



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

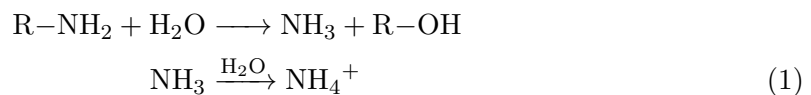
1	Einleitung	2
2	Theorie	2
2.1	Lambert-Beer'sches Gesetz	2
2.2	Entwicklung photometrischer Methoden	3
2.3	Voraussetzungen für die Absorption im UV/-VIS-Bereich	3
2.4	Absorption mit Ammonium-Ionen	3
3	Geräte und Chemikalien	4
4	Durchführung	4
5	Ergebnisse und Berechnungen	5
6	Diskussion	7
6.1	Bedeutung der Driftkorrektur	7
6.2	Bewertung der Feuchtigkeit	7
7	Fehlerbetrachtung	8
	Anhang	9
	Literaturverzeichnis	11

1 Einleitung

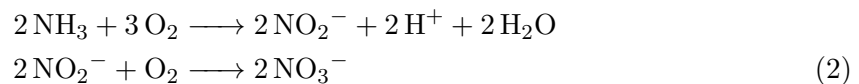
In diesem Versuch soll Ammonium in verschiedenen Wasserproben, mittels Photometrie, quantifiziert werden. Da Ammonium ein wesentlicher Bestandteil des Stickstoffkreislaufes in Ökosystemen dargestellt, ist die Betrachtung des Ammonium-Gehaltes in Gewässern von großer Bedeutung. Abwässer, sowie Düngerausschwemmungen 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 Wässer 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:

- Spektralphotometer NOVASPEC II
- 1 cm Polystyrolküvetten
- Vollpipetten zu 1 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL, 30 mL
- Ependorfpipette mit 200 μ L und 1000 μ L
- Maßkolben zu je 100 mL
- Bechergläser

Proben/Chemikalien:

- Kaliumnatriumtartratlösung
- NEßLER-Reagenz
- Ammonium-Stammlösung ($1 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)
- Reinstwasser

4 Durchführung

Als erstes muss das Spektralphotometer eingeschaltet werden, da es eine lange Vorwärmzeit besitzt. Die Kalibrierung geschieht mit einer Leerprobe. Diese soll die Matrix der im Anschluss betrachteten Lösungen möglichst genau nachbilden. Daher werden 20 mL Reinstwasser mit jeweils 200 μ L Kaliumnatriumtartratlösung und 200 μ L NEßLER-Reagenz vermischt. Nun kann aus der Ammonium-Stammlösung die Ammonium-Standardlösung durch verdünnen hergestellt werden. Dazu wird ein Milliliter der Stammlösung in einem Maßkolben mit Reinstwasser auf 100 mL aufgefüllt. Aus der Standardlösung werden im Anschluss die Kalibrierlösungen durch nochmaliges Verdünnen hergestellt. Ziel sind dabei jeweils drei Kalibrierlösungen einheitlicher Beschaffenheit. Zur Kalibrierung dienen die Konzentrationen von $0,5 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$, $1,5 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ und $3,0 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ und einem Volumen von 20 mL. Den Kalibrierlösungen werden, wie den Analyseproben auch, jeweils 200 μ L Kaliumnatriumtartratlösung und 200 μ L NEßLER-Reagenz hinzugefügt. Daraufhin sollten sich die Lösungen gleicher Konzentration auch im gleichen gelben Farbton färben. Die Analyseproben werden ganz analog vorbereitet. Vor der Messung sollten die Lösungen mindestens 15 min ruhen, um eine Vollständige Komplexierung der Ammoniumionen zu ermöglichen. Die Analyse der Kalibrierlösungen und Proben erfolgt durch Befüllen und anschließendes Einsetzen der Küvetten in den Probenraum des Spektralphotometers. Die Absorbanzmesswerte werden am Display abgelesen und notiert. Sollte aus Genauigkeitsgründen eine einzige Küvette für alle Messungen genutzt werden, so ist diese nach vor jeder neuen Füllung mit der neuen Lösung zu spülen, um Kontaminationen durch vorhergehende Proben zu vermeiden.

Aufgaben:

- Verdünnungsrechnung
- Aufpassen bei Konzentrationsangaben wegen Runden

5 Ergebnisse und Berechnungen

Berechnung des Mittelwertes:

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{\sum_{n=1}^N x_n}{N} \\ \bar{x} &= \frac{0,02 + 0,017 + 0,021}{3} \\ &= \underline{0,019}\end{aligned}\quad (5)$$

Berechnung der Standardabweichung:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (6)$$

$$\begin{aligned}s &= \sqrt{\frac{(0,594 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 0,694 \frac{\text{mg}}{\text{L}})^2 + (0,914 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 0,694 \frac{\text{mg}}{\text{L}})^2 + (0,575 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 0,694 \frac{\text{mg}}{\text{L}})^2}{2}} \\ &= \underline{0,19 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}\end{aligned}\quad (7)$$

Berechnung der relativen Standardabweichung:

$$\begin{aligned}s_{rel} &= \frac{s}{\bar{x}} \\ &= \frac{0,19 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{0,69 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \\ &= \underline{28\%}\end{aligned}\quad (8)$$

Berechnung des Vertrauensintervalls:

$$\text{conf}(\bar{x}) = \bar{x} \pm \frac{t}{\sqrt{N}} \cdot s \quad (9)$$

$$\begin{aligned}\text{conf}(\bar{x}) &= 0,0407 \% \pm \frac{3,182}{\sqrt{4}} \cdot 0,0030 \% \\ &= \underline{0,0407 \% \pm 0,0048 \%}\end{aligned}\quad (10)$$

Manuelle Bestimmung des Wassergehaltes:

Beispielhaft wird nachfolgend in Gleichung (11) die manuelle Berechnung des Wassergehaltes der flüssigen Probe Isopropanol dargestellt. Dazu wurden Messwerte der Tabelle ?? für die Berechnung verwendet. Für den Titer wurde der Mittelwert aus Tabelle ?? genutzt.

$$\begin{aligned} W[\%] &= \frac{(V_{EQ} + t \cdot DRIFTV) \cdot \bar{c} + DRIFT \cdot t}{m_{Probe}} \\ &= \frac{(0,009\,25\,\text{mL} + 1,18\,\text{min} \cdot 5,5\,\frac{\mu\text{L}}{\text{min}}) \cdot 5,227\,32\,\frac{\text{mg}}{\text{mL}} + 28,6\,\frac{\mu\text{g}}{\text{min}} \cdot 1,18\,\text{min}}{0,4037\,\text{g}} \cdot 100\% \\ &= \underline{\underline{0,029\%}} \end{aligned} \tag{11}$$

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 ?? 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.[?] Zudem ist Isopropanol auch im Handel mit 99,95% Reinheit erhältlich, was die gemessenen 0,04% Wassergehalt bestätigen könnte.[?] Daher ist der Messwert plausibel.

Polyamid

Die Feuchtigkeitsmesswerte des Polyamids sind in der Tabelle ?? 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.[?, ?] Als Gegenbeispiel besitzt PA 12 bei Umgebungsluft einen Wassergehalt von 0,2–0,5%.[?] 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.[?] 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.[?]

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 ?? . 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.

Praktikum:

- ☐ BAC/2.Sem.: "Analytik"
☒ BCUC/4.Sem.: "Analytik"
☐ BCUU/4.Sem.: "Analytik"
☐ BWIWU/4.Sem.: "Analytik"

- ☐ Protokoll genehmigt
☐ Protokoll korrigieren
☐ Rücksprache erbeten
☐ Protokoll registriert

PROTOKOLL

Versuch: Molekülspektroskopie / UV-VIS-Bereich / Photometrie
3.1 NH_4^+ -Bestimmung im Trinkwasser

Analysenproben: A1: Laborprobe
 A2: Laborprobe
 A3: Leitungswasser

Probenahme:

Probenvorbereitung:

Kalibrierung:

- für jede Wiederholung (Wh.) einer Kalibrierprobe bereiten Sie nach Versuchsanleitung eine neue Messprobe vor
- Einheit der NH_4^+ -Konzentration: $[\text{X}] = \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} = \frac{\text{mg}}{\text{L}}$

Kalibrier- lösungen	NH_4^+ - Konzentration $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}\right]$	Absorbanz 1. Wh.	Absorbanz 2. Wh.	Absorbanz 3. Wh.	Absorbanz Mittelwert
K1	0,5	0,020	0,017	0,021	0,0193
K2	1,5	0,124	0,124	0,126	0,1246
K3	3,0	0,283	0,267	0,304	0,285

Messergebnisse:

- Für jede wiederholte Messung bereiten Sie nach Versuchsanleitung eine neue Messprobe

Probe	Wiederholung	Absorbanz	NH ₄ ⁺ -Konz. in ...[L].....	NH ₄ ⁺ $\bar{x}(\text{NH}_4^+)$	N $\bar{x}(\text{N})$
A1	1	0,029	0,59		
	2	0,063	0,91	0,69	0,54
	3	0,027	0,58		
A2	1	0,153	1,8		
	2	0,148	1,7	1,8	1,4
	3	0,154	1,8		
A3	1	0,029	0,59		
	2	0,028	0,59	0,59	0,46
	3	0,028	0,59		

Analysenergebnisse und statistische Bewertung

- Alle Angaben in dieser Tabelle in mg l⁻¹
- Wenn ein Analysenwert kleiner als die kleinste Kalibrierkonzentration ist, dann entfällt der statistische Test (Angabe „statistischer Test entfällt“)
- Wenn ein Analysenwert größer als die größte Kalibrierkonzentration ist, dann müssen Sie verdünnen

Analysenergebnisse					Statistische Bewertung			
Probe	N	\bar{x}	s	cnf(\bar{x})	xGRENZ	t _{EMP}	t _{CRIT}	Entscheidung
A1	3	0,69	0,19	0,69 ± 0,47	0,5	1,73	2,92	GW überschritten
A2	3	1,8	0,1	1,8 ± 0,25	0,5	22,52	2,92	GW überschritten
A3	3	0,59	0,00	0,59 ± 0	0,5	t _{emp} → ∞ da s=0	2,92	GW überschritten

Literatur