

LU AUS ANALYTISCHER CHEMIE FÜR LAK

WS 2006/2007



INHALTSVERZEICHNIS

1. ALLGEMEINES	5
1.1. Sicherheit im Labor	5
1.2. Protokoll	7
1.3. Bewertung der Resultates	8
1.4. Angabe von quantitativen Analysenergebnissen	10
2. PRAKTISCHES PROGRAMM.....	12
2.1. Abschnitt I – Chemisches Verhalten von Fe(II), Fe(III) und Co(II)	12
2.2. Abschnitt II – Lösungsversuche an einer metallischen Festprobe	13
Aufgabenstellung	13
Praktische Durchführung :	13
2.3. Abschnitt II - Analyse von drei Einzelsalzen	14
Lösen des Salzes	14
Vorproben	14
Sodauszug	15
Anionennachweise	15
Kationentrennungsgang	16
Trennungsgang der HCl-Gruppe	17
Trennungsgang der H ₂ S-Gruppe	18
Trennungsgang der (NH ₄) ₂ S-Gruppe	20
Trennungsgang (NH ₄) ₂ CO ₃ -Gruppe	23
Lösliche Gruppe (Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺)	24
<i>Abschnitt III – Analyse eines Mischsalzes und Analyse eines Nahrungsergänzungsmittels</i>	25
2.4. Abschnitt IV – pH-Wert, Leitfähigkeit	26
Allgemeine Einleitung	26
Bestimmung des pH-Wertes einer Lösung	26
pH-Messung mittels Indikatoren	26
pH-Messung mittels Fertigtteststreifen	28
Elektrometrische (= potentiometrische) pH-Messung	28
Bestimmung der Leitfähigkeit einer Lösung	29
Prinzip	29
Praktische Durchführung der Leitfähigkeitsmessung in wässriger Lösung	30
Aufnahme einer Titrationskurve	31
2.5. Abschnitt V - Titrationsen, Wasserhärte	32
Arbeitsprogramm	32
Bestimmung von Hydrogencarbonat in einer Mineralwasserprobe	32
Prinzip	32
Chemikalien, Reagenzien	32
Titerstellung	32
Ausführung der Bestimmung	33
Angabe des Endergebnisses	33
Komplexometrische Bestimmung von Ca ²⁺ und Mg ²⁺	33
Bestimmung der Summe von Ca ²⁺ und Mg ²⁺	33
Bestimmung von Ca ²⁺ mit Calconcarbonsäure	34
Berechnungen	34

Gesamthärte Bestimmung von wässrigen Proben mittels Fertigtest	35
Wasserhärte	35
Bestimmung von Gesamthärte mittels Merck Kompaktlabor für Wasseruntersuchungen	36
Bestimmung von Ammonium mittels Merck Kompaktlabor für Wasseruntersuchungen	36
Titrimetrische Bestimmung von Chlorid nach Extraktion von NaCl aus Wurstwaren	37
2.6. Abschnitt VI - Photometrie	39
Photometrische Bestimmung von Fe ³⁺ mit Thiocyanat	39
Allgemeines	39
Photometrische Bestimmung von Fe ³⁺	39
Photometrische Bestimmung von Co ²⁺ mit Nitroso-R-Salz	41
Allgemeines	41
Photometrische Bestimmung von Co ²⁺	41
Photometrische Bestimmung von Chrom mit Diphenylcarbazid	43
Allgemeines	43
Photometrische Bestimmung von Cr(VI)	43
Photometrische Bestimmung von Eisen als Fe(II)	44
2.7. Abschnitt-VII-Atomabsorptionsspektrometrie, Atomemissionsspektrometrie	46
Grundlagen der Atomabsorptions-Spektrometrie	46
Prinzip	46
Aufbau eines Atomabsorptions-Spektrometers	47
Grundlagen der Atomemissions-Spektrometrie	51
Prinzip	51
Aufbau eines Flammenatomemissions-Spektrometers	51
Praktikumsbeispiel	51
System	51
Praktische Ausführung: Bestimmung von Na ⁺ und K ⁺	54
Angabe des Ergebnisses:	54
2.8. Abschnitt VIII - Hochleistungsflüssigchromatographie	55
Grundlagen	55
Praktikumsbeispiel	56
Reagenzien	56
Praktische Durchführung	56
Auswertung der Chromatogramme	57
Angabe der Ergebnisse	57

VERZEICHNIS DER TABELLEN

Tabelle 1: Erreichbare Maximalpunkteanzahl.....	9
Tabelle 2: Schema für die Zugabe der Reagentien.....	12
Tabelle 3: Mischindikatoren.....	27
Tabelle 4: pH-Bestimmung mit Indikatoren.....	27
Tabelle 5: Pflanzenextrakte als Indikatoren.....	27
Tabelle 6: Beispiele für molare Leitfähigkeitswerte.....	30
Tabelle 7: Beurteilung von Wasser nach der Härte.....	35
Tabelle 8: Umrechnung von Härteangaben.....	35
Tabelle 9: Eigenschaften von Verbrennungsflammen.....	48
Tabelle 10: Flammentypen für die Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium.....	52
Tabelle 11: FAAS Parameter für die Natriumbestimmung.....	52
Tabelle 12: FAES Parameter für die Natriumbestimmung.....	52
Tabelle 13: FAAS Parameter für die Kaliumbestimmung.....	53
Tabelle 14: FAES Parameter für die Kaliumbestimmung.....	53
Tabelle 15: FAAS Parameter für die Magnesiumbestimmung.....	53
Tabelle 16: FAAS Parameter für die Calciumbestimmung.....	53
Tabelle 17: FAES Parameter für die Calciumbestimmung.....	53
Tabelle 18: Tabellarische Angabe der Ergebnisse.....	57

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

Abbildung 1: Vitamin B ₁₂	41
Abbildung 2: Prozesse während der Atomisierung am Beispiel einer wässrigen Kochsalzlösung.....	46
Abbildung 3: Aufbau eines Atomabsorptions-Spektrometers.....	47
Abbildung 4: Aufbau einer Hohlkathodenlampe.....	47
Abbildung 5: Aufbau eines Mischkammernbrenners.....	48
Abbildung 6: Aufbau eines Graphitrohrfens mit L'vov-Plattform.....	49
Abbildung 7: Aufbau eines AAS-Gerätes.....	52
Abbildung 8: Prinzip der Ionenpaar-Trennung.....	55

1. ALLGEMEINES

1.1. Sicherheit im Labor

Das Arbeiten im chemischen Labor birgt zahlreiche Gefahren. Im Interesse Ihrer eigenen Sicherheit und der Sicherheit Ihrer KollegInnen müssen folgende Sicherheitsrichtlinien unbedingt befolgt werden:

- Im Labor ist Essen, Trinken und Rauchen verboten.
- Im Labor muss Schutzkleidung (weißer Mantel) getragen werden.
- Vom Betreten des Labors an ist das Tragen einer Schutzbrille verpflichtend. Diese darf erst bei Verlassen des Labors abgenommen werden und muss auch bei Schreiarbeiten im Labor getragen werden.
- **Bei Unfällen jeglicher Art muss sofort der Saalassistent/die Saalassistentin verständigt werden.**
- Der Erste-Hilfe-Kasten befindet sich beim Haupteingang des Hörerlabors
- Der Standort der Feuerlöscher und Löschdecken für den Brandfall wird in der Vorbesprechung bekannt gegeben. Laborduschen befinden sich an beiden Eingängen des Hörerlabors.
- Sicherheitsdatenblätter für alle Chemikalien liegen in der Mappe im Probenvorbereitungsraum auf und können jederzeit eingesehen werden
- Chemikalien dürfen nicht gekostet oder verschluckt werden.
- Falls Chemikalien in den Mund gelangt sind (z.B. durch unsachgemäßes Pipettieren), müssen diese sofort ausgespuckt werden. Dann wird der Mund mit viel Wasser gespült.
- Peleusbälle zum Pipettieren liegen beim Vordereingang des Praktikums auf.
- Bei Verätzungen der Haut muss mit reichlich Wasser gespült werden.
- Bei Verätzungen Augen der Augen muss mit reichlich Wasser oder der Augenwaschflasche gespült werden. Augenwaschflaschen für Verätzungen mit Säuren oder Basen befinden sich im Labor (Standorte werden bei der Vorbesprechung gezeigt).
- Beim Kochen von Lösungen darf die Öffnung der Epruvette niemals in Richtung anderer Personen gehalten werden (Gefahr eines Siedeverzuges!)
- Mit gesundheitsschädlichen (z.B. H_2S) und aggressiven Chemikalien (z.B. konzentrierte Säuren) muss in den Abzügen gearbeitet werden.
- Bunsenbrenner müssen nach der Verwendung sofort abgedreht werden (Gashahn schließen).
- Schwermetalle (Hg, Pb, Cd) müssen in die dafür vorgesehenen Abfallflaschen entsorgt werden und dürfen nicht in den Abfluss geschüttet werden.
- Aus Sicherheitsgründen ist die Verwendung von Radiogeräten/Walkman/Discman und Handys im Labor nicht gestattet.

**Selbstverständlich muss KollegInnen im Falle eines Unfalles geholfen werden!
Grobe Verstöße gegen die Sicherheitsrichtlinien können zum Verlust des Laborplatzes führen!**

ARBEITSPLAN

I. Abschnitt:

- Verhalten von Ionen gegen verschiedene, ausgewählte Reagenzien

II. Abschnitt:

- Lösen von natürlichen Proben
- Analyse von drei Einzelsalzen
Kationen: Ag^+ , Pb^{2+} , $\text{As}^{3+,5+}$, Cd^{2+} , Cu^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} ,
 Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+
Anionen: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}

III. Abschnitt:

- Analyse eines Salzgemisches (Ionen wie bei den Einzelsalzen)
- Analyse von Nahrungsergänzungsmitteln : $\text{Fe}^{2+/3+}$, Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+

IV. Abschnitt:

- Aufnahme der Titrationskurve einer Säurelösung gegen NaOH :
pH vs. mL NaOH und Leitfähigkeit vs. mL NaOH

V. Abschnitt:

- Säure-Base Titration: Quantitative Bestimmung von HCO_3^-
- Komplextometrische Titrations: Quantitative Bestimmung von Ca^{2+} und Mg^{2+}
- Bestimmung der Gesamthärte und des Ammoniums mittels Schnelltests
- Titrimetrische Bestimmung von Chlorid nach Extraktion von NaCl aus Wurstwaren

VI. Abschnitt:

- Photometrische Bestimmung eines Kations

VII. Abschnitt:

- Atomabsorptions/Atomemissions-Spektrometrie : Bestimmung von Na^+ und K^+

VIII. Abschnitt:

- Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

IX. Abschnitt:

- Labortest

1.2. PROTOKOLLE

Jeder Praktikant benötigt ein Analysenheft. Der Umschlag muss mit Namen, Name des Praktikums, Semesterbezeichnung und Nummer des Arbeitsplatzes beschrieben sein. Für jede Aufgabe ist eine neue Seite zu verwenden. Jede Seite muss am oberen rechten Rand das Datum des Tages, an dem die Arbeit ausgeführt oder das Abgabeprotokoll geschrieben wurde, tragen.

Aufzeichnungen während der Analyse

Während der Analyse sollen alle Vorgänge und Beobachtungen schriftlich festgehalten werden. Diese Notizen sind nicht für die Abgabe sondern nur als Unterlage zur Erstellung des Analysenprotokolls gedacht. Nach Vollendung einer Analyse wird das Analysenprotokoll geschrieben.

Die Protokolle müssen leserlich und überschaubar ins Analysenheft geschrieben werden, den Arbeitsnotizen folgen, und alle durchgeführten Arbeitsschritte und Berechnungen enthalten.

Für Abschnitte II, III und IV

- Beschreibung der Probe (Farbe des Salzes, der Lösung, des Minerals, der Legierung; Niederschlag, pH-Wert der Lösung,..)
- Auflösen der Probe (Wasser, verdünnte Säure, konzentrierte Säuren, Aufschlüsse)
- Tests, die an der Urprobe ausgeführt werden müssen. Beschreibung mit Worten und Gleichungen
- Kationenanalyse: (Trennungsgang, Identifizierung) Beschreibung mit Worten und Gleichungen
- Anionenanalyse: Beschreibung mit Worten und Gleichungen
- Zusammenfassung der Analysenresultate

Bei der Korrektur der qualitativen Beispiele (Einzelsalze, Mischsalze) werden die folgenden Zeichen verwendet

W ₁ :	1 Fehler
W ₂ :	2 Fehler
W ₃ :	3 oder mehr Fehler
f:	falsch

Für Abschnitte V, VI, VII

- Jede Titration, photometrische oder AAS-Bestimmung ist mindestens dreimal durchzuführen.
- Das Resultat muss mit Standardabweichung (signifikante Stellen !) angegeben werden.

Für Abschnitt VIII

Die Messungen erfolgen nach Rücksprache mit dem zuständigen Assistenten.

1.3. BEWERTUNG DER RESULTATE

Nach Beendigung der praktischen Arbeiten an einem Beispiel wird ein Protokoll verfasst und zur Beurteilung abgegeben. Die Beurteilung setzt sich aus der Vergabe von Punkten für die Ergebnisse der praktischen Arbeiten und für das Protokoll zusammen. Sind die Ergebnisse der praktischen Arbeiten falsch (Beurteilung: w), ist das Beispiel zu wiederholen. Jedes Beispiel kann maximal zweimal wiederholt werden (Ausnahme: I. und II. Abschnitt). Jede Wiederholung führt zu Punkteabzügen (siehe Tabelle 1). Ist das Protokoll unzureichend, das Ergebnis aber richtig, werden für das Protokoll Punkte abgezogen, die praktischen Arbeiten müssen jedoch nicht wiederholt werden. Die Punkte, die für das Protokoll und die praktischen Arbeiten erreicht wurden, werden vom Lehrpersonal am Ende des Protokolls vermerkt.

Beispiel: Vermerk am Ende des Protokolls: 2/7
Für das Protokoll wurden 2 Punkte erreicht, für die praktischen Arbeiten 7 Punkte
→ die erreichte Gesamtpunktezahl für dieses Beispiel beträgt 9 Punkte.

Für eine positive Bewertung des Praktikums müssen alle Beispiele bearbeitet und die entsprechenden Protokolle abgegeben werden!

Bonuspunkte: In den folgenden Fällen wird je ein Bonuspunkt vergeben:

- Für ein außerordentlich gutes Protokoll
- Wenn im Falle einer quantitativen Analyse der Sollwert genau erreicht wird (tolerierte Abweichung vom Sollwert siehe Skriptum)

Punkteabzüge: In den folgenden Fällen werden Punkte abgezogen

- Fehlende oder falsche Reaktionsgleichungen im Protokoll: Minus 1 Punkt
- Fehlende oder falsche Einheiten beim Endergebnis (quantitative Beispiele): Minus 1 Punkt
- Angabe von mehr Stellen als den signifikanten Stellen beim Endergebnis (quantitative Beispiele): Bis zu minus 2 Punkte
- Fehlende Standardabweichung beim Endergebnis (quantitative Beispiele): Minus 1 Punkt (Für die Angabe einer Standardabweichung sind mindestens 3 unabhängige Bestimmungen erforderlich)
- Unsachgemäße Handhabung von Proben, die eine neuerliche Probenausgabe erforderlich macht: Minus 2 Punkte

Auch andere Mängel im Protokoll können zu Punkteabzügen führen.

Tabelle 1: Erreichbare Maximalpunktzahl

<i>Abschnitt</i>	<i>Teilbereich</i>	<i>1.Abgabe</i>	<i>2.Abgabe</i>	<i>3.Abgabe</i>	<i>Maximum/Probe</i>	<i>Gesamt</i>
I. Chemisches Verhalten von Fe	Protokoll	2	-	-	5	5
	Praktisch	3	-	-		
II. Löseversuche 3 Einzelsalze	Protokoll	2	1	-	5	20
	Praktisch	3	2	-		
III. Mischsalz Ergänzungstoff	Protokoll	3	2	1	20	20
	Praktisch	7	5	2		
IV. Titrationskurven : pH vs mL NaOH LF vs. mL NaOH	Protokoll	3	2	1	10	10
	Praktisch	7	5	2		
V. 3 Titrationen Gesamthärte Ammonium	Protokoll	4	2	1	12	44
	Praktisch	8	5	2		
	Praktisch	4	2	1	8	
VI. Photometrie	Protokoll	3	2	1	10	10
	Praktisch	7	5	2		
VII. AAS	Protokoll	3	2	1	10	10
	Praktisch	7	5	2		
VIII. HPLC	Protokoll	3	2	1	10	10
	Praktisch	7	5	2		
IX. Abschlusstest		20	-	-	20	20

Für eine positive Beurteilung des Praktikums dürfen maximal 2 Beispiele als falsch bewertet werden (nach der dritten Einreichung des Protokolls noch nicht richtig).

Notenschlüssel:

> 136 Punkte	sehr gut
135 - 120 Punkte	gut
119 – 104 Punkte	befriedigend
103 - 88 Punkte	genügend
< 88 Punkte	nicht genügend

1.4. Angabe von quantitativen Analyseergebnissen

Ein quantitatives Analyseergebnis ist ohne statistische Bewertung wenig wert. Prinzipiell werden zwei Arten von Fehlern unterschieden:

- Zufallsfehler (unterschiedliche Ergebnisse bei Parallelbestimmungen)
- Systematische Fehler (falsche Kalibration, falscher Titerfaktor...)

Der Zufallsfehler ist ein Maß für die Präzision eines Analyseverfahrens. Systematische Fehler beeinflussen die Richtigkeit eines Ergebnisses.

Als Maß für die Streuung um den Mittelwert wird die Standardabweichung s verwendet

Mittelwert
$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

Standardabweichung
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$$

Relative Standardabweichung
$$s_r = \frac{s_y}{\bar{y}}$$

Die relative Standardabweichung wird auch als prozentuale relative Standardabweichung $s_r(\%)$ oder %RSD angegeben indem s_r mit 100 multipliziert wird.

An folgenden Beispielen soll gezeigt werden, wie die Angabe eines Analyseergebnisses zu erfolgen hat und welche Überlegungen dabei zu berücksichtigen sind.

Beispiel Komplextometrische Titration von Calcium und Magnesium in einer Wasserprobe

Für die Summentitration von Calcium und Magnesium wird dreimal ein Aliquot (10 mL) aus einem 100 mL Maßkolben pipettiert und mit einer genau 0,1 M EDTA Lösung titriert. Dabei werden folgende Verbräuche bestimmt. 8,32 mL, 8,24 mL und 8,21 mL. Die relative Standardabweichung berechnet sich zu 0,6887%. Für die Titration von Ca mit Calconcarbonsäure bei pH >12 werden 3,84 mL, 3,76 mL und 3,75 mL einer 0,1 M EDTA Lösung verbraucht. Die relative Standardabweichung beträgt 1,304%.

Die Konzentration von Magnesium berechnet sich aus der Differenz des Verbrauches der Summentitration minus des Verbrauches für die Calciumtitration. Für den Gesamtfehler gilt das Fehlerfortpflanzungsgesetz. Für summarisch bzw. differenziell zusammenhängende Faktoren müssen die Quadrate der Standardabweichungen (Varianzen) addiert werden. Der Einfachheit halber ist im Praktikum bei diesem Beispiel die größere der beiden Standardabweichungen (1,304%) für die Ergebnisse von Calcium und Magnesium anzugeben. Das Ergebnis lautet daher:

Die Probe enthält 152 ± 2 ($151,6 \pm 2,0$) mg Ca /100 mL und
 109 ± 1 ($108,8 \pm 1,4$) mg Mg /100 mL

Beispiel 2: Photometrische Bestimmungen

Bei photometrischen Bestimmungen sollten für die Kalibriergerade fünf Punkte gewählt werden, die in einem Absorptionsbereich bis max. 1,0 AU liegen sollten, da der lineare Zusammenhang des Lambert-Beersches Gesetzes nur streng für verdünnte Lösungen Gültigkeit besitzt. Bei Absorptionen $>1,0$ kommt es häufig zu Abweichungen von der linearen Beziehung $A = \epsilon \cdot c \cdot d$. Die kleinste Absorption, die Sie messen können hängt stark vom verwendeten Spektrophotometer ab. Das Photometer, welches im Praktikum eingesetzt wird hat im Absorptionsbereich 0-0,5 AU eine Reproduzierbarkeit von 0,001 AU und im Absorptionsbereich von 0,5-1,0 AU eine Reproduzierbarkeit von 0,002 AU. Beachten Sie, dass die Eichgerade so zu wählen ist, dass der Messwert von 2 Kalibrierpunkten gestützt ist.

Beispiel:

Sie erstellen eine Eichgerade in folgenden Konzentrationsschritten: 1,00, 2,00, 5,00, 10,0 und 20,0 mg Element/L und erhalten folgende Absorptionen: 0,040; 0,080; 0,200; 0,400 und 0,800 AU. Bei der Messung stellen Sie fest, dass die Konzentration Ihrer Probe unter Ihrem kleinstem Kalibrierpunkt liegt (0,010 AU, was einer Konzentration von 0,25 mg Element/L entspricht). Sollten Sie keine Möglichkeit haben Ihre Probe konzentrierter zu messen müssen Sie in diesem Fall Ihre Kalibriergerade noch einmal erstellen und zwar in einem Konzentrationsbereich von $\sim 0,1$ bis 0,5 mg Element/L. Bei der Angabe des Ergebnisses müssen Sie beachten, dass das Photometer bei einer Absorption von 0,010 AU bereits einen Fehler von 10% aufweist (0,001 AU). Die Angabe Ihres Ergebnisses kann also nie genauer sein als $\pm 10\%$, auch wenn die Wiederholungen einen geringeren Fehler zeigen!!!

2. PRAKTISCHES PROGRAMM

2.1. Abschnitt I – Chemisches Verhalten von Fe(II), Fe(III) und Co(II)

Diese Versuche sollen am Beispiel von Fe^{3+} , Fe^{2+} und Co^{2+} Ionen zeigen, dass durch das unterschiedliche Verhalten gegen bestimmte Reagentien eine Unterscheidung möglich ist.

Jede Probelösung (pH-Wert bestimmen!) wird tropfenweise mit einem Reagens versetzt (siehe Tabelle) und die beobachteten Reaktionen notiert. Ein drittes Reagens kann erst nach vollständiger Zugabe des zweiten Reagens zugegeben werden!

Tabelle 2: Schema für die Zugabe der Reagentien

	Fe(II)	Fe(III)	Co(II)
$(\text{NH}_4)\text{SCN}$			
$(\text{NH}_4)\text{SCN}$ + Ether-Amylalkohol			
$(\text{NH}_4)\text{SCN}$ + Ether-Amylalkohol + KF(fest)			
$(\text{NH}_4)\text{SCN}$ + KF(fest)			
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$			
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$			
Phenanthrolin			
Ascorbinsäure + Phenanthrolin			
$\text{KNO}_3(\text{fest})$ + $(\text{NH}_4)\text{SCN}$			
Ca. 0,5 mL Probe + 2 mL HCl conc			

Stellen Sie im Protokoll ein Schema auf, wie Sie Fe(II), Fe(III) und Co(II) in einem Gemisch eindeutig nebeneinander identifizieren können!

Alle Ergebnisse müssen im Heft mit Reaktionsgleichungen protokolliert werden.

2.2. Abschnitt II – Lösungsversuche an einer metallischen Festprobe

Feste Proben müssen vor der Analyse häufig in Lösung gebracht werden.

Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung unterschiedlichster **Lösungsmittel** wie beispielsweise Wasser, anorganische Säuren oder Basen oder organischer Lösungsmittel wie Ethanol, Aceton, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe etc.

Viele Substanzen können auf diese Weise nicht bzw. nicht vollständig in Lösung gebracht werden. Eine große Gruppe von Substanzen lässt sich mit einem sogenannten **Schmelzaufschluss** in eine lösliche Form überführen. Dabei wird die feste Probe mit einer als „Aufschlussmittel“ dienenden anorganischen Verbindung vermischt und in einem geeigneten Tiegel bis auf Rotglut erhitzt. In der so entstandenen Schmelze findet eine chemische Reaktion zwischen Aufschlussmittel und Probe statt. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt mit einem geeigneten Lösungsmittel versetzt und die dann erhaltene Lösung zur Analyse verwendet. Je nach Aufschlussmittel kann zwischen Soda-Pottasche Aufschluss ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$), saurem Aufschluss (KHSO_4), Freiburger Aufschluss ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Schwefel}$) und Oxydationsschmelze ($\text{KNO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) unterschieden werden.

Aufgabenstellung

Die Übungsaufgabe besteht darin, das Lösungsverhalten metallischer Festproben unter Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel zu untersuchen und auf die An- oder Abwesenheit von Fe, Al oder Cu zu prüfen.

Praktische Durchführung :

Eine kleine Menge einer metallischen Probe wird in ein Reagenzglas gebracht, das Lösungsmittel zugegeben und die beobachtete Reaktion protokolliert. Unter Verwendung immer neuer Proben werden nacheinander



zuerst in verdünnter, dann in konzentrierter Form verwendet.

Hinweis: Viele Proben reagieren erst beim Erhitzen der Lösung !

Im Protokoll soll vermerkt werden, in welcher Oxidationsstufe die Ionen **nach** dem Lösevorgang unter Verwendung diverser Lösungsmittel vorliegt.

2.3. Abschnitt II - Analyse von drei Einzelsalzen,

In drei Einzelsalzen sollen jeweils das Kation und das Anion mit Hilfe des Kationentrennungsganges und spezifischer Anionennachweise ermittelt werden.

Folgende Kationen können enthalten sein: Ag^+ , Pb^{2+} , $\text{As}^{3+,5+}$, Cd^{2+} , Cu^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+

Folgende Anionen können enthalten sein: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}

Nach Abschluss der Analyse aller 3 Einzelsalze soll ein Mischsalz auf Kationen und Anionen untersucht werden (die Gesamtanzahl der Ionen wird von Assistenten/der Assistentin angegeben).

Lösen des Salzes

Kleine Probenmengen (Spatelspitze) werden Lösungsversuchen in folgenden Lösungsmitteln in der angegebenen Reihenfolge unterzogen, bis ein Lösen der Probe erreicht wird (wenn sich die Probe gelöst hat, brauchen die weiteren Lösungsmittel in der nachfolgende Liste nicht mehr eingesetzt werden):

- Wasser
- Wasser + Erhitzen
- Verdünnte Säuren (2 M HNO_3 , HCl)
- Verdünnte Säuren + Erhitzen
- Konzentrierte Säuren (HNO_3 , HCl)
- Konzentrierte Säuren + Erhitzen
- Säuremischungen (Königswasser)
- Säuremischungen + Erhitzen
- Verdünnte Laugen (2 M NH_3 , NaOH)
- Verdünnte Laugen + Erhitzen
- Konzentrierte Laugen (NH_3 , NaOH); Konzentrierte Laugen und Erhitzen (ACHTUNG!!!)

Vorproben

Werden **vor** der eigentlichen Analyse durchgeführt und können bereits Hinweise auf vorhandene Ionen geben:

- **Lösungsversuche** (pH-Wert der Lösung): siehe oben
- **Flammenfärbung:** Etwas feste Probe wird auf einem Uhrglas mit einigen Tropfen konzentrierter HCl versetzt. In der heißen (rauschenden) Bunsenbrennerflamme wird ein Magnesiastäbchen oder ein Platindraht ausgeglüht bis keine Färbung mehr auftritt. Dann wird das Magnesiastäbchen oder der Platindraht glühend in die mit HCl versetzte Probe eingetaucht und wieder in die Flamme gehalten. Die Flammenfärbung wird beobachtet.

Charakteristische Flammenfärbungen:

Rot: Ca²⁺ (hellrot-orange), Sr²⁺ (tiefrot), Li⁺ (tiefrot)

Gelb: Na⁺ (intensiv gelb), sehr empfindlich, schon geringste Verunreinigungen (Schweiß) zeigen positive Reaktion; nur dann positiv wenn gelbe Flamme lange intensiv gelb leuchtet

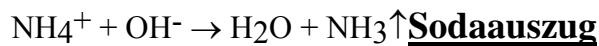
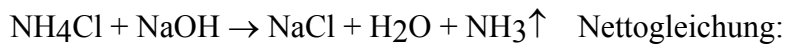
Violett: K⁺ (hellviolett), wird sehr leicht von Natrium überdeckt (Cobaltglas kann Natriumemission filtern), K⁺ erscheint durch Co-Glas rot

Grün: Ba²⁺ (hellgrün, leicht zu übersehen); Cu²⁺ (tiefgrün, erscheint nur in Gegenwart von Halogenidionen, Beilsteinprobe!)

Fahlblau: Nicht charakteristisch, typisch für einige Schwermetalle, Achtung: Nicht mit Kalium verwechseln

- **Vorprobe auf Ammonium (NH₄⁺)**: NH₄⁺-Salze reagieren bei Behandlung mit starken Basen unter Abspaltung von Ammoniak-Gas (NH₃)

Beispiel:



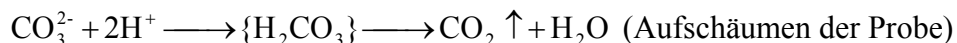
Der Sodauszug wird für diejenigen Anionen durchgeführt, deren Nachweise durch Metallkationen gestört werden. Dabei wird die Urprobe (~0,2 g) mit der ~5-fachen Menge an Na₂CO₃ in ~50 mL H₂O gelöst und zirka 15 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird filtriert und im Filtrat die entsprechenden Anionen nachgewiesen. Durch die Reaktion mit Na₂CO₃ werden die Kationen in Karbonate (zweiwertig) oder Hydroxide (dreiwertig) überführt.

Folgende Kationen sind im Sodauszug zu finden: Alle Kationen die Oxoanionen bilden, eventuell auch Co (als Hexaqua- oder Hydroxo-Komplex) und Cu (als Tetrahydroxocuprate).

Anionennachweise

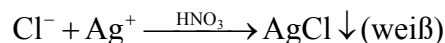
Nachweis aus der Festprobe:

Karbonat (CO₃²⁻): Versetzen der Festprobe mit 2 M HCl auf dem Uhrglas

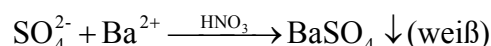


Nachweise aus dem Sodauszug:

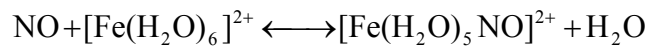
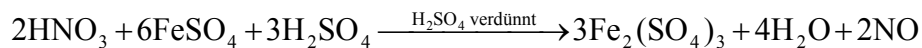
Chlorid (Cl⁻): Sodauszug mit HNO₃ ansäuern (pH-Wert prüfen!!!!) und mit AgNO₃-Lösung versetzen



Sulfat (SO₄²⁻): Sodauszug mit HNO₃ ansäuern (pH-Wert prüfen!!!!) und mit Ba(NO₃)₂-Lösung versetzen

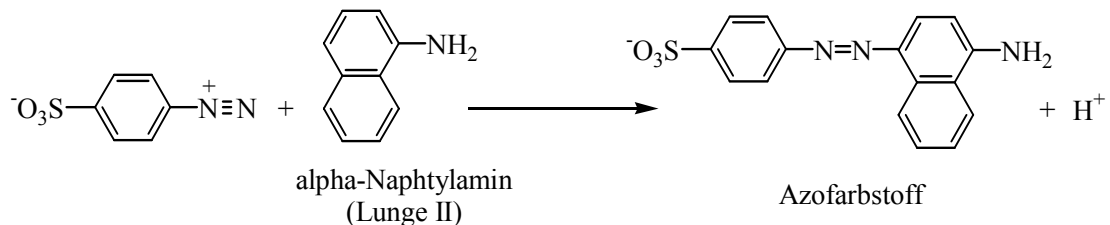
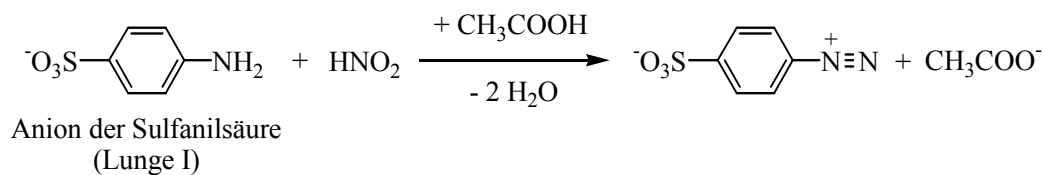
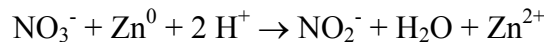


Nitrat (NO₃⁻): Sodauszug mit 1 M H₂SO₄ ansäuern, mit einer Spatelspitze festem FeSO₄ versetzen und mit H₂SO₄ concz. unterschichten → brauner Ring an der Grenzfläche

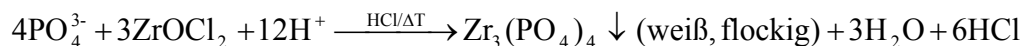


Pentaaquanitrosyleisen(II)–Komplex

oder Sodauszug mit 2 M CH₃COOH ansäuern (pH-Wert prüfen!!!!), mit Lunge I-Lösung, Lunge II-Lösung und einer Zink-Granalie versetzen → Bildung eines roten Azofarbstoffes

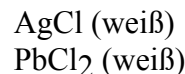


Phosphat (PO₄³⁻): Sodauszug mit HCl concz. und ZrOCl₂-Lösung versetzen und erhitzen

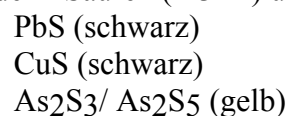


Kationentrennungsgang

HCl-Gruppe: Zur Probe (neutral oder sauer) gibt man HCl bis man eine Konzentration von 2 M erreicht. Falls in der Lösung vorhanden fallen die folgenden Ionen als unlösliche Chloride aus:



Der Niederschlag wird gewaschen und der feste Rückstand auf die Elemente Ag⁺ und Pb²⁺ untersucht (siehe Einzelnachweise). Das Filtrat wird für die weiteren Gruppenfällungen verwendet.**H₂S-Gruppe:** •Zum Filtrat der HCl-Gruppe gibt man H₂S in Aceton (im Überschuss). Folgende in Säuren (2-3 M) unlöslichen Sulfide fallen aus



Der Niederschlag wird gewaschen und der feste Rückstand auf Cu^{2+} und $\text{As}^{3+/5+}$ untersucht (siehe Einzelnachweise). Die Probe wird nun auf das 5-fache Volumen mit H_2O verdünnt und CdS (gelb) beginnt auszufallen. Der Niederschlag wird gewaschen und der feste Rückstand auf das Element Cd^{2+} untersucht (siehe Einzelnachweise). Das Filtrat wird für die weiteren Gruppenfällungen verwendet. **$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe:** Zum Filtrat der H_2S -Gruppe gibt man NH_3 bis zur alkalischen Reaktion ($\text{pH} \sim 9$). Aus H_2S und NH_3 bildet sich $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Es fallen folgende im alkalischen Bereich unlösliche Sulfide und Hydroxide aus:

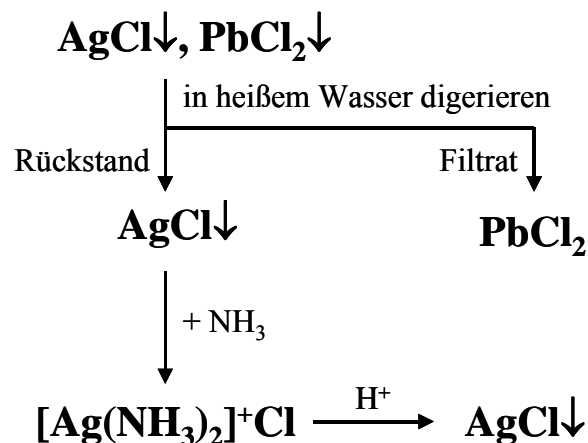
FeS (schwarz)
 CoS (schwarz)
 NiS (schwarz)
 MnS (fleischfarben)
 ZnS (weiß)
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gallertartig, farblos)
 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (grüngrau)

Nach 10-minütigem Erwärmen wird der Niederschlag gewaschen und der feste Rückstand auf Ni^{2+} , Co^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} und Cr^{3+} untersucht (siehe Einzelnachweise). Das Filtrat wird für die weiteren Gruppenfällungen verwendet. **$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe:** Zum Filtrat der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe gibt man $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Es fallen folgende unlösliche Karbonate aus:

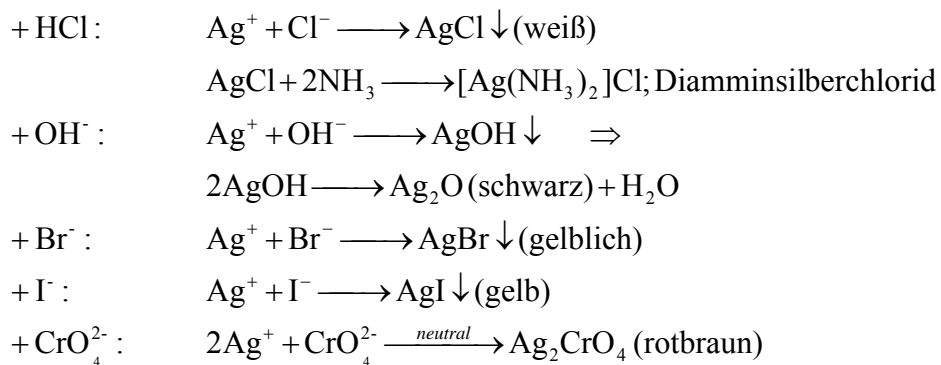
CaCO_3 (weiß)
 BaCO_3 (weiß)

Der Niederschlag wird gewaschen und der feste Rückstand auf Ca^{2+} und Ba^{2+} untersucht (siehe Einzelnachweise). Im Filtrat verbleiben die Ionen der löslichen Gruppe.

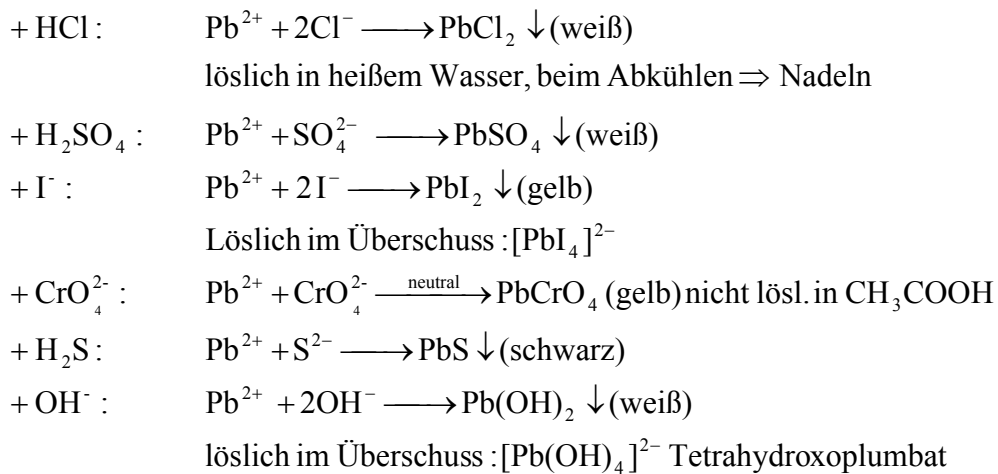
Lösliche Gruppe: Im Filtrat der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe verbleiben Mg^{2+} , Na^+ , K^+ und NH_4^+ . **Trennungsgang der HCl -Gruppe**



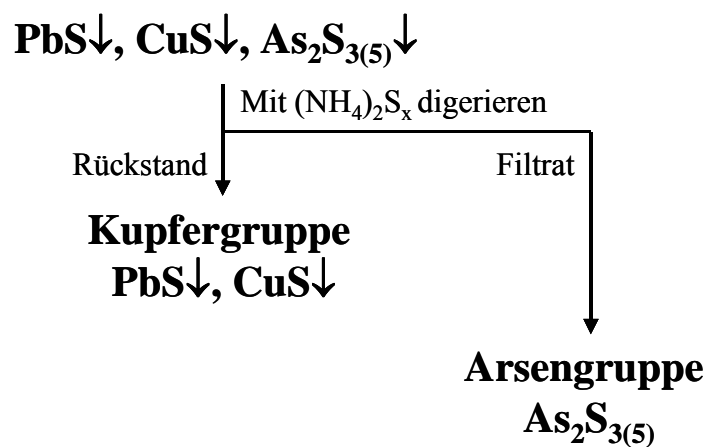
Einzelnachweise für Ag⁺:



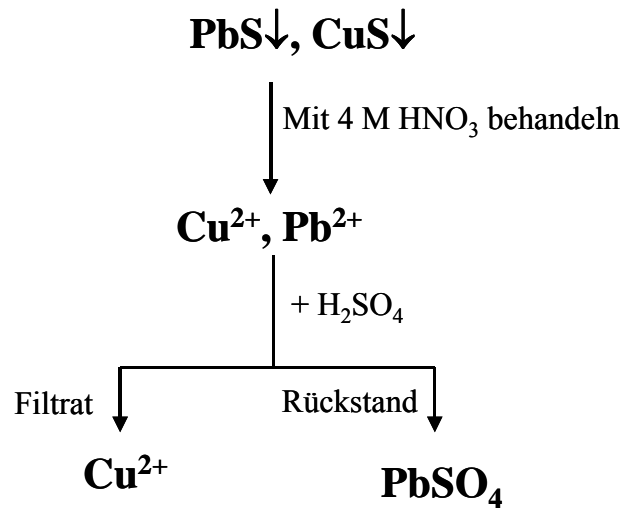
Einzelnachweise für Pb²⁺:



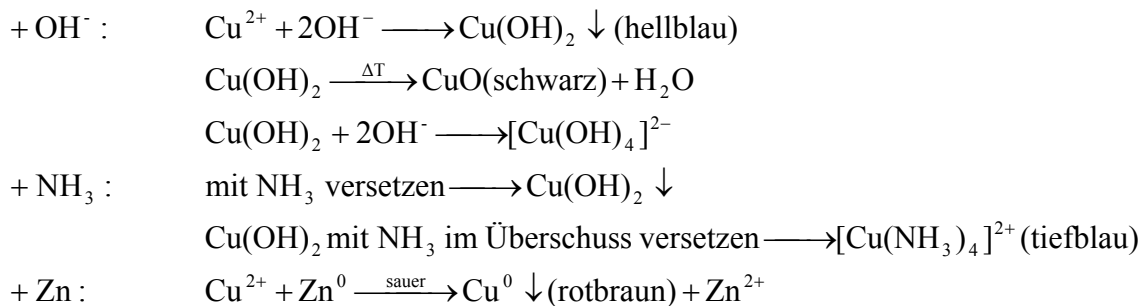
Trennungsgang der H₂S-Gruppe



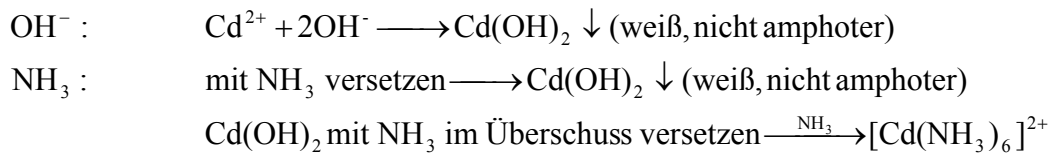
Der Rückstand (Kupfergruppe) wird folgendermaßen weiterbehandelt:



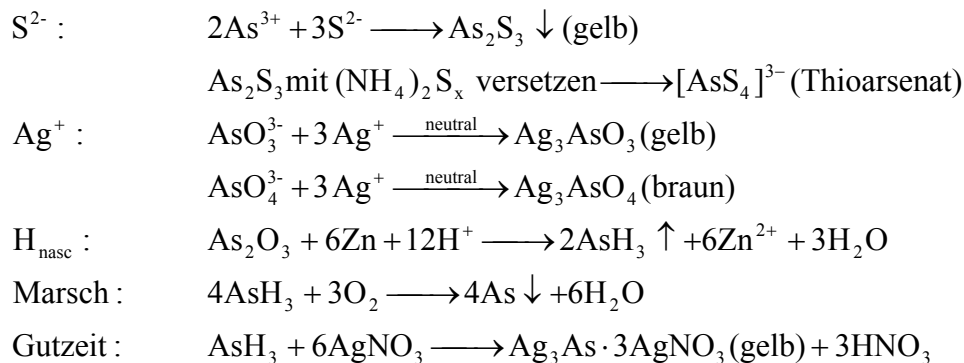
Einzelnachweise für Cu²⁺: Kupfersalze sind im allgemeinen blau gefärbt (CuO schwarz)



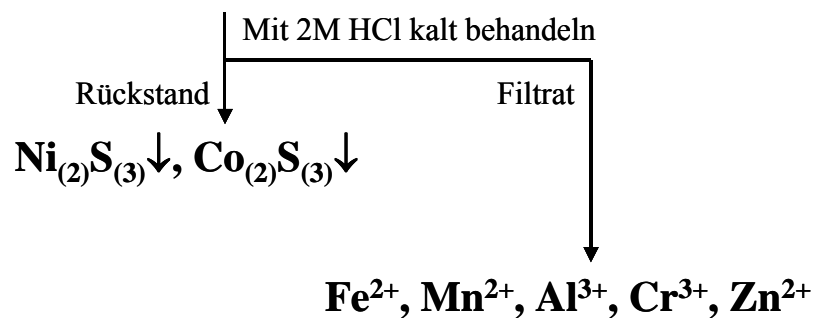
Einzelnachweise für Cd²⁺: Cadmiumsalze sind im allgemeinen weiß. Cadmium kann durch genaues Einstellen des pH-Wertes leicht von den anderen Ionen der H₂S-Gruppe getrennt werden.



Einzelnachweise für $\text{As}^{3+/5+}$: Arsen liegt in wässriger Lösung nicht als Kation sondern als Oxoanion vor und kann deshalb auch im Filtrat des Sodauszuges nachgewiesen werden.

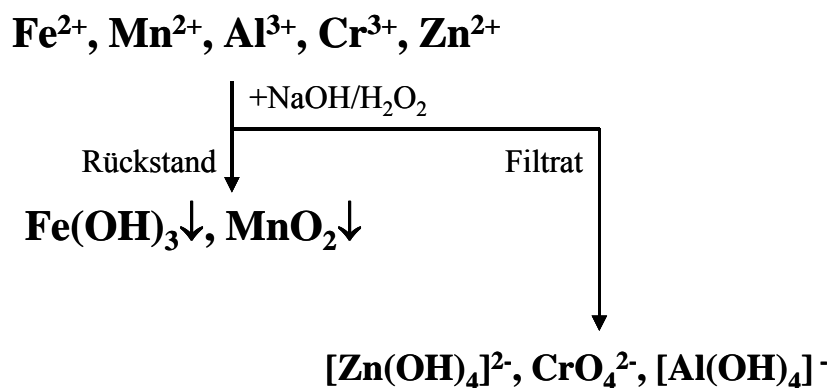


Trennungsgang der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe



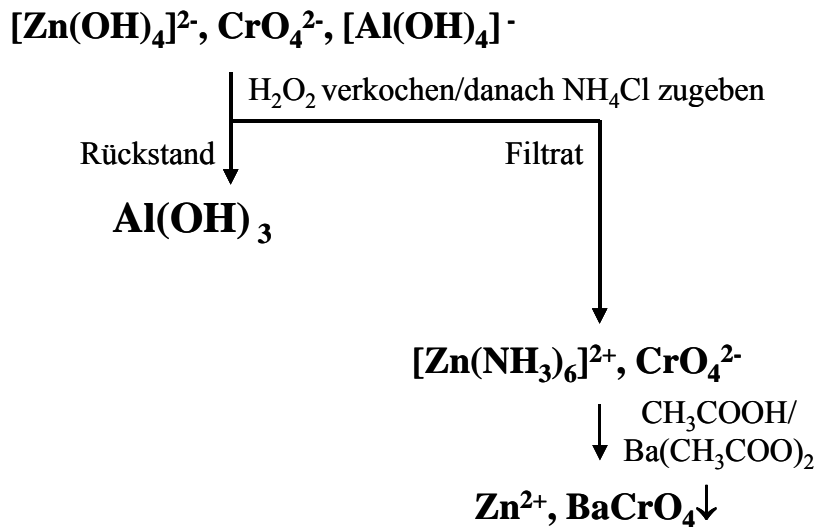
Der Rückstand wird in $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ in der Hitze gelöst. Nach Verkochen des H_2O_2 wird auf die Anwesenheit von Ni^{2+} und Co^{2+} geprüft (siehe Einzelnachweise).

Trennung von $\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$:

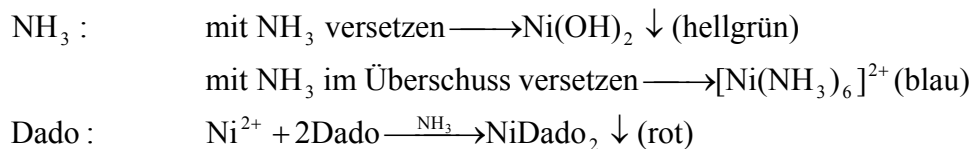


Der Rückstand wird in HCl gelöst und auf die Anwesenheit von Fe^{3+} und Mn^{2+} geprüft (siehe Einzelnachweise).

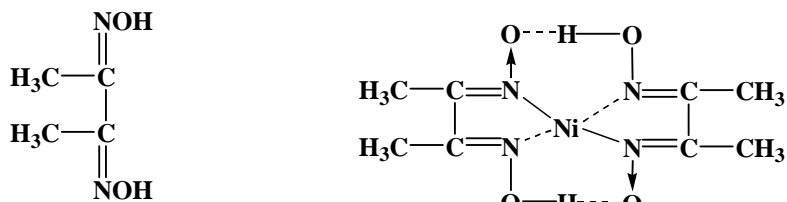
Trennung von $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, CrO_4^{2-} , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$:



Einzelnachweise für Ni²⁺: Nickelsalze sind im allgemeinen grün gefärbt.

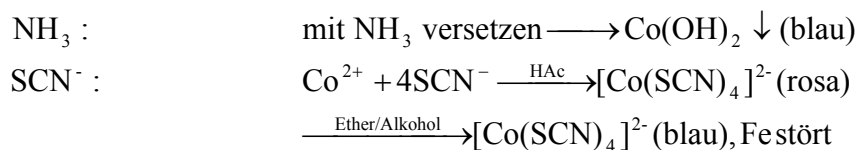


Dado = Diacetyldioxim

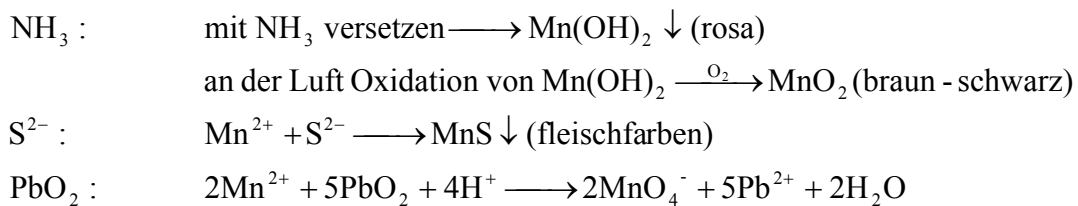


Dado

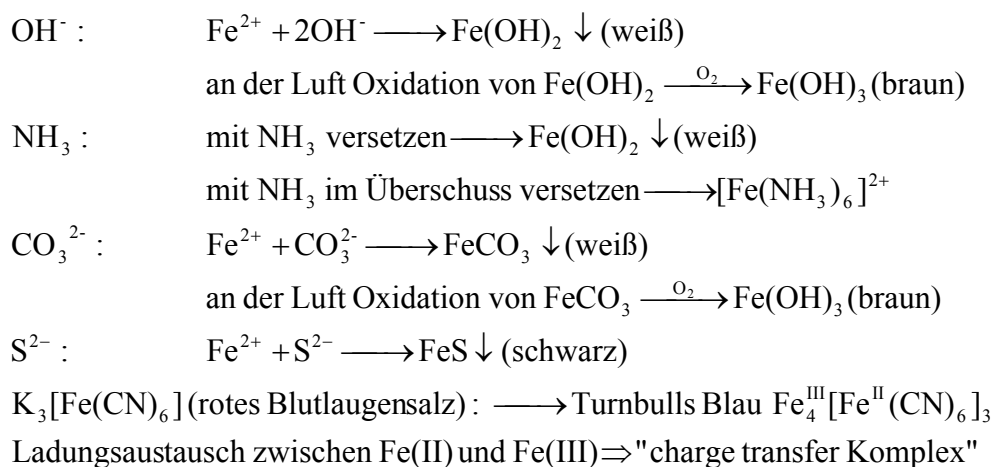
Einzelnachweise für Co²⁺: Kobaltsalze sind im allgemeinen rosa (mit Wasser) oder blau (wasserfrei) gefärbt.



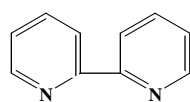
Einzelnachweise für Mn²⁺: Mangansalze sind im allgemeinen leicht rosa gefärbt.



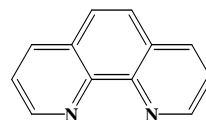
Einzelnachweise für Fe²⁺: Eisen(II)salze sind im allgemeinen leicht blau-grün gefärbt. Eisen(II)salze und Eisen(III)salze sind stabil, Lösungen von Eisen(II)salzen werden von Luftsauerstoff rasch zu Fe³⁺ oxidiert. In komplexierter Form sind auch Eisen(II)-Lösungen stabil. Fe²⁺ und Fe³⁺ zeigen unterschiedliche Reaktionen.



Organische Reagenzien wie α, α'-Dipyridyl oder 1,10-Phenanthrolin reagieren spezifisch mit Eisen(II) und nicht mit Eisen(III). Die Reaktionen werden im schwach sauren Medium durchgeführt.

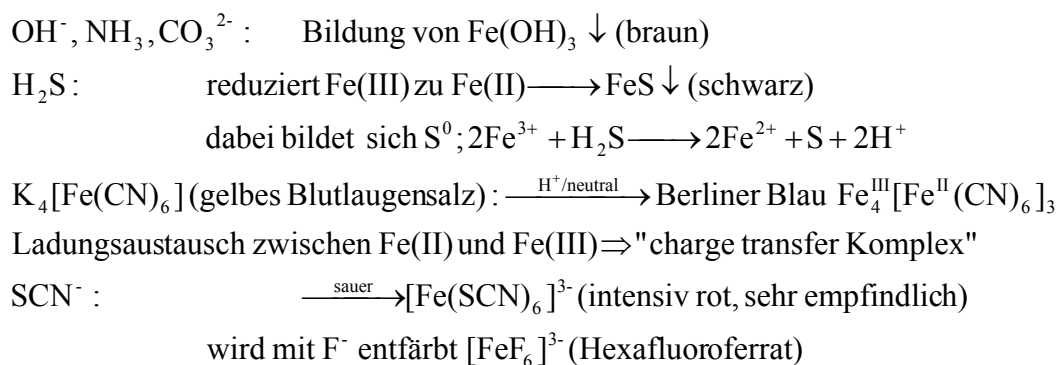


α,α'-Dipyridyl



1,10-Phenanthrolin

Einzelnachweise für Fe³⁺: Eisen(III)salze sind im allgemeinen leicht rotbraun gefärbt.



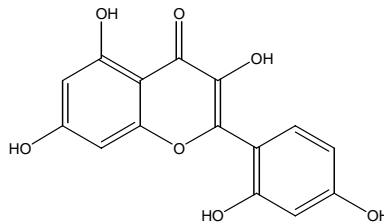
Einzelnachweise für Al³⁺: Aluminiumsalze sind farblos.

NH₃ : mit NH₃ versetzen → Al(OH)₃ ↓ (farblos, nicht löslich im Überschuß)

OH⁻ : Al³⁺ + 3 OH⁻ $\xrightarrow{\text{OH}^-}$ Al(OH)₃ ↓ (farblos)

Al(OH)₃ + OH⁻ $\xrightarrow{\text{OH}^-}$ [Al(OH)₄]⁻ (löslich)

Morin : $\xrightarrow{\text{HAc}}$ grüne Fluoreszenz im UV



Morin

Einzelnachweise für Cr³⁺: Chrom(III)salze sind im allgemeinen grün gefärbt, Chrom(VI)salze gelb.

NH₃ : mit NH₃ versetzen → Cr(OH)₃ ↓ (grün)

mit NH₃ im Überschuß versetzen → [Cr(NH₃)₆]³⁺ (löslich)

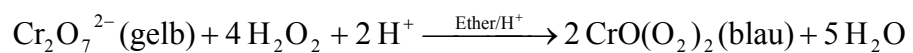
S²⁻ : mit (NH₄)₂S versetzen → Cr(OH)₃ ↓ (grün)

OH⁻ : Cr³⁺ + 3 OH⁻ → Cr(OH)₃ ↓ (grün)

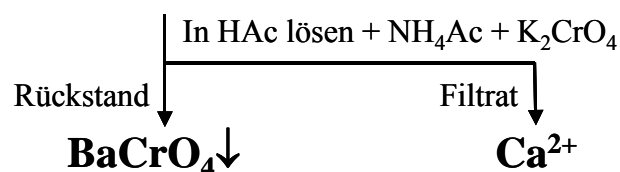
Cr(OH)₃ + 3 OH⁻ → [Cr(OH)₆]³⁻ (löslich)

Blaublitzreaktion :

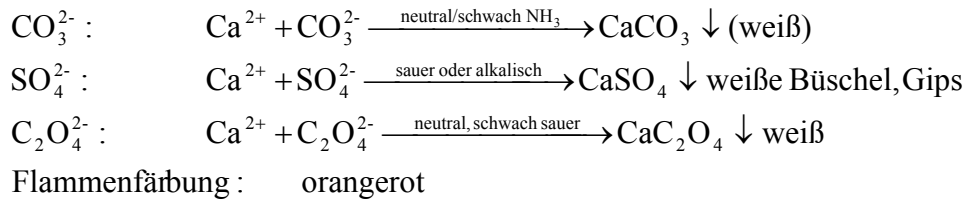
+ NaOH/H₂O₂, dann + HNO₃ oder H₂SO₄ :



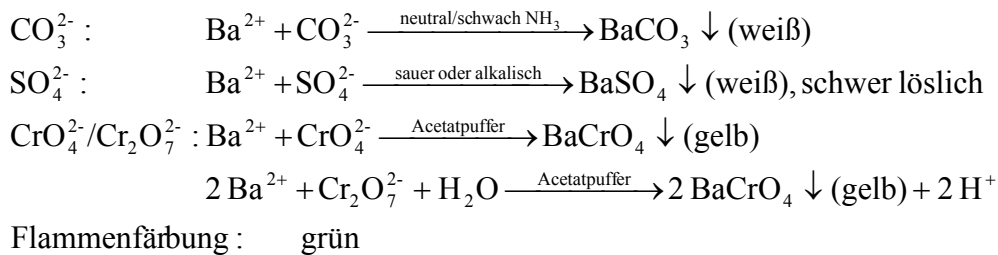
Trennungsgang (NH₄)₂CO₃-Gruppe



Einzelnachweise für Ca²⁺: Kalziumsalze sind im allgemeinen weiß gefärbt.



Einzelnachweise für Ba²⁺: Bariumsalze sind im allgemeinen weiß gefärbt.

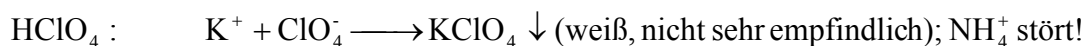


Lösliche Gruppe (Mg²⁺, NH₄⁺, K⁺, Na⁺)

Mit Ausnahme von Mg²⁺ gibt es praktisch keine schwerlöslichen Verbindungen, die für die Nachweise dieser Ionen geeignet sind.

Einzelnachweise für K⁺: Kaliumsalze sind im allgemeinen weiß gefärbt.

Flammenfärbung: Violett



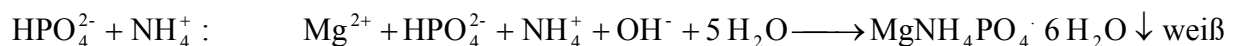
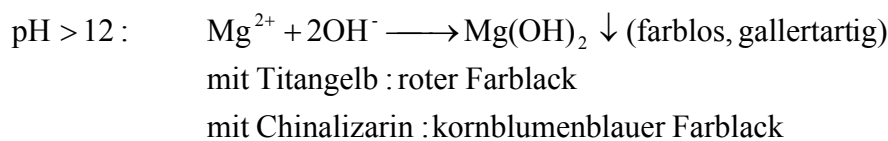
Einzelnachweise für Na⁺: Natriumsalze sind im allgemeinen weiß gefärbt.

Flammenfärbung: Intensiv gelb

Einzelnachweise für NH₄⁺: Ammoniumsalze sind im allgemeinen weiß gefärbt.

Nachweis siehe Vorproben

Einzelnachweise für Mg²⁺: Magnesiumsalze sind im allgemeinen weiß gefärbt.



Abschnitt III – Analyse eines Mischsalzes und Analyse eines Nahrungsergänzungsmittels

Mischsalz

Das Mischsalz wurde durch homogenes Verreiben mehrerer Einzelsalze hergestellt.

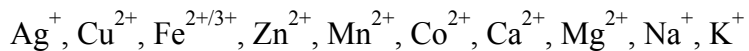
Die Vorgangsweise ist ähnlich wie bei den Einzelsalzen. Zur Vereinfachung ist die Gesamtzahl der Ionen angeführt.

Nahrungsergänzungsmittel / Pharmazeutica :

Diese beinhalten neben Kationen auch viele organische Zusatzstoffe wie Vitamine, Kohlenhydrate, Eiweiß, Fett sowie Lösungsmittel.

Sie sollen jeweils eine geeignete Menge (Kapsel, Tablette, Pulver) auflösen und vorhandene Kationen identifizieren.

Folgende Kationen sind üblicherweise in den Proben zu finden :



2.4. Abschnitt IV – pH-Wert, Leitfähigkeit

Allgemeine Einleitung

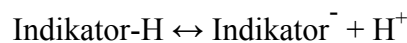
Es gibt eine kurze Beschreibung der pH-Wert Messung sowie Leitfähigkeitsmessungen in wässriger Lösung.

Als praktische Anwendung soll eine Titrationskurve aufgenommen werden.

Bestimmung des pH-Wertes einer Lösung

pH-Messung mittels Indikatoren

pH-Indikatoren sind schwache organische Säuren oder Basen, deren verdünnte Lösungen eine deutliche Abhängigkeit ihrer Farbe von der Wasserstoffionenkonzentration zeigen. Die Farbänderung geschieht kontinuierlich im Sinne der schematischen Gleichung



saure Form alkalische Form

$$K_{\text{IND}} = [\text{Indikator}^-] [\text{H}^+] / [\text{Indikator-H}]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{IND}} - \log ([\text{Indikator-H}] / [\text{Indikator}^-])$$

Der Farbwechsel erfolgt bei $\text{pH} = \text{p}K_{\text{IND}}$. Praktisch beobachtet man jedoch einen Umschlagsbereich. Dies kommt daher, dass man eine Farbe nur rein erkennt, wenn die andere vollständig verschwunden ist. Man kann annehmen, dass dies beim Verhältnis 1:10 oder 10:1 der Fall ist. Das Umschlagsintervall zeigt daher eine Breite von ca. 2 pH-Einheiten:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{IND}} \pm 1$$

Ist der Indikator eine mehrbasige Säure (oder Base), so können bei genügend großer pK-Wertdifferenz zwei getrennte Umschlagsgebiete beobachtet werden :

z.B. Thymolblau : Umschlagsbereich 8,0 (gelb) - 9,6 (blau)

Mischindikatoren

Das Prinzip beruht darauf, dass im Umschlagsbereich die Farben der beiden Komponenten zueinander komplementär sind. Das menschliche Auge nimmt einen Grauton wahr. Die beiderseits anschließende Farben kontrastieren sehr scharf gegen das graue Umschlagsgebiet. Beispiele sind in Tabelle angeführt.

Tabelle 3: Mischindikatoren

pH	3	3-4	4
Dimethylgelb	rot	orange	gelb
Methylenblau	blau	blau	blau
Mischung	violett	grau	grün
pH	4	4-6	6
Bromkresolgrün	gelb	grün	blau
Methylrot	rot	orange	gelb
Mischung	orangerot	grau	grün

Praktische Durchführung der pH-Bestimmungen mit Indikatoren

Jeweils ca. 1 mL Probelösung wird entnommen und mit einigen Tropfen Indikatorlösung versetzt. Die beobachtete Farbe wird in eine Tabelle (Tabelle) eingetragen und so der ungefähre pH-Wert bestimmt.

Tabelle 4: pH-Bestimmung mit Indikatoren

Indikatorlösung (0,1 % in Ethanol)	Umschlagbereich und Farbe	Probelösung
Dimethylgelb	2,9 (rot) - 4,0 (gelb)	
Methylorange	3,0 (rot) - 4,4 (gelb)	
Mischindikator 5	4,4 - 5,8	
Methylrot	4,4 (rot) - 6,2 (gelb)	
Neutralrot	6,8 (rot) - 8,2 (orange)	
Phenolphthalein	8,2 (farblos) - 10,0 (rot)	

Pflanzenextrakte als Indikatoren

Neben den käuflich erwerbbaeren Indikatoren können auch Pflanzenextrakte als pH-Indikatoren verwendet werden. Beispiele sind in Tabelle angeführt

Tabelle 5: Pflanzenextrakte als Indikatoren

Pflanzenextrakt	Farbe nach Extraktion	pH 1-3	pH 5-7	pH 7-9	pH 9-12
Rotkrautsaft	rot	rot	bläulich	blaugrün	grün
Tomatenblätter	grün	braun	gelbgrün	gelbgrün	grün
Rote Zwiebel	rot	rot	pink	gelblich	gelbgrün
Malventee		rot	rötlich	grünlich	grün

pH-Messung mittels Fertigteststreifen

Zur besseren Handhabung können anstelle von Lösungen auch Teststreifen, die mit Indikatorlösungen getränkt wurden, verwendet werden. Die Genauigkeit entspricht im wesentlichen der Messung mit Indikatorlösungen.

Elektrometrische (= potentiometrische) pH-Messung

In der Potentiometrie wird die Potentialdifferenz (= Spannung) zweier „Halbzellen“ gemessen. Eine der Halbzellen bezeichnet man als Referenzelektrode, die andere als Indikatorelektrode (= ionensensitive Elektrode). Das Potential der Indikatorelektrode hängt von der Konzentration (Aktivität) des zu bestimmenden Ions ab, während die Referenzelektrode ein konstantes Potential besitzt.

Das Display des Messgerätes zeigt die Potentialdifferenz **beider** Halbzellen.

$\Delta E = \text{Potential Indikatorelektrode} - \text{Potential Referenzelektrode}$

ΔE ist ein Maß für die Konzentration der Analytionen an der Indikatorelektrode. Ein geeignetes Meßsystem (pH/mV-Meter) sorgt dafür, dass während der Potentialmessung kein Strom im System fließt (würde man ein einfaches Voltmeter verwenden, fänden an den Elektroden chemische Umsetzungen statt, die zu Konzentrationsänderungen und damit zu ständigen Potentialänderungen führen würden).

Mittels Indikatorelektroden kann die Konzentration spezifischer Ionen bestimmt werden. Es gibt eine große Zahl von Indikatorelektroden verschiedenster Bauweisen und mit unterschiedlichen ionensensitiven Materialien.

Zur Messung der Hydroniumionenkonzentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ – also des pH-Wertes - haben sich spezielle Glassorten als ionensensitives Material durchgesetzt („**Glaselektrode**“).

Aufbau einer Glaselektrode

Am Ende eines einfachen Glasrohres ist die pH-sensitive Glasmembran angebracht. Sie kann kugelförmig, elliptisch, flach oder auch spitz sein. Die Elektrode ist mit einer Elektrolytlösung (sog. Innenpuffer), meist mit dem pH-Wert 7, gefüllt. Ein Silber- oder Platindraht sorgt für die elektrische Ableitung nach außen.

Wirkungsweise

Taucht man die Glaselektrode in eine wässrige Lösung ein, so bildet sich zwischen der Lösung außen und dem Innenpuffer über die Glasmembran eine Potentialdifferenz aus. Verbindet man den Ableitdraht der Glaselektrode mit einer Referenzelektrode, so kann eine Potentialdifferenz gemessen werden, dessen Wert der $[\text{H}_3\text{O}^+]$ -Konzentration proportional ist.

Das Messgerät „wandelt“ den gemessenen Potentialwert in pH-Einheiten um.

Die meisten Glaselektroden sind zur einfacheren Handhabung bereits mit einer eingebauten Referenzelektrode kombiniert → **kombinierte Glaselektrode** oder **Einstabmesskette**.

Vorgangsweise bei der pH-Messung

Ist der pH-Wert der Eichlösung (pH 7), gleich dem pH-Wert der Innenlösung (pH 7), sollte die Potentialdifferenz 0 V betragen. Eine herstellungsbedingte Abweichung von 0 V nennt man **Asymmetriepotential** der Elektrode.

Trägt man in einem Diagramm den gemessenen pH-Wert (bzw. Potentialwert) einer bekannten Eichlösung gegen den theoretischen pH-Wert auf, so sollte sich im Idealfall nach verbinden der Punkte eine Gerade mit einer Potentialänderung von 58,16 mV pro pH-Einheit ergeben (**Steilheit** der Elektrode).

$$\text{Potential } E = \text{Potential } E^* + R \cdot T/nF \cdot \text{pH} = \text{Potential } E^* + 0,5816 [\text{Volt}] \cdot \text{pH}$$

Produktionsbedingt wird dieser Idealfall in der Praxis meist nicht erreicht. Im stark sauren und besonders im stärker alkalischen Bereich zeigen Glaselektroden massive Abweichungen vom Idealen Verhalten (Säurefehler – Alkalifehler).

Jede Glaselektrode zeigt im Lauf der Zeit Alterungserscheinungen an der ionensensitiven Glasmembran. Das Potential der Referenzelektrode kann sich beispielsweise durch Verlegen des Diaphragmas und bei Änderungen der KCl-Konzentration verschieben. Die dadurch verursachten Veränderungen des Asymmetriepotentials und der Elektrodensteilheit müssen durch **Eichung** der Glaselektrode korrigiert werden.

Praktische Durchführung der pH-Bestimmungen mit pH-Meter

Gemessen wird mit dem Laborgerät ORION 1230.

- Glaselektrode eichen (Vorschrift beim pH-Meter)
- Glaselektrode in die Probelösung tauchen und Messwert ablesen

Bestimmung der Leitfähigkeit einer Lösung***Prinzip***

Unter Leitfähigkeit einer Substanz versteht man den reziproken Wert des Widerstandes, der von der Länge l , dem Querschnitt A und vom spezifischen Widerstand σ des Leiters abhängt:

$$R = \sigma \cdot l/A \quad [\Omega]$$

Für Elektrolytlösungen wird der spezifische Widerstand σ durch die spezifische Leitfähigkeit κ ersetzt :

$$\kappa = 1/\sigma \quad [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \text{ oder } [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

$$\text{Leitfähigkeit } L = 1/R \quad [\text{S, Siemens}]$$

Die spezifische Leitfähigkeit κ wird zwischen zwei Pt-Elektroden von je 1 cm^2 Fläche in einem Abstand von 1 cm gemessen. Das Verhältnis l/A charakterisiert eine Leitfähigkeitsmesszelle und wird als Zellkonstante $k \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ bezeichnet.

$$\kappa = 1/R \cdot l/A = 1/R \cdot k$$

Die Leitfähigkeit einer Lösung hängt u.a. von folgenden Faktoren ab :

- Von der Konzentration der vorhanden Ionen
- Von der Beweglichkeit der Ionen : Ladung, Radius, Temperatur
- Von der Geometrie der Meßanordnung → Zellkonstante

Die molare Leitfähigkeit (Beispiele siehe Tabelle) ist der Quotient aus der spezifischen Leitfähigkeit und der molaren Konzentration c:

$$\Lambda = \kappa/c \text{ [Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\text{]}$$

Tabelle 6: Beispiele für molare Leitfähigkeitswerte

Kationen	Λ_+^0 [Ohm ⁻¹ .cm ² .mol ⁻¹]	Anionen	Λ_-^0 [Ohm ⁻¹ .cm ² .mol ⁻¹]
H ⁺	350	OH ⁻	199
Na ⁺	50	F ⁻	55
Ag ⁺	62	Cl ⁻	76
Ce ³⁺	70	NO ₃ ⁻	72
Mg ²⁺	53	SO ₄ ²⁻	80
Co ²⁺	55	CO ₃ ²⁻	69

Bei einer Leitfähigkeitsmessung erhält man zunächst den sogenannten Leitwert L, der von der Konzentration der Ionen in der Lösung sowie von der Zellkonstante k der verwendeten Messzelle abhängt [misst man identische Lösungen mit unterschiedlichen Messzellen, so würde man (wahrscheinlich) unterschiedliche Messwerte erhalten!]. Um vergleichbare Messwerte zu erhalten, muss die spezifische Leitfähigkeit κ ermittelt werden.

Zusammenhang zwischen Leitwert L , Zellkonstante k und spez. Leitfähigkeit κ :

$$\kappa = L \cdot k$$

Zu beachten ist die starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Praktische Durchführung der Leitfähigkeitsmessung in wässriger Lösung

Es gibt verschiedene Typen von Geräten zur Leitfähigkeitsmessung:

- Typ 1:** Bei sehr einfachen oder auch bei älteren Geräten wird die Zellkonstante bei der Ausgabe des Messwertes nicht automatisch berücksichtigt: κ ist gesondert zu berechnen.
- Typ 2:** Moderne Geräte erlauben die manuelle Eingabe der Zellkonstante und geben dann bereits die spezifische Leitfähigkeit aus.
- Typ 3:** Manche Geräte werden bereits mit einer dazugehörigen Messzelle geliefert, deren Zellkonstante intern gespeichert ist. Bei der Messung wird automatisch κ angezeigt.

Bestimmen Sie die spez. Leitfähigkeit κ der Probelösung mit Gerät **ORION Model 1230** (entspricht Typ 3).

Aufnahme einer Titrationskurve

Genau 25 mL der Probelösung (Säure) werden in ein Becherglas pipettiert und einige Tropfen einer Indikatorlösung nach Wahl (entweder Methylrot, Mischindikator 5 oder Phenolphthalein) zugegeben. Die Farbe der Lösung wird registriert.

Dann werden eine Glaselektrode und eine Leitfähigkeitsmesszelle in die Säurelösung getaucht und am Messgerät die Anfangswerte abgelesen.

Anschließend wird 0,1 M NaOH in 0,25 mL-Schritten mittels elektronischer Bürette in das Becherglas dosiert.

Nach kurzer Equilibrierungszeit wird das angezeigte Volumen sowie die abgelesenen Messwerte notiert.

Das Ergebnis der Titration wird graphisch mL vs. Messwert pH bzw. mL vs Messwert Leitfähigkeit dargestellt und anschließend ausgewertet.

Vergleichen Sie den Farbumschlag des Indikators mit den von Ihnen erhaltenen pH-Werten.

2.5. Abschnitt V - Titrationsen, Wasserhärte

Arbeitsprogramm

Bestimmung HCO_3^- in einer Mineralwasserprobe:

Die Hydrogencarbonat-Konzentration einer Mineralwasserprobe wird durch Titration mit Salzsäure und Methylorange als Indikator bestimmt

Bestimmung von Ca^{2+} und Mg^{2+} in einer Mineralwasserprobe:

In zwei weiteren Titrationsen wird der Anteil an Ca^{2+} und Mg^{2+} komplexometrisch bestimmt.

Härtebestimmung mittels Fertigtest (sog. Wasserkoffer)

Bestimmung von Hydrogencarbonat in einer Mineralwasserprobe

Tolerierte Abweichung des Endergebnisses vom Sollwert: $\pm 10\%$

Bonuspunkt: Abweichung vom Sollwert $< \pm 5\%$

Prinzip

Hydrogencarbonat reagiert mit HCl entsprechend der Gleichung



Der Endpunkt wird durch Färbänderung von Methylorange von gelb (alkalisch) nach rot (sauer) angezeigt. Das bei der Reaktion entstehende CO_2 muss aus der Lösung entfernt werden. „Freies“ CO_2 in einer Lösung erhöht die Acidität. Entfernt man CO_2 durch Kochen aus der Lösung, erhält man den für die Titration maßgeblichen pH-Wert.

Chemikalien, Reagenzien

Indikatorlösung : Methylorange

0,1 M HCl

0,1 M NaOH

Kaliumhydrogeniodat fest

Titerstellung

Der Titer der verwendeten ca. 0,1 M HCl-Lösung wird durch Titration mit einer NaOH-Maßlösung ermittelt, deren Konzentration genau bekannt ist. Der Titer der NaOH-Maßlösung wird durch Titration einer genau gewogenen Menge von $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ (Kaliumhydrogenbijodat oder auch Kaliumhydrogenjodat genannt) bestimmt. **1 mL einer genau 0.1 M NaOH entspricht 0,1 mMole $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$.**

Es werden gerade soviel mg $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ genau eingewogen, dass etwa 20–25 mL der zu stellenden NaOH verbraucht werden. Aus dem Verbrauch an NaOH und der Einwaage an $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ wird die genaue Molarität der NaOH-Lösung errechnet .

Ausführung der Bestimmung

Zunächst muss eine Übersichtstiteration (etwa 40 g Probelösung) durchgeführt werden: Die genau gewogene Probenmenge wird in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Nach Zugabe von max. 2 Tropfen Methylorange titriert man mit 0.1 M HCl, bis die Lösung eine rote Farbe zeigt. Dann wird aufgeköcht, um CO₂ aus der Lösung zu entfernen. Hat sich die Lösung wieder gelb gefärbt, muss weiter titriert werden. Nach dem erneuten Farbumschlag wird wieder aufgeköcht und abgekühlt. Die Prozedur wird so lange wiederholt, bis die rote Farbe nach dem Aufkochen bestehen bleibt.

Liegt der Verbrauch an HCl innerhalb des Bürettenvolumens (günstig wäre zwischen 10 und 45 mL), so können die drei weiteren notwendigen Bestimmungen mit der eingewogenen Probenmenge durchgeführt werden. Ist dies nicht der Fall, muss die Probenmenge je nach Bedarf entweder vergrößert oder verringert werden.

1 mL einer genau 0,1 M HCl entspricht 0,1 mM (6,1 mg) HCO₃⁻

Angabe des Endergebnisses

Als Ergebnis sind im Protokoll der Mittelwert und die Standardabweichung (Achtung: Auf signifikante Stellen achten!) aus mindestens drei Titrationen in **mg HCO₃⁻/kg Probe** anzugeben.

Komplexometrische Bestimmung von Ca²⁺ und Mg²⁺

Tolerierte Abweichung des Endergebnisses vom Sollwert: ± 10%

Bonuspunkt: Abweichung vom Sollwert < ± 5%

Bestimmung der Summe von Ca²⁺ und Mg²⁺

Wiederum muss eine Übersichtstiteration mit etwa 50 g Probelösung durchgeführt werden. Da die Anwesenheit von Hydrogencarbonat schleppende Farbumschläge verursachen kann, ist es notwendig, die Probelösung vor der Titration mit etwa 1 mL konzentrierter HCl zu versetzen und kurz aufzukochen, um das Hydrogencarbonat aus der Lösung zu entfernen.

Die Summe an Calcium und Magnesium kann dann mit EDTA unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indikator im schwach alkalischen Medium (NH₃/NH₄Cl-Puffer) bestimmt werden. Der Indikator als Verreibung mit Ammonchlorid und in Tablettenform gepresst ist kommerziell als „Puffertablette“ (Fa. Merck) erhältlich.

Chemikalien, Reagenzien

Indikator-Puffertabletten

konzentrierter Ammoniak

konzentrierte Salzsäure

0,1 M EDTA-Lösung (TITRIPLEX, Komplexon III, Di-Na-EDTA)

Ausführung der Bestimmung

Etwa 50 g Mineralwasser werden genau in einen Erlenmeyerkolben eingewogen, mit konzentrierter HCl versetzt und kurz aufgekocht. Dann wird eine Indikator- Puffertablette und nach deren Auflösung 1mL konzentrierte Ammoniaklösung hinzugegeben (pH 10-11). Nach dem Verdünnen auf 100 – 150 mL wird bis zum scharf erfolgendem Umschlag von rot nach grün (mit schwach grauem Unterton) titriert.

1 mL 0,1 M Titriplex III Lösung = 4,008 mg Ca

1 mL 0,1 M Titriplex III Lösung = 2,431 mg Mg

Die Titration muss nach Durchführung der Übersichtstitration mindestens dreimal ausgeführt werden!

Bestimmung von Ca^{2+} mit Calconcarbonsäure

Mit Calconcarbonsäure als Indikator kann Calcium neben Magnesium bestimmt werden. Barium und Strontium werden mittitriert. Ist kein Magnesium zugegen, so ist der Lösung eine Spatelspitze eines Magnesiumsalzes hinzuzufügen, da hierdurch der Umschlag deutlich verschärft wird.

Chemikalien, Reagenzien

Kaliumhydroxid, fest

Konzentrierte HCl

Calconcarbonsäure, Verreibung mit Kochsalz

0,1 M EDTA-Lösung (TITRIplex, Komplexon III, Di-Na-EDTA)

evtl. etwas Magnesiumsalz, fest

Ausführung der Bestimmung

Etwa 50 g Mineralwasser werden genau in einen Erlenmeyerkolben eingewogen, mit konzentrierter HCl versetzt und kurz aufgekocht. Etwa ,5 g Kaliumhydroxid werden zugegeben und völlig aufgelöst, sodass vorhandenes Magnesium ausfällt und die Lösung einen pH-Wert von etwa 12 besitzt. Die Lösung wird mit Wasser auf 100-150 mL verdünnt. Nach Zugabe von 0,2- 0,4 g der Calconcarbonsäureverreibung (etwa 1 Spatelspitze) wird unter kräftigem Rühren mit 0,1 M Titriplex III Lösung bis zum Farbumschlag von weinrot nach reinblau titriert.

1 mL 0,1 M Titriplex III Lösung = 4,008 mg Ca

Die Titration muss nach Durchführung der Übersichtstitration mindestens dreimal ausgeführt werden!

Berechnungen

Aus der bei der Summentitration verbrauchten Menge an EDTA ergeben sich die in der Lösung vorliegenden Mole bzw. mM an Ca^{2+} und Mg^{2+} . Es ist aus naheliegenden (?) Gründen aber nicht möglich, aus der Anzahl der Mole Erdalkalien direkt mg Erdalkalien zu berechnen. Es wird daher vom Summenverbrauch in mL ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) der Verbrauch der Titration mit Calconcarbonsäure (Ca^{2+}) abgezogen. Die Differenz entspricht dem Verbrauch an EDTA für Mg^{2+} . Dann muss in mg/L Probe umgerechnet werden.

Aus diesen jeweils drei Bestimmungen (Mindesterfordernis) errechnen Sie die Mittelwerte und die entsprechenden Standardabweichungen (Achtung: Auf signifikante Stellen achten!). Die Ergebnisse der Bestimmungen werden im Protokoll in **mg Ca²⁺/kg Probe** bzw. **mg Mg²⁺/kg Probe** (Mittelwert ± Standardabweichung) angegeben.

Gesamthärte Bestimmung von wässrigen Proben mittels Fertigtest

Wasserhärte

Die Härte (**Gesamthärte**) eines Wassers ist bedingt durch seinen Gehalt an Salzen der Erdalkalimetalle Calcium, Magnesium, Strontium und Barium (**Härtebildner**). Da Strontium und Barium in Wässern üblicherweise nur in Spuren vorkommen, definiert man die Härte als Gehalt eines Wassers an Calcium-Ionen (Ca²⁺) und Magnesium-Ionen (Mg²⁺) in mmol/L. Es ist jedoch üblich, die Angabe der Wasserhärte nur auf Calcium zu beziehen, d.h., auch den Magnesiumanteil (ca 15-30% der Gesamthärte) als Calcium auszudrücken.

Offiziell muss die Wasserhärte in SI-Einheiten angegeben werden, d.h. in mmol Ca²⁺/dm³. Als praktische Maßeinheit verwendet man jedoch häufig den **Deutschen Grad**, °d, der definiert ist als:

$$1^\circ\text{d} = 10 \text{ mg/L CaO}$$

Da wegen der molaren Masse von CaO (56 mg/mmol) 10 mg CaO $10/56 = 0.178$ mmol Ca²⁺ entsprechen, gilt ferner

$$1^\circ\text{d} = 0.178 \text{ mmol/L Ca}^{2+}$$

bzw.

$$1 \text{ mmol/L Ca}^{2+} = 5.6^\circ\text{d}$$

Die nach Wasserenthärtung ggf. noch vorhandene Härte bezeichnet man als **Resthärte**. Die zur Beurteilung von Wasser nach der Härte herangezogene Einteilung ist in Tabelle zusammengefasst. Diverse Umrechnungen von Härteangaben sind in Tabelle angeführt

Tabelle 7: Beurteilung von Wasser nach der Härte

Beurteilung des Wassers	Wasserhärte in °d	in mmol/L Ca ²⁺
weich	< 7	< 1,3
mittelhart	7 – 14	1,3 – 2,5
hart	14 – 21	2,5 – 3,8
sehr hart	> 21	> 3,8

Tabelle 8: Umrechnung von Härteangaben

Umrechnung	mmol/l Ca ²⁺ + Mg ²⁺	mg/l (ppm) Ca ²⁺	°d
1 mmol/l Ca ²⁺ + Mg ²⁺	1	40,08	5,60
mg/l (ppm) Ca ²⁺	0,025	1	0,140
1 °d	0,18	7,14	1

Bestimmung von Gesamthärte mittels Merck Kompaktlabor für Wasseruntersuchungen

Reagenzien:

- 1 Flasche Gesamthärte-Test, Reagenz 1, Indikatorlösung
- 1 Flasche Gesamthärte-Test, Reagenz 2, Titrierlösung

Durchführung:

1. Ein Testglas entnehmen und mehrmals mit dem zu prüfenden Wasser spülen.
2. Testglas mit Hilfe der Kunststoffspritze bis zur 5-ml Marke mit Wasserprobe füllen.
3. 3 Tropfen Indikatorlösung zugeben und vorsichtig umschwenken. Bei Anwesenheit von Härtebildnern färbt sich die Probe rot.
4. Reagenzflasche mit Titrierlösung entnehmen. Flasche aufrecht halten und Stempel der ausgeschraubten Titrierpipette von der untersten Position aus langsam herausziehen, bis der untere Rand der schwarzen Stempeldichtung mit der Nullmarkierung der Skala übereinstimmt.
5. Titrierpipette von der Reagenzflasche abschrauben und die Spitze des Tropfrohrs kurz abstreifen.
6. Titrierlösung langsam und unter Umschwenken zur Wasserprobe tropfen, bis deren Farbe von rot über grauviolett nach grün umschlägt. Kurz vor dem Farbumschlag nach jedem Tropfen einige Sekunden warten und Testglas dabei umschwenken.
7. Am unteren Rand der schwarzen Stempeldichtung auf der entsprechenden Skala der Titrierpipette die Gesamthärte in °d bzw. in mmol/l ablesen.
8. Restliche Titrierlösung aus der Titrierpipette in die Reagenzflasche zurückdrücken und die Pipette wieder fest auf die Flasche aufschrauben.

Bestimmung von Ammonium mittels Merck Kompaktlabor für Wasseruntersuchungen

Durchführung:

1. Zwei Testgläser entnehmen und mehrmals mit dem zu prüfenden Wasser spülen.
2. In beide Testgläser mit Hilfe der Kunststoffspritze je 5 ml Wasserprobe füllen.
3. Eines der beiden Testgläser in den zugespitzten Teil des Schiebekomparators einsetzen (Blindprobe). **In dieses Glas keine Reagentien geben.**
4. In das andere Testglas 12 Tropfen Reagens 1 geben, Glas verschließen und kurz schütteln.
5. 1 gestrichenen Mikrolöffel Reagens 2 zugeben, Glas schließen und Reagens durch Schütteln lösen.
6. Nach 5 min 4 Tropfen Reagens 3 zugeben, Glas verschließen und kurz schütteln
7. 7 min warten, dann Testglas mit der Messprobe in den abgerundeten Teil des Schiebekomparators einsetzen und Komparator so auf die aufgeklappte Farbkarte stellen, dass sein zugespitztes Ende auf die Zahlenwerte zeigt.
8. Testgläser öffnen und Schiebekomparator so lange auf der Farbskala verschieben, bis bei Draufsicht auf die beiden Gläser die Farben bestmöglich übereinstimmen.
9. Am zugespitzten Ende des Schiebekomparators Messwert in mg NH₄⁺/L ablesen.

Titrimetrische Bestimmung von Chlorid nach Extraktion von NaCl aus Wurstwaren

Extraktion von Wurstwaren

Kurzbeschreibung der Analyse

Das Probenhomogenat wird mit heißem Wasser extrahiert, wobei die Proteine ausgefällt werden. Nach Filtration und Ansäuern wird dem Extrakt Silbernitrat im Überschuss zugesetzt, um AgCl auszufällen. Der verbliebene Überschuss an Ag^+ wird nach Volhard mit NH_4SCN -Lösung titriert. Aus dem Verbrauch an NH_4SCN -Lösung wird der NaCl-Gehalt rechnerisch ermittelt.

Reagentien

- Indikatorlösung : Eisenammoniumsulfat, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:
- Reagens I : Kaliumhexacyanoferrat , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 10,6 g auf 100 mL auffüllen,
- Reagens II : Zinkacetat, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 22 g + 3 mL Eisessig, auf 100 mL auffüllen

- 0,1 M AgNO_3 - Maßlösung
- 0,1 M NH_4SCN - Maßlösung

- Salpetersäure 65 %
- Eisessig

Analysenablauf

1. Die Probe wird zerkleinert und homogenisiert.
10 g davon werden in einem 300 mL Erlenmeyerkolben auf 1 mg genau eingewogen, mit 100 mL heißem Wasser versetzt und kräftig geschüttelt.
Erlenmeyerkolben im kochendem Wasserbad unter gelegentlichem Umschütteln 15 min erhitzen.
2. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur werden nacheinander 2 mL Reagens I und 2 mL Reagens II zugegeben. Nach jeder Zugabe gründlich durchmischen.
Erlenmeyerkolben 30 min bei Raumtemperatur stehen lassen.
3. Inhalt in 250 mL Maßkolben überführen und bis zur Marke mit Wasser auffüllen.
Nach dem Durchmischen durch ein trockenes Faltenfilter filtrieren.

4. 25 mL des Filtrates werden in einen 300 mL Erlenmeyerkolben mit Schliff pipettiert. Nach Zugabe von 5 mL HNO₃ und 1 mL Indikatorlösung werden 20 mL Silbernitrat-Maßlösung in den Kolben pipettiert. Kräftig schütteln, damit sich der entstandene Niederschlag zusammenballt. Inhalt des Kolbens mit NH₄SCN-Maßlösung bis zur schwachen Braunfärbung titrieren.

Berechnung

$$\% \text{ Chlorid als NaCl pro kg Wurst} = (a-b) \cdot 0,058448 \cdot 100 / \text{Einwaage in g}$$

a = ml 0,1 M AgNO₃-Lösung

b = mL 0,1 M SCN⁻-Lösung

2.6. Abschnitt VI - Photometrie

Es ist eines der folgenden photometrischen Beispiele in Gruppen von bis zu 3 Personen zu bearbeiten:

- Photometrische Bestimmung von Eisen(III) mit Thiocyanat
- Photometrische Bestimmung von Kobalt mit Nitroso-R-Salz
- Photometrische Bestimmung von Chrom mit Diphenylcarbazid
- Photometrische Bestimmung von Fe(II) mit Phenanthrolin

Tolerierte Abweichung des Endergebnisses vom Sollwert: $\pm 10\%$

Bonuspunkt: Abweichung vom Sollwert $< \pm 5\%$

Photometrische Bestimmung von Fe^{3+} mit Thiocyanat

Allgemeines

Eisen ist für Pflanzen (Chlorophyllsynthese), Tiere und Menschen ein biologisch wichtiges Element. Die Aufnahme des Eisens erfolgt bei Tieren und Menschen hauptsächlich als Fe(II) durch die Schleimhautzellen des Darms. Die Bioverfügbarkeit des Eisens in der Nahrung ist gering. Transferrin komplexiert resorbiertes Eisen und bringt es in die Zielorgane. Speicherung vorwiegend in Leber, Milz und Knochenmark als Ferritin und Hemosiderin. Häm ist Co-Faktor bei vielen Enzymen und Proteinen (Cytochrome, Katalase, Peroxidasen, Hämoglobin, Myoglobin...) und enthält Eisen als Zentralatom ($Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ Redoxreaktionen). Eine Unterversorgung an Eisen führt zur Eisenmangelanämie, verbunden mit einer erhöhten Resorption von Schwermetallen, häufig hervorgerufen durch die geringe Bioverfügbarkeit des Eisens. Eine Überdosierung (z.B. durch Eisentabletten bei Kindern, ca. ab 1 g) kann über blutende Gastritis, Schock bis zum Tod innerhalb weniger Stunden führen. Zur Kontrolle, ob der Körper gut mit Eisen versorgt ist, dient die Bestimmung im Serum. Die Bestimmung in Nahrungsmitteln sollte Aufschluss geben, ob eine genügende Versorgung gewährleistet ist. Nicht überall ist ein Eisengehalt erwünscht. Kalke und Dolomite dienen als Füllstoffe für die Papierherzeugung. Ein Eisengehalt der Minerale würde den Weißegrad des Papiers und somit seine Qualität herabsetzen. Eine ständige Kontrolle des angelieferten Rohmaterials auf den Eisengehalt ist somit notwendig.

Photometrische Bestimmung von Fe^{3+}

Eisen(III) ergibt mit Thiocyanat in saurer Lösung rote Komplexe. Die Farbintensität hängt in erster Linie von der Reagenzkonzentration, von der verwendeten Säure und von der Reaktionszeit der Lösung ab. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit dieser Methode muss ein Thiocyanatüberschuss angewandt werden. Es ist wichtig, dass die Farb- und die Vergleichslösung die gleiche Konzentration Thiocyanat besitzen, da bereits ein geringer Unterschied in der Reagenzkonzentration eine große Farbänderung bewirkt. Die Konzentration der verwendeten Säure beeinflusst die Farbintensität viel weniger.

Probenanforderung : 100 mL Maßkolben

Probenvorbereitung : Mit destilliertem Wasser auffüllen und umschütteln.

Reagenzien

Salzsäure: 1 M Salzsäure
Thiocyanatlösung: KSCN (30% ige wässrige Lösung (m/m))
Fe³⁺-Standardlösung (1000 mg/L)

Ausführung der Bestimmung

Ein Aliquot der sauren Probelösung [20 - 500 µg Fe(III) enthaltend] wird in einem 100 ml Maßkolben mit 10 ml 1 M Salzsäure versetzt. Nach der Zugabe von 10 ml KSCN Lösung wird zur Marke aufgefüllt, gut geschüttelt und sofort vermessen.

Aufgabenstellung

Bestimmung des Absorptionsmaximums des gebildeten Komplexes.

Erstellen einer Eichgeraden (mind. 6 Punkte z.B. 0, 50; 100; 200; 300; 400 und 500 µg Fe(III)).

Bestimmung der Fe(III)-konzentration einer unbekannt Probe (mind. 3 Bestimmungen)*

* d.h alle Schritte 3 × wiederholen und nicht nur 3 × messen !!

Protokoll

Das Protokoll muss folgende Punkte enthalten:

1. Allgemeine Problemstellung und Probenbeschreibung
2. Experimenteller Teil
 - 2.1. Herstellung der verwendeten Lösungen bzw. Reagenzien
 - 2.2. Probenvorbereitung (Verdünnungen etc.)
 - 2.3. Praktische Durchführungen (Spektrum, Eichgerade, Probe)
3. Resultate
 - 3.1 Absorptionsmaxima (grafische Darstellung)
 - 3.2 Eichgerade (Regressionsgerade, Korrelationskoeffizient, linearer Bereich)
 - 3.3 Probe (Auswertung bzw. Berechnungen)
 - 3.4 Ergebnis mit Standardabweichung
(Die Probe enthält ± ...mg Fe³⁺(III)/L , signifikante Stellen !)
 - 3.5 Diskussion

Photometrische Bestimmung von Co^{2+} mit Nitroso-R-Salz

Allgemeines

Co^{2+} ist für Menschen und Tiere ein essentielles Spurenelement (v.a. in Form des Vitamins B_{12}). Vitamin B_{12} (Abbildung 1) wird als Coenzym hauptsächlich zur Bildung roter Blutkörperchen sowie für die Biosynthese der Desoxyribonucleotide und für gewisse Umlagerungen benötigt. Bei Vitamin- B_{12} -Mangel tritt Blutarmut (perniziöse Anämie) auf, die früher als unheilbar galt. Der Vitamin- B_{12} - Pool im Erwachsenen beträgt ca. 5 mg, Mangelerscheinungen treten auf, wenn er unter ca. 10% von diesem Wert absinkt. Die Aufnahme des Vitamins wird durch ein Mucoprotein reguliert, bei Gesunden wird es in der Magenschleimhaut produziert, bei Patienten mit perniziöser Anämie nicht. Daher ist die orale Gabe von Vitamin B_{12} meist wirkungslos, bei intramuskulärer Verabreichung verschwinden die Krankheitssymptome jedoch rasch. Große Mengen Vitamin B_{12} sind ungiftig und werden schnell ausgeschieden.

Eine Abart des Vitamins B_{12} , das Hydroxocobalamin (Vitamin B_{12a}), welches anstelle des Cyanids eine Hydroxylgruppe besitzt, wird als Antidot (Gegengift) bei Cyanidvergiftungen eingesetzt.

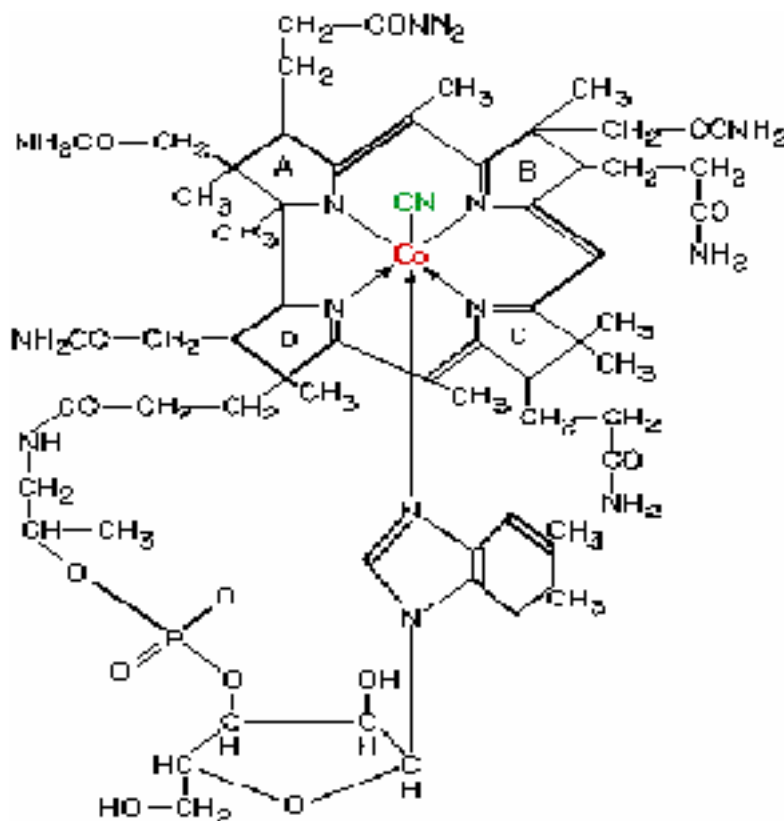


Abbildung 1: Vitamin B_{12}

Photometrische Bestimmung von Co^{2+}

Das gelbgefärbte Nitroso-R-Salz bildet mit Kobaltionen einen rotgefärbten, wasserlöslichen Komplex, der in verdünnter mineralaurer Lösung stabil ist. Diese Eigenschaft macht die Co^{2+} -Bestimmung nahezu spezifisch. Man setzt nach der Komplexbildung Mineralsäure zu, um andere Komplexe störender Schwermetallionen zu zerstören. Durch das Arbeiten in

acetat- oder citrathaltigen Lösungen kann das Ausfällen von Metallhydroxiden verhindert werden.

Probenanforderung

100 mL Maßkolben

Probenvorbereitung

Mit destilliertem Wasser auffüllen und umschütteln.

Reagenzien

10% (m/m) Salpetersäure (ca. 10 ml)

50% (m/m) Natriumacetatlösung (ca. 20 ml)

Nitroso-R-Salz-Lösung: 120 (\pm 10) mg Nitroso-R-Salz werden in 50 ml dest. Wasser gelöst

Kobaltstandard (1000 mg/L)

Ausführung der Bestimmung

Zu 10 ml Prüflösung werden 250 μ l Salpetersäure (10%) und 2 ml Natriumacetatlösung (50%) und genau 1,0 ml Reagenzlösung gegeben. Die Mischung soll jetzt einen pH-Wert von 5-6 haben. Sie wird mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt und gut geschüttelt. Die entstehende Färbung wird fotometrisch vermessen.

Aufgabenstellung

Bestimmung des Absorptionsmaximums des Co^{2+} -Komplexes

Erstellen einer Eichgeraden (mind. 6 Punkte z.B. 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mg/L, max. 2 mg/L)

Bestimmung der Co^{2+} -konzentration einer unbekannt Probe (mind. 3 Bestimmungen)*

* d.h alle Schritte 3 \times wiederholen und nicht nur 3 \times messen !!

Protokoll

Das Protokoll muss folgende Punkte enthalten:

1. Allgemeine Problemstellung und Probenbeschreibung
2. Experimenteller Teil
 - 2.1. Herstellung der verwendeten Lösungen bzw. Reagenzien
 - 2.2. Probenvorbereitung (Verdünnungen etc.)
 - 2.3. Praktische Durchführungen (Spektrum, Eichgerade, Probe)
3. Resultate
 - 3.1 Absorptionsmaxima (grafische Darstellung)
 - 3.2 Eichgerade (Regressionsgerade, Korrelationskoeffizient, linearer Bereich)
 - 3.3 Probe (Auswertung bzw. Berechnungen)
 - 3.4 Ergebnis mit Standardabweichung
(Die Probe enthält \pm ...mg Co^{2+} /L , signifikante Stellen !)
 - 3.5 Diskussion

" Organische Reagenzien für die Spurenanalyse", Merck (1975)

Photometrische Bestimmung von Chrom mit Diphenylcarbazid

Allgemeines

Chrom ist ein essentielles Spurenelement, bei höheren Konzentrationen toxisch. Cr(VI) wesentlich toxischer (100 - 1000 mal) als Cr(III), da es einerseits die Zellmembran durchdringen kann und andererseits durch Cr(VI) → Cr(III) Oxidationsschäden hervorruft. Täglicher Bedarf ca. 0,1 - 0,3 mg anorganisches Chrom.

Cr(III) ist Bestandteil des Glucosetoleranzfactors (GTF - nicht genau bekannter Cr(III)-komplex besonders reichlich in Bierhefe). Bei völligem Mangel tritt Diabetes auf; andererseits zeigen Diabetiker verringerte biologische Chromwerte. Viele Diabetiker haben einen derart gestörten Chromstoffwechsel, dass sie anorganisches Chrom nicht in GTF umwandeln können d.h. es muss direkt GTF zugeführt werden.

Cr(VI) wird im Körper zu Cr(III) reduziert. Cr(III) kann nicht durch biologische Membranen dringen, Cr(VI) allerdings schon (toxisch!)

Photometrische Bestimmung von Cr(VI)

Die Reaktion von Cr(VI) mit 1,5-Diphenylcarbazid ist sehr empfindlich, hoch selektiv und daher besonders zum Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Cr-Mengen geeignet. Die Komplexbildung erfolgt am besten in saurer Lösung (0,1 M H₂SO₄), in der auch die fotometrische Bestimmung ausgeführt werden kann.

Probenanforderung : 100 mL Maßkolben

Probenvorbereitung : Mit destilliertem Wasser auffüllen und umschütteln.

Reagenzien

Schwefelsäure: 0,5 M Schwefelsäure (100 ml)

Diphenylcarbazid-Lösung: 120 (± 10) mg 1,5-Diphenylcarbazid werden in 50 ml Aceton gelöst (**Die Reagenzlösung unmittelbar vor der Verwendung herstellen**)

Chrom(VI)-Standard (1000 mg/L)

Ausführung der Bestimmung

In einem 50 ml Maßkolben werden 30 ml der annähernd neutral reagierenden Prüflösung, in der das Chrom als Chromat (Cr VI) vorliegen muss, mit 10 ml Schwefelsäure und 1 ml Reagenzlösung versetzt. Die mit des. Wasser auf 50 ml aufgefüllte Lösung wird gegen dest. Wasser als Blindwert vermessen.

Aufgabenstellung

Bestimmung des Absorptionsmaximums des gebildeten Komplexes

Erstellen einer Eichgeraden (mind. 6 Punkte z.B. 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 und 1 mg/L)

Bestimmung der Cr(IV)-konzentration einer unbekannt Probe (mind. 3 Bestimmungen)*

* d.h alle Schritte 3 × wiederholen und nicht nur 3 × messen !!

Protokoll

Das Protokoll muss folgende Punkte enthalten:

1. Allgemeine Problemstellung und Probenbeschreibung
2. Experimenteller Teil
 - 2.1. Herstellung der verwendeten Lösungen bzw. Reagenzien
 - 2.2. Probenvorbereitung (Verdünnungen etc.)
 - 2.3. Praktische Durchführungen (Spektrum, Eichgerade, Probe)
3. Resultate
 - 3.1 Absorptionsmaxima (grafische Darstellung)
 - 3.2 Eichgerade (Regressionsgerade, Korrelationskoeffizient, linearer Bereich)
 - 3.3 Probe (Auswertung bzw. Berechnungen)
 - 3.4 Ergebnis mit Standardabweichung
(Die Probe enthält ± ...mg Cr(VI)/L, signifikante Stellen !)
 - 3.5 Diskussion

" Organische Reagenzien für die Spurenanalyse", Merck (1975)

Photometrische Bestimmung von Eisen als Fe(II)

Diese Methode wird u.a. dann verwendet, wenn die Konzentrationen von Fe(II) und Fe(III) nebeneinander bestimmt werden sollen. Zuerst wird der rote Fe(II)-Phenanthrolin-Komplex photometriert. Dann erfolgt eine Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) mittels Hydroxylamin und anschließend wiederum die Bestimmung von Fe(II) mit Phenanthrolin. Aus beiden Bestimmungen können die Anteile an Fe(II) und Fe(III) errechnet werden.

Probenanforderung : 100 mL Maßkolben

Probenvorbereitung : Mit destilliertem Wasser auffüllen und umschütteln.

Reagenzien

Puffer nach FRIES :	250 g NH ₄ Ac , 100 mL CH ₃ COOH auf 250 mL auffüllen
Phenanthrolin :	0,5 % : 500 mg in 100 mL Wasser lösen
Hydroxylamin :	10g / 100 mL Wasser

Fe(II)- Standards (100 mg/L) : frisch herzustellen aus (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O

Ausführung der Bestimmung

1 mL NH₂OH (Hydroxylamin), 5 mL Puffer nach FRIES, 1 mL Phenanthrolin werden in einen 50 mL Maßkolben gegeben und mit Probelösung zur 50 mL-Marke aufgefüllt. Bei Anwesenheit von Fe(II) entsteht ein rötlich gefärbte Lösung.
Nach ca. 10 min. wird die Probe bei 510 nm vermessen.

Aufgabenstellung

Bestimmung des Absorptionsmaximums des gebildeten Komplexes

Erstellen einer Eichgeraden (mind. 6 Punkte z.B. 0; 0,5 ; 1 , 2 , 3 und 4 mg/L)

Bestimmung der Fe(II)-Konzentration einer unbekannt Probe (mind. 3 Bestimmungen)*

* d.h alle Schritte 3 × wiederholen und nicht nur 3 × messen !!

Protokoll

Das Protokoll muss folgende Punkte enthalten:

2. Allgemeine Problemstellung und Probenbeschreibung
2. Experimenteller Teil
 - 2.1. Herstellung der verwendeten Lösungen bzw. Reagenzien
 - 2.2. Probenvorbereitung (Verdünnungen etc.)
 - 2.3. Praktische Durchführungen (Spektrum, Eichgerade, Probe)
3. Resultate
 - 3.1 Absorptionsmaxima (grafische Darstellung)
 - 3.2 Eichgerade (Regressionsgerade, Korrelationskoeffizient, linearer Bereich)
 - 3.3 Probe (Auswertung bzw. Berechnungen)
 - 3.4 Ergebnis mit Standardabweichung
(Die Probe enthält ± ...mg Fe²⁺(II)/L , signifikante Stellen !)
 - 3.5 Diskussion

2.7. Abschnitt-VII-Atomabsorptionsspektrometrie, Atomemissionsspektrometrie

Tolerierte Abweichung des Endergebnisses vom Sollwert: $\pm 10\%$

Bonuspunkt: Abweichung vom Sollwert $< \pm 5\%$

Grundlagen der Atomabsorptions-Spektrometrie

Prinzip

Die Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS) gehört zu den am weitesten verbreiteten Verfahren im Bereich der Spurenanalytik der Elemente. Sie beruht auf dem Prinzip, dass ein Atom die Strahlung, die es emittieren kann, auch äußerst spezifisch absorbieren kann. Bei der Absorption von Strahlung geht das Atom in der Regel vom elektronischen Grundzustand in einen angeregten Zustand über. Wie die Besetzung der Energieniveaus mit Elektronen charakteristisch für die Atome eines Elementes ist, so sind auch die Wellenlängen der von diesem Element absorbierbaren/emittierbaren Strahlung spezifisch.

Für die AAS müssen die Bestandteile einer Probe mittels geeigneter thermischer Behandlung in gasförmige Atome umgewandelt werden (**Atomisierung**). Während der Atomisierung treten die in Abbildung 2 angeführten Prozesse auf.

1.	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ in Lösung	
	$\Downarrow + \Delta E$	Trocknung
2.	NaCl -Kristalle	
	$\Downarrow + \Delta E$	Verdampfung
3.	NaCl_g	
	$\Downarrow + \Delta E$	Dissoziation
4.	$\text{Na}_g(E_0) + \text{Cl}_g$	\Rightarrow Absorptionsspektrometrie $\text{Na}_g(E_0) + h\nu \rightarrow \text{Na}_g^*(E_1)$
	$\Downarrow + \Delta E$	Elektronenanregung
5.	$\text{Na}^*(E_1)$	\Rightarrow Emissionsspektrometrie $\text{Na}^*(E_1) \rightarrow \text{Na}_g(E_0) + h\nu$
	$\Downarrow + \Delta E$	Ionisierung
6.	Na^+	

Abbildung 2: Prozesse während der Atomisierung am Beispiel einer wässrigen Kochsalzlösung

Für die AAS ist der Übergang von Atomen zu angeregten Atomen unter Absorption von elektromagnetischer Strahlung von Bedeutung.

Aufbau eines Atomabsorptions-Spektrometers

Der Aufbau eines Atomabsorptions-Spektrometers ist in Abbildung 3 dargestellt.

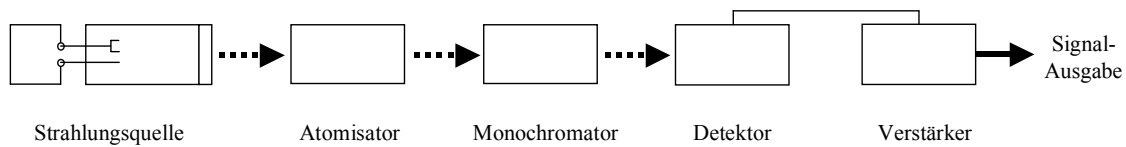


Abbildung 3: Aufbau eines Atomabsorptions-Spektrometers

Strahlungsquelle

Die am häufigsten eingesetzte Strahlungsquelle ist die *Hohlkathodenlampe* (Abbildung 4). Hohlkathodenlampen sind mit einem Edelgas unter verringertem Druck (einige mbar) gefüllte Glaszylinder mit eingeschmolzener Anode und Kathode und einem UV-durchlässigen Quarzfenster. Die Kathode besteht aus dem zu bestimmenden Element. Wenn zwischen Anode und Hohlkathode eine Spannung angelegt wird kommt es zu einer Glimmentladung, in der positive geladene Edelgas-Ionen erzeugt werden. Diese werden zur Kathode hin beschleunigt und setzen dort Metallatome frei. Durch den Zusammenstoß dieser mit den Edelgas-Ionen werden die Metallatome angeregt und setzen beim Relaxieren ein für das Element charakteristisches Linienspektrum frei. Für jedes zu bestimmende Element muss eine eigene Hohlkathodenlampe (deren Kathode aus eben diesem Element besteht) verwendet werden.

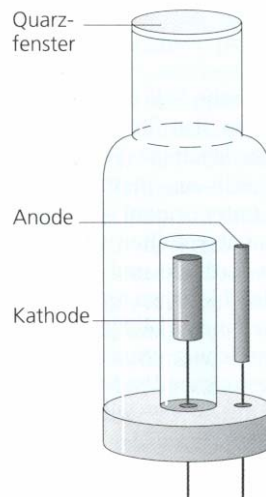


Abbildung 4: Aufbau einer Hohlkathodenlampe

Atomisatoren

Der Atomisator dient, wie bereits erwähnt, zur Umwandlung der Probenbestandteile in gasförmige Atome. Es gibt zwei Arten von Atomisatoren:

- kontinuierliche: Die Probe wird stetig und mit konstanter Geschwindigkeit in den Atomisator eingespeist und liefert ein über die Zeit konstantes Signal.

- diskrete: Eine abgemessene Probenmenge wird in den Atomisator gegeben und liefert ein Signal, dass ein Maximum erreicht und dann auf null abfällt. Im Falle einer diskreten Atomisierung fällt der Zerstäubungsschritt weg.

Kontinuierliche Atomisatoren:

Im Falle der kontinuierlichen Atomisierung wird die Probelösung durch einen Zerstäuber in einen Nebel fein verteilter Tröpfchen (Aerosol) verwandelt und kontinuierlich in eine erhitzte Region eingebracht, wo die Atomisierung (Verdampfung des Lösungsmittels; feinverteilter, festes, molekulares Aerosol; Dissoziation der Moleküle; atomares Gas) stattfindet. In der AAS wird die erhitzte Region durch eine Flamme erzeugt (Flammenatomabsorptions-Spektrometrie – FAAS). In der FAAS kommen je nach Problemstellung unterschiedliche Gasmischungen zur Erzeugung der Flamme zum Einsatz. Sie setzen sich aus Brenngas und Oxidans zusammen. Typische Gase sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9 : Eigenschaften von Verbrennungsflammen

Brenngas	Oxidans	Zündtemperatur (°C)	Brenngeschwindigkeit (cm/s)	maximale Flammentemperatur (°C)	spezielle analytische Anwendung
Acetylen	Luft	350	266	2200	Alkali- u. Erdalkalimetalle
Acetylen	Sauerstoff	335	2480	3000	
Acetylen	Distickstoffmonoxid	–	180	3200	
Leuchtgas	Luft	560	55	1800	Alkalimetalle
Leuchtgas	Sauerstoff	450	–	2700	
Butan	Luft	490	83	1800	
Butan	Sauerstoff	460	–	2700	
Wasserstoff	Luft	530	440 (turbulent)	2100	schwerer anregbare Elemente

In der FAAS ist zur Erzielung einer möglichst hohen Empfindlichkeit ein langer Lichtweg erforderlich (Lambert-Beer'sches Gesetz). Dieser wird durch den Einsatz von Schlitzbrennern erhalten. Der Lichtweg verläuft entlang der Längsachse der Flamme. Der Aufbau eines typischen Mischkammernbrenners für die FAAS ist in Abbildung 5 dargestellt.

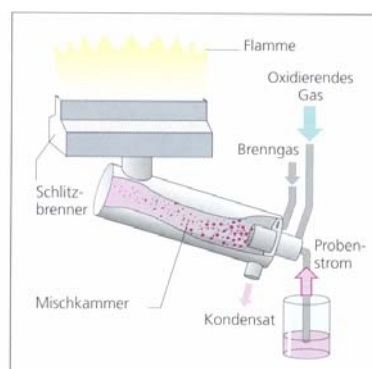


Abbildung 5: Aufbau eines Mischkammernbrenners

Die Probelösung wird pneumatisch in eine Mischkammer zerstäubt, von wo es nach Durchmischung mit dem Brenngasgemisch in die Flamme des Schlitzbrenners geführt wird. Größere Flüssigkeitströpfchen werden an Prallflächen in der Mischkammer abgeschieden, sodass nur das feine Aerosol die Flamme erreicht.

Diskrete Atomisatoren:

Als diskreter Atomisator wird in der AAS der Graphitrohrfurnen eingesetzt (Graphitrohr-Atomabsorptions-Spektrometrie, Englisch: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry – GFAAS oder Electrothermal Vaporisation Atomic Absorption Spectrometry – ETVAAS). Sein Aufbau ist in Abbildung 6 dargestellt.

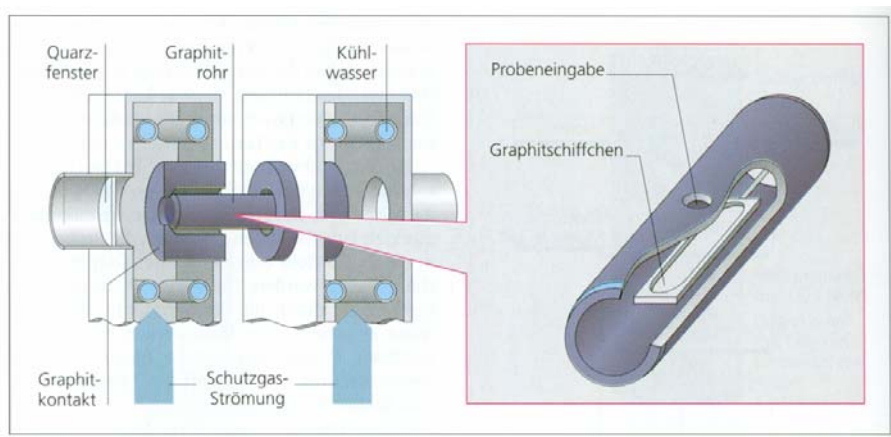


Abbildung 6: Aufbau eines Graphitrohrfurnens mit L'vov-Plattform

Das Graphitrohr ist zwischen zwei Elektroden an den Rohrenden gelagert. Wenn über diese Elektroden ein hoher Strom fließt, heizt sich das Rohr aufgrund seines Widerstandes auf. Ein kleines, definiertes Probenvolumen (bis 20 μL) wird durch die Öffnung auf der Oberseite in das Graphitrohr eingebracht. Zum Atomisieren wird immer ein Temperaturprogramm verwendet. Es setzt sich aus den folgenden Schritten zusammen:

- Trocknungsschritt: Bis 200°C (Lösungsmittel wird verdampft)
- Veraschungsschritt: Elementspezifisch, ~500°C (organische Probenanteile und leichtflüchtige Matrix werden verascht)
- Atomisierungsschritt: Elementspezifisch, bis 2700°C (Analyt wird atomisiert)
- Reinigungsschritt: Bis 3000°C

Das Temperaturprogramm muss für jede Probe und jeden Analyten optimiert werden. Die Atomisierung erfolgt unter Inertgasstrom, da Graphit bei den Betriebstemperaturen mit Luftsauerstoff reagieren würde. Durch den Gasstrom werden auch die verflüchtigten Begleitsubstanzen, welche im Trocknungs- und Veraschungsschritt entstehen, aus dem Graphitrohr transportiert. Während der Messung wird der Gasstrom reduziert oder ganz unterbrochen, um die Verweildauer und Dichte der Atomwolke im Graphitrohr zu erhöhen.

Vergleich FAAS – GFAAS:

Vorteile der FAAS:

- robustes Verfahren
- einfach zu handhaben
- geringe Störanfälligkeit
- hoher Probendurchsatz
- leicht automatisierbar

Nachteile der FAAS:

- hohe Nachweisgrenzen (0,1 mg/L)
- hoher Probenbedarf (1-5 mL)
- geringe Effizienz der Zerstäuber

Vorteile der GFAAS:

- Eintrag von Festsubstanzen möglich
- Temperaturprogramm ermöglicht
- Abtrennung von störenden Probenbestandteilen
- geringer Probenbedarf (einige μL)
- niedrige Nachweisgrenzen ($\mu\text{g/L}$)

Nachteile der GFAAS:

- apparativ aufwendig
- Vielzahl von Interferenzen
- geringer Probendurchsatz
- geringer linearer Bereich

Monochromator

Im Monochromator wird das austretende Licht nach seinen Wellenlängen aufgetrennt. Als Monochromatoren werden Prismen oder Reflexionsgitter eingesetzt. Die Auflösung des Monochromators ist von der Spaltbreite, sowie beim Prisma von der Wellenlänge und beim Gitter von der Gitterkonstanten abhängig.

Detektor

Der Detektor soll gute spektrale Empfindlichkeit über alle Wellenlängen, einen breiten, linearer Verstärkungsbereich und ein geringes Grundrauschen aufweisen. Als Detektoren werden Photozellen, Photomultiplier oder in letzter Zeit immer häufiger Photodioden eingesetzt.

Interferenzen

In der AAS wird zwischen spektralen und nicht spektralen (chemisch-physikalischen) Interferenzen unterschieden. *Spektrale Interferenzen* entstehen durch Absorption der Strahlung durch Moleküle gasförmiger Stoffe oder durch Strahlungsstreuung und haben einen nicht spezifischen Untergrund zur Folge. Atomlinien einzelner Elemente können sich auch überlagern. *Nichtspektrale Interferenzen* entstehen zum Beispiel durch unterschiedliche Aerosolbildung bei der Zerstäubung. Ionisierungsinterferenzen treten bei hohen Temperaturen auf und werden durch Ionisierung von Probenatomen hervorgerufen (z.B. Alkali-elemente: kleine Ionisierungsenergie).

Untergrundkorrektur

Im folgenden werden zwei gängige Methoden zur Korrektur von spektralen Interferenzen kurz beschrieben.

Deuteriumskorrektur 200-400 nm

Beim Deuteriumsuntergrundkompensator werden das Licht der Hohlkathodenlampe und das Licht einer Deuteriumlampe abwechselnd durch den Atomisator geschickt. Die Deuteriumlampe sendet kontinuierliche Strahlung über den gesamten UV-Bereich aus. Die Spaltbreite wird ausreichend groß gewählt, sodass der von Probenatomen absorbierte Teil der Strahlung der Deuteriumlampe vernachlässigbar ist. Die Abnahme der Intensität der Deuteriumlampe wird praktisch nur durch den Untergrund hervorgerufen. Die Korrektur erfolgt durch Abzug der Absorption der Deuteriumstrahlung von der Absorption des Lichtes der Hohlkathodenlampe.

Untergrundkorrektur mit Hilfe des Zeeman-Effekts

Außer der ursprünglichen Resonanzlinie (π -Komponente, 50% der ursprünglichen Intensität) treten im starken Magnetfeld 2 um 0,01 nm nach kürzerer bzw. längerer Wellenlänge verschobene σ -Komponenten auf. Zugleich tritt eine Polarisierung der Strahlung auf. Befindet sich das Magnetfeld rechtwinklig zur Strahlenrichtung so werden die π -Komponenten in einer Richtung parallel zum Magnetfeld und die σ -Komponenten senkrecht zum Magnetfeld polarisiert (transversaler Zeeman-Effekt wenn Magnetfeld am Rohr, inverser Zeeman-Effekt wenn Magnetfeld am Strahler). Zur Messung der Untergrundabsorption wird ein zum Magnetfeld senkrecht orientierter Polarisator eingesetzt, der die parallel zum Magnetfeld polarisierte Strahlung der π -Komponenten blockiert. Bei eingeschaltetem Magnetfeld wird daher nur die Untergrundabsorption gemessen. Aus der Differenz ohne Magnetfeld (Untergrund + AnalytabSORption) minus Untergrundabsorption berechnet sich die korrigierte Absorption.

Grundlagen der Atomemissions-Spektrometrie

Prinzip

Die Atomemissions-Spektrometrie (AES) beruht auf der von angeregten Atomen emittierten charakteristischen Strahlungsenergie. Im Falle der optischen Atomemissions-Spektrometrie werden die Flamme, der elektrische Funken, der Bogen, das Plasma oder der Laser als Anregungsquelle eingesetzt.

Die Zahl der Elektronenübergänge und damit die Zahl der Linien wird durch die Zahl und Anordnung der äußeren Elektronen eines Elementes bestimmt. Elemente mit einer geringen Zahl an Außenelektronen weisen relativ linienarme Spektren auf.

Aufbau eines Flammenatomemissions-Spektrometers Der Aufbau eines Flammenatomemissions-Spektrometers entspricht im wesentlichen dem eines Flammenatomabsorptions-Spektrometers. Allerdings arbeitet man in der Flammenatomemissions-Spektrometrie (FAES) ohne Strahlungsquelle (Hohlkathodenlampe), da in der FAES die von den durch die Flamme angeregten Atomen emittierte Strahlung gemessen wird.

Praktikumsbeispiel

Im Praktikumsbeispiel soll in dem in Abschnitt V untersuchten Mineralwasser ein Ion (Natrium, Kalium, Calcium oder Magnesium) nach Angabe des Assistenten/der Assistentin mittels FAAS bzw. FAES bestimmt werden. Anleitungen zur Erstellung der Eichgeraden sowie zur Vorbereitung der Proben erfolgen durch den Assistenten/die Assistentin. Die Probe wird dreimal vermessen.

System

Zur Messung wird ein computergesteuertes Varian AA 240 Atomabsorptions-Spektrometer der Firma Varian verwendet. In das Gerät können sechs verschiedene Hohlkathodenlampen eingebaut werden, mit denen sequenziell sechs Elemente gemessen werden können. Alle Geräteparameter (Lampeneinstellungen, Auswählen der Wellenlänge, Schlitzweite, Gasflüsse) werden über Computer gesteuert.

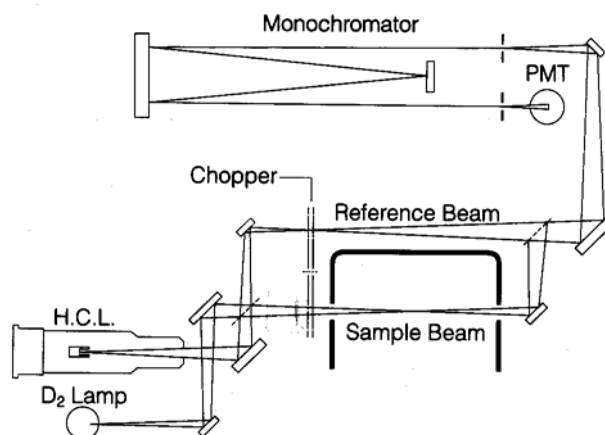


Abbildung 7: Aufbau eines AAS-Gerätes mit Untergrundkorrektur

Typische Geräteeinstellungen für die Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium mittels Atomabsorptions- bzw. Atomemissionsspektrometrie sind in Tabelle 10 bis Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 10 : Flammentypen für die Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium

Element	Methode	Flammentyp
Natrium	FAAS	Luft-Acetylen
Natrium	FAES	Luft-Acetylen
Kalium	FAAS	Luft-Acetylen
Kalium	FAES	Luft-Acetylen
Magnesium	FAAS	Luft-Acetylen
Magnesium	FAES	Lachgas-Acetylen
Calcium	FAAS	Lachgas-Acetylen
Calcium	FAES	Lachgas-Acetylen

Tabelle 11: FAAS Parameter für die Natriumbestimmung

Wellenlänge [nm]	Schlitzweite [nm]	optimaler Arbeits- bereich [mg/L]
589,0	0,5	0,002 – 1,0
589,6	1,0	0,01 – 2,0
330,2	0,5	2 – 400
330,4	0,5	2 – 400

Tabelle 12: FAES Parameter für die Natriumbestimmung

Wellenlänge [nm]	Linearer Messbereich
589,0	0,05 – 0,50

Tabelle 13: FAAS Parameter für die Kaliumbestimmung (Handbuch Varian)

Wellenlänge [nm]	Schlitzweite [nm]	optimaler Arbeits- bereich [mg/L]
766,5	1,0	0,03 – 2,0
769,9	1,0	1 – 6
404,4	0,5	15 – 800

Tabelle 14: FAES Parameter für die Kaliumbestimmung (Acetylen-Luft)

Wellenlänge [nm]	Linearer Messbereich
766,5	0,05 – 1,0

Tabelle 15: FAAS Parameter für die Magnesiumbestimmung (Handbuch Varian)

Wellenlänge [nm]	Schlitzweite [nm]	optimaler Arbeits- bereich [mg/L]
285,2	0,5	0,003 – 1
202,6	1,0	0,15 – 20

Tabelle 16: FAAS Parameter für die Calciumbestimmung (Handbuch Varian)

Wellenlänge [nm]	Schlitzweite [nm]	optimaler Arbeits- bereich [mg/L]
422,7	0,5	0,01– 3
239,9	0,25	2 – 180

Tabelle 17: FAES Parameter für die Calciumbestimmung (Acetylen-N₂O)

Wellenlänge [nm]	Linearer Messbereich
422,7	0,1 – 3,0

Praktische Ausführung: Bestimmung von Na^+ und K^+

Ausgangslösung : K^+ , 1000 mg/L bzw. Na^+ , 1000 mg/L

Zur Herstellung aller Lösungen werden 50 mL Gefäße verwendet.

Es werden 6 Eichlösungen hergestellt, die Na^+ und K^+ in folgenden Konzentrationen enthalten sollen :

Eichlösung		Natrium [mg / L] (589,0 nm) 6 cm Brenner	Kalium [mg / L] (766,5 nm) 6 cm Brenner
1		0,2	0,05
2		0,5	0,1
3		0,8	0,4
4		1,0	0,8
5		1,2	1,0
6		1,4	1,4

Diese Eichlösungen werden durch entsprechende Verdünnung der Stammlösungen hergestellt.

Jeder Messlösung muss vor dem Auffüllen auf 50 mL 0,5 mL HCl_{conc} zugegeben werden.

Probelösung

- entsprechend zugeordnetes Mineralwasser
- Es müssen - ebenfalls in 50 mL Gefäßen - mehrere Verdünnungen hergestellt werden : 1:10 / 1:50 / 1:100

z.B.: 1 mL Probelösung wird auf 50 mL Endvolumen verdünnt :

Angabe des Ergebnisses:

Als Endergebnis werden der Mittelwert und die Standardabweichung der Bestimmungen als mg/kg Probe angegeben.

2.8. Abschnitt VIII - Hochleistungsflüssigchromatographie

In der für Abschnitt V ausgegebenen Mineralwasserprobe sollen die Anionen Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat bestimmt werden. Die Bestimmung erfolgt mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (High Performance Liquid Chromatography - HPLC).

Grundlagen

Unter Chromatographie im allgemeinen versteht man physikalisch-chemische Trennmethode, bei denen Stofftrennungen auf unterschiedlichen Verteilungen zwischen einer stationären und einer mobilen Phase beruhen. Der Stoffaustausch zwischen stationärer und mobiler Phase erfolgt kontinuierlich.

In der HPLC wird die mobile Phase unter hohem Druck durch die in eine Säule gepackte stationäre Phase gepumpt. Die Teilchengröße der stationären Phase liegt typischerweise im Bereich von 3 bis 10 μm . Durch diese geringe Teilchengröße und die dichte Packung der Säule wird eine große Oberfläche und damit eine hohe Trennleistung erreicht.

Im Praktikumsbeispiel geschieht die Trennung der Ionen auf der Basis von Ionenpaarbildung (Abbildung 8). Dabei bildet ein Ionenpaar-Reagenz mit unpolarer C-Kette und polarem/geladenem „Kopf“ das Bindeglied zwischen der unpolaren stationären Phase und den zu trennenden Ionen.

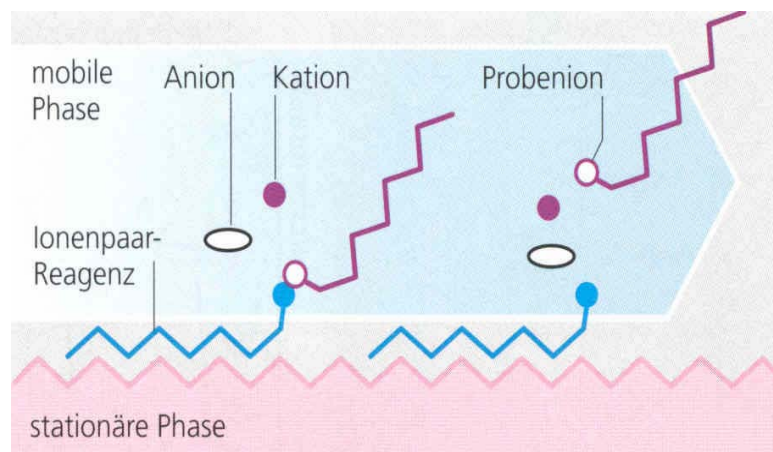


Abbildung 8: Prinzip der Ionenpaar-Trennung

Das chromatographische System besteht aus HPLC-Pumpe, Probenaufgabesystem, thermostatisierter Trennsäule und Detektor. Die Komponenten des Systems sind durch Kapillaren aus Kunststoff oder Stahl verbunden. Die Steuerung erfolgt mittels Computer.

Die mobile Phase wird über die HPLC-Pumpe angesaugt und mit konstantem Fluss durch das System gepumpt. Zur Probenaufgabe dient ein automatischer Probengeber. Die zu untersuchenden Proben werden in spezielle Gefäße überführt, verkapselt und in den automatischen Probengeber gestellt. Die einzuspritzende Probenmenge wird am Computer eingestellt. Die Probenaufgabe erfolgt vollautomatisch. Als Trennsäule dient eine Reversed-Phase-Säule. Als Ionenpaar-Reagenz wird ein langkettiger Kohlenwasserstoff mit einer quaternären Ammoniumgruppe ($^+\text{NR}_4$) an einem Ende eingesetzt. Die Kohlenwasserstoffkette lagert sich an die aktiven Zentren der stationären Phase an. Die positiv geladenen quaternären Ammoniumgruppen werden vom ebenfalls in der mobilen Phase enthaltenen negativ geladenen Phthalat besetzt. Die aufzutrennenden Anionen konkurrieren mit dem Phthalat um die quaternären Ammoniumgruppen. Je stärker die Wechselwirkung eines Anions mit den

quaternären Ammoniumgruppen ist, umso länger wird es auf der Säule zurückgehalten, was zu einer Auftrennung der verschiedenen Anionen führt. Die Säule befindet sich in einem Säulenofen, der die Säule auf konstanter Temperatur hält. Die Detektion der aufgetrennten Probenbestandteile erfolgt durch einen UV-Detektor mit Durchflusszelle. Im Falle des Praktikumsbeispiels absorbiert das im Laufmittel enthaltene Phthalat bei 266 nm. Passiert ein Probenbestandteil die Durchflusszelle sinkt die Absorption und ein negatives Signal wird beobachtet (indirekte UV-Detektion). Durch Umkehren der Polarität des Detektors werden positive Signale beobachtet, sobald Probenbestandteile die Durchflusszelle erreichen.

Praktikumsbeispiel

Reagenzien

Mobile Phase

Die mobile Phase (1 L enthält: 50 mL Ionenpaarreagens der Firma Agilent sowie 140 mL Acetonitril in Wasser, der pH wird mit wässriger NaOH auf 8,6 eingestellt) wird zu Verfügung gestellt.

Standards

Standardlösungen von Fluorid, Chlorid, Bromid, Nitrat, Sulfat und Phosphat (je 1000 mg/L) werden zur Verfügung gestellt. Der Nitrit-Grundstandard (1000 mg NO_2^-/L) muss aus NaNO_2 frisch hergestellt werden.

Reinstwasser

MilliQ-Wasser (18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)

Praktische Durchführung

Erstellen der Eichgerade

Für alle Verdünnungsschritte wird Reinstwasser (18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) verwendet. Aus Grundstandards der Anionen (1000 mg/L) werden vier Mischstandards unterschiedlicher Konzentration hergestellt. Diese Standards sollen 5,00; 10,0; 20,0; bzw. 50,0 mg/L jedes der sieben Anionen enthalten. Der Nitrit-Grundstandard (1000 mg NO_2^-/L) muss aus NaNO_2 frisch hergestellt werden. Als Blindwert dient Reinstwasser.

Standards und Wasserproben werden in spezielle Probengefäße pipettiert. Die Gefäße werden mit „Bördel-Kappen“ verschlossen.

Probenvorbereitung

Nach Angabe des Assistenten/der Assistentin werden mit Reinstwasser unterschiedliche Verdünnungen der Mineralwasserprobe hergestellt und analog zu den Standards werden in spezielle Probengefäße pipettiert. Die Gefäße werden mit „Bördel-Kappen“ verschlossen.

Messung

Nach Einschalten der Geräte wird über die Pumpensteuerung am Computer an der Pumpe ein Fluss von 1,5 mL/min eingestellt. Der Säulenofen wird mittels Computer eine Temperatur von 60°C eingestellt. Über die Detektorsteuerung am Computer wird die Deuteriumlampe im Detektor eingeschaltet und die Detektionswellenlänge auf 266 nm gestellt. Die Polarität des Detektors wird am Detektor auf “minus” gestellt. Die mobile Phase wird solange durch das System gepumpt, bis die Basislinie stabil ist.

Die zu messenden Proben werden in den automatischen Probengeber gestellt (zuerst der Blindwert, dann die Multianionenstandards und dann die unbekanntes Proben) und in das

Computerprogramm eingegeben. Dieses steuert den automatischen Probengeber und speichert die Chromatogramme ab. Das Injektionsvolumen wird auf 25 μL , die Analysenzeit auf 12 Minuten eingestellt. Die Aufnahme der Chromatogramme wird gestartet. Am Anfang jedes Chromatogramms wird die Basislinie vom Computer automatisch auf den Wert 0 gesetzt (Autozero).

Auswertung der Chromatogramme

Zur Identifizierung der Probenbestandteile und Bestimmung der Signalflächen werden die Chromatogramme in die “data analysis”-Software des HPLC-Programms geladen. Die Signale werden integriert. Aus den Chromatogrammen der Multianionenstandards werden aus den Signalflächen Eichgeraden für die Anionen erstellt. Die Identifizierung in der Probe enthaltenen Anionen erfolgt auf Grund der Retentionszeiten, ihre Konzentration wird aus den Signalflächen mit Hilfe der zuvor erstellten Eichgeraden ermittelt.

Das Totvolumen, die Totzeit, die Netto- und Bruttoretentionszeiten, sowie die Kapazitätsfaktoren aller Verbindungen incl. Standardabweichungen werden nach den Anweisungen in der theoretischen Einführung berechnet.

Angabe der Ergebnisse

Als Endergebnis werden die in der Probe enthaltenen Anionen sowie deren Konzentration in mg/kg Probe angegeben.

Für alle sieben Ionen sind der Mittelwert der Nettoretentionszeiten, der Mittelwert des Kapazitätsfaktors (k'), sowie die Standardabweichung des Kapazitätsfaktors (Sigma k') tabellarisch in der in Tabelle angeführten Form anzugeben.

Tabelle 18: Tabellarische Angabe der Ergebnisse

Ion	Mittelwert der Nettoretentionszeiten	Mittelwert k'	Sigma k'
Fluorid
Chlorid			

Die Mittelwerte der einzelnen Ionen setzen sich aus den Retentionszeiten der Mischstandards zusammen. Analog dazu k' und Sigma k' .