



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
6	Diskussion	8
6.1	Bedeutung der Driftkorrektur	8
6.2	Bewertung der Feuchtigkeit	8
7	Fehlerbetrachtung	9
	Anhang	10
	Literaturverzeichnis	10

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:

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

$$Y_1(\lambda_2) = a_{21} \cdot X_1 + a_{22} \cdot X_2 \quad (7)$$

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:

- 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.

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% H_2O	m(H_2O) [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_2O	m(H_2O) [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
Mittelwert	0,0407	0,3536
Standardabweichung	0,0030	0,0311
rel.Strd.abweichung	7,33%	8,79%
Vertrauensintervall	0,0407% \pm 0,0048%	0,3536 mg \pm 0,0495 mg

Tab. 4: Messwerte zur Polyamid-Probe

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

Manuelle Titerbestimmung:

Die Berechnung des Titers f der KF-Lösung ist in Gleichung (8) beispielhaft für ein Wertepaar dargestellt. Die verwendeten Werte entstammen der ersten Zeile der Tabelle 1.

$$\begin{aligned}
 f &= \frac{c_{ist}}{c_{soll}} \\
 &= \frac{\frac{m_{Probe} + Drift \cdot Dauer}{V_{EQ} + Drift - V \cdot Dauer}}{c_{soll}} \\
 &= \frac{\frac{0,005 \text{ g} + 4,3 \frac{\mu\text{g}}{\text{min}} \cdot 1,55 \text{ min} \cdot 10^{-6}}{1,0405 \text{ mL} + 0,7 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}} \cdot 1,55 \text{ min} \cdot 10^{-3}} \cdot 10^3}{5,000 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}} \\
 &= \frac{4,807 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{5,000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \\
 &= \underline{\underline{0,9614}}
 \end{aligned} \tag{8}$$

Berechnung des Mittelwertes:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{n=1}^N x_n}{N} \tag{9}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{x} &= \frac{1,32\% + 1,92\%}{2} \\
 &= \underline{\underline{2,12\%}}
 \end{aligned} \tag{10}$$

Berechnung der Standardabweichung:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}{N - 1}} \tag{11}$$

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

Manuelle Berechnung der relativen Standardabweichung:

Die manuelle Berechnung der relativen Standardabweichung erfolgt analog der Gleichung (13).

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

Berechnung des Vertrauensintervalls:

$$conf(\bar{x}) = \bar{x} \pm \frac{t}{\sqrt{N}} \cdot s \tag{14}$$

$$\begin{aligned}
 conf(\bar{x}) &= 0,0407\% \pm \frac{3,182}{\sqrt{4}} \cdot 0,0030\% \\
 &= \underline{\underline{0,0407\% \pm 0,0048\%}}
 \end{aligned} \tag{15}$$

Manuelle Bestimmung des Wassergehaltes:

Beispielhaft wird nachfolgend in Gleichung (16) 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.

$$\begin{aligned}
 W[\%] &= \frac{(V_{EQ} + t \cdot DRIFTV) \cdot \bar{c} + DRIFT \cdot t}{m_{Probe}} \\
 &= \frac{(0,00925 \text{ mL} + 1,18 \text{ min} \cdot 5,5 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}) \cdot 5,22732 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} + 28,6 \frac{\mu\text{g}}{\text{min}} \cdot 1,18 \text{ min}}{0,4037 \text{ g}} \cdot 100\% \\
 &= \underline{\underline{0,029\%}}
 \end{aligned} \tag{16}$$

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