



# PROTOKOLL ANALYTIK

## Versuch 3.1

### Photometrische Ammonium-Bestimmung in Wässern

Gruppe 2.4 (BCUC4)

#### Teilnehmer:

Willy Messerschmidt  
Roman-Luca Zank

Datum der Versuchsdurchführung: 15.06.2020

Abgabedatum: XXX

Merseburg den 16. Juni 2020

# Inhaltsverzeichnis

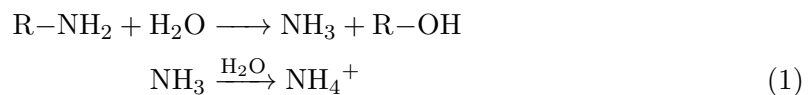
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>2</b>
2.1	Lambert-Beer'sches Gesetz . . . . .	2
2.2	Entwicklung photometrischer Methoden . . . . .	3
2.3	Voraussetzungen für die Absorption im UV/-VIS-Bereich . . . . .	3
2.4	Absorption mit Ammonium-Ionen . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Geräte und Chemikalien</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Durchführung</b>	<b>4</b>
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Berechnungen</b>	<b>5</b>
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>9</b>
6.1	Bedeutung der Driftkorrektur . . . . .	9
6.2	Bewertung der Feuchtigkeit . . . . .	9
<b>7</b>	<b>Fehlerbetrachtung</b>	<b>10</b>
	<b>Anhang</b>	<b>11</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>11</b>

# 1 Einleitung

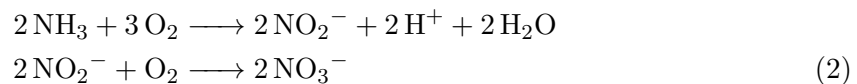
In diesem Versuch soll Ammonium in verschiedenen Wasserproben, mittels Photometrie, quantifiziert werden. Da Ammonium ein wesentlicher Bestandteil des Stickstoffkreislaufes in Ökosystemen dargestellt, ist die Betrachtung des Ammonium-Gehaltes in Gewässern von großer Bedeutung. Abwässer, sowie Düngerausschwemmungen oder der Abbau von Extremanten können als Quelle für Ammonium-Ionen in Böden und Gewässern fungieren. Gerade proteinreiche, organische Substanzen stehen dabei im Fokus (siehe Gl. (1)). Dabei entziehen die Ammonium-Ionen, durch den Prozess der Nitrifikation (siehe Gl. (2)), Sauerstoff. Dieser ist für Wasserorganismen lebenswichtig. Daraus ergibt sich, dass Wasser wie unbelastete Oberflächengewässer, Kläranlagenabläufe oder Trinkwasser gewisse Grenzwerte einzuhalten haben.

Diese Grenzwerte werden für der zur Verfügung gestellten Proben untersucht.

## Prozess der Ammonifikation:



## Prozess der Nitrifikation:



# 2 Theorie

## 2.1 Lambert-Beer'sches Gesetz

Als Messverfahren für die Ammonium-Bestimmung wird in diesem Versuch die Photometrie genutzt. Photometrie beschreibt dabei die Messung der Absorbanz ein bestimmten Wellenlänge.

Grundlage für den Zusammenhang von Absorbanz und Konzentration stellt hierbei das LAMBERT-BEER'sche Gesetz dar (siehe Gl.(3)). Aus diesem ist ersichtlich, dass sich Absorbanz  $A [-]$  und Konzentration  $c \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$  bei konstanter Schichtdicke  $d [\text{cm}]$  und konstantem Absorptionskoeffizient  $\alpha \left[ \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$  sich proportional verhalten.

Die Anwendung des LAMBERT-BEER'sche Gesetzes setzt dabei monochromatisches Lichtstrahlung voraus, sowie die Messung einer idealen Lösung.

$$\begin{aligned} A &= \alpha(\lambda) \cdot c \cdot d \\ A &= pT = -\log(T) \end{aligned} \quad (3)$$

Die Absorbanz selbst beschreibt den negativ dekadischen Logarithmus der Durchlässigkeit  $T$  eines Mediums und stellt somit ein Maß für die absorbierte elektromagnetische Strahlung dar. Die Durchlässigkeit  $T$  definiert sich als Reststrahlung in Form der Intensität  $I$  im Verhältnis zur Ausgangsintensität  $I_0$  (siehe Gl.(4)).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

## 2.2 Entwicklung photometrischer Methoden

Um bestimmte Atome/Moleküle/Ionen in Lösungen mittels Photometrie quantifizieren zu können ist die Bestimmung der charakteristischen Wellenlänge nötig. Um diese identifizieren zu können, sind spektroskopische Messungen des gesuchten Atoms/Moleküls/Ions nötig. Das bei einer bestimmten Wellenlänge auftretende Absorptionsmaximum entspricht, dann der sensitiven Wellenlänge für die photometrische Untersuchung. Da die Lichtabsorption, nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz, von der Konzentration abhängig ist, kann diese Konzentration einer Probe mittels Kalibriergerade bestimmt werden.

## 2.3 Voraussetzungen für die Absorption im UV/-VIS-Bereich

Um überhaupt eine Absorption durch ein Atom/Molekül/Ion garantieren zu können, ist das Vorhandensein von Valenzelektronen von Bedeutung. Die UV/VIS-Spektroskopie basiert auf Elektronenübergängen nach Zuführung von elektromagnetischer Energie. Diese Energie benötigt einen bestimmten Betrag, um die Valenzelektronen in einen angeregten Zustand zu versetzen. Dieser Betrag, um ein Elektron aus den energieärmeren Zustand HOMO in den energiereicheren Zustand des LUMO zu versetzen, ist für jedes Atom/Molekül/Ion charakteristisch.

Die Strahlung, in Form von elektromagnetischer Energie, liegt bei diesem Verfahren im ultravioletten bis sichtbarem Bereich.

## 2.4 Absorption mit Ammonium-Ionen

Ammonium-Ionen erscheinen in Lösung selbst nicht farbig. Grund hierfür ist, dass diese Ionen Licht nicht im sichtbaren Spektrum absorbieren, sondern in einem sehr kurzwelligen und energiereichen Bereich. Dieser kurzwellige Bereich wird in diesem Versuch vom Photometer nicht detektiert. Das hat zur Folge, dass die Ammonium-Ionen mittels NEßLER-Reagenz zu einem rot-braunen Komplex in der Lösung koordinieren. Dieser ist mit einer Wellenlänge von 425 nm für das Messgerät erfassbar.

# 3 Geräte und Chemikalien

## Geräte:

- Trockenofen Mettler-Toledo DO-302
- Waage
- Titrator T50, KARL-FISCHER-Titrator (Fa. Mettler)
- Computer mit Software LABX
- Mikroliterspritze

## Proben/Chemikalien:

- KARL-FISCHER-Reagenz (Einkomponentig)
- deionisiertes Wasser
- Isopropanol (2-Propanol)
- Polyamid

# 4 Durchführung

Tatsächlich wurde das Praktikum nicht durch die Autoren dieses Protokolls durchgeführt. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf die Beschreibung der Versuchsdurchführung nur in vereinfachter Form dargestellt.

Zunächst würde die Inbetriebnahme des Titrators gestartet werden und es wird auf die Titratorverbindung zum Rechner gewartet. Parallel dazu würde nun der Spülgasstrom mit Stickstoff eingeschaltet werden und der Ofen für den Versuchsteil 2 auf 300 °C vorgeheizt werden.

Sind die Vorbereitungen getroffen würde infolgedessen die Kalibrierung der KF-Lösung mit 5 µL einer Wasserstandardsubstanz erfolgen. Über die ermittelten Messwerte kann somit der Titer der Titrierlösung bestimmt werden. Als nächstes würden nun zwei Flüssigproben nach ähnlichem Vorgehen auf ihren Wassergehalt untersucht werden.

Im zweiten Versuchsteil würde nun eine Feststoffprobe über die Ofentechnik der Wassergehalt bestimmt. Der Ofen würde hierfür nun auf 200 °C abgesenkt werden. Danach wird die entsprechende Feststoffprobe in den Ofen gelegt und die Titration gestartet.

Im Anschluss dessen würden die entsprechenden Datensätze am PC mit LABX ausgewählt und gedruckt werden.

### Aufgaben:

- Verdünnungsrechnung
- Aufpassen bei Konzentrationsangaben wegen Runden

## 5 Ergebnisse und Berechnungen

Tab. 1: Messwerte zur Titerbestimmung

Probengröße Wasser [g]	Konz. [ $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ ]	Ti- ter	DRIFT [ $\frac{\mu\text{g}}{\text{min}}$ ]	DRIFT-V [ $\frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$ ]	Dauer [min]	$V_{EQ}$ [mL]
0,005	4,810	0,962	4,3	0,7	1,55	1,041
0,005	5,190	1,038	1,1	0,2	1,37	0,964
0,005	5,682	1,136				
Mittelwert	5,227	1,045				
Standard- abweichung	0,437	0,087				
rel.Strd.abweichung	8,36%	8,36%				

Tab. 2: Messwerte zur Isopropanol-Probe

Probengröße Isopropanol [g]	m% $\text{H}_2\text{O}$	m( $\text{H}_2\text{O}$ ) [mg]	DRIFT [ $\frac{\mu\text{g}}{\text{min}}$ ]	DRIFT-V [ $\frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$ ]	Dauer [min]	$V_{EQ}$ [mL]
0,4037	0,0036	0,0145	28,6	5,5	1,18	0,00925
0,3716	0,3553	1,2303				
Mittelwert	0,180	0,667				
Standard- abweichung	0,249	0,923				
rel.Strd.abweichung	138,55%	138,34%				

Tab. 3: Messwerte zur Isopropanol-Probe/2-Propanol

Probengröße Isopropanol [g]	m% H <sub>2</sub> O	m(H <sub>2</sub> O) [mg]
0,7401	0,0435	0,3219
0,08851	0,0384	0,3399
0,9157	0,0431	0,3947
0,9442	0,0379	0,3579
<b>Mittelwert</b>	0,0407	0,3536
<b>Standardabweichung</b>	0,0030	0,0311
<b>rel.Strd.abweichung</b>	7,33%	8,79%
<b>Vertrauensintervall</b>	0,0407% ± 0,0048%	0,3536 mg ± 0,0495 mg

Tab. 4: Messwerte zur Polyamid-Probe

Probengröße Polyamid [g]	m% H <sub>2</sub> O	m(H <sub>2</sub> O) [mg]
0,1996	2,3217	4,6341
0,2028	1,9189	3,8915
<b>Mittelwert</b>	2,1203	4,2628
<b>Standardabweichung</b>	0,2848	0,5251
<b>rel.Strd.abweichung</b>	13,43%	12,32%
<b>Vertrauensintervall</b>	2,1203% ± 2,5588%	4,2628 mg ± 4,718 mg

#### Manuelle Titerbestimmung:

Die Berechnung des Titers  $f$  der KF-Lösung ist in Gleichung (5) beispielhaft für ein Wertepaar dargestellt. Die verwendeten Werte entstammen der ersten Zeile der Tabelle 1.

$$\begin{aligned}
 f &= \frac{c_{ist}}{c_{soll}} \\
 &= \frac{\frac{m_{Probe} + Drift \cdot Dauer}{V_{EQ} + Drift \cdot V \cdot Dauer}}{c_{soll}} \\
 &= \frac{\frac{0,005 \text{ g} + 4,3 \frac{\mu\text{g}}{\text{min}} \cdot 1,55 \text{ min} \cdot 10^{-6}}{1,0405 \text{ mL} + 0,7 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}} \cdot 1,55 \text{ min} \cdot 10^{-3}} \cdot 10^3}{5,000 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}} \\
 &= \frac{4,807 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{5,000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \\
 &= \underline{\underline{0,9614}}
 \end{aligned} \tag{5}$$

#### Berechnung des Mittelwertes:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{n=1}^N x_n}{N} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{1,32\% + 1,92\%}{2} \\ &= \underline{2,12\%}\end{aligned}\tag{7}$$

**Berechnung der Standardabweichung:**

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}{N - 1}}\tag{8}$$

$$\begin{aligned}s &= \sqrt{\frac{(2,32\% - 2,12\%)^2 + (1,92\% - 2,12\%)^2}{1}} \\ &= \underline{0,285\%}\end{aligned}\tag{9}$$



**Manuelle Berechnung der relativen Standardabweichung:**

Die manuelle Berechnung der relativen Standardabweichung erfolgt analog der Gleichung (10).

$$\begin{aligned}
 s_{rel} &= \frac{s}{\bar{x}} \\
 &= \frac{0,2848\%}{2,1203\%} \\
 &= 0,134321 = \underline{\underline{13,43\%}}
 \end{aligned} \tag{10}$$

**Berechnung des Vertrauensintervalls:**

$$conf(\bar{x}) = \bar{x} \pm \frac{t}{\sqrt{N}} \cdot s \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
 conf(\bar{x}) &= 0,0407\% \pm \frac{3,182}{\sqrt{4}} \cdot 0,0030\% \\
 &= \underline{\underline{0,0407\% \pm 0,0048\%}}
 \end{aligned} \tag{12}$$

**Manuelle Bestimmung des Wassergehaltes:**

Beispielhaft wird nachfolgend in Gleichung (13) die manuelle Berechnung des Wassergehaltes der flüssigen Probe Isopropanol dargestellt. Dazu wurden Messwerte der Tabelle 2 für die Berechnung verwendet. Für den Titer wurde der Mittelwert aus Tabelle 1 genutzt.

$$\begin{aligned}
 W[\%] &= \frac{(V_{EQ} + t \cdot DRIFTV) \cdot \bar{c} + DRIFT \cdot t}{m_{Probe}} \\
 &= \frac{(0,00925 \text{ mL} + 1,18 \text{ min} \cdot 5,5 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}) \cdot 5,22732 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} + 28,6 \frac{\mu\text{g}}{\text{min}} \cdot 1,18 \text{ min}}{0,4037 \text{ g}} \cdot 100\% \\
 &= \underline{\underline{0,029\%}}
 \end{aligned} \tag{13}$$

# 6 Diskussion

## 6.1 Bedeutung der Driftkorrektur

Der Drift wurde als linearer Zusammenhang vom Messgerät durch Kalibrierung erfasst. Die Einbeziehung des Massen- und Volumendriffs erlaubt es die wiederkehrende Abweichung des Messgerätes zu berücksichtigen und damit eine größere Genauigkeit des erhaltenen Ergebnisses. Eine absolute Abweichung wird dabei durch Multiplikation mit der Messdauer erhalten.

## 6.2 Bewertung der Feuchtigkeit

### Isopropanol/2-Propanol

Die Feuchtigkeitsmesswerte des Isopropanols sind in der Tabelle 3 einzusehen. Der mittlere gemessene Wassergehalt von 0,0407% ist sehr gering. Isopropanol ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar und somit ist das Lösen von Luftfeuchtigkeit nicht auszuschließen.[5] Zudem ist Isopropanol auch im Handel mit 99,95% Reinheit erhältlich, was die gemessenen 0,04% Wassergehalt bestätigen könnte.[6] Daher ist der Messwert plausibel.

### Polyamid

Die Feuchtigkeitsmesswerte des Polyamids sind in der Tabelle 4 einzusehen. Der mittlere gemessene Wassergehalt von 2,1203% ist deutlich höher als beim Isopropanol. Dieser Unterschied basiert auf der Zusammensetzung des Polyamid und ist abhängig von dessen Konzentration an Amidgruppen im kristallinen Gefüge. Somit kommt es dazu, dass bei Umgebungsluft Polyamid je nach genauem Gefüge und je nach betrachteter Quelle, beispielsweise bei PA 6, 2,5 – 3,5% Wassergehalt möglich sind.[7, 8] Als Gegenbeispiel besitzt PA 12 bei Umgebungsluft einen Wassergehalt von 0,2 – 0,5%.[7] Je nachdem welche Art von Polyamid-Probe untersucht wurde erscheint der Messwert als mehr oder weniger plausibel.

### Risiken von Wasser bei der Polymerverarbeitung

Die gebräuchlichsten Alltagspolymere sind Thermoplaste. Sie werden zur Verarbeitung und Umformung meist erwärmt. Wie die Polyamid-Probe zeigt können Kunststoffe schon bei Umgebungsluft in geringen Mengen aufnehmen. Das hat zur Folge, dass ähnlich wie beim Werkstoff Holz, der Kunststoff aufquellen kann. Eine mögliche Folge ist, dass sich Bauteile einer Volumenzunahme von 0,3 % pro 1 % Wasseraufnahme zur Folge haben können.[8] Je nach Einsatzgebiet könne hierbei Stabilität und Sicherheit gefährdet sein. Im selben Zusammenhang können sich durch das Quellen oder Schwinden des Kunststoffes Einschlüsse bilden, welche ebenfalls den Kunststoff in seiner Struktur verändern können. Betrachtet man Wasser nicht nur als Quell- sondern auch als Lösungsmittel so ist durchaus auch eine Extraktion von Inhaltsstoffen, wie Additive möglich, welche den Kunststoff nachhaltig verändern können. Auch die Veränderung von weiteren physikalischen Eigenschaften ist dabei möglich, wie zum Beispiel die Veränderung der Leitfähigkeit.[9]

## 7 Fehlerbetrachtung

Die zur Auswertung zugeteilten Werte waren zum Teil kaum auswertbar. Daher sind in den Tabellen des Abschnitts 5 einige Lücken zu erkennen. Die Auswertung der Messungen einiger Ethanol-Proben wurde unmöglich. Teilweise sind Messergebnisse auch nicht nachvollziehbar. So zum Beispiel die enorme Differenz zwischen den Messungen der Isopropanol-Probe in Tabelle 2. Unklar ist warum man für den gleichen Stoff, 2-Propanol, auch Isopropanol genannt, zwei unterschiedliche Namen verwendet und sie in separaten Versuchen untersucht hat.

Dadurch, dass der Versuch nicht von den Autoren selbst durchgeführt wurde sind Rückschlüsse auf eventuell geschehene Missgeschicke oder grobe Anwendungsfehler, die die gefundenen Diskrepanzen erklären könnten, kaum mehr möglich.

Messungenauigkeiten der Waage und der Mikroliterspritze können, wie auch Messfehler des Titrators, einen gewissen Fehler verursacht haben. Viel entscheidender erscheinen allerdings die Anwendungsfehler. Diese erstrecken sich von Übertragungsfehlern zu Abweichungen in der Handlungsreihenfolge oder der nicht-Einhaltung von vorgegebenen Zeiten und Hinweisen.

Ebenfalls ist nicht klar ob bei der Analyse mit der Ofentechnik alle Bauteile, die die Probe enthalten, luftdicht verschlossen waren. War dies nicht gegeben, könnte der Wassergehalt durch Wasserverlust an die Umgebung oder zusätzliche Luftfeuchte verfälscht werden.

Auch verunreinigte oder überalterte Geräte und Chemikalien könnten Abweichungen verursacht haben.

Insgesamt ist es ratsam den Versuch erneut durchzuführen, um die möglichen Anwendungsfehler dieser Versuchsdurchführung ausschließen zu können.

# Literatur

- [1] HELMENSTINE, Anne Marie: *Redox Titration Definition (Chemistry)*. Version: Feb. 11, 2020. <https://www.thoughtco.com/definition-of-redox-titration-604635>, Abruf: 05.06.2020
- [2] FA.METTLER-TOLEDO: *Titration*. <https://www.mt.com/de/de/home/library/FAQ/lab-analytical-instruments/titration.html>, Abruf: 05.06.2020
- [3] DICKENHORST, B.: *Biamperometrie*. <http://www.bdsoft.de/demo/index.htm?/demo/chemie/analytik/elektrochemisch/biamperometrie.htm>, Abruf: 05.06.2020
- [4] DICKENHORST, B.: *Bivoltametrie*. <http://www.bdsoft.de/demo/index.htm?/demo/chemie/analytik/elektrochemisch/bivoltametrie.htm>, Abruf: 05.06.2020
- [5] *2-Propanol*. <https://www.chemie.de/lexikon/2-Propanol.html>, Abruf: 09.06.2020
- [6] SIGMA-ALDRICH: *Isopropanol, wasserfrei, 99.5%, 2l* | *analytics-shop.com*. Version: 11.06.2020. <https://www.analytics-shop.com/de/sa278475-2l-de.html>, Abruf: 2020-06-11
- [7] WIKIPEDIA (Hrsg.): *Polyamide*. Version: 2020. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Polyamide&oldid=199920392>, Abruf: 2020-06-11
- [8] KAISER, Wolfgang: *Kunststoffchemie für Ingenieure*. München : Hanser, 2006. – ISBN 3446220690
- [9] POLYMER SERVICE GMBH MERSEBURG: *Wasseraufnahme – Lexikon der Kunststoffprüfung*. Version: 14.04.2020. <https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Wasseraufnahme>, Abruf: 2020-06-11