



ULRICH PANNE

Messen ist Wissen

Instrumentelle Analytische Chemie

Die Analytische Chemie ist für Innovationsfelder der Zukunft eine Querschnittswissenschaft von entscheidender Bedeutung. Die Wertschöpfung von alltäglichen und hochtechnologischen Produkten und Prozessen ist von guter Analytik im Sinne von Quantität und Qualität abhängig. Eine stoffliche Charakterisierung von End- und Zwischenprodukten industrieller Prozesse bestimmt Güte und Wert. Die gesellschaftspolitischen Kontroversen der Zukunft, seien es Diskussionen um Lebensmittelsicherheit oder Klimaveränderungen, können rational nur auf der Basis belastbarer analytischer Ergebnisse geführt werden.

Allgemeine Einführung in das Fachgebiet

Im Mittelpunkt der Analytischen Chemie steht die einzelne Probe und die Bestimmung der Zusammensetzung, Struktur und Dynamik. Das Verständnis der chemischen Komplexität einer realen Probe geht über den notwendigen analytischen Prozess von der Probenahme über Aufbereitung, Trennung, Bestimmung des Analysenwertes und seiner Unsicherheit

hinaus. Aus der Analyse einer einzelnen Probe entsteht ein genuiner wissenschaftlicher Prozess. Die instrumentelle analytische Chemie setzt sich mit der Entwicklung neuer analytischer Prinzipien, Methoden und Instrumente auseinander. Die Charakteri-

Abb. 1

Laser-induzierte Plasmaspektroskopie, LIBS, zur Untersuchung von heißen Glasschmelzen.

sierung von komplexen Systemen verlangt nicht eine Substitution bekannter Methoden, sondern die Schaffung neuer analytischer Werkzeuge. Neue Ansätze erlaubten häufig nicht nur schnellere, automatisierte und kostengünstigere Messungen, sondern ihr in-situ- und On-line-Charakter gewährt auch neue Einblicke in die stoffliche und zeitliche Dynamik komplexer Matrices mit unterschiedlichen Skalen in Konzentration oder charakteristischen Dimensionen. Diese starke Praxisorientierung der Arbeiten ist begleitet von einer fruchtbaren und notwendigen Auseinandersetzung mit grundlegenden Fragen der chemischen und physikalischen Wechselwirkung. Erst dieser Synergismus gestattet die erfolgreiche Konzeption und Konstruktion neuer Instrumentierung, die in der Anwendung auf eine reale analytische Fragestellung ihren Wert beweisen kann. Erfolgreiche Demonstrationen bilden auch häufig die Grundlage einer weiteren Kommerzialisierung und Nutzung, ohne welche die Instrumentelle Analytik nur L'art pour l'art bleibt.

Forschungsgebiete

■ Laser-induzierte Plasma Spektroskopie (LIBS)

Im Mittelpunkt der Forschung im Bereich Elementanalytik stehen Laserplasmen, als Atomquelle oder für die Emissionsspektroskopie. Die Möglichkeit

Internet

www.bam.de/de/kompetenzen/fachabteilungen/abteilung_1



Dr. Ulrich Panne, Abteilungsleiter der Abteilung 1 Analytische Chemie; Referenzmaterialien an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) und C4(S)-Professor für Instrumentelle Analytische Chemie am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin.

zur direkten Analyse von beliebigen festen, flüssigen und gasförmigen Proben, Vermeidung einer aufwendigen Probenvorbereitung und Mikroanalyse im μm -Bereich sind nur einige Vorteile dieser faszinierenden Plasmen. Besonders die Emissionsspektroskopie mit Laserplasmen (laserinduzierte Plasmaspektroskopie, LIBS) hat sich als universelles Werkzeug in einer Reihe von Applikationen durch-

gesetzt. So konnten wir z.B. eine On-line-Analyse von 1500 °C heißen Glasschmelzen in einem Industrieprozess erfolgreich demonstrieren, umweltanalytische Anwendungen setzten sich mit der In-situ- und On-line-Analyse von Hydrokolloiden und Aerosolen im Feldeinsatz auseinander. Neben diesen applikativen Schwerpunkten gelang der Arbeitsgruppe eine Reihe von instrumentellen Fortschritten mit dem Einsatz von hochauflösenden Echelle-Spektrometern für LIBS. DPSS-Laser mit hohen Wiederholraten und miniaturisierten hochauflösenden Spektrometern versprechen für die Zukunft Nachweisgrenzen im ppb-Bereich und neue Anwendungen wie die schnelle Sortierung von Recyclinggütern. Eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenzen wurde auch mit einer nachfolgenden Anregung der Atomfluoreszenz (AF) mit einem zweiten Laser erreicht. Interessante Perspektiven bietet auch die Mikroablation mit LIBS: Mit einer räumlichen Auflösung im Bereich von 20 μm werden mikroskopisch heterogene Systeme wie Mineralien, Schlacken und andere geologische Proben zugänglich. Jüngere

Abstract

Analytical Chemistry is at the core of many of today's fundamental and applied scientific problems and innovations. New insights into atomic and molecular processes in chemistry, soft matter physics, materials, and the life sciences have always been accompanied by new analytical methods. Instrumental analytical chemistry is focused on development of new analytical instruments and their application to real world problems. Understanding of the basic underlying physical and chemical principles is necessary for a meaningful relation between the analytical signal and the amount of substance.



Abb. 2
Experimenteller Aufbau für die Mikroanalyse von mineralischen Proben mittels LIBS und Raman-Spektroskopie.



Abb. 3
Einem schwebenden Wassertropfen in einer Ultraschallfalle wird ein Reagens mit einem pL-Tropfen durch einen piezoelektrischen Tropfengenerator zugeführt.

Arbeiten haben die Entwicklung einer schnellen Mikroanalyse mittels LIPS speziell im VUV-Bereich zum Ziel, die auch industrielle At-Line-Applikationen gestattet. Auf diese Weise können auch bisher unzugängliche Elemente, die aber vielfach für Fragestellungen in der Werkstoffanalyse relevant sind, mit LIBS erfasst werden.

■ Hyphenated Spektroskopie

Die instrumentelle und methodische Verknüpfung verschiedener spektroskopischer Techniken, »Hyphenated Spectroscopy«, ermöglicht für komplexe Systeme eine synergistische Kombination orthogonaler analytischer Informationen. Für die Kombination von LIBS und Raman-Spektroskopie konnte dies für die orts- und tiefenaufgelöste Analytik von unterschiedlichen Matrices, die eine stoffliche Heterogenität im μm -Bereich aufweisen, demonstriert werden. LIBS gestattet dabei Einblick in die elementare Zusammensetzung der Probe, während die Raman-Spektroskopie molekulare Information liefert. Eine solche Multifunktionalität erscheint besonders für Anwendungsfelder wie mikrostrukturierte Werkstoffe, heterogene umweltrelevante Matrices bzw. in der industriellen Fertigung sehr attraktiv.

Die vielfältigen Möglichkeiten der Raman-Spektroskopie konnten nicht nur für eine Kombination mit LIBS aufgezeigt werden, sondern in jüngster Zeit auch für die Spektroskopie von biochemischen Systemen, wie Pollen. Die Raman-Spektroskopie hat sich dabei ausgezeichnet zur Diskriminierung von biologischen Systemzuständen bewährt, aber auch zur Untersuchung von dynamischen biochemischen Prozessen. Eine Kopplung, i.e. Hyphenation, mit der Massenspektrometrie unter atmosphärischen Bedingungen deutet sich als weitere interessante Kombination in der Zukunft an.

■ Die Welt im Tropfen

In der modernen Analytik sind zahlreiche Fragestellungen gekennzeichnet durch kleine Probenmengen und geringe absolute Probenmengen. Nicht überraschend sind in der Vergangenheit zahlreiche unterschiedliche Ansätze zur berührungsfreien Handhabung von Proben in optischen, elektrodynamischen oder akustischen Resonatoren (»Fallen«) erprobt worden. Analytische Arbeiten in einer Ultraschallfalle wurden von einigen Gruppen in den 90er Jahren zuerst beschrieben, beschränkten sich aber auf einfache Titrations und photometrisch-indizierte Umsetzungen. Jüngste Arbeiten konnten die Levitation auf Fragestellungen anwenden, wie beispielsweise die wandfreie Kristallisation oder Interaktion von Nanopartikeln. Diese Untersuchungen profitieren von der variablen Einstellung des Tropfenvolumens über sechs Größenordnungen in einer Ultraschallfalle und der Vermeidung von Adsorptionsartefakten durch die berührungsfreie Handhabung. Methodisch bieten sich dazu vor allen Dingen Ansätze aus der optischen Spektroskopie (Fluoreszenzspektroskopie und Raman-Spektroskopie) oder Verfahren mit Synchrotron-Röntgenstrahlen (SAXS, WAXS, XANES) an, um Reaktionen in einer Ultraschallfalle zu verfolgen. Besonders grundlegende Primärschritte der Kristallisati-

on, d.h. Nukleation und Kristallwachstum, können so ohne Einfluss von Oberflächen- und Wandeffekten studiert werden. Damit eröffnen sich neue experimentelle Möglichkeiten in Anwendungsfeldern der Biomineralisation, der Polymorphie von Pharmazeutika, der chemischen Synthese, der Proteinfaltung und der Nanopartikelforschung.

■ Simulation und Chemometrie

Da bis heute kaum instrumentelle Verfahren bekannt sind, die eine direkte absolute Verknüpfung des Signals mit der Konzentration oder Stoffmenge erlauben, ist die Signalauswertung und Kalibrierung häufig im Mittelpunkt vieler Verfahrensentwicklungen. Weiterhin zeichnen sich viele der neuen instrumentellen Methoden durch megavariante Datensätze aus, die eine chemometrische Behandlung für ihr Verständnis zwingend erforderlich machen. So erfordern z.B. zeitaufgelöste Anregungs-Emissionsspektren in der Fluoreszenzspektroskopie den Einsatz von Multi-Way-Algorithmen zur Entfaltung und Verfahren der Mustererkennung zur Differenzierung unterschiedlicher Altöle. Die Linienvielfalt von Echelle-Spektren oder Raman-Spektren lässt sich heute nur mit multivariaten Kalibrierungsverfahren und Klassifizierungsmethoden sinnvoll nutzen. Algorithmen für »data fusion« sind für die Verknüpfung unterschiedlicher Methoden notwendig. Neuere Arbeiten fokus-

sieren sich auch auf die Simulationen der Plasmaemission und Expansion für eine Verbesserung der analytischen Verfahrenskenngrößen.

Ausgewählte Publikationen

- M. C. Schlegel et al. *Anal. Chem.* 2011, (83), 3744–3749.
- M. Hoehse et al. *J. Anal. At. Spectrom.* 2011, (26), 414–424.
- I. B. Gornushkin et al. *J. Anal. At. Spectrom.* 2011, (26), 1457–1465.
- C. S. K. Raju et al. *J. Anal. At. Spectrom.* 2010, (25), 55–61.
- I. B. Gornushkin et al. *Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr.* 2010, (65), 345–359.
- C. Giesen et al. *J. Anal. At. Spectrom.* 2010, (25), 1567–1572.
- T. Schmid et al. *Anal. Chem.* 2009, (81), 2403–2409.
- M. Hoehse et al. *Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr.* 2009, (64), 1219–1227.
- F. Schulte et al. *Anal. Chem.* 2008, (80), 9551–9556.
- J. Leiterer et al. *Langmuir* 2008, (24), 7970–7978.
- M. Mueller et al. *Anal. Chem.* 2007, (79), 4419–4426.

Prof. Dr. Ulrich Panne

Jg. 1964. Chemiestudium an der Universität Dortmund und University College London (UCL); Promotion in Analytischer Chemie an der Technischen Universität München (TUM); Post-Doc am Environment Institute des Joint Research Centre Ispra (1993/94); Habilitation und Privatdozent für das Fach Analytische Chemie an der TU München (2001); Ruf auf die C₄-Professur für Analytische Chemie Universität Leipzig (2003); Abteilungsleiter der Abteilung 1 Analytische Chemie; Referenzmaterialien (seit 2004) an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) und C₄(S)-Professur für Instrumentelle Analytische Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin. Auszeichnungen / Preise: Stipendien der Studienstiftung des Deutschen Volkes, Fonds der Chemischen Industrie und Marie Curie Programm; Preis der GDCh-Fachgruppe Analytik (1997); Adolf-Martens-Preis für Analytische Chemie (2001); Fresenius-Preis der GDCh (2009).

Humboldt-Universität zu Berlin • Institut für Chemie

E-Mail: ulrich.panne@bam.de • www.bam.de/de/kompetenzen/fachabteilungen/abteilung_1/

Kooperationen

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung – BAM
- Lasertechnik Berlin – LTB
- Helmholtz Zentrum Berlin – HZB
- Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS
- Proteome Factory