



PROTOKOLL ANALYTIK

Versuch 3.3

Molekülspektroskopie/UV-VIS-Bereich/Photometrie

Mehrkomponentenanalytik: Simultanbestimmung von Mn und Cr

Gruppe 2.4 (BCUC4)

Teilnehmer:

Willy Messerschmidt
Roman-Luca Zank

Datum der Versuchsdurchführung: 29.06.2020

Abgabedatum: 29. Juni 2020

Merseburg den 29. Juni 2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Theorie	2
3	Geräte und Chemikalien	4
4	Durchführung	4
5	Ergebnisse und Berechnungen	5
5.1	Kalibration	5
5.2	Validierung	7
5.3	Analyse der Proben	8
6	Diskussion	10
7	Fehlerbetrachtung	10
	Anhang	11

1 Einleitung

Im Praktikumsversuch 3.3 „Simultanbestimmung von Mn und Cr“ wird mittels simultaner Mehrkomponentenanalyse im UV-VIS-Bereich, die Konzentration von Mangan und Chrom mithilfe der Photometrie bestimmt.

2 Theorie

Lambert-Beer'sches Gesetz

Die Grundlage für die photometrische Bestimmung von Konzentrationen liegt stellt das LAMBERT-BEER'sche Gesetz dar. Dieses beschreibt den proportionalen Zusammenhang zwischen der Absorbanz A und den Variablen in Form von der Küvetteneschichtdicke d und der Stoffmengenkonzentration c . Die Proportionalitätskonstante wird in diesem Fall mit dem Absorptionskoeffizienten α beschrieben.

$$A = \alpha \cdot c \cdot d \quad (1)$$

Die Absorbanz definiert sich hierbei ebenfalls durch den negativen dekadischen Logarithmus des Transmissionsgrades T bzw. dem Verhältnis der gemessenen Intensität I zur Ausgangsintensität I_0 . Die Lichtquelle der erzeugten Intensität sendet hierbei monochromatisches Licht aus.

Beschrieben werden diese Zusammenhänge in den Gleichungen Gl.(1) und Gl.(2).

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-A} \quad (2)$$

Lineare Kalibrierung

Um eine lineare Kalibrierung mit dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz aufstellen zu können, ist es nötig die Grundgleichung (Gl.(1)) dementsprechend anzupassen. Hierfür werden weitere Größen eingeführt bzw. das LAMBERT-BEER'sche Gesetz umgeformt. Die Signalgröße Y entspricht dabei dem Verhältnis zwischen Absorbanz A und der Schichtdicke der Küvette d . Die Proportionalitätskonstante entspricht nun der Empfindlichkeit der Methode a .

$$\begin{aligned} A &= \alpha \cdot c \cdot d & | : d \\ Y &= \frac{A}{d} = a \cdot c \end{aligned} \quad (3)$$

Zusätzlich wird die Fehlergröße E additiv hinzugefügt.

$$Y = a \cdot c + E \quad (4)$$

Diese Fehlergröße E unterliegt der Annahme, dass durch eine weitere Komponente mit einer Konzentration X_2 ebenfalls monochromatisches Licht der Wellenlänge λ_1 der Komponente 1 absorbiert. Für Signalgröße Y_{λ_1} ergibt sich daraus:

$$Y(\lambda_1) = a_1(\lambda_1) \cdot X_1 + a_2(\lambda_2) \cdot X_2 \quad (5)$$

Um die nötigen Empfindlichkeiten a_1 und a_2 zu bestimmen sind weitere Messschritte erforderlich. So müssen die Wellenlänge $\lambda_{1,\max}$ und $\lambda_{2,\max}$ bestimmt werden, bei welchen die einzelnen Komponenten die maximale Absorbanz aufzeigen. Dies erfolgt mittels Spektroskopie. In Folge dessen lässt ein Gleichungssystem für bis zu zwei Komponenten oder eine Matrix für mehr als zwei Komponenten aufstellen, welche es mittels mathematischen Handwerk zu lösen gilt. Für die Wellenlängen λ_1 und λ_2 ergibt sich daraus ein lineares Gleichungssystem der Form:

$$Y_1(\lambda_1) = a_{11} \cdot X_1 + a_{12} \cdot X_2 \quad (6)$$

$$Y_2(\lambda_2) = a_{21} \cdot X_1 + a_{22} \cdot X_2 \quad (7)$$

Zur Vereinfachung der Kalibration werden die Empfindlichkeiten für den Ein-komponentenfall mit den Empfindlichkeiten im Zweikomponentenfall gleichgesetzt. Im weiteren Vorgehen werden die Kalibriergeraden mit Hilfe von Validierlösungen überprüft. Diese beinhalten bekannte Konzentrationen an Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat. Nach erfolgreicher Validierung der Kalibrierkurven kann infolgedessen mit der photometrischen Bestimmung der Probenkonzentrationen X_1 und X_2 begonnen werden. Für die Umrechnung der jeweiligen Absorbanz in die Konzentration ist die Lösung des Gleichungssystems aus Gl. (6) und Gl.(7) nötig.

3 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- UV-VIS-Spektrophotometer GENESYS 180™ von FA. THERMOFISHER SCIENTIFIC
- Computer mit Software VISONLITE
- Mikroliterspritze
- Bechergläser
- Maßkolben mit $V = 100 \text{ mL}$

Proben/Chemikalien:

- Standardlösung Kaliumdichromat
- Standardlösung Kaliumpermanganat
- destilliertes Wasser
- Analyseproben 1 und 2

4 Durchführung

Im ersten Teil der Versuchsdurchführung werden aus den Standardlösungen für Kaliumdichromat ($c_{\text{KMnO}_4} = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) und Kaliumpermanganat ($c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,0015 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) jeweils drei Kalibrierlösungen hergestellt. Es werden jeweils 100 mL Kalibrierlösung in verschiedenen Maßkolben hergestellt. Zusätzlich werden, für die Überprüfung der Kalibrierkurven, drei verschiedene Validierlösungen hergestellt. Sowohl die Konzentrationen der Validierlösungen, als auch die der Kalibrierlösungen finden sich im Protokolldeckblatt oder in der Praktikumsanleitung zu diesem Versuch wieder.

Im zweiten Versuchsteil wird mit der Aufnahme von Spektren begonnen. Nach der Bestimmung der Basislinie mit einer Küvette, welche lediglich destilliertes Wasser enthält, wird diese vom Messsystem automatisch gespeichert. Alle folgenden Messungen werden in Referenz auf diese Wasserprobe hin untersucht. Um die charakteristischen Wellenlängen der Permanganat-Ions ($\lambda_{1,\text{max}}$) und des Dichromat-Ions ($\lambda_{2,\text{max}}$) werden jeweils die mittleren Kalibrierlösungen K2 im Spektrometer untersucht und am PC ausgewertet. Für die folgende photometrische Bestimmung wird sich auf diese bestimmten Wellenlängen bezogen.

Im dritten Versuchsteil werden nun mit Hilfe der bestimmten Absorptionsspektren ($\lambda_{1,\text{max}}$) und ($\lambda_{2,\text{max}}$) die Kalibriergeraden aus den sechs Kalibrierlösungen bestimmt. Es wird hierbei eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Überprüfung der Kalibriergeraden erfolgt im Anschluss mit den zuvor hergestellten Validierlösungen.

Im letzten Versuchsteil werden die Kalibrierkurven genutzt, um aus den Messergebnissen der Probe 1 und 2 die Konzentrationen an Permanganat- und Dichromat-Ionen zu erhalten. Auch an dieser Stelle werden die Messwerte für die Absorbanz in Dreifachbestimmung ausgeführt.

5 Ergebnisse und Berechnungen

5.1 Kalibration

Beginnend mit dem ersten Versuchsteil wurden die charakteristischen Absorptionsmaxima $\lambda_{1,\max}$ und $\lambda_{2,\max}$ bestimmt (siehe Tab. 1).

Tab. 1: Absorptionsmaxima vom Permanganat-Ion $\lambda_{1,\max}$ und vom Dichromat-Ion $\lambda_{2,\max}$

Ion	MnO_4^- ($\lambda_{1,\max}$)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\lambda_{2,\max}$)
Wellenlänge	525 nm	352 nm

Für die Bestimmung der jeweiligen Konzentrationen in den Probelösungen, mittels linearer Kalibrierung, ist das Aufstellen der Kalibriergeraden aus den Absorptionsspektren der Kalibrierlösungen notwendig. Die Messwerte lassen sich im Protokolldeckblatt finden und sind in den Abbildungen Abb. 1 und Abb. 2 grafisch dargestellt.

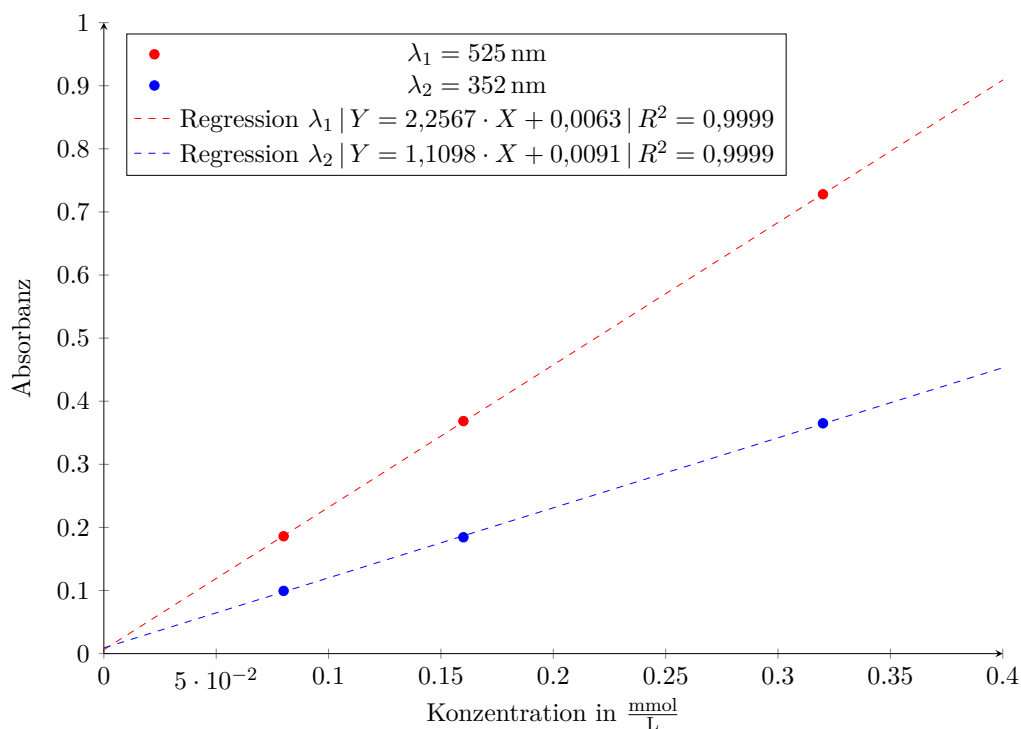


Abb. 1: Kalibrierkurven für das Permanganat-Ion der Wellenlängen $\lambda_1 = \lambda_{1,\max}$ und $\lambda_2 = \lambda_{2,\max}$

In Abbildung Abb. 1 sind die gemessenen Absorbanzen von λ_1 und λ_2 über die Konzentration an Permanganat-Ionen aufgetragen. Für die Kalibrierpunkte der Messreihen ist jeweils eine lineare Regression durchgeführt worden, welche anhand des Bestimmtheitsmaßes in beiden Fällen als sehr genau eingestuft werden kann. Aufgrund der höheren Steigung lässt sich für die Wellenlänge λ_1 eine höhere Empfindlichkeit auf die Konzentration an Permanganat-Ionen feststellen als für die Wellenlänge λ_2 . Daraus ergibt sich, dass bei gleicher Konzentration an Permanganat-Ionen fast doppelt so hohe

Absorbanz für die Wellenlänge λ_1 als für die Wellenlänge λ_2 erreicht wird. Die Leerwerte a_0 entsprechen in dieser Darstellung den Achsenabschnitten. Zwischen beiden Messreihen ist hierfür ein geringer Unterschied von $\approx 0,003$.

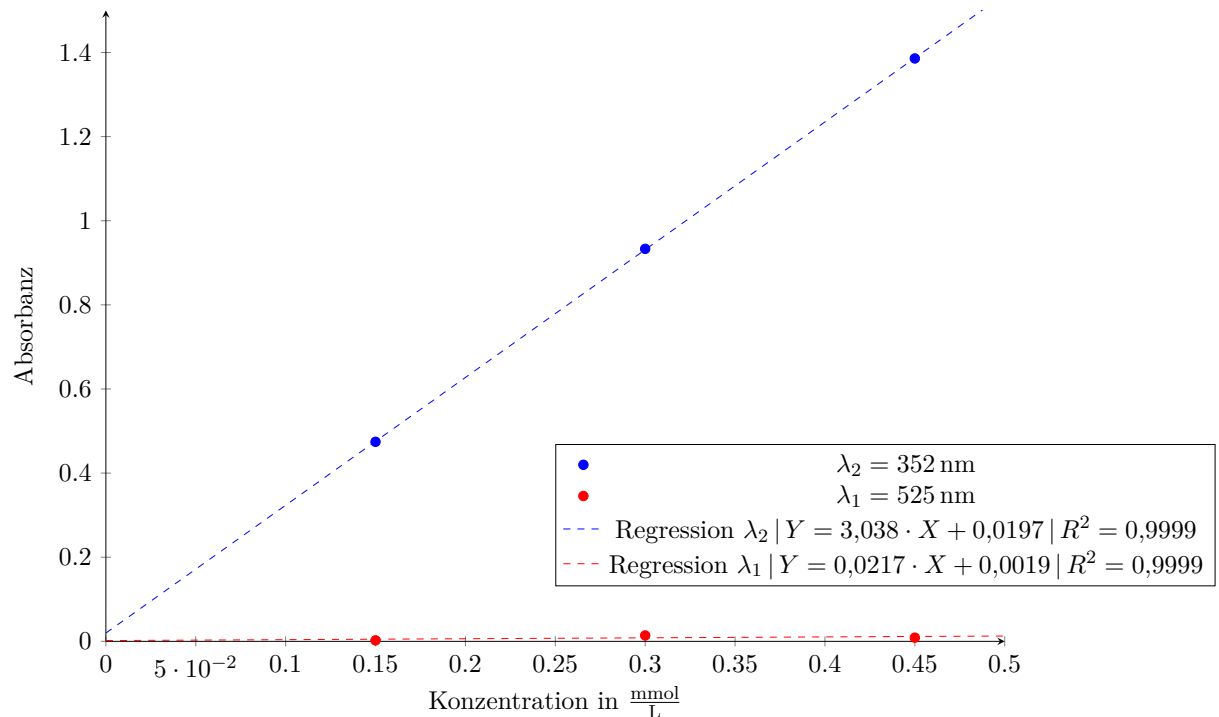


Abb. 2: Kalibrierkurven für das Dichromat-Ion der Wellenlängen $\lambda_1 = \lambda_{1,\text{max}}$ und $\lambda_2 = \lambda_{2,\text{max}}$

In Abbildung Abb. 2 sind die gemessenen Absorbanzen von λ_1 und λ_2 über die Konzentration an Dichromat-Ionen aufgetragen. Ebenfalls wurde für diese Darstellung eine lineare Regression durch die Kalibrierpunkte der Messreihen bestimmt. Auch an dieser Stelle kann das Bestimmtheitsmaß für die Behauptung herangezogen werden, dass die Linearität sehr genau gegeben ist. Auffällig ist, dass der Anstieg für die Wellenlänge λ_1 sehr gering ist im Vergleich zu λ_2 . Somit absorbieren Dichromat-Ionen hauptsächlich Licht der Wellenlänge $\lambda_2 = 352 \text{ nm}$. Somit hängt die Absorbanz für die Wellenlänge von $\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ nicht maßgeblich von der Konzentration an Dichromat-Ionen ab. Die Leerwerte beider Regressionsgeraden unterscheiden sich gravierend.

Im Vergleich der Abbildungen Abb. 1 und Abb. 2 zeigt sich, dass für die Wellenlänge λ_1 mit 525 nm die Empfindlichkeit zwischen Absorbanz und Konzentration für Permanganat-Ionen deutlich höher ist als für Dichromat-Ionen. Für $\lambda_2 = 352 \text{ nm}$ ist diese Aussage genau umgekehrt zu treffen. Der hohe Leerwert der Regressionsgerade für λ_2 in Abb. 2 sollte auf mögliche Fehlerquellen untersucht werden.

Es folgt die Beispielrechnung für die Empfindlichkeitsparameter a_{11} und a_{12} :

$$\begin{aligned}
 a_{11}(c_1) &= \frac{Y_1(\lambda_1)}{X_1} = \frac{A_{\text{MnO}_4^-}}{c_{1,\text{MnO}_4^-}} \\
 &= \frac{0,186}{0,08 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}} \\
 &= \underline{2,30}
 \end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned}
 a_{12}(c_1) &= \frac{Y_2(\lambda_1)}{X_2} = \frac{A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{c_{1,\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}} \\
 &= \frac{0,0023}{0,15 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}} \\
 &= \underline{0,0153}
 \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned}
 a_{21} &= \frac{\sum_{n=1}^N a_{11}(c_n)}{N} \\
 &= \frac{(1,243 + 1,153 + 1,141)}{3} \\
 &= \underline{1,179}
 \end{aligned} \tag{10}$$

Für die folgenden Berechnungen der Validierung und der Analyse der Proben, wurden jeweils die Mittelwerte der Parameter a_{11} , a_{11} , a_{11} , und a_{11} gewählt. Diese berechneten Mittelwerte finden sich auf dem Deckblatt des Protokolls. Die Berechnungen der Parameter a_{11} und a_{12} finden sich in den Gleichungen Gl.(8) und Gl.(9). Die Berechnung des Mittelwertes in Gleichung Gl.(10) nachzuvollziehen.

5.2 Validierung

Mittels der Validierung durch entsprechende Validierlösungen, werden nun die Differenzen zwischen den vorliegenden Konzentrationen der Validierlösungen und den berechneten Konzentrationen aus den Kalibriergeraden bestimmt. Aufgrund des Einflusses der Empfindlichkeiten werden für die Permanganat-Ionen und die Dichromat-Ionen jeweils die stärker Absorbierende Wellenlänge für die Kalibriergleichung verwendet. In den Gleichungen Gl. (11) und Gl. (12) ist eine Beispielrechnung für die Validierlösung 1 dargestellt:

$$\begin{aligned}
 Y &= a \cdot X + E \\
 X &= \frac{Y - E}{a} \\
 &= \frac{Y - 0,0197}{3,038} \\
 &= \frac{0,3598 - 0,0197}{3,038} \\
 &= \underline{0,112 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}
 \end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
\Delta X &= |X_{\text{Soll}} - X| \\
&= \left| 0,075 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} - 0,112 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right| \\
&= \underline{0,037 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}
\end{aligned} \tag{12}$$

Alle weiteren geforderten Differenzen sind dem Deckblatt des Protokolls zu entnehmen.
TEXT für Validierungsdifferenzen

5.3 Analyse der Proben

Für die statistischen Berechnungen des Mittelwertes, Standardabweichung und des Konfidenzintervalls werden Gl.(10), Gl.(13) und Gl.(14).

Standardabweichung:

$$\begin{aligned}
s &= \frac{\sqrt{\sum_{n=1}^N (X_n - \bar{X})^2}}{N - 1} \\
&= \frac{\sqrt{(0,2234 - 0,2234)^2 + (0,2235 - 0,2234)^2 + (0,2234 - 0,2234)^2 \cdot \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}}{3 - 1} \\
&= \underline{9,22 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}
\end{aligned} \tag{13}$$

Konfidenzintervall:

$$\begin{aligned}
\text{conf}(\bar{X}) &= \bar{X} \pm \frac{k}{\sqrt{N}} \cdot s \\
&= 0,2234 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \pm \frac{4,3}{\sqrt{3}} \cdot 9,22 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \\
&= \underline{0,2234 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \pm 2,29 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}
\end{aligned} \tag{14}$$

Ohne Berücksichtigung der Querempfindlichkeit

Ignoriert man die Querempfindlichkeiten bei der Berechnung der Konzentrationen so ergeben sich die entsprechenden Messwerte auf dem Deckblatt des Protokolls. Sie sind ebenfalls im Abschnitt 7 in Tab. 2 und Tab. 3 aufgeführt. **weiterer TExt fehlt !**

Mit Berücksichtigung der Querempfindlichkeit

Text schreiben

$$\begin{aligned}
Y_1(\lambda_1) &= a_{11} \cdot X_1 + a_{12} \cdot X_2 \\
X_1 &= \frac{Y_1(\lambda_1) - a_{12} \cdot X_2}{a_{11}}
\end{aligned} \tag{15}$$

Einsetzen von X_1 in $Y_2(\lambda_2)$:

$$\begin{aligned}
 Y_2(\lambda_2) &= a_{21} \cdot X_1 + a_{22} \cdot X_2 \\
 &= a_{21} \cdot \frac{Y_1(\lambda_1) - a_{12} \cdot X_2}{a_{11}} + a_{22} \cdot X_2 \\
 Y_2(\lambda_2) - \frac{a_{21} \cdot Y_1(\lambda_1)}{a_{11}} &= X_2 \cdot \left(\frac{-a_{21} \cdot a_{12}}{a_{11}} + a_{22} \right) \\
 X_2 &= \frac{Y_2(\lambda_2) - \frac{a_{21} \cdot Y_1(\lambda_1)}{a_{11}}}{-\frac{a_{21} \cdot a_{12}}{a_{11}} + a_{22}} \quad (16)
 \end{aligned}$$

Beispielrechnung für Probe A1:

$$\begin{aligned}
 X_2 &= \frac{0,6023 - \frac{1,1785 \cdot 0,5103}{2,3010}}{-\frac{1,1785 \cdot 0,0272}{2,3010} + 3,1176} \\
 &= \underline{0,1101 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}} \quad (17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 X_1 &= \frac{Y_1(\lambda_1) - a_{12} \cdot X_2}{a_{11}} \\
 &= \frac{0,5103 - 0,0272}{2,3010} \\
 &= \underline{0,2205 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}} \quad (18)
 \end{aligned}$$

6 Diskussion

7 Fehlerbetrachtung

Anhang

Tab. 2: Analytdaten bei λ_1 für Permanganat-Ionen ohne Querempfindlichkeiten

525 nm	c_1	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	c_2	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	c_3	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	MW	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	Wahrer W.	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	Fehler [%]	s	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	N	conf	$\pm \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
A1	0,2234		0,2235		0,2234		0,2234		0,2130		4,9		$9,22 \cdot 10^{-5}$	3		$2,29 \cdot 10^{-4}$
A2	0,1517		0,1517		0,1517		0,1517		0,20		-24,1		$3,80 \cdot 10^{-5}$	3		$9,44 \cdot 10^{-5}$

Tab. 3: Analytdaten bei λ_2 für Dichromat-Ionen ohne Querempfindlichkeiten

352 nm	c_1	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	c_2	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	c_3	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	MW	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	Wahrer W.	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	Fehler [%]	s	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	N	conf	$\pm \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
A1	0,1918		0,1919		0,1922		0,1920		0,10		92,0		$2,16 \cdot 10^{-4}$	3		$5,36 \cdot 10^{-4}$
A2	0,2358		0,2358		0,2358		0,2358		0,15		57,2		$1,90 \cdot 10^{-5}$	3		$4,72 \cdot 10^{-5}$

Tab. 4: Analytdaten bei λ_1 für Permanganat-Ionen mit Querempfindlichkeiten

525 nm	c_1	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	c_2	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	c_3	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	MW	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	Wahrer W.	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	Fehler [%]	s	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	N	conf	$\pm \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
A1	0,2205		0,2207		0,2205		0,2205		0,213		3,5		$9,04 \cdot 10^{-5}$	3		$2,24 \cdot 10^{-4}$
A2	0,2070		0,2070		0,2069		0,2070		0,20		3,5		$5,02 \cdot 10^{-5}$	3		$1,25 \cdot 10^{-4}$

Tab. 5: Analytdaten bei λ_2 für Dichromat-Ionen mit Querempfindlichkeiten

352 nm	c_1	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	c_2	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	c_3	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	MW	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	Wahrer W.	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	Fehler [%]	s	$\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	N	conf	$\pm \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
A1	0,1099		0,1099		0,1103		0,1100		0,10		10,0		$2,10 \cdot 10^{-4}$	3		$5,22 \cdot 10^{-4}$
A2	0,1579		0,1579		0,1579		0,1579		0,15		5,3		$5,77 \cdot 10^{-7}$	3		$1,43 \cdot 10^{-6}$