

Instrumentalanalytisches Grundpraktikum

Versuch 4 - Atomspektroskopie [1]

Autor: Florian KLUIBENSCHEDL

Bericht verfasst am: 13. Januar 2020

Versuchsdurchführung am: 07. Jänner 2020
Gruppe, Matrikelnummer: 6, 11805747
Lehrveranstaltung: Instrumentalanalytisches
Grundpraktikum
Institut: Analytische Chemie
Betreuer:

Zusammenfassung

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 | 7 |
| 3.1 Praktischer Teil | 7 |
| 3.2 Ergebnisse und Auswertung | 8 |
| 3.3 Fazit und Diskussion | 10 |
| 4 Flammenemissionsspektroskopische Bestimmung von Calcium | 11 |
| 4.1 Praktischer Teil | 11 |
| 4.2 Ergebnisse und Auswertung | 12 |
| 4.3 Fazit und Diskussion | 14 |
| Literaturverzeichnis | 15 |
| Reaktionsverzeichnis | 15 |
| Abbildungsverzeichnis | 15 |
| Tabellenverzeichnis | 15 |

1 Ziel des Experiments

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). [2, 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. [3, 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. [3, 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. [4, 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. [4]

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 Laminarbrenner - *evtl. Bild einfügen*) 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. [4]

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 dispergierendes 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). [4]

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. [4]

2.5 Störungen beim Messvorgang

2.5.1 Chemische Störungen

Bei chemische 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. [4]

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. [4]

3 Atomabsorptionsspektroskopische Bestimmung von Blei

3.1 Praktischer Teil

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

Tabelle 1: Geräteparameter und Chemikalienliste

| Geräteparameter | Materialien |
|-----------------|---------------------------------|
| Gerät: | Probelösung |
| Methode: | Blei-Urstandardlösung (1000 ppm |
| Brenngas: | Deionat |
| Oxidans: | |
| Brenner: | |
| Lampe: | |

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 hergestellt. Dazu werden 5 mL eines 1000 ppm Pb Ur-Standards (Einwage von 1.598 g L^{-1} an $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) mit einer 5 mL Vollpipette entnommen und auf 100 mL verdünnt. 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 Ergebnisse und Auswertung

In Tabelle 2 befinden sich die Ergebnisse der Standardaddition. In Abbildung ist die entsprechende Kalibriergerade dargestellt. Folgende Parameter der Kalibriergeraden wurden bestimmt: Steigung $b = (0.001\,07 \pm 0.000\,08)$ AU/ppm, Ordinatenabschnitt $a = (0.0269 \pm 0.0009)$ 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:

$$c_{Mess.} = \left| \frac{a}{b} \right|. \quad (5)$$

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

$$c_{Probe} = \frac{c_{Mess.} V_{Mess.}}{V_{Probe}} = 5 c_{Mess.} = 125.7 \text{ ppm}. \quad (6)$$

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

$$\begin{aligned} s_x &= \frac{s_y}{b} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \\ &= \frac{0.002067}{0.00107} \sqrt{\frac{1}{12} + \frac{0.0376^2}{0.00107^2 \cdot 750}} = \text{ppm} \\ \Rightarrow s_x &= s_x \frac{V_{Mess.}}{V_{Probe}} = 5 s_x = 2.54 \text{ ppm}. \end{aligned} \quad (7)$$

Damit ist das Ergebnis: $c_{Probe} = (126 \pm 6) \text{ ppm}$ ($N = 15, s_x = 4 \text{ ppm}, \alpha = 0.05$).

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 |

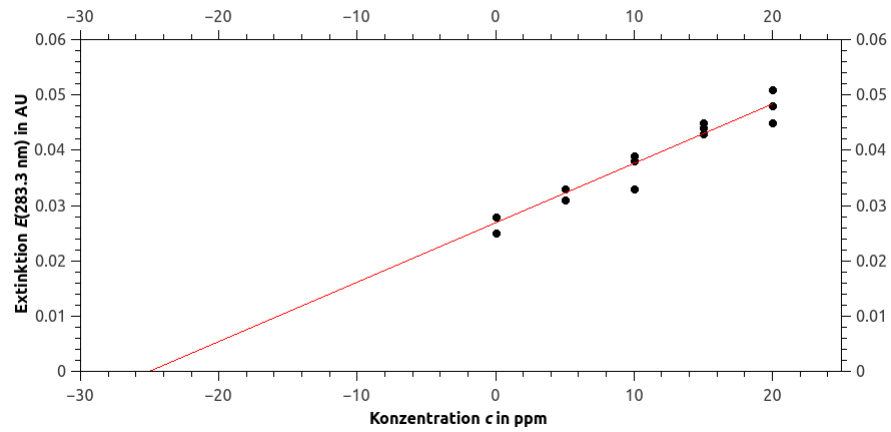


Abbildung 1: Messdaten und Kalibriergerade für die AAS von Pb in der Form $y = a + bx$.

3.3 Fazit und Diskussion

4 Flammenemissionsspektroskopische Bestimmung von Calcium

4.1 Praktischer Teil

Tabelle 3: Geräteparameter und Chemikalienliste

| Geräteparameter | Materialien |
|-----------------|---------------------------------|
| Gerät | Probelösung |
| Methode | Blei-Urstandardlösung (1000 ppm |
| Brenngas | Deionat |
| Oxidans | |
| Brenner | |
| Lampe | |

4.2 Ergebnisse und Auswertung

In Tabelle 4 befinden sich die Ergebnisse der Kalibrier- und Probemessungen. 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:

$$c_{Probe} = \frac{\overline{y}_{Probe} - a}{b} = 10.5 \text{ ppm.} \quad (8)$$

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

$$\begin{aligned} s_x &= \frac{s_y}{b} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{m} + \frac{(\overline{y}_{Probe} - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \\ &= \frac{5.776}{23.7} \sqrt{\frac{1}{15} + \frac{1}{6} + \frac{(280 - 268)^2}{23.7^2 \cdot 750}} = 0.12 \text{ ppm.} \end{aligned} \quad (9)$$

Damit ist das Ergebnis: $c_{Probe} = (10.5 \pm 0.2) \text{ ppm}$ ($N = 15, s_x = 0.12 \text{ ppm}, \alpha = 0.05$).

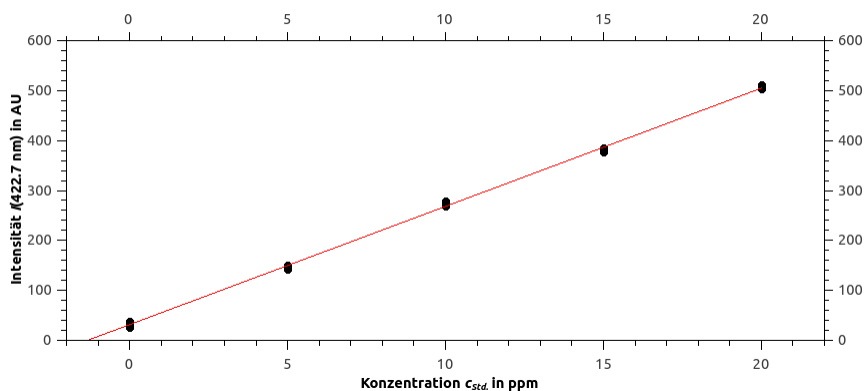


Abbildung 2: Messdaten und Kalibriergerade für die FES von Ca in der Form $y = a + bx$.

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 | 256 | 9.48 |
| 2 | 262 | 9.74 |
| 3 | 272 | 10.2 |
| 4 | 291 | 11.0 |
| 5 | 303 | 11.5 |
| 6 | 298 | 11.3 |
| \bar{y}_i | 280 | 10.5 |

4.3 Fazit und Diskussion

Literaturverzeichnis

- [1] Bonn Günther et al. *Arbeitsunterlagen Instrumentalanalytisches Grundpraktikum. Für Chemiker und Lehramtskandidaten*. Innsbruck, 2019 (siehe S. [1](#), [4](#)).
- [2] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5. Aufl. Berlin, 2016 (siehe S. [4](#)).
- [3] Georg Schwedt. *Taschenatlas der Analytik*. 3. Aufl. Weinheim, 2007 (siehe S. [4](#)).
- [4] Christian Huck. *Analytische Chemie III. Atomspektroskopie*. Innsbruck: Institut für Analytische Chemie und Radiochemie - Universität Innsbruck, 2019 (siehe S. [5](#), [6](#)).

Reaktionsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---|---|----|
| 1 | Messdaten und Kalibriergerade für die AAS von Pb, Quelle: Autor | 9 |
| 2 | Messdaten und Kalibriergerade für die FES von Ca, Quelle: Autor | 12 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|---|--|----|
| 1 | Geräteparameter und Chemikalienliste, Quelle: Autor | 7 |
| 2 | Ergebnisse AAS, Quelle: Autor | 8 |
| 3 | Geräteparameter und Chemikalienliste, Quelle: Autor | 11 |
| 4 | Ergebnisse der FES-Bestimmung von Calcium, Quelle: Autor | 13 |