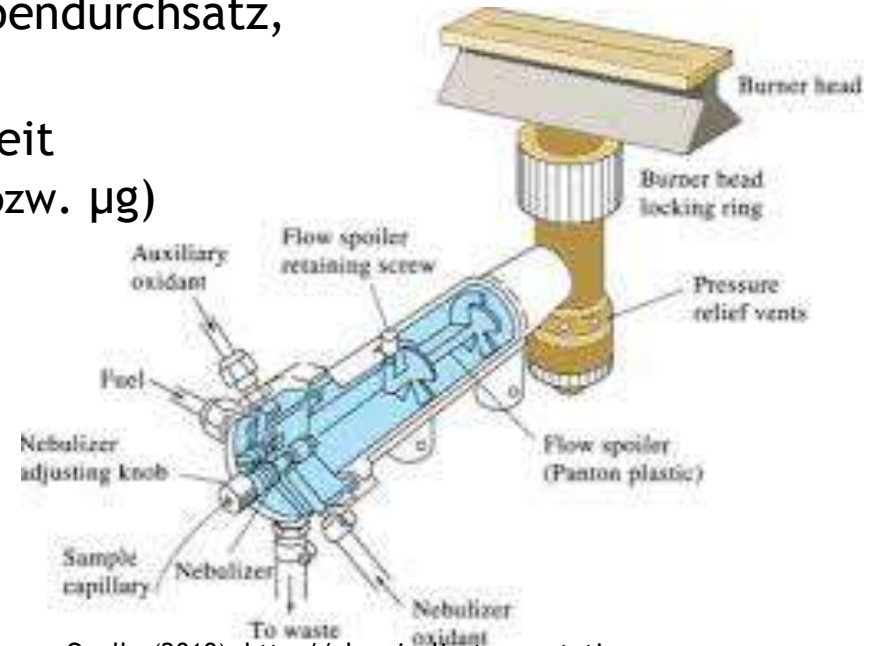
Biotechnologie (B.Sc.)  
6. Sem. (HSWT)

AAS im HSWT-Labor, Foto: MSCh

- Temperaturen zwischen 2000 und 3000 °C und moderate Strömungsgeschwindigkeit
  - Luft/Acetylen (bis 2400 °C)
  - Lachgas/Acetylen (bis 3000 °C)⇒ Aufhebung Bindungen, Metallionen reduziert
- möglichst geringe Eigenabsorption, möglichst geringe Emission
- Vorteile: robust, einfach, hoher Probendurchsatz, automatisierbar
- Nachteile: rel. geringe Empfindlichkeit (mg/L), hoher Probenbedarf (einige mL bzw. µg)



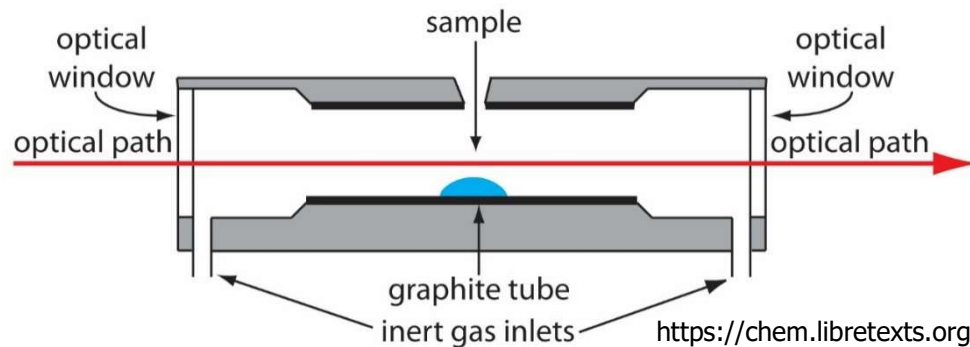
Quelle (2019): <https://chem.libretexts.org>



Quelle (2019): <http://chemicalinstrumentation.weebly.com/flame-aas.html>

# Atomisierungstechniken: Graphitrohrtechnik

- Zielsetzung: erhöhte Verweilzeit im Strahlengang
- elektrisch beheizter Graphitrohrföfen (Eigenwiderstand), Länge wenige cm
- einmalige Probendosierung in Ofenmitte

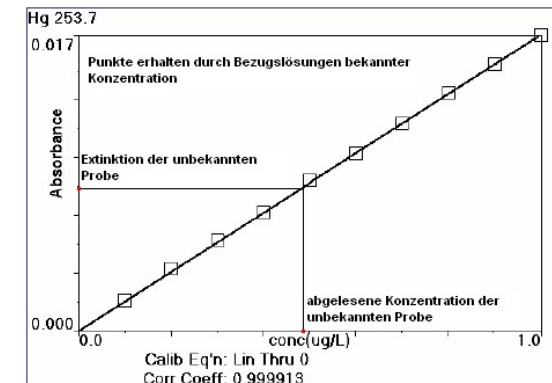


- Probenbedarf im  $\mu\text{L}$ -Bereich bis 100  $\mu\text{L}$  bzw. wenige mg
- Temperaturprogramme möglich: z.B. Trocknung, Vorbehandlung, Atomisierung, Ausheizen
- Bild aus Skoog/Leary



Querbeheizter Graphitrohrföfen

Quelle (2019): Wikipedia.de, AAS-Spezialist, CC BY-SA 3.0  
<https://de.wikipedia.org/wiki/Atomabsorptionsspektrometrie#>



Hg-Bestimmung, AAS am Beispiel FIAS-Furnace-Technik

Quelle (2019): Wikipedia.de, AAS-Spezialist, CC BY-SA 3.0  
<https://de.wikipedia.org/wiki/Atomabsorptionsspektrometrie#>

# Atomisierungstechniken: Hydridtechnik

- Anreicherung von hydridbildenden Elementen
- Ge, Zn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te  
gebräuchliche Resonanzlinien dieser Elemente liegen im Bereich 200 nm (Eigenabsorption bei Flammen-AAS)
- Reduktionsmittel Natriumtetrahydroborat  $\text{NaBH}_4$  und salzsaure Probenlösung, z.B.:  
$$\text{BH}_4^- + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 8 \text{H}$$
$$6 \text{H} + \text{SeO}_3^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{Se} + 5 \text{H}_2\text{O}$$
- Atomisierung in Quarzzellen bei bis zu  $1100^\circ \text{C}$

## Systematische Fehler durch Interferenzen

- jeder Unterschied zwischen Probe und Referenz führt zu systematischen Fehlern
- Begleitsubstanzen
  - Einfluss auf Bildung oder Abbau der Atome
  - unspezifische Absorption
- Eigenstrahlung bzw. Absorption der Flamme bei Flammen-AAS
- Streuung an Partikeln in der Messzelle,
  - Rayleighsches Gesetz (abhängig von 4. Potenz der Wellenlänge und direkt proportional zu Teilchengröße) - z.B. durch hohe Salzfrachten, Bildung schwer dissoziierbarer Verbindungen
- Überlappung von Absorptionslinien

# Nachweisgrenzen für einige Elemente (in $\mu\text{g/L}$ bzw. $\text{ng/g}$ , gemäß Harris)

Element	Na	Tl	Sn	As	Se	V	Cr	Ag	Hg
Flamme, $\mu\text{g/L}$ $\text{ng/g}$	2 0,2	10	20	20	100	40	2	1	200
Graphitrohr $\mu\text{g/L}$	0,2 0,05	0,2	0,2	0,6	2	0,4	0,02	0,01	-
Hydrid-/Kaltd. $\mu\text{g/L}$	-	-	0,5	0,02	0,02	-	-	-	0,001
ICP-OES $\text{ng/g}$	3	-	0,5	0,02	0,02	-	-	-	0,001
ICP-MS $\text{ng/g}$	0,0002								

- Typische Konzentrationen zur Quantifizierung liegen zumindest 10fach bis 100fach höher
- Volumenbedarf für
  - Flamme:
  - Graphitrohr, Hydrid- und Kaltdampftechnik:  $50 \mu\text{L}$
  - ICP:

# Anwendungen

- ◆ Elementanalyse, Spurenanalytik von Elementen
- ◆ Probenarten: Feststoffe, Lösungen, heterogene Gemische
- ◆ Einsatzgebiete (Beispiele)
  - Spurenanalytik von Schwermetallen
  - Umweltanalytik
  - Abwasseranalytik (z.B. Cd, Cr, Ni, Pb, As, Hg)
  - Wasseranalytik allgemein
  - klinische Chemie
  - Lebensmittelanalytik (z.B. Hg, As, Schwermetalle)
  - Erdölprodukte
- ◆ Kosten: ab etwa 30.000 € (Flammen-AAS)
- ◆ Hersteller: u.a. Perkin Elmer (D, USA), Analytik Jena (D), Thermo (USA), Hitachi (JP) ...



Praktikumsgerät (BI, HSWT)  
Foto (2008): M. Schrader

Beispielsweise: <https://www.freisinger-stadtwerke.de/de/Energie-Wasser/Wasser/Trinkwasserqualitaet/>

# Flammen-AAS und Graphitrohr-AAS mit Autosamplern im Klärwerk Flensburg (wofür wird gerade dort eine AAS benötigt?)

Instrumentelle  
Bioanalytik (Sp.)

Biotechnologie (B.Sc.)  
6. Sem. (HSWT)

## Übungsfragen I

- Woran können Sie eine Flammen-AAS im Labor recht sicher erkennen? *Schutzfenster, Abzug*
- Warum ist die Graphitrohr-AAS eher automatisiert?
- Wie unterscheidet sich deren Probenbedarf?
- Welche Ausstattung braucht das Labor?



Fotos (200y): I. Wüstenhagen

## Übungsfragen II

- Warum wird AAS in einem Klärwerk eingesetzt?  
*↳ Einsatz von MO (Leben)*
- Welche Elemente werden überwiegend gemessen und warum?  
*wenn viel Chemie ins Abwasser kommt (ungewöhnliche Elemente) → auch Schiffe, Schiffe werden gesäubert*
- (Warum ist der Bedarf in einer Hafenstadt eher noch höher oder welche anderen Standorte wären kritisch?)
- Welche andere (noch nicht genannte) Anwendung fällt Ihnen noch ein?

## Eigene Ergänzungen zur AAS

---

### Zu den Lernzielen

- 
- 
- 
- 

### Weitere interessante Literatur (auch Webseiten, Videos)

- 
- 

### Offene (bzw. geklärte) Fragen

- 
- 
- 
- 

### Mögliche Prüfungsfrage(n)

- 
-

## Multielement-AAS

- Kontinuumsstrahler haben zu wenig Lichtintensität, für ausreichendes S/N
- erste Lösung: Mehrfachaufbau der AAS
- weitere Lösungen im Einsatz bzw. in Entwicklung, z.B. mittels Diodenarray oder Lichtleitertechnologie
- Neuentwicklung: Kombination aus intensiver Lampe mit verbessertem Monochromator (Analytik Jena),  
siehe erläuternd hierzu (Bilder, Text und Video):  
<https://www.analytik-jena.de/produkte/elementanalytik/aas/contraa-800/>
- grundsätzlich Verlust an Nachweisempfindlichkeit
- Routineanwendungen für 3-4 Elemente parallel

# Mehrfachbestimmung (Xe-Lampe + Doppelmonochr.) für verschiedene Probenarten

Instrumentelle  
Bioanalytik (Sp.)  
Biotechnologie und  
Bioinformatik, 5. Sem.

**Table 2.** Fast sequential determination of several analytes using HR-CS flame AAS

Analyte	Wavelength / nm	LOD	Sample	Comments	Reference			
Cu	324.754	5.4 $\mu\text{g L}^{-1}$	Soil extracts	Fast sequential; side pixel registration	95			
Fe	248.325	147 $\mu\text{g L}^{-1}$						
Fe	252.744	55 $\mu\text{g L}^{-1}$						
Mn	279.482	3.0 $\mu\text{g L}^{-1}$						
Zn	213.875	4.5 $\mu\text{g L}^{-1}$						
Cu	324.754	4 $\text{ng g}^{-1}$	Lubricating oil	Fast sequential	83			
Cr	357.869	23 $\text{ng g}^{-1}$						
Fe	248.327	7.4 $\text{ng g}^{-1}$						
Ni	232.003	5 $\text{ng g}^{-1}$						
Pb	217.001	15 $\text{ng g}^{-1}$						
Sb	217.581	51 $\text{ng g}^{-1}$						
Zn	213.857	3 $\text{ng g}^{-1}$						
Ca	239.856	0.6 $\text{mg L}^{-1}$	Sugarcane and CRM leaves	Fast sequential; side pixel registration	84			
Cu	324.754	7.7 $\mu\text{g L}^{-1}$						
Fe	248.327	7.7 $\mu\text{g L}^{-1}$						
K	404.414	0.4 $\text{mg L}^{-1}$						
Mg	202.582	0.1 $\text{mg L}^{-1}$						
Mn	279.482	1.5 $\mu\text{g L}^{-1}$						
Zn	213.857	5.9 $\mu\text{g L}^{-1}$						
Al	309.271	250 $\text{ng g}^{-1}$	Lubricating oil	Fast sequential; different sample preparation	96			
Ba	553.548	10 $\text{ng g}^{-1}$						
Mo	313.259	40 $\text{ng g}^{-1}$						
Si	251.611	40 $\text{ng g}^{-1}$						
V	318.398	22 $\text{ng g}^{-1}$						
B	249.773	1 $\mu\text{g g}^{-1}$				Sugarcane, orange tree and CRM leaves	Fast sequential; side pixel registration	86
Ca	239.856	0.15 $\text{mg g}^{-1}$						
Cu	324.754	0.58 $\mu\text{g g}^{-1}$						
Fe	248.327	1.6 $\mu\text{g g}^{-1}$						
K	404.414	0.12 $\text{mg g}^{-1}$						
Mg	202.588	48 $\mu\text{g g}^{-1}$						
Mn	279.482	0.096 $\mu\text{g g}^{-1}$						
Mo	313.259	0.016 $\mu\text{g g}^{-1}$						
P	213.618	0.14 $\text{mg g}^{-1}$						
S (as CS)	258.055	0.11 $\text{mg g}^{-1}$						
Zn	213.857	0.66 $\mu\text{g g}^{-1}$						
K	404.422	0.2 $\text{mg L}^{-1}$	Liquid fertilizers, phosphate rock	Fast sequential; side pixel registration for K; atomic and molecular absorption	87			
P	213.618	55 $\text{mg L}^{-1}$						
P (as PO)	246.400	20 $\text{mg L}^{-1}$						
	247.620	17 $\text{mg L}^{-1}$						
	247.780	12 $\text{mg L}^{-1}$						
	324.616	18 $\text{mg L}^{-1}$						
	327.040	20 $\text{mg L}^{-1}$						
Cu	324.754	0.12 $\text{mg kg}^{-1}$	Vegetable oils	Fast sequential; micro-emulsion	97			
Fe	248.327	0.62 $\text{mg kg}^{-1}$						
Ni	232.003	0.58 $\text{mg kg}^{-1}$						
Zn	213.857	0.12 $\text{mg kg}^{-1}$						
B	249.773	0.5 $\text{mg L}^{-1}$	Medicinal plants	Fast sequential;	88			

## Schnelle sequentielle Bestimmungen aus verschiedenen Matrices

Quelle: Welz et al. (2014): „Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects - a critical review”

J. Braz. Chem. Soc. 25 (5) • May 2014 •  
<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140053>

High-End AAS contra 800,  
Quelle (Mai 2022): <https://www.analytik-jena.de/produkte/chemische-analyse/elementanalyse/aas/contraa-800-serie/>



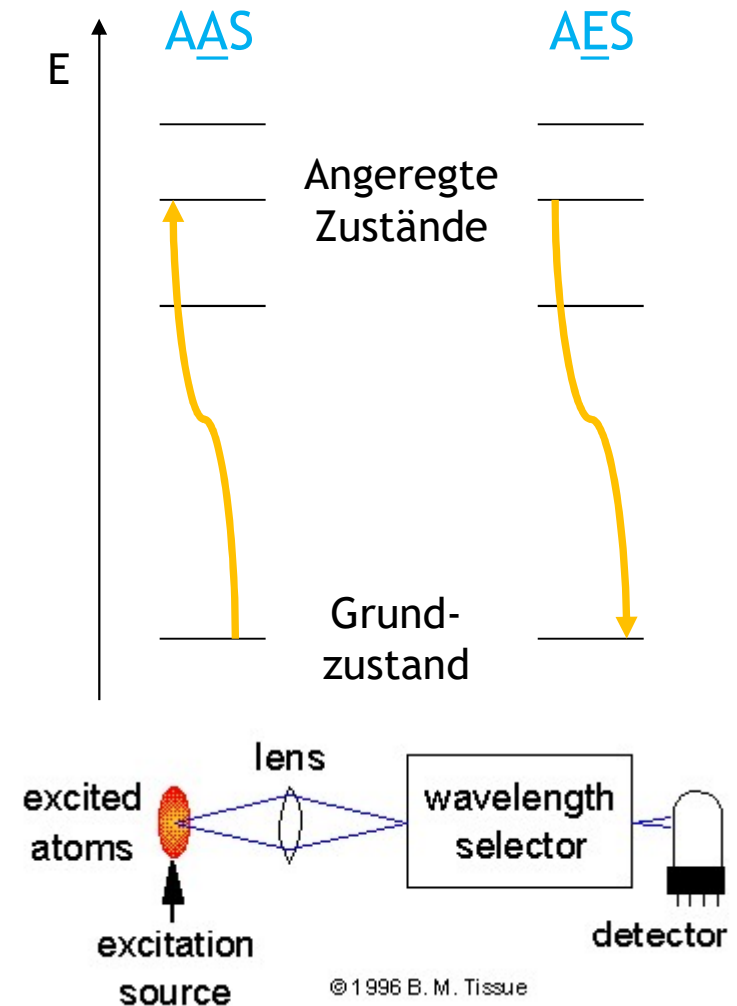
© Prof. Dr. M. Schrader (2020)

## Alternative Messmethoden zu AAS

- Emissionsmethoden sind
  - generell im Vorteil bei Multielementanalyse
  - erfordern meist höhere Sachkenntnis
- Atomemissionsspektroskopie (AES)
  - leichtflüchtige Elemente bei geringerer Flammentemperatur (etwa 2000°C)
  - hauptsächlich für Alkali- und Erdalkalimetalle oder Multielementbestimmungen
- Plasmamethoden
  - „ICP-“ (mit induktiv gekoppeltem Plasma)
  - hohe Energie für Atomisierung
  - hohe Verbrauchskosten an Schutzgas (Ar)
  - z.B. ICP-AES,  
ICP-MS (Kopplung mit Massenspektrometer)
- Elektroanalytische Element-Messmethoden  
(s. z.B. Harris und Monografie „Electroanalytical methods“, Springer)
  - Potentiometrie (vgl. pH-Elektrode)
  - Diverse spez. Verfahren
- Am Rande: Atomic Fluorescence Spectrometry (vorwiegend für Schwer(halb-)metalle)
  - kurze Übersicht eines Analytik-Dienstleisters:  
<https://www.aurorabiomed.com/atomic-fluorescence-spectrometry-instrument-and-applications/>
  - theoretischer Hintergrund als Publikation (einige ganz intuitive Abb.):  
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60299a028>

# Atomemissionsspektroskopie (AES oder OES)

- Emission statt Absorption
- Alle möglichen Elemente angeregt und Emission über nachgeschalteten Monochromator „sortiert“
- Spektroskopie (qualitativ) oder Spektrometrie (quantitativ)
- Viele Elemente gleichzeitig möglich
- Geringere Empfindlichkeit (deutlich höhere Nachweisgrenzen)
- Hohe Energie für Anregung vor Emission, aus
  - Flamme (wie AAS)
  - Lichtbogen
  - Plasma: ICP-AES (seltener DCP-AES)



Weiteres zum Prinzip:

<https://www.tissuegroup.chem.vt.edu/chem-ed/spec/atomic/aes.html>

Messprinzip von Emissionsspektroskopie (Tissue), Quelle (2020): siehe Link links

# Plasma (zur Multielement-Analytik)

## Eigenschaften

- „vierter Aggregatzustand“ (wiewohl etwas irreführend)
- hohe Energie trennt wesentliche Anteile Elektronen vom Kern
- „freie“ Elektronen sind hochreaktiv
- formal sehr hohe Temperaturen (ähnlich Sonne, Oberfläche: 5800 K)

### Ergänzende Video-Links

- Anschauliche Erklärung (HAWK): <https://www.youtube.com/watch?v=1F9r-qQ16sg>
- Murillo, TED Lectures: <https://www.youtube.com/watch?v=tJplytSR-ww>
- USYD - Senior Plasma Physics Lectures: <https://www.youtube.com/watch?v=yulBSCAEyMM>
- Wilson Making a plasma: <https://www.youtube.com/watch?v=fDdAbFP7TtE>

## Weitere Anwendungen

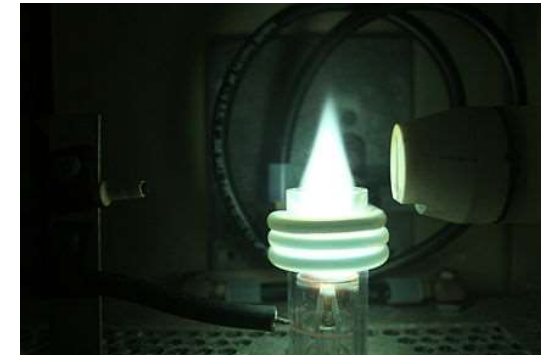
- Oberflächenbehandlungen und -beschichtungen, z.B. Kunststoffoberflächen (z.B. Petri-Schalen)
- Desinfektion

### Ergänzende Video-Links

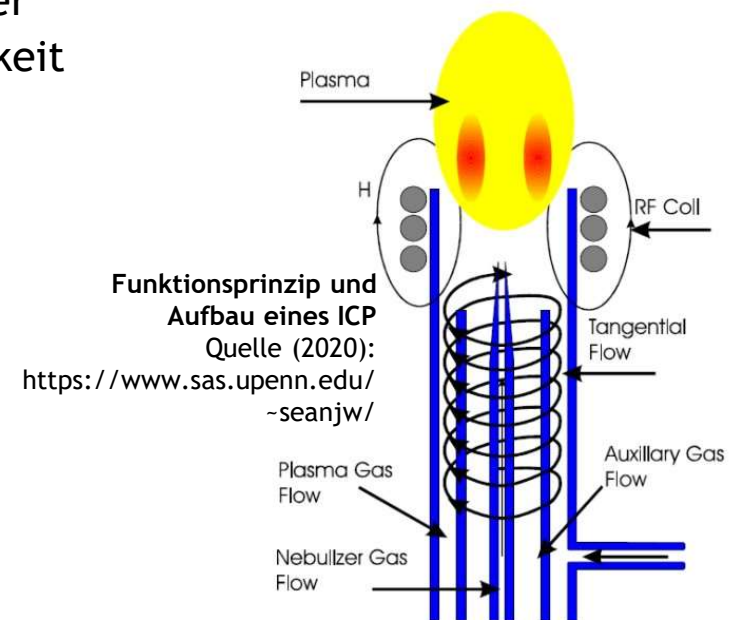
- Übersichtsreportage (Euronews): [https://www.youtube.com/watch?v=SN9hH35\\_h74](https://www.youtube.com/watch?v=SN9hH35_h74)
- Desinfektion mit Plasma (DW): <https://www.youtube.com/watch?v=p-gn0GYcyoA>
- Oberflächen (Giel Frankfurt GmbH): [https://www.youtube.com/watch?v=\\_57FdVE3494](https://www.youtube.com/watch?v=_57FdVE3494)

# Plasmamethoden

- ICP-AES/OES
  - Alternative zu Flammen-AES
  - teurer
- ICP-MS
  - Multielementanalytik
  - Sehr teures Instrument (>500 T€)
- Vorteile
  - höhere Energie erlaubt kaum mehr Cluster
  - Breitere Nutzung und höhere Empfindlichkeit
- Nachteile
  - Teureres Instrument
  - hohe Verbrauchskosten an Schutzgas (Ar)



Argon-Plasma (Thermo), Quelle (2020):  
Wblanchard, <https://en.wikipedia.org>

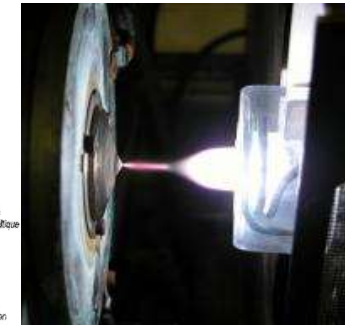
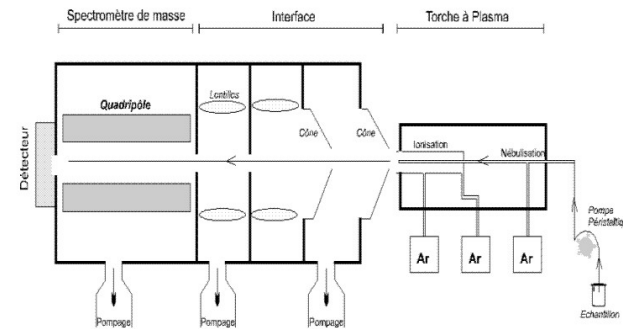


## Ergänzende Video-Links

- Tan, NUS Chem: <https://www.youtube.com/watch?v=0NNcrB7aUK4>
- CHEM 4111W Lecture (Uni Minnesota): <https://www.youtube.com/watch?v=3wFgHKqB9j0>

# ICP-MS

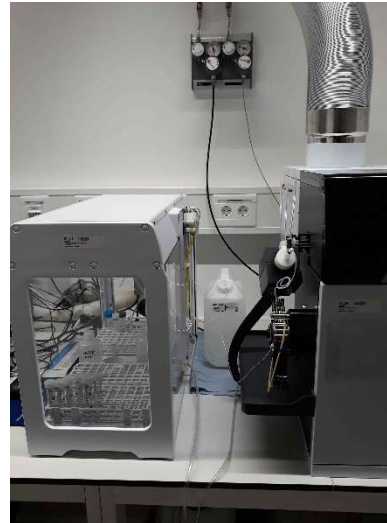
- Messprinzip
  - Ionisierung über ICP
  - diverse m/z-Analysatoren
  - kleiner m/z-Bereich (Atome)
- Hersteller
  - Agilent (Zukauf Varian)
  - Shimadzu
- Nutzer im Großraum München
  - Aenova
  - Roche (Penzberg)
  - GBA (Neuried)
- Vorteile
  - Multielementanalytik
  - automatisierbar
  - auch feste Proben
- Nachteile
  - teures Gerät



ICP-MS-Aufbau und -Einlass

Quelle (2020): Geertsen, NIMBE (FR)

[http://iramis.cea.fr/nimbe/Phoce/Vie\\_des\\_labos/Ast/](http://iramis.cea.fr/nimbe/Phoce/Vie_des_labos/Ast/)



ICP-MS-Gerät mit Autosampler  
(Desktop, Agilent)

Quelle (2022): eigenes Foto



ICP-MS-Gerät (stand-alone, Varian)

Quelle (2020): Karelj - Own work

<https://en.wikipedia.org,>

## Ergänzende Video-Links

- Jones, MSJChem: <https://www.youtube.com/watch?v=41ArJslqF5k>
- Agilent: <https://www.youtube.com/watch?v=tP5ZKUTWiuQ>
- Shimadzu: <https://www.youtube.com/watch?v=VIDBq3Ym1D8>

## Fortgeschrittene ICP-MS

- ◆ Kopplung an Trennverfahren

  - LC
  - denkbar auch CE
  
- ◆ Umfassende Multielementanalytik (etwa 70/92), mit hoher Empfindlichkeit

  - s. Abb.
  
- ◆ Isotopenaufgelöste Muster

  - elementspezifisch
  - herkunftsspezifisch
  - isotopenangereicherte Stoffe
  
- ◆ Verbreitung noch in Spezialeinrichtungen

  - Multielementanalytik
  - automatisierbar
  - auch feste Proben
  
- ◆ Nachteile

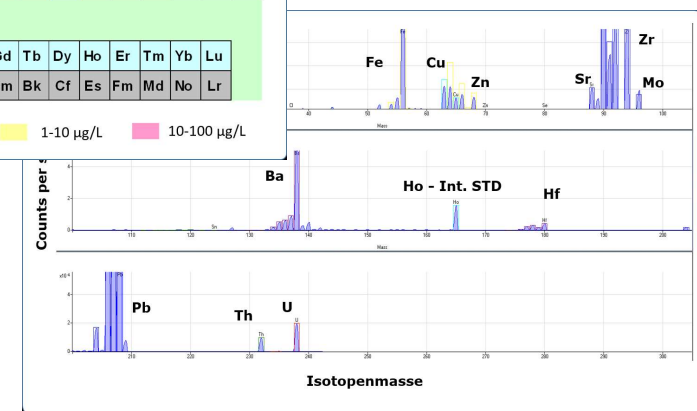
  - teures Gerät



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Lanthanoide		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinoide		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Nachweisgrenzen (ICP-MS) ■ < 100 ng/L ■ 1-10 µg/L ■ 10-100 µg/L

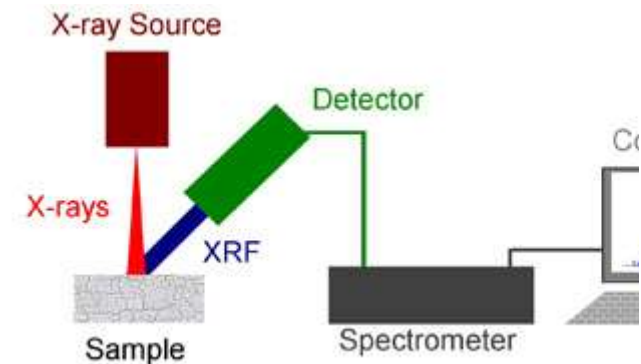
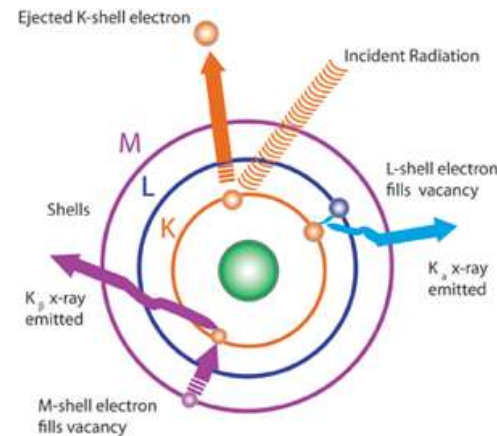
ICP-MS-Kopplung (beide Agilent)  
Quelle (2022): <https://www.uni-saarland.de/lehrstuhl/kickelbick/>



Nachweisgrenzen (oben) und  
Isotopenmuster (unten)  
Quelle (2022): <https://www.uni-saarland.de/lehrstuhl/kickelbick/>

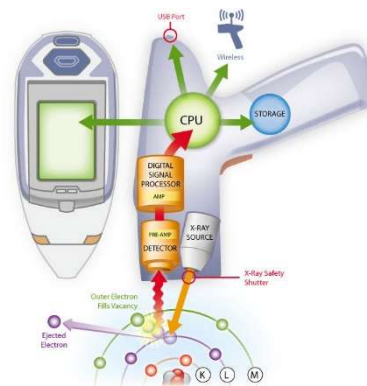
# Verfahren mit Röntgenstrahlung

- Tiefliegende Elektronen werden angeregt und Elektronen mit höherer Hauptquantenzahl „rücken nach“



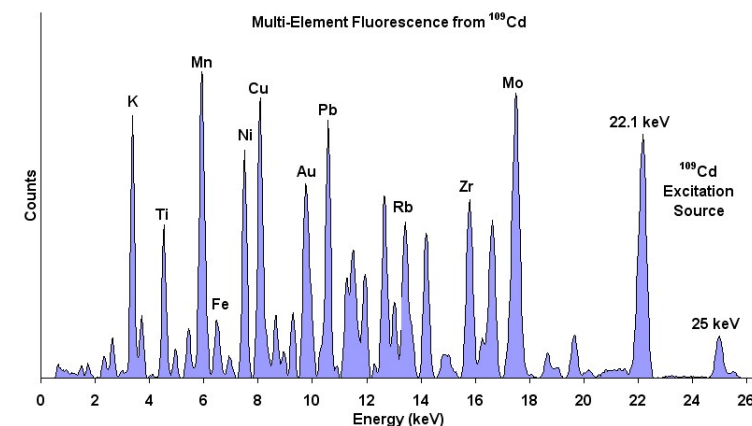
- Methoden
  - X-ray fluorescence (XRF)
  - (vgl. X-ray diffraction, XRD, zur Strukturanalytik)

- Anwendungen
  - Materialanalytik
  - Werkstoffanalytik
  - überwiegend feste Proben



Handheld XRF-Spektrometer

Quelle (Mai 2022): <https://www.thermofisher.com/blog/mining/technology-focus-x-ray-fluorescence-xrf-in-mining/>



XRF-Prinzip, -Spektrometer und Beispielspektrum

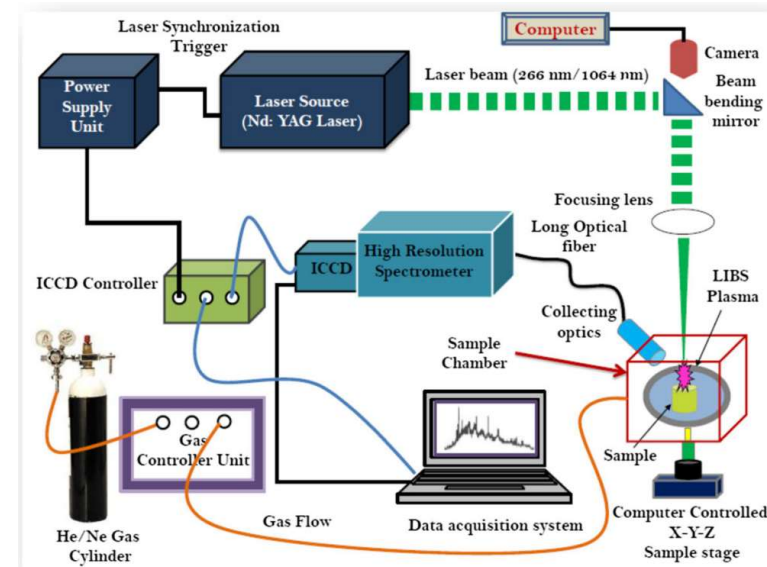
Quelle (Mai 2022): <https://physicsopenlab.org/2016/02/28/xrf-elemental-analysis/>

# Noch nicht voll etablierte Alternative Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Instrumentelle  
Bioanalytik (Sp.)

Biotechnologie (B.Sc.)  
6. Sem. (HSWT)

- **Messprinzip**
  - Laser verdampft Teilprobe
  - hohe Energie (ggf. 2. Laser) erzeugt Teilplasma
  - Atome emittieren
- **Vorteile**
  - Multielementanalytik
  - automatisierbar
  - auch portabel nutzbar
  - vor allem feste Proben
- **Nachteile**
  - viele Überlagerungen
  - wenig exakte Quantifizierung
- **Anwendungen**
  - Life Sc.: Boden-Analytik, Lebensm., Pharma
  - Klass. Industrie: Kohle, Metallurgie, Nuklear
- **Hersteller, u.a.**
  - Applied Spectra, <https://appliedspectra.com>
  - Oxford Instruments, <https://andor.oxinst.com>



LIBS–Messaufbau für biol. Proben

Quelle: Singh et al.,  
Biophysical Reviews (2018) 10:1221 - 1239  
<https://doi.org/10.1007/s12551-018-0465-9>

## Ergänzende Literatur

- Palleschi ChemTexts (2020) 6:18, <https://doi.org/10.1007/s40828-020-00114-x>
- Guo et al. (2021), Frontiers in Physics: <https://doi.org/10.1007/s11467-020-1007-z>
- Singh et al. (2018), Biophysical Reviews: <https://doi.org/10.1007/s12551-018-0465-9>
- Legnaioli et al. (2020), Analytical Methods: DOI: 10.1039/c9ay02728a

## Eigene Ergänzungen zur Alternativmethoden

Was sind physikal. Messprinzip,  
Messaufbau und Anwendungen von

- AES?
- ICP-OES?
- ICP-MS?
- XRF?

Weitere interessante Literatur  
(auch Webseiten, Videos)

- 
- 

Offene (bzw. geklärte) Fragen

- 
- 
- 
- 

Mögliche Prüfungsfrage(n)

- 
-

## Kontrolle Inhalte, Lit. und Lernziele

### Inhalte

- Wozu Elementanalytik in der Biotechnologie?
- Atom- statt Molekülanalytik?
- AAS, AES,
- ICP-OES, ICP-MS
- Elektrochem. Methoden

### Lernziele

- Kenntnis zu Bedarf von Elementanalytik in Biotechnologie
- physikalische Unterschiede zwischen Atom- und Molekülespektr.
- Kenntnis der wichtigsten Methoden (AAS, AES, ICP-OES, ICP-MS)
- Wie können einzelne Elemente bestimmt werden?
  - ihren experimentellen Besonderheiten
  - Nachweisgrenzen und Anwendungen