

Analytische Chemie – Spektroskopie

Die Analytica in München bietet alle zwei Jahre den richtigen Anlaß, über Veränderungen und Fortschritte in der Analytischen Chemie zu berichten. Dieser zweite Teil „Spektroskopie“ vervollständigt den Trendbericht „Analytische Chemie“ [Nachr. Chem. 2000, 48, 348].

Atomspektrometrie

In der Atomspektrometrie finden Innovationen sowohl bei den Quellen, der Probenzuführung, der Spektrometer und der verschiedenen Detektoren statt. Viele Arbeiten, auch bei konventionellen Quellen wie dem induktiv gekoppelten Plasma, hatten die Probenzuführung zum Gegenstand. Besonders Zerstäuber wie neue Direktzerstäuber mit niedriger Probenaufnahmerate und hoher Effizienz, wurden intensiv untersucht, um sie dann für die Analyse kleiner Probenmengen¹⁾ oder in Kombination mit leistungsfähigen Trennverfahren wie der Kapillarzonenelektrophorese einzusetzen. Auch Studien über Zerstäuberkammern sind hierbei wichtig. Für die Atomspektrometrie sind Verfahren, die wie klassische Hydridverfahren von der Bildung flüchtiger Metallverbindungen Gebrauch machen, sehr leistungsfähig. Die Bildung flüchtiger Verbindungen kann z. B. bei Cadmium die Nachweisgrenze erheblich verbessern.²⁾

Bei den Quellen selbst hat ein Trend zur Miniaturisierung eingesetzt, besonders wenn die Proben als trockene Aerosole der Quelle zugeleitet werden, bei Zerstäubern mit geringem Lösungsbedarf und bei neuen Formen der Desolvatisierung wie der Membrandesolvatisierung. Ein Mikrowellenplasma, das in einem mit Chiptechnik hergestellten System mit weniger als 20 W betrieben wird (Abbildung 1) und das in Verbindung mit der Kaltdampftechnik für Quecksilber auch bei realen Proben eine Nachweisgrenze von einigen 10 ng·ml⁻¹ erreicht wird, wurde beim XXXI. Colloquium Spectroscopicum Internationale vorgestellt.³⁾ Weiter konnte mit einer miniaturisierten DC-Entladung bei miniaturisierten Trennverfahren ein nicht-spezifisches, jedoch hochempfindliches Signal erhalten werden.⁴⁾

Bei der direkten Feststoffanalyse mit Glimmentladungen setzen sich hochfrequente Entladungen mehr und mehr durch.⁵⁾ Bei den optischen Spektrometern hat sich auch bei Echellespektrometern mit CCD-Detektoren der Trend in die Richtung von kleineren Systemen verlegt. Paschen-Runge-Spektrometer mit in Serie geschalteten CCD-Detektoren können heute im ganzen nutzbaren Spektralbereich – sogar bis ins VUV für den Fall der Halogene (z.B. Lit.⁶⁾) – Linien simultan erfassen. Das eröffnet besonders für Präzisionsanalysen bei vielen Quellen auch bei höheren Konzentrationen neue Möglichkeiten.

Nach wie vor sind bei der Atomabsorption Kontinuumstrahler wegen der Multielementfähigkeit, alternative Probenzuführungen wie die Suspensionsmethode für die Direktanalyse von Pulvern⁷⁾ und Matrixmodifier sowie das Rohrverhalten bei Säuren⁸⁾ wichtige Themen der analytischen Forschung. Auch die Fließ-injektion ist in der Atomabsorption besonders für Fragestellungen der Speziation sehr leistungsfähig (z.B. Lit.⁹⁾). Verfahren, die im Durchstrombetrieb Aufschlüsse ermöglichen,¹⁰⁾ erweitern die Möglichkeiten der lösungsatomspektrometrischen Verfahren im Falle fester Proben.

Raman/IR-Spektroskopie

Ein Arbeitsgebiet mit sehr hohem Entwicklungspotential ist die IR-Spektroskopie für die medizinische Diagnostik.. Dies spiegelt die 1999 enorm gestiegene Anzahl von Publikationen und Patenten auf diesem Gebiet wider.¹¹⁾ Auch das Potential der Ramanspektroskopie für die Untersuchung biologischer Proben wird zunehmend erkannt und ausgenutzt. Neue Entwicklungen hierfür stellen die auf Faseroptik basierenden Ramanspektrometer dar.¹²⁾

IR- und Raman-Imaging sind neue Techniken, die weit über das bisherige Mapping hinausgehen. Sie visualisieren gleichzeitig die Morphologie und die molekulare Zusammensetzung jeder Probenart. Focal-Plane-Array-Detektoren liefern in sehr kurzer Zeit spektrale Informationen mit örtlicher Auflösung im unteren µm-Bereich . Das Imaging ist ideal zur Untersuchung heterogener chemischer oder biologischer Systeme in Transmission wie in Reflexion geeignet (Abb. 2).¹³⁾

Die IR- und Ramanspektroskopie werden weiterhin in großem Maße für die Charakterisierung von dünnen Schichten eingesetzt.¹⁴⁾ Beispiele sind die Untersuchung von Strukturveränderungen, die durch das Dotieren oder das Implantieren von Fremdatomen in Hartstoffschichten entstehen.

Zeitaufgelöste Messungen wurden weiterentwickelt. Interessant ist hier die Kopplung der zeitaufgelösten Ramanspektroskopie mit Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) zur Untersuchung heterogener Elektronentransferreaktionen.¹⁵⁾ Des Weiteren wird SERS verstärkt für die Charakterisierung biomedizinischer Proben eingesetzt.¹⁶⁾

Auch die Entwicklung der NIR-Spektroskopie tendiert in Richtung Analyse von Biomolekülen. Die Vorteile der Sekundärstrukturbestimmung von Proteinen im nahen Infrarotbereich wurden ausführlich dargestellt.¹⁷⁾

Die IR-Spektroskopie wurde in der anorganischen Chemie vorwiegend für Kristallstrukturuntersuchungen¹⁸⁾ und in der Polymerchemie für die Charakterisierung von neu entwickelten Polymerblends eingesetzt.¹⁹⁾ Eine Polymerisationsreaktion bei 330 °C konnte mit einer modulierten Raman-Faseroptik in-situ und in Echtzeit verfolgt werden.²⁰⁾

Laserspektrometrie

In der Elementanalytik mit Lasern lässt sich ein zunehmendes Interesse an der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIPS) oder laserinduzierte Breakdown-Spektroskopie (LIBS) feststellen. Das spiegelt sich sowohl in zahlreichen Applikationen in der Umwelt- und Prozessanalytik²¹⁾, als auch in Untersuchungen zu den Themenkreisen Matrixeffekte und Kalibration²²⁾ wider. Laserplasmen eignen sich außerdem vorzüglich als Atomquelle für andere spektroskopische Techniken wie die laserinduzierte Atomfluoreszenz.²³⁾

Laserdioden ausreichender Leistung und Standzeit sind mittlerweile für den Vis-Bereich (z.B. 388 – 430 nm durchstimmmbare Laserdiode mit externem Resonator und 5 mW Leistung) verfügbar.²⁴⁾ Von dieser Entwicklung profitiert vorrangig die analytische Molekülspektroskopie mit Schwerpunkt Life Sciences. Hier dominieren Verfahren auf der Basis der laserinduzierten Fluoreszenz, die besonders in der Chromatographie (z.B. der Kapillarelektrophorese oder der Kapillarelektro-Chromatographie) gern zur Detektion eingesetzt wird.²⁵⁾ Selbst die Fluoreszenzspektroskopie von einzelnen Molekülen ist mittlerweile mit Bench-top-Modulen ohne größeren Aufwand möglich.²⁶⁾ Rege Forschungstätigkeit lässt sich auch beim „Chemical Imaging“ mit Schwerpunkt konfokaler Fluoreszenzmikroskopie beobachten. Hier findet zum ersten Mal eine nicht-lineare Technik – die Multiphotonen-Fluoreszenzspektroskopie – durch die kommerzielle Verfügbarkeit von fs-Lasern (Ti:Saphir-Laser) breite Resonanz.²⁷⁾

Eine kleine Renaissance erfahren photothermische und photoakustische Techniken. Während sich die photothermische Spektroskopie besonders zur empfindlichen Detektion von Molekülen in kleinen Flüssigkeitsvolumina gut eignet,²⁸⁾ bleiben die analytischen Anwendungen im Bereich Photoakustik auf die Gasphase beschränkt. Neue Applikationen eröffnen sich bei den Life Sciences jedoch z.B. durch tiefenaufgelöste Messungen.²⁹⁾ In Zukunft ist für diese Techniken durch die NIR- und MIR-Laserdioden³⁰⁾ eine signifikante Steigerungen der Nachweisgrenzen zu erwarten. Ähnliches gilt für die Absorptionsspektroskopie mit durchstimmmbaren Diodenlasern.

Für die nahe Zukunft gilt weiterhin, daß Laser nur dort zum Einsatz gelangen werden, wo eine signifikante Verbesserung der Nachweisgrenze oder der Selektivität des analytischen Verfahrens gelingt. Technische Fortschritte bestimmen die angewandte Laserspektroskopie, so daß sich neue Methoden erst mit der kommerziellen Verfügbarkeit robuster Strahlquellen durchsetzen werden. Als Applikationsfelder der Zukunft zeichnen sich die Prozessanalytik und die Life Sciences ab, umweltanalytische Fragestellungen werden hingegen zunehmend von geringerer Bedeutung sein.

Element-Massenspektrometrie

Der für die Elementspuren- und Elementspeziesanalyse mit massenspektrometrischen Methoden bereits im Jahresrückblick 1998 aufgezeigte Trend hat sich auch im vergangenen Jahr verstärkt fortgesetzt. So werden heute weltweit die meisten der massenspektrometrischen Spuren- und Speziesanalysen mit den verschiedensten Varianten der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) durchgeführt. Dabei wird zur Quantifizierung in immer stärkerem Maße die Isotopenverdünnungstechnik benutzt, da diese als definitive Methode zu vergleichsweise zuverlässigen Ergebnissen führt.

Besonders wichtiges Einsatzgebiet der ICP-MS für Ultraspurenbestimmungen ist der Halbleiterbereich,³¹⁾ aber auch die direkte Analyse von Festkörpern mit Laserablation (LA).³²⁾ Bei der LA-ICP-MS liegen inzwischen auch vertiefte Kenntnisse mit unterschiedlichen Lasern vor.³³⁾ Besonders vorteilhaft erweist sich die ICP-MS, wenn in gelösten Systemen zahlreiche Multielementbestimmungen durchgeführt werden sollen. Ein schönes Beispiel in diesem Zusammenhang ist die mögliche Herkunftsbestimmung von Weinen anhand bestimmter Fingerprints von Spurenelementen.³⁴⁾ Während früher die Thermionen - Massenspektrometrie vor allem eine Domäne bei der Analyse von Radioelementen war, wird sie immer häufiger durch die ICP-MS ersetzt.³⁵⁾

Zur Elementspeziation werden inzwischen alle wichtigen Trennmethoden in Verbindung mit der ICP-MS benutzt, soweit eine on-line Kopplung möglich ist. Hierzu sind vor kurzem Übersichtsartikel erschienen, wobei einer davon auch die bisherigen Möglichkeiten zur Echtzeit-Konzentrationsbestimmung in chromatographisch getrennten Fraktionen bei Anwendung der Isotopenverdünnungstechnik enthält.^{36,37)}

Ein wesentliches Problem der ICP-MS, vor allem bei niederauflösenden Quadrupolgeräten, sind die vielfältigen spektroskopischen Interferenzen, die vor allem Molekülionen verursachen. Eine erfolgversprechende Entwicklung zur Beseitigung solcher Interferenzen ist der Einbau einer gasgefüllten Reaktionszelle, in der störende Molekülionen durch Kollision beseitigt werden.³⁸⁾ Andererseits trennt ein hochauflösendes, doppelfokussierendes ICP-MS viele interferierende

Ionen auf, was u.a. präzise Isotopenverhältnismessungen von Schwefel mit ICP-MS ermöglicht.³⁹⁾ Dies ist ein Problem, das früher andere massenspektrometrische Methoden nur sehr aufwendig lösen konnten. Im Zusammenhang mit der Bestimmung extremer Isotopenverhältnisse, z.B. von radioaktivem ⁹⁰Sr neben den in der Umwelt in hohem Überschuss vorhandenen stabilen Strontiumisotopen, sind vor allem die Möglichkeiten der Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie (RIMS) bemerkenswert. So wurden mit RIMS Selektivitäten für ⁹⁰Sr gegenüber ⁸⁸Sr von >10¹¹ erreicht.⁴⁰⁾ In letzter Zeit wird die Massenspektrometrie immer häufiger auch für Markierungsuntersuchungen mit stabilen Isotopen in der Speziation eingesetzt. So ließ sich auf diese Weise erstmals nachweisen, dass sich in der Umwelt kinetisch stabile, austausch-inerte Cr(III)-Komplexe mit Huminstoffen bilden.⁴¹⁾ In Zukunft dürften vermehrt auch Ergebnisse mit ICP-Time-of-Flight-MS (ICP-TOF-MS) zu erwarten sein, da die ersten kommerziellen Geräte dieser Art an Kunden ausgeliefert wurden und bereits erste Erfahrungen vorliegen.⁴²⁾

*Reinhard Nießner, München, José A. C. Broekaert, Leipzig, Jürgen Einax, Jena, Hendrik Emons, Jülich, Werner Engewald, Leipzig,
Klaus Heumann, Mainz, Dieter Kirstein, Potsdam, Dietmar Knopp, München, Rudolf Kraska, Tulln, Ulrich Panne, München,
Ute Pyell, Marburg, Reiner Salzer, Dresden, Frieder Scheller, Potsdam, Norbert Trautmann, Mainz, Michael Weller, München*
E-Mail Reinhard.Niessner@ch.tum.de

- 1) J. L. Todoli et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999, 14, 1289.
- 2) A. Sanz-Medel et al., *Spectrochim. Acta Part B* 1999, 54, 251.
- 3) U. Engel et al., XXXI. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Ankara, September 1999; *Anal. Chem., im Druck*.
- 4) J. C. T. Eijkel et al., *Anal. Chem.* 1999, 71, 2600.
- 5) H. L. Hartenstein et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999, 14, 1009.
- 6) K. Krengel-Rothensee et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999, 14, 699.
- 7) M. Hornung, V. Krivan, *Spectrochim. Acta Part B* 1999, 54, 1177.
- 8) U. Rohr et al., *Spectrochim. Acta Part B* 1999, 54, 699.
- 9) X. P. Yan et al., *Anal. Chem.* 1999, 71, 4353.
- 10) C. Gräber, H. Berndt, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999, 14, 683.
- 11) Y. Fukuyama et al., *Biospectroscopy* 1999, 5(2), 117.
- 12) M. Shim et al., *Appl. Spectrosc.* 1999, 53(6), 619.
- 13) L. H. Kidder et al., *J. Biomed. Optics* 1999, 4(1), 7.
- 14) M. C. Tosin et al., *Appl. Surf. Sci.* 1999, 144–145 (1–4), 260.
- 15) H. Wackerbarth et al., *Appl. Spectrosc.* 1999, 53(3), 283.
- 16) R. Sulk et al., *J. Raman Spectrosc.* 1999, 30(8), 853.
- 17) P. Robert et al., *Appl. Spectrosc.* 1999, 53(2), 226.
- 18) M. Toumi et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, 9, 1545.
- 19) J.M. Garcia-Martinez et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 73(14), 2837.
- 20) J. F. Aust et al., *Appl. Spectrosc.* 1999, 53(6), 682.
- 21) R. Neuhauser et al., *Anal. Chim. Acta* 1999, 392, 47.
- 22) Ciucci et al., *Appl. Spectrosc.* 1999, 53, 960.
- 23) B.W. Smith et al., *Spectrochim. Acta Part B* 1999, 54, 943.
- 24) T. Imasaka, *Talanta* 1999, 48, 305.
- 25) G. Xue et al., *Anal. Chem.* 1999, 71, 2642.
- 26) W. Becker et al., *Rev. Sci. Instrum.* 1999, 70, 1835.
- 27) J. B. Shear, *Anal. Chem.* 1999, 71, 598A.
- 28) M. Harada et al., *Anal. Sci.* 1999, 15, 647.
- 29) C. Kopp, R. Nießner, *Anal. Chem.* 1999, 71, 4663.
- 30) B. Paldus et al., *Optics Letters* 1999, 24, 178.
- 31) M. Horn, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999, 364, 385.
- 32) J.S. Becker, H.-J. Dietze, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999, 365, 429.
- 33) D. Günther, C. A. Heinrich, *J. Anal. At. Spectrom.* 1999, 14, 1369.
- 34) N. Jakubowski et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999, 364, 424.
- 35) F. Chartier et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999, 364, 320.
- 36) F. Vanhaecke, L. Moens, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999, 364, 440.
- 37) K. Heumann et al., *Spectrochim. Acta* 1998, 53B, 273.
- 38) I. Feldmann et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999, 365, 415.
- 39) T. Prohaska et al., *J. Anal. At. Spectrom.* 1999, 14, 1501.
- 40) K. Wendt et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999, 364, 471.
- 41) G. Marx, K.G. Heumann, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999, 364, 489.
- 42) H. Emteborg et al., *J. Anal. At. Spectrom.* 1999, 14, 1567.

Abb. 1. **Mikrowellenplasmaquelle in einem mikrostrukturierten System mit Streifenleiteranordnung.** Bildnachweis: Engel et al.