

Protokoll zur Übung Atomabsorptionsspektroskopie

im Rahmen des Praktikums
Instrumentelles und Bioanalytisches Labor an der TU Wien

Durchgeführt bei
Privatdoz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Limbeck

Verfasser des Protokolls: **Gwendolin Korinek 0625083 & Daniel Bomze 0726183**

Versuche durchgeführt am 26.01.2010

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretischer Teil	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie	3
2	Praktischer Teil	4
2.1	Versuchsdurchführung	4
2.2	Auswertung	6
2.2.1	Kalibrationsgeraden	6
2.2.2	Extinktionen der Proben	9
2.2.3	Konzentrationen sowie Absolutmengen der Metalle in den Proben	11
2.2.4	Zusammensetzung der Proben	12
2.2.5	Fehlerdiskussion	13
2.2.6	Schlussfolgerung	14
2.2.7	Vergleich der Empfindlichkeiten der untersuchten Kupferlinien . .	14
3	Ergebnis	16

1 Theoretischer Teil

1.1 Aufgabenstellung

Ziel dieser Übung war es, die Zusammensetzung zweier unbekannter Legierungen zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden die Proben in der Hitze mit Salpetersäure behandelt und heiß filtriert, anschließend konnten die Probelösungen mit Flammen - Atomabsorptionsspektroskopie vermessen werden. Für die Quantifizierung der Messergebnisse wurde eine externe Kalibration mit Standardlösungen der gesuchten Metalle durchgeführt. Zusätzlich sollte die Abhängigkeit der Absorption sowie der Empfindlichkeit der Messung von der gewählten Wellenlänge anhand der Vermessung von Kupfer bei zwei verschiedenen Analyselinien untersucht werden.

1.2 Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie

Bei der Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (F-AAS) werden Moleküle zuerst in ein Aerosol überführt, danach wird das Lösungsmittel verdampft und die Moleküle in der Flamme atomisiert. Anschließend wird die Abschwächung des Lichtes durch die Analyt-Atome gemessen. Die Abschwächung des Lichtes folgt dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz. Dieses lautet:

$$A = c \cdot k$$

A steht für die Absorption [], c für die Konzentration des Analyten [g/L] oder [mol/L] und k steht für Kalibrierfaktor. k ist dabei abhängig von der Wellenlänge und dem Stoff. Der Bouguer-Lambert-Beerschen Gleichung folgend kann daher von der Schwächung der Lichtintensität durch den Analyten auf dessen Konzentration geschlossen werden.

2 Praktischer Teil

2.1 Versuchsdurchführung

Zunächst mussten die ausgegebenen Proben eingewogen werden. Die Einwaagen sollten im Bereich von 40 bis 50 mg liegen. Für die Erstellung der externen Kalibration für das Element Kupfer mussten die benötigten Standardlösungen selber hergestellt werden. Für alle anderen untersuchten Elemente konnten bereits fertige Standardlösungen für die Kalibration verwendet werden. Als Konzentration der Kupfer-Stammlösung wurde 300 mg/L gewählt. Zur Herstellung der Stammlösung wurden 75 mg Kupfer für ein Volumen von 250 mL eingewogen. Auch die Proben wurden auf ein Volumen von 250 mL verdünnt. Tabelle 2.1 zeigt die Einwaagen der Proben und der Cu-Stammlösung.

Probe	Einwaage [mg]	V [mL]	c [mg/L]
Bomze	42,7	250	170,8
Korinek	41	250	164
Cu-Standard	75,1	250	300,4

Tabelle 2.1: Einwaagen und Konzentrationen der Proben bzw. Cu-Standard

Die Proben sowie das Kupfer wurden durch vorsichtiges und langsames Versetzen mit etwa 5 mL konzentrierter Salpetersäure gelöst. Die Cu-Lösung wurde anschließend durch vierfaches Nachspülen mit destilliertem Wasser in einen 250 mL-Messkolben überführt, welcher mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt wurde. Von dieser Cu-Stammlösung wurde eine Verdünnungsreihe mit sechs Verdünnungen hergestellt. Die Konzentrationen der Verdünnungen und die verwendeten Messkolben sind in Tabelle 2.2 angeführt.

Lösung	c [mg/L]	Volumen [mL]
Stammlsg	300,4	250
A	30,0	50
B	3,0	50
C	10,0	50
D	1,0	50
E	0,3	20
F	0,1	20

Tabelle 2.2: Hergestellte Cu-Standard-Lösungen

Die gelösten Proben wurden bis zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen mit 50 mL destilliertem Wasser versetzt und erneut bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden die Proben durch einen mit destilliertem Wasser benetzten Filter in einen 250 mL Messkolben filtriert und mit je etwa 40 mL heißer 1%iger (w%) Salpetersäure nachgewaschen. Die 250mL Messkolben mit dem Filtrat der Proben wurden mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Für den Fall, dass die unverdünnte Probelösung außerhalb des linearen Messbereichs lag, wurden sicherheitshalber noch zwei weitere Verdünnungen hergestellt. Beim Verdünnen der Cu-Standards und der Proben wurde statt destilliertem Wasser 1%ige Salpetersäure verwendet, um immer einen ähnlichen Säure-Background messen zu können. Tabelle 2.3 gibt die Verdünnungen, die Volumina und die Konzentrationen der Probelösungen an.

Bomze	c [mg/L]	Kolben [mL]
Stammlsg	170,8	250
1:10 verd	17,08	50
1:100 verd	1,708	50

Korinek	c [mg/L]	Kolben [mL]
Stammlsg	164	250
1:10 verd	16,4	50
1:100 verd	1,64	50

Tabelle 2.3: Verdünnungen der Proben

Nach der Herstellung aller notwendigen Lösungen konnte mit dem Kalibrieren des F-AAS sowie dem Vermessen der Proben begonnen werden. Für alle Blank-Messungen wurde 1%ige Salpetersäure verwendet. Zur Messung eines bestimmten Elementes wurde das entsprechende Messprogramm geladen, anschließend wurden alle Standardlösungen sowie die Proben je vier Mal vermessen. Die unverdünnten bzw. 1:10 verdünnten Proben wurden vor den Messungen zentrifugiert, um den Eintritt von Partikeln in die Flamme zu verhindern. Da die Ansaugleitung des Nebulizers ein relativ großes Flüssigkeitsvolumen

einsaugt, war es notwendig, zügig zu arbeiten, um den Probenverbrauch zu minimieren. Zunächst wurde für jedes zu analysierende Element die Probenstammlösung analysiert und, falls sich diese außerhalb des linearen Bereichs befand, zusätzlich die 1:10 oder gegebenenfalls die 1:100-Verdünnung.

Ag [mg/L]	Fe [mg/L]	Ni [mg/L]	Pb [mg/L]	Zn	Cu [mg/L]	Cu alternativ [mg/L]
0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	1
1	1	1	1	0,3	0,3	3
3	3	3	3	1	1	10
-	-	10	10	-	3	30

Tabelle 2.4: Konzentrationen der verwendeten Standardlösungen der entsprechenden Elemente

Tabelle 2.4 listet die verwendeten Standardlösungen auf, die für die Kalibration benutzt wurden.

Für Kupfer wurde der Einfluss der Wellenlänge auf die Absorption untersucht, jedoch nicht der Einfluss der Weglänge. Der Brennerkopf wurde nicht quergestellt, da dies apparativ aufwändig gewesen wäre und die Gefahr bestand, das empfindliche Atomabsorptionsspektrometer durch die Umstellung des Brennerkopfes zu beschädigen.

2.2 Auswertung

2.2.1 Kalibrationsgeraden

Bei allen Kalibrierfunktionen ist klar ersichtlich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Signalhöhe gegeben ist. Die Richtigkeit der Kalibrierung wurde durch Vergleich der Signale der untersuchten Standards für die alternative Messmethode von Kupfer exemplarisch überprüft. Da das Verhältnis der ermittelten Signalhöhen zweier Bezugslösungen für alle Messwerte gleich dem Konzentrationsverhältnis der verwendeten Standardlösungen war, konnte die Richtigkeit der Kalibrierung bestätigt werden. Dank der erstellten Kalibrierfunktionen kann nun die Signalhöhe der Proben in eine entsprechende Konzentration umgerechnet werden. Die Berechnungen der Probenkonzentrationen wurden von der Gerätesoftware automatisch durchgeführt. Da die mit der Software ausgeführten Berechnungen wesentlich genauer sind als eine Konzentrationsbestimmung mittels der bei den Kalibrationsgeraden angegebenen Funktionsgleichungen, wurden für die weiteren Berechnungen die von der Software ermittelten Konzentrationswerte verwendet.

Bei der Betrachtung der Kalibrierfunktionen fällt auf, dass sich die Empfindlichkeiten je

nach vermessenem Element unterscheiden. Wie man anhand der Kalibrationsfunktionen von Cu bei zwei verschiedenen Linien sehen kann, sind die Empfindlichkeiten auch je nach vermessener Wellenlänge unterschiedlich. Auf diese Beobachtung soll später noch genauer eingegangen werden.

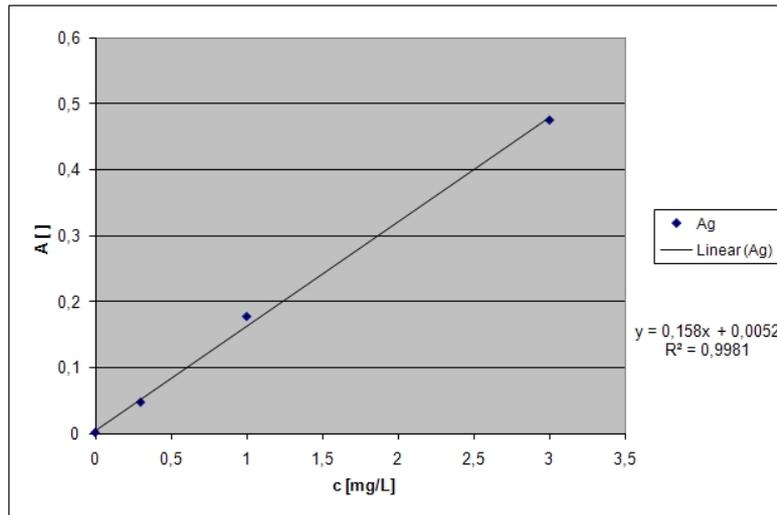


Abbildung 2.1: Kalibrationsfunktion für Silber

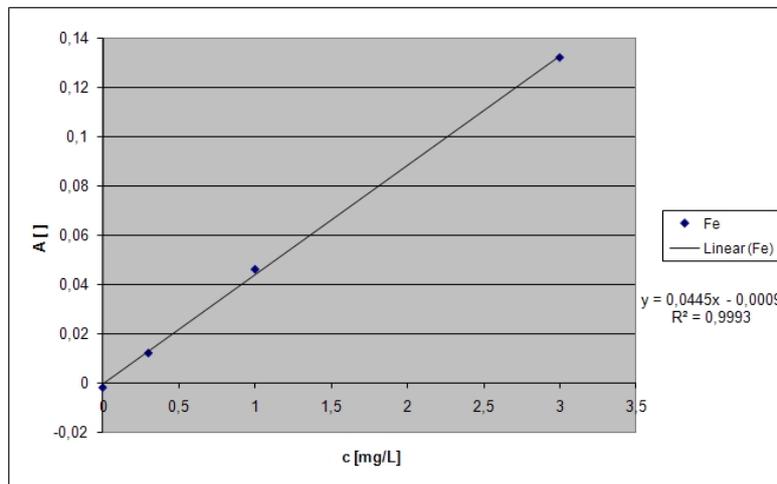


Abbildung 2.2: Kalibrationsfunktion für Eisen

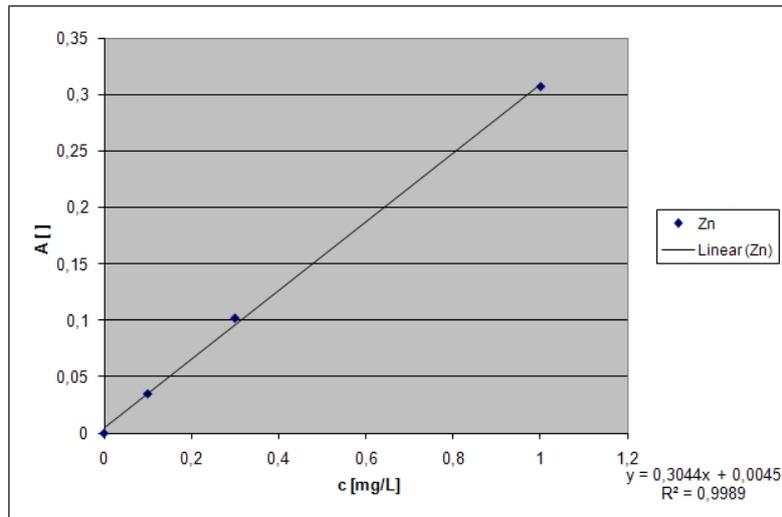


Abbildung 2.3: Kalibrationsfunktion für Zink

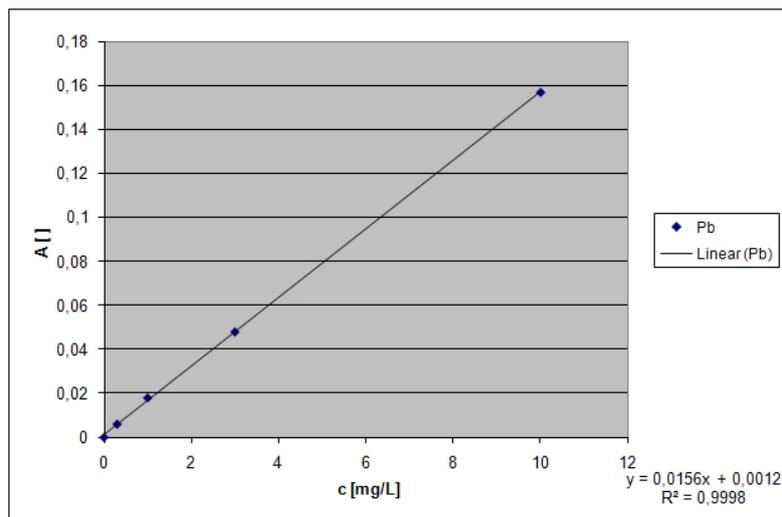


Abbildung 2.4: Kalibrationsfunktion für Blei

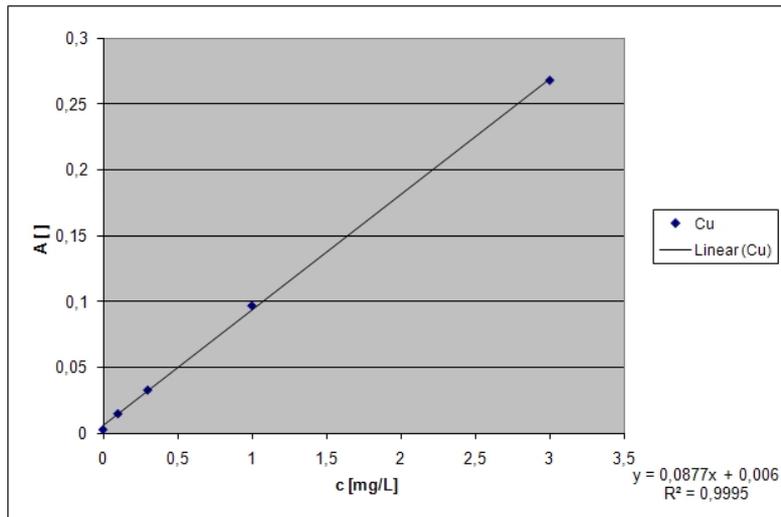


Abbildung 2.5: Kalibrationsfunktion für Kupfer

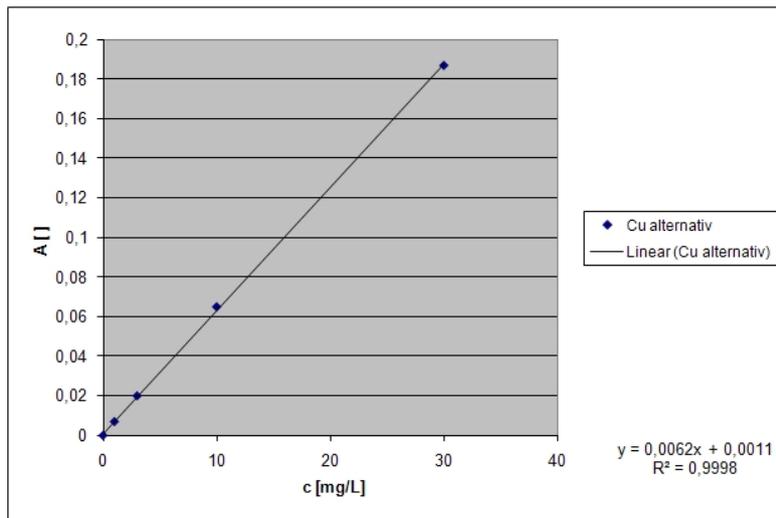


Abbildung 2.6: Kalibrationsfunktion für Kupfer (alternative Wellenlänge)

2.2.2 Extinktionen der Proben

In Tabelle 2.5 bis Tabelle 2.11 sind die Extinktionen der gemessenen Proben für jedes Element aufgelistet. Der Mittelwert der Messungen wurde von der Software automatisch gebildet.

	Messung	Extinktion []		Messung	Extinktion []
Bomze	Mittelwert	0,183	Korinek	Mittelwert	0,263
	1	0,183		1	0,263
	2	0,183		2	0,263
	3	0,183		3	0,262
	4	0,183		4	0,264

Tabelle 2.5: Gemessene Extinktionen von Zink der Proben

	Messung	Extinktion []		Messung	Extinktion []
Bomze	Mittelwert	0,003	Korinek	Mittelwert	0,003
	1	0,003		1	0,004
	2	0,003		2	0,003
	3	0,003		3	0,003
	4	0,003		4	0,003

Tabelle 2.6: Gemessene Extinktionen von Silber der Proben

Sowohl bei der Probe Bomze als auch bei der Probe Korinek lagen die gemessenen Extinktionen der Stammlösungen im Bereich des Rauschens. Aus diesem Grund konnte darauf geschlossen werden, dass keine der beiden Proben das Element Silber enthält.

	Messung	Extinktion []		Messung	Extinktion []
Bomze	Mittelwert	0,159	Korinek	Mittelwert	0,142
	1	0,159		1	0,143
	2	0,159		2	0,142
	3	0,159		3	0,142
	4	0,159		4	0,143

Tabelle 2.7: Gemessene Extinktionen von Kupfer der Proben

	Messung	Extinktion []		Messung	Extinktion []
Bomze	Mittelwert	0,002	Korinek	Mittelwert	0,002
	1	0,002		1	0,002
	2	0,002		2	0,002
	3	0,002		3	0,002
	4	0,002		4	0,003

Tabelle 2.8: Gemessene Extinktionen von Eisen der Proben

	Messung	Extinktion []		Messung	Extinktion []
Bomze	Mittelwert	0,002	Korinek	Mittelwert	0,002
	1	0,002		1	0,002
	2	0,002		2	0,002
	3	0,002		3	0,002
	4	0,003		4	0,003

Tabelle 2.9: Gemessene Extinktionen von Nickel der Proben

Analog zur Messung für Silber kann anhand der ebenfalls sehr geringen Extinktionen der Stammlösungen bei der Vermessung der Elemente Eisen und Nickel davon ausgegangen werden, dass weder die Probe Korinek noch die Probe Bomze die Elemente Nickel oder Eisen enthält.

	Messung	Extinktion []		Messung	Extinktion []
Bomze	Mittelwert	0,104	Korinek	Mittelwert	0,096
	1	0,104		1	0,096
	2	0,104		2	0,096
	3	0,104		3	0,095
	4	0,104		4	0,096

Tabelle 2.10: Gemessene Extinktionen von Kupfer (alternativ) der Proben

	Messung	Extinktion []		Messung	Extinktion []
Bomze	Mittelwert	0,122	Korinek	Mittelwert	0,094
	1	0,123		1	0,095
	2	0,122		2	0,094
	3	0,122		3	0,094
	4	0,121		4	0,094

Tabelle 2.11: Gemessene Extinktionen von Blei der Proben

2.2.3 Konzentrationen sowie Absolutmengen der Metalle in den Proben

Aus den von der Gerätesoftware berechneten Probenkonzentrationen konnte auf die Absolutmengen der Metalle in den Proben geschlossen werden. Zu diesem Zweck musste die vom Gerät berechnete Konzentration gegebenenfalls mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert werden und die so erhaltene Konzentration anschließend auf das Volumen der Stammlösung (250 mL) bezogen werden. Tabelle 2.12 zeigt die Konzentrationen und Mengen der Metalle für die Probe Bomze, die Ergebnisse für die Probe Korinek sind in Tabelle 2.13 aufgelistet.

Element	c [mg/L]	m [mg]
Pb	7,8	1,9
Zn	0,6	2,9
Cu	1,7	43,5
Cu alternativ	16,6	41,5

Tabelle 2.12: Konzentrationen der Elemente in der Probe Bomze

Element	c [mg/L]	m [mg]
Pb	6,0	1,5
Zn	0,8	2,1
Cu	1,6	38,9
Cu alternativ	15,2	38,1

Tabelle 2.13: Konzentrationen der Elemente in der Probe Korinek

2.2.4 Zusammensetzung der Proben

Aus den ermittelten Mengen der Proben in mg konnte nun auf die Zusammensetzung der Legierungen geschlossen werden. Dies erfolgte für beide vermessenen Cu-Linien. Die Summe der aus den Messungen ermittelten Absolutmengen der Metalle sowie die theoretische Einwaage der Proben und die Zusammensetzung der Legierung in % sind in den Tabellen 2.14 bzw. 2.15 aufgelistet.

	Bomze	Korinek
Summe [mg]	48,4	42,5
Th. Ewg [mg]	42,7	41
Abw [%]	13,36	3,60
Cu [%]	89,94	91,49
Zn [%]	6,05	4,99
Pb [%]	4,02	3,52

Tabelle 2.14: Zusammensetzung der Proben bei der normalen Wellenlänge von Kupfer (324,6 nm)

	Bomze	Korinek
Summe [mg]	46,3	41,7
Th. Ewg [mg]	42,7	41,0
Abw [%]	8,52	1,75
Cu [%]	89,49	91,34
Zn [%]	6,32	5,08
Pb [%]	4,19	3,58

Tabelle 2.15: Zusammensetzung der Proben bei der alternativen Wellenlänge von Kupfer (249,2 nm)

Sofort fällt hier auf, dass die Summe der ermittelten Absolutmengen der vermessenen Elemente mehr ausmacht als die theoretische Einwaage. Dies würde eine Summe der prozentuellen Zusammensetzung von über 100% bedeuten, was nicht sinnvoll ist.

2.2.5 Fehlerdiskussion

Ein Wägefehler könnte dazu geführt haben, dass eine niedrigere Einwaage notiert wurde, als tatsächlich vorlag. Da die verwendeten Analysenwaagen im Allgemeinen jedoch sehr genau und zuverlässig sind, ist dieser Fehler eher unwahrscheinlich.

Weiters wäre denkbar, dass trotz Abzentrifugieren beim Vermessen der höher konzentrierten Lösungen Partikel in den Flammenraum gelangt sind, die eine höhere Absorption vortäuschen. Dies erscheint jedoch ebenfalls unplausibel, da diese Partikel auch beim Vermessen der Standardlösungen im Flammenraum gewesen sein müssten, folglich hätte sich der Verschmutzungseffekt in ähnlichem Ausmaß auf die Messung der Standardlösungen auswirken müssen.

Eine höhere Absorption könnte auch durch das Bandenspektrum von HNO_3 erfolgt sein: Für den Hintergrund wurde immer 1%-ige Salpetersäure verwendet. Für das Lösen der Proben wurden die Legierungen aber mit 5 mL konzentrierter Salpetersäure versetzt, die dann auf 250 mL verdünnt wurde. Dies entspricht in etwa einer fast 2%igen Salpetersäure. Der Background der Säure war also in den vermessenen Standardlösungen offenbar etwas höher. Sollte dies einen wesentlichen Einfluss auf die Messung gehabt haben, so würde dies in erster Linie die Pb-Messungen beeinflusst haben, da hier die Standardlösungen für die Messung verwendet wurden. Dieser Einfluss würde auch erklären, warum sich die Extinktionen der vermessenen Proben bei jenen Elementen, die in der Legierung nicht vorhanden waren, geringfügig vom Blindwert unterscheiden. Es wird vermutet, dass der Anteil von Pb an der Legierung etwas geringer ist als in den Tabellen angegeben.

2.2.6 Schlussfolgerung

Da die Abweichung der Summe der Absolutmengen der Metalle von der tatsächlichen Einwaage für die Vermessung von Cu bei 249,2 nm geringer ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Vermessung von Cu bei der alternativen Wellenlänge für die Bestimmung der ausgegebenen Proben eine genauere Methode ist. Dies erscheint insofern glaubwürdig, als Kupfer in den ausgegebenen Proben bereits in einer hohen Konzentration vorliegt und sich die Methode bei der alternativen Wellenlänge gut für die Untersuchung höherer Konzentrationen an Kupfer eignet. Die prozentuelle Zusammensetzung der Legierung wurde berechnet, indem die Metallmengen auf die Summe der Absolutmengen der Metalle bezogen wurden. Vergleicht man die beiden Messmethoden für Kupfer, so sind die Abweichungen der Metallanteile zueinander relativ gering. Sowohl bei der Probe Korinek als auch bei der Probe Bomze lässt sich der Anteil der Hauptkomponente Kupfer sehr genau bestimmen. Die Abweichungen der Anteile der Nebenbestandteile sind bei der Probe Bomze höher als bei der Probe Korinek. Auffallend ist auch, dass die Summe der Absolutmengen der Metalle von der theoretischen Einwaage bei der Probe Bomze deutlich mehr abweicht. Da die Probenvorbereitung und der Messvorgang für beide Proben gleich war, ist nicht sicher, worauf dies zurückgeführt werden könnte.

2.2.7 Vergleich der Empfindlichkeiten der untersuchten Kupferlinien

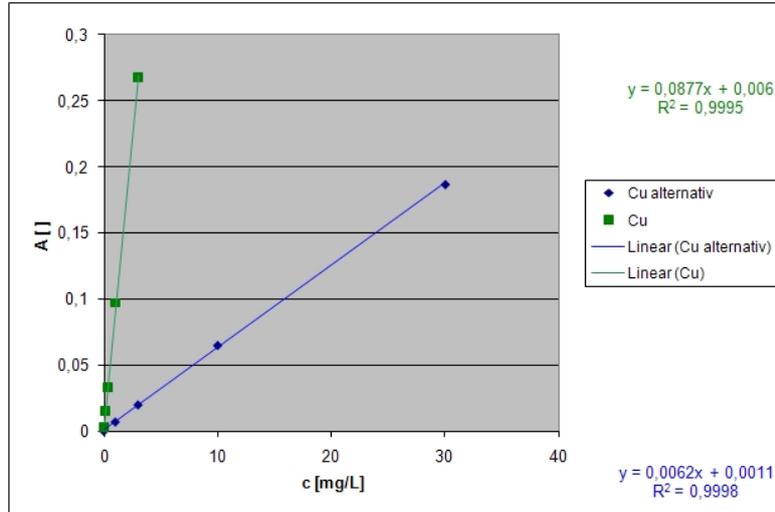


Abbildung 2.7: Kalibrationsfunktionen für Kupfer bei 324,6 und 249,2 nm im Vergleich

Hier wird klar ersichtlich, dass sich die Empfindlichkeiten der beiden untersuchten Cu-Linien stark unterscheiden. Die Steigung der Kalibrationsfunktionen ist ein Maß für die Empfindlichkeit der Messmethode. Setzt man die Steigungen der beiden Kalibrationsfunktionen zueinander in Verhältnis, so kann man feststellen, dass die Empfindlichkeit der Messmethode bei 324,6 nm jene der Messmethode bei 249,2 nm in etwa um den Faktor 14 übersteigt. Die Messmethode bei 324,6 nm ist daher bestens geeignet, um bereits geringste Spuren von Kupfer zu detektieren. Sie hat aber gleichzeitig den Nachteil, dass beim Vermessen von höheren Konzentrationen der lineare Bereich der Messung sehr schnell verlassen wird. Anders ist dies bei der Methode der alternativen Wellenlänge von 249,2 nm. Zwar ist diese Methode weniger empfindlich, dafür können jedoch Konzentrationen bis zu 30 mg/L innerhalb des linearen Bereiches vermessen werden. Beide Messmethoden können entsprechend ihrer Vorteile genutzt werden: Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit eignet sich die Methode bei 324,6 nm besonders für die Spurenanalytik, während jene bei 249,2 nm für höhere Analytkonzentrationen günstig ist.

3 Ergebnis

Die Proben Bomze und Korinek enthalten die Elemente Kupfer, Zink und Blei und enthalten nicht die Elemente Eisen, Silber und Nickel. Auf weitere Elemente wurde nicht getestet.

Es hat sich weiters gezeigt, dass sich die Empfindlichkeiten der untersuchten Cu-Linien stark unterscheiden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Linie bei der Wellenlänge von 324,6 nm für die Spurenanalytik geeignet ist, da ihre Kalibrationsfunktion eine sehr viel stärkere Steigung (=Empfindlichkeit) hat als die Kalibrationsfunktion der Linie bei 249,2 nm. Die höhere Empfindlichkeit sorgt aber auch für einen sehr schmalen linearen Bereich. Daher ist die Wellenlänge 249,2 nm für größere Konzentrationen besser geeignet. Da sich gezeigt hat, dass die Proben Kupfer nicht nur in Spuren, sondern als Hauptbestandteil enthalten ist, wurde für die endgültige Zusammensetzungsbestimmung die Wellenlänge (für Cu) von 249,2 nm herangezogen.

Das Ergebnis der bestimmten Zusammensetzung der Proben ist in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

	Bomze	Korinek
Cu [%]	89,49	91,34
Zn [%]	6,32	5,08
Pb [%]	4,19	3,58

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der Proben Bomze und Korinek

Tabellenverzeichnis

2.1	Einwaagen und Konzentrationen der Proben bzw. Cu-Standard	4
2.2	Hergestellte Cu-Standard-Lösungen	5
2.3	Verdünnungen der Proben	5
2.4	Konzentrationen der verwendeten Standardlösungen der entsprechenden Elemente	6
2.5	Gemessene Extinktionen von Zink der Proben	10
2.6	Gemessene Extinktionen von Silber der Proben	10
2.7	Gemessene Extinktionen von Kupfer der Proben	10
2.8	Gemessene Extinktionen von Eisen der Proben	10
2.9	Gemessene Extinktionen von Nickel der Proben	11
2.10	Gemessene Extinktionen von Kupfer (alternativ) der Proben	11
2.11	Gemessene Extinktionen von Blei der Proben	11
2.12	Konzentrationen der Elemente in der Probe Bomze	12
2.13	Konzentrationen der Elemente in der Probe Korinek	12
2.14	Zusammensetzung der Proben bei der normalen Wellenlänge von Kupfer (324,6 nm)	12
2.15	Zusammensetzung der Proben bei der alternativen Wellenlänge von Kupfer (249,2 nm)	13
3.1	Zusammensetzung der Proben Bomze und Korinek	16

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kalibrationsfunktion für Silber	7
2.2	Kalibrationsfunktion für Eisen	7
2.3	Kalibrationsfunktion für Zink	8
2.4	Kalibrationsfunktion für Blei	8
2.5	Kalibrationsfunktion für Kupfer	9
2.6	Kalibrationsfunktion für Kupfer (alternative Wellenlänge)	9
2.7	Kalibrationsfunktionen für Kupfer bei 324,6 und 249,2 nm im Vergleich	14