



PROTOKOLL INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Versuch 3.2: Gasprobennahme von Raumluft und Ermittlung der NO_2 -Konzentration

Teilnehmer:

Willy Messerschmidt
Roman-Luca Zank

Protokollführer:	Roman-Luca Zank
Datum der Versuchsdurchführung:	27.05.2021
Erstabgabe:	29.05.2021

Merseburg den 29.05.2021

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Versuchsziel	2
2	Theoretische Grundlagen	2
3	Geräte und Chemikalien	4
4	Versuchsdurchführung	4
5	Ergebnisse	6
6	Diskussion der Ergebnisse	8

1 Einleitung und Versuchsziel

Im folgenden Versuch wird die Konzentration an Stickstoffdioxid in der Raumluft des Labors Hg/E/2/17 bestimmt. Da Stickstoffdioxid normalerweise nur in geringen Mengen emittiert wird, trifft man in diesem Versuch eine theoretische Annahme. Diese umfasst, dass im Labor beispielsweise ein Druckgefäß geplatzt ist oder der Abzug nicht ordnungsgemäß arbeitet und deshalb die Konzentration an NO_2 in der Raumluft bestimmt werden muss.

Arbeitsmethodisch wird eine Langzeitbeprobung durchgeführt, um das NO_2 anzureichern. Infolgedessen wird mittels externen Standards und der UV-Vis-Spektroskopie die Konzentration an NO_2 bestimmt.

2 Theoretische Grundlagen

Lambert-Beer'sches Gesetz

Als Messverfahren für die NO_2 -Bestimmung wird in diesem Versuch die Photometrie genutzt. Photometrie beschreibt dabei die Messung der Absorbanz einer bestimmten Wellenlänge. Grundlage für den Zusammenhang von Absorbanz und Konzentration stellt hierbei das LAMBERT-BEER'sche Gesetz dar (siehe Gl.1).

$$A_\lambda = \alpha_\lambda \cdot c \cdot d = pT = -\log(T) \quad (1)$$

Aus diesem ist ersichtlich, dass sich Absorbanz $A_\lambda [-]$ und Konzentration $c \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$ bei konstanter Schichtdicke $d [\text{cm}]$ und konstantem Absorptionskoeffizient $\alpha \left[\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$ proportional verhalten.

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

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.2).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

Um bestimmte Atome/Moleküle/Ionen in Lösungen mittels Photometrie quantifizieren zu können, ist die Bestimmung der charakteristischen Wellenlänge nötig. Um diese identifizieren zu können, werden spektroskopische Messungen des gesuchten Atoms/Moleküls/Ions durchgeführt. 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.

UV-VIS Spektroskopie

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.

Azokopplung mit Saltzmann-Reagenz

NO_2^- -Ionen bzw. NO_2 erscheint in Lösung selbst nicht farbig. Grund hierfür ist, dass die Ionen/Moleküle 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 NO_2^- -Ionen/ NO_2 -Moleküle mittels SALTZMANN-Reagenz zu einem purpurnen Azofarbstoff in der Lösung reagieren (siehe Abb.1). Dieser kann bei einer Wellenlänge von 548 nm (wurde in diesem Versuch bestimmt) vom Spektralphotometer detektiert werden.

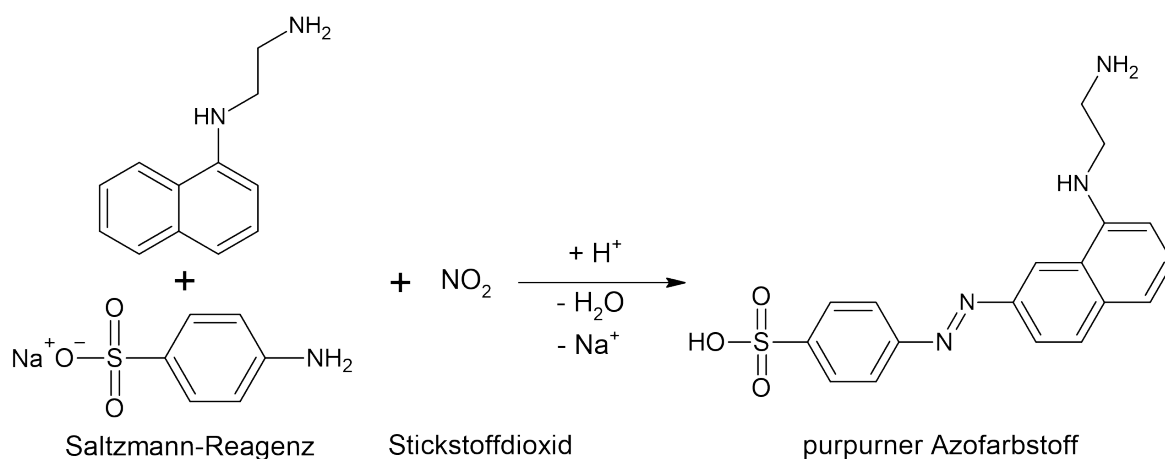


Abb. 1: Bildung des Azofarbstoffes

3 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- portable Pumpe:
AMETEK - Alpha 1 Airsampler
- Spektralphotometer:
ANALYTIK JENA - Spekol 1500
- Kunststoff-Pipetten
- 50 mm Küvetten
- Stoppuhr
- Schraubverschlüsse mit Dichtungen für Waschflaschen
- Kunststoffschläuche
- Messkolben verschiedener Volumina
- Mess- und Vollpipetten verschiedener Volumina
- 100 mL Waschflaschen mit Frittenensatz

Proben/Chemikalien:

- SALTZMANN-Reagenz
- destilliertes Wasser
- Vergleichslösung mit Natriumnitrit (1 mL enthält umgerechnet $1 \mu\text{g NO}_2$)

4 Versuchsdurchführung

Probenahme der Raumluft

Der Versuch begann um 8:02 Uhr mit der 90-minütigen Probenahme von NO_2 unter einem Abzug im Labor Hg/E/2/17. Ziel ist es mit Hilfe des Versuchsaufbaus (siehe Abb. 2) NO_2 aus der Raumluft in 25 mL SALTZMANN-Lösung zu absorbieren. Hierfür wurde nach Aufbau des Versuchssandes die Pumpe eingeschaltet. Der Volumenstrom wurde am Ende der gesamten Versuchsdurchführung bestimmt.

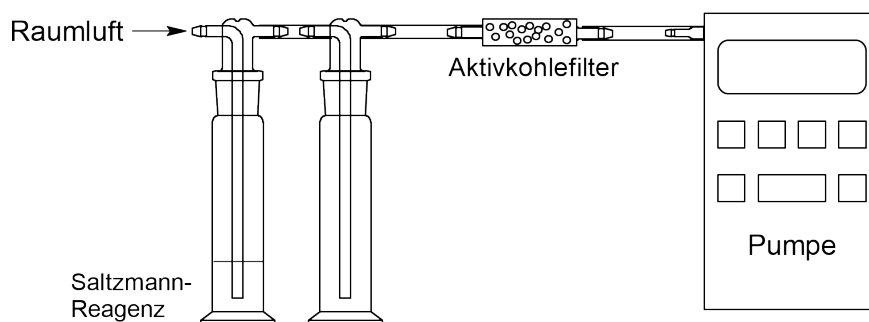


Abb. 2: Versuchsaufbau-Probenahme

Kalibrierung mit Natriumnitrit-Lösung

Während die Probenahme lief wurden in der Zeit die Kalibrierlösungen hergestellt. Hierfür wurde eine Vergleichslösung mit einer Massenkonzentration von $1,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Natriumnitrit zur Verfügung gestellt. Umgerechnet hatte die Lösung eine Massenkonzentration von $1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ NO_2 . In Tabelle 1 sind die Verdünnungsreihen nach der Versuchsanleitung mit den benötigten Volumina dargestellt.

Tab. 1: Kalibrierlösungen

Kalibrierlösung	Zielkonzentration [$\frac{\text{mg}}{\text{L}}$]	Volumen Vergleichslösung [mL]	Volumen Saltzmann-Lösung [mL]
K1	0,01	0,5	49,5
K2	0,02	1,0	49,0
K3	0,03	1,5	48,5
K4	0,04	2,0	48,0
K5	0,06	3,0	47,0
K6	0,08	4,0	46,0

Je höher die Konzentration der Kalibrierlösung gewesen war, desto intensiver erschien die Farbe des Farbstoffes. Nach dem Herstellen der Lösungen und 15 minütigem Warten wurden mit den Kalibrierlösungen K2, K4 und K5 die Wellenlänge des Absorptionsmaximums λ_{max} bestimmt. Zunächst ist dafür eine Küvette mit destilliertem Wasser als Referenz im Spektralphotometer vermessen und hinterlegt worden. Danach erfolgte die Vermessung der genannten Kalibrierlösungen und deren Messwerte für λ_{max} wurden arithmetisch gemittelt. Die Ergebnisse dieser Messungen finden sich unter Abschnitt 5.

Nach der Bestimmung der Wellenlänge des Absorptionsmaximums λ_{max} konnten nun die Absorbanzen für alle Kalibrierlösungen bei dieser Wellenlänge bestimmt werden. Mit Hilfe dieser Absorbanzen ist nun ein Aufstellen der Kalibriergerade zur Messung der Konzentration der Probe möglich. Mehr dazu unter Abschnitt 5.

Messung der Raumlufprobe:

Sobald die 90 Minuten vergangen waren wurde die Probenlösung nochmals für 15 Minuten stehen gelassen, sodass sich der Farbstoff vollständig ausbilden kann. Währenddessen wurde die Probenahmeapparatur abgebaut und die Pumpe an den Seifenblasenzähler angeschlossen. Die Messung der Absorbanz der Raumlufprobe erfolgte nach Ablauf der Wartezeit genauso wie die Messung der Kalibrierlösungen. Es wurden drei Messungen von Absorbanzen bei der ermittelten Wellenlänge λ_{max} für die Raumlufprobe durchgeführt.

Volumenstrom der Pumpe

Der Volumenstrom der Pumpe wurde mittels Seifenblasenzähler ermittelt. Eine Skizze des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 3 zu sehen. Hierfür wurde die Pumpe mit der oberen Schlauchtülle des Seifenblasenzählers verbunden und eingeschaltet. Am unteren Ende des Seifenblasenzählers wurde die Seifenblasenlösungen an die Öffnung gegeben, sodass diese von der Pumpe angesaugt wurde. Es bildeten sich flache Seifenblasen, welche sich entlang der Skalierung bis zum Doppelboden des Seifenblasenzähler bewegten. Nach dem es mehrere Blasen bis zum oberen Ende des Zählers geschafft hatten, wurde mit der eigentlichen Messung des Volumenstroms begonnen.

Hierfür wurde erneut eine Seifenblase durch ein Ansaugen der Pumpe im Seifenblasenzähler gebildet.

Sobald diese die beginnende Skalierung für den 500 mL-Abschnitt des Zählers erreichte, wurde die Zeit gemessen die die Seifenblase brauchte, um die obere Marke von 500 mL zu erreichen. Insgesamt wurde diese Messung dreimal durchgeführt und eine mittlere Zeit berechnet, die Seifenblasen benötigten. Aus diesem Wert wird unter Abschnitt 5 der Volumenstrom der Pumpe bestimmt.

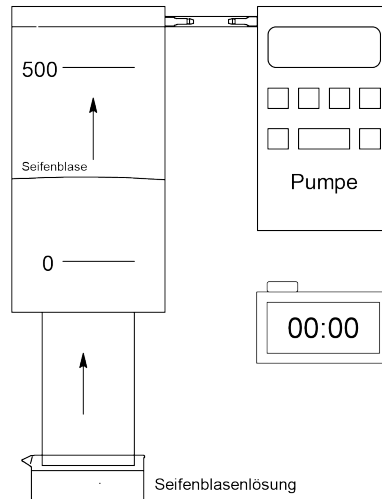


Abb. 3: Skizze Seifenblasenzähler

5 Ergebnisse

Die durchgeführten Versuchsabschnitte sind bei einer Raumtemperatur von 24,1 °C durchgeführt worden. Während der Probennahme und der Bestimmung des Volumenstroms wie die Pumpe eine Durchschnittstemperatur von $\Theta = 26\text{ °C}$ auf.

Kalibrierung

Im vorangegangenen Versuchsabschnitt wurde bereits die Wellenlänge des Absorptionsmaximums λ_{max} erwähnt. In Tabelle 2 sind die ermittelten Wellenlängen der Lösungen K2, K4 und K5 aufgeführt.

Tab. 2: Wellenlängen der Lösungen K2, K4 und K5 mit maximaler Absorbanz

Kalibrierlösung	max. Absorbanz	Wellenlänge [nm]
K2	0,1107	548
K4	0,2074	548
K5	0,3172	548

Da alle drei Kalibrierlösungen in der Wellenlänge mit $\lambda_{max} = 548\text{ nm}$ übereinstimmten, wurde dieser Wert auch in der weiteren Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Absorbanzen genutzt. Die bestimmten Absorbanzen der Kalibrierlösungen K1 bis K6 sind in Tabelle 3 aufgeführt. In Abbildung 4 sind dann in Form einer Kalibriergerade die Konzentrationen in Abhängigkeit von den gemessenen Absorbanzen dargestellt.

Tab. 3: Wellenlängen der Lösungen K2, K4 und K5 mit maximaler Absorbanz

Kalibrierlösung	Konzentration $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}\right]$	Absorbanz $[-]$
K1	10	0,0557
K2	20	0,1092
K3	30	0,1595
K4	40	0,2056
K5	60	0,3049
K6	80	0,4174

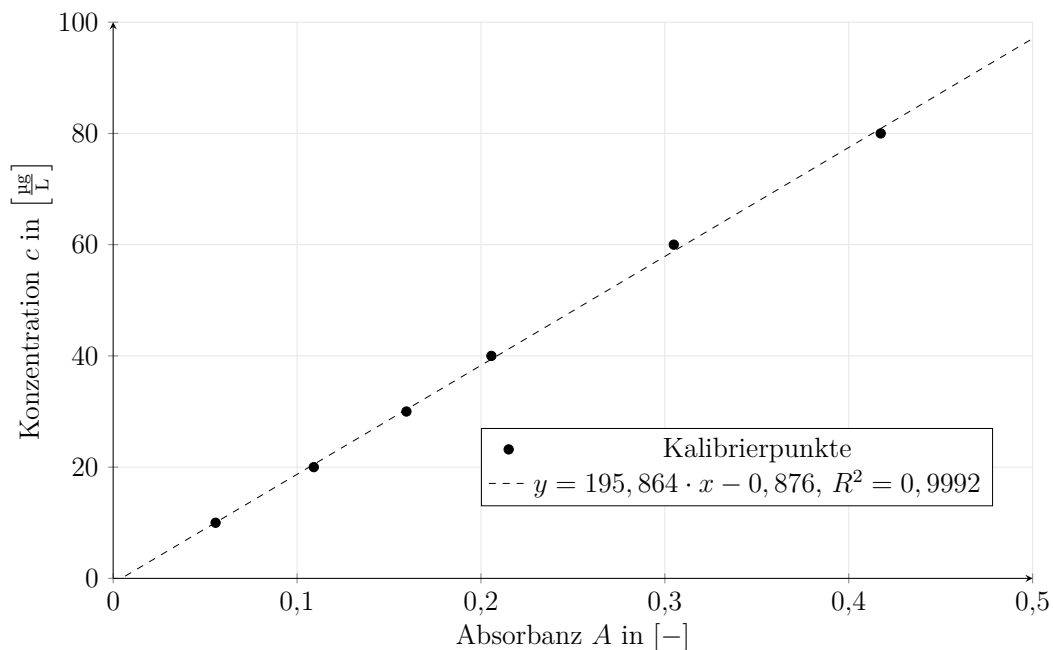


Abb. 4: Kalibriergerade - Konzentrationen in Abhängigkeit der Absorbanzen

Volumenstrom der Pumpe

Der Volumenstrom der Pumpe lässt sich aus den gemessenen Zeiten bestimmen, die die Seifenblasen benötigen, um sich innerhalb eines Volumens von 500 mL zu bewegen (siehe Tab. 4 Gl. 3).

Tab. 4: Gemessene Zeiten des Seifenblasenzählers

Messung	Volumen [L]	Zeit [s]
M1	0,5	48,013
M2	0,5	48,003
M3	0,5	48,004
Mittelwert	0,5	48,07

$$D = \frac{V}{t} = \frac{0,5 \text{ L}}{48,07 \text{ s}} = 0,010402 \frac{\text{L}}{\text{s}} = \underline{\underline{0,624 \frac{\text{L}}{\text{min}}}} \quad (3)$$

Messung der Raumlufprobe

Mit der nun aufgestellten Kalibriergerade können nun aus gemessenen Absorbanzen (siehe Tab. 5) der Raumlufprobe die Konzentrationen bestimmt werden (vgl. Gl.4). Die Konzentration an NO₂ in der Raumluf bestimmt sich mit Hilfe von Gleichung 5

$$\begin{aligned} c &= 195,864 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \cdot A - 0,876 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \\ &= 195,864 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,0267 - 0,876 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} = \underline{\underline{4,354 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{m_A}{D \cdot t} \cdot \frac{T_n + \theta}{T_n + \theta_a} = \frac{0,153 \mu\text{g}}{0,624 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{min}} \cdot 90 \text{ min}} \cdot \frac{273 \text{ K} + 26 \text{ K}}{273 \text{ K} + 24,1 \text{ K}} \\ &= \underline{\underline{1,95 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}}} \end{aligned} \quad (5)$$

Tab. 5: Wellenlängen der Lösungen K2, K4 und K5 mit maximaler Absorbanz

Analysenprobe	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Mittelwert
Absorbanz A	0,0267	0,0290	0,0270	0,02757
Konzentration c $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}\right]$	4,354	4,804	4,412	4,523
Masse m $[\mu\text{g}]$ pro 25 mL	0,109	0,120	0,110	0,113
Konzentration β $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}\right]$	1,95	2,15	1,98	2,03

Es fällt auf das alle drei Messungen und demzufolge auch der Mittelwert für β kleiner sind als der Arbeitsplatzgrenzwert für NO₂ laut Gefahrstoffverordnung ($\beta < 950 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$).

6 Diskussion der Ergebnisse

Grundlegend erscheinen die berechneten Raumlufkonzentrationen β als plausibel, da mit sehr kleinen Konzentrationen zu rechnen war. Auch die Tatsache, dass damit der Arbeitsplatzgrenzwert unterschritten, ist erscheint sinnvoll, da keine offensichtliche Emissionsquelle im Praktikum vorbereitet oder ersichtlich gewesen war.

Die Kalibriergerade mit der die Konzentration an NO₂ in der Absorptionslösung-Lösung bestimmt wurde, hat mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9992$ eine ausreichende Genauigkeit. Jedoch ist der Kalibrierbereich zu kritisieren. Alle Messungen der Raumlufprobe liegen unter dem kleinsten Wert der Kalibrierung. Zwar könnte man davon ausgehen, dass der Fehler in der Linearität gering ausfallen könnte, besser wäre jedoch wenn die kleinste Kalibrierlösung unter dem Messwert liegen würde. Da jedoch bereits mit dieser Genauigkeit eindeutig ist, dass der Messwert mit $2,03 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ unter dem Arbeitsplatzgrenzwert mit $950 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ liegt, ist eine weitere Anpassung des Verfahrens für diesen Verwendungszweck nicht sinnvoll.

Ist jedoch eine genauere Messung der NO₂-Konzentration nötig sollte die Kalibrierung entsprechend der zu erwartenden Messwerte angepasst werden.

Ebenfalls gilt es zu beachten, dass alle Messwerte dem Einfluss Messtoleranzen der genutzten Geräte sowie zufälligen Fehlern unterliegen.