

Instrumentalanalytisches Grundpraktikum

Versuch 4 - Atomspektroskopie [1]

Autor: Florian KLUIBENSCHEDL

Bericht verfasst am: 15. Januar 2020

Versuchsdurchführung am: 09. Jänner 2020
Gruppe, Matrikelnummer: 6, 11805747
Lehrveranstaltung: Instrumentalanalytisches
Grundpraktikum
Institut: Analytische Chemie
Dozent, Betreuer: MSc. Michael Sasse, Mag.
Klemens Losso

Zusammenfassung

Die Bestimmung der Blei- und Calcium Konzentration einer Probe ist aus biologischen Gründen von großer Bedeutung, da die Über- bzw. Unterschreitung von Grenzwerten zu erheblichen gesundheitlichen Schäden führen kann. Der Blei-Gehalt einer Probe wurde mithilfe von AAS durch Standardaddition bestimmt und beträgt:

$c_{\text{Pb}} = (126 \pm 27) \text{ ppm}$ ($N = 15, s_c = \pm 12.6 \text{ ppm}, \alpha = 0.05$). Der Calcium-Gehalt einer Probe wurde mithilfe von FES durch externe Kalibrierung bestimmt und beträgt:

$c_{\text{Ca}} = (11.3 \pm 0.3) \text{ ppm}$ ($N = 15, s_c = \pm 0.16 \text{ ppm}, \alpha = 0.05$).

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1 Ziel des Experiments | 3 |
| 2 Theoretische Grundlagen | 4 |
| 2.1 Physikalische Grundlagen | 4 |
| 2.2 Prinzip der Flammenemissionsspektroskopie | 4 |
| 2.3 Prinzip der Atomabsorptionsspektroskopie | 4 |
| 2.4 Bestandteile von Atomspektroskopischen Messgeräten | 4 |
| 2.4.1 Lampe | 5 |
| 2.4.2 Atomisator | 5 |
| 2.4.3 Monochromator | 6 |
| 2.4.4 Detektor | 6 |
| 2.5 Störungen beim Messvorgang | 6 |
| 2.5.1 Chemische Störungen | 6 |
| 2.5.2 Spezifische und unspezifische spektrale Störungen | 6 |
| 3 Atomabsorptionsspektroskopische Bestimmung von Blei nach der Methode der Standardaddition | 7 |
| 3.1 Praktischer Teil | 7 |
| 3.2 Herstellung eines 1000 ppm Pb Ur-Standards | 7 |
| 3.3 Ergebnisse und Auswertung | 8 |
| 3.4 Fazit und Diskussion | 9 |
| 4 Flammenemissionsspektroskopische Bestimmung von Calcium nach der Methode der externen Kalibrierung | 10 |
| 4.1 Praktischer Teil | 10 |
| 4.2 Herstellung eines 1000 ppm Ca Ur-Standards | 10 |
| 4.3 Gründe für die Zugabe von LaCl_3 | 10 |
| 4.4 Ergebnisse und Auswertung | 11 |
| 4.5 Fazit und Diskussion | 12 |
| Literaturverzeichnis | 13 |
| Abbildungsverzeichnis | 13 |
| Tabellenverzeichnis | 13 |

1 Ziel des Experiments

Blei ist ein toxisches Metall, das große gesundheitliche Schäden im Körper anrichten kann. Da früher unter anderem Trinkwasserleitungen aus Blei angefertigt wurden, war die Bleibelastung in der Bevölkerung relativ hoch, weswegen von Regierungen Grenzwerte für die Blei-Konzentration festgesetzt wurden.^[2] Um die Einhaltung dieser Grenzwerte überprüfen zu können, stehen hochmoderne instrumentelle Geräte und Methoden zur Verfügung. Im Vergleich zu den nasschemischen Methoden sind diese wesentlich empfindlicher mit einer niedrigeren Nachweisgrenze. Ein Beispiel einer solchen Methode ist die Flammen-Atomsspektroskopische Bestimmung von Blei. ^[3]

Calcium ist im Vergleich zu Blei notwendig für die Gesundheit. Die Gehaltsbestimmung ist sinnvoll, um zum Beispiel die Qualität des Trinkwassers zu überprüfen. Ein zu geringer Gehalt ist z. B. schlecht, da ansonsten häufig die Konzentration an Natrium höher ist, was negative Auswirkungen auf die Gesundheit hat.^[4]

Das Ziel des Experiments ist also die quantitative Bestimmung des Blei- und Calcium-Gehalts zweier Proben. Der Blei-Gehalt wird mithilfe von Atomabsorptionsspektroskopie durch Standardaddition bestimmt. Der Calcium-Gehalt wird mithilfe von Flammenemissionsspektroskopie durch externe Kalibrierung bestimmt. Weiters sollen die theoretischen Grundlagen aufgearbeitet werden, um ein besseres Verständnis der verwendeten Methoden zu entwickeln.

2 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden wird die Theorie zur Atomabsorptions- und Flammenemissionsspektrometrie (AAS bzw. FES) beschrieben.

2.1 Physikalische Grundlagen

Aufgrund ihrer Welleneigenschaften können Elektronen Energie in Form von elektromagnetischen Wellen aufnehmen und abgeben. Da die Energiezustände von Elektronen im Coulomb-Feld des Atomkerns gequantelt sind, werden nur diskrete Energiewerte aufgenommen bzw. abgegeben. Die Energie, die beim Übergang zwischen zwei Energiezuständen aufgenommen bzw. abgegeben wird, kann mit

$$\Delta E = \pm (E_2 - E_1) = h\nu \quad (1)$$

berechnet werden (Planck'sche Wirkungsquantum h und Frequenz ν). [5, S. 100-102]

Ein Element ist charakterisiert durch seine Elektronenkonfiguration im Grundzustand, weswegen Absorptions- bzw. Emissionsspektren zur Bestimmung von Elementen verwendet werden können. Dazu müssen die Elemente einer Probe zunächst atomisiert werden, um anschließend die Absorption bzw. Emission zur Charakterisierung auszunützen. [6, S. 82]

2.2 Prinzip der Flammenemissionsspektroskopie

Bei der FES erfolgt die Atomisierung und Anregung in der Flamme. Gemessen wird die Intensität einer emittierten Wellenlänge, die proportional der Probenkonzentration ist. Von Bedeutung sind die Resonanzlinien, Übergänge ausgehend vom Grundzustand, da sie bei Flammentemperaturen zugänglich und am intensivsten sind. Die Intensität eines Übergangs hängt mit der Boltzmann-Formel für die Besetzungsdichte,

$$\frac{N^*}{N} = \frac{g^*}{g} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2)$$

zusammen (Atomanzahl im angeregten bzw. Grundzustand N^* , N ; Gewichtung des angeregten bzw. Grundzustand g^* , g ; Energiedifferenz ΔE ; Boltzmann-Konstante k und Temperatur T). [1]

2.3 Prinzip der Atomabsorptionsspektroskopie

Bei der AAS wird die atomisierte Probe mit elementspezifischem Licht bestrahlt und die Extinktion

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cd \quad (= \text{Lambert-Beer'sche Gesetz}) \quad (3)$$

gemessen (Intensität des einfallenden bzw. ausfallenden Lichts I_0 , I ; Extinktionskoeffizient ε ; Konzentration c und Schichtdicke d). Die Probe absorbiert das elementspezifische Licht und verringert durch Emission in alle Richtungen die Intensität [1]

2.4 Bestandteile von Atomspektroskopischen Messgeräten

Jeder Atomspektroskopische Apparat besteht aus Lampe, Zerstäuber, Atomisator, Monochromator, Detektor und einem Gerät zur Datenaufnahme. Die Lampe ist bei der FES ausgeschaltet. [6, S. 83]

2.4.1 Lampe

Es wird eine Lampe verwendet, die elementspezifisches Licht aussendet (Linienstrahler). In Verwendung sind Hohlkathodenlampen (HKL) und Elektrodenlose Entladungslampen (EDL).

- Hohlkathodenlampe:

HKL bestehen aus einem Glaszylinder (Inertgasfüllung) mit zwei Elektroden - einer Wolfram Anode sowie einer Hohlkathode aus dem zu bestimmenden Element. An der Vorderseite des Glaszylinders befindet sich ein Quarzfenster. Hochspannung zwischen den Elektroden führt zur Ionisierung des Inertgases an der Anode. Im elektrischen Feld werden die positiven Ionen zur Kathode beschleunigt und schlagen dort Atome heraus. Diese werden durch Zusammenstöße mit anderen Gasatomen angeregt und emittieren bei der Relaxation das charakteristische Linienspektrum. Nachteile sind Selbstabsorption bei zu hohen Spannungen sowie Verbrauch der Lampe. Dafür ist das Spektrum linienarm mit sehr schmalen Linien. [7, S. 84]

- Elektrodenlose Entladungslampe:

Das Kernstück der EDL ist eine Quarzkapsel, die mit Inertgas und dem zu bestimmenden Element gefüllt ist. Die Ionisierung des Inertgases erfolgt durch einen Teslafunken im hochfrequenten Wechselfeld. Durch die Erwärmung verdampft das Element und wird angeregt und emittiert bei der Relaxation das charakteristische Linienspektrum. Die Vorteile sind kein Verbrauch des Elements, keine Selbstabsorption sowie höhere Intensitäten als bei der HKL. Allerdings sind nur wenig leicht verdampfbare Elemente (unter 1000 °C) verwendbar. Zudem sind die Linien breiter (höhere Temperaturen) und es kommt zur Ionisierung bei zu hohen Feldstärken. [7]

2.4.2 Atomisator

Im Atomisator wird die Probe verdampft und anschließend atomisiert. Dabei werden hohe Temperaturen (über 1000 °C) benötigt, um die Moleküle und Salze der Probe in die einzelnen Atome zu dissoziieren. Es gibt die Flammen-, Graphitrohr-, Hydrid und Quecksilber Kaltdampf-Technik. Da im Experiment nur die Flammentechnik zum Einsatz kommt, wird auf eine nähere Beschreibung der anderen Techniken verzichtet.

Bei der Flammentechnik wird die Probe durch einen Zerstäuber mithilfe des Bernoulli-Prinzips angesaugt und zu kleinen, homogenen Tröpfchen zerstäubt. Die Atomisierung ist dabei umso vollständiger, desto feiner und homogener die Tröpfchen sind. Nach der Zerstäubung wird die Probe in der Flamme getrocknet, verdampft, dissoziiert und angeregt. Für diese Vorgänge sind Temperaturen von 2000 °C bis 10 000 °C nötig. Die Temperatur wird durch die Wahl von Brenngas und Oxidationsmittel reguliert. Bei der AAS ist der Brenner (heutzutage hauptsächlich Laminarburner) parallel zum Strahlengang der Lichtquelle ausgerichtet. Dadurch ist die Schichtdicke und Empfindlichkeit am größten. Bei der FES wird der Brenner um 45° gedreht. Aufgrund der geringeren Schichtdicke wird die Verringerung der Intensität des emittierten Lichts durch Selbstabsorption und somit eine Abweichung vom linearen Verhalten der Intensitäts-Konzentrationskurve verhindert. Vorteile der Flammen AAS sind Robustheit, einfache Bedien- und Automatisierbarkeit, geringe Störanfälligkeit und ein hoher Probendurchsatz. Dafür sind sie nicht so empfindlich und benötigen viel Probe aufgrund der geringen Zerstäubereffizienz. [7]

2.4.3 Monochromator

Mit dem Monochromator erfolgt die Auswahl einer Wellenlänge, meist die Resonanzlinie, des Spektrums. Die Leistungsfähigkeit des Monochromators ist zusammen mit dem Atomisator maßgeblich für die Qualität der Analyse verantwortlich, insbesondere bei der FES, da das Licht aufgrund der vielen Substanzen in der Probe polychromatischer ist. Durch einen Eintrittsspalt fällt paralleles Messlicht auf ein dispersierendes Element, an dem die Lichtwelle in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ gebrochen oder gebeugt wird. Prismen beruhen auf dem Prinzip der Brechung. Gitter beruhen auf dem Prinzip der Beugung, besitzen eine höhere Trennleistung und werden deswegen dem Prisma vorgezogen. Sie werden im Folgenden näher beschrieben.

Reflexionsgitter besitzen in regelmäßigen Abständen (in der Größenordnung der Wellenlänge) voneinander getrennte Vertiefungen mit unterschiedlichen Formen, sogenannte Gitterlinien. An diesen Gitterlinien wird die Lichtwelle gebeugt (Huygens'sche Prinzip). Für konstruktive Interferenz der so gebildeten Elementarwellen muss der Wegunterschied Δs zweier benachbarter, paralleler Wellen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entsprechen. Exemplarisch ergibt sich für ein Echellegitter

$$\Delta s = d (\sin i - \sin r) = n\lambda, \quad (4)$$

mit Wellenlänge λ , Abstand zweier Gitterlinien d , Einfallswinkel i , Reflexionswinkel r und einer ganzen Zahl n (Winkel zur Gitternormalen gemessen). Die Wellenlänge wird durch Variation des Einfallswinkel ausgewählt. Dies erfolgt unter Verwendung von einem oder zwei Spiegeln (Ebert bzw. Czerny-Turner Aufstellung). [7]

2.4.4 Detektor

Der Detektor wandelt elektromagnetische Wellen in ein der Intensität proportionales elektrisches Signal um. Beim verwendeten Photomultiplier werden an der photosensitiven Kathode Elektronen herausgeschlagen (Photoeffekt). Diese werden beim Auftreffen auf die Sekundärelektroden durch stufenweise erhöhte Spannungen vervielfacht und das Signal verstärkt. Wichtig sind gute spektrale Empfindlichkeit, ein breiter linearer Verstärkungsbereich sowie geringes Dunkelrauschen. [7]

2.5 Störungen beim Messvorgang

2.5.1 Chemische Störungen

Bei chemischen Störungen wird durch Bildung schwer dissoziierbarer Verbindung sowie durch Ionisation die vollständige Atomisierung der Probe verhindert und dadurch die tatsächliche Probenkonzentration verfälscht. Kann durch Verwendung von releasing und protecting agents, Erhöhung der Temperatur sowie mit Ionenpuffern verhindert werden. [7]

2.5.2 Spezifische und unspezifische spektrale Störungen

Bei der spezifischen spektralen Störung überlappen die Absorptions- bzw. Emissionslinie(n) der interferierenden Substanz mit der Wellenlänge des Analyten. Bei der unspezifischen spektralen Störung befinden sich undissoziierte Verbrennungsprodukte der Probenmatrix im Strahlengang, was zur Streuung des Lichts führt. Die Folge sind Molekülbanden und Breitbandabsorption. Die Auswirkung auf die Messung der Probenkonzentration bei der AAS und FES sind unterschiedlich. Abhilfe kann durch Untergrundkorrektur erfolgen, beispielsweise nach Smith-Hiftje oder Zeemann. [7]

3 Atomabsorptionsspektroskopische Bestimmung von Blei nach der Methode der Standardaddition

3.1 Praktischer Teil

In der folgenden Tabelle werden die Geräteparameter sowie die verwendeten Chemikalien aufgelistet.

Tabelle 1: Geräteparameter und Chemikalienliste

| Geräteparameter | | Materialien |
|-----------------|--|----------------------------------|
| Gerät | AAAnalyst 800 PERKIN ELMER | Probelösung |
| Temperatur | 2200-2500 °C | Blei-Urstandardlösung (1000 ppm) |
| Brenngas | Acetylen (Flussrate 2.0 mL min ⁻¹) | Deionat |
| Oxidans | Luft (Flussrate 17.0 mL min ⁻¹) | |
| Wellenlänge | 283.3 nm | |
| Lampenstrom | 11 mA | |

Die Probelösung wird im 100 mL Messkolben unter homogenisieren bis zur Marke mit Deionat aufgefüllt. In einem 100 mL Messkolben werden 100 mL eines 50 ppm Pb Standards hergestellt. Dazu werden 5 mL eines 1000 ppm Pb Ur-Standards mit einer 5 mL Vollpipette in einen 100 mL Messkolben überführt und bis zur Marke aufgefüllt. Mit der 10 mL Vollpipette werden in 5 50 mL Messkolben je 10 mL Probelösung pipettiert. Zu diesen Messkolben werden mit der Vollpipette 0, 5, 10, 15 und 20 mL des 50 ppm Pb Standards zugegeben, bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. Man erhält 5 Lösungen mit gleichen Proben-, jedoch unterschiedlichen Standardkonzentration.

Vor einer Messung wird die Ansaugkapillare in deionisiertes Wasser getaucht und eine Leermessung zur Kontrolle der Reinheit durchgeführt. Anschließend wird die Ansaugkapillare abgewischt und in die Probelösung mit der niedrigsten Konzentration eingetaucht. Nach einer Ansaugzeit von ca. 3 s wird die Messung gestartet, wobei das Gerät bei jeder Probelösung die Extinktion dreimal misst und am Bildschirm ausgibt. Die Messwerte werden notiert, die Ansaugkapillare wird abgewischt und ein neuer Messvorgang gestartet.

3.2 Herstellung eines 1000 ppm Pb Ur-Standards

Im Folgenden wird die Herstellung von 1 L eines 1000 ppm Pb Ur-Standards beschrieben. Die Konzentration an Pb sollte also 1000 mg L⁻¹ betragen. Die benötigte Stoffmenge kann mit

$$n_{\text{Pb}} = \frac{m_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}}} = \frac{1 \text{ g}}{207.2 \text{ g mol}^{-1}} = 0.00483 \text{ mol} \quad (5)$$

berechnet werden. Daraus kann die Einwaage an Pb(NO₃)₂ gemäß

$$m_{\text{Pb(NO}_3)_2} = n_{\text{Pb}} M_{\text{Pb(NO}_3)_2} = 1.599 \text{ g} \quad (6)$$

berechnet werden. Diese Menge wird in einem 1000 mL Maßkolben eingewogen und bis zur Marke aufgefüllt.

3.3 Ergebnisse und Auswertung

In Tabelle 2 befinden sich die Ergebnisse der Standardaddition. In Abbildung 1 ist die entsprechende Kalibriergerade dargestellt. Folgende Parameter der Kalibriergeraden wurden bestimmt: Steigung $b = (0.00107 \pm 0.00008) \text{ AU/ppm}$, Ordinatenabschnitt $a = (0.0269 \pm 0.0009) \text{ AU}$, Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0.9396$, Reststandardabweichung $s_y = 0.002067$, F-Wert $F = 202.1434$ und Freiheitsgrade $df = 13$. Die Konzentration der Probe, c_{Probe} wird über den Schnittpunkt der Kalibriergeraden mit der x -Achse bestimmt:

$$c_{Mess.} = \left| \frac{a}{b} \right|. \quad (7)$$

Daraus berechnet sich die Probenkonzentration in den Kalibrierstandards zu 25.1 ppm. Die tatsächliche Konzentration der Probe berechnet sich gemäß der Verdünnungsregel zu

$$c_{Probe} = \frac{c_{Mess.} V_{Mess.}}{V_{Probe}} = 5c_{Mess.} = 125.7 \text{ ppm}. \quad (8)$$

Der Vertrauensbereich für $\alpha = 0.05$ ($N = 15, t = 2.16$) kann über die Standardabweichung der Kalibriergeraden berechnet werden:

$$\begin{aligned} s_x &= \frac{s_y}{b} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \\ &= \frac{0.002067}{0.00107} \sqrt{\frac{1}{15} + \frac{0.0376^2}{0.00107^2 \cdot 750}} = 2.53 \text{ ppm} \\ \Rightarrow s_c &= \frac{V_{Mess.}}{V_{Probe}} s_x = 5s_x = 12.6 \text{ ppm} \\ \Rightarrow T_c &= s_c t = 27.3 \text{ ppm}. \end{aligned} \quad (9)$$

Damit ist das Ergebnis: $c_{Probe} = (126 \pm 27) \text{ ppm}$ ($N = 15, s_c = \pm 12.6 \text{ ppm}, \alpha = 0.05$).

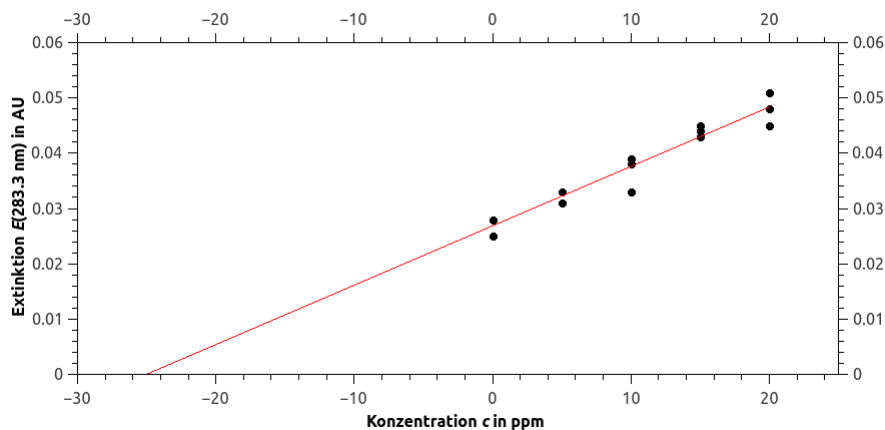


Abbildung 1: Messdaten und Kalibriergerade für die AAS von Pb in der Form $y = a + bx$.

Tabelle 2: Ergebnisse der AAS-Bestimmung von Blei

| Standard | aliquoter Teil | $c_{Std.}$ in ppm | $V_{Std.}$ in mL | $V_{Ges.}$ in mL | V_{Probe} in L | E (283.3 nm) in AU |
|----------|----------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|----------------------|
| I | 1/10 | 0.0 | 0.0 | 50.0 | 10.0 | 0.028 |
| I | 1/10 | 0.0 | 0.0 | 50.0 | 10.0 | 0.028 |
| I | 1/10 | 0.0 | 0.0 | 50.0 | 10.0 | 0.025 |
| II | 1/10 | 5.0 | 5.0 | 50.0 | 10.0 | 0.033 |
| II | 1/10 | 5.0 | 5.0 | 50.0 | 10.0 | 0.031 |
| II | 1/10 | 5.0 | 5.0 | 50.0 | 10.0 | 0.033 |
| III | 1/10 | 10.0 | 10.0 | 50.0 | 10.0 | 0.033 |
| III | 1/10 | 10.0 | 10.0 | 50.0 | 10.0 | 0.038 |
| III | 1/10 | 10.0 | 10.0 | 50.0 | 10.0 | 0.039 |
| IV | 1/10 | 15.0 | 15.0 | 50.0 | 10.0 | 0.044 |
| IV | 1/10 | 15.0 | 15.0 | 50.0 | 10.0 | 0.043 |
| IV | 1/10 | 15.0 | 15.0 | 50.0 | 10.0 | 0.045 |
| V | 1/10 | 20.0 | 20.0 | 50.0 | 10.0 | 0.045 |
| V | 1/10 | 20.0 | 20.0 | 50.0 | 10.0 | 0.051 |
| V | 1/10 | 20.0 | 20.0 | 50.0 | 10.0 | 0.048 |

3.4 Fazit und Diskussion

Wie in Abbildung 1 zu sehen, weichen mehrere Messpunkte etwas stärker von der Kalibriergeraden ab. Ein Ausreißertest würde sich anbieten, wurde aber nicht durchgeführt, da dies die Statistik durch die geringere Anzahl an Messungen negativ beeinflussen würde. Diese Abweichungen erklären das im Vergleich zur FES von Calcium (siehe Kapitel 4.4) kleinere Bestimmtheitsmaß und den relativ großen Vertrauensbereich bei $\alpha = 0.05$, welcher in etwa 20 % der Probenkonzentration entspricht. Die Abweichungen lassen sich aber vermutlich auf einen Fehler des Geräts zurückführen, da bei jeder Messung (bis auf jener bei 20 ppm) nur maximal ein Messwert stärker abweicht. Ein Pipettierfehler würde vermutlich eine wesentlich deutlichere Abweichung von der Kalibriergeraden zur Folge haben.

Der Grenzwert für den Pb-Gehalt in Trinkwasser ist seit 1. Dezember 2013 auf $10 \mu\text{g L}^{-1}$ festgelegt. Dies entspricht einer Konzentration 0.01 mg L^{-1} bzw. 0.01 ppm.[2] Von der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (Deutschland) werden die Prüfwerte für die Schwermetallbelastung des Bodens festgelegt. Für Kinderspielplätze liegt der Prüfwert bei 200 mg kg^{-1} und in Wohngebieten bei 400 mg kg^{-1} , was 200 ppm bzw. 400 ppm entspricht.[8]

Der Pb-Gehalt der Probe ist damit um einen Faktor 10^4 größer wie der Grenzwert in Trinkwasser, liegt jedoch in derselben Größenordnung wie die Prüfwerte für Bodenproben von Kinderspielplätzen bzw. Wohngebieten.

4 Flammenemissionsspektroskopische Bestimmung von Calcium nach der Methode der externen Kalibrierung

4.1 Praktischer Teil

Tabelle 3: Geräteparameter und Chemikalienliste

| Geräteparameter | | Materialien |
|-----------------|--|-------------------------------------|
| Gerät | AAAnalyst 800 PERKIN ELMER | Probelösung |
| Temperatur | 2200-2500 °C | Calcium-Urstandardlösung (1000 ppm) |
| Brenngas | Acetylen (Flussrate 2.0 mL min ⁻¹) | Deionat |
| Oxidans | Luft (Flussrate 17.0 mL min ⁻¹) | LaCl ₃ -Lösung |
| Wellenlänge | 422.7 nm | |

Die Probelösung wird mit 3-5 Tropfen an LaCl₃ versetzt und im 100 mL Messkolben unter homogenisieren bis zur Marke mit Deionat aufgefüllt. In einem 100 mL Messkolben werden 100 mL eines 100 ppm Standards hergestellt. Dazu werden 10 mL eines 1000 ppm Ca Ur-Standards mit einer 10 mL Vollpipette in einen 100 mL Messkolben überführt und bis zur Marke aufgefüllt. Aus diesem 100 ppm Standard werden jeweils 5, 10, 15 und 20 mL entnommen und in einen 100 mL Messkolben überführt. In diese 4 Messkolben und einen weiteren, in dem sich keine Standardlösung befindet, werden jeweils 3-5 Tropfen an LaCl₃ zugegeben. Der Messvorgang für Standard und Probelösung läuft grundsätzlich gleich ab, wie in Kapitel 3.1 beschrieben.

4.2 Herstellung eines 1000 ppm Ca Ur-Standards

Im Folgenden wird die Herstellung von 1 L eines 1000 ppm Ca Ur-Standards beschrieben. Die Konzentration an Ca sollte also 1000 mg L⁻¹ betragen. Die benötigte Stoffmenge kann mit

$$n_{\text{Ca}} = \frac{m_{\text{Ca}}}{M_{\text{Ca}}} = \frac{1 \text{ g}}{40.08 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol} \quad (10)$$

berechnet werden. Daraus kann die Einwaage an CaCO₃ gemäß

$$m_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{Ca}} M_{\text{CaCO}_3} = 2.497 \text{ g} \quad (11)$$

berechnet werden. Diese Menge wird in einen 1000 mL Maßkolben eingewogen und bis zur Marke aufgefüllt.

4.3 Gründe für die Zugabe von LaCl₃

Wie oben beschrieben, werden zur Probe- und den Standardlösungen jeweils einige Tropfen an LaCl₃ zugegeben. Das LaCl₃ dient hierbei als Releasing Agent, da Lanthan eine höhere Affinität zu Phosphationen als Calcium hat. Ansonsten würden eventuell vorhandene Phosphationen mit Calcium zu schwerlöslichem Ca₃(PO₄)₂ reagieren, was die gemessene Probenkonzentration verfälscht.

4.4 Ergebnisse und Auswertung

In Tabelle 4 befinden sich die Ergebnisse der Kalibrier- und Probemessungen. Die Kalibriergerade ist in Abbildung 2 dargestellt. Folgende Parameter der Kalibriergeraden wurden bestimmt: Steigung $b = (23.7 \pm 0.2) \text{ AU/ppm}$, Ordinatenabschnitt $a = (32 \pm 3) \text{ AU}$, Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0.9990$, Reststandardabweichung $s_y = 5.776$, F-Wert $F = 12584.75$ und Freiheitsgrade $df = 13$. Die Konzentration der Probe, c_{Probe} wird durch Umstellen der Kalibriergeraden auf x berechnet:

$$c_{Probe} = \frac{\overline{y}_{Probe} - a}{b} = 11.3 \text{ ppm.} \quad (12)$$

Der Vertrauensbereich für $\alpha = 0.05$ ($N = 15, t = 2.16$) kann über die Standardabweichung der Kalibriergeraden berechnet werden:

$$\begin{aligned} s_c &= \frac{s_y}{b} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{m} + \frac{(\overline{y}_{Probe} - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \\ &= \frac{5.776}{23.7} \sqrt{\frac{1}{15} + \frac{1}{3} + \frac{(297 - 268)^2}{23.7^2 \cdot 750}} = 0.155 \text{ ppm} \\ \Rightarrow T_c &= t s_c = 0.334 \text{ ppm.} \end{aligned} \quad (13)$$

Damit ist das Ergebnis: $c_{Probe} = (11.3 \pm 0.3) \text{ ppm}$ ($N = 15, s_c = \pm 0.16 \text{ ppm}, \alpha = 0.05$).

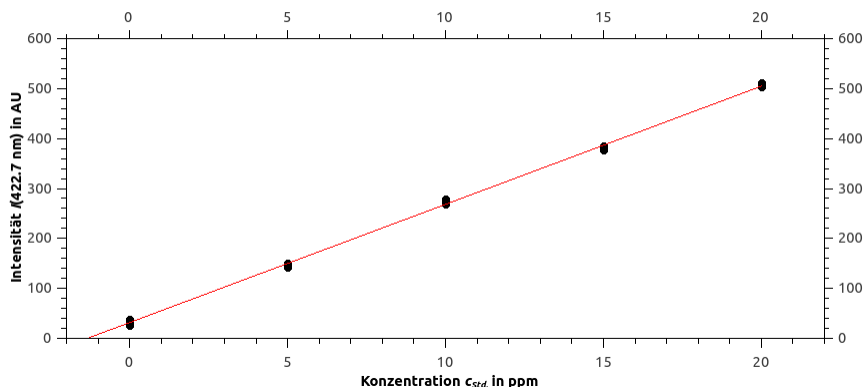


Abbildung 2: Messdaten und Kalibriergerade für die FES von Ca in der Form $y = a + bx$.

Tabelle 4: Ergebnisse der Kalibrier- und Probemessungen bei der FES-Bestimmung von Calcium.

| Kalibrierstandard Nr. | $c_{Std.}$ in ppm | $I(422.7\text{ nm})$ in AU |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 0 | 27 |
| 1 | 0 | 34 |
| 1 | 0 | 38 |
| 2 | 5 | 151 |
| 2 | 5 | 145 |
| 2 | 5 | 142 |
| 3 | 10 | 268 |
| 3 | 10 | 273 |
| 3 | 10 | 279 |
| 4 | 15 | 377 |
| 4 | 15 | 384 |
| 4 | 15 | 386 |
| 5 | 20 | 503 |
| 5 | 20 | 505 |
| 5 | 20 | 511 |
| Probemessung Nr. | $I(422.7\text{ nm})$ in AU | c_{Probe} in ppm |
| 1 | 291 | 11.0 |
| 2 | 303 | 11.5 |
| 3 | 298 | 11.3 |
| $\overline{y_i}$ | 297 | 11.3 |

4.5 Fazit und Diskussion

Wie in Abbildung 2 zu sehen, werden die Messpunkte durch die Kalibriergerade gut beschrieben, was durch das hohe Bestimmtheitsmaß (nahe an 1) bestätigt wird. Dementsprechend ist der Vertrauensbereich kleiner wie bei der AAS von Blei (siehe Kapitel 3.3).

Da Ca eine große biologische Bedeutung (u. a. als Cofaktor) hat, wird der Grenzwert für den Gehalt in Trinkwasser mit 400 ppm im Vergleich zu Pb sehr hoch angesetzt.[4] Es ist jedoch zu hinterfragen, ob ein solcher überhaupt Sinn macht, da ernsthafte gesundheitliche Folgen (bis auf die Bildung von Nierensteinen) nicht bekannt sind. Ein Vergleich mit dem Gehalt in Bodenproben wird aus diesem Grund nicht gemacht.

Der Ca-Gehalt der Probe liegt damit deutlich unter diesem (fragwürdigen) Grenzwert in Trinkwasser.

Literaturverzeichnis

- [1] Bonn Günther et al. *Arbeitsunterlagen Instrumentalanalytisches Grundpraktikum. Für Chemiker und Lehramtskandidaten*. Innsbruck, 2019 (siehe S. 1, 4).
- [2] Umweltbundesamt. *Blei im Trinkwasser*. Mai 2018. URL: [https://www.umweltbundesamt.de/umwelttipps-fuer-den-alltag/essen-trinken/blei-im-trinkwasser#textpart-1%20\(Zugegriffen-15.01.2020\)](https://www.umweltbundesamt.de/umwelttipps-fuer-den-alltag/essen-trinken/blei-im-trinkwasser#textpart-1%20(Zugegriffen-15.01.2020)) (siehe S. 3, 9).
- [3] H. Berndt und J. Messerschmidt. “Eine mikromethode der flammen-atomabsorptions- und emissions-spektrometrie (platinschlaufen-methode)—I. Die grundlagen der methode—anwendung auf die bestimmung von blei und cadmium in trinkwasser”. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 34 (1979), S. 241–256. DOI: [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(79\)80029-4](https://doi.org/10.1016/0584-8547(79)80029-4) (siehe S. 3).
- [4] wasserwerk.at. *Gesundheit*. Jan. 2020. URL: [http://www.wasserwerk.at/home/wasserqualitaet/wasserhaerte/40%20\(Zugegriffen-15.01.2020\)](http://www.wasserwerk.at/home/wasserqualitaet/wasserhaerte/40%20(Zugegriffen-15.01.2020)) (siehe S. 3, 12).
- [5] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5. Aufl. Berlin, 2016 (siehe S. 4).
- [6] Georg Schwedt. *Taschenatlas der Analytik*. 3. Aufl. Weinheim, 2007 (siehe S. 4).
- [7] Christian Huck. *Analytische Chemie III. Atomspektroskopie*. Innsbruck: Institut für Analytische Chemie und Radiochemie - Universität Innsbruck, 2019 (siehe S. 5, 6).
- [8] Dr. M. Otto. *Blei und Trinkwasser*. Juni 2018. URL: [https://www.allum.de/stoffe-und-ausloeser/blei/grenzwertberichtwerte%20\(Zugegriffen-15.01.2020\)](https://www.allum.de/stoffe-und-ausloeser/blei/grenzwertberichtwerte%20(Zugegriffen-15.01.2020)) (siehe S. 9).

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---|---|----|
| 1 | Messdaten und Kalibriergerade für die AAS von Pb, Quelle: Autor | 8 |
| 2 | Messdaten und Kalibriergerade für die FES von Ca, Quelle: Autor | 11 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|---|--|----|
| 1 | Geräteparameter und Chemikalienliste, Quelle: Autor | 7 |
| 2 | Ergebnisse AAS, Quelle: Autor | 9 |
| 3 | Geräteparameter und Chemikalienliste, Quelle: Autor | 10 |
| 4 | Ergebnisse der FES-Bestimmung von Calcium, Quelle: Autor | 12 |