

AAS & AES

Atomabsorptions- und Atomemissionsspektroskopie

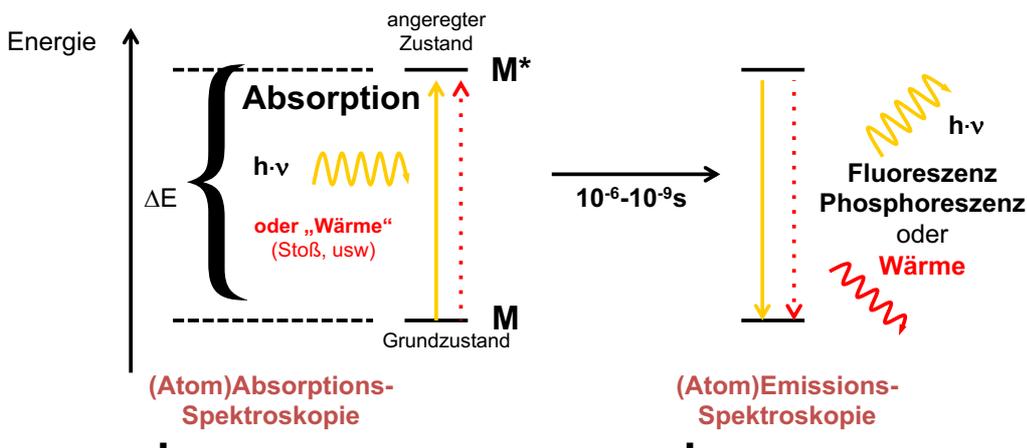
Instrumentelle Analytik

Dr. Oliver Thorn-Seshold
C1.059 (Fr 12-13) / oliver.thorn-seshold@cup.lmu.de

Ziele

- Recap:
- *Elementbestimmungsmethoden:*
 - AES
 - Spektralanalyse (qualitativ) + Flammenphotometrie (quant + Kal)
 - AAS
 - Flammen, Elektrothermisch, & ICP
- KRÜ

Beide AAS & AES: Absorption & Emission elektromag. Strahlung



Absorption eines Photons:
Die gesamte Energie eines Photons wird auf ein Atom/Molekül übertragen. Übertragung von Teilbeträgen der Energie findet **nie** statt.

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

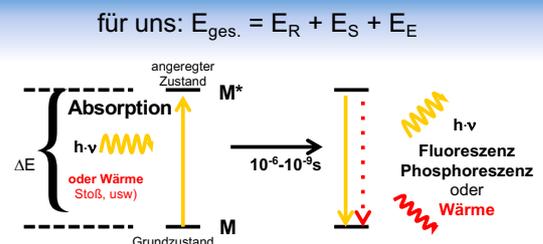
Emission eines Photons:
Die gesamte ΔE wird auf ein Photon übertragen.

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

3

Warte mal kurz! Wärme?!

- Was eigentlich ist "**Wärme**"?
 - **Wärme** = Energietransfer
 - Temperatur \propto durchschnittliche kinetische Energie *pro Freiheitsgrad*
 - "thermische" (**intern**) \dot{E} Energie *per* pF
 - = $k_B T$ [Molekül⁻¹] \rightarrow
 - = $N_A k_B T$ [mol⁻¹] = RT [$R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]
 - @ 27°C: 2.5 kJmol⁻¹
 - @ 500°C ~ 6.4 kJmol⁻¹; 2500°C ~ 23 kJmol⁻¹

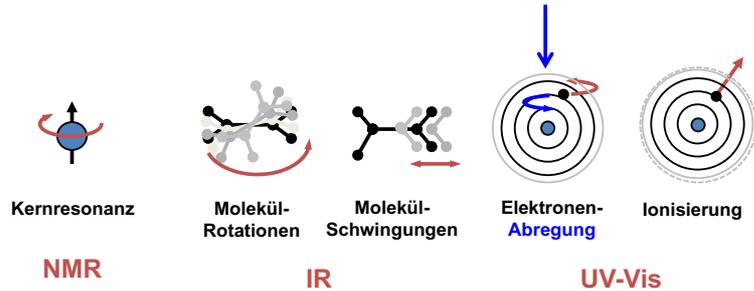


Wärme \neq IR-Strahlung!

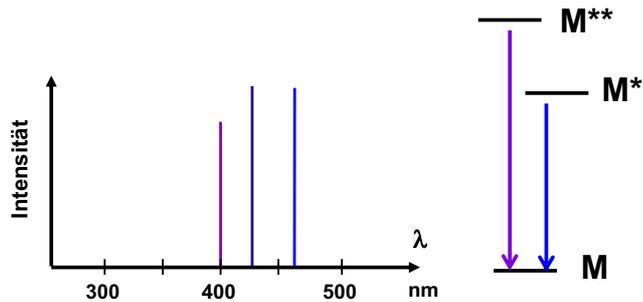
(& alle Licht "hitzt" - ebenso MW, UV...)

- **Ein** lichtangeregte Mol (200 kJmol⁻¹) **heizt** **viele** Mols im Umgebung, durch nichtradiative Abregung
- Wie kann **Wärme** ein Elektron anregen (zB 200 kJmol⁻¹)? \rightarrow siehe Bonusfolien.

4

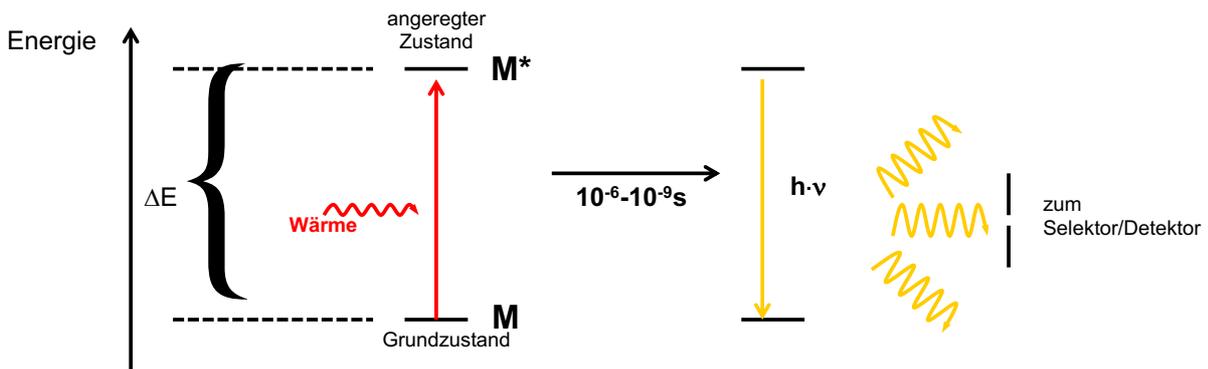


1. AES



Elementinhaltbestimmung - kein chemische Information.

AES: Einfacher gehts nicht!



+Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS): statt Wärme, $h\nu$ -Anregung; dann Detektor an 90°

thermisch = AES:

$$\frac{N^*}{N_0} = g \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

(optisch Anregung = AFS)

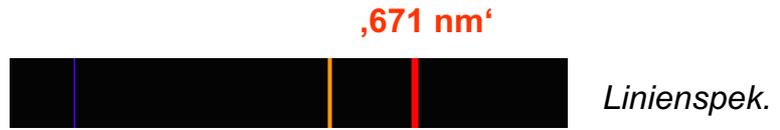
Emission eines Photons:
Die gesamte ΔE wird auf ein Photon übertragen.

aber welche E-Zustände?

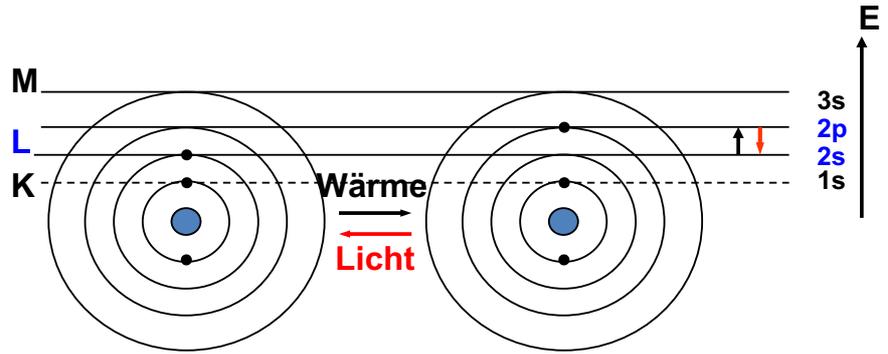
$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

Spektralanalyse von Flammenfarbe ↔ Energie-Zustände

Lithium



was ist der Energie?
& bei die andere Linien?
Energie ↔ Intensität?



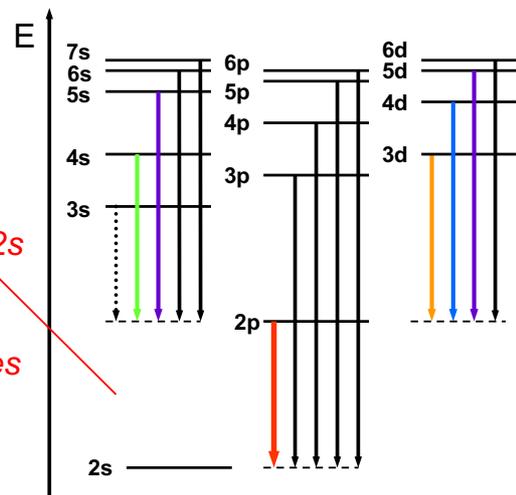
nicht jede Element färbt Flammen bei so "milde" Anregungskonditionen

7

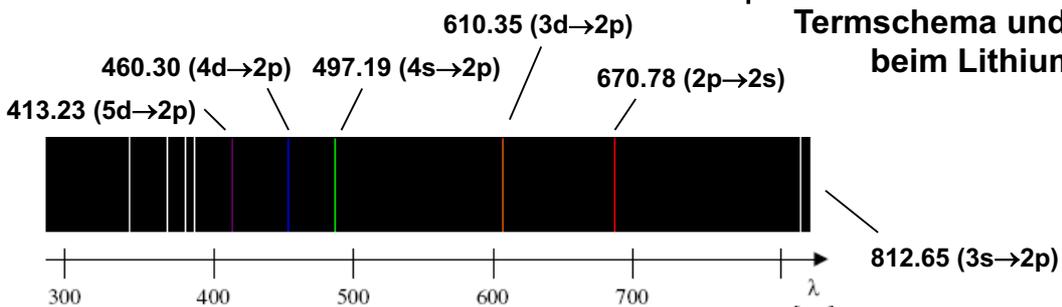
Zugängliche Energie-Zustände



direkte 3s → 2s
Übergang
= "___ nm"
warum gibt es
keiner?



Term schema und Übergänge
beim Lithium-Atom

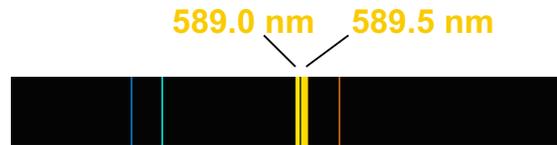


Emissionsspektrum des Lithiums

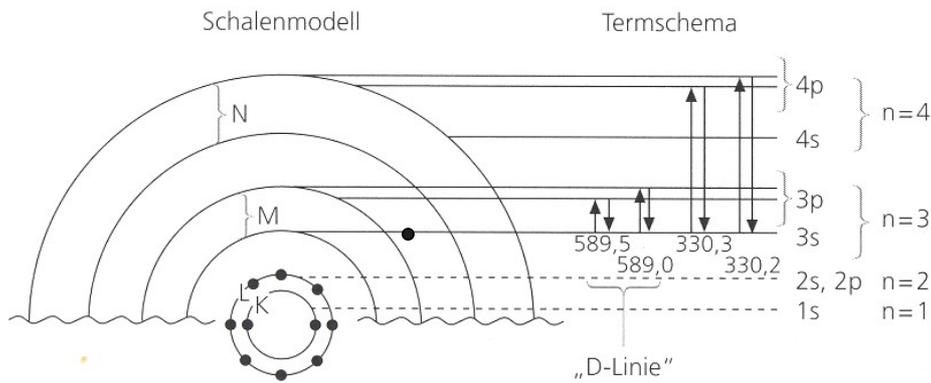
8

Flammenfärbung 2

- Wer kennt diese Farbe & Wellenlänge? _____



Linienbreite - mit Fluoreszenzspektra von organische Fluorophoren zu vergleichen!



9

Wasserstoff

Serie (emissionsspektr.) = eine Folge von Spektrallinien mit Verhältnis:

$$\nu = 1/\lambda = k [1/n^2 - 1/m^2]$$

(für H: $k = R \sim 1.1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$)

Bohr 1913: analytisch,
 $R = 2\pi^2me^4k^2/ch^3$

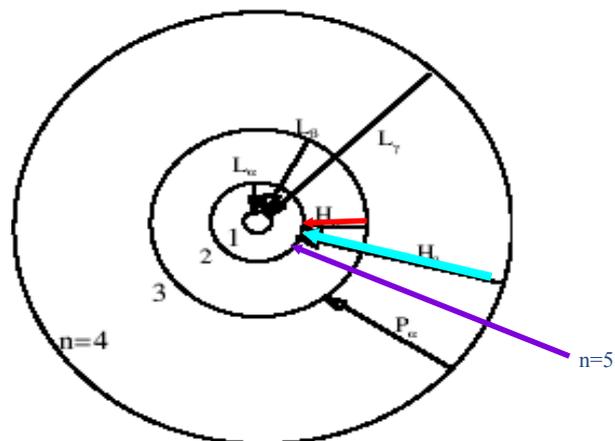
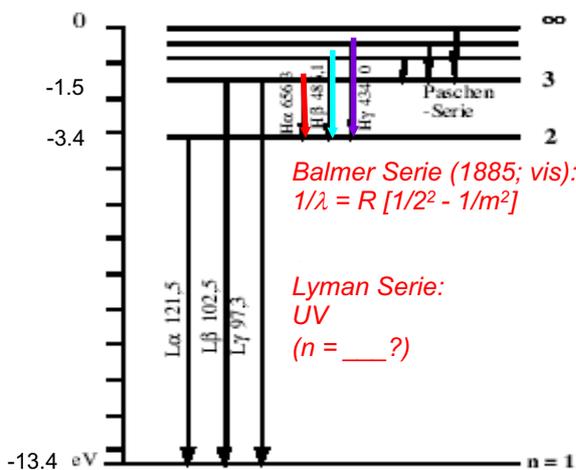


Abb. 4-9: Bohrsches Modell und Linien-

Vorgänge in der Flamme

Vorgänge in der Flamme

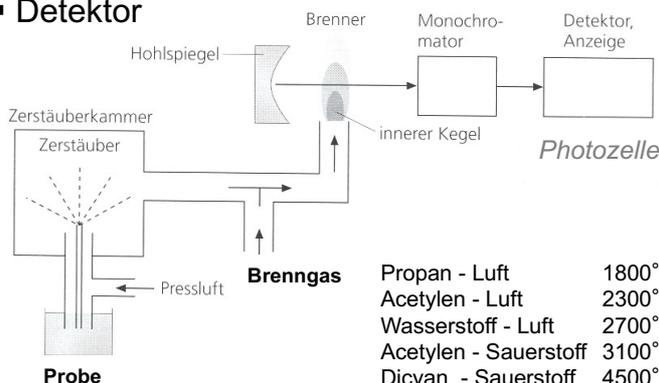


1. $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ in Lösung
 $\Downarrow + \Delta E$ Trocknung
2. NaCl -Kristalle
 $\Downarrow + \Delta E$ Verdampfung
3. NaCl_g
 $\Downarrow + \Delta E$ Dissoziation
4. $\text{Na}_g(E_0) + \text{Cl}_g \Rightarrow$ **Absorptionsspektrometrie**
 $\text{Na}_g(E_0) + h\nu \rightarrow \text{Na}_g^*(E_1)$
 $\Downarrow + \Delta E$ Elektronenanregung
5. $\text{Na}^*(E_1) \Rightarrow$ **Emissionsspektrometrie**
 $\text{Na}^*(E_1) \rightarrow \text{Na}_g(E_0) + h\nu$
 $\Downarrow + \Delta E$ Ionisierung
6. Na^+

11

Flammenphotometrie

- Zerstäuber
- Brenner
- Monochromator
- Detektor



Im Gegensatz zur diskreten Atomisierung wird oft „Kontinuierliche Atomisierung“ gemacht (über längere Zeit eine konstante Menge Probe pro Zeiteinheit atomisiert und analysiert) häufig durch Zerstäuben einer Flüssigkeit in der Flamme

→ Gehaltsbestimmungsmethode

- chem. Elemente (Atomsorten) (~ 70)
- Ionen oder kovalent gebunden
- ppm- bis ppb-Bereich
- sehr selektiv

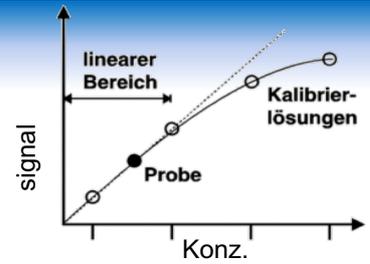
12

Zwei Erlaubte Quantifizierungsmethoden

Für eine Quantifizierung mittels Kalibriergeraden bzw. linearer Kalibrierfunktion ($y = m \cdot x + t$) muss über den gesamten Messbereich der Kalibrierung Linearität gegeben sein.

Andernfalls:

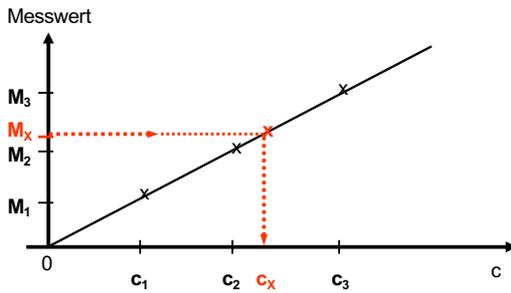
Probe bzw. Standard ggf. verdünnen



Auswertung nach Ph. Eur. 8. Ausgabe, Grundwerk 2014

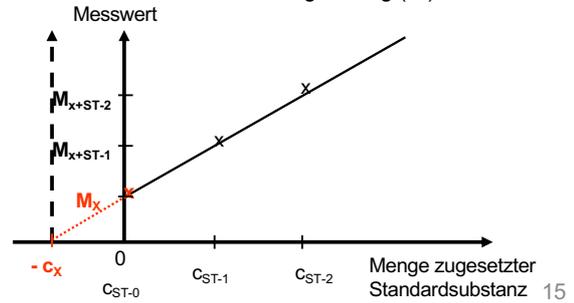
Methode I ⇒ Direkte Kalibrierung (Kalibriergerade)

- Nullpunkteinstellung mit Blindlösung (z.B. Wasser)
- mind. 3 Referenzlösungen (c_1 - c_3) werden je 3 x vermessen und die Mittelwerte der Messungen (M_1 - M_3) gegen die Konzentrationen aufgetragen
- Untersuchungs-Lösung wird 3 x vermessen (Mittelwert M_x)
- graphische Auswertung liefert die Konzentration der Untersuchungslösung (c_x)



Methode II ⇒ Standardadditionsmethode

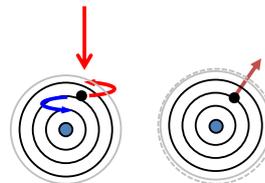
- Nullpunkteinstellung mit Blindlösung (z.B. Wasser)
- Untersuchungs-Lösung ($C_x + C_{ST-0}$) wird 3 x vermessen (Mittelwert M_x)
- mindestens zwei mit Standardsubstanz aufgestockte Untersuchungslösungen $C_x + C_{ST-1}$ und $C_x + C_{ST-2}$ werden je 3 x vermessen (Mittelwerte)
- Messwerte werden als Funktion der Menge an zugesetzter Standardsubstanz dargestellt
- graphische Auswertung (Extrapolation) liefert die Konzentration der Untersuchungslösung (c_x)



NMR



IR

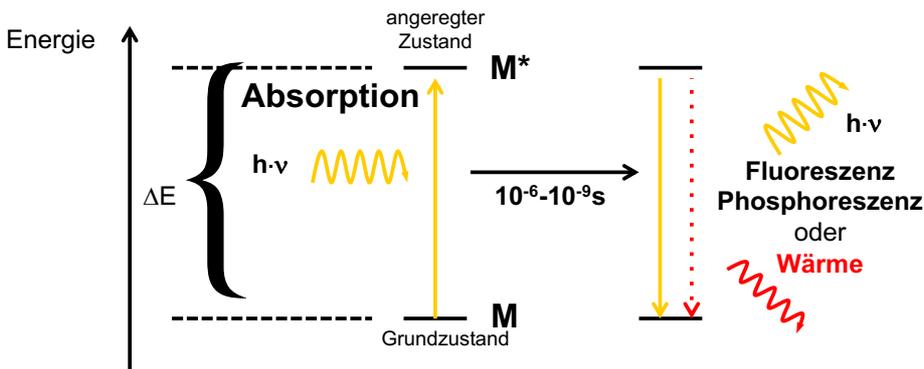


UV-Vis

2. AAS

Elementinhaltbestimmung - kein chemische Information!

AAS - Lambert-Beer bei 3000K

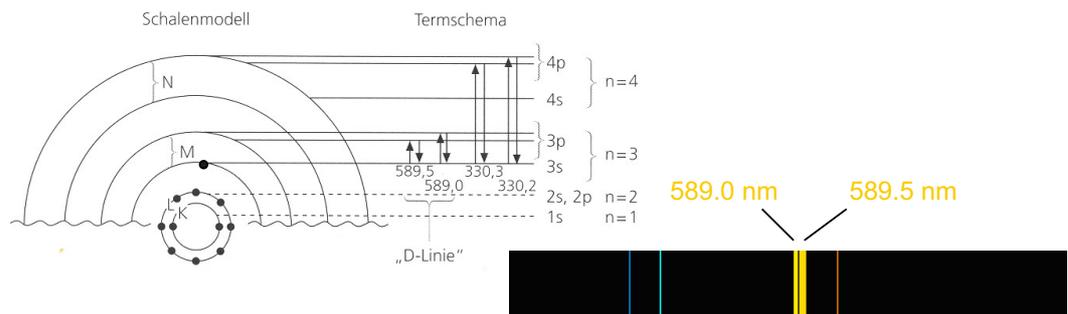
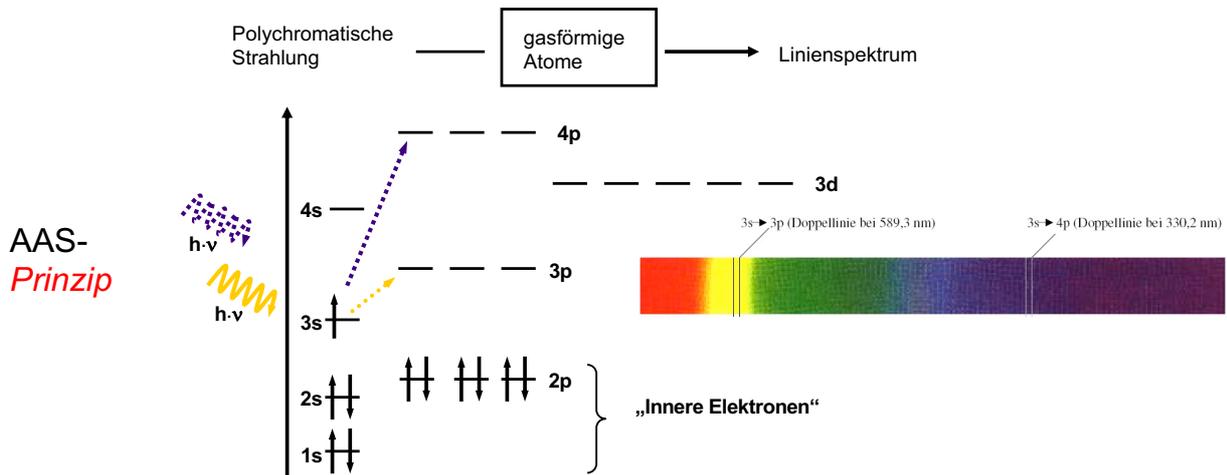


Absorption eines Photons:
Die gesamte Energie eines Photons wird auf ein Atom/Molekül übertragen. Übertragung von Teilbeträgen der Energie findet **nie** statt.

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

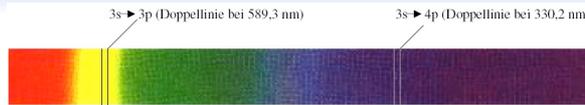
17

Derselbe E-Zustände nochmal



18

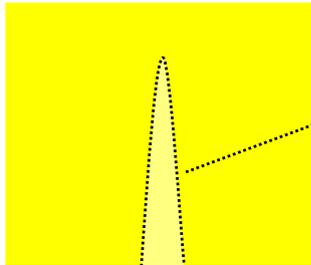
Messprinzip



Problem:



**Kontinuierliche Lichtquelle
+ Monochromator**



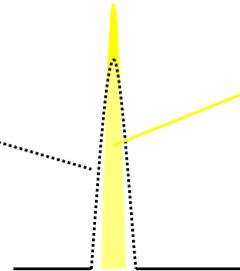
Absorptionslinie
Halbwertsbreite
 $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ nm

effektive Bandbreite
eines üblichen Monochromators
 ~ 1 nm

- $I \sim I_0 \Rightarrow$ Auswertung nach Lambert-Beer fehlerhaft
- geringe Empfindlichkeit

Lösung:

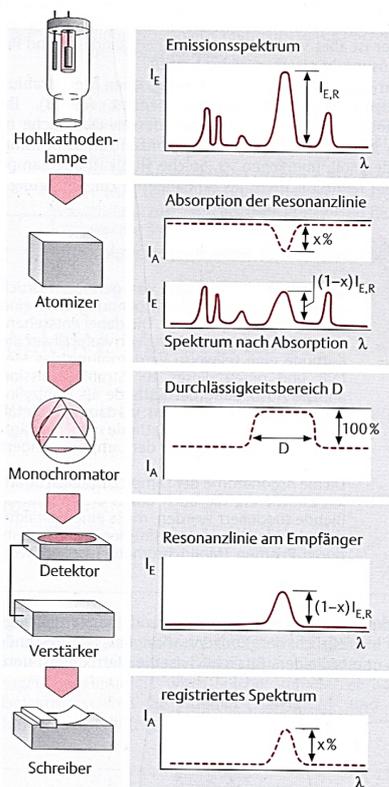
Hohlkathodenlampe
Emissionslinie des zu bestimmenden Elements
(Resonanzlinie)



Emissionslinie
Halbwertsbreite
 $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ nm

- $I < I_0 \Rightarrow$ Auswertung nach Lambert-Beer
- hohe Empfindlichkeit
- hohe Selektivität

Messprinzip

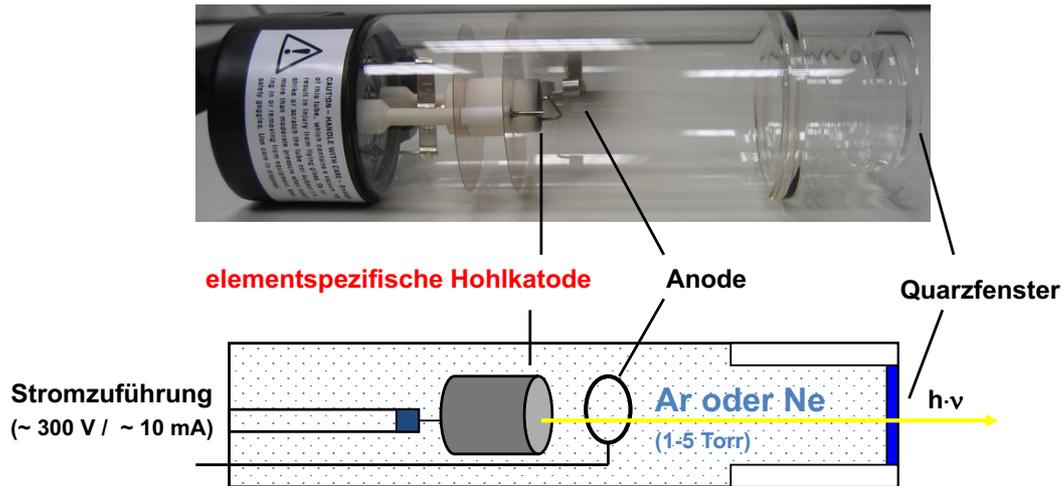


- Schwächung der Lichtintensität ist im Idealfall direkt proportional zur Anzahl der Atome im Absorptionsvolumen

Lambert-Beersche's Gesetz: $A(\lambda) = \log I_0/I = e \cdot c \cdot b$

- Besitzt hier nur bedingt Gültigkeit, da es Abweichungen gibt: z.B. **keine Lösung, keine Küvette (b ___?), keine konst. Messbedingungen**
- .
- Quantifizierung anhand Kalibrierkurven oder mittels Standardadditionsmethode

Hohlkatodenlampe

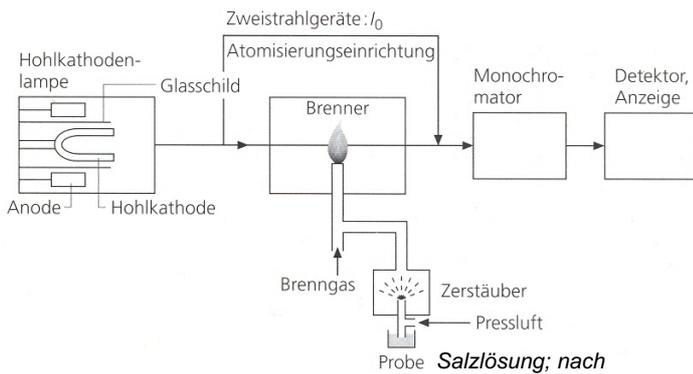


- Anode aus Wolfram (Nickel)
- Kathode aus dem zu bestimmenden Element gefertigt oder damit beschichtet
- Edelgas Füllgas wird durch Spannung ionisiert → Ar⁺ (oder Ne⁺)
- Ar⁺ schlägt Atome aus der Katode, von denen sich einige in einem **elektronischen** angeregten Zustand befinden ohne das sie stark kinetisch angeregten sind
- Die elek. angeregten Atome emittieren die für sie typischen Linien bei spontan Abregung
- **Emissionslinien der HKL (kalte Emission) sind enger als die Absorptionslinien in der Flamme** (Doppler Effekt!)

Linienbreite soll sehr klein sein (warum) - auch isoliert, intensiv, zeitkonstant 21

Flammen-AAS

Atomabsorptionsspektrometer (Flammen-AAS)



1. Na⁺ + Cl⁻ in Lösung
↓ + ΔE Trocknung
2. NaCl-Kristalle
↓ + ΔE Verdampfung
3. NaCl_g
↓ + ΔE Dissoziation
4. Na_g(E₀) + Cl_g ⇒ **Absorptionsspektrometrie**
Na_g(E₀) + hv → Na_g^{*}(E₁)
↓ + ΔE Elektronenanregung
5. Na^{*}(E₁) ⇒ **Emissionsspektrometrie**
Na^{*}(E₁) → Na_g(E₀) + hv
↓ + ΔE Ionisierung
6. Na⁺



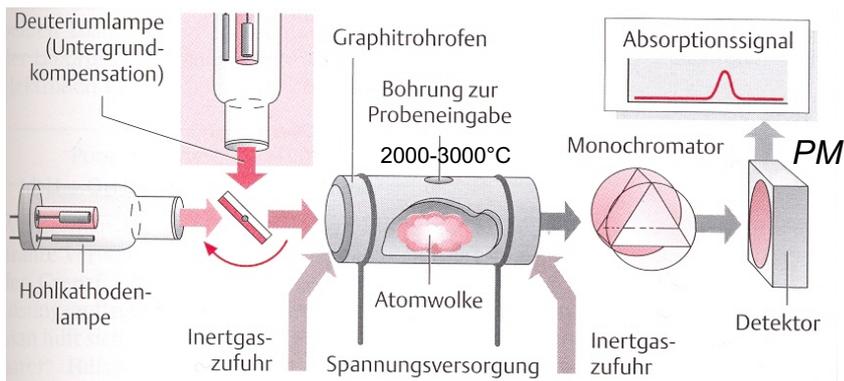
Anforderungen an die Flamme:

- hohe Temp, aber **keine elek. Anregung/Ionisation** ist gewünscht
- optisch transparent
- keine Eigenemission
- langsame Brenngeschwindigkeit

Brenngase - Oxidationsmittel Gemisch

Methan - Luft bis 1800°C (Alkalimetalle)
 Acetylen - Luft bis 2300°C (meisten Metalle)
 Acetylen - Lachgas bis 2800°C (B, Al, Si, Be ...)

Flammenlosen Elektrothermische Atomisierung im Graphitrohr-AAS



Graphitrohrtechnik

Vorteile:

- Nachweis- und Bestimmungsgrenzen niedriger
- Höhere Selektivität (thermische Matrix-Spur-Trennung)
- Festprobenanalyse möglich

Nachteile:

- teuer

23

Andere Atomisierungsmethoden & Allgemein

- Kaltdampfmethod (Hg) - Reduktion zum elementaren Hg, Austreiben in eine Küvette
- Hydrid-Technik (Sb, As, Se, Sn) - Herstellung erst; dann Austreiben mit Gasstrom

Gilt Immer bei AAS:

- Neutrale Atome soll absorbieren
- AtomEmissionslicht soll ausgescheiden sein (wie?)
- Relativ stark AAS = Atomen *am meistens* in Grundzustand
zeigt das AES relativ weich ist! (aber sensible - siehe Fluo)
trotzdem ist AAS linienreicher (angeregte Zustände)
wie bei AES, thermische SKS Emission kein groß Problem.

AAS: "Messgenauigkeit ~2%"

vor allem: Kationanalyse (quant, qual) in H₂O; org. LM auch verwendbar
wichtig: Nickel & Palladium in der Industrie (H₂, Cross-Coupling Katalysator!)

Frage: warum Kationanalyse? Welche Elemente *sind möglich*: _____

24

Vergleich Flammenphotometrie – AAS – ICP-OES

Nachweisgrenzen (ng·mL ⁻¹)					
	AAS			Flammen- photometrie	ICP-OES
	Flamme	Elektrothermisch	Hg/Hydrid		
Al	30	0.005		5	1
As	100	0.02	0.03	0.0005	2
Fe	5	0.02		30	0.1
Hg	500	0.1	0.009	0.0004	1
Na	2	0.0002		0.1	0.5
Pb	10	0.002		100	1
Se	100	0.05	0.03		4
Sn	20	0.1		300	2
Zn	2	0.00005		0.0005	0.2

AAS	
+	-
Spezifität	Multielement Analyse schlecht machbar
Nachweisgrenzen ↓	Qualitative Analytik nicht praktikabel
Einfache Bedienung	Gefährlichen Gasmischungen
Anschaffungs- und Betriebskosten ↓	
Einfache Probenvorbereitung	

ICP-OES	
+	-
Linearer Bereich	i.d.R. spektrale Interferenzen
Qualitative Analytik	
Simultane Multielementanalyse	
Präzision ↑, Nachweisgrenzen ↓	
Chemische Interferenzen ↓	
sicher	

25

Interferenzen

- Beeinflussung des Messergebnisses durch Bestandteile der Matrix
- werden verursacht durch unterschiedliches Verhalten von Proben- und Bezugslösungen

Untergrundabsorption:

verursacht durch Streuung an in der Atomisierungseinrichtung entstehenden Partikeln oder durch Molekülabsorption

- Untergrundkompensation mit Deuteriumlampe
- Untergrundkompensation mit Zeeman-Effekt (Graphitrohr)

Spektrale Überlagerung (selten):

direktes Überlappen der Analysenlinie des Analyten mit einer Absorptionslinie eines Begleitelements in der Matrix

- Wechsel auf eine ungestörte Resonanzlinie des Analyten

Transportinterferenzen:

Störungen bei der Überführung der Probe in die Atomisierungseinrichtung

- chemische Störungen durch Matrixkomponenten (verringerte Ansaugrate)
- physikalische Störungen durch Viskosität, Dichte oder Oberflächenspannung des Lösungsmittels
- Standardadditionsverfahren oder Matrixanpassung der Kalibrierungsstandards

Verdampfungsinterferenzen:

- Bildung von thermisch stabilen Verbindungen mit in der Probe befindlichen Begleitsubstanzen → gasförmige Moleküle in höherer Flammenzone → A sinkt
- Zusatz von Lanthan-/Strontiumsalzen oder Komplexbildnern

Ionisationsinterferenzen:

- hoher Prozentsatz an Ionen in der Flamme
- hauptsächlich bei leicht ionisierbaren Alkali- und Erdalkalielelementen
- Zugabe von Ionisationspuffern, z.B. CsCl

26

AAS: Anwendungen in der Pharmazie

Pharmazeutisch wichtige, durch AAS bestimmbare Elemente

Breitere Bereich Elemente als AES (warum?)

Sb, As, Ba, Pb, B, Cd, Ca, Cr, K, Cu, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Hg, Sr, W

Element	Wellenlänge [nm]	Bestimmungsgrenze* [$\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$]
Aluminium	309.3	0.03
Blei	368.4	0.01
Cadmium	228.8	0.0005
Calcium	422.7	0.0001
Kalium	766.5	0.001
Kupfer	324.8	0.001
Magnesium	285.2	0.0001
Natrium	589.0, 589.5	0.0002
Nickel	232.0	0.004
Silber	328	0.001
Zink	213.9	0.001
Zinn	224.6	0.02

* Elektrothermische Atomisierung

Europäisches Arzneibuch 8. Ausg. Grundwerk 2014

Reinheitsprüfungen z.B.:

Monographien	Prüfung auf
• Albuminlösungen vom Menschen	Al
• Cisplatin	Ag
• Hämodialyselösungen	Ca, K, Mg
• Insulin	Zn
• Mittelkettige Triglyceride	Cr, Cu, Ni, Pb, Sn
• Zinkoxid	Cd, Pb

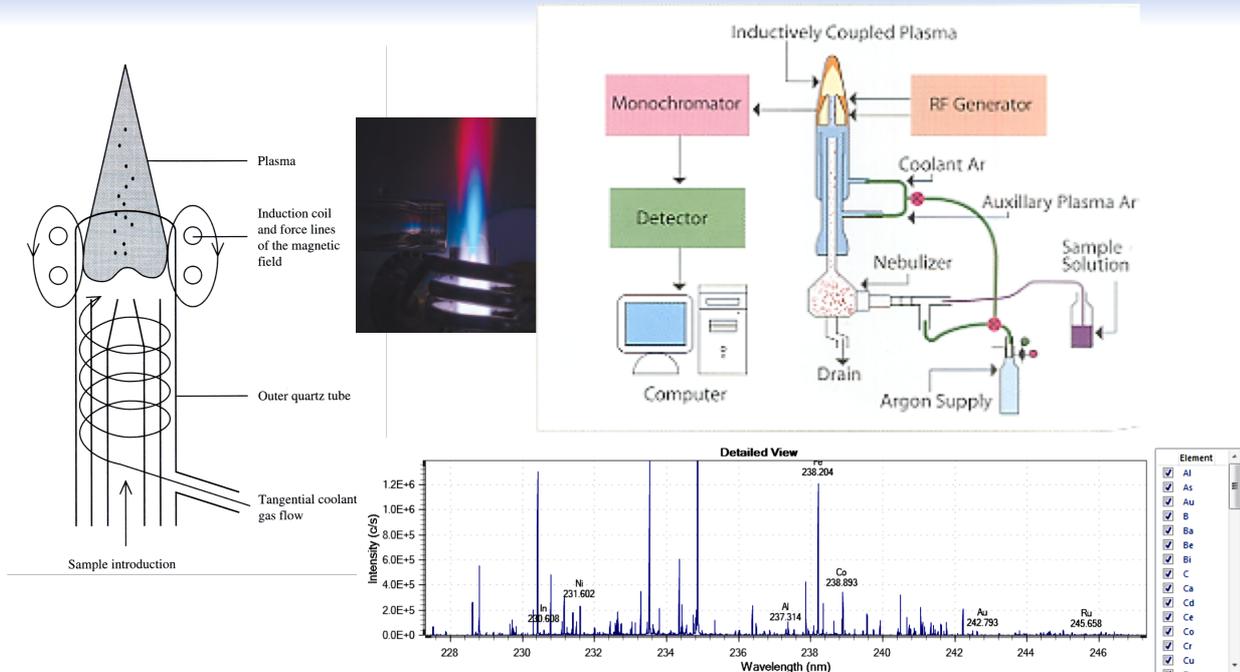
Auswertung

Methode I (Direkte Kalibrierung)

Methode II (Standardadditionsmethode)

27

BONUS - Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES/AES)



Europäisches Arzneibuch, 8. Ausg. Grundwerk 2014

Monographie

Schwermetalle in pflanzlichen Drogen und Zubereitungen aus pflanzlichen Drogen

Reinheitsprüfungen auf As, Pb, Cd, Cu, Ni und Hg

Methode I (Direkte Kalibrierung)

28

12.5 Grundlagen der Atomemissionsspektroskopie

12.5.1 Lichtemission von Atomen

Lichtemission durch angeregte Zustände von Atomen, Temperaturabhängigkeit bei thermischer Anregung; Emissionsspektren, Energieniveaudiagramme; Auftreten von Serien bei einfachen Atomen; Anregbarkeit pharmazeutisch relevanter Elemente

12.5.2 Messmethodik und instrumentelle Anordnung

Prinzipieller Aufbau und Funktionsweise von Spektroskopen und Spektralphotometern (s.a. P/PC/AFL 5.3.4); Flammenphotometrie und weitere Atomisierungs- und Anregungsverfahren, atomemissionsspektroskopische (einschl. flammenphotometrische) Techniken des Arzneibuches

12.5.3 Pharmazeutische Anwendungen, insbesondere nach Arzneibuch

Qualitative Analyse (Spektralanalyse, Flammenfärbung); quantitative Analyse, Kalibrierkurven (s. 1.2.3), Standardadditionsmethode (s. 1.2.4); pharmazeutisch relevante Bestimmungen

12.6 Grundlagen der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

12.6.1 Lichtabsorption von Atomen

Prinzip der AAS; Absorption von Licht durch atomare Dämpfe, Resonanzlinien; Vergleich mit Emissionsvorgängen (s. 12.5.1)

12.6.2 Messmethodik und instrumentelle Anordnung

Prinzipieller Aufbau und Funktionsweise von AAS-Geräten, Anforderungen des Arzneibuches, Lichtquellen, thermische Atomisierungseinrichtungen, Hydridtechnik, Kaltdampftechnik

12.6.3 Pharmazeutische Anwendungen, insbesondere nach Arzneibuch

Qualitative und quantitative Analyse mit der AAS, Nachweis- und Erfassungsgrenzen, Selektivität; Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes, Störungen; Kalibrierkurve (s. 1.2.3), Standardzumischmethode (s. 1.2.4); pharmazeutisch relevante Bestimmungen

KLAUSURRELEVANTE ÜBUNG

Wärme und Thermische Lichtemission:
Relevanz, Grenzen, & darüber hinaus!

BONUSFOLIEN

31

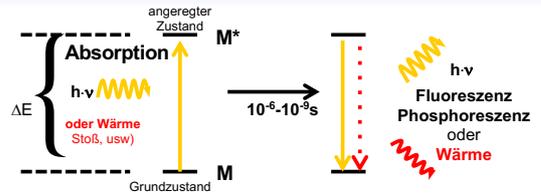
Relevante Thermodynamische Konzepten

- Systems do not “possess heat” - they have **internal energy**.
 - **Heat = energy in transit** from a higher to a lower temperature object.
- **Heating** = increasing the internal energy: by transferring energy.
- $E_{\text{internal}} = E_{\text{rotations}} + E_{\text{vibrations}} + E_{\text{translations}} + E_{\text{electron energy levels}}$ (+ Sonderfälle)
 - NB: Strahlung ist nicht Teil dieser System! Nur atomische/molekulare/“lattice“ E
 - Wenn Strahlung (z.B. Licht, egal ob UV, blau, rot, IR...) absorbiert ist durch Übergang in angeregte elektronische Zustände, dann geht das E:
 - entweder *radiativ* als Licht (1 Photon; verloren); oder *nichtradiativ* („Wärme“) - ein Erhöhung der **internal energy** der Umgebung
 - Internal Energy kann kinetisch (rot, vib, trans) sein [oder auch elektronisch: angeregte elek Zustände]
- **Temperature** is a „proportional measure“ of the **average** kinetic energy of microscopic particles (rot, vib, trans)
- Molecule: $E_{\text{kin}^*} \sim k_B T$; **Makroskopisch**: $E_{\text{kin}^*} \sim N_A k_B T = RT$
 - $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \rightarrow 27^\circ\text{C} \sim 2.5 \text{ kJmol}^{-1}$; $500^\circ\text{C} \sim 6.4 \text{ kJmol}^{-1}$ **durchschnittlich, pro FrG**
- “Temperature” is defined only for systems **at equilibrium!**
 - Lasern, angeregte Atomkernpopulationen im NMR, usw haben kein “Temperatur”.

32

Wärme & Thermische Strahlung (SKS)

für uns: $E_{ges.} = E_R + E_S + E_E + E_{trans}$



- $\dot{E}_{internal} \propto RT$;
 - @ 2500°C ~ 23 kJmol⁻¹ pro FrG *
 - Thermische Elektronanregung heißt **internal conversion** von kinetische Energie
 - passiert selten: nur **der ‚Schwanz‘** der Boltzmann-Distribution
 - Wärmer Materie/Moleküle/Atome
 - +Chance, *radiativ* abzuregen (Schwarzkörperst.) aber nicht immer hoch
 - NB: SKS hat nichts mit Chromophor (E-Zustände) zu tun!
E-Zustände im Continuum*
- **einfacher Modell für AES:** wenn genüg Energie für Elektronübergang der erlaubt ist: macht er *elektron*-Anregung (dann Abregung, & AES)? Oder bleibt das Energie kinetisch bis das es gibt SKS?

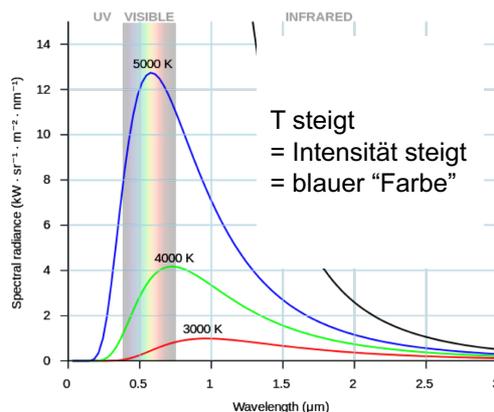
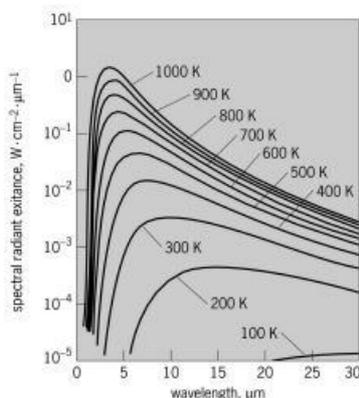
* siehe auch Wien's Law, oben

Thermal radiation is electromagnetic radiation generated by the thermal motion of charged particles in matter. Particle motion results in charge-acceleration or dipole oscillation which produce electromagnetic radiation. All matter with a temperature greater than absolute zero emits thermal radiation. 33

Schwarzkörperstrahlung (=Glut) nicht immer favorisiert im Gas!

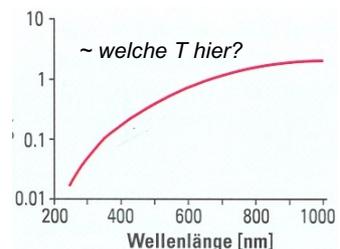
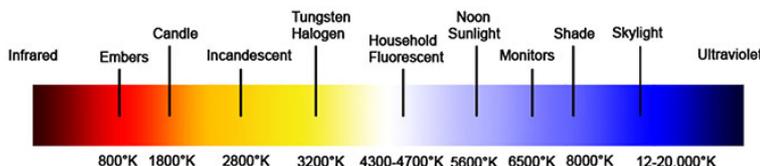
Schwarzkörperstrahlung

rein thermisch Emission, von ein "Continuum" von Energie-Zustände
 "nicht die quantisierte elektronische E-Zustände": aber *kinetische*



Dafür hört man oft "Wärme = IR" (aber falsch!)

Wien's Law: $\lambda_{max} \sim hc/5k_B T \sim 2.9 \times 10^6 / T \text{ nm}$



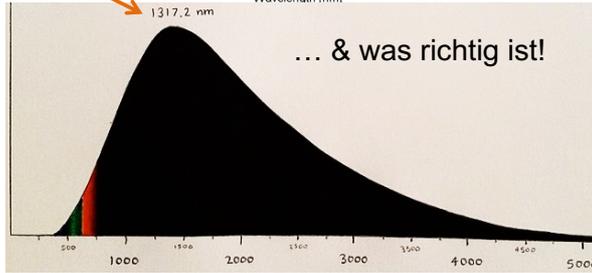
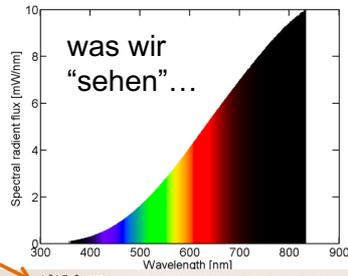
Bonusfrage: Kriegt man Sonnen"brand" von 700 nm Licht? (Antwort: Teil UV-Vis!)

SKS & Gluhbirne - 1

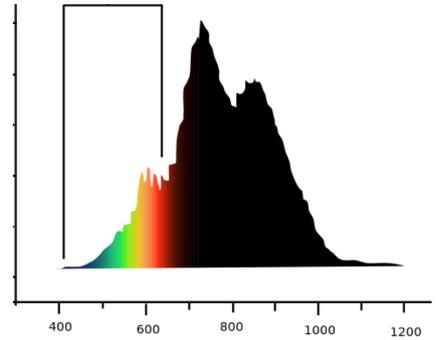
C Filament:
100 J an!
(1600K?)



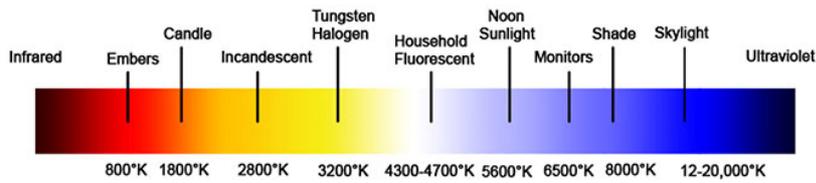
W Filament
2200 K (vgl. Wien)



W Filament
3200 K (Halide!)

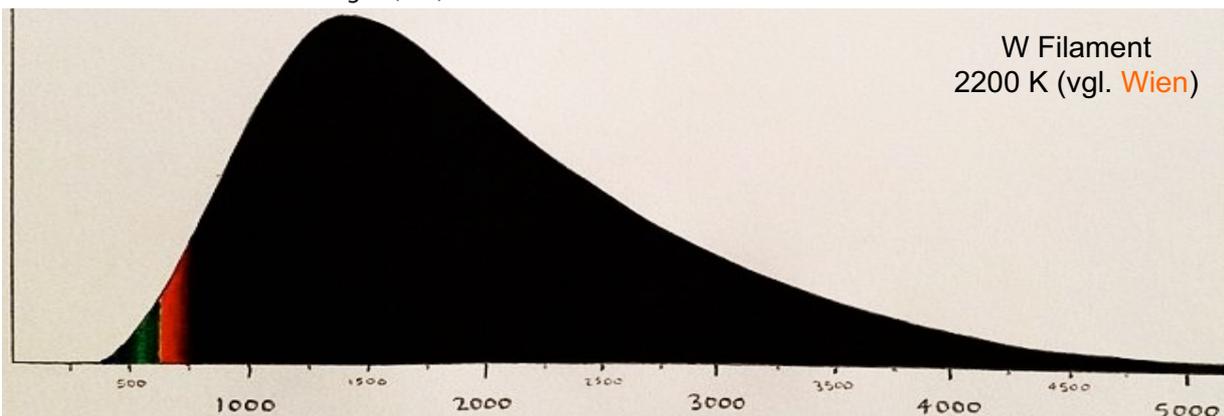
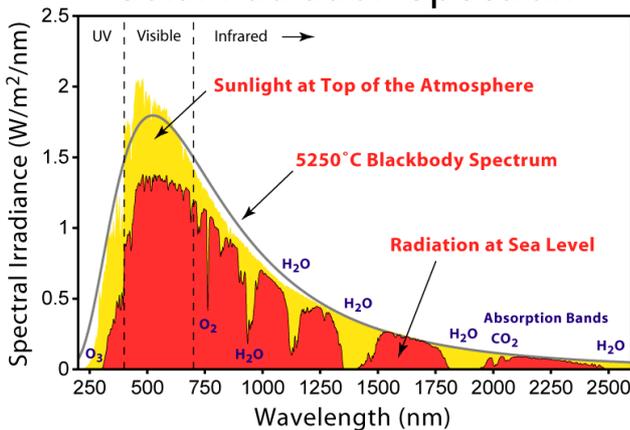


Was ist das maximal
Filament-Temperatur?



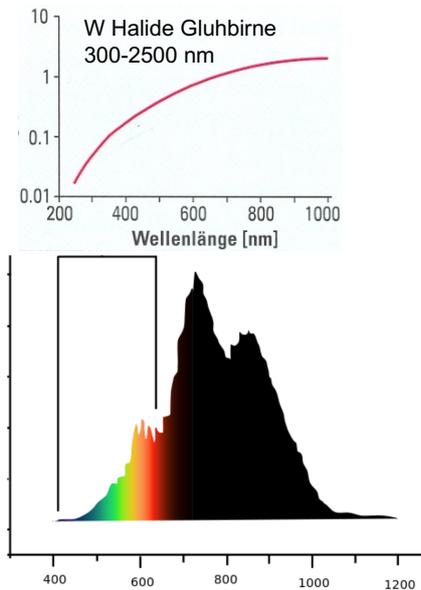
SKS & Gluhbirne - 2

Solar Radiation Spectrum 5500 K (vgl. Wien)

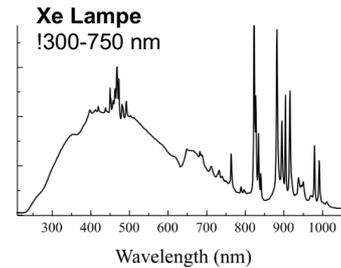
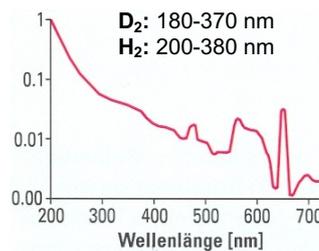


Wenn thermische Anregung reicht nicht, was dann?

- Glut (Kerz, Gluhbirne): >330 nm; Kontinuum durch Schwarzkörperstrahl.
- **Gasentladung** (Xe, Na, D₂...): NIR, Vis, **tief UV**;
auch Kontinuum, aber, durch *nicht-thermisch*, kinetische Anregung



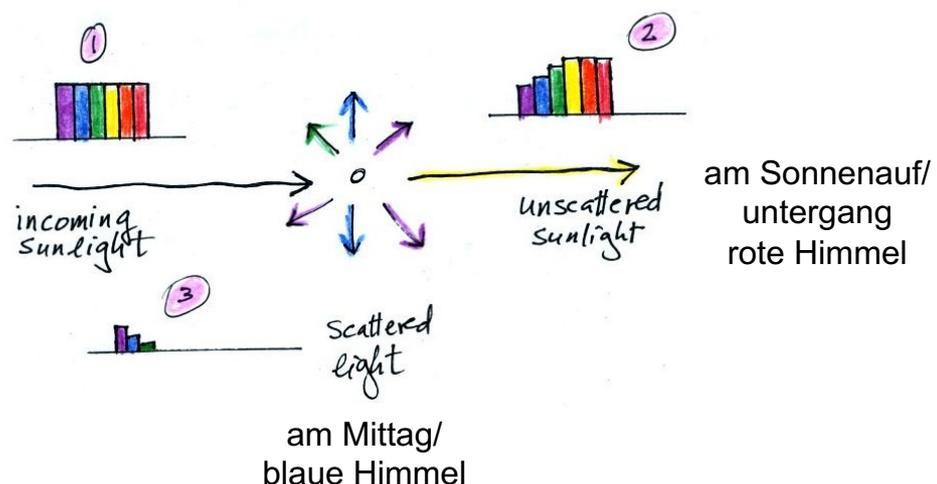
Gasentladungslampe



37

Erweiterung: Wechselwirkungen Licht/Materie

- Streuung ([Scattering](#))
 - Umlenkung von Licht durch dessen Wechselwirkung mit Materie. Streuung kann mit und ohne Energietransfer stattfinden, d.h. die Streustrahlung kann, (muss aber nicht) eine leicht veränderte Wellenlänge gegenüber der ursprünglichen Strahlung haben.



38

